ZBORNIK RADOVA PROCEEDINGS

# **MATRIB 2007**

# HOTEL POSEJDON, VELA LUKA OTOK / ISLAND KORČULA, HRVATSKA 21-23. lipnja / June 2007.

#### **ORGANIZATORI / ORGANIZED BY:**

HRVATSKO DRUŠTVO ZA MATERIJALE I TRIBOLOGIJU *CROATIAN SOCIETY FOR MATERIALS AND TRIBOLOGY* INSTITUTE OF MATERIALS AND MACHINE MECHANICS (SLOVAK ACADEMY OF SCIENCES) DUBLIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY

#### SUORGANIZATORI / CO-ORGANIZERS:

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE, ZAGREB FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND NAVAL ARCHITECTURE GRAFIČKI FAKULTET, ZAGREB FACULTY OF GRAPHIC ARTS

GENERALNI SPONZOR / MAIN SPONSOR: PROPLIN d.o.o. - ZAGREB

#### **SPONZORI / SPONSORS:**

MINISTARSTVO ZNANOSTI OBRAZOVANJA I ŠPORTA MINISTARSTVO ZAŠTITE OKOLIŠA, PROSTORNOG UREĐENJA I GRADITELJSTVA MINISTARSTVO GOSPODARSTVA, RADA I PODUZETNIŠTVA ZAKLADA HRVATSKE AKADEMIJE ZNANOSTI I UMJETNOSTI INA INDUSTRIJA NAFTE – ZAGREB PLINACRO d.o.o. - ZAGREB IZDAVAČ / PUBLISHER:

Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju Croatian Society for Materials and Tribology c/o FSB, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb tel.: +385 1 61 68 389; fax: +385 1 61 57 126 e-mail: hdmt@fsb.hr, http://www.fsb.hr/hdmt

**UREDNIK / EDITOR:** 

Krešimir Grilec

CIP zapis dostupan u računalnom katalogu Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu pod brojem 639182

ISBN 978-953-7040-12-3

NAKLADA / ISSUE:

150

TISAK / PRINT:

Vizual media d.o.o., Zagreb

**ORGANIZATOR / HRVATSKO DRUŠTVO ZA MATERIJALE I TRIBOLOGIJU ORGANIZED BY:** CROATIAN SOCIETY FOR MATERIALS AND TRIBOLOGY c/o FSB, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb tel.: +385 1 61 68 581; fax: +385 1 61 57 126 e-mail: hdmt@fsb.hr, http://www.fsb.hr/hdmt DUBLIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY INSTITUTE OF MATERIALS AND MACHINE MECHANICS GENERALNI SPONZOR / MAIN SPONSOR: PROPLIN d.o.o. - ZAGREB SPONZORI / SPONSORS: MINISTARSTVO ZNANOSTI OBRAZOVANJA I ŠPORTA MINISTARSTVO ZAŠTITE OKOLIŠA, PROSTORNOG UREĐENJA I GRADITELJSTVA MINISTARSTVO GOSPODARSTVA, RADA I PODUZETNIŠTVA ZAKLADA HRVATSKE AKADEMIJE ZNANOSTI I UMJETNOSTI INA INDUSTRIJA NAFTE – ZAGREB PLINACRO d.o.o. - ZAGREB **ORGANIZACIJSKI ODBOR / ORGANIZING COMMITTEE:** Krešimir Grilec (Zagreb) - predsjednik / president Darko Andreis (Vela Luka) Denis Andreis (Vela Luka)

Danko Andreis (Vela Luka) Denis Andreis (Vela Luka) Suzana Jakovljević (Zagreb) Dario Karlovčan (Zagreb) Ivan Kramer (Zagreb) Josip Lovričević (Vela Luka) Željko Maričić (Vela Luka) Gojko Marić (Zagreb) Gorki Miletić (Vela Luka) Želimir Oršanić (Zagreb) Dinko Prižmić (Vela Luka) Danko Žuvela (Vela Luka) Krešo Žuvela (Vela Luka)

#### **PROGRAMSKI ODBOR / PROGRAMME COMMITTEE:**

Vinko Ivušić (Zagreb) – predsjednik / president Lidija Ćurković (Zagreb) Nastia Degiuli (Zagreb) Tomislav Filetin (Zagreb) Mladen Franz (Zagreb) Maurice Grech (Msida, Malta) Krešimir Grilec (Zagreb) Jaroslav Jerz (Bratislava, Slovak Republic) David Kennedy (Dublin, Ireland) Zoran Kožuh (Zagreb) Slobodan Kralj (Zagreb) Gojko Marić (Zagreb) Jan Meneve (Mol, Belgium) Vedran Mudronja (Zagreb) Ljiljana Pedišić (Zagreb) Zdravko Schauperl (Zagreb) František Simančik (Bratislava, Slovak Republic) Ivo Štepanek (Pilsen, Czech Republic) Toma Udiljak (Zagreb) Dražen Živković (Split)

# SADRŽAJ

S. Mahović Z. Schauperl	1
I RENDUVI U MJERITELJSI VU TEHNICKIH PUVRSINA Ž Porborić Mikožović V Džimbog Molčić I Polonžo Mirković I Dormonović	12
RECYCLING OF THE OFFICE PAPERS BY CHEMICAL DEINKING WITH DOUBLE	15
STAGE FLOTATION	• •
<b>D. Corić, Z. Schauperl, D. Filković</b> SVOJSTVA I PRIMJENA SLOJEVITIH POLIMERNIH KOMPOZITA U	20
ZRAKOPLOVSTVU	
L. Curković, S. Kurajica, M. Fudurić Jelača, M. Marinković	32
CORROSION BEHAVIOUR OF ALUMINA CERAMICS IN AQUEOUS HCI	
	40
L. CURKOVIC, V. KEGE, K. GRIEC, A. MUIADOIC	40
CERAMICS	
P Dabié P Krolo S Lucié	46
PROMIENA POIEDINIH SVOISTAVA RABI JENIH MOTORNIH ULIA	τU
N. Dolić, A. Markotić, F. Unkić, J. Prgin, K. Terzić	52
UTJECAJ VREMENA HOMOGENIZACIJE NA MIKROSTRUKTURNA SVOJSTVA	0-
AL-SLITINE EN AW-5083	
I. Friganović, N. Mrvac, M. Periša	63
UTJECAJ PROFILA ZASLONA RAČUNALA NA KVALITETU OTISAKA	
M. Friščić, T. Cigula, S. Mahović Poljaček, M. Gojo	71
UTJECAJ TROŠENJA TISKOVNE FORME ZA FLEKSOTISAK NA KVALITETU	
REPRODUKCIJE	
M. Gojić, L. Lazić, D. Pinotić, S. Kožuh, Lj. Slokar, B. Sašo	79
TOPLINSKA ANALIZA AUSTENITNOG NEHRÐAJUCEG CELIKA TIJEKOM	
ZAVARIVANJA K. Criter, N. Kruss	0(
<b>K.</b> Griec, <b>V.</b> Kren EDOSION DESISTANCE OF DUCTH E CAST IDON	80
M Jakančić	03
INFLUENCE OF WEAPON BARREL SUPERHEAT ON MATERIAL	)5
MICROSTRUCTURE AND HARDNESS	
M. Kašparová, F. Zahálka, Š. Houdková, P. Ctibor	101
PROPERTIES OF HVOF SPRAYED COATINGS INFLUENCED BY LASER AFTER-	
TREATMENT	
S. Kurajica, E. Tkalčec, J. Šipušić, L. Ćurković, M. Fudurić Jelača	107
KARAKTERIZACIJA INTERMEDIJERNE SPINELNE FAZE U PREMULITNOM	
PRAŠKU DOBIVENOM SOL-GEL POSTUPKOM	
D. Lisjak, D. Novak, D. Ištvanić	115
IMPROVEMENT OF THE MATHEMATICAL MODEL OF STEEL CARBURIZING	
USING NEURAL NETWORK AND GENETIC ALGORITHM	
K. Machacková, I. Štěpánek, J. Palubjaková	125
CUKKELATION OF EVALUATION OF ADHESIVE COHESIVE FAILUKES OF	
STSTEMS THIN FILM – SUDSTRATE FROM SURFACE AND FROM CROSS SECTION	
SECTION	

J. Malina, A. Rađenović, Đ. Nikolić VISOKOPEĆNI MULIKAO ADSORBENS ORGANSKE BOJE	133
V. Martinac, M. Labor, M. Prološčić, T. Pocrnja, N. Petric	140
D. Matanović, K. Simon, N. Gaurina-Međimurec	147
ANALIZA RIZIKA PRI OPREMANJU I ODRZAVANJU BUSOTINA Z. Meczner	155
RAZLOZI ZA SANACIJU CIGLENIH DIMNJAKA GRADA ZAGREBA ČELIČNIM	100
V Novosol – Podović I Zorko N Podović K Dužić	160
MODEOLOGIIA I STDUKTUDA DIOEU MA DASULADNOG SISTEMA LIDEDALA	100
KONTINUIRANO LIJEVANJE	1//
MI. NOZIC, H. ĐUKIC	100
VIŠESTUPANISKIH AI ATA	
I Pomonić T Dulatić	172
MATERIAL SELECTION FOR GAS TURBINE POWER PLANTS	1/2
A. Kadenovic, J. Maina I G. Matijasic	180
METALUBŠKOG OTDADA	
A Rađenović I Malina A Štrkali	185
ADSORPCIJA ORGANSKIH KISELINA NA RAZUČITIM UGLJIČNIM	105
MATERIJALIMA	
V. Rek. N. Vranieš. M.a Mlinac-Mišak	190
RHEOLOGYCAL PROPERTIES OF PS/HDPE BLENDS	170
S. Slavica Matešić, J. Radošević, S. Gudić, M. Kliškić	198
ISPITIVANJE MEHANIČKIH I ELEKTROKEMIJSKIH SVOJSTAVA SLITINE EN AW	
8006	
Lj. Slokar, T. Matković, P. Matković	206
ANALYSIS OF STRUCTURE AND CORROSION BEHAVIOUR OF TERNARY	
TITANIUM ALLOYS WITH COBALT AND CHROMIUM	
B. Staniša, Z. Schauperl, V. Rede	212
ISTRAŽIVANJE I ANALIZA KAVITACIJSKOG OŠTEĆENJA VODNE TURBINE	
SNAGE 1100 kW HE OZALJ 2	
I. Štěpánek, K. Macháčková, J. Palubjaková, F. Černý, S. Hořejš	221
COMPARISON OF MECHANICAL PROPERTIES AND BEHAVIOUR OF SELECTED	
SYSTEMS OF THIN FILM – SUBSTRATE CREATED BY PACVD METHOD	
I. Stěpánek, K. Macháčková	229
INFLUENCE OF HARDNESS AND STRUCTURE COMPOSITION OF SUBSTRATE	
ON BEHAVIOUR OF SYSTEMS THIN FILM – SUBSTRATE DURING	
INDENTATION TESTS	
I. Stěpánek, K. Macháčková	235
BASIC EVALUATION OF MECHANICAL PROPERTIES AND BEHAVIOUR OF	
THIN FILMS DEPOSITED ON GLASS BY INDENTATION TESTS	241
N. IEFZIC, Z. GIAVAS, F. UNKIC	241
U I JECAJ BRUJA NUDULA NA MIKKUSI KUKI UKNE ZNACAJKE I UDAKNU ŽILAVOST NODULADNOCI, HEVA	
LILAVUSI NUDULAKNUG LIJEVA M. Tras. N. Vuksiović Madvidović J. Davić	740
IN. I I'go, IN. V UKOJEVIC MIEUVIUOVIC, J. FEFIC	240
PRIRODNOM ZEOLITU POSTUPKOM U KOLONI	

N. Vrbos, N. Kuntarić NOVI CEMENTNI KOMPOZITI	256
<b>J. Zelić, D. Zelić, A. Vodanović, D. Krpan-Lisica</b> EFFICIENCY OF POZZOLANS IN PORTLAND CEMENT COMPOSITES	263
I. Zjakić, S. Jamnicki, I. Bertić UTJECAJ OTIRANJA NA KVALITETU TISKA AMBALAŽE	269
T. Aleksandrov, K. Grilec, Z. Alar. ODREĐIVANJE PRIONJIVOSTI PREVLAKE MEĐUPOVRŠINSKIM	280
D. Banić, D. Milčić, D. Modrić	291
ISTRAZIVANJE UZROKA I PERIODA OTKAZA GUMA OFSETNOG CILINDRA NA ROTACIJI OFSETNOG TISKA	• • •
K. Bečić, M. Mujagić STANJE NAPREZANJA U TVRDO LEMLJENOJ BAKARNOJ KONSTRUKCIJI	297
<b>S. Kožuh, M. Gojić, F. Tehovnik</b> MIKROSTRUKTURA ZAVARENOG AUSTENITNOG NEHRĐAJUĆEG ČELIKA AISI 316L NAKON TOPLINSKE OBRADBE	305
<b>I.Majnarić, K. Golubović, D. Donevski</b> THE INFLUENCE OF ELECTROPHOTOGRAPHIC DIODE LASER ON DURABILITY OF ORGANIC PHOTOCONDUCTORS	313
<b>M. O'Hehir, D. Kennedy, T. Dunphy</b> TREATMENT OF E.COLI AND CRYPTOSPORIDIUM IN FRESH WATER SUPPLIES IN IRELAND	323
<b>M. Skazlić, D. Bjegović, M. Jambrešić</b> UTJECAJ POLIPROPILENSKIH VLAKANA NA SVOJSTVA BETONA ULTRA VISOKIH ČVRSTOĆA	331
<b>Đ. Španiček, A. Vancaš</b> ODREĐIVANJE SADRŽAJA ŠUPLJINA POLIMERNIH KOMPOZITA RAZLIČITIM METODAMA	339
N. Repčić	345
CELLULOSE BASE RESINS FOR PLASTICS PRODUCTION <b>F. Cajner, D. Landek, H. Cajner, S. Šolić</b> PRIMJENA ČELIKA MARAGING ZA IZRADU KALUPA	351
N. Degiuli, G. Marić, K. Grilec ANALIZA UZROKA LOMA CIJEVI POD VISOKIM TLAKOM	363
<b>D.Kolednjak, B.Radošević, D.Kamenečki, Z.Schauperl</b> IDENTIFYING THE CAUSES OF PIPE CRACKING AT THE GAS PIPELINE PRESSURE TEST	373
S. Rešković HARDNESS TEST FOR MEASUREMENT OF FRACTURE TOUGHNES OF BRITTLE MATERIALS	389
B. Smoljan, S. Smokvina Hanza, N. Tomašić, D. Iljkić	396
TOPLINSKOJ OBRADI PRIMJENOM TTT DIJAGRAMA	405
W. Kwasny, W. Sitek, L.A. Dobrzanski MODELING THE SERVICE PROPERTIES OF THE CVD COATINGS USING NEURAL NETWORK	405
M. Balog, J. Nagy, F. Simancik, R. Roman.	415
PROFILES PREPARED VIA CONSOLIDATION OF FINE AL POWDERS)	

R. Florek, F. Simančík, M. Nosko, P. Tobolka, R. Uhrík	430
HEATING AND COOLING PANELS USING ALUMINIUM FOAM	
J. Jerz, J. Košút, Z. Iždinská, Š. Cimbák	438
SLOVAK NETWORK FOR INNOVATIONS IN THE FIELD OF MATERIALS AND	
TECHNOLOGIES (MatNet)	
J. Korab, I. Kramer, T. Dvorak	445
PROPERTIES OF TUNGSTEN FIBRES USED FOR PRODUCTION OF METAL	
MATRIX COMPOSITES	
I. Kramer, F. Simančik, K. Iždinský, P. Štefánik, J. Koráb, N. Frankovičová,	
T. Dvorák	451
COPPER - CARBON FIBRE COMPOSITES WITH EXTRAORDINARY THERMAL	
CONDUCTIVITY	
M. Nosko, R. Florek, F. Simancik, J. Jerz, R. Uhrik	458
EFFECT OF PRECURSOR ARRANGEMENT TO FOAMING KINETICS AND PORE	
MORPHOLOGY OF ALUMINIUM FOAMS MADE BY P/M ROUTE	
I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, V. Alar	467
EROZIJSKA KOROZIJA I METODE SPREČAVANJA	
I.Majnarić, I. Bolanča Mirković, Z. Bolanča	476
FACTORS OF ENVIRONMENT AND THE STUDY OF PRINTING SUBSTRATE	
PROPERTIES	
D. Kennedy, P. Deering, J. Conlon	483
MEDICAL REHABILITATION ROBOTICS	
F. Simančík, H. Wildner	484
MMCs - PROMISING SOLUTION FOR THERMAL MANAGEMENT PROBLEMS	



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

## ODREĐIVANJE PRIONJIVOSTI PREVLAKE MEĐUPOVRŠINSKIM INDENTACIJSKIM TESTOM

#### COATING ADHESION DETERMINATION BY INTERFACE INDENTATION TEST

T. Aleksandrov, K. Grilec, Ž. Alar

Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb

#### Prethodno priopćenje / Preliminary note

**Sažetak:** Međupovršinski indentacijski test sastoji se od mjerenja duljine pukotine stvorene na međupovršini prevlake i osnovnog materijala kao posljedica utiskivanja Vickers metodom. Uporabom međupovršinskog indentacijskog testa i definiranjem kritičnog naprezanja potrebnog kako bi došlo do stvaranja pukotine, lomnom žilavosti uspješno se može opisati prionjivost prevlake na supstrat tj. osnovni materijal.

U radu je opisana metodologija međupovršinskog indentacijskog testa kao i primjena istog na "međupovršinski materijal", te analiza dobivenih rezultata. Svrha istraživanja je ispitivanje mogućnosti određivanja lomne žilavosti "međupovršinskog materijala" na temelju međupovršinskog indentacijskog testa.

Ključne riječi: međupovršinski indentacijski test, Vickers metoda, prionjivost prevlake, lomna žilavost

**Abstract:** Interface indentation test consists of measuring crack length which occurs on the interface between coating and substrate as a result of Vickers indentation. It is possible to determine coating adhesion on substrate by fracture toughness with the application of interface indentation test and critical load definition under which no crack appears.

In this work methodology of interface indentation test is described. Application of interface indentation test on the "interface material" and the results analysis are also carried out. The purpose of the investigation is examination of the fracture toughness determination ability as a consequence of the interface indentation test.

Key words: interface indentation test, Vickers method, coating adhesion, fracture toughness

#### 1. UVOD

Metode indentacije sve više se primjenjuju kako bi se odredila određena mehanička svojstva prevlaka. Tako se Young-ov modul elastičnosti prevlake najčešće određuje Knoppovom metodom, dok se Vickersovom metodom, osim što je jedna od vodećih metoda mjerenja tvrdoće, određuje žilavost prevlake. Posljednjih godina predlaže se i istražuje primjena međupovršinskog indentacijskog testa u svrhu karakterizacije prionjivosti prevlaka. Međupovršinski indentacijski test primijenjuje se na materijale na koje je nanesena prevlaka naglašavajući da se materijal u koji se vrši utiskivanje naziva "međupovršinski materijal". "Međupovršinski materijal" sastavljen od osnovnog materijala, prevlake i međusloja može se smatrati jedinstvenim krhkim materijalom.[1]

Metoda se sastoji od mjerenja duljine pukotine stvorene na međupovršini prevlake i osnovnog materijala kao posljedica utiskivanja Vickers metodom. Uporabom međupovršinskog indentacijskog testa i definiranjem kritičnog naprezanja potrebnog kako bi došlo do stvaranja pukotine, lomnom žilavosti uspješno se može opisati prionjivost (adhezija) prevlaka na supstrat tj. osnovni materijal.

U radu je opisana metodologija međupovršinskog indentacijskog testa kao i primjena istog na "međupovršinski materijal", te analiza dobivenih rezultata. Svrha istraživanja je ispitivanje mogućnosti određivanja lomne žilavosti "međupovršinskog materijala" na temelju međupovršinskog indentacijskog testa.

#### 2. MEÐUPOVRŠINSKI INDENTACIJSKI TEST

Međupovršinski indentacijski test primjenjuje se za nastajanje i propagaciju pukotine na međupovršini između prevlake i supstrata tj. osnovnog materijala. Navedena metodologija omogućuje definiranje međupovršinske (međuslojne) žilavosti koja ujedno predstavlja prionjivost prevlake na osnovni materijal (supstrat).

Metoda se sastoji od mjerenja duljine pukotina stvorenih na međupovršini između prevlake i osnovnog materijala kao posljedica primjene Vickersove metode provedene primjenom različitih opterećenja. Shematski prikaz međupovršinskog indentacijskog testa prikazan je na slici 2.1.



#### Slika 2.1. – Shematski prikaz međupovršinskog indentacijskog testa [1]

Kao što je prikazano na slici 2.1. indentor je dijamantna četverostrana piramida s kutom od 136° između stranica. Indentor se utiskuje u površinu materijala kojeg ispitujemo uporabom propisane sile F (N). Opterećenje se primjenjuje bez ikakvih utjecaja i drži se 10 -15 sekundi. Nakon rasterećenja mjere se polovica duljine dijagonale i duljina pukotine koja je posljedica utiskivanja Vickersovog indentora. Prikaz otiska i pukotine nastalih nakon utiskivanja indentora prikazani su na slici 2.2.



Slika 2.2. – Shematski prikaz otiska i pukotine

Gdje je:

d<sub>1</sub> – dijagonala otiska na međupovršini

**a** – duljina pukotine na međupovršini

Tijekom utiskivanja dolazi do stvaranja zone plastične deformacije kombinacijom karakteristika prevlake i osnovnog materijala. Naposljetku, lokalna pukotina vjerojatno će se javiti na plohi međusloja ukoliko je dostignut iznos lomne žilavosti kompozitnog materijala međusloja. Svrha međupovršinskog indentacijkog testa je određivanje kvantitativne veličine lomne žilavosti. Također uključuje i odnos između modula elastičnosti i tvrdoće materijala.

Odnos modula elastičnosti i tvrdoće prevlake tj. međusloja na kojem se vrši ispitivanje može se izračunati prema sljedećoj formuli:

$$\sqrt{E/H} \text{ medusloja} = \frac{\sqrt{(E/H)s}}{1 + \sqrt{(Hs/Hp)}} + \frac{\sqrt{(E/H)p}}{1 + \sqrt{(Hp/Hs)}}$$
[1]

gdje je:

(E/H)s – odnos modula elastičnosti i tvrdoće po Vickersu za supstrata tj. osnovni materijal (E/H)p – odnos modula elastičnosti i tvrdoće po Vickersu za prevlaku

Dobiveni odnos modula elastičnosti i tvrdoće za dobiveni međusloj bit će potreban za proračun lomne žilavosti međusloja.

Kada je pukotina nastala, njezino širenje je potpomognuto savijanjem prevlake s obzirom na indentor koji igra ulogu klina na međupovršini između prevlake i osnovnog materijala. Propagacija pukotine ovisit će o debljini prevlake budući da će deblja prevlaka biti otpornija na savijanje nego tanja prevlaka. Posljedično, nagib pravca pukotine biti će pod utjecajem elastičnog ponašanja prevlake. Jedina točka na pravcu na koju ne utječe navedeni fenomen upravo je kritična točka odnosno točka nastanka pukotine.

#### Metodologija međupovršinskog indentacijskog testa je slijedeća:

- postizanje poliranog poprečnog presjeka prevučenog uzorka u svrhu izvođenja utiskivanja Vickersovom metodom s različitim vrijednostima opterećenja za koji dijagonala otiska mora biti podudarna s međuslojem prevlake i osnovnog materijala

- mjerenje vrijednosti polovice dijagonale otiska (d/2) i duljina pukotine (l) na međusloju za svaki otisak

- izrada dobivenih rezultata kao funkcije primijenjenog opterećenja u logaritamskoj skali kao što je prikazano na slici 2.2. Odnos između polovice dijagonale i sile je linearan i naziva se međuslojna izdržljivost prevlake-osnovnog materijala

- određivanje koordinata kritične točke ispod koje se ne javlja pucanje međusloja usprkos utiskivanju i koji se koristi za izvođenje izdržljivosti međusloja

Na temelju dobivenih rezultata duljine pukotine i pripadajuće vrijednosti sile formirat će se funkcija u logaritamskoj skali kao što je prikazano na slici 2.3. Odnos između polovice dijagonale i sile je linearan i naziva se međuslojna izdržljivost prevlake-osnovnog materijala.



Slika 2.3. – Grafički prikaz obrade rezultata [1]

 $\begin{array}{l} Gdje \ je: \\ \mathbf{F_c} - kritična \ sila, N \\ \mathbf{a_c} - kritična \ duljina \ pukotine, \mu m \\ ---- \\ logaritam \ od \ d/2 \\ ---- \\ logaritam \ od \ a \end{array}$ 

Logaritamsko mjerilo omogućuje uporabu pravca kako bi se prikazao odnos duljine pukotine i opterećenja. Uporabom metode linearne regresije za eksperimentalnu točku loma (F,a) kao i za točku tvrdoće (F,d/2) moguće je izračunati kritičnu točku (F<sub>c</sub>, a<sub>c</sub>). Na temelju dobivenih vrijednosti kritične točke i vrijednosti odnosa modula elastičnosti i tvrdoće može se izračunati lomna žilavost međusloja prema izrazu:

$$K_{ca} = 0,015 \quad \frac{Fc}{a_{c3/2}} \quad \sqrt{E/H} \text{ međusloja}$$

Gdje je:  $\mathbf{K}_{ca}$  – lomna žilavost međusloja  $\mathbf{a}$  – duljina pukotine na međupovršini, µm  $\mathbf{F}_{c}$  – kritična sila, N

#### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

Eksperimentalni dio sastoji se od primjene međupovršinskog indentacijskog testa u svrhu određivanja prionjivosti prevlake na osnovni materijal. Uzorak na kojemu je provedeno ispitivanje čine osnovni materijal i prevlaka koja je nanesena postupkom naštrcavanja plazmom. Osnovni materijal je čelik, dok je prevlaka keramička točnije aluminij oksid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uzorak na kojem je provedeno ispitivanje prikazan je na slici 3.1.



Slika 3.1. – Uzorak na kojem je provedeno ispitivanje

Ispitivanje je provedeno na tvrdomjeru koji je smješten u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstva, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Uređaj je prikazan na slici 3.2. i sljedećih je karakteristika:

- proizvođač: Zwick, Njemačka;
- tip: 3212001;
- serijski broj: 301011;



Slika 3.2. – Ispitni uređaj

Ispitivanje se sastoji od utiskivanja dijamantnog indentora u površinu ispitnog uzorka. Izvođenje zahtijeva veliku preciznost iz razloga što dijagonala otiska mora biti podudarna s međuslojem prevlake i osnovnog materijala.

Nakon utiskivanja provedena je analiza otisaka odnosno mjerenje vrijednosti polovice dijagonale otiska (d/2) i duljine pukotine (a) na međusloju.

Osim navedenog utiskivanja u svrhu mjerenja vrijednosti polovice dijagonale i duljine pukotine na tvrdomjeru je provedeno mjerenje tvrdoće osnovnog materijala i prevlake. Mjerenje tvrdoće provedeno je u svrhu određivanja odnosa modula elastičnosti i tvrdoće međusloja. Rezultati mjerenja tvrdoće prikazani su u tablici 3.1.

Redni broj	Osnovni materijal		Prev	laka
mjerenja	d, mm	HV 5	d, mm	HV 5
1	0,200	232	0,108	795
2	0,204	223	0,116	689
3	0,206	219	0,106	825
4	0,207	216	0,120	644
5	0,206	219	0,118	666
Vrijednost tvrdoće	$HV5_{s} = 221,8$		HV5 <sub>p</sub> =	=723,8

Tablica 3.1. – Vrijednosti tvrdoće osnovnog materijala i prevlake

Na temelju dobivenih tvrdoća i vrijednosti Youngovog modula elastičnosti E osnovnog materijala i materijala prevlake može se izračunati odnos modula elastičnosti i tvrdoće međusloja na kojem se vrši ispitivanje prema već ranije spomenutoj formuli:

$$\sqrt{E/H} \text{ medusloja} = \frac{\sqrt{(E/H)s}}{1 + \sqrt{(Hs/Hp)}} + \frac{\sqrt{(E/H)p}}{1 + \sqrt{(Hp/Hs)}}$$
[1]

S obzirom da je osnovni materijal čelik, a prevlaka aluminij oksid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vrijednost modula elastičnosti nam je poznata za oba materijala i prikazana je u tablici 3.2.

Tablica 3.2. –	Vrijednost modula	elastičnosti E osnovnog	g materijala i	prevlake
----------------	-------------------	-------------------------	----------------	----------

	Osnovni materijal, čelik	Prevlaka, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Youngov modul elastičnosti E, N/mm <sup>2</sup>	210 000	390 000

Odnos modula elastičnosti i tvrdoće predstavlja stupanj elastičnog povrata materijala i potreban je za izračunavanje lomne žilavosti međusloja prema već ranije spomenutom izrazu.

$$\sqrt{E/H}$$
 međusloja = 20,073

Međupovršinski indentacijski test izveden je primjenom različitih opterećenja. Opterećenja primijenjena na uzorak iznosila su HV5 što odgovara vrijednosti sile od 49,03 N te HV10 što odgovara vrijednosti sile 98,07 N.

Na međusloj je naneseno 12 otisaka od kojih su samo tri reprezentativna tj. jedino je kod tri otiska došlo je do pucanja međusloja između prevlake i osnovnog materijala.



Slika 3.3. – Otisak na SEM-u

Slika 3.3. prikazuje jedan od otisaka nanesenog Vickersovom metodom indentacije na kojem je došlo do pojave pukotine na međusloju između prevlake i osnovnog materijala. Sva tri otiska prikazani su na slikama 3.4., 3.5. i 3.6.



Slika 3.4. – Otisak 1 na kojem je došlo do pojave pukotine

Na slici 3.4. prikazan je otisak 1 kod kojeg je došlo do pucanja međusloja između prevlake i osnovnog materijala. Nanesen je primjenom opterećenja HV 5 što odgovara vrijednosti sile od 49,03 N. Na slici također je prikazana izmjerena vrijednost pukotine.



Slika 3.5. – Otisak 2 na kojem je došlo po pojave pukotine

Na slici 3.5. prikazan je otisak 2 kod kojeg je došlo do pucanja međusloja između prevlake i osnovnog materijala. Nanesen je primjenom opterećenja HV10 što odgovara vrijednosti sile od 98,07 N. Na slici je također prikazana izmjerena vrijednost pukotine.



Slika 3.6. – Otisak 3 na kojem je došlo do pojave pukotine

Na slici 3.6. prikazan je otisak 3 kod kojeg je došlo do pucanja međusloja između prevlake i osnovnog materijala. Nanesen je primjenom opterećenja HV10 što odgovara vrijednosti sile od 98,07 N s pripadajućom vrijednošću duljine pukotine.

Za vrijednost opterećenja 98,07 N dobivene su različite duljine pukotine što bi se moglo povezati s nejednolikom prionjivosti prevlake na osnovni materijal kao i sa različitom debljinom nanesene prevlake.

Izmjerene vrijednosti nakon analize otisaka na svjetlosnom mikroskopu brojčano su prikazane su u tablici 3.3. te grafički na slikama 3.7 i 3.8.

Primijenjena sila F, N	49,03	98,07	98,07
Duljina pukotine, a μm	108,2	312,2	536,7
Duljina polovine dijagonale, d/2, μm	63,7	93,9	102,79

Tablica 3.3. – Izmjerene vrijednosti pukotina i dijagonala otisaka

Ranije u tekstu spomenuto je da se ovisnost duljine pukotine kao i dijagonale otiska o primijenjenoj sili opterećenja može prikazati logaritamski. Logaritamsko mjerilo omogućuje uporabu pravca kako bi se prikazao odnos duljine pukotine i opterećenja. Uporabom metode linearne regresije za eksperimentalnu točku loma (F,a) kao i za točku tvrdoće (F,d/2) moguće je izračunati kritičnu točku ( $F_c$ ,  $a_c$ ).

Kako su pri provedenim ispitivanjima primijenjene samo dvije različite vrijednosti opterećenja nije potrebno primijeniti logaritamske koordinate u svrhu postizanja linearnog pravca. Na slikama 3.8 i 3.9 prikazana je linearna ovisnost uporabom jednadžbe pravca kroz dvije točke.



Slika 3.7. – Dijagram ovisnosti duljine pukotine a i dijagonale d o primijenjenom opterećenju

Na slici 3.7. prikazana je linearna ovisnost duljine pukotine i dijagonale o primijenjenom opterećenju. Strmiji pravac prikazuje ovisnost duljine pukotine o primijenjenoj sili dok položeniji pravac predstavlja vrijednost tzv. "prividne tvrdoće". Kritična točka ( $F_c$ ,  $a_c$ ) bit će na sjecištu tih dvaju pravaca. Shodno tome vrijednost kritične točke iznositi će: y = 4,1633x - 95,8y = 0,6163x + 33,5x = 36,45y = 55,96 $Fc_1 = (36,45 N, 55,96 \mu m)$ 



Slika 3.8. – Dijagram ovisnosti duljine pukotine a i dijagonale d o primijenjenom opterećenju

Na slici 3.8 prikazana je linearna ovisnost duljine pukotine i dijagonale o primijenjenom opterećenju, ali za duljinu pukotine koja se razlikuje od duljine pukotine na slici 3.8. Strmiji pravac prikazuje ovisnost duljine pukotine o primijenjenoj sili dok položeniji pravac predstavlja vrijednost tzv. "prividne tvrdoće". Kritična točka ( $F_c$ ,  $a_c$ ) bit će na sjecištu tih dvaju pravaca. Shodno tome vrijednost kritične točke iznosit će:

y = 8,7449x - 320,3 y = 0,7978x + 24,61 x = 43,4 N  $y = 59,23 \mu m$  $Fc_2 = (43,4 N, 59,23 \mu m)$ 

Na temelju dobivenih vrijednosti kritičnih točaka očitanih iz dijagrama točnije izračunatih kao sjecište dvaju pravaca izračunata je vrijednost lomne žilavosti  $K_{ca}$  prema izrazu već ranije spomenutom u tekstu:

 $K_{ca} = 0,015 \text{ F}_{c}/a_{c}^{3/2} \sqrt{\frac{E}{H}} \text{ medusloja}$   $K_{ca1} = 26,2 \text{ N/mm}^{3/2}$  $K_{ca2} = 28,66 \text{ N/mm}^{3/2}$ 

Lomna žilavost kao i vrijednosti kritične točke prikazane su u tablici 3.4.

J-		
Fc,	a <sub>c</sub> ,	K <sub>ca</sub> ,
Ν	μm	N/mm <sup>3/2</sup>
36,45	55,96	26,20
43,40	59,23	28,66

#### Tablica 3.4. - Dobivene vrijednosti lomne žilavosti

Iz dobivenih vrijednosti kritične točke i lomne žilavosti može se zaključiti da vrijednost kritične točke ovisi o debljini prevlake. Pri jednakim vrijednostima sile dobivene su različite duljine pukotine kao posljedica nejednolike debljine prevlake. Debljina nanesene prevlake kreće se u rasponu od 290 do 320 µm po cjelokupnoj dužini. Iz navedenog možemo zaključiti da je prilikom nanošenja prevlake na osnovni materijal u svrhu ispitivanja lomne žilavosti potrebno postići što jednoličniju debljinu prevlake po cjelokupnoj dužini.

#### 4. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata istraživanja može se zaključiti da se primjenom međupovršinskog indentacijskog testa mogu odrediti vrijednosti lomnih žilavosti koje će ukazivati na prionjivost prevlake na osnovni materijal. Dobivene vrijednosti lomne žilavosti razlikuju se od otiska do otiska što se može povezati s različitom debljinom prevlake kao i sa samim postupkom nanošenja prevlake.

Nedvojbeno je da se na temelju lomne žilavosti proračunate na osnovi duljine pukotina na ispitivanom međusloju mogu donijeti relevantni zaključci o adheziji prevlake na osnovni materijal. Ispitivanje bi bilo puno reprezentativnije kada bi se mogao pratiti nastanak i propagacija pukotine za više od dvije vrijednosti sile.

Iz provedenog ispitivanja može se zaključiti koje su prednosti a koji nedostaci metode:

Prednosti:

- ne zahtjeva uporabu veziva (ljepila) kao što je slučaj kod drugih metoda mjerenja prionjivosti (vlačni ili posmični test)

- može se upotrijebiti na prevlake različite debljine; više od 100 μm za razliku od scratch testa koji je primjenjiv samo za vrlo tanke prevlake

- raslojavanje koje je često zamijećeno u prevlakama koje se primjenjuju radi povećanja otpornosti na trošenje i trenje bolje je predstavljeno rastom pukotine u međusloju između prevlake i osnovnog materijala

Nedostaci:

- metoda zahtijeva uporabu vrlo skupe i precizne opreme kako bi rezultati bili što reprezentativniji

- vremenski dugotrajna metoda

- potrebna je kvalitetna metalografska priprema uzorka

#### **5. LITERATURA**

[1] D. Chicot, P. Araujo, N. Horny, A. Tricoteaux, J. Lesage: "Application of the interfacial test for adhesion toughness determination", Surface and coating technology 200 (1-4), 2005, 174-177

[2] M.H.Staia, E.Ramos, A.Carrasquero, A.Roman, J. Lesage, D. Chicot, G. Mesmacque: "Effect of substrate roughness induced gy b+grit blasting upon adhesion of WC-17% Co thermal sprayed coatings", Thin solid films 377-378, 2000, 657-664

[3] Z. Mohammadi, A.A. Ziaei-Moayyed, A. Sheikh-Mehdi Mesgar: "Adhesive and cohesive properies by indentation method of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings", Applied Surface Science, article in press



#### ECAP VS. DIRECT EXTRUSION (HEAT RESISTANT ULTRA-FINE GRAINED PROFILES PREPARED VIA CONSOLIDATION OF FINE AL POWDERS)

#### Balog Martin\*, Nagy Juraj, Simancik Frantisek, Uhrik Roman

*\*corresponding author: ummsbama@savba.sk* 

Institute of materials and machine mechanics, SAS, Racianska 75, 83102 Bratislava, Slovakia, tel.:+421/249268303, fax: +421/244253301

#### Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Abstract:** Ultra-fine grained compacts were prepared via direct extrusion (DE) of fine ( $d_{50} = 1,3 \mu m$ ) atomized Al 99,7 % powder wherein expensive procedures of powder encapsulating and degassing (i.e. HIP) were avoided. Compact's microstructures featured elongated grains of initial monocrystallic powder particles stabilized with torn surface oxide's pinning spots. Such microstructures were found to be structurally stabile even after long term annealings up to 500°C, yielding superior high temperature mechanical properties.

Upscaling of fine Al particles consolidation to industrial scale using DE is circumscribed by extreme breakthrough pressing loads. Thus in this study, alternatively to DE, an original approach utilizing equal channel angular pressing (ECAP) is proposed as consolidation technique. ECAP consolidation without cross-sectional changes led to substantial 3 fold pressing load decrease when compared to DE performed at equal temperature and meanwhile yielding similar heat resistant microstructures as in a case of extrudants. Moreover ECAP, with less normal stresses present, accommodated less pronounced compression of entrapped gasses within compacted uncapsulated powder compacts. Two different ECAP tools were applied - conventional tool with channel intersection angle of  $\Phi = 90^{\circ}$  and to assure higher backpressures and more homogenous microstructures zigzag tool with two shearing planes of  $\Phi = 110^{\circ}$ . Furthermore, to improve consolidation behavior and densification during ECAP, backpressure within outlet channel was enhanced by use of bulk Cu stoppers of various length placed in front of consolidated powder.

Technological feasibility and consolidation behavior of two different ECAP tool designs with effect of backpressure and mechanical properties of resultant compacts at room and elevated temperatures are presented. Foaming phenomenon of entrapped and compressed gasses expanding during high temperature exposures, with negative effect on high temperature ductility of compacts, was studied. Overall comparison of ECAP as prospective consolidation technique to DE is made.

**Key words:** aluminium, metal matrix composites, dispersion strengthening, ultra-fine grained, powder metallurgy, high strength, structural stability, thermal expansion, extrusion, ECAP

#### **1. Introduction**

The large surface area of fine Al powders gives a rise to possibility to introduce relatively high amount of naturally formed surface oxide into the structure of subsequent powder compacts. Hence bulk ultra-fine grained (UFG) metal matrix composites (MMC) of Al matrix strengthened with nano-metric torn surface oxide dispersions (i.e. thickness of ~5 nm [1]) can be produced in relatively easy way. It is extremely difficult to introduce such small dispersions into the structure if it was done via any other technique. Nano-metric dispersions do not tend to act as micro-concentrators, they are not susceptible to cleavage and they do not cause formation of voids. As a result superior mechanical properties can be attained at substantially lower dispersion contents when compared to micro-metric size counterparts. Moreover oxide particles grain pin the structure vielding unique structural stability of compacts even after long term high temperature exposures. To establish good metallurgical bonding between particles, to break up surface oxide's envelopes, distribute oxide's dispersions into the structure meanwhile maintaining UFG compact's microstructures, consolidation is basically circumscribed to compaction routes based on introduction of shear deformation - mostly direct extrusion (DE). It was expected that proper consolidation of fine Al powders would result in profiles with superior mechanical properties especially those at elevated temperatures. This would be in contrast with sudden strength decline at even moderate temperatures of conventional high strength Al based alloys based on precipitation strengthening (owing to overaging effects).

In order to desorb oxygen, water and other oxidizing gases absorbed on the surface of powder consolidation of degassed and encapsulated powders is wildly used. Otherwise, expansion of gasses, being entrapped and compressed during consolidation, yields subsequent blistering and deterioration of mechanical properties at elevated temperatures. As a result of reaction between Al and water, evolved hydrogen causes further pressure build-up within pores [1, 2]. Moreover breakage of oxide's surface envelopes during consolidation gives rise to oxidation of newly uncovered surfaces what results in improper metallic bonding [2]. Due to extremely large powder surface area are all afore-mentioned phenomena pronounced for presented ultra-fine Al powders. However, procedures of hot degassing and encapsulating (or hot isostatic pressing - HIP) of particles prior consolidation may lead to grain growth and considerably surcharge the price of final compacts. For this reason compaction of undegassed fine 1  $\mu$ m Al powder was established. On expense of cheap and simple processing certain deterioration of desired high temperature properties of compacts prepared was expected. This work was intended to show reasonable "trade-off" between negative effect of entrapped gasses (i.e. high temperature mechanical properties) and processing simplicity (i.e. expenses).

At industrial condition, using well established DE, consolidation of fine Al particles is limited by present extreme pressing loads (feasible extrusion loads are up to ~900 MPa). On the other hand utilization of backwards extrusion often leads to insufficient straining and improper consolidation. Thus in this study, alternatively to DE (see complex study in [9]), an original approach utilizing equal channel angular pressing (ECAP) is proposed for consolidation of herein studied fine atomized Al powders purposes. They have been only few pioneering works in which ECAP has been made use for consolidation purposes [3, 4, 5, 6] and thus more systematic approach is required to fully describe consolidation behaviour. Based on ECAP principles [7], simple shear conditions minimize "redundant" normal forces and thus ECAP yields considerable reduction of pressing loads (or consolidation temperatures) required for DE. Furthermore less normal stresses present during ECAP were believed to lead to less intense compression of gasses within closed pores and thus less pronounced effect of expanding entrapped gasses is expected. Moreover, unlike DE, plastic deformation is induced homogenously through the entire cross-section of compact. Deformation without cross-sectional changes makes possible to induced plastic deformation by multiple stepwise pressings. Thus further improvements of densification rate and mechanical properties of ECAP processed compacts is believed to be reached. Moreover ECAP is relatively easy to scale up and thus it possesses great technological potential from perspective of further industrial applications. If optimization is made, ECAP featuring all the aforementioned advantages may compete well established DE without need of intensive new investments. Two different ECAP dies were applied – "conventional" 90° die and "zigzag"  $2x110^{\circ}$  die. From industrial point of view, zigzag die represents suitable solution if up scaled ECAP is to be applied into existing extrusion lines.

#### 2. Experimental

1 μm (d<sub>10</sub>=0.66 μm, d<sub>50</sub>=1.31 μm, d<sub>90</sub>=2.51 μm) Al powder of technical purity 99.7 % was prepared by gas atomization in N<sub>2</sub> atmosphere supplied by company *New materials development G.m.bH*. [8]. Coarser 4 μm and 63-400 μm fraction Al 99.7 % powders were used for comparison. Observations revealed spherical morphology of as-atomized 1 μm powder and TEM confirmed the monocrystalline structure of 1 μm powder containing almost no dislocations (see detail studies elsewhere [9, 10]). No special powder handling and storage precautions were made.

Powder precompacts of 89 % of theoretical bulk density were prepared via cold isostatic pressing (CIP) at the pressure of 200 MPa. Compaction was realized either via conventional direct extrusion (DE) with flat faced die shape at different extrusion ratios (R = 11:1, 20:1,44:1) or equal channel angular pressing (ECAP). Two different ECAP tools (see drawings in Fig. 1a) were applied. Ordinary ECAP tool with channel intersection angle  $\Phi = 90^{\circ}$  and outer radius angle  $\Psi = 0^{\circ}$  with straining introduced 1.15 (designated in text as conventional). To assure higher backpressures and more homogenous microstructures ECAP tool with two shearing planes of  $\Phi = 110^{\circ}$  and  $\Psi = 15^{\circ}$  (designated as zigzag) was used. Zigzag die configuration actually represents two pressing via so called "route C" through the die with intersection angle of  $\Phi = 110^{\circ}$  with overall engineering strain ~1.5. Only one pass of compacted material through the ECAP dies was used. Due to increase backpressure (i.e. hydrostatic pressure) within the ECAP channels Cu bulk front stoppers of lengths 25 mm and 50 mm were used (Fig. 1b). Either uncanned (DE) or canned (ECAP) CIPed powders (see Fig. 1b) were filled into the preheated die and heated up to desired compaction temperatures for 30 min before consolidation. The average ram speed during the consolidation was  $\sim 1$ mm.s<sup>-1</sup> (±0.8). BN spray (DE) and graphite solution (ECAP) were used as a lubricants. See complex studies related to consolidation behaviour of ultra-fine Al powders elsewhere - DE [9] and ECAP [11].



Figure 1 Schematic drawings of conventional and zigzag ECAP dies (a). Drawing of container, front stopper and CIPer Al powder precompact used for ECAP (b).

Structures of compacts were examined by means of light microscopy, SEM and TEM. To clearly demonstrate presence and distribution of nano-scale oxide dispersions compacts were etched instead of ion bombarding during samples preparation for TEM. On the other hand the prepared topography with oxide particles protruded over the surface misrepresented proper view and seen thickness of dispersions (tilted and protruded dispersions altogether with their shadows). Relative density of the extrudates was measured via Archimedes route. The mechanical properties at room and at 300 °C were measured on tensile specimens with the gauge of  $\emptyset$ 3–30 mm (extrudates) and non-standard  $\emptyset$ 6–10 mm (ECAP compacts) using ZWICK testing machine at the cross ram speed of 1 mm.min<sup>-1</sup>. Since the gauge length / diameter ratio differed for both extruded and ECAPed compacts the ductility can be compared explicitly only if not profound necking does not occur. Brinell hardness measurements were performed on transversal cross sections with applied load of 613 N (10 s).

The effect of expanding gasses entrapped in closed micropores was determined by means of dilatometry experiments of PM compacts performed at the Technical University of Vienna using thermal–mechanical analysis equipment TMA 2940 CE, Thermal Instruments [12]. 4 x

4 x 10 mm specimens were machined and grinded from extruded bars and were tested longitudinally to pressing direction (either extrusion axis or axis of output ECAP channel). In each test, the samples held under nitrogen (100 ml/min) were positioned vertically on a quartz stage and a moveable probe was placed on the top of the sample with a negligible constant force ~7 kPa. Specimens were heated up from room temperature up to 550 °C and cooled down to room temperature in three identical thermal cycles at the rate of 3 °C.min<sup>-1</sup>. The instantaneous coefficient of linear thermal expansion (CTE) at temperature T was calculated from the measured dimension change as function of temperature  $\Delta L(T) = L(T) - L_0$  divided by the initial specimen length at room temperature L<sub>0</sub>. The repeatability of  $\Delta L/L_0$  is given within  $\pm 0.01\%$ , i.e., less than  $\pm 2 \mu m$ . Before derivation with respect to temperature T using a least-square averaging method.

#### 3. Results and discussion

#### 3.1 Microstructures and room temperature properties of compacts

Consolidation of fine 1  $\mu$ m Al 99.7 % powder via DE (at reduction ratio 11:1) was feasible at all used extrusion temperatures T<sub>ext</sub>, circumscribed only by extremely high pressing loads p<sub>max</sub> (over 1,5 GPa) at low T<sub>ext</sub> below 350 °C [9]. According to the expectations, owing to minimization of normal forces, consolidation via ECAP was realized at significantly lower pressing loads when compared to DE (**Tab. 1**). However, besides of pressing pressure limit was ECAP consolidation feasibility (either conventional or zigzag) restricted also by formation of macro cracks parallel to shear ECAP planes within pressed compacts. Cracks free samples were not manage to be prepared by means of conventional ECAP at T<sub>ECAP</sub> exceeding 400°C. Employment of zigzag die did not lead to improved consolidation behaviour but conversely to narrower technological window where profound cracking was confirmed even at lower T<sub>ECAP</sub> (350°C). Higher straining within zigzag die in hand with higher backpressure (friction) accommodated about 20 % higher p<sub>max</sub> values at equal T<sub>ECAP</sub> when compared to conventional die.

Alike to DE (**Fig. 2a**), ECAPed sound compacts featured ultra-fine grained microstructures of elongated grains stabilized with broken oxide's dispersions homogenously redistributed along grain (i.e. powder) boundaries [10, 11], **Fig. 2b**. "Perfect seam-like" distribution of distorted oxides was observed in almost entire compact's volume of conventionally ECAPed samples. Herein grain boundaries were found arrayed along shear plane. This texture heterogeneity was not as obvious in the case of structurally more isotropic zigzag ECAPed compacts (**Fig. 2c**). Herein elongated grains formed at first ECAP corner were transversally sheared at second corner. Partially polygonized and coarser microstructure of zigzag ECAPed compacts may refer to dynamic recrystallization which took place during intense deformation. Further increase of engineering strain (2.3) introduced during two passes through conventional die (i.e. via Route C) resulted in even more pronounced dynamic recrystallization (**Fig. 2d**). Similar behaviour was in agreement with compacts prepared via DE at extrusion ratios 20:1 and higher [9].

In spite of substantial difference in induced plastic energy comparing pressings performed at low (250°C) and high (400°C)  $T_{ECAP}$  using both ECAP dies, no significant microstructural alterations were seen between those compacts. That was in contradiction with DE where besides of shearing severe particles milling occurred what eventually resulted in finer microstructures [9].

Nanometric dispersions effectively grain pinned compact's microstructures yielding excellent structural stability with no structural changes and no grain growth observed after short term (hours) exposures up to 500 °C and even after long 20 hours annealings up to 350 °C [9, 11].

#### conventional ECAP

$T_{ECAP}$ [°C]	250			350	400	500
front stopper length [mm]	0	25	50	50	50	50
feasibility / p <sub>max</sub> [MPa]	OK / 670	OK / 830	OK / 820	OK / 410	OK / 360	cracks / 340
R <sub>m</sub> [MPa] / A [%]	305 / 1.5	309 / 1.9	310 / 2.5	290 / 2.1	101 / 0	n.a.
HB	84.9	89.6	88.6	81.9	80.8	n.a.

#### zigzag ECAP

T <sub>ECAP</sub> [°C]	250			350	400	500
front stopper length [mm]	0	25	50	50	50	50
feasibility / p <sub>max</sub> [MPa]	OK / -	OK / 910	OK / 1070	cracks / 580	cracks / 420	cracks / 340
R <sub>m</sub> [MPa] / A [%]	124 / 0	154 / 0	259 / 0	n.a.	n.a.	n.a.
HB	85,3	83.3	83.7	n.a.	n.a.	n.a.

# **Table 1** Feasibility of consolidation of 1 $\mu$ m Al 99.7 % powder via ECAP at different pressing temperatures(T<sub>ECAP</sub>). Maximal pressing loads $p_{max}$ needed for consolidation and room temperature mechanical properties of<br/>compacts - ultimate tensile strength $R_m$ , ductility (A) and hardness HB.



**Figure 2** Ultra-fine grained microstructures of directly extruded at R=11:1 (a), conventionally ECAPed (b), zigzag ECAPed (c) or twice conventionally ECA pressed via Route C (d) 1  $\mu$ m Al powder compacts. White arrows indicate pressing direction (output channel in case of ECAP). Consolidation temperatures T<sub>ext</sub> = 350°C and T<sub>ECAP</sub> = 250 °C.

Extruded compacts reached relatively high room temperature mechanical properties (in respect to similar materials) with ultimate tensile strength  $R_m$  up to 310 MPa, accompanied with good ductility  $A_{10}$  up to 10 % and high values of Charpy impact fracture toughness up to 45 J.cm<sup>-2</sup> [9, 10]. Reached compact's strength slightly increased in hand with increase of deformation work (i.e. decrease of extrusion temperature  $T_{ext}$ ) induced during extrusion into compacted powder which yielded finer microstructures of severely deformed powder particles, more intense breakage and homogenous distribution of broken oxide's dispersions [9, 10].

Tensile tests of compacts prepared via conventional ECAP at  $T_{ECAP} = 250$ °C confirmed the promising  $R_m$  of extruded counterparts (**Tab. 1**). On the other hand inferior ductility A up to 2,5 % (without necking formation) was thought to be attributed to disadvantageous texture of elongated grains with weak interparticle bonds angled to loading direction under  $\sim 45^{\circ}$  and thus ideally fitting the shearing plane. That was supported by the fact that all testing tensile samples fractured under angle which fits shearing ECAP plane. Addition of backpressure during conventional ECAP (i.e. front stopper length) resulted in slight gradual R<sub>m</sub> (and hardness HB) and A increase. Use of longer 50 mm front stopper had almost no effect on present p<sub>max</sub> when compared to 25 mm stopper. That was confirmed by almost unchanged mechanical properties of these compacts. Higher T<sub>ECAP</sub> led to decline in obtained R<sub>m</sub> (i.e. HB) and A what is believed to given by lower deformation work introduced and less intense backpressure during compaction [14]. Compacts prepared at  $T_{ECAP} = 400^{\circ}C$  approached the technological window limit, where presence of small cracks and weak interfacial bonds caused the premature failure of the all conventionally ECAPed compacts during tensile tests (Tab. 1). That was proven by hardness measurement where HB of compacts prepared at  $T_{ECAP} = 400^{\circ}C$  did not changed markedly reflecting only slight decline connected with lower introduced deformation work and less intense backpressure.

All samples prepared via zigzag ECAP yielded premature failure prior reaching yielding point during tensile tests (**Tab. 1**), what probably refers to lack of backpressure (i.e. formation of consolidation imperfections) in this case. Similarly, compacts multiple pressed (Route C, 25 mm front stopper and  $T_{ECAP} = 250$ °C) using conventional die failed prematurely at Rm = 168 MPa. Furthermore, negative effect of dynamic recrystallization was confirmed by HB decline as for case of zigzag ECAPed compacts (**Tab. 1**) as well as for multiple pressed compacts (HB= 83.7).

#### **3.2 Dilatometry tests**

Simple consolidation route without prior degassing, where 1  $\mu$ m Al powder was consolidated in CIPed state, resulted in compact's microstructures with higher amount of closed ultra-fine pores. High density of compacts over 2.65 g.cm<sup>-3</sup>, regardless of consolidation method and particular processing parameters applied, was determined. On expense of simple (cheap) processing due to expansion of entrapped gasses and evolution of absorbed humidity certain deterioration of mechanical properties at elevated temperatures was expected. This negative effect was in first step assessed by means of dilatometry tests.

**Fig. 3** shows evolutions of coefficient of thermal expansion (CTE) of 1  $\mu$ m Al 99.7 % powder compacts extruded at extrusion ratio R = 11:1 at different extrusion temperatures (T<sub>ext</sub>) in three cycles. Sudden increase of CTE during the first cycle in comparison to the subsequent cycles was seen for specimens of compacts extruded at small T<sub>ext</sub> = 350 °C. Herein sharp deviation from near-linear CTE course with onset at ~250 °C was caused by massive expansion of gasses entrapped within the compacts volume. Expanding gasses started deforming material plastically until the CTE peak at ~500 °C where long macroscopic cracks

appeared (Fig. 4a). These cracks enabled gasses to release eventually. Small interconnected micropore paths can be seen at higher magnifications (Fig. 4b). Those paths were believed to be responsible for macro cracks initiations. Specimens extruded at 400 °C displayed similar expansion behaviour as those extruded at  $T_{ext} = 350$  °C. Since gasses were compressed at higher  $T_{ext}$ , expansion was not as pronounced as in  $T_{ext} = 350$  °C case. Consequently the break-away followed with CTE increase due gas expansion is shifted to higher temperatures. Although compacts extruded at 450 °C showed also an increase of the CTE during the first cycle (due to entrapped gas), there was no failure observed at higher temperatures. It suggests that the gasses expanded only within pores and was not completely released. This was confirmed by the fact that CTE increase was also observed in the subsequent cycles. Though slight deviation between first and subsequent cycles in CTE course beyond ~450 °C can be seen. Observed shift of gas expansion offset to higher temperatures indicates that some gas was still evolved during first cycle, confirmed by small observed openings. Again, the higher T<sub>ext</sub> was, increase of the CTE due to the gas expansion is shifted towards higher temperatures of ~450 °C. Compacts extruded at 500 °C mirrored expansion behaviour of compacts extruded at 450 °C. Visible offset of gas expansion was again shifted and took place at ~500 °C. No obvious cracks were determined.





Figure 3 CTE course of 1  $\mu$ m Al 99.7 % powder compacts extruded at extrusion ratio R = 11:1 and different extrusion temperatures T<sub>ext</sub> during three subsequent heating cycles



**Figure 4** Macrostructure of transversal cross-sections of cracked 1  $\mu$ m Al 99.7 % powder compacts extruded at R = 11:1 and at T<sub>ext</sub> = 350 °C after dilatometry experiments (a). Detail of interconnected pores (b).

**Fig. 5** show relative length variations  $(\Delta l / l_0)$  of Al powder compacts extruded at R = 11:1 at different T<sub>ext</sub> throughout the duration of all three heating / cooling cycles. Two types of distinctively different behaviours can be seen. Expansion and gas release during first heating cycle resulted in permanent plastic deformation of powder compacts extruded at T<sub>ext</sub> = 350 °C and 400 °C. The portion of permanent deformation after first heating cycle increased with decreasing T<sub>ext</sub>. While the plastic deformation due gas expansion and release after first heating / cooling cycle with respect to the starting point was about 0.13 % in case of T<sub>ext</sub> =

400 °C it represented 0.25 % permanent deformation in case of  $T_{ext} = 350$  °C. Subsequent heating / cooling cycles in case of compacts extruded at  $T_{ext} = 350$  °C and 400 °C led to further plastic deformation of compressive character. Differences in amount of additional plastic deformation between subsequent cycles were confirmed to be approximately same (~ 0.02 %) for all compacts and cycles. That is thought to be attributed to unfinished relaxation of internal stresses within compacts. If such stresses are of tensile nature they will promote (increase) expansion. At testing temperature where residual internal stresses exceeded yield stress of material (at given temperature), stress relaxation took place and expansion is slightly lower. That could explain the visible deviation (reduction) from linear CTE course evolution of samples extruded at Text = 350 °C and 400 °C at the end (~500 °C) of the second and third heating cycles (**Fig. 3**).

Unfinished gas release in case of 1  $\mu$ m Al powder compacts extruded at T<sub>ext</sub> = 450 °C and 500 °C superimposed and overlaid the effect of internal stresses relaxation (**Fig. 5**). Herein compacts gradually undergone after each heating / cooling cycle permanent tensile deformation caused by stresses developed by compressed gasses. Described tensile plastic deformation of compacts was neither terminated after last third cycle for both compacts extruded at T<sub>ext</sub> = 450 °C and 500 °C.



Figure 5 Length variation of 1  $\mu$ m Al 99.7 % powder compacts extruded at R = 11:1 and at different T<sub>ext</sub> during three heating / cooling cycles.

On the contrary to extrudates, dilatometry tests of conventionally ECAPed compacts confirmed no or only minute "gasses foaming" phenomena (**Fig. 6**). That was fully consistent with ECAP principles, owing to less intense compression of entrapped gasses takes place. Compacts prepared at  $T_{ECAP} = 250$ °C without applied backpressure showed a little CTE increase during the first heating cycle with onset at temperatures a little higher than the particular  $T_{ECAP} = 250$  °C and with peak maximum at ~300°C. This peak disappeared during subsequent two cycles what points out either to gas release or interconnected porosity. Expectedly, application of backpressure resulted in slight though gradual magnitude and broadening of CTE expansion peak with its maximum shifted towards higher temperatures. Increase of  $T_{ECAP}$  to 350°C (with 25 mm front stopper used) accommodated no detected foaming phenomenon what was probably attributed to very small level of applied backpressure at these processing parameters.

It is to be point out that different texture alignment of elongated grains in respect to axis of dilatometry specimens may play certain role in expansion behaviour when compared extruded (parallel) and ECAPed (~ 45°) compacts. Having experienced dilatometry tests no macroscopic cracks occurred in neither of 1  $\mu$ m powder compacts prepared by means of conventional ECAP in range of T<sub>ECAP</sub> = 250 °C - 400 °C.



**Figure 6** CTE course during the first heating cycles of 1 µm Al 99.7 % powder ECAPed compacts using conventional (90°) and zigzag die, different lengths of Cu front stoppers and different compaction temperature.

On the contrary zigzag ECAPed compacts showed significant gasses foaming phenomena (**Fig. 6**) and similar expansion behaviour was confirmed as in a case of compacts extruded at low temperatures. Herein ~20 % higher consolidation pressure  $p_{ECAP}$  when compared to conventional ECAP die at the identical  $T_{ECAP}$  (**Tab. 1**) led to more intense compression of gasses trapped within microstructure. Again CTE expansion break-off took place at testing temperatures slightly over of particular  $T_{ECAP}$ . But in this case, gasses liberated at higher temperatures of ~370 °C where clear macrocracks parallel to shearing plane were formed (**Fig. 7**). Position of swung cracks was determined by 110° angle of second shearing ECAP corner. Ones again usage of shorter front stopper accommodated less intense gasses foaming phenomenon. In subsequent heating cycles CTE of cracked samples followed linear course.



Figure 7 Longitudinal macrostructure of cracked 1  $\mu$ m Al 99.7 % powder compact ECAPed (zigzag) at  $T_{ECAP} = 250$  °C after thermal exposures during dilatometry experiments.

#### **3.3** Mechanical properties at elevated temperatures

Stabile UFG microstructures effectively strengthened and grain pinned with nano-scale oxide's dispersions assured superior strength also at elevated temperatures. Tensile tests performed at 300 °C revealed still favourably high values of  $R_m$  up to 186.7 MPa (**Tab. 2**). Alike to the strength of compacts obtained at room temperature, effect of amount of the deformation work (i.e. extrusion temperature) is seen. With further increase of testing temperature compacts still preserved their promising strength (e.g  $R_m = 70$  MPa at high testing temperature of 500 °C), [10].

On the other hand tensile loading of compacts at 300 °C resulted in substantial, approximately three fold reduction in ductility of all compacts (Tab. 1). Ductility slowly increased from  $A_{10} = 1.7$  % to 3.3 % with increasing  $T_{ext}$  from 350 °C to 500 °C, respectively. Described ductility drop at elevated temperatures was unambiguously governed by gasses entrapped within small pores which tended to expand as the testing temperature increased. Meanwhile small openings, where premature failure initiated, had formed. The pressure within pores increased as testing temperature approached particular T<sub>ext</sub>. Furthermore, govern by amount of induced plastic work during extrusion, entrapped gasses were closed up and compressed in more pronounced way at low Text. That correlates with determined increase of  $A_{10}$  obtained at 300 °C with increasing  $T_{ext}$  (**Tab. 2**). Thus working temperature of 1  $\mu$ m Al powder extrudates shall be maintained sufficiently below their Text. Higher testing temperatures further highlighted the negative effect of expanding gasses and led to gradual decline of obtained high temperature ductility  $A_{10} = 1.1$  % and 0.3 % for 1  $\mu$ m Al powder compacts extruded at  $T_{ext} = 350$  °C at testing temperatures of 450 °C and 500 °C, respectively. Already minute increase of particle size to 4 µm significantly diminished the negative effect of expanding gasses on high temperature ductility (Tab. 2).

Fracture surfaces of all 1  $\mu$ m Al powder compacts (R = 11:1) after tensile test held at 300 °C accommodated quasi cleavage fracture, wherein small cleavage facets can be seen (**Fig. 8**). Those facets are believed to be linked to interconnected micropaths and openings (**Fig. 4**) arisen due to aforementioned gas expansion which initiated premature failure of compacts at elevated temperatures.

**Table 2** Mechanical properties ( $R_m$  – ultimate tensile strength,  $A_{10}$  – ductility, E – Young's modulus) of extrudedAl 99.7 % powder compacts obtained from tensile tests performed at 300 °C (R = 11:1).

Powder size		1			1	63 400
[µm]		1	L		4	03-400
$T_{ext}$ [°C]	350	400	450	500	350	350
R <sub>m</sub> [MPa]	186.7	181.7	168.9	159.9	147	79
$A_{10}$ [%]	1.7	1.5	2.2	3.3	17.5	15.7



Figure 8 Fracture surfaces of 1  $\mu$ m Al powder compacts extruded at 350 °C after tensile test performed at 300 °C (R = 11:1, SEM)

Similar tendencies in obtained mechanical properties of ECAPed compacts as at room temperature were proven also at 300°C (**Tab. 3**). Compacts prepared via conventional ECAP at  $T_{ECAP} = 250$ °C matched (even slightly exceeded for 0 mm front stopper length) the high temperature strength of their extruded counterparts. In spite of less pronounced negative effect of expanding gasses, were promising strengths accompanied by highly deteriorated ductilities. Again fracture occurred under the texture angle of sheared and elongated powder particles within compacts. Unlike room temperature results,  $R_m$  at 300°C dropped gradually as the backpressure increased. This may be explained by competing phenomena where higher backpressure values led to better densification but on the other hand could not assure to withstand more intense expansion of entrapped gasses. Furthermore poor interfacial bonding was probably also attributed to insufficient diffusion at such small  $T_{ECAP} = 250$ °C. Thus, it is expected that higher consolidation temperatures accompanied with more intense backpressures at these temperatures will lead to significantly improved mechanical properties and at still desirably small  $p_{ECAP}$ . In this case the backpressure needs to be incorporated by other way – by utilization of second slave plunger into outlet ECAP channel.

On the other hand inferior room temperature results of zigzag ECAPed compacts were confirmed also at 300°C where all samples prematurely failed prior reaching yielding.

ECAP die	conventional			zigzag		
front stopper length [mm]	0	25	50	0	25	50
R <sub>m</sub> [MPa] / A [%]	188 / 0,5	165 / 0.5	155 / 0.4	n.a.	66 / 0	65 / 0

**Table 3** High temperature ultimate tensile strength  $R_m$ , and ductility (A) at 300°C of compacts ECAPed at  $T_{ECAP} = 250$ °C.

#### 4. Conclusions

Ultra-fine grained Al profiles were synthesized via consolidation of fine 1  $\mu$ m Al 99.7 % atomized powders using direct extrusion (DE) and via new approach, which utilized ECAP technique for compaction purposes. Two different ECAP die designs were applied – conventional and zigzag dies. Detailed assessment of processing technique on obtained microstructural features, mechanical properties at room and elevated temperatures and structural stability was made.

Following conclusions in respect to DE can be stated:

- ECAP has showed promising technological potential for consolidation of hard-to-deform fine Al powders
- by means of conventional ECAP prepared samples showed comparable ultra-fine grained microstructures grained pinned with distorted surface oxides dispersions, yielding similar structural stability and mechanical properties as in the case of DEed samples
- compaction via ECAP led to precious up to 3 fold pressing load save when compared to DE performed at equal consolidation temperature
- ECAP technological window was significantly narrowed by formation of cracks within compacted samples at higher consolidation temperatures
- utilization of backpressure by application of bulk Cu front stoppers did not help to suppress sufficiently formation of cracks
- reduced normal stresses during ECAP yielded less intense compression of entrapped gasses within undegassed and uncanned CIPed powders with subsequent less pronounced negative effect (entrapped gasses expansion) on high temperature mechanical properties of compacts
- deteriorated ductility of conventionally ECAPed compacts at room and elevated temperatures was govern by poor interparticle bonds and/or by disadvantageous texture of arrayed elongated grains
- inferior mechanical properties of prematurely failed zigzag ECAPed compacts were attributed to partially dynamically recrystallized microstructures and poor interparticle bonds
- to make fully use of ECAP principles further optimization mainly in terms of applied backpressure needs to be undergone

#### 5. Literature

- [1] Nylund A., Olefjord I., Materials science and engineering, A134 (1991) 1225-1228
- [2] Duszczyk J., Limit diagrams for the extrusion of 7XXX series P/M rapidly solidified aluminium alloy
- [3] Senkov O.N., Senkova S.V., Scott J.M., Miracle D.B., Materials Science and Engineering A 393 12-21 (2005)
- [4] K. Xia, X. Wu, Scripta Materialia 53 (2005) 1225–1229
- [5] Si-Young Chang, Ki-Seung Lee, Seung-Hoe Choi, Dong Hyuk Shin, Journal of Alloys and Compounds 354 (2003) 216–220
- [6] K. Matsuki, T. Aida, T. Takeuchi, J. Kusui, K. Yokoe, Acta mater. 48 (2000) 2625-2632
- [7] Segal VM., Russ. Metall. [English Translation]; 1:99 (1981)
- [8] New materials development G.m.b.H., <u>http://www.nmd.at</u>
- [9] Balog M., Nagy J., Iždinský K., Simančík F., Int. J. Mat. & Product Tech., Vol.23, Nos.1/2, (2005) 70-78

- [10] Balog M., Nagy J., Simančík F.,Iždinský K., Heat resistant ultra-fine grained Al profiles, Journal of Alloys and Compounds, in progress
- [11] Nagy J., Simančík F., <u>Balog M.</u>, Iždinský K., Consolidation of rapidly solidified Albased particles using Equal Channel Angular Extrusion (ECAE), Journal of Alloys and Compounds, in progress
- [12] Huber T. Thermal expansion of aluminium alloys and composites. PhD thesis, Vienna University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering (2003)
- [13] A.Nylund, Surface reactions during atomizing, handling and consolidation of Alpowders, Dissertation thesis, (1993)
- [14] V. Stolyarov, Y. Beygelzimer, D. Orlov, R. Valiev, Refinement of Microstructure and Mechanical Properties of Titanium Processed by Twist Extrusion and Subsequent Rolling, The Physics of Metals and Metallography, Vol. 99, No. 2, pp. 204--211 (2005)

#### 6. Acknowledgments

The financial support of the Slovak Agency for S&T Support under the projects APVT-51-021102 and APVV-51-031204 and State Project 2003 SO 51/03R 06 00/03R 06 03 is gratefully acknowledged. The authors thank Austrian company New Materials Development GmbH for the supply of fine Al powders.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

### ISTRAŽIVANJE UZROKA I PERIODA OTKAZA GUMA OFSETNOG CILINDRA NA ROTACIJI OFSETNOG TISKA

**Dubravko Banić, Diana Milčić, Damir Modrić** Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Getaldićeva 2, 10 000 Zagreb

Stručni članak / Professional paper

**Sažetak:** Jedan od faktora u procesu dobivanja kvalitetnog otiska je ispravna guma ofsetnog cilindra na rotaciji. O kvaliteti i svojstvima gume ovisi kako će se prenijeti boja s temeljnog cilindra, preko ofsetnog cilindra na tiskovnu podlogu. U radu je praćena frekvencija kvarova guma tijekom pet godina rada ofsetne rotacije. Frekvencija kvarova daje podatak kako planirati zalihe rezervnih guma na skladištu. Dinamika proizvodnje u rotacionom tisku je takova, da otkaz nekog segmenta stroja koji bi zaustavio proizvodnju nije dozvoljen. Dnevne tiskovine, tržište očekuje svakodnevno i bez kašnjenja, tako da pouzdanost procesa proizvodnje mora biti jako velika. Gume koje stoje na skladištu imaju vijek trajanja i gube na kvaliteti, a nedopustivo je čekanje guma od dobavljača, tako da je optimiziranje nabave omogućeno analizom frekvencije kvarova. Analizirani su i uzroci otkaza guma, kako bi se frekvencija kvarova guma smanjila.

Ključne riječi: ofsetni tisak, ofsetna guma, frekvencija kvarova.

#### Uvod

Korištenje tiskarske gume u procesu tiska prisutno je već devet desetljeća. Usavršavanje se provodi od početka proizvodnje koje je počelo u SAD-u 1915 godine. Guma se sastoji od nekoliko slojeva, a mora zadovoljiti mnoge uvijete mehaničkog i kemijskog karaktera. Osnovna svojstva koja ofsetna guma treba zadovoljiti su: jednoliko zrnasta površina, jednolika debljina, dobra čvrstoća i elastičnost, otpornost prema tiskovnim bojama i sredstvima za pranje. Teško je rangirati i odrediti koje je svojstvo gume najvažnije. Deformacija gume se ostvaruje kod svakog okreta cilindra, a vrijeme potrebo za vraćanje u prvobitni položaj je izraženo u stotinkama sekunde. Tvrdoća gume utječe na deformaciju rasterskih elemenata, pa ovdje treba također tražiti optimalno rješenje. Nejednolika površina ne bi osiguravala jednolik pritisak u dodirnoj zoni između cilindara itd. Pod kompatibilnošću ofsetne gume podrazumijeva se otpornost prema kemijskom djelovanju tekućina s kojima dolazi u kontakt. Ako sve ovo nije zadovoljeno rezultat je loša kvaliteta otiska i smanjuje se vijek trajanja gume. Kvalitetna i pravilno eksploatirana ofsetna guma morala bi izdržati dvadeset milijuna otisaka. Unutarnja konstrukcija gume općenito se sastoji od tri ili četiri sloja tkanine specijalnog sastava, s elastomernim slojem između svakog sloja tkanine. Kod komprimirajuće gume, postoji i komprimirajući sloj smješten obično ispod prvog sloja tkanine. Konstrukcija gume ovisi i o tome na kojem se stroju koristi. Tako se razlikuju izvedbe guma za strojeve prema brzini okretanja, prema načinu ostvarivanja pritiska (ofsetnitiskovni cilindar ili ofsetni-ofsetni cilindar) itd. [1]

#### Teoretski dio

Ofsetni tisak je glavni predstavnik plošnog tiska (slika 1). Glavna karakteristika mu je ta da su tiskovni elementi i slobodne površine praktično u istoj ravnini te da se slika s tiskovne forme na tiskovnu podlogu prenosi indirektno posredstvom ofsetnog cilindra. Funkcioniranje tiskovne forme zasnovano je na oleofobnosti slobodnih površina i hidrofobnosti tiskovnih elemenata. Kod klasičnog ("mokrog") ofseta se na tiskovnu formu prvo nanosi otopina za vlaženje koja se prihvaća samo na slobodnim površinama. Zatim se nanosi boja (izrađena na bazi ulja) koja se prihvaća samo na oleofilne tiskovne površine jer su slobodne već zauzete otopinom za vlaženje, čime su postale oleofobne. Ofsetni cilindar zatim prenosi boju i otopinu za vlaženje preuzete s tiskovne forme na tiskovnu podlogu.



Slika 1 Osnovna ofsetna tiskovna jedinica

Kvaliteta otiska ovisi o ispravnosti svih sustava koji prate tisak. Kvalitetno izvedena gumena površina tako osigurava zadovoljavajući oblik rasterske točke. Bilo koja deformacija rasterske točke, pogotovo u višebojnom tisku narušava kvalitetu otiska. Kemijska karakteristika gumene površine mora osigurati veliki postotok prijenosa boje s ofsetne ploče na gumenu površinu i nakon toga na tiskovnu podlogu. [2]

#### Eksperimentalni dio

Analiza je provedena na ofsetnoj novinskoj rotaciji (slika 2). Kod novinskih rotacija tisak guma-guma (slika1) koristi se za obostrani tisak na tiskovnu podlogu, tj. papirnu traku. Korištena je ofsetna guma prema zadanim standardima proizvođača višebojne novinske rotacije GOSS Univerzal 70. Rotacija je građena od tri tornja tako da je broj ofsetnih cilindara odnosno analiziranih guma 24 komada. Tiskovna podloga je nepremazani papir gramature 52 g/m<sup>2</sup>, širina trake 840 mm, prosječna brzina trake kroz stroj je 11,26 m/s<sup>2</sup>. Evidentirane su sve promjene guma u periodu od 2001.-2005. godine. [3,4]


Slika 2 Prikaz tornja kod ofsetne tiskarske rotacije

### Rezultati i diskusija

Kod kvarova guma na ofsetnom cilindru uzeto je u obzir vrijeme između dva intervala zamjene. Provedena je analiza sa svim podacima i zbog velikog odstupanja pet podataka s reduciranim podacima.

		V	/AR00001	VAR00002
N	Valid		126	121
	Missing		0	5
Mean			250,5714	247,7851
Std. Error of Mean		5,97490	3,99051	
Median		259,0000	258,0000	
Mode		273,00	273,00	
Std. Deviation			67,06814	43,89556
Variance			4498,135	1926,820
Kurtosis			8,595	-,728
Minimum			17,00	148,00
Maximum			609,00	340,00

Tablica 1 Statistički podaci za kvarove guma na ofsetnom cilindru

VAR00001



Slika 3 Histogram kvarova guma na ofsetnom cilindru- svi podaci



VAR00002

Slika 4 Histogram kvarova guma na ofsetnom cilindru- reducirani podaci

Kod prve grupe podataka gdje su uzeti u proračun svi podaci srednja vrijednost intervala između zamjena guma je bila 250 dana. Minimalni interval između zamjena guma bio je 17

dana, a maksimalan interval između zamjena guma 609 dana. Standardna devijacija je velika i iznosi 67 (tablica1, slika 3).

Kod druge grupe podataka sa izbačenim velikim odstupanjima srednji interval zamjene guma nije se jako promijenio i iznosi 247 dana. Podaci su približno isti jer su izbačene i velike i male vrijednosti iz proračuna. Standardna devijacija je osjetno manja i iznosi 43. Ovdje je rasipanje podataka još dosta veliko. Minimalno vrijeme između zamjena guma je bilo 148 dana, a maksimalno 340 dana (tablica1, slika 4). Uočava se da kvarovi mogu nastupiti u dosta širokom intervalu, ali i iznenadni otkazi su za očekivat iako s vrlo malom vjerojatnošću. [5]

### Zaključak

Na pojavu kvara ukazuju slijedeće promjene na otisku:

- slabiji nanos boje
- dubliranje u tisku, labava guma
- ako nije konstantan pritisak gume na ofsetnu ploču po cijeloj zoni dodira, dolazi do mehaničkog oštećenja i bržeg trošenja ploče. Zato ofsetne rotacije zahtijevaju jednaku debljinu gume na cijeloj površini, a prilikom naprezanja gume maksimalno dozvoljeno odstupanje debljine je +/- 0.01 mm u odnosu na prosječnu debljinu gume.

Uzroci kvara (prijevremena istrošenost) gumama uočeni su kada:

- tiskovna površina ofsetne gume nije kompatibilna s bojama koje se upotrebljavaju;
- tiskovna površina ofsetne gume nije kompatibilna sa sredstvima koja se nalaze u tekućini za vlaženje;
- tiskovna površina ofsetne gume nije kompatibilna sa sredstvima za pranje ofsetne gume;
- Ako guma nije ispravno montirana. Kod mehanizma za pričvršćivanje gume može doći do korozije metalne letve. Zbog djelovanja tekućine za vlaženje na krajevima gume ako letva nije od aluminija. Kako izmjena guma mora biti obavljena u kratkom vremenskom intervalu, ovaj segment kvara vezan uz gumu je važan.

Praćenjem stanja na ofsetnim gumama, osigurava se stalna kvaliteta otiska. Uštede se postižu analizom uzroka prijevremenog oštećenja i otklanjanjem istih. Ovdje je uočeno da sastav tekućine za vlaženje štetno djeluje na gumu i mijenjanjem svojstava tekućine dobiven je dulji vijek trajanja gume. Mali broj početnih kvarova uzrokovan montažom, govori o dobroj obučenosti radnika i pojavio se samo dva puta. Kvarovi uzrokovani bojom uočeni su samo jednom i promijenjen je dobavljač boje. Planiranje optimalnih zaliha relativno je lagano jer su iznenadni otkazi rijetki. Zbog toga nije potrebno imati veliki broj guma na skladištu koje vremenom gube svojstva.

### Literatura

- 1. S. Bolanča, Glavne tehnike tiska, Acta Graphica, Zagreb, (1997).
- 2. H. Kipphan, Handbook of Print Media, Springer, Heidelberg, (2001).
- 3. Goss Graphics System, Universal 70 printing units, Nantes, 1999
- 4. D. Banić, V. Salamon, G. Medek, Održavanje strojnog parka tiskara, Zbornik radova,
  9. savjetovanje tiskarstva, dizajna i grafičkih komunikacija, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Matica Hrvatska Senj, Lovran (2005), str 249-252
- 5. B. Petz, Osnovne statističke metode za nematematičare, Sveučilišna naklada Liber, Zagreb, (1985).



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# RECYCLING OF THE OFFICE PAPERS BY CHEMICAL DEINKING WITH DOUBLE STAGE FLOTATION

# RECIKLACIJA UREDSKIH PAPIRA KEMIJSKIM DEINKINGOM S DVOSTUPANJSKOM FLOTACIJOM

# Željka Barbarić-Mikočević, Vesna Džimbeg-Malčić, Ivana Bolanča-Mirković, Ivana Đermanović

FACULTY OF GRAPHIC ARTS, Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia

Prethodno priopćenje / Preliminary note

**Abstract:** Recycling of paper printed with colour laser printer XEROX PHASER 7700 has been investigated in this work. The recycling was performed by chemical deinking with double stage flotation with the usage of non ionic surfactant. Froths collected by flotation were re-floated in which the increased usage of fibers was achieved.

The effective removal of magenta particles (98,3%), cyan (96,9%) and carbon ones (91.49%) was proved by the image analysis. The same method was not effective for the identification of the yellow toner particles. During the second flotation the part of the particles which was left after the first flotation was removed. The removal of the coloured toner particles from the suspension by flotation, improves the lightness and the brightness of the recycled sheets. Colorimetric values "a" and "b" of all the recycled sheets are extremely low and have approximate values regardless the colours of the recycled output.

Key words: Office papers, recycling, chemical deinking, double stage flotation

**Sažetak:** U ovom radu ispitana je reciklacija papira ispisanih laserskim pisačem u boji, XEROX PHASER 7700. Reciklacija je načinjena kemijskim deinkingom s dvostupanjskom flotacijom uz uporabu neionske površinsko aktivne tvari. Flotacijama sakupljene pjene ponovo su flotirane pri čemu se postiglo povećanje iskorištenja vlakanaca.

Slikovnom analizom je dokazano učinkovito uklanjanje magenta čestica (98,3%), cijan (96,9%) te karbon (91,49%). Ista metoda nije učinkovita za identifikaciju čestica žutog tonera. Tijekom druge flotacije uklonjen je dio čestica zaostalih poslije prve flotacije. Uklanjanjem čestica obojenih tonera iz suspenzije flotacijom poboljšava se bjelina i svjetlina recikliranih listova. Kolorimetrijske vrijednosti a i b svih recikliranih listova izuzetno su niske i približno jednakih vrijednosti bez obzira na obojenje recikliranog ispisa

Ključne riječi: uredski papiri, reciklacija, kemijski deinking, dvostupanjska flotacija

### **INTRODUCTION**

The life without the paper would be almost impossible today. Huge quantities of paper and paper products have been used in the whole world today, in households as well as on the working places, in industry, schools and in all the domains of the public life. Paper is the product which is made from fibers of vegetable origin, mostly of wood. In order to decrease the cutting of trees, which are used as the raw materials for paper production, the recycling of the used papers for obtaining the fibers for the production of the recycled papers is necessary.

Recycling of the used papers is a complicated technological process composed of four basic process units: a) disintegration or defibering – which comprises the preparation of used paper suspension, b) removal of impurities from the suspension, mostly by washing or flotation, c) whitening of fibers and d) treatment of the process water [1].

It is difficult to define the recycling rules which would be equally valid for all the used papers. Chemical composition of paper and of the printing ink has an important influence on the recycling efficiency. The printing technique and the working principle of the printing machine or of the printer must not be forgotten. Many printer producers are known today: Xerox, Canon, HP, Lexmark.

Nonimpact printed white office papers that include xerographic and laser printed papers are dificult to deink with conventional deinking methods [2]. Because offices use more laser printers and copy machines every year, the amount of nonimpact printed papers entering the recycled paper stream is increasing. Ink removal from these papers remains a major challenge. Deinking processes are also substantial sources of solid and liquid waste.

Conventional chemical deinking is not an effective mean for deinking nonimpact printed papers. The efficiency is due primarily to the strong adherence of the toner particles to the paper surfaces [3,4].

Enzymatic deinking methods represent a new approach to convert these recycled papers into quality products [5,6].

An attractive alternative is the possibility of recycling office paper within the office, without destroying the mechanical sructure of the paper [7].

The possibility of paper recycling printed with cyan, magenta, yellow and black toner with laser colour printer has been investigated in this work.

The aim of this investigation is: a) to determine the efficiency of colour toner removal by double stage flotation after paper disintegration printed by different colour toners and b) to achieve the maximal usage of fibers by froth flotation collected during the first and the second flotation.

### **EXPERIMENTAL PART**

In the recycling investigations by means of deinking flotation the Navigator paper with the grammage of 80 gm<sup>-2</sup> was used, printed separately with cyan, magenta, yellow and black toner on the laser colour printer XEROX PHASER 7700. Each differently coloured output contained 848 words arranged in 56 lines. The schematic presentation of deinking flotation process flow is presented in figure 1. In the same way but separately, the cyan, magenta yellow and black prints on Navigator paper were recycled. The sample of print with the mass of 100 g was disintegrated for 10 minutes in 2 liter water from the water supply system at the temperature of 50°C, pH value of 11 (adjusted with soda alkali) and the consistency of the suspension obtained by the disintegration was homogenized with 10 liter of cold water from the water supply system, and the temperature was decreased at 30°C, with the pH value of 7,5 and the consistency of 0,83%. The suspension obtained by homogenization was divided into two suspensions A and B, of equal volume, which were separately floated after the addition of 6 liter of tap water during the time of 8 minutes (the first flotation). During the flotation the

froth was manually collected. The handsheet was made for each suspension before flotation (Ad, Bd) and after flotation (Af, Bf). After the production of the laboratory sheets after the first flotation, the rests of A and B suspensions were mixed into the suspension AB which was floated (the second flotation) under the same conditions as A and B suspension during the first flotation. After the second flotation the laboratory sheet ABf was made. The froth collected in the second flotation was mixed with the froths A and B collected in the first flotation. The collected froth was homogenized with the addition of 10 liters tap water and after that floated for 8 minutes.



Figure 1. Schematic presentation of the recycling process flow

Laboratory sheet before flotation (Ad, Bd) and after flotation (Af and Bf) was made from each suspension. After the laboratory sheets were made after the first flotation the rests of the suspensions A and B were mixed into the suspension AB which was floated (the second flotation) under the same conditions as A and B suspension during the first flotation. After the second flotation the laboratory sheet ABf was made. The froth AB collected in the second flotation was mixed with the froths A and B collected in the first flotation. The collected froth was homogenized with the addition of 10 liter of tap water and after that floated for 8 minutes.

By froth flotation the impurities were manually collected separated on the suspension surface. After the flotation time the whole suspension from the flotation chamber was used for making the laboratory sheet from froth.

On all the laboratory sheets obtained by the recycling of all four samples the image analysis was made and the optical characteristics were determined. The optical characteristics were determined by the spectrophotometric measurements in the visible part of the spectrum of electromagnetic emission at the wave length of 410- to 700 nm in reflection, according to the TAPPI 519 standard 96. The measuring results of reflections were mathematically processes by the program Data Analysis and technical Graphic Origin 6.0 Professional.

### **RESULTS AND DISCUSSION**

The results of the image analysis are presented in figure 2. The total number and the total particle surface on laboratory handsheets made during the recycling of cyan, magenta, yellow and black prints of Navigator paper were identified. Black and cyan laboratory sheets after the first flotation - Ad and Bd - contain considerably greater number of particles in comparison with the magenta and yellow sheets. The total surface points that the carbon particles are greater than the cyan ones. Smaller number of particles in magenta Ad and Bd sheets points at the supposition that the disintegrated particles of magenta toner are fragmented up to the size which are either better removed by flotation or which are so small that they pass through the openings on the screen used for laboratory sheet formation. The efficiency of black particles removal from the suspension A during the flotation is 91,49%, of cvan particles removal it is 96,9% and magenta particles removal it is 98,3%. After making the sheets Af and Bf, the rests of A and B suspensions are mixed in order to make the flotation of the AB suspension. By the image analysis of cyan, magenta and black AB laboratory sheets the decrease of particle number in relation to Af and Bf sheets was shown. The efficiency of black particles removal from the suspension AB by the second flotation is 80,7%, for cyan it is 89,05 and for magenta it is 79,31%.



Figure 2. Image analysis results of the handsheets

During the flotation of the suspension A, suspension B and the suspension AB the froths were obtained with the separated particles of toner and fibers. With the increase of fiber share in the froth their loss increases as well. In order to decrease the fiber loss the flotation of the total froth collected during the first and the second flotation was made in this investigation. The image analysis results of the froth handsheet (fh) of each sample presented in figure 2 show somewhat greater total particle number in relation to the sheet of the same sample after the first and the second flotation (except with the yellow sample).

This investigation points at the problem of yellow print recycling. Laboratory sheets before and after the flotations contain approximately the same number of the yellow toner. In the sheets Af and Bf, made after the first flotation more particles were analyzed in relation to the sheets before the flotation Ad and Bd. In the sheet after the second flotation, ABf, as well as in the sheet of froth, the equal number of particles was analyzed. The results point at the more difficult identification of yellow toner particles in the recycled paper by means of the image analysis method.



Figure 3. Classes of the particle sizes identified on handsheets before the first flotation (Ad) and after the first flotation (Af).

By image analysis, the particle with the size range from  $0,001 \text{ mm}^2$  up to greater than 5 mm<sup>2</sup> divided into 25 size classes are identified. In figure 3 the classes of the particle sizes identified on laboratory sheets before (the sheet Ad) and after (the sheet Af) the first flotation are presented. Black particles are fragmented by disintegration into the size ranging from 0,001 to  $0,002 \text{ mm}^2$ , cyan up to  $0,100 \text{ mm}^2$  and magenta up to  $0,06 \text{ mm}^2$ . Magenta and cyan toners are fragmented into the particles of smaller sizes in comparison with the particles of the black toner. Although the samples of different colours are printed with the same number of signs, the equal number and size of toner particles of laboratory sheets before flotation was not identified. The identification of the particles smaller than  $0,001 \text{ mm}^2$  was not possible by image analysis. The number of the identified magenta particles is considerably smaller in comparison with cyan and black particles. It is supposed that magenta particles are better fragmented by disintegration than the carbon and cyan particles, and consequently they are better removed by flotation (figure 2).

The optical characteristics [8] of the handsheets which confirm the results of the image analysis have been obtained by spectrophotometric measurements. According to the standard TAPPI T 452, brightness is the optical characteristic of paper which is connected with the experience of whiteness caused by the short wave lengths. It is defined by reflection value of the observed sample on the wave length of 457 nm, at which the reflected light, which passes

through the blue filter, is measured. The results presented in figure 4 show the brightness increase of the laboratory sheets after the first flotation, Af and Bf, in relation to the sheets before the flotation, Ad and Bd. As the particles of the coloured toner are separated from the suspension during the flotation, so the brightness increases. The brightness of sheets made after the second flotation, ABf is somewhat greater than the brightness of the sheets made before the first flotation, Af and Bf. The results of the image analysis of the laboratory sheet of the froth of all the samples which showed the possibility of fiber usage from the froth collected by double flotation have been confirmed by measuring the optical characteristics. In comparison with the sheets after the first and the second flotation the brightness of the froth sheet of the same sample is smaller. It is supposed that the brightness is influenced by the inorganic components primarily by calcium carbonate (filler) and titanium(II) oxide (optical whiteness) except for the toner particles.



*Figure 4. Brightness of the handsheets,*  $\lambda = 460$  nm.

The difference of brightness of the yellow sample before and after the first flotation shows the removal of the yellow toner by flotation. This result confirms the supposition connected with the not efficiency of the image analysis for the identification of the number and surface of the yellow toner particles in the recycled sheets.

The colorimetric CIE Lab values of handsheets for the presentation of the change of colour experience are presented in figure 5. According to the standard TAPPI T 524 the colorimetric value:

- *L* presents the lightness which is 100% for ideal white, i.e. 0% for ideal black;

- *a* presents the redness when the sign is positive, greenness when it is negative, i.e. grey when it equals zero;

- b presents the yelowness when the sign is positive, blueness when the sign is negative and grey when it equals zero.

The lightness increase (figure 5) after the first flotation in regard to the sheet lightness before the first flotation shows the efficiency of toner particle removal by flotation. Greater lightness difference is noticeable for cyan, carbon and magenta opposite to the yellow sheets which is in harmony with the image analysis results. After the second flotation the lightness is insignificantly increased because of the repeated particle removal. The lightness of froth sheets is less than the lightness of sheets after the first and the second flotation because of greater number of the left particles. It can be supposed that in the froth sheet, there is the greater share of the inorganic components which were not removed by flotation, which influenced the decrease of lightness.



*Figure 5. Colorimetric values (L, a, b) of laboratory sheets of the colour samples.* 

### CONCLUSION

The recycling efficiency of the Navigator paper printed with the colour laser printer XEROX PHASER 7700 has been shown by this investigation. The efficiency of the process has been increased by double stage flotation. The particles of cyan, magenta and carbon toner have been better removed in regard to the particles of the yellow toner which have been hard for identification with the image analysis method.

With the increase of flotation efficiency, the optical characteristics of the recycled papers, primarily the lighteness and brightness have been increased. Colorimetric values "a" and "b" are decreased, coming near the value of zero which results that the recycled papers made from cyan, magenta, yellow and black prints are in the area of grey regardless the toner colour.

### LITERATURE

1. Borchardt, J.K.; An Introduction to Deinking Chemistry, in Paper Recycling Challenge-Deinking& Bleaching, Vol. II Doshi & Associates Inc. Appelton, (1997) 18-29.

2. Vidotti, R.M., Johnson, D. A., Thompson, E. V.; Comparison, of Bench Scale and Pilot Plant Flotation of Photocopied Ofice Waste Paper, Pulping Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, GA, 643-649, 1992.

**3**. Nie, X., Miller, J.D., Yeboah, Y.D.; The Effect of Ink Types and Printing Processes on Flotation Deinking Efficiency of Wastepaper Recycling, Environ Engg and Policy, **1** (1998) 47-58.

4. Nie, X., Miller, J.D.; The Effect of Ink Types and Printing Process on Flotation Deinking, TAPPI Proceedings Recycling Symposium, 1997, 131-147.

5. Zollner, H., Schroeder, R.L.; Enzymatic Deinking of Non-impact Printed White Office Paper With  $\alpha$ -amylase, 1998, TAPPI Journal, 81 (3) 116-170, 1998.

6. Prasad D.Y.; Enzymatic Deinking of Laser and Xerographic Office Wastes, Appita 64 (1993) 289-292.

7. Counsell T. A. M., Allwood J. M.; Desktop Paper Recycling: A Survey of Novel Technologies that Might Recycle Office Paper Within the Office, Journal of Materials Processing Technology, 173 (2006) 111-123.

8. N. Pauler, Paper Optics, AB Lorentzen and Wettre, Sweden, 2001



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# STANJE NAPREZANJA U TVRDO LEMLJENOJ BAKARNOJ KONSTRUKCIJI

### STATE OF TENSION IN COPPER BRAZING CONSTRUCTION

Dr sci. Kazafer Bečić, docent MAŠINSKI FAKULTET Univerzitet u Tuzli Bosna i Hercegovina Mirsad Mujagić, dipl. maš. inž. ELEKTROREMONT Banovići Bosna i Hercegovina

Stručni članak / Professional paper

**Sažetak:** Na osnovi dobivenih rezultata mjerenja temperature u kritičnim točkama konstrukcije, izvršeno je softversko modeliranje ispitivanih uzoraka metodom konačnih elemenata. Kao rezultat ovakve analize dobiven je raspored vrijednosti temperatura, pomaka i naprezanja za svaki ispitivani elemenat pojedinačno u ravnima x, y i z. Ove vrijednosti su prikazane u grafičkom obliku na svakom modelu.

Ključne riječi: tvrdo lemljenje, kavez rotora, temperaturno polje, stanje naprezanja

**Abstract:** Software FEM modeling, in recognition of the acquired temperature measurements for critical points of construction, of the tested samples was conducted... As result this analysis is acquire temperature value dispose, stresses and deformation for tested single samples element in surface x, y and z. These values are also shown graphically for each model.

Key words: brazing, rotor cage, temperature field, strain condition

# 1. EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE TEMPERATURA PRI TVRDOM LEMLJENJU UZORAKA U ZONI UTJECAJA TOPLOTE

Mjerenje temperature pri tvrdom lemljenju uzoraka izvršeno je u "Elektroremont"-u d.d. Banovići. Lemljenje je izvršeno na pripremljenim uzorcima sa tri vrste motora, koji rade u različitim uslovima eksploatacije, sa po tri vrste srebrnog lema. Temperaturno polje pri procesu tvrdog lemljenja je nestacionarno [02], te je mjerenje temperature u obilježenim tačkama uzoraka otežano. Da bi se dobila približno tačna slika temperaturnog polja, za mjerenje temperature pri tvrdom lemljenju uzoraka kao temperaturni osnov uzeta je tačka topljenja dodatnog materijala. Zbog dobre toplotne provodljivosti bakra, na svim uzorcima mjerenje temperature izvršeno je za svaku mjernu tačku na novom štapu, te su dobiveni rezultati uporedivi [03]. Bezkontaktni termometar za mjerenje temperature pri tvrdom lemljenju prikazan je na *slici 01*.



Slika 01. – Mjerenje temperature pri tvrdom lemljenju štapa i kratkospojnog prstena bezkontaktnim termometrom tipa Raynger MX2.

# 1.1. Rezultati mjerenja temperatura pri tvrdom lemljenju uzoraka visokonaponskog asinhronog motora 500 kW

Rezultati mjerenja temperatura pri tvrdom lemljenju uzoraka (*slika 02.*) za tri različite vrste dodatnog materijala – srebrnog lema, dati su u *tabelama 01., 02. i 03.*, a uporedne vrijednosti izmjerenih temperatura na četiri štapa prikazane su na *dijagramima 01., 02. i 03.* 



Slika 02. – Uzorci visokonaponskog asinhronog motora 500 kW, Cementara Kakanj:
a) uzorak prstena, b) uzorak štapa,c) pripremljeni uzorci za tvrdo lemljenje,
d) zalemljeni uzorak.

Tabela 01. - Temperature pri tvrdom lemljenju uzoraka 500 kW srebrnim lemom 4404.

	500 kW – Cementara Kakanj – Uzorak I - Srebrni lem 4404												
Štap		Izm	mperat	peratura u štapu [K]									
~P	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
А	1011	972	946	911	839	801	771	746	722	673			
В	1025	1001	980	961	913	861	803	758	723	706			
С	1038	1005	985	972	923	863	809	771	745	739			
D	1036	1001	973	953	923	861	807	756	742	725			



**Dijagram 01.** – Uporedni dijagram temperatura pri tvrdom lemljenju uzoraka 500 kW srebrnim lemom 4404.

	500 kW – Cementara Kakanj – Uzorak II - Srebrni lem 4003											
Štan	Izmjerene vrijednosti temperatura u štapu [K]											
Stup	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
А	911	875	859	823	775	763	744	723	701	643		
В	898	878	855	829	780	761	743	728	691	623		
C	908	872	851	822	772	762	743	716	673	603		
D	913	883	863	833	753	733	708	698	683	675		

*Tabela 02. - Temperature pri tvrdom lemljenju uzoraka 500 kW srebrnim lemom 4003.* 



**Dijagram 02.** – Uporedni dijagram temperatura pri tvrdom lemljenju uzoraka 500 kW srebrnim lemom 4003.

Tabela 03 - Temperature pri tvrdom lemljenju uzoraka 500 kW srebrnim lemom 3003.

	500 kW – Cementara Kakanj – Uzorak III - Srebrni lem 3003											
Štan Izmjerene vrijednosti temperatura u štapu [K]												
Sup	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
А	957	933	914	863	839	794	763	745	723	696		
В	963	945	910	839	803	772	742	713	685	665		
C	953	943	908	833	801	763	738	713	693	673		
D	988	953	921	866	843	808	773	756	728	693		



# **Dijagram 03.** – Uporedni dijagram temperatura pri tvrdom lemljenju uzoraka 500 kW srebrnim lemom 3003.

# 2. ODREĐIVANJE STANJA NAPREZANJA NA SPOJU ŠTAPA I KRATKOSPOJNOG PRSTENA PRIMJENOM SOFTVERSKE PODRŠKE

Jednačine za analizu provođenja toplote su primjenljive [01] u oblasti riješavanja problema kao što je: torzija, električna konduktivnost, analiza elektrostatičkih polja, curenja materijala itd. Programi konačnih elemenata za analizu termičkih efekata (ADINA-T- Report ARD 00-8) mogu biti upotrijebljeni za generiranje temperature za naponsko-deformacisku analizu (sa programom ADINA- Report ARD 00-7) [04]. Ovdje je razmatrana klasa problema u kojem termalni efekti imaju utjecaj na konstrukciona rješenja ali ne i obrnuto. Riješenje potpuno uparenih termomehaničkih problema može biti ostvarena sa modelom ADINA–TMC (TMC - termomehanička povezanost).U ovu klasu spadaju rješenja termičkih problema koji mogu imati utjecaj na konstrukciona riješenja (naprezanje-deformacija) i gdje rješenja naprezanje-deformacijske analize imaju efekte na termička rješenja [05]. Termomehanički problemi

- Interno generisanje toplote zajedno sa plastičnim deformacijama materijala,
- Prenos toplote kontaktnih tijela (*slika 03*.),
- Površinsko generisanje toplote nastale trenjem kontaktnih površina.



Slika 03. – Prenos toplote kontaktnih tijela [05].

Plastične deformacije sa internim generisanjem toplote po jedinici zapremine  $Q_M$  se izračunavaju (samo za 2D ili 3D elemente) jednačinom:

$$Q_{M} = \omega \overline{\tau} \cdot \overline{D}^{p} \tag{2.1.}$$

U relaciji su:

- $\overline{\tau}$  tenzor Košijevih naprezanja (interne sile tijela po jedinici zapremine)
- $\bar{\boldsymbol{D}}^{p}$  tenzor brzina plastičnih deformacija

 $\omega$  - je parametar  $0 \le \omega \le 1$ 

Prenos topline između kontaktnih tijela je prema ranije navedenoj jednačini:

$$q^{S} = h(\theta_{e} - \theta^{S}) \quad [W]$$
(2.2.)

a toplota koja ulazi u kontaktno tijelo I je:

$$q_c^I = \hat{h}(\theta^J - \theta^I) \quad [W]$$
(2.3.)

U relaciji su:

 $\hat{h}$  - koeficijent prenosa topline kontakta  $[W/(m^2K)]$ 

 $\theta^{J}$  i  $\theta^{I}$  - temperature kontaktnih površina tijela [K]

Ako je h vrlo veliko tada jednačina ima oblik  $\theta^{J} = \theta^{I}$ .

Generisanje toplote, usljed trenja po jedinici vremena, u kontaktu čvora G se izračunava primjenom jednačine:

$$q_G^{IJ} = F_t \cdot U^{(k)} [W]$$
(2.4.)

U relaciji su:

 $F_t$  - sila trenja na kontaktu [N]

 $U^{\&}$ - relativna brzina tijela u tački kontakta [*m/s*]

# 3. GRAFIČKI PRIKAZI STANJA NAPREZANJA NA MODELU VISOKONAPONSKOG ASINHRONOG MOTORA SNAGE 500 kW

Unoseći dobivene podatke prilagođene softverskom paketu ADINA dobit će se veličine naprezanja za pojedine modele čiji su rezultati prikazani na *slici 04*.





Slika 04. - Grafički prikazi rezultata dobivenih softverskim paketom ADINA na modelu uzoraka motora snage 500 kW, tvrdo lemljenim dodatnim materijalom oznake 4404. Tabela 04. – Tabelarni prikaz maksimalnih naprezanja u zalemljenom spoju.

Snaga motora	Čvrstoća osnovnog materijala	Čvrstoća dodatnog materijala	Oznaka lema ISO9001	Rava n napre zanja	Max naprezanje	Max pomijeranje u z ravni	Max sila istezanja
[KW]	[Pa]	[Pa]			IU [Pa]	[mm]	[N]
		460x10 <sup>6</sup>	4404	xx xy xz yy yz zz	99,29 87,23 37,15 171,00 110,00 121,60	0,01283	39.100
500	400x10 <sup>6</sup>	470x10 <sup>6</sup>	4003	xx xy xz yy yz zz	81 33 72,92 31,20 143,40 92,16 103,70	0,01078	49.500
		400x10 <sup>6</sup>	3003	XX XV XZ VV VZ ZZ	91.81 81.27 34.67 159.50 102.60 114,10	0,01197	26.300

# 4. ZAKLJUČAK

Na osnovu provedene analize rezultata istraživanja utvrđeno je da u eksploataciji visokonaponskog asinhronog kaveznog motora je termički najugroženiji rotor motora, odnosno kavez rotora. Povećana termička naprezanja su posljedica činjenice da se pretvorba električne energije u mehaničku upravo vrši u rotoru motora. Ovo je posebno izraženo kod

preopterećenih motora i motora koji imaju teško pokretanje, tj, kod pokretanja radnih mehanizama velikih zamašnih masa.

Oblik spoja štapa namota rotora znatno utiče na veličinu i pravac djelovanja naprezanja. Kod motora snage 500 kW veza štapa i kratkospojnog prstena je u obliku "U" spoja. Maksimalno naprezanje je u xx ravni za sve korištene vrste lemova. Najveće naprezanje je kod spoja zalemljenog srebrom, kvalitete 4404, zbog njegove visoke tačke topljenja.

Iz *tabele 04*. je vidljivo da su izračunata naprezanja u svim ravnima manja od dozvoljenih naprezanja osnovnog i dodatnog materijala

Poređenjem maksimalnih vrijednosti naprezanja u svih šest ravni tenzora za različite vrste srebrnog lema ispitivanih uzoraka, dolazi se do zaključaka da uzorci tvrdo lemljeni sa srebrnim lemom kvaliteta 4003 imaju najmanje naprezanje u svih šest ravni.

### **5. LITERATURA**

- [01] Serejanović, J.; *Metode konačnih elemenata u analizi brodskih konstrukcija*, Fakultet Strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1986.
- [02] Kralj, S., Andrić, Š.; *Osnove zavarivačkih i srodnih postupaka*, Fakultet Strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1992.
- [03] Bečić, K.; *Utjecaj reparature namota rotora na čvrstoću konstrukcije kod visokonaponskih asinhronih motora,* Doktorska disertacija, Mašinski fakultet, Univerzitet u Tuzli, 2005.
- [04] Report ARD, *ADINA Theory and Modeling Guide Volume II*, Adina R & D inc, Watertown, 2000.
- [05] Report ARD, ADINA User Interface Primer, Adina R & D inc, Watertown, 2001.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# PRIMJENA ČELIKA MARAGING ZA IZRADU KALUPA

# THE USE OF MARAGING STEELS FOR THE MANUFACTURE OF MOULDS

**Franjo Cajner, Darko Landek, Hrvoje Cajner, Sanja Šolić** Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb E-mail: <u>franjo.cajner@fsb.hr</u>

**Sažetak:** Zbog niza dobrih svojstava čelici MARAGING danas se uspješno upotrebljavaju za izradu raznih kalupa. U radu su predstavljene opće karakteristike te je dan pregled postojećih čelika MARAGING. Budući da je osnovni prigovor tim čelicima razmjerno niska opća otpornost na trošenje, diskutirana je mogućnost i predstavljeni su vlastiti rezultati primjene postupaka modificiranja i prevlačenja površine a u svrhu povišenja otpornosti na trošenje.

Ključne riječi: čelici MARAGING, kalupi, ukovnji, inženjerstvo površina

**Abstract:** Due to their favourable properties, MARAGING steels are successfully used for the manufacture of various moulds. The paper presents an overview of existing MARAGING steels and gives their general properties. Since the main drawback of these steels is their relatively low wear resistance, the feasibility of surface modification and coating in order to increase wear resistance is discussed. Also, the results of the applied modification and coating processes are presented with special focus on the increase in wear resistance.

Key words: MARAGING steels, moulds, dies, surface engineering

### 1. UVOD

Niskougljični i visokolegirani čelici MARAGING dio su legirnog sustava Fe-Ni-Co, s dodatkom legirajućih elemenata Mo, Ti, Al. Za primjenu u korozijski agresivnom okolišu dodaje im se i Cr, pa nastaju legirni sustavi Fe-Ni-Cr ili Fe-Ni-Co-Cr [1, 2]. Ovi čelici razvijeni su početkom 60-tih godina prošlog stoljeća kao visokočvrsti konstrukcijski materijali za potrebe zrakoplovne i svemirske tehnike (npr.: pogonska osovina elise, okvir pilotskog sjedala, spremnik za tekuće gorivo, oklopi itd.). U alatnoj primjeni MARAGING čelika dolazi do izražaja niz njihovih prednosti u odnosu na ostale alatne materijale [1-4]:

- visoka žilavost i visoka pukotinska žilavost uz vrlo visoku čvrstoću
- visoka otpornost na toplinski umor
- nizak sadržaj ugljika (< 0,03%C) ne zahtijeva zaštitu pri toplinskoj obradi (rastvornom žarenju i precipitacijskom očvrsnuću - starenju), tj. nema opasnosti od razugljičenja i oksidacije površine
- prokaljivost se i u najvećim dimenzijama postiže sporim hlađenjem s temperature rastvornog žarenja zbog čega je bitno smanjen rizik pojave deformacija i pukotina izazvanih temperaturnim razlikama po presjeku alata
- dobra zavarljivost
- dobra obradljivost elektroerozijom
- obradljivost odvajanjem čestica i/ili deformiranjem u hladnom stanju nakon gašenja omogućuje izradu alata na završne mjere prije završne toplinske obrade (starenja)
- pri rastvornom žarenju i hlađenju može se očekivati skraćenje do oko 0,1 %, a pri završnoj toplinskoj obradi (starenju) praktički ne dolazi do bitnih deformacija.

Glavni nedostatak MARAGING čelika u odnosu na ostale visokolegirane alatne čelike jest u njihovoj nižoj postizivoj radnoj tvrdoći (50 do najviše 57 HRC) pa time i niskoj otpornosti na trošenje. Zbog niže tvrdoće MARAGING čelici nisu prikladni za rezne alate već za izradu kalupa (za tlačni lijev, za preradu polimera), ukovnja i alata za oblikovanje [2, 3]. Relativno visoka cijena MARAGING čelika (skuplji su oko 3 do 5 puta od klasično proizvedenih visokolegiranih alatnih čelika) u suvremenoj alatničarskoj industriji danas se više ne može smatrati značajnijim nedostatkom obzirom na slične cijene alatnih čelika proizvedenih metalurgijom praha.

Za povišenje otpornosti na trošenje u stručnoj se literaturi uobičajeno preporučuje primjena samo nitriranja i/ili nitrokarburiranja [4-6]. Međutim logično se nameće ideja istraživanja primjene i ostalih toplinsko kemijskih postupaka (cementiranja, boriranja) kao i postupaka prevlačenja.

U ovome radu će se ukratko opisati toplinska obrada čelika MARAGING njihova svojstva i primjena u izradi alata. Prikazati će se vlastiti rezultati ispitivanja prikladnosti toplinsko kemijskih obrada (nitriranja, nitrokarburiranja, cementiranja i boriranja) i postupaka prevlačenja površine u cilju povišenja otpornosti na trošenje [7-11].

### 2. OČVRSNUĆE, TOPLINSKA OBRADA, KLASIFIKACIJA I SVOJSTVA MARAGING ČELIKA

Dijagrami stanja Fe-Ni i ovisnosti tvrdoće u rastvorno žarenom stanju o %Ni u čeliku (slika 1) mogu poslužiti za shvaćanje mehanizma očvršćivanja MARAGING čelika. Iz slike 1a. proizlazi da će se legura s oko 18 % Ni nalaziti u monofaznom austenitnom području iznad temperature 650 °C (uobičajeno je temperatura austenitizacije-homogenizacije oko 820 °C). Uz navedeni %Ni legura daje najveću tvrdoću nakon hlađenja (slika 1.b). Ohlađivanjem

ovako žarenog MARAGING čelika (dovoljno je i sporo hlađenje na zraku) na temperaturi oko 250 °C počinje stvaranje niskougljičnog nikl-martenzita koji je prezasićena otopina Co, Mo, Ti i Al u legirnom sustavu Fe-Ni-(Co). Pretvorba austenita u nikl-martenzit završava na temperaturi oko 200 °C pa bi takva struktura trebala biti bez zaostalog austenita. Nikl-martenzit izvrsno je obradljiv odvajanjem čestica i deformiranjem, a zbog niskog sadržaja ugljika može se zavarivati.



Slika 1. a) Realni dijagram stanja Fe-Ni [12] b) Ovisnost tvrdoće gašenja Fe-Ni legura o %Ni (uz dodatke Co, Mo, Ti, Al) [13]

Rastvorno žarenje MARAGING čelika provodi se u čeličani, dok proizvođač strojnog dijela ili alata, nakon potrebnih obrada "na točne mjere", provodi samo završnu toplinsku obradu (starenje). Starenje se uobičajeno provodi u pećima bez zaštitne atmosfere na razmjerno niskim temperaturama (oko 500 °C) i sporim hlađenjem pri čemu praktički ne dolazi do deformacija. Tijekom starenja dolazi do izlučivanja mnoštva fino dispergiranih precipitata intermetalnih spojeva (npr.:Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>Ti, Fe<sub>2</sub>Mo, FeCr, Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>) u bezugljičnom nikl martenzitu. Time se čeliku povisi tvrdoća s 280 do 380 HV na oko 500 do 650 HV uz razmjerno dobru deformabilnost i vlačnu čvrstoću (do 4200 N/mm<sup>2</sup>)[1-5]. Slika 2 prikazuje shematski tijek toplinske obrade čelika MARAGING.



Slika 2. Shematski prikaz postupka toplinske obrade MARAGING čelika [3]

Vrijednosti mehaničkih svojstava ( $R_m$ ,  $R_{p0,2}$  i  $A_5$ ) ovisnih o udjelima legirnih elemenata nakon ispravno provedene toplinske obrade orjentacijski se mogu izračunati prema sljedećim izrazima [13]:

$$R_{\rm m} (\rm N/mm^2) = 775 + 37,5 (\%Co) + 158,5 (\%Mo) + 322,5 (\%Ti)$$
(1)

$$R_{p0,2} (N/mm^2) = 262 + 61 (\%Co) + 155 (\%Mo) + 600 (\%Ti)$$
(2)

$$A_5(\%) = 36 - 2,4(\%Co) - 0,6(\%Mo) - 5,2(\%Ti)$$
 (3)

Iz njih je vidljivo da titan najznačajnije pridonosi očvrsnuću MARAGING čelika, ali istovremeno i najviše snižava duktilnost pa se stoga njegov sadržaj ograničava na najviše 2 %.

U tablici I. navedeno je nekoliko alatnih čelika MARAGING podijeljenih u tri skupine [3]:

- a) čelici za rad do temperature 425 °C:
   X 3 NiCoMo 18 8 5, X 3 NiCoMo 18 9 5, X 2 NiCoMoTi 18 12 4
- b) čelik za rad do temperature 600 °C:
  - X 2 NiCoMo 12 8 8
- c) čelici povišene korozijske postojanosti:
   X 1 CrNiCoMo 9 10 3, X 1 CrNiCoMo 13 8 5, X 2 CrNiCoMo 12 8 5

MARAGING čelici za rad do temperature 425 °C imaju razmjerno nisku otpornost na povišene temperature jer već pri temperaturi 500 °C dolazi do ponovnog stvaranja austenita [14] što snižava radnu tvrdoću i čvrstoću alata. Stoga se ovi čelici primjenjuju za alate za rad u hladnom stanju i pri nižim radnim temperaturama, npr. [3]:

- kalupi za preradu polimera
- kalupi za tlačni lijev silumina
- kalupi za tlačni lijev legura cinka
- žigovi za ekstrudiranje olovnih plaštova kablova
- alati za tlačno istiskivanje Al legura
- matrice i žigovi za hladno kovanje tijela i glava vijaka.

		Topli	Toplinska				MEHA	NIČK/	A SVOJ	STVA					
			obra	dba		homo;	geniziı	ano		ostareno					
Red. br.	Oznaka čelika	Sastav ostalo	Temperatura homogenizacije* °C	Starenje: temperatura °C/ vrijeme	R <sub>m</sub> N/mm <sup>2</sup>	R <sub>p0,2</sub> N/mm 2	HV max	A % min.	KV pri 20 ℃ J min.	R <sub>m</sub> N/mm <sup>2</sup>	R <sub>p0,2</sub> N/mm 2	HV max	A % min.	KV pri 20 ℃ J min. 20	Primjena
1.	X3NiCoMo 1885	0,2 Al, 0,4 Ti, <0,003 B, <0,02 Zr	820	480/3	1130	830	350	15	60	1920	1720	500	8	20	ĉ
2.	X3NiCoMo 1895	0,2 Al, 0,65 Ti, + B, + Zr	820	480/3	1130	830	350	15		1960	1910	570	7	30	θ. <sub>k</sub> < 425
3.	X2NiCoMoTi 18 12 4	<0,2 Al, 1,8 Ti	820	500/6	1130	830	350	15		2350	2260	590	6	10	
4.	X2NiCoMoTi 1288	0,05 Al, 0,5 Ti	900	550/2						1980	1800	560			ക_≺ മേറ
5.	X1CrNiCoMo 9 10 3	2 Mo, 0,8 Ti	835	480/6						1500	1400		12	60	
б.	X1CrNiCoMo 1385	2 Mo, 0,8 Ti	820	480/6						1700	1500		11	50	višena ozijsk: ojanos
7.	X2CrNiCoMo 1285	2 Mo, 1,1 Ti + B, + Zr	880	480/6	1000	700				1870	1650		10	40	Por kon post

### Tablica I. Alatni MARAGING čelici [3]

MARAGING čelik za rad do temperature 600 °C (X 2 NiCoMo 12 8 8) ima sniženi udjel Ni u odnosu na čelike s 18 % Ni, pa ga treba rastvorno žariti na višim temperaturama (oko 900 °C) (slika 1.a) i stariti pri temperaturama oko 625 °C. Povišeni sadržaj Mo (s 5 na 8 %) također povoljno utječe na povišenje tvrdoće pri starenju dodatnim izlučivanjem pecipitata Ni<sub>3</sub>Mo. Zbog povišene otpornosti na temperature do 600 °C i dobre otpornosti na toplinski umor ovaj se čelik može preporučiti za dijelove kalupa za tlačni lijev aluminijskih legura [3].

**MARAGING čelici povišene korozijske postojanosti** imaju nešto niži sadržaj Ni (8 do 10 %) i Co (3 do 5%) i sadrže između 9 do 13 % Cr (nositelj korozijske postojanosti). Dodavanje Cr snizilo je čvrstoću (na oko 1600 N/mm<sup>2</sup>), granicu razvlačenja (na oko 1500 N/mm<sup>2</sup>) i tvrdoću, a također je izazvalo i sniženje temperatura početka (M<sub>s</sub>) i završetka (M<sub>f</sub>) stvaranja nikl-martenzita. Stoga kod ovih čelika postoji mogućnost pojave zaostalog austenita nakon gašenja i eventualna potreba za dubokim hlađenjem. MARAGING čelici visokolegirani kromom mogu se preporučiti za izradu dijelova kalupa za preradu korozijski agresivnih polimera.

### 3. VLASTITA ISPITIVANJA POVIŠENJA OTPORNOSTI NA TROŠENJE MARAGING ČELIKA

Niska otpornost na trošenje MARAGING čelika jedan je od jačih prigovora njihovoj primjenjivosti za kalupe i ukovnje. Uobičajeno se preporuča nitriranje MARAGING čelika [1-7]. U nastavku će biti predstavljeni vlastiti rezultati istraživanja mogućnosti primjene boriranja, cementiranja te naknadnog prevlačenja površina TiN [10-11].

### **3.1.** Opis provedenih ispitivanja

Ispitivanjem je obuhvaćen čelik MARAGING 14-10-5 (MARLOK C1650 [15]) čiji kemijski sastav prikazuje tablica II. Tablica III prikazuje provedene toplinske obrade: nitrokarburiranje, nitriranje, pougljičavanje i boriranje s uobičajenim sredstvima i parametrima obrade.

	%														
С	Si	Mn	Р	S	Cr	Mo	Ni	V	Al	Cu	Ti	Nb	Ν	В	Co
0,01	0,88	0,087	0,003	0,002	0,11	4,81	13,60	0,024	0,14	0,08	0,17	0,10	0,013	0,002	9,50

Tablica III. Toplinska obrada pokusnih uzoraka od čelika MARAGING 14 10 5

Parametri toplinske obrade									
tvorno eno pri 2/1h/zrak	Stareno pri 500 °C/4h								
	Nitrokarburirano postupkom TENIFER pri 580 °C/4h								
	Ionski nitrirano pri 500 °C/72h								
Ras zare ) °C	Ionski nitrirano pri 500 °C/20h								
Н 200820	Ionski nitrirano pri 500 °C/20h + prevlačeno PVD postupkom pri 450 °C/70 min.								
	Pougljičeno u granulatu Degussa KG 6 pri 900 °C/4h + stareno pri 500 °C/4h								
	Borirano u prašku EKABOR 2 pri 900 °C/4h + stareno pri 500 °C/4h								

Utjecaj toplinsko kemijskih obrada na svojstva čelika MARAGING 14 10 5 procjenjivan je dobivenom mikrostrukturom, ispitivanjem rasporeda tvrdoće po poprečnom presjeku i tribološkim ispitivanjima (trošenje: abrazijom, erozijom i adhezijom). Slike 3 do 8 prikazuju rezultate mikrostrukturnih ispitivanja i ispitivanja tvrdoće. Ispitivanje otpornosti na trošenje abrazijom provedeno je na uređaju suhi pijesak-gumeni kotač (kvarcni pijesak Ottawa 50/70) uz silu pritiskanja od 45 N, a slika 9. prikazuje dobivene rezultate. Istim pijeskom provedena su i ispitivanje trošenja erozijom uz kut sudaranja pijeska s ispitnim uzorkom od 90°, a rezultate prikazuje slika 10. Trošenje adhezijom provedeno je s tarnim prstenom od zakaljenog čelika uz silu pritiskanja od 100 N pri čemu su određivane vrijednosti faktora trenja (slika 11). Detalji o provedenim ispitivanjima opisani su u radovima [10-11].

### 3.2. Rezultati i analiza rezultata

### Utjecaj pougljičavanja na svojstva čelika MARAGING

Pougljičavanjem čelika MARAGING 14 10 5 postignute su značajne dubine pougljičenja (ukupna dubina oko 0,8 mm). U rubnoj se zoni nakon hlađenja s temperature pougljičenja (rastvornog žarenja) postiže visokougljični martenzit (uz vjerojatnu prisutnost zaostalog austenita) povišene tvrdoće. Dok se naknadnim starenjem povisila tvrdoća jezgre, tvrdoća ruba se snizila. Iako je ukupno povišenje tvrdoće ruba svega za 80 HV postiže se viša

otpornost na trošenje abrazijom (slika 5) i niži faktor trenja [10, 11]. Unatoč postignutom poboljšanju u otpornosti na trošenje abrazijom i adhezijom, treba upozoriti na moguće negativne posljedice, a koje proizlaze iz sljedećih činjenica:

- Realno je za pretpostaviti da će tijekom hlađenja s temperature pougljičavanja nastanak ugljičnog martenzita izazvati dodatne deformacije.
- Zbog povišene tvrdoće rubnog sloja (oko 700 HV) nije moguće čelik obraditi klasičnom obradom odvajanjem čestica. Time se gubi jedna od značajnih prednosti ovih čelika tzv. "bezdeformacijska" toplinska obrada.



Slika 3. Raspored tvrdoće u rubnom sloju pougljičenih ispitnih uzoraka od čelika MARAGING 14-10-5

### Utjecaj boriranja na svojstva čelika MARAGING

Boriranjem čelika MARAGING 14 10 5 uobičajenim sredstvima i parametrima dobiveni su boridni slojevi zadovoljavajuće debljine (oko 50  $\mu$ m) i visoke tvrdoće (znatno iznad 1000 HV0,5) (slika 4). Takav sloj pokazao je visoku otpornost na trošenje erozijom i višu otpornost na trošenje abrazijom čak i od vrlo otpornog ledeburitnog čelika za hladni rad (slike 5 i 6), što je u skladu s [10, 11]. Unatoč tome, treba uočiti i probleme u primjeni boriranja ovih čelika: zbog pojave mekog jarka ispod boridnog sloja, prisutnosti poprečnih pukotina u sloju te opasnosti od nedozvoljenih promjena dimenzija. Zbog visoke tvrdoće nakon boriranje (prije starenja) nije moguće izvesti korekciju dimenzija pa se gubi važno svojstvo "bezdeformacijske toplinske obrade".



Slika 4. Mikrostruktura i raspored tvrdoće u rubnom sloju boriranih ispitnih uzoraka čelika MARAGING 14-10-5 [11]



Slika 5. Gubitak mase pri abrazijskom trošenju na ispitnim uzorcima od čelika MARAGING 14-10-5 s i bez modificiranja površine u usporedbi s trošenjem uzoraka od visokolegiranog alatnog čelika X155CrVMo12 1 [10, 11]



Slika 6. Gubitak mase pri erozijskom trošenju na ispitnim uzorcima od čelika MARAGING 14-10-5 s i bez modificiranja površine [11]

### Utjecaj nitriranja (nitrokarburiranja) na svojstva čelika MARAGING

Čelik MARAGING 14 10 5 dade se uspješno nitrokarburirati postupkom TENIFER, nitrirati postupkom u plazmi, kao i prevući slojem TiN na nitriranu podlogu (slike 7 i 8). Nitrokarburiranjem postupkom TENIFER dobiva se zona spojeva, a ovisno o primjenjenim parametrima ionskog nitriranja moguće je prema želji dobiti zonu spojeva (ili ne). U svim slučajevima postignuta je i difuzijska zona manjih dubina od onih kod uobičajenih čelika.



Slika 7. Mikrostruktura i raspored tvrdoće u rubnom sloju ispitnih uzoraka od čelika MARAGING 14-10-5 nitriranih u plazmi i nitrokarburiranih u solnoj kupki TENIFER [11]

Izrazito loše ponašanje nitrokarburiranog čelika pri erozijskom (slika 6) kao i pri abrazijskom trošenju posljedica je utjecaja visoke temperature nitrokarburiranja (580 °C) što je dovelo do prestarijevanja jezgre (sniženje tvrdoće podloge i ukupne tvrdoće sloja) [10, 11]. Nešto bolje rezultate u tom pogledu pokazuju ionski nitrirani uzorci. Unatoč postignutom nižem faktoru trenja nitrokarburiranjem (slika 9) u odnosu na nitriranje u plazmi, ovaj se postupak ipak ne preporuča za primijenjeni čelik zbog previsoke temperature nitrokarburiranja (starenja).

Posebno treba istaknuti nitrirani uzorak prevučen 1,8 µm debelom prevlakom TiN (postupkom PVD) koji je dao visoku otpornost na trošenje erozijom i iznimno niski faktor trenja (visoka otpornost na trošenje adhezijom).



Slika 8. Mikrostruktura i raspored tvrdoće u rubnom sloju uzoraka od čelika MARAGING 14-10-5 nitriranih u plazmi i prevučenih slojem TiN postupkom PVD [11]



Slika 9. Faktor trenja određen pri ispitivanjima adhezijskog trošenja ispitnih uzoraka od čelika MARAGING 14-10-5 s i bez modificiranja površine [11]

### 4. ZAKLJUČAK

Povoljna mehanička i tehnološka svojstva i praktički "bezdeformacijska toplinska obrada" omogućuju uspješnu primjenu alatnih čelika MARAGING u izradi kalupa za preradu polimera i polimernih kompozita, kalupa za tlačni lijev, ukovnja, žigova i matrica i sl. nerezajućih alata. Osim osnovne skupine alatnih MARAGING čelika s 18 % Ni razvijene su i dvije posebne skupine: za povišene radne temperature do 600 °C i za alate izložene koroziji.

U cilju povećanja uobičajeno slabe otpornosti na trošenje MARAGING čelika ispitivanja su potvrdila da se ovi čelici mogu toplinsko kemijski obraditi: nitriranjem, nitrokarburiranjem, boriranjem i pougljičavanjem (cementiranjem).

Unatoč tome što se je pougljičavanjam (cementiranja) postiglo povišenje otpornosti na abraziju, zbog opasnosti nedozvoljenih promjena dimenzija i oblika (slično kao u slučaju boriranja) i znatno otežane obrade odvajanjem čestica prije starenja (i time gubitka značajne prednosti) ovaj se postupak ne može preporučiti za modificiranje površina ovih čelika.

Postupkom boriranja značajno se povećavaju otpornost na trošenje abrazijom i erozijom, ali prisutne poprečne pukotine u boridnom sloju, promjena dimenzija i gubitak "bezdeformacijske toplinske obrade" za sada ovaj postupak takođe čine neprikladnim u izradi alata.

Nitrokarburiranje postupkom TENIFER čini se također neprikladnim (za uobičajene MARAGING čelike) zbog visoke temperature nitriranja (580 °C). Nitriranje u plazmi ioniziranih plinova najprikladniji je postupak u obradi čelika MARAGING jer temperatura nitriranja može biti po želji niža (ili jednaka) optimalnoj temperaturi starenja pa se tijekom nitriranja istovremeno može provesti i starenje. Iako nitriranjem u plazmi nisu postignuta značajna poboljšanja u pogledu otpornosti na trošenje abrazijom, erozijom ili adhezijom, treba očekivati da će se primjenom drugih parametara postupka omogućiti i takve karakteristike sloja koji će dati višu otpornost na trošenje. Osim toga nitriranjem se postižu i neka druga povoljna svojstva kao što su povišenje otpornosti na toplinski umor, povišenje korozijske postojanosti i povišenje otpornosti naljepljivanju rastaljene prerađivane smjese. To sve upućuje na opravdanu primjenu ovog postupka u izradi kalupa za preradu polimera i metala izrađenim od čelika MARAGING.

Dobivena znatna poboljšanja u otpornosti na eroziju i adheziju čelika MARAGING 14 10 5 koji je nakon nitriranja u plazmi bio prevučen slojem TiN upućuju na moguću primjenu ove kombinacije postupaka u izradi kalupa kod kojih se traži povećana otpornost na trošenje.

### **5. LITERATURA**

- 1. Novosel M., Krumes D.: "Željezni materijali II. dio Konstrukcijski čelici", Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, Hrvatska, 1995.
- 2. Novosel M., Cajner F., Krumes D.: "Alatni materijali", Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, Hrvatska, 1996.
- Cajner F., Krumes D.,: "MARAGING čelici novi alatni materijali", Zbornik radova savjetovanja "Suvremene tehnologije toplinske obradbe čelika", Zagreb 11. 06. 1998., 69-80
- 4. ... ASM Handbook, Part 4, ASM Interantional, Metals Park, Ohio, 1994
- 5. Heberling J. M.: "MARAGING steel: A dependable alloy", Heat Treating, September 1993., 22-24.

- 6. Decker, R. F.: "MARAGING steels: Getting better with age", Advanced Materials & Processes inc. Metal Progress 6/88, 45-50
- 7. Novosel M:, Cajner F.: "Termokemijska obradljivost MARAGING-čelika i primjena pri izradbi kalupa za polimere", Zbornik radova 13. dana Društva plastičara i gumaraca, Zagreb, 1995. 3-12.
- 8. Cajner F., Leskovšek V.: "Utjecaj termokemijske obrade MARAGING čelika na otpornost prema trošenju", Zbornik radova MATRIB'99, Trogir, Hrvatska, 1999., 15-22.
- Kladarić, I., Cajner F., Krumes D.: "Optimization of Parameters for Ageing of MARAGING Steel", Proceedings of the 8<sup>th</sup> Seminar of the International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering, Dubrovnik-Cavtat, 12-14. September 2001. 111-117.
- Cajner F.; Landek D. Kladarić I.: "Improvement of wear resistance of maraging steel by applying thermochemical processes", Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Conference on Material & Tribology 2002., Dublin, 2002
- 11. Cajner F., Landek, D. Šolić S., Cajner H.: "Effects of thermochemical treatments on properties of maraging steels", Surface Engineering, Vol. 22, No. 6, **2006**., 468-471
- 12. Johs F. W., Pumphrey W. I.: "Free energy and metastabile in the iron-nickel and ironmanganese systems, Journal Iron and steel institute, Vol. 163 (1949), 121-128
- 13. Goldštejn M. J., Gračev S. V., Veksler Y. G.: "Specijalnie stali", Metalurgija, Moskva, 1985
- 14. Novosel M:, Cajner F.: "Komparativna istraživanja ponašanja čelika 17-4 PH te čelika MARAGING 18 9 5 u primjeni za dijelove kalupa", Zbornik radova 5. jugoslovenskog simpozija o termičkoj obradi metala, Vrnjačka Banja, 1999. 46-56
- 15. ... MARLOK C 1650, MARLOK Bulletin No.1, Robert Zapp Werstofftechnik GmbH, 1996



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# SVOJSTVA I PRIMJENA SLOJEVITIH POLIMERNIH KOMPOZITA U ZRAKOPLOVSTVU

Danko Ćorić, Zdravko Schauperl, Daniel Filković

Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb, Hrvatska

Stručni članak / Professional paper

**Sažetak:** Kompozitni materijali danas zauzimaju sve značajnije mjesto u zrakoplovnoj industriji. Među nizom različitih vrsta svakako treba istaknuti slojevite kompozite ili laminate koji se učestalo primjenjuju u izradi brojnih elemenata zrakoplovnih konstrukcija.

U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja slojevitog kompozita epoksidne matrice ojačane staklenim odnosno ugljičnim vlaknima s ciljem izbora materijala za konstrukciju bespilotne letjelice "Marica". Prednost ovih laminata je čvrstoća i krutost uz istovremeno nisku gustoću iz čega proizlaze izrazito povoljna specifična svojstva (omjer čvrstoće i gustoće te modula elastičnosti i gustoće). Vrijednosti specifične čvrstoće i specifične krutosti određene su građom laminata, u prvom redu vrstom materijala ojačala, ali i plošnom masom tkanine i oblikom njenog tkanja kao i udjelom konstituenata u laminatnoj strukturi. Kompoziti ojačani staklenim tkaninama "twill" tkanja, vrlo ujednačenih mehaničkih svojstava, pokazali su se podesnim za izradu oplate letjelice dok su čvršći ugljični laminati ojačani tkaninom usmjerenog tkanja prikladniji za ramenjače koje moraju biti čvrste i krute, uz uvjet polaganja tkanja u smjeru najvećih naprezanja ramenjače.

**Ključne riječi:** polimerni kompozit, epoksidna smola, staklena vlakna, ugljična vlakna, bespilotna letjelica, specifična čvrstoća, specifična krutost

### 1. UVOD

Proizvođači neprekidno nastoje poboljšati performanse civilnih i vojnih zrakoplova poboljšavajući svojstva već postojećih materijala i razvijajući nove materijale. Polazeći od sve zahtjevnijih karakteristika zrakoplova u pogledu veličine, težine, brzine, nosivosti, sigurnosti i trajnosti postavljaju se brojni zahtjevi na konstrukcijski materijal. Općenito, materijal mora biti:

- 1. što manje mase odnosno male gustoće;
- 2. što više granice razvlačenja i čvrstoće;
- 3. što više krutosti tj. visokog modula elastičnosti;
- 4. što više otpornosti na umor, što više dinamičke izdržljivosti;
- 5. što više otpornosti na naglo širenje pukotina, što više lomne žilavosti;
- 6. što više otpornosti na koroziju (napetosnu i ljuštenje);
- 7. što više mehaničke otpornosti pri povišenim i visokim temperaturama otpornost na puzanje;
- 8. otporan na gorenje.

Na temelju postavljenih zahtijeva i traženih svojstava pristupa se izboru materijala. Izbor se provodi kroz proces optimiranja pri čemu je potrebno pronaći optimum poželjnih svojstava. Vrlo često materijali visoke čvrstoće imaju lošija neka druga svojstva pa se pri izboru materijala traži kompromisno ispunjenje više različitih zahtijeva.

Jedno od najvažnijih svojstava materijala zrakoplovnih konstrukcija svakako je njegova što manja masa što se postiže uporabom materijala niske gustoće. Na taj način smanjuje se težina zrakoplova uz istu nosivost ili se povećava nosivost za istu težinu. Kompozitni materijali su jedan od takvih materijala koji danas ima vrlo značajnu ulogu pri izradi konstrukcijskih elemenata zrakoplova. Kompoziti su osobito pogodni za primjenu u zrakoplovstvu zbog njihove niske gustoće te visoke čvrstoće i krutosti s obzirom na gustoću i odličnih fizikalnih svojstava.

Kompozitni materijali tipično sadrže relativno čvrsta, kruta vlakna u žilavoj smoli matrice. Drvo i kost su prirodni kompozitni materijali: drvo sadrži celulozna vlakna u matrici od lignina, a kost hidroksiapatitne čestice u kolagen matrici. Bolje poznati umjetni kompoziti, korišteni u zrakoplovnoj industriji i na brojnim drugim područjima, jesu staklenim i ugljičnim vlaknima ojačani polimeri koji sadrže staklena i ugljična vlakna kruta i čvrsta, ali krhka ugrađena u polimernu matricu, koja je duktilna i nije osobito niti kruta niti čvrsta. Tako se umjetnim spajanjem više materijala različitih svojstava dobiva kompozitni materijal takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe. Ovako dobiveni kompoziti odlikuju se brojnim prednostima (visoka čvrstoća, krutost, niska gustoća) uz istovremeno eliminiranje nedostataka karakterističnih za pojedine materijale komponenta.

Ugljičnim i staklenim vlaknima ojačani polimeri jesu primjer kompozita s vlaknima. Druga skupina kompozitnih materijala jesu oni ojačani česticama. Kompoziti metalne matrice, upravo razvijeni za potrebe zrakoplovne industrije jesu primjer kompozita ojačanih česticama koji sadrže obično nemetalne čestice u metalnoj matrici, npr. čestice silicij karbida u kombinaciji s aluminijskom legurom.

Zasigurno jedna od najvažnijih razlika između kompozita ojačanih vlaknima odnosno česticama, kao i između vlaknima ojačanih kompozita i konvencionalnih metalnih materijala direktno proizlazi iz njihove građe. Kompoziti s česticama i konvencionalni metalni materijali jesu općenito izotropni, tj. njihova su svojstva (čvrstoća, krutost i sl.) ujednačena u svim smjerovima, dok su kompoziti s vlaknima anizotropni, što znači da svojstva značajno variraju s obzirom na smjer vlakna. Ova anizotropnost se može prevladati slaganjem više slojeva različite orijentacije vlakana tvoreći laminat.

Laminati su, osim u vrlo specifičnim slučajevima, još uvijek anizotropni, ali je promjena svojstava manje izražena. Na temelju ovog pristupa razvijaju se laminati s tako orijentiranim slojevima da se postižu najbolja svojstva upravo u smjeru djelovanja opterećenja. Na taj način ostvaruje se ušteda na materijalu i prema tome na težini što je čimbenik od primarne važnosti u zrakoplovnoj industriji.

Druga je prednost kompozitnih materijala mogućnost njihovog oblikovanja u izradke relativno složenog oblika. Time se smanjuje ne samo broj potrebnih dijelova nekog većeg sklopa, već i potreba za pričvršćivanjem i spajanjem. Prednosti su dvostruke: elementi za pričvršćivanje i spajanje mogu predstavljati kritična mjesta kao što je slučaj sa vijcima i provrtima gdje može nastupiti koncentracija naprezanja i prema tome čine potencijalna mjesta inicijacije pukotine, a s druge strane uz manji broj spojeva skraćuje se i vrijeme potrebno za sastavljanje.

### 2. ANALIZA MATERIJALA

U radu je proveden izbor materijala za konstrukciju bespilotne letjelice "Marica". Projekt izgradnje bespilotnog zrakoplova pokrenut je početkom 2004. godine od strane studenata zrakoplovstva Fakulteta strojarstva i brodogradnje, članova Hrvatske udruge studenata zrakoplovstva. Letjelica je dimenzionirana s obzirom na maksimalnu poletnu težinu 30 kg. U proračunu je pretpostavljena težina prazne letjelice 20 kg, brzina krstarenja 100 km/h i maksimalna visina krstarenja 3000 metara /1/. Na slici 1 prikazan je model letjelice.



Slika 1. Oblik bespilotnog zrakoplova "Marica" /2/

Za izradu konstrukcijskih elemenata odabrani su kompozitni materijali zbog njihovih brojnih prednosti, posebice u malom nekomercijalnom zrakoplovstvu. Primjenom polimernih kompozita pokušali su se zadovoljiti zahtjevi za što manjom masom letjelice te još uvijek dovoljnom čvrstoćom i krutošću kako bi ostalo više prostora za gorivo i time se povećao letni domet. S druge strane tehnologija izrade omogućava dobivanje konstrukcijskih elemenata relativno složenog oblika uz manji broj pozicija i manje spojeva koji, kako se pokazalo, predstavljaju kritična mjesta konstrukcije.

Pri odabiru materijala prednost je dana slojevitim polimernim kompozitima ili laminatima. Laminat čini više slojeva tkanine međusobno čvrsto povezanih materijalom matrice. Uporabom tkanine kao ojačala pokušala se smanjiti anizotropnost mehaničkih svojstava vrlo česta kod polimernih materijala ojačanih usmjerenim vlaknima. Kako svojstva laminata u principu variraju s obzirom na smjer orijentacije vlakana u pojedinim slojevima višeslojnim slaganjem tkanine, uzimajući u obzir orijentaciju vlakana u pojedinim slojevima, dodatno se smanjuje anizotropnost materijala.

Osnovna svojstva tkanine, pa prema tome i područje primjene, definiraju vrsta vlakna, broj niti po centimetru i oblik tkanja. Tkanje je način na koji se dva niza niti međusobno prepliću pod pravim kutem. Odabiru materijala vlakna treba dati važnost ne samo zbog visoke čvrstoće i krutosti već i niske gustoće kako bi se ostvarila dobra svojstva temeljena na gustoći koja se nazivaju se specifičnim svojstvima materijala. Među njima treba istaknuti specifičnu čvrstoću (omjer čvrstoće/granice razvlačenja i gustoće) i specifičnu krutost (omjer modula elastičnosti i gustoće). Kao materijali za vlakna preferiraju se materijali visoke specifične krutosti i čvrstoće /3/. U tablici 1 navedena su svojstva ispitivanih staklenih i ugljičnih vlakana /4/, /5/.

Materijal	Gustoća kg/m <sup>3</sup>	Vlačna čvrstoća N/mm <sup>2</sup>	Specifična čvrstoća kN∙m/kg	Modul elastičnosti kN/mm <sup>2</sup>	Specifična krutost kN∙m/kg	
Ugljik	1780	4300	2416	233	130899	
E-staklo	2600	3400	1308	72,0	27692	

Tablica 1. Karakteristike staklenih i ugljičnih vlakana

Staklena vlakna, najčešće korišteni materijal za ojačanje polimernih kompozita, odabrana su zbog niže cijene, te istovremeno vrlo dobrih mehaničkih, toplinskih i kemijskih svojstva. Međutim, kako je krutost staklenih laminata relativno mala, visoko krute konstrukcije zahtijevaju deblje stjenke čime se djelomično anuliraju prednosti dobivene malom težinom pa su ovi laminati prvenstveno namijenjeni za dijelove manje krutosti. Oznaka "E" staklenog vlakna potječe od "elektro" jer se ovo staklo prvobitno koristilo u elektro industriji.

Oblik tkanja korištene staklene tkanine prikazan je na slici 2. Radi se o tkanini tzv. keper-veza (eng. twill).



Za "twill" tkanje karakteristično je da ono dolazi u brojnim varijantama. Zajedničko obilježje su paralelne dijagonalne linije ("twill" linije) formirane razmještajem točaka preplitanja. Ove dijagonalne linije moraju biti pravilno raspoređene tako da jednoliko mijenjaju svoj smjer.

"Twill" tkanje je općenito vrlo deformabilno i time podesno za izradu konstrukcijskih elemenata složenijeg oblika. Ispitivane staklene tkanine "twill" tkanja impregnirane su specijalnim vezivnim sredstvima kako bi se poboljšala adhezija između vlakana i polimerne smole. U radu su korištene tkanine završne obrade poznate su kao "silan" (proizvođač: R&G, Njemačka; Keltex, Hrvatska) odnosno "I 550" od firme R&G. Plošna masa ovih tkanina iznosila je 163 g/m<sup>2</sup>.

U odnosu na staklena vlakna ugljična posjeduju višu čvrstoću i značajno veću krutost što im uz nižu gustoću osigurava višu specifičnu čvrstoću i posebice specifičnu krutost. Kako su vrijednosti čvrstoće ovih vlakana veće nego kod metala i drugih vlaknima ojačanih kompozita prikladna su za izradu dijelova zrakoplovnih konstrukcija koji istovremeno moraju biti čvrsti, lagani i kruti. Pod djelovanjem opterećenja ugljična se vlakna samo elastično deformiraju te su otporna na umor materijala i dobro prigušuju vibracije. Zbog niskog koeficijenta toplinske istezljivosti pokazuju visoku dimenzijsku stabilnost što jamči malu toplinsku dilataciju laminata /4/.

U radu su korištene ugljične tkanine "plain" tkanja, slika 3. "Plain" tkanje je najjednostavniji oblik tkanja gdje su obje strane tkanine identične. Zbog veće gustoće križanja niti ono je manje deformabilno i time manje podesno za rukovanje od "twill" tkanja pa se rabi prvenstveno za izradu ravnih laminata i jednostavnijih dijelova proizvedenih laminiranjem u kalupu /4/.



Slika 3. "Plain" tkanje /4/



Slika 4. "UD" tkanje /4/

Odabrana je vrsta "plain" tkanja poznata kao jednosmjerno tkanje (eng. unidirectional - UD), slika 4. Plošna masa "UD" tkanina iznosila je 140 g/m<sup>2</sup> (proizvođač: R&G) i 254 g/m<sup>2</sup> (proizvođač: Keltex).

Pri odabiru materijala matrice prednost je dana epoksidnoj smoli koja se uglavnom primjenjuje kod polimernih kompozita u zrakoplovstvu. Smola je dobavljena od firme Novapox, Hrvatska te R&G, Njemačka. Budući da smola mora biti žilava i duktilna tako da prenosi opterećenje na vlakna i sprečava da napukline na mjestu prekinutih vlakana napreduju kroz cijeli kompozit njen modul elastičnosti mora biti značajno niži od modula elastičnosti vlakna. Stoga modul elastičnosti epoksidne smole iznosi samo 4620 N/mm<sup>2</sup>, a gustoća 1080 kg/m<sup>3</sup>/6/.

### **3. TEHNOLOGIJA IZRADE**

Da bi se proizveli laminirani kompozitni dijelovi, slojevi tkanine režu se na potrebne oblike i zatim slažu u kalupu uz ulijevanje polimerne smole.

Kalup koji je krute konstrukcije ima zadatak da održi zahtijevani oblik nestvrdnutih slojeva prije i tijekom postupka otvrdnjavanja. Kalup je izrađen iz pozitiva nanošenjem specijalnog gel premaza visoke otpornosti na trošenje i tvrdoće i potom je slijedilo laminiranje staklom u više slojeva (jedan sloj finog staklenog tkanja plošne mase 163 g/m<sup>2</sup> i tri sloja grubljeg staklenog tkanja plošne mase 400 g/m<sup>2</sup>) nakon čega dolazi ukruta izrađena od ekspandirane polistirenske pjene (PS) i potom opet jedna kora laminata. Izvedbom kalupa u obliku sendvič konstrukcije smanjuje se njegova elastičnost što je vrlo bitno kod kasnijeg laminiranja unutar kalupa i dobivanja konstrukcijskog elementa točno određenog oblika i dimenzija.

Potrebno je naglasiti da je razvijena specifična tehnologija laminiranja koja predstavlja kombinaciju mokrog i vakuumskog laminiranja. Laminiranje je provedeno prvo na zraku, a potom i u vakuumu kada se laminat zatvara u čvrstu i nepropusnu polietilensku foliju i spaja na vakuum pumpu, slika 5, koja za razliku od uobičajene metode ne istiskuje višak smole podtlakom već samo suvišni zrak, dok se mehaničkim putem preko folije odstranjuje smola iz laminata, slika 6.



Slika 5. Vakuumiranje laminata



Slika 6. Mehaničko istiskivanje suvišne smole iz laminata

Potom slijedi otvrdnjavanje epoksidne smole čime završava proces izrade.

Prednosti su ovakve ručne izrade laminata mogućnost korištenja različitih vrsta smola i ojačala uz njihovo jednostavno nanošenje, a ne treba zaboraviti i nisku cijenu postupka uključujući i alat. Međutim, kvaliteta ovako izrađenih dijelova dosta ovisi o iskustvu i stručnosti radnika, a kako matrica mora biti niskog viskoziteta nešto su lošija mehanička svojstva u odnosu na druge tehnologije izrade.
### 4. ISPITIVANJE I REZULTATI

Iz laminatnih ploča izrezane su, za potrebe statičkog vlačnog ispitivanja, epruvete određenog oblika i dimenzija. Laminatne epruvete sadržale su različita ojačala s obzirom na vrstu materijala, oblik tkanja i plošnu masu tkanine. Kako je već istaknuto uporabljene su staklene tkanine "twill" tkanja završne obrade I 550 i "silan", plošne mase 163 g/m<sup>2</sup> te ugljične tkanine "UD" tkanja plošnih masa 140 g/m<sup>2</sup> i 254 g/m<sup>2</sup>. Broj slojeva u laminatima varirao je između 4 i 8, a laminiranjem su postignuti i različiti volumni udjeli konstituenata.

U tablici 2 navedene su karakteristike ispitivanih uzoraka.

			Ojačalo			Sm	nola	Broj	Volum	ni udio
Oznaka uzorka	Vrsta materijala	Način tkania	Završna obrada	Plošna masa	Proizvođač	Vrsta materijala	Proizvođač	slojeva	vlakna	matrice
	materijana	inunju	oorada	g/m <sup>2</sup>		materijana			%	%
1			1.550				Novapox	7	44	56
2	Staklena	"twill"	1 550	163	R&G		R&G	8	41	59
3	tkanina	twill	"cilan"	105		F 1 '1	Novapov	6	29	71
4			Sildii		Kaltav	Epoksidna smola		6	36	64
5	TT 1''Y			254	Kellex		ποναροχ	6	65	35
6	Ugljična tkanina	"UD"	-	140	R&G			6	51	49
7				1-40	140 K&G		R&G	4	53	47

Tablica 2. Karakteristike laminatnih epruveta

Vlačna čvrstoća i modul elastičnosti određeni su statičkim vlačnim ispitivanjem na kidalici. Pri određenim vrijednostima sila očitano je pripadajuće produljenje epruvete, te je iz dijagrama F- $\Delta$ L povlačenjem tangente na linearni dio krivulje određena vrijednost elastičnog modula. Ispitivanjem do loma utvrđena je maksimalna sila koja određuje vlačnu čvrstoću laminata.

Vlačno ispitivanje staklenih laminata provedeno je na kidalici čiji je proizvođač Werkstoffprüfmaschinen, Njemačka; vrsta: 2132; serijski broj: 11/942; razred točnosti: 1; mjerno područje: 0-4800 N, dok su čvršći ugljični laminati ispitani na kidalici veće nazivne sile proizvođača: Zwick, Njemačka; vrsta 1162; razred točnosti 1.

Svaki laminat je ispitan za dva različita smjera opterećenja s obzirom na položaj vlakna i to opterećivanjem u smjeru vlakna (smjer A) i okomito na njih (smjer B). Kod laminata ojačanih staklenim tkaninama "twill" tkanja ova dva smjera nije moguće točno razgraničiti zbog načina tkanja "twill" tkanine.

Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava prikazani su u tablici 3. Sve navedene vrijednosti predstavljaju aritmetičku sredinu tri mjerenja.

Oznaka uzorka	Smjer	Vlačna čvrstoća N/mm <sup>2</sup>	Modul elastičnosti N/mm <sup>2</sup>
1	А	237	24446
1	В	242	24526
2	А	286	25107
2	В	284	24487
2	А	180	13105
5	В	245	15754
1	А	296	16208
4	В	295	16869
5	А	1052	128140
5	В	55	9409
6	А	967	104851
0	В	98	12970
7	А	1037	103059
/	В	89	10415

Tablica 3. Vrijednosti vlačne čvrstoće i modula elastičnosti ispitivanih laminata

Očito je da vrijednosti vlačne čvrstoće i modula elastičnosti nisu osobito visoke, ali ako se promatraju s obzirom na gustoću materijala slijede izrazito povoljna specifična svojstva, tablica 4.

Tablica 4. Vrijednosti specifične čvrstoće i krutosti ispitivanih laminata

Oznaka	Gustoća	Smjer	Specifična čvrstoća	Specifična krutost
uzorka	kg/m <sup>°</sup>		kN·m/kg	kN∙m/kg
1	1761	А	135	13882
1	1701	В	137	13927
2	1705	А	168	14726
Δ	1703	В	167	14362
2	1525	А	118	8593
5	1323	В	161	10330
4	1640	А	180	9883
4	1040	В	180	10286
5	1527	А	684	83370
5	1337	В	36	6122
6	1440	А	672	72813
0	1440	В	68	9007
7	1457	Α	712	70734
/	1437	В	61	7148

Gustoća kompozita,  $\rho_k$ , određena je zakonom miješanja uz poznate volumne udjele (V) i gustoće konstituenata ( $\rho$ ):

$$\rho_k = V_m \cdot \rho_m + V_v \cdot \rho_v$$
, gdje je:

gdje se indeks "m" odnosi na matricu, a "v" na vlakno.



Na slikama 7 i 8 prikazan je odnos specifične čvrstoće i specifične krutosti ispitivanih uzoraka.

Slika 7. Specifična čvrstoća ispitivanih laminata



Slika 8. Specifična krutost ispitivanih laminata

Kod staklenih laminata ojačanih "twill" tkaninama vrijednosti specifičnih svojstava podjednake su za oba smjera opterećivanja i bitno niže od specifične čvrstoće i krutosti ugljičnih laminata uz uvjet opterećivanja u smjeru vlakna. Međutim opterećivanjem okomito na vlakna ugljični laminati iskazuju vrlo niske vrijednosti specifičnih svojstava.

## 5. RASPRAVA I ZAKLJUČAK

Osnovna je prednost zrakoplovnih konstrukcija sačinjenih od vlaknima ojačanih kompozita smanjenje težine materijala bez narušavanja mehaničkih svojstava. U mnogim slučajevima svojstva su čak i bolja. Primjenom vlaknima ojačanih kompozita težina konstrukcije zrakoplova smanjuje se za 10 %. Ako se pretpostavi da konstrukcija čini 50 % ukupne težine zrakoplova, preostalih 50 % u jednakim dijelovima otpada na korisnu nosivost i potrebno gorivo i maziva. Smanjenjem težine konstrukcije za 10 % nosivost se povećava za 20 % što bitno doprinosi troškovnoj isplativosti zrakoplova, slika 9.



Slika 9. Učinak primjene vlaknastih kompozita na povećanje nosivosti zrakoplova

S druge strane smanjenjem težine zrakoplova uz istu nosivost ostvaruje se ušteda goriva i time opet smanjuju operativni troškovi.

Vlaknima ojačani slojeviti polimerni kompoziti (laminati) pored male mase posjeduju čvrstoću i krutost posebice ako se ova svojstva promatraju s obzirom na gustoću materijala kada proizlaze odlična specifična svojstva (omjer čvrstoća/gustoća, modul elastičnosti/gustoća). Osim toga laminati u odnosu na "tradicionalne" materijale pokazuju i bolju otpornost prema koroziji, jednostavnije i jeftinije održavanje, dulji vijek trajanja, a tu je i mogućnost "dizajniranja" svojstava odnosno postizanja traženih kombinacija čvrstoće, krutosti i male mase.

Za konstrukciju bespilotne letjelice "Marica" odabrani su laminati ojačani staklenim i ugljičnim vlaknima, već od ranije masovno korišteni u zrakoplovnoj industriji. Za oplatu letjelice izabran je kompozit polimerne matrice ojačane staklenim vlaknima, a za ramenjače koje moraju biti čvršće i prije svega kruće odabrana su ugljična vlakna. Pri odabiru materijala matrice prednost je dana epoksidnoj smoli koja se zbog boljih mehaničkih svojstava i veće postojanosti prema vlazi (u usporedbi s nezasićenim poliesterskim i vinilesterskim smolama) upravo primjenjuje kod polimernih laminata u zrakoplovnim primjenama.

Rezultati provedenih ispitivanja ukazuju da laminati ojačani staklenim tkaninama "twill" tkanja posjeduju ujednačenija svojstva u oba smjera vlakna za razliku od laminata s ugljičnim "UD" tkaninama koji zbog usmjerene strukture tkanja pokazuju bitno različita svojstva s obzirom na položaj vlakna. Specifična čvrstoća i specifična krutost staklenih laminata nekoliko su puta niži od specifične čvrstoće i krutosti ugljičnih laminata, pod pretpostavkom opterećivanja u smjeru vlakna. Međutim, ukoliko opterećenje djeluje okomito na vlakna ugljični laminati pokazuju izrazito niske vrijednosti specifičnih svojstava.

Među staklenim laminatima nešto veće rasipanje mehaničkih svojstava zabilježeno je jedino kod laminata ojačanog "twill silan" tkaninom čiji je proizvođač R&G kada opterećivanjem okomito na vlakna materijal pokazuje višu specifičnu čvrstoću i krutost. Stoga je pri odabiru materijala oplate prednost dana staklenom laminatu ojačanom "twill silan" tkaninom proizvođača Keltex. Radi se o domaćoj tkanini čija je cijena niža u usporedbi s istovjetnim R&G-evim tkaninama, a mehanička svojstva ovog laminata u potpunosti zadovoljavaju zahtjeve koji se postavljaju na oplatu letjelice. Laminat karakterizira najviša specifična čvrstoća među ispitivanim staklenim laminatima, ali i nešto niža specifična krutost u odnosu na laminate ojačane "twill" tkaninom završne obrade I 550 što u ovom slučaju nije od primarne važnosti.

Za razliku od slojevitih staklenih kompozita ugljični laminati ojačani "UD" tkaninama pokazuju izrazito anizotropna mehanička svojstva. Ukoliko opterećenje djeluje paralelno s vlaknima efikasnost ojačanja je puno veća nego kod staklenih laminata, ali djeluje li naprezanje okomito na vlakna vrijednosti specifične čvrstoće i krutosti višestruko su niže. Stoga laminati ojačani ugljičnim tkaninama predstavljaju prikladan izbor za ramenjače koje moraju biti čvrste i krute, ali uz uvjet polaganja tkanja u smjeru najvećih naprezanja. Kao najbolji izbor pokazao se materijal ojačan ugljičnom tkaninom usmjerenog tkanja plošne mase 254 g/m<sup>2</sup> kojeg odlikuje vrlo visoka specifična krutost i specifična čvrstoća.

Općenito je uporaba ovih staklenih i ugljičnih laminata na području zrakoplovstva u stalnom uzletu. Oni zauzimaju sve važniju ulogu pri izradi konstrukcijskih elemenata zrakoplova. Dodaju li se tome druge vrste kompozita kao što su metalni, hibridni te posebno sendvič konstrukcije očito je da kompoziti danas istiskuju iz uporabe konvencionalne metalne materijale koji su doskora imali temeljnu ulogu u zrakoplovnim konstrukcijama s mnoštvom primjena. Za pretpostaviti je da značajne prednosti koje pružaju kompozitni materijali nisu još u potpunosti iskorištene, ali s daljnjim produbljivanjem spoznaja i njihovim razumijevanjem, kompoziti će predstavljat sve značajniji konstrukcijski materijal. To najbolje ilustrira činjenica da su se početno koristili za izradu manje važnih elemenata i sklopova, ali kako su se s vremenom poboljšavali počinju se koristit i za primarne konstrukcijske elemente kao što su krila i trup zrakoplova. Time se maseni udio kompozita u proizvodnji zrakoplova značajno povećao s prvotnih vrlo malih 2% na više od 50 % kolike su procjene kod putničkog zrakoplova Boeing 7E7, koji nije još u komercijalnoj uporabi, ali kojeg će odlikovat vrlo dobre performanse zahvaljujući laganoj kompozitnoj konstrukciji, slika 10 /7/.



Slika 10. Boeing 7E7 "Dreamliner."

Sve raširenija uporaba kompozitnih materijala rezultat je stalnog unapređivanja njihovih svojstava, ali djelomično i ljudske domišljatosti i nalaženja brojnih novih raznovrsnih područja primjene gdje se ovi materijali uspješno mogu koristiti.

# LITERATURA:

- /1/ Robert M. Jones: Mechanics of composite materials, 1975.
- /2/ D. Filković i suradnici: Projektna dokumentacija izrade bespilotne letjelice "Marica"
- /3/ T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
- /4/ http://www.r-g.de/
- /5/ http://www.kelteks.hr/
- /6/ http://www.nova-karlovac.hr/
- /7/ R.B. Deo, J.H. Starnes, R.C. Holzwarth: Low-cost composite materials and structures for aircraft applications, 2001.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju 12. Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# CORROSION BEHAVIOUR OF ALUMINA CERAMICS IN AQUEOUS HCI SOLUTION

# KOROZIJA ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE U OTOPINAMA HCI

Lidija Ćurković<sup>1</sup>, Stanislav Kurajica<sup>2</sup>, Mirjana Fudurić Jelača<sup>3</sup>, Martina Marinković<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 1, Zagreb, Croatia <sup>2</sup>Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, Zagreb, Croatia <sup>3</sup>College for safety, Ivana Lučića 1, Croatia

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Abstract:** Two main types of chemical resistance of ceramics are: acid and alkali resistance. Although ceramics are generally more stable in corrosive environments than are common metallic materials, it is important to be investigate the chemical resistance under highly corrosive conditions for example: strong acid and long period of time expose. Because of that the corrosion behaviour of a cold isostatically pressed (CIP) high purity alumina ceramics in aqueous HCl solution at mass concentration of 2, 10 and 20 wt. % have been studied. The rate of corrosion was monitored by determination of mass concentration of Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> Si<sup>4+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions eluted in different concentration of HCl by means of atomic apsorption spectrometry (AAS). Increasing the concentration from 2 to 20 wt. % it was notified that the corrosion susceptibility in HCl solutions for the CIP alumina specimens at room temperature decreases. **Key words:** alumina ceramics, acid corrosion, corrosion kinetics

**Sažetak:** Dvije glavne vrste kemijske postojanosti keramike su: postojanost u kiselini i lužini. Premda se keramika općenito smatra stabilnija u korozivnim uvjetima nego uobičajeni metalni materijali, važno je ispitati kemijsku postojanost u jako korozivnim uvijetima kao što je jaka kiselina i dulji vremenski period izlaganja djelovanju agresivnog medija. Zbog toga je u ovom radu ispitano korozijsko ponašanje visoko čiste aluminij oksidne keramike obikovane hladnim izostatičkim prešanjem u otopinama HCl masene koncentracije od 2, 10 i 20 %. Praćena je brzina korozije mjerenjem masene koncentracije eluiranih iona Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> Si<sup>4+</sup> i Fe<sup>3+</sup> u različitim koncentracijama HCl uporabom atomske apsorpcijske spektrofotometrije (AAS). Uočeno je da povećanjem koncentracije HCl se smanjuje sklonost koroziji aluminij oksidne kermaike pri sobnoj temperaturi.

Ključne riječi: aluminij oksidna keramika, korozija u kiselini, brzina korozije

### **1. INTRODUCTION**

Aluminium oxide, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> often more referred to as alumina, is an exceptionally important ceramic material, which has many technological applications. It has several special properties like high hardness, chemical inertness, wear resistance and melting point. Alumina ceramics can maintain up to 90% of their strength even at 1100 °C. Alumina is used in many refractory materials, grinding media, cutting tools, high temperature bearings, and a wide variety of mechanical parts. Alumina has different phases, of which  $\alpha$ -alumina is a stable phase. Besides the thermodynamically stable  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or corundum there are many metastable structures of alumina, like  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which is widely used as a catalyst. Corundum or  $\alpha$ -alumina is described by a hexagonal unit cell (Figure 1)[1, 2].



Figure 1. Corundum structure of alpha-alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [3].

Aluminium oxide, also known as alumina, is the main component of bauxite, the principal ore of aluminium. The largest manufacturers in the world of alumina are Alcoa, Alcan and Rusal. Companies which specialise in the production of speciality aluminium oxides and aluminium hydroxides include Alcan and Almatis. The bauxite ore is made up of impure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and SiO<sub>2</sub>.

The process of producing pure alumina from bauxite (the Bayer Process) has changed very little since the first plant was opened in 1893. The Bayer process can be considered in three stages [4]:

### 1.1. Extraction

The aluminium-bearing minerals in bauxite - Gibbsite, Böhmite and Diaspore - are selectively extracted from the insoluble components (mostly oxides) by dissolving them in a solution of sodium hydroxide (caustic soda):

Gibbsite: 
$$Al(OH)_3 + Na^+ + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^- + Na^+$$
  
Böhmite and Diaspore:  $AlO(OH) + Na^+ + OH^- + H_2O \rightarrow Al(OH)_4^- + Na^+$ 

After the extraction stage the insoluble bauxite residue must be separated from the Aluminiumcontaining liquor by a process known as settling. The liquor is purified as much as possible through filters before being transferred to the precipitators. The insoluble mud from the first settling stage is thickened and washed to recover the caustic soda, which is then recycled back into the main process. The  $Fe_2O_3$  does not dissolve in the base. The SiO<sub>2</sub> dissolves as silicate Si(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup>. Upon filtering,  $Fe_2O_3$  is removed. When the Bayer liquor is cooled, Al(OH)<sub>3</sub> precipitates. The silicate remains in solution.

### 1.2. Precipitation

Crystalline aluminium trihydroxide (Gibbsite), conveniently named "hydrate", is then precipitated from the digestion liquor:

$$Al(OH)_4^- + Na^+ \rightarrow Al(OH)_3 + Na^+ + OH^-$$

#### 1.3. Calcination

"Hydrate", is calcined to form alumina for the aluminium smelting process. In the calcination process water is driven off to form alumina:

$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

The formed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is alumina with typical physical properties shown in table 1.

Table 1. Typical physical properties of Alumina

Property	
Melting point (°C)	2015±15
Refractive index	1.765
Molecular wt $(g.mol^{-1})$	101.96
$\Delta G_{f}^{\circ}$ Free Energy of Formation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-1582.4
Density $(g/cm^3)$	3.986

### 2. MATERIALS AND METHODS

The material used in the corrosion tests in HCl solution was a cold isostatically pressed (CIP)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with 99.8 % purity. Chemical composition of investigated alumina ceremics is shown in Table 2. The CIP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimens was supplied by Applied Ceramics, Inc., Fremont, California, U.S.A. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic contains MgO as sintering aid and the usual impurities SiO<sub>2</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The specimens were rectangular coupons; size was 0.8 cm  $\times$  1.0 cm  $\times$  2.0 cm. The Archimed density of the CIP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was 3.91 g/cm<sup>3</sup>, thus the CIP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic specimen attained 98.09 % of its theoretical density.

Table 2. Chemical composition of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics.

sample	wt. %						
sample	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
alumina ceramics	0.066	0.015	0.02	0.05	0.013	rest	

Each surface of  $Al_2O_3$  specimens was polished to 1.5  $\mu$ m. After polishing and before the corrosion tests, samples were thoroughly cleaned with alcohol and dried in the sterilizer

(Instrumentaria, Zagreb, Croatia) at  $150 \pm 5$  °C for 4 hours. In the HCl corrosion tests, the specimen and a 5 ml of HCl solution were put into a sealed polypropylene (PP) tube. The corrosive environments were HCl solutions, with concentrations of 2, 10 and 20 %. The static corrosion tests were carried out at room temperature (25 °C) from 24 to 240 h. After the planned exposure time, the specimens were removed from the tubes, rinsed with boiling distilled water, dried in warm heated oven at 150 °C. For each experimental condition, five tests were performed, simultaneously.

The determination of the amount of  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$   $Si^{4+}$  and  $Fe^{3+}$  ions eluted in the corrosive solutions was carried out with the atomic absorption spectrophotometry (AAS, AA-6800, Shimadzu). All data were an average of five values. The measurements were conducted after 24, 48, 72, 60, 84 and 240 hours of immersion.

### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

The correlation between the amount of eluted ions of  $Al_2O_3$  ceramics after immersion in different concentrations of HCl solution and the immersion time is plotted in Figure 2. These results show that eluates after corrosion process contain ions of  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Si^{4+}$  and  $Fe^{3+}$ . These results indicate that the impurities played an important role in the corrosion process of alumina ceramics. The rates of corrosion of  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$   $Si^{4+}$  and  $Fe^{3+}$  ions increased with corrosion time.

The corrosion kinetics of high purity  $Al_2O_3$  ceramics after immersion in different concentrations of HCl solution at room temperature are shown in Figure 3. Figure 2 and 3 show that the corrosion rate is the highest in the first 24 hours, and after that, it is decreased with the exposure time. For this reason, curve, which present the amount of eluted ions vs. time (which is a measure of corrosion rate), have a parabolic shape. Figure 3 also shows that the corrosion rate changes with the HCl concentration. The highest corrosion rate is noted at the lowest concentration (2 wt. % of HCl). In general, the corrosion susceptibility (total amount of eluted ions) of the  $Al_2O_3$ ceramics increased by increasing the corrosion time.

Corrosion kinetics in HCl solution follows parabolic rate relations. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> corrosion kinetic relations in different concentration of HCl solution at room temperature can be expressed as the simplest form of the parabolic law, which is often used in the corrosion data processing [5]:

$$\left(\sum \mu g M^{n+} / cm^2\right)^2 = K_p \cdot t$$

Where:

- $K_p$  is the parabolic corrosion rate constant in  $\mu g^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,
- *t*, *s* is time of immersion in seconds,
- $\sum \mu g M^{n+} / cm^2$  is the sum of the amount of eluted ions (Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Si<sup>4+</sup> and Fe<sup>3+</sup>) per square centimetre in  $\mu g$  cm<sup>-2</sup>.



Figure 2. The amount of eluted ions of Al<sup>3+</sup> (A), Mg<sup>2+</sup> (B), Ca<sup>2+</sup> (C), Na<sup>+</sup> (D), (E) Si<sup>4+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions (F) from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics in different concentrations of HCl solution.



Figure 3. Total amount of eluted ions (Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Si<sup>4+</sup> and Fe<sup>3+</sup>) from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics in different concentration of HCl solution.

The plot (Figure 4) of the square of the total amount of eluted ions vs. the corrosion time can be fitted by straight line (correlation coefficient  $R^2 = 0.98$  for 2 wt. % HCl,  $R^2 = 0.98$  for 10 wt. % HCl and  $R^2 = 0.97$  for 20 wt. % HCl), from which the values of the parabolic corrosion rate constants can be evaluated from the slopes. The corresponding values of the parabolic corrosion rate constants are given in Table 3.



Figure 4. The square of the total amount of eluted ions vs. the corrosion time for different concentration of HCl solution.

Concentration of HCl solution, wt. %	$K_{\rm p},\mu{\rm g}^2{\rm cm}^{-4}{\rm s}^{-1}$	$R^2$
2	$23.6 \cdot 10^{-5}$	0.98
10	$15.7 \cdot 10^{-5}$	0.98
20	$7.1 \cdot 10^{-5}$	0.97

Table 3. The parabolic  $(K_p)$  corrosion rate constant for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics after immersion in different concentration of HCl solution.

On the basis of literature data segregation of  $Si^{4+}$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  to the grain boundaries will take place, but their concentrations at the grain boundaries are not sufficient for the formation of grain boundary phase [6, 7]. The distribution of the impurities is specified by the solubility of cations in alumina lattice. The solubility depends on the differences in the charge and ionic radius of impurities ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Si^{4+}$  and  $Na^+$ ) and  $Al^{3+}$ . Table 4 presents the ionic radius of  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Na^+$  and  $Al^{3+}$ . By comparing the charge and ionic radius of impurities and  $Al^{3+}$  it is clear that  $Ca^{2+}$  possesses the smallest solubility. If the solubility limits of the cations in  $Al_2O_3$  exceeded, they segregate to the grain boundaries of the ceramic materials [6-8].

Table 4. Ionic radius of  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Na^+$ ,  $Fe^{3+}$  and  $Al^{3+}$ 

Ionic radius,	Al <sup>3+</sup>	$Mg^{2+}$	Ca <sup>2+</sup>	$Na^+$	Si <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
pm	57	79	106	98	26	67

The corrosion of alumina ceramics in HCl solutions is determined by solubility of alumina and solubility of grain-boundary impurities. Obtained results (Figure 2) indicate that the corrosion of alumina ceramics was mainly attributed to the dissolution of MgO, SiO<sub>2</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grain-boundary impurities. The dissolution of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in bulk material is negligible. It means that the mechanism of corrosion is intergranular corrosion by preferential attack at the grain boundaries.

### **4. CONCLUSION**

The corrosion susceptibility in HCl solutions for  $Al_2O_3$  ceramics at room temperature decreases with increasing the concentration from 2 to 20 wt. %. Obtained results indicate that the strongest corrosive attack occurs in the first stage. After the first 24 h the amount of eluted of  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Si^{4+}$  and  $Fe^{3+}$  ions is considerably lower. According to the determined mass concentration of eluted ions which belong to the grain boundaries ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Si^{4+}$  and  $Fe^{3+}$ ) and  $Al^{3+}$ , which belongs to the grain, it means that the corrosion of alumina ceramics is mainly attributed to the dissolution of MgO, SiO<sub>2</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grain-boundary impurities.

#### Acknowledgments

The presented research results were achieved within the scientific project "Structure and properties of engineering ceramics and ceramic coatings" (Agreement No 120-1201833-1789; 10106-797300-1) supported by the Croatian Ministry of Science, Education and Sport. We thank Matt Sertic from Applied Ceramics, Inc. for providing alumina ceramics samples.

### **5. REFERENCES**

- [1] Reed, J.S., Principles of Ceramics Processing, John Wiley & Sons, Inc., New Yirk, 1995.
- [2] Gitzen, W. H., Alumina as a ceramic material, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, USA, 1970.
- [3] D.R. Askeland, P.P. Phulé, The Science and Engineering of Materials, fourth edition, Books/Cole-Thomson Learning, USA, p. 106, 2003.
- [4] http://www.keramverband.de/brevier engl/10/9/10 9 3.htm
- [5]Clark, D. E., Zoitos, K., Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1992.
- [6]Kaplan, W.D., Mullejans, H., Ruhle, M., J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78, 2841.
- [7]Roy, S.K., Cobel, R.L., J. Am. Ceram. Soc., 1968, 1, 1.
- [8]Gavrilov, L.L., Bennison, S.J., Mikeska, K.R., Levi-Setti, R., Grain Boundary Chemistry of Alumina by High-Resolution Imaging Sims, Acta mater., 1999, 47, 4031.



# HARDNESS AND FRACTURE TOUGHNESS OF ALUMINA CERAMICS

# TVRDOĆA I LOMNA ŽILAVOST ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE

# Lidija Ćurković, Vera Rede, Krešimir Grilec, Alen Mulabdić

Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 1, Zagreb, Croatia

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Abstract:** Many methods are currently used to measure fracture toughness of ceramic materials. Methods based on crack-length measurements of cracks introduced into the sample surface by the Vicker's indentor have the advantage that they are easy to use, but they are very unreliable due to subcritical crack growth and the difficulty in determining the exact length of the cracks.

The aim of the present work is to investigate the hardness from Vickers indentations and the fracture toughness based on crack-length measurements of cracks introduced into the sample surface of cold isostatically pressed (CIP)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with 99.8 % purity.

Key words: alumina ceramics, hardness, fracture toughness

**Sažetak:** Puno metoda je u uporabi za određivanje lomne žilavosti keramičkih materijala. Metode bazirane na mjerenju duljina pukotina na površini uzorka nastalih Vikersovim indentorom mogu se lako primjeniti, ali su vrlo nepouzdane obzirom na podkritičan rast pukotine i teško određivanje točne duljine pukotina. Svrha ovog rada je ispitivanje tvrdoće Vikersovim indentorom i lomne žilavosti bazirane na mjerenju duljine pukotina na površini uzorka visoko čiste alumij oksidne keramike oblikovane hladnim izostatičkim prešanjem.

Ključne riječi: aluminij oksidna keramika, tvrdoća, lomna žilavost

### **1. INTRODUCTION**

The appeal of ceramics as structural materials is based on their low density combined with their high temperature resistance, high hardness, chemical inertness and high wear resistance [1, 2]. Alumina ceramics find a wide range of applications due to its composition. Some of the major application areas can be grouped as shown in Table 1. A major goal of current ceramic research and development is to produce tough, strong ceramics that perform reliably. The fracture toughness of ceramics is still poor, compared to that of metals and composites. Fracture toughness values are used extensively to characterize the fracture resistance of ceramics and brittle materials.

% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Grain size	Porosity	Application Area
> 99.6	Fine	Closed	Electrical, Engineering, Biomedical
> 99.8	Fine	Zero	Lamp tubes, Optical
> 99.6 (recristallised)	Medium	Closed	High temperature uses
95 - 99.5	Fine	Closed	General electrical, Engineering
80 - 95	Fine	Closed	Low duty electrical (spark plugs)
90 - 99.6	Fine/Coarse	Open	Filter media
80 - 90	Fine/Coarse	Open	Abrasive

Table 1. Example of applications for a range of Alumina's [3].

Due to its simplicity, its non-destructive nature, and the fact that minimal machining is required to prepare the sample, the use of the Vickers hardness indentations to measure fracture toughness ( $K_{IC}$ ) has become quite popular. Indentation hardness is a measurement of the size of an indentation made by a diamond pyramid-shaped indenter of specified size and shape pressed into a polished surface by a known load. The surface is normally not etched prior to the indentation. Among a variety of indentor geometries used in hardness testing, the Vickers indentor is one in the most widespread use. The Knoop indenter has only two-fold symmetry and it is commonly used on ceramics. The Vickers indenter has four-fold symmetry but makes a deeper indentation and is more inclined to cause fractures in brittle materials than the Knoop indenter.

The Vickers diamond pyramid hardness number, *HV*, is defined as the ratio of the applied load, *F*, to the pyramidal contact area, *A*, of the indentation:

$$HV = P/A = \alpha F/d^2 \tag{1}$$

where *d* is the length of the diagonal of the resultant impression, and  $\alpha = 0.1891$  for Vickers indentor [4-7].

Cracks associated with Vickers or Knoop hardness impressions are widely used as artificial defects of "known" size for the fracture toughness ( $K_{Ic}$ ) measurement of ceramics. There are many references [5, 8-13] on the quantitative relations between the surface crack length of indentation cracks and the fracture toughness. Interest in this method stems from its simplicity

and the small volume of material required to conduct  $K_{Ic}$  measurements. A Vickers indentation is implanted onto a flat ceramic surface and cracks develop around the indentation with their lengths in inverse proportion to the toughness of the material. By measuring crack lengths, it is possible to estimate  $K_{Ic}$ .

The conventional procedure of hardness testing consists of applying a fixed load on a diamond indentor and measuring, with the help of a microscopy, the dimension of the resultant indentation on the surface of the test material after unloading.

In this paper, the hardness of CIP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics was measured by the Vickers indentations method (Figure 1) and cracks that originated from the Vickers indentations were used to compute the fracture toughness by the Anstis method. Toughness measured by the Anstis crack-length method is dependent on the elastic modulus of the material, microindentation hardness and crack length, and the applied load. Anstis et al. [9, 5, 13] employed a simplified two-dimensional fracture mechanics analysis and obtained:

$$K_{Ic} = 0.016 \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \times \frac{F}{c^{3/2}}$$
(2)

where F is the load in Newtons, c is the crack length from the center of the indent to the crack tip in meters, E is the Young's modulus in GPa and H is the Vickers hardness in GPa. It must be noted that under small indentation loads, only small Palmqvist cracks form, see Figure 2. A cross-sectional view and a top view of the two most common types of cracks are shown in Figure 2. At low loads, Palmquvist cracks are favored, while at high loads fully developed median cracks result. A simple way to differentiate between the two types is to polish the surface layers away; the median crack system will always remain connected to the inverted pyramid of the indent while the Palmqvist will become detached, as shown in Figure 2 b [2, 10,12].

### 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

### 2.1. Sample preparation

The material used in this study was a cold isostatically pressed (CIP)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with 99.8 % purity. Chemical composition of investigated alumina ceremics is shown in Table 2. The CIP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimens were supplied by Applied Ceramics, Inc., Fremont, California, U.S.A. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic contains MgO as sintering aid and the usual impurities SiO<sub>2</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The specimens were rectangular coupons; size was 8 mm × 10 mm × 20 mm. The Archimed density of the CIP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was 3.91 g/cm<sup>3</sup>, thus the CIP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic specimen attained 98.09 % of its theoretical density (3.986 g/cm<sup>3</sup>).

sample	wt. %						
sample	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	$Al_2O_3$	
alumina ceramics	0.066	0.015	0.02	0.05	0.013	rest	

Table 2. Chemical composition of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics.

### 2.2. The Vickers hardness and the fracture toughness testing

The Vickers hardness was measurements by means of ZWICK. All indentations were made into mirror polished surfaces. In this method, a diamond indenter is applied to the surface of

the specimen to be tested. Ten Vickers impressions have been made through in the surface of the sample using load of  $1 \cdot 9.81$  N (HV1) during fifteen seconds. After removal of indenter, the size of cracks that emanate (sometimes) from the edges of the indent are measured, and Vickers hardness of alumina ceramics is calculated according to equation (3). All indentation tests were carried under ambient laboratory conditions. Vickers indentation was measured by optical microscopy Olympus BH. The fracture toughness ( $K_{IC}$ ) was determined by the direct crack measurement method using the Palmqvist crack model and Anstis equation (2).

### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

After indentation, the length of each of the two diagonals of the square-shaped Vickers indentation was immediately measured by optical microscopy with a magnification of 500. The values of the Vickers hardness were calculated, by the following equation:

$$HV1 = \frac{0.1891 \cdot F}{d^2} \tag{3}$$

Where:

HV = Vickers hardness,

F = applied load (N),

d = arithmetic mean of the two diagonal length (mm).

The arithmetic mean of the all measured diagonals length (10 impressions) was 32  $\mu$ m. It means that *HVI* is 1811.



Figure 1. Vickers hardness testing. a) Schematic of a Vickers or diamond pyramid hardness indenter. The indentation depth h is approximately 1/7 of the average length D of the diagonals [4]. b) Vickers indentations on a radial cross section of 99.8 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics. The load on the indenter was 1 · 9.81 N (HV1), and the dwell time was

15 s. c) Magnified view of the left Vickers indentation in b). Note the fracture field surrounding the indentation.

The  $K_{IC}$  values were determined using the direct crack measurement method. The Palmqvist crack model equation was used to compute the fracture toughness ( $K_{IC}$ ). The Young's modulus for high purity alumina ceramics is 386 GPa. The arithmetic mean of the all measured *c* length (10 impressions) was 42 µm.

The calculated fracture toughness (K<sub>IC</sub>) value according to equation (2) is 2.69 MPa  $\sqrt{m}$ .



Figure 2. Crack system developed from the Vickers indents. (a) Side and top views of a median crack, (b) top and side views of a Palmqvist crack [2].

# 4. CONCLUSION

From the obtained results of these investigations it can be conclude that investigated method for determination of fracture toughness based on crack-length measurements of cracks introduced into the sample surface is applicable for technical ceramics such as alumina ceramics. Obtained results of hardness and fracture toughness of high purity alumina ceramics are also in conformity with results in the literature data [4].

### Acknowledgments

The presented research results were achieved within the scientific project "Structure and properties of engineering ceramics and ceramic coatings" (Agreement No 120-1201833-1789; 10106-797300-1) supported by the Croatian Ministry of Science, Education and Sport. We thank Matt Sertic from Applied Ceramics, Inc. for providing alumina ceramics samples.

### **5. REFERENCES**

[1] Reed, J.S., Principles of Ceramics Processing, John Wiley & Sons, Inc., New Yirk, 1995.

[2] Barsoum, M. W. Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill, 2003.

[3] <u>http://www.azom.com</u>

- [4] R. E. Chinn, Ceramography Preparation and Analysis of Cearmic Microstructures, ASM Interantional, USA, 2002.
- [5] Wachtman, J. B., Mechanical properties of ceramics, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [6] Musikant, S., What everyone engineering have to known about ceramics, Marcel Dekker, Inc., 1990.
- [7] ISO 6507/2-Metallic materials-Hardness test-Vickers test-Part 2: HV0.2 to less lhan HV5.
- [8] K. Strecker, S. Ribeiro, M. J. Hoffmann, Fracture toughness measurements of LPS-SiC: a comparison of the indentation technique and the SEVNB method, Mat. Res., **8** (2) 2005.
- [9] G.R. Anstis, P. Chantiklul, B.R. Lawn and D.B. Marshall, A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) 533–538.
- [10] M.T. Laugier, Palmquist indentation crack analyses for toughness determination in WC– Co composites. *Key Eng. Mat.* **32** (1989) 77–84.
- [11] K. Niihara, R. Morena and D.P.H. Hasselman, Evaluation of *K*<sub>Ic</sub> of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *J. Mat. Sci. Let.* **1** (1982) 13–16.
- [12] Z. Li, A. Ghosh, A.S. Kobayashi and R.C. Bradt, Indentation fracture toughness of sintered silicon carbide in the Palmqvist crack regime. J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 904–911.
- [13] 28. D. Casellas, N. M. Nagl, et al., Growth of Surface Indentation Cracks in Alumina and Zirconia Toughened Alumina, *Key Engineering Materials*, **127-131** (1997) 895-902.



# PROMJENA POJEDINIH SVOJSTAVA RABLJENIH MOTORNIH ULJA

# **CHANGES OF SOME PROPERTIES OF USED ENGINE OILS**

### Pero Dabić, Petar Krolo, Slavko Lucić

Kemijsko - tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/V, 21000 Split

*Stručni članak / Professional paper* 

**Sažetak:** U ovome radu uspoređena su svojstva viskoznosti, točke plamišta, sadržaj metala u ulju i specifična provodnost kod nekoliko novih i rabljenih motornih ulja.

Sadržaj metala u motornim uljima određen je EDXRF tehnikom po metodi TXMS-06A\_V1. Viskoznost je određena aparatom po Engleru, točka plamišta aparatom po Marcusonu, dok je specifična provodnost određena digitalnim konduktometrom s metalnim elektrodama. Usporedbom vrijednosti za nova i stara ulja ustanovljen je znatan porast sadržaja pojedinih metala u rabljenim uljima poglavito željeza, olova, aluminija i cinka. Dio metalnih iona unesen je aditivima, dio je nastao uslijed trošenja dijelova motora a dio potječe iz goriva. Za rabljena ulja točka plamišta određena je pri nižim temperaturama, viskoznost je smanjena dok je vrijednost specifične provodnosti bila ista ili niža.

Ispitivani parametri mogu ukazati na moguće pojačano trošenje dijelova motora, a također i na potrebu pravilnog zbrinjavanja rabljenih motornih ulja.

Ključne riječi: rabljena motorna ulja, sadržaj metala u ulju, EDXRF

**Abstract:** This study compares the properties of viscosity, flashpoint, contents of metal in oil, and specific conductivity in some new and some used engine oils.

The metal content in engine oils has been determined according to the EDXRF technique using the TXMS-06A\_V1 method. Viscosity has been determined by means of an instrument according to Engler, flashpoint by means of an instrument according to Marcuson, and specific conductivity by digital conductometer with metal electrodes. A comparison of values between new and used oils has indicated a significant increase in the content of some metals in used oils, specifically iron, lead, aluminium, and zinc. A part of metal ions has been introduced by additives, a part is due to wear and tear of engine parts, and a part originates from the fuel. The flashpoint has been found at lower temperatures for used oils, viscosity was reduced, and the specific conductivity was the same or lower.

The parameters examined can indicate possible increased wear and tear of engine parts, and also the need for proper disposal of used engine oils.

Key words: used engine oils, metal content in oils, EDXRF

### 1. UVOD

Motorna ulja ovisno o tipu motora i uvjetima rada moraju zadovoljiti propisane norme u pogledu potrebnih svojstava. Kada dođe do promjene pojedinih svojstava ulje je potrebno izmijeniti. Osnovne značajke pojedinih motornih ulja date su u tehničko-sigurnosnom listu, a među važnija svojstva ubrajaju se indeks viskoznosti, gustoća, točka zapaljenja, postojanost prema oksidaciji, koksni ostatak, neutralizacijski broj, boja ulja, temperatura samozapaljenja, točka gorenja i drugo. Radi poboljšanja pojedinih svojstava motornih ulja dodaju se različiti aditivi. Najčešće su to tvari koje poboljšavaju indeks viskoznosti, zatim sredstva za zaštitu od trošenja okretnih dijelova motora, sredstva za snižavanje ledišta ulja, deterdženti, korozijski inhibitori i ostali [1,2].

Uporabom motornih ulja dolazi do promjene pojedinih njihovih svojstava, a često i do unošenja sastojaka koji nisu bili u novom ulju. Dio unesenih čestica potječe od trošenja motora, abrazijom radi kontakta metal-metal. Dijelovi motora koji su podložni intenzivnijem trošenju su cilindri motora, klipovi i klipni prstenovi te se u rabljenom ulju mogu očekivati čestice materijala od kojih su načinjeni ovi dijelovi. Pored ovih čestica u rabljenom ulju su moguće i čestice ostalih dijelova motora, gdje je izraženo trenje kao npr. čestice ventila i ležajeva [2-5]. Nadalje, u rabljenim uljima moguće su čestice produkata izgaranja goriva, a ponekad i samo gorivo te voda. Veći dio krutih čestica zadržava se na uljnim filtrima, netopive krute čestice dijelom se talože na dnu kartera, a dio unesenih čestica zadržava se u ulju i utječe na pojedina svojstva ulja te na zbrinjavanje takvih ulja.

Pogodna metoda za određivanje sadržaja metala u motornom ulju je spekroskopija karakterističnih x-zraka, gdje se analizom spektra može kvantitativno odrediti više različitih elemenata [6,7]. Određivanje specifične provodnosti ulja može poslužiti kao kvalitativan pokazatelj prisutnosti vodljivih iona u ulju. Na osnovi određene vrijednosti specifične provodnosti rabljenih ulja i usporedbom s vrijednostima kalibracijskih ulja, kojima je poznata i koncentracija iona, može se procijeniti sadržaj vodljivih iona u ulju.

Vrijednosti točke plamišta i kinematičkog viskoziteta novih i rabljenih ulja ukazuju na kvalitetu ulja. S gledišta zaštite okoliša bitno je poznavanje sastava rabljenih ulja, poglavito u njima prisutnih halogena, PCB-a i sadržaja teških metala, koji zaostaju u pepelu nakon njihovog spaljivanja [8].

Stoga je cilj ovoga rada određivanje važnijih fizikalno - kemijskih značajki kako u novim tako i rabljenim uljima. Posebno je značajno kvantitativno određivanje sadržaja metala u njima te utvrđivanje odnosa koncentracije iona u ulju i specifične provodnosti ulja.

### 2. EKSPERIMENTALNI DIO

U radu su korišteni uzorci kalibracijskih ulja za EDXRF aparat. Uzorci su pripremljeni u ANALYTICAL SERVICES,INC /THE WOODLANDS, TX. 77387 i isporučeni uz deklaraciju LUBRICATING OIL, ELEMENTS / CODE No: ELO 17 (OX) 1-24 [9].

Mjerenja su provedena na komercijalnim novim i rabljenim motornim uljima, koja su opisana u tablici 1. Primijenjena je jednostavna kvalitativna metoda detekcije vodljivih iona u motornim uljima, određivanjem specifične provodnosti ulja [10] uporabom mikroprocesorskog konduktometra MA 5964, "Iskra", Slovenija. Mjerenja su provedena uporabom elektrode s metalnim pločicama od nehrđajućeg čelika, s konstantom ćelije,  $C = 0.2780 \text{ cm}^{-1}$ . Uzorci ulja prethodno su termostatirani 2 sata pri 20 °C, te su iduća dva sata svakih 5 minuta računalno bilježene njihove specifične provodnosti. Izračunata je srednja vrijednost specifične provodnosti, a dobiveni rezultati upisani su u tablicu 2. Plamište ispitivanih motornih ulja određeno je aparatom po Marcusson-u, model OB-306, Labor Muszeripari Muvek, Mađarska

te je srednja vrijednost mjerenja dana u tablici 2. Viskoznost ulja određena je Englerovim aparatom, model LP-265,

Uzorak	Opis uzorka				
"ARAL"/ 10W-40	novo ulje za benzinske motore, visokorafinirano, mineralno ulje				
"ARAL"	rabljeno ulje iz benzinskog motora nakon prijeđenih 10000 km.				
"ARAL"/ 5W-40	novo ulje za dizelske motore, visokorafinirano, bazno ulje				
"ARAL"	rabljeno ulje iz dizelskog motora nakon prijeđenih 15000 km				
"INA DELTA SINT"	novo ulje za benzinske motore, polusintetsko				
"INA DELTA SINT"	rabljeno ulje iz benzinskog motora. (nije vršena redovita				
	izmjena ulja, ulje dolijevano po potrebi)				
"CASTROL" / 15W-40	novo ulje za benzinske i dizel motore, mineralne osnove				
"CASTROL"	rabljeno ulje iz benzinskog motora, nakon prijeđenih 10000 km				

Tablica 1. Komercijalni uzorci novih i rabljenih motornih ulja

Čehoslovačka. Kvantitativno određivanje metalnih iona provedeno je EDXRF tehnikom po metodi razvijenoj za rabljena ulja TXMS-06A.V1, aparatom TWIN-X, Oxford Instruments, Engleska [11]. Mjerenja su provedena uz dva detektora: Focus 5+ u atmosferi helija, za elemente s rednim brojem manjim od 30 i PIN-diodni detektor za elemente s rednim brojem iznad 30. Rezultati EDXRF mjerenja prikazani su u tablici 3.

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

Iz priloženog certifikata standardnih kalibracijskih ulja poznate su koncentracije pojedinih iona te su iste zbrojene i dobiven je podatak ukupne koncentracije u pojedinom uzorku. Ovim uzorcima izmierena je i specifična provodnost pri 20 °C s ciljem da se utvrdi moguća veza s ukupnom koncentracijom iona u ulju. Rezultati su prikazani na slici 1, gdje su uzorci na apscisi poredani prema porastu ukupne koncentracije te je prikazana i pripadajuća izmjerena specifična provodnost. Uočljivo je da gotovo ravnomjeran porast ukupne koncentracije ne prati i ravnomjeran porast specifične provodnosti ulja. Specifična provodnost uzoraka S3, S5, S7 i S8 veća je za red veličine u odnosu na druge uzorke. Analizom podataka iz certifikata kalibracijskih ulja [9] utvrđeno je da uzorci sa visokom specifičnom provodnošću imaju povišene koncentracije magnezija te da im ukupna koncentracija ionskih vrsta ne mora biti visoka. Za uzorak s najvećom ukupnom koncentracijom S9 (1.682 mas %) pripadajuća specifična provodnost je 0.077 µS/cm, dok uzorak S3 ima ukupnu koncentraciju iona 1.392 mas % i specifičnu provodnost 0.3931 µS/cm. Uzorak S1, bez dodataka pokazuje i vrijednost specifične provodnosti 0.0000 µS/cm. Ovako dobiveni rezultati upućuju da relativno jednostavna konduktometrijska tehnika može kvalitativno ukazati na prisustutnost ionskih vrsta u ulju, ali da je i nedostatna za procjenu ukupne koncentracije iona u ulju. Poseban problem su krute čestice koje se konduktomerijom ne mogu odrediti, a redovito se nalaze u rabljenim uljima. Stoga, za pravilnu procjenu o zbrinjavanju rabljenih ulja neophodna je i kvantitativna analiza ulja gdje se određuju i ioni i krute čestice u ulju. Uporabom motornih ulja dolazi i do promjena pojedinih bitnih svojstava ulja što je jasno uočljivo iz podataka u tablici 2, koji se odnose na primjer određivanja plamišta novih i rabljenih ulja.



Slika 1. Prikaz kalibracijskih uzoraka ulja (S1-S23) poredanih prema porastu koncentracija i izmjerene vrijednosti specifične provodnosti pri 20°C

Plamišta starih ulja znatno su ispod vrijednosti za nova ulja, što upućuje i na moguću promjenu i drugih svojstava. Ulje iz starog, odbačenog motora, gdje nije vršena redovita izmjena, nego je ulje kroz dulji period dolijevano po potrebi, ima izrazito nisko plamište što predstavlja i sigurnosni problem. Za uzorke rabljenog ulja *INA Delta Sint i Castrol,* iz starijih motora izmjerena viskoznost pri 40 °C ima vrijednost od 6.7 odnosno 7.6 Englera, što ukazuje i na znatan pad viskoznosti u odnosu na nova ulja iste vrste.

Tablica 2. Srednje vrijednosti mjerenja specifične provodnosti ispitivanih ul	ja
pri 20 °C i određene točke plamišta aparatom po Marcussonu	

Uzorak	Spec. provodnost, µS/cm	Plamište, ℃
''Aral'' 5w-40/ novo ulje za dizelske motore	0,0019	245
''Aral''rabljeno ulje iz dizelskog motora	0,0017	195
''Aral'' 10W-40/ novo ulje za benzinske motore	0,0020	232
''Aral'' rabljeno ulje iz benzinskog motora	0,0017	228
''INA Delta Sint''/ novo ulje za benzinske motore	0,0019	233
''INA Delta Sint''/ rabljeno ulje iz benz. motora	0,0019	155
Castrol / novo ulje za benzinske	0,0018	227
Castrol / rabljeno ulje iz benzinskog motora	0,0017	200

	koncentracija (% m/m)																
Mg	Р	S	CI	Са	Ti	v	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	Мо	Sn	Pb	AI
"ARAL"1	"ARAL"10W-40;ulje za benzinske motore																
	0,110	0,418		0,197	0,001	0,001	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,107	0,012	0,005	0,001	0,002
	0,110	0,576		0,253	0,001	0,001	0,002	0,018	0,001	0,000	0,000	0,001	0,113	0,000	0,003	0,001	
"ARAL"5	"ARAL"5W-40; ulje za dizelske motore																
	0,097	0,284		0,158	0,001	0,001	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,094	0,000	0,006	0,000	0,006
	0,106	0,605		0,257	0,001	0,001	0,001	0,002	0,010	0,000	0,000	0,001	0,107	0,004	0,006	0,001	0,003
"INA DE	LTA SINT"	ulje za be	nzinske m	notore													
0,047	0,125	0,799		0,215	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,126	0,008	0,003	0,000	0,002
	0,176	0,632		0,243	0,001	0,002	0,007	0,025	0,018	0,000	0,000	0,001	0,164	0,000	0,007	0,002	0,006
"CASTR	"CASTROL GTX - protect"/15W - 40;ulje za benzinske motore																
	0,109	0,585		0,199	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,106	0,013	0,003	0,000	
	0,102	0,753		0,169	0,000	0,002	0,004	0,017	0,002	0,001	0,001	0,002	0,106	0,010	0,005	0,178	0,035

Tablica 3. Prikaz odnosa izmjerenih srednjih vrijednosti koncentracija iona u rabljenim i novim motornim uljima, različitih proizvođača

novo ulje

rabljeno ulje

Vrijednosti specifične provodnosti odabranih kalibracijskih ulja (Sample 1, 6, 12 i 18), pokazanih u tablici 2 pokazuju dosta velike razlike, dok su za komercijalna ulja razlike ovih vrijednosti vrlo male i obično su niže za rabljena ulja. Rezultati ukazuju da u rabljenim uljima specifična provodnost ovisi više o svojstvima i količini aditiva te o njihovoj degradaciji nego što doprinosi povećani sadržaj metala u rabljenim uljima.

Provedena kvantitativna EDXRF analiza sadržaja pojedinih elemenata u uljima, tablica 3, pokazuje da je u rabljenim uljima povećan sadržaj sumpora, željeza, mangana, aluminija i cinka. U ulju Castrol iz motora bez katalizatora izmjeren je povećan sadržaj olova.

# 4. ZAKLJUČCI

Vrijednosti temperature plamišta za rabljena motorna ulja su niže u odnosu na vrijednosti plamišta novih ulja. Rabljeno ulje zbog svog trošenja u motoru ostaje i bez nekih komponenti aditiva, a niže vrijednosti ukazuju na prisutnost komponenti goriva.

Ispitivanjem specifične provodnosti novih i rabljenih motornih ulja dobivene su slične vrijednosti. Konduktometrijskom metodom se ne može odrediti ionska vrsta u ulja, nego samo prisutnost određene vodljive ionske vrste, što ukazuju na konduktometriju kao pomoćnu metodu koja može prethoditi EDXRF ispitivanjima.

Dobiveni rezultati pokazuju povećan udio pojedinih metalnih iona u rabljenim uljima, poglavito željeza, olova, aluminija i cinka u odnosu na nova motorna ulja. Stoga, nakon njihovog spaljivanja, u ostatku se mogu očekivati znatnije koncentracije ovih metalnih iona, te naročitu pozornost treba posvetiti zbrinjavanju takvih ostataka. Prema Pravilniku o vrstama otpada, ispitivana rabljena motorna ulja mogu se svrstati u 1 i 2. kategoriju otpadnih ulja te se mogu reciklirati ili iskoristiti kao energent za spaljivanje.

# **5. LITERATURA**

- 1. D. M. Pirro, A.A. Wessol, Lubrication fundamentals, Marcel Dekker Inc., New York 2001.
- 2. B. Bhushan, Modern Tribology Handbook, Volume One, Priciples of Tribology, CRC Press, London 2001.
- 3. B. Bhushan, Modern Tribology Handbook, Volume Two, Materials Coatings, and Industrial Applications, CRC Press, London 2001.
- 4. R. G. Bayer, Mechanical Wear Fundamentals and Testing, Sec. Ed., Marcel Dekker Inc., New York 2004.
- 5. Sources of Wear Metals in Oil Analysis, NTS Aplication Notes, 2006.
- 6. V. Valković, Spektroskopija karakterističnih x-zraka, Školska knjiga, Zagreb, 1980.
- 7. A. Bühler, Highest Precision Oil Analysis with 1kW, Brucker AXS Gmbh, Germany, 2003.
- 8. V. Čizmić, D. Pančocha, T. Anić, A. Barišić, Zbrinjavanje rabljenih ulja, Goriva i maziva, 5, 2004.
- 9. Certificate of Analysis, / Lubricating Oil, Elements/Calibration Standards, Analytical Services, INC, Woodlands, 2004.
- 10. Specific Conductance, Standard method 9050A, 1996.
- 11. Oxford Instruments Twin-X for the determination of additive elements and wear metals in used lubricating fuel oils, Method Sheet TXMS-06A.V1, Oxford Instruments Analytical Ltd, 2003.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# ANALIZA UZROKA LOMA CIJEVI POD VISOKIM TLAKOM

### FAILURE ANALYSIS OF HIGH PRESSURE TUBE

Nastia Degiuli, Gojko Marić, Krešimir Grilec Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Croatia <u>nastia.degiuli@fsb.hr</u>; <u>gmaric@fsb.hr</u>; <u>kgrilec@fsb.hr</u>

### Stručni članak / Professional paper

**Abstract:** An example of failure analysis of high pressure tube in a process industry is presented in the paper. The tube sample is a part of tubular high pressure system for low density polietilen (LDPE) polymerisation by high pressure. Polymerisation conditions are: pressure in a reactor 2400 bar and temperature higher than 165°C. The reactor is made of 81 tubes having the length of 10m. During the exploitation, the cracks appeared on the walls of high pressure tube. Non destructive testing, testing of roughness, fractography analysis, chemical analysis, metalography analysis and testing of hardness was performed for the purpose of failure cause detection. The tube sample was cut to enhance crack visibility for the fractography analysis. The cracks were photographed with digital camera. Chemical composition was determinated with LECO SPECTRUMAT-750 GDS. Hardness was tested by Vickers method HV10. Following methods of non destructive testing were carried out: visual control, magnetic testing and ultrasound testing. On the basis of these testing, failure causes are drawn out.

**Key words:** Failure analysis, high pressure tube, non destructive testing, roughness, fractography analysis, chemical analysis, metalography analysis, hardness testing.

**Sažetak:** U radu je prikazan primjer analize uzroka loma visokotlačne cijevi u procesnoj industriji. Uzorak cijevi je dio reaktorskog sustava polimerizacije visokim tlakom polietilena niske gustoće (LDPE). Uvjeti polimerizacije su: tlak u reaktoru 2400 bara i temperatura viša od 165°C. Reaktor se sastoji od 81 cijevi duljine 10m. Za vrijeme uporabe pojavile su se pukotine na stijenkama reaktorske cijevi. Zbog utvrđivanja uzroka loma provedena su: nerazorna ispitivanja, ispitivanje hrapavosti, fraktografska, kemijska i metalografska analiza te ispitivanje tvrdoće. Za potrebe fraktografske analize uzorak cijevi je izrezana kako bi pukotine bile vidljive i snimljene digitalnom kamerom. Kemijski sastav određen je uređajem LECO SPECTRUMAT-750 GDS. Tvrdoća je ispitana metodom po Vickersu HV10. Provedene su slijedeće metode ispitivanja bez razaranja: vizualna kontrola, magnetsko i ultrazvučno ispitivanje. Na osnovi tih ispitivanja određeni su uzroci loma cijevi.

**Ključne riječi:** Analiza loma, visokotlačna cijev, ispitivanje bez razaranja, hrapavost, fraktografska analiza, kemijska analiza, metalografija, ispitivanje tvrdoće.

### 1. UVOD

Na Fakultet strojarstva i brodogradnje, Laboratorij za tribologiju, dostavljen je uzorak visokotlačne cijevi radi utvrđivanja oblika, veličine i uzroka nastanka pukotine koja je izazvala propuštanje. Dostavljeni uzorak cijevi, slika 1, izrezan je iz navedenog reaktora prilikom zamjene oštećenog dijela.



Slika 1. Dostavljeni uzorak

## 2. ISPITIVANJE BEZ RAZARANJA

Utvrđivanje mjesta i veličine pukotine na uzorku cijevi provedeno je u Laboratoriju za nerazorna ispitivanja, Zavoda za kvalitetu FSB-a.

# 2.1 Vizualni pregled (VT):

2.2

a) Oprema:	svjetlomjer Lutron LX–107, ser.br. L823452
	lupa, pomično mjerilo, metar
b) Tehnika:	neposredna
c) Intenzitet rasvjete:	> 350 lx (opći pregled)
	> 500 lx (detaljni pregled)
d) Udaljenost promatranja:	300 – 600 mm
Ispitivanje magnetnim česticam	a (MT)
a) Elektromagnetski jaram:	Tiede TWM 42A, ser.br. 9936389
b) UV svjetiljka:	LABINO, UV spot, ser.br. 3389

U)	U v svjetnjka.	LABINO, UV spot, set.of. 5589
c)	Magnetne čestice:	Tiede, 690.1, 3,0 μm
d)	Tehnika:	kontinuirana, mokra
e)	Intenzitet UV rasvjete:	$> 1000 \ \mu W/cm^2$
f)	Jakost magnetnog polja:	> 2,5 kA/m
g)	mjerač jakosti mag. polja:	Hirst Gaussmeter GM04, ser.br. GM0468
h)	izmjerena duljina MT indikac	ije: 21 mm

### 3. PRIPREMA ZA OSTALA ISPITIVANJA

Nerazornim ispitivanjem otkrivena je pozicija pukotine, ali ne i njena karakteristika budući da nije došlo do potpunog razdvajanja cijevi.



Slika 2. Označeni dio cijevi prikazuje mjesto pukotine

Na slici 2 vidi se zaokruženo mjesto na kojem je pukotina i oznake mjesta rezanja uzorka. Dio cijevi koji je odrezan radi ispitivanja prikazan je na slici 3.



Slika 3. Dio cijevi koji je odrezan za ispitivanja

Da bi površina pukotine bila dostupna, a i da bi se omogućio pregled unutrašnje površine cijevi, najprije je izrezan uzdužni segment cijevi nasuprot pukotine, slika 4 i 5.



Slika 4. Pripremljeni ispitni uzorak cijevi za razdvajanje uzduž pukotine



Slika 5. Izrezani uzdužni dio cijevi

Na slici 5 označeno je mjesto "a-a" na kojem će se odrezati poprečni uzorak cijevi potreban za utvrđivanje kemijskog sastava, mikrostrukture i tvrdoće materijala cijevi.

# 4. PREGLED UNUTRAŠNJE POVRŠINE CIJEVI

Na uzorku sa slike 4 uočljivi su risevi na unutrašnjoj strani cijevi. Detalji su prikazani na slikama 6, 7 i 8.



Slika 6. Risevi na unutrašnjoj stijenki cijevi



Slika 7. Isto kao slika 6, veće povećanje



Slika 8. Isto kao slika 7, drugi kut Nije bilo moguće utvrditi potječu li risevi od obrade ili su nastali tijekom rada.

### 5. FRAKTOGRAFSKA ANALIZA

Nakon pregleda unutrašnje površine cijev je nasilno prelomljena. U izrez uzorka sa slike 4 utisnut je trn. Kod opterećenja silom od 250.000 N došlo je do "otvaranja" uzorka čime je pukotina postala dostupna za makropregled. Izgled pukotine i njena okolina prikazani su na slikama 9 do 12.



Slika 9. Razdvojeni uzorak sa slike 4



Slika 10. Prijelomne površine, 3 sata nakon razdvajanja



Slika 11. Površina prijeloma, lijeva polovica ispitnog uzorka sa slike 10, strelicom je označen početak pukotine.



Slika 12. Površina prijeloma, desna polovica ispitnog uzorka sa slike10, strelicom je označen početak pukotine.

Na slikama 11 i 12 jasno su uočljivi koncentrični tragovi privremenog zaustavljanja pukotine, što znači da je do njenog nastanka i širenja došlo djelovanjem mehanizma umora materijala, [1].

### 6. KEMIJSKA ANALIZA

Kemijska analiza materijala cijevi provedena je u Laboratoriju za analizu metala, Zavoda za materijale FSB-a, na instrumentu LECO SPECTRUMAT-750 GDS. Rezultati su prikazani u tablici 2.

Elementi	% mase									
Uzorak	С	Si	Mn	Р	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al
Cijev	0,37	0,24	0,86	0,0008	0,006	0,13	1,85	0,76	0,40	0,05

Tablica 2. Maseni udjeli elemenata u materijalu uzorka

Prema kemijskom sastavu materijal cijevi najbliže odgovara čeliku oznake (po DIN-u) 40 NiCrMo7 3 (W.Nr. 1.6562.).

### 7. ANALIZA MIKROSTRUKTURE

Analiza mikrostrukture materijala uzorka cijevi provedena je u Laboratoriju za materijalografiju, Zavoda za materijale FSB-a.

Metalografski uzorak presjek "a-a" uzorka sa slike 5 pripremljen je u skladu s preporukama za tu vrstu materijala, [2].



Slika 13. Metalografski uzorak presjeka "a-a" sa slike 5



Slika 14. Mikrostruktura presjeka sa slike 13, sredina

Mikrostruktura se sastoji od popuštenog martenzita i vrlo malo MnS.



Slika 15. Detalj metalografskog uzorka sa slike 13, unutrašnji rub cijevi u poliranom stanju



Slika 16. Isto kao slika 15, veće povećanje

Strelice pokazuju riseve-udubljenja, moguća mjesta začetka umora materijala.

# 8. MJERENJE TVRDOĆE CIJEVI

Mjerenje tvrdoće materijala, provedeno je u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava, Zavoda za materijale FSB-a, na metalografskom uzorku, slika 13.

Tvrdoća je mjerena metodom Vickers HV10, [3], na mjestima prikazanim na slici 17. Rezultati su prikazani u tablici 3.



Slika 17. Mjesta na poprečnom presjeku na kojima je mjerena tvrdoća.

F 1 1' A	<b>T</b> 1 (		•• •
Fablica 3	Tvrdoća	uzorka	cilevi
r uonicu 5.	1 114004	azorna	011011

Mjerenje br.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	X
HV10	312	345	345	351	351	351	351	333	333	327	340

# 9. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- Ispitani uzorak cijevi izrađen je od čelika koji, prema kemijskom sastavu, mikrostrukturi i tvrdoći odgovara čeliku oznake (po DIN-u) 40 NiCrMo7 3 (W.Nr. 1.6562.) u poboljšanom stanju.
- Metalografskim pregledom nisu uočene pogreške u materijalu koje bi se mogle povezati s nastankom pukotine.
- Inicijalna pukotina nastala je mehanizmom umora materijala na jednom od riseva na unutrašnjoj površini cijevi. Nije utvrđeno jesu li ti risevi nastali pri izradi cijevi ili u radu. Nakon inicijacije, pukotina se dalje širila lepezasto do vanjske površine cijevi što je izazvalo propuštanje medija.

# LITERATURA

- [1] ASM Handbook, Vol. 9, Metallography and Microstructures, ASM International, 2000.
- [2] ASM Handbook, Vol. 11, Failure Analysis and Prevention, ASM International, 2002.
- [3] ISO 6507/1 Metallic Materials Hardness Test Vickers Test Part 1: HV5 to HV100, International Organization for Standardization, 1982.
Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# UTJECAJ VREMENA HOMOGENIZACIJE NA MIKROSTRUKTURNA SVOJSTVA AL-SLITINE EN AW-5083 INFLUENCE OF HOMOGENIZATION TIME ON MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF AL-ALLOY EN AW-5083

N. Dolić<sup>1)</sup>, A. Markotić<sup>1)</sup>, F. Unkić<sup>1)</sup>, J. Prgin<sup>2)</sup>, K. Terzić<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu Aleja narodnih heroja 3 44 103 Sisak Republika Hrvatska <sup>2)</sup>TLM d.d. Narodnog preporoda 12 22 000 Šibenik RepublikaHrvatska

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Sažetak:** U okviru ovog rada ispitivao se utjecaj različitog vremena homogenizacije uzoraka, uzetih iz "šajbe" bloka aluminijske slitine EN AW-5083, na mikrostrukturna i fizikalna svojstva. Blok je lijevan polukontinuiranim, vertikalnim postupkom uz izravno hlađenje vodom (DC postupak). Provedena su ispitivanja broja zrna i izlučenih faza, te elektrovodljivosti na uzorcima bloka koji su homogenizirani u intervalu od 10 minuta do 18 sati, pri temperaturi od 520 °C. Uočeno je da vrijeme homogenizacije na temperaturi od 520 °C ne utječe na promjenu broja zrna, već je taj broj ovisan o primarnoj mikrostrukturi, tj. poziciji unutar bloka, odnosno "šajbe". Također, s vremenom homogenizacije raste udio šupljina na granicama primarnih  $\alpha$ -Al dendrita zbog otapanja eutektičke komponente. Intermetalni spojevi bazirani na željezu i manganu ostaju stabilni pri temperaturi homogenizacije predstavlja dobru indikaciju homogeniziranosti ispitivanih uzoraka.

Ključne riječi: aluminijska slitina EN AW-5083, homogenizacija, DC postupak, mikrostrukturna svojstva

Abstract: The influence of different homogenization time on microstructural and physical properties of samples taken from the "slice" of the slab of aluminum alloy EN AW-5083 has been examined in this thesis. The slab has been cast by semi-continuous, vertical direct water cooling (Direct Chill) process. Grain number, precipitated phases and electrical conductivity have been examined on slab samples homogenized in intervals of 10 minutes to 18 hours at the temperature of 520 °C. It has been noted that homogenization time does not affect the change of grain number, but this number depends on as-cast microstructure, or position within the slab, or "slice". However, during homogenization treatment percentage of porosity at the primary  $\alpha$ -Al dendritic grain boundaries has increased, due to melting of eutectic components. Intermetalic compounds based on iron and manganese stay stable at homogenization temperature. Increases of electrical conductivity with the holding time extend at the homogenization temperature shows good indication of homogeneity of examined samples.

Key words: aluminum alloy EN AW-5083, homogenization, Direct Chill process, microstructural properties

#### **1.** Uvod

U prosjeku, oko 85 % od ukupno proizvedenog aluminija koristi se za proizvode dobivene plastičnom deformacijom, npr. valjane ploče (> 6 mm debljine), limovi (0,2 - 6 mm), folije (< 0,2 mm), cijevi, šipke, gredice, žica [1]. Ti su proizvodi dobiveni iz lijevanih blokova i trupaca slitina za gnječenje, s poboljšanom homogeniziranom strukturom nakon toplinske obrade. Da bi se osigurala visoka kvaliteta gotovih proizvoda vrlo je važno lijevanje bloka kao poluproizvoda, a povezano s tim nužna je dobra kvaliteta taline.

Lijevanje s izravnim hlađenjem vodom ("Direct Chill casting") je polukontinuirani proces lijevanja, u kojem vodom hlađeni kalup inicira prvi dio skrućivanja, dok se drugi dio skrućivanja bloka (kojim se uklanja oko 90 % topline) ostvaruje izravnim hlađenjem bloka vodom pri njegovom pojavljivanju na donjem dijelu kokile [2].

Usitnjavanje zrna olakšava (potpomaže) lijevanje blokova "DC" postupkom, te omogućava dobivanje ujednačene strukture po cijelom presjeku bloka. Za gnjetljive slitine veličina zrna u lijevanom (primarnom, "as-cast") stanju ima direktan utjecaj na kasniju obradu i svojstva konačnog proizvoda [1].

Lijevani blokovi i trupci prije postupaka valjanja, prešanja ili kovanja se homogeniziraju, a osnovna svrha je ujednačavanje kemijskog sastava na razini mikrostrukture [3]. Naime, procesima lijevanja nastaju u Al-Mg slitinama kristalne segregacije i višekomponentni eutektici na granicama zrna. Obje ove pojave su nepoželjne jer smanjuju sposobnost deformacije i mehanička svojstva slitina. Homogenizacijom se uklanjaju kristalne segregacije difuzijskim gibanjem atoma glavnih legirajućih elemenata Mg i Mn s područja veće na područja manje koncentracije, a intermetalne faze na granicama zrna djelomično se otapaju u krutoj otopini aluminija. Na taj način mikrostruktura postaje ravnomjernija i homogenija. Temperatura homogenizacije za komercijalne aluminijske slitine obično je oko 20 - 50 °C ispod solidus linije i što je moguće bliže početnoj temperaturi tople prerade [4]. Trajanje homogenizacije u praksi obično iznosi od 6 do 48 sati [5].

Cilj rada je ustanoviti utjecaj različitih vremena homogenizacije pri temperaturi od 520 °C na promjenu mikrostrukturnih i fizikalnih svojstava slitine EN AW-5083, kemijskog simbola EN AW-AlMg4,5Mn0,7 koja spada u teško gnjetljive, toplinski neočvrstive slitine aluminija s magnezijem. Te slitine odlikuju se malom specifičnom masom, visokim mehaničkim svojstvima i otpornošću prema koroziji u uvjetima obične i morske atmosfere, uz uvjet da su prisutne nečistoće svedene na dopuštene vrijednosti.

#### 2. Metodologija ispitivanja

Iz slitine EN AW-5083, šarže 3121, DC postupkom izlivena su dva bloka jednakih dimenzija, a ispitivanja su provedena na jednom od ta dva bloka dimenzija 520x1680x4802 mm. Kemijski sastav ispitivane šarže 3121 određen je optičkim emisionim spektrometrom (OES) firme ARL, *tablica 1.*, a uzorci za kemijsku analizu uzimani su tijekom lijevanja, kod dužine blokova od cca 0,5 m.

Šarža	Kemijski sastav [%]									
~~~~	Cu	Mn	Mg	Si	Fe	Cr	Zn	Ti	Be	Na
3121	0,01	0,43	4,365	0,13	0,38	0,10	0,006	0,0295	0,0045	0,0003

Tablica 1. Kemijski sastav slitine EN AW-5083, taline br. 3121

Nakon provedenog lijevanja i hlađenja bloka, s njegovog kraja, nakon što je odrezan (odbačen) tehnološki otpadak (glava i peta bloka), odrezana je ploča ("šajba") debljine oko 30 mm. Ploča je

zatim podijeljena i rezrezana na 12 manjih segmenata podjednake veličine čije su pozicije u presjeku označene rednim brojevima 1-12. Sa segmenata označenih brojevima 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10 i 11 uzimani su uzorci ("odsječci") na kojima su provedena daljnja ispitivanja. "Odsječci" (približnih dimenzija 50×280×30 mm) uzimani su prema shemi na *slici 1*.

1	2	3	4	5	6
	U1	SSU1	U3	U5	
	U2	SSU2	U4	U6	
	U7	U9	U11	U13	
	U8	U10	U12	U14	
7	8	9	10	11	12

#### Slika 1. Shema uzimanja "odsječaka" s izrezanih segmenata

"Odsječci" oznaka SSU1 i SSU2 ostavljeni su u lijevanom (primarnom), odnosno nehomogeniziranom stanju, dok je ostalih 14 – oznaka U1 - U14 podvrgnuto daljnjoj homogenizaciji. Homogenizacija je provedena u kadi sa solnom kupkom AVS250 Durferrit (smjesa alkalnih nitrita i alkalnih nitrata), pri temperaturi od 520 °C. Režim zagrijavanja ispitivanih "odsječaka" prikazan je u *tablici 2*.

Oznaka uzorka	Vrijeme homogenizacije			
Ozliaka uzolka	"odsječaka", t			
U7	10 min			
U2	20 min			
U6	30 min			
U10	40 min			
U13	50 min			
U1	1h			
U3	2h			
U9	3h			
U14	4h			
U4	5h			
U8	6h			
U12	7h			
U11	8h			
U5	18h			

Tablica 2. Režim zagrijavanja prilikom homogenizacije izrezanih "odsječaka"

Prilikom uranjanja uzoraka u kadu sa solnom kupkom na početku postupka homogenizacije svi su uzorci progrijavani u trajanju od 5 minuta da bi se kompenzirao pad temperature solne kupke radi otvaranja poklopca kade. Isti postupak progrijavanja uzoraka od 5 minuta provodio se nakon vađenja svakog slijedećeg uzorka.

Odmah nakon vađenja pojedinog "odsječka" iz solne kupke uranja se u kadu s hladnom vodom. Gašenje u vodi provodi se da bi se zadržala mikrostruktura, a s tim i svojstva materijala prisutnih pri povišenoj temperaturi.

#### 2.1. Ispitivanje mikrostrukture

Ispitivanje mikrostrukture na optičkom mikroskopu podrazumijeva određivanje broja, odnosno veličine zrna aluminijske slitine EN AW-5083, šarže 3121 lijevane DC postupkom, te analize uzoraka s ciljem utvrđivanja vrste i morfologije izlučenih faza.

# a) određivanje broja zrna poluautomatskom metodom mjerenjem duljine presijecanja zrna (intercept procedura)

Mjesta uzoraka upotrijebljenih za metalografsku analizu, odnosno za određivanje broja, odnosno veličine zrna prikazana su na *slici* 2.



Slika 2. Mjesta uzoraka za određivanje broja zrna

Uzorci SSU1A, SSU2A i SSU2B nisu podvrgnuti homogenizaciji, odnosno oni su u sirovom stanju, dok su uzorci U1A, U4A, U5A, U5B, U6A, U9A, U9B, U11A, U12A, U14A i U14B homogenizirani u vremenu od: 30 minuta (U6A), 1 sat (U1A), 3 sata (U9A i U9B), 4 sata (U14A i U14B), 5 sati (U4A), 7 sati (U12A), 8 sati (U11A), te 18 sati (U5A i U5B).

Uzorci su pripremljeni na uređaju za automatsku pripremu uzoraka Vector LC (Buehler) [6-9], te radi otkrivanja granica zrna nagrizani elektrolitički (anodizacija) istosmjernom strujom u Barkerovom reagensu [7-10].

Metalografska ispitivanja uzoraka provedena su na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51 s digitalnom kamerom Olympus DP70 i sustavom za automatsku obradu slike ("AnalySIS Materials Research Lab"), s povećanjem od 100x. "AnalySIS Materials Research Lab" je dio "Soft Imaging Sistem's" serije software paketa za proučavanja strukture materijala. Software automatski računa prosječnu (srednju) duljinu presijecanja,  $\overline{l}$  [µm], iz koje se linearnom aproksimacijom [11] izračuna srednji broj zrna po jedinici ispitivane površine  $\overline{N_A}$  (broj zrna/mm<sup>2</sup>) ili *G–broj* za mjerenih *n* područja.

Ispitivanje mikrostrukture poluautomatskom metodom određivanja veličine zrna mjerenjem duljine presijecanja zrna (intercept procedura) provedeno je prema ASTM normi E 1382 – 97 [11].

#### a) Analiza mikrostrukturnih faza

Nakon što je provedeno određivanje broja zrna uzorak **SSU1A** koji je u sirovom stanju, te uzorci **U1A** (homogeniziran u trajanju od 1h), **U12A** (homogeniziran u trajanju od 7h) i **U5A** (homogeniziran u trajanju od 18h) ponovno su brušeni s brusnim papirom gradacije 800, te polirani na uređaju za automatsku pripremu uzoraka Vector LC. Odabrani su ovi uzorci radi određivanja utjecaja vremena homogenizacije na raspodjelu i morfologiju prisutnih faza, te usporedbe s uzorkom u primarnom (nehomogeniziranom) stanju. Uzorci su zatim nagriženi u HF-u u trajanju od 15 do 20 sekundi i promatrani pod optičkim mikroskopom pri povećanjima od 50x, 100x, 200x i 500x.

#### 2.2. Ispitivanje elektrovodljivosti

Ispitivanje elektrovodljivosti svih "odsječaka" provedeno je na izrezanoj tankoj pločici, dimenzija 30x30x5 mm. Sa svakog izrezanog "odsječka" uzimana je po jedna pločica za ispitivanje elektrovodljivosti – oznaka C, prema shemi na *slici 3*.



Slika 3. Shematski prikaz uzimanja uzoraka (pločica) za ispitivanje elektrovodljivosti s označenog "odsječka"

Elektrovodljivost, E ispitivana je na uređaju za mjerenje elektrovodljivosti Hocking, Auto Sigma 3000DL. Na svim uzorcima su provedena po dva mjerenja, te je određivana njihova srednja vrijednost.

#### 3. Rezultati ispitivanja

#### 3.1. Rezultati određivanja broja zrna

Na *slici* 4. prikazane su mikrostrukture uzoraka **SSU1A** (*primarno stanje*), **U6A** (*homogeniziran 30 minuta*), **U11A** (*homogeniziran 8 sati*) i **U5B** (*homogeniziran 18 sati*) nagriženih Barkerovim reagensom, gledane uz upotrebu polariziracijskog svjetla i tintnog filtra pri povećanju mikroskopa 100x.

Sa *slike 4*. vidi se da je dobivena dobra razlučivost boja pojedinih zrna, pa su na tako dobivenim uzorcima provedena određivanja broja, odnosno veličine zrna poluautomatskom metodom mjerenja duljine presjeka zrna čiji su rezultati prikazani u *tablici 3*.



Slika 4. Mikrostruktura uzoraka šarže 3121 Al-slitine EN AW-5083, nagriženih Barkerovim reagensom, gledana s polariziranim svjetlom i tintnim filtrom pri povećanju mikroskopa 100x a) SSU1A, b) U6A, c) U11A d) U5B

Tablica 3 Rezultati mjerenja veličine zrna dobiveni poluautomatskom metodom mjerenja duljine presjeka zrna na uzorcima nagriženim Barker-ovim reagensom

Oznaka uzorka	 [μm]	Broj presjeka, c	G	N <sub>A</sub>	
SSU1A	105,57	466	3,21	72,74	
SSU2A	139,46	526	2,40	41,34	
SSU2B	127,01	517	2,68	50,20	
U6A	140,87	503	2,38	40,63	
U1A	113,14	541	3,00	61,92	
U9A	136,94	518	2,45	42,61	
U9B	124,07	521	2,74	52,69	
U14A	125,23	501	2,72	51,71	
U14B	106,66	530	3,18	71,19	
U4A	127,44	523	2,66	49,83	
U12A	107,97	525	3,14	69,32	
U11A	132,61	497	2,54	45,44	
U5A	106,39	529	3,19	71,57	
U5B	112,83	533	3,01	62,39	

Na *slici 5.* grafički je prikazana ovisnost srednjeg broja zrna po jedinici ispitivane površine ( $N_A$ ) o vremenu provedene homogenizacije na 520 °C.



Slika 5. Grafički prikaz ovisnosti broja zrna po jedinici ispitivane površine,  $N_A$  u ovisnosti o vremenu homogenizacije, t

Prema grafičkom prikazu na *slici 5.* veličina zrna, odnosno broj zrna ne mijenja se značajno u ovisnosti o vremenu držanja na temperaturi homogenizacije od 520 °C. Mogu se primijetiti blage naznake porasta broja zrna s vremenom držanja premda je koeficijent korelacije (R<sup>2</sup>=0,2335) dosta nizak. Razlog nepromijenjenosti broja zrna s vremenom homogenizacije proizlazi iz činjenice da tijekom homogenizacijskog žarenja ne nastupa rekristalizacija mikrostrukture. Čini se da u ovom slučaju još uvijek na veličinu, odnosno broj zrna prevladava utjecaj mjesta uzimanja uzoraka, a ne vrijeme homogenizacije.

Dodatnim ispitivanjima utvrđeno je da vrijeme homogenizacije ne utječe na promjenu broja zrna, već je taj broj ovisan samo o poziciji unutar bloka, odnosno "šajbe". Navedena varijacija broja zrna unutar "šajbe" rezultat je prije svega razlika uvjetovanih intenzitetom odvođenja topline i stvaranjem strukturnih zona u bloku. Intenzivno hlađenje pri rubu bloka osigurava veći iznos pothlađenja i manje zrno, za razliku od njegove sredine, gdje pod djelovanjem negativnih temperaturnih gradijenata i konstitucijskog pothlađenja nukleiraju i rastu istoosna zrna nešto većih dimenzija [8].

# 3.2. Rezultati ispitivanja izlučenih mikrostrukturnih faza i utjecaja vremena homogenizacije

Nagrizanjem HF-om i otkrivanjem mikrostrukture uočava se prisutnost izlučenih faza u  $\alpha$ -Al osnovi, *slika 6.* Uočavaju se dvije vrste faza koje se razlikuju prema morfologiji i boji. Svjetlije nagrižena faza obično razgranatog oblika predstavlja kompleksni intermetalni spoj željeza i mangana. Ova faza postojanija je na povišenim temperaturama homogenizacije uzoraka. Tamnija faza bazira se na Mg-eutektiku koji je u obliku AlMg, ili se u ovisnosti o količini Si u slitini veže u spoj Mg<sub>2</sub>Si [12]. Obzirom na nisku točku izlučivanja i taljenja eutektika (oko 450 °C), može tijekom homogenizacijskog žarenja (520 °C) nastupiti taljenje faze bogate s Mg, što svakako treba izbjegavati. Tijekom vremena progrijavanja i homogenizacije nastupa otapanje faza bogatih magnezijem (Mg<sub>2</sub>Si, eutektička komponenta) pri čemu Mg ulazi u krutu otopinu  $\alpha$ -Al, čime u strukturi nastaju šupljine. Iz priloženih metalografskih slika, *slika 7.* jasno se u komparaciji sa sirovim stanjem, uočava porast šupljina [13] u ispitivanoj mikrostrukturi s vremenom držanja (1h, 7h, 18h).



Slika 6. Mikrostruktura uzorka u sirovom stanju (SSU1A), Al slitine EN AW-5083, šarže 3121, nagriženog s HF-om pri povećanju 200x



Slika 7. Mikrostrukture uzoraka Al slitine EN AW-5083, šarže 3121, nagriženog s HF-om pri povećanju 100x: a) SSU1A, b) U1A, c) U12A, d) U5A

Nedvojbeno je ustanovljeno da s vremenom držanja na temperaturi homogenizacije od 520 °C raste udio šupljina koje su pozicionirane po granicama primarnih  $\alpha$ -Al dendrita. Faza bogata željezom (svijetla faza na slikama) ostaje nepromijenjena tijekom žarenja.

#### 3.3. Rezultati ispitivanja elektrovodljivosti

U *tablici 4.* prikazani su rezultati mjerenja elektrovodljivosti uzoraka uzetih s kraja bloka aluminijske slitine EN AW-5083, šarža 3121.

Oznaka uzanka	Elektrovodljivost [MS/m]					
Ozliaka uzorka	1. mjerenje	2. mjerenje	Srednja vrijednost			
SSU1	14,90	14,90	14.05			
SSU2	15,00	15,00	14,95			
U7	15,00	15,00	15,00			
U2	15,30	15,30	15,30			
U6	15,20	15,20	15,20			
U10	15,10	15,10	15,10			
U13	15,10	15,10	15,10			
U1	15,10	15,20	15,15			
U3	15,20	15,20	15,20			
U9	15,30	15,20	15,25			
U14	15,40	15,30	15,35			
U4	15,50	15,50	15,50			
<b>U8</b>	15,50	15,50	15,50			
U12	15,50	15,50	15,50			
U11	15,50	15,50	15,50			
U5	15,70	15,70	15,70			

Tablica 4. Rezultati ispitivanja elektrovodljivosti

Na *slici* 8. je grafički prikazana ovisnost elektrovodljivosti o vremenu homogenizacije. Iz *tablice* 4. i *slike* 8. može se uočiti da dužim vremenom homogenizacije raste elektrovodljivost.



Slika 8. Grafički prikaz ovisnosti elektrovodljivosti o vremenu homogenizacije

Elektrovodljivost je najviše pokazala u odnosu na stupanj homogenizacije. Imamo dosta visoku (čvrstu) korelaciju i to je posljedica sređivanja rešetki, difuzije atoma i izjednačavanja koncentracije unutar kristalnih zrna.

Iz provedenih ispitivanja vidi se da elektrovodljivost predstavlja dobru indikaciju djelovanja homogenizacijskog žarenja uzoraka.

# 4. Zaključak

Na temelju provedenih ispitivanja mikrostrukture i elektrovodljivosti uzoraka aluminijske slitine EN AW-5083, šarže 3121 i dobivenih rezultata mjerenja mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- 1. Vrijeme homogenizacije na temperaturi od 520 °C ne utječe na promjenu broja zrna, već je taj broj ovisan samo o poziciji unutar bloka, odnosno "šajbe". Razlog nepromijenjenosti broja zrna s vremenom homogenizacije proizlazi iz činjenice da tijekom homogenizacijskog žarenja ne nastupa rekristalizacija mikrostrukture.
- 2. Dodatnim ispitivanjima potvrđeno je da vrijeme homogenizacije ne utječe na promjenu broja zrna, već je taj broj ovisan samo o poziciji unutar bloka, odnosno "šajbe".
- 3. Ispitivanjem mikrostrukturnih faza uočava se prisutnost izlučenih faza u α-Al osnovi. Razlikuju se dvije vrste faza prema morfologiji i boji: svjetlije nagrižena faza obično razgranatog oblika predstavlja kompleksni intermetalni spoj željeza i mangana; te tamnija faza koja se bazira na Mg-eutektiku u obliku AlMg-a ili intermetalnog spoja Mg<sub>2</sub>Si.
- 4. Vremenom držanja na temperaturi homogenizacije od 520 °C raste udio šupljina koje su pozicionirane po granicama primarnih α-Al dendrita. Tijekom homogenizacijskog žarenja čini se da faza bogata željezom ostaje nepromijenjena.
- 5. Elektrovodljivost raste s vremenom držanja na temperaturi homogenizacije. Taj porast je posljedica sređivanja rešetki, difuzije atoma i izjednačavanja koncentracije unutar kristalnih zrna. Elektrovodljivost predstavlja dobru indikaciju homogenizacijskog žarenja uzoraka.
- 6. Za detaljniji uvid u djelovanje homogenizacije potrebno je ispitati veći broj uzoraka, ustanoviti vrstu i udjele izlučenih faza u lijevanom stanju (SEM, EDAX) i ustanoviti promjene tijekom homogenizacijskog žarenja.

#### 5. Literatura

- [1] I. J. Polmear, Light Alloys, Metallurgy of the light metals, Arnold, London, 1995.
- [2] T. E. Quested, Ph.D. Thesis, Solidification of Inoculated Aluminium Alloys, Department of Materials and Metallurgy, University of Cambridge, Cambridge, 2004.
- [3] B. K. Agrawal, J. P. Singh, Influence of cast structure on extrusion of aluminium alloys, Proceedings of 4th International Aluminium Extrusion Technology Seminar, Vol. 2., Aluminium Extrusion Counsil and The Aluminium Association, Chicago, 11. – 14. May, 1988., 395-401
- [4] T. Sheppard, Extrusion of Aluminium Alloys, Kluwer Academic Publishers, London, 1999.
- [5] Tehnologijski istraživačko-razvojni projekt TP 01/0023-04., "Tanke trake iz legure 5052", Šibenik, 2005.
- [6] E 3 01, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, American National Standard Institute/ASTM, 2001.
- [7] N. Dolić, K. Terzić, J. Prgin, A. Markotić, F. Unkić, Quantity Metallography Analysis of Al -Alloy 5083, Proceedings Book of 6<sup>th</sup> International Foundrymen Conference: Innovative Foundry Materials and Technologies, ur. F. Unkić, Faculty of Metallurgy, Sisak, Opatija, 23. - 25. svibnja 2005., CD-ROM, 160-174.
- [8] N. Dolić, A. Markotić, J. Prgin, K. Terzić, F. Unkić, Development of As-Cast Slabs Structure of Al-Alloy 5083 Cast by "VDC Process", Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Foundrymen Conference, Advanced Foundry Materials and Technologies, ur. F. Unkić, Faculty of Metallurgy, Sisak, Opatija, 12. - 14. lipnja 2006., CD-ROM 27.
- [9] N. Dolić, K. Terzić, J. Prgin, A. Markotić, F. Unkić, Structural Analysis of Al Alloy 5083 Cast by Vertical DC, Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Conference on Materials, Processes, Friction and Wear, MATRIB 2005, ur. K. Grilec, Croatian Society for Materials and Tribology, Vela Luka, 23. - 25. lipnja 2005., CD-ROM, 301-308.
- [10] E. Cerri, E. Evangelista, Metallography of Aluminium Alloys, TALAT, Lecture 1202, European Aluminium Association, Birmingham, 1999.
- [11] E 1382 97, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis, American National Standard Institute/ASTM, 1997.

- [12] S. Lathabai, P.G: Lloyd, The Effect of Scandium on the Microstructure, Mechanical Properties and Weldability of a Cast Al-Mg Alloy, Acta Materialia, **50** (2002), 4275-4292
- [13] A. Chaijaruwanich, P. D. Lee, R. J. Dashwood, Y. M. Youssef, H. Nagaumi, Evolution of Pore Morphology and Distribution during the Homogenization of Direct Chill cast Al-Mg Alloy, Acta Materialia, xxx (2006), xxx-xxx.

**Napomena**: Rad je izrađen u okviru složenog projekta «Poboljšani postupak lijevanja blokova i trupaca teško gnječivih aluminijskih legura», (TP – 02-0124-04), HITRA – TEST.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju 12. Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# HEATING AND COOLING PANELS USING ALUMINIUM FOAM

Roman Florek, František Simančík, Martin Nosko, Peter Tobolka, Roman Uhrík

Institute of Materials and Machine Mechanics; Slovak Academy of Sciences, Račianska 75, 831 02 Bratislava 3, Slovak Republic

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

Abstract: Improvement of climate in buildings or transport vehicles without demands on intensive air exchange can only be achieved by radiant or convective cooling systems. The most usually used systems are the cooling ceilings. In this case, the heat is transferred away through the large-surface water cooled panels. The panels are mostly installed as hanging ceiling modules. However, they can also be integrated direct into the ceiling slabs or into the walls. Using of these systems the volume air flow can be reduced to a minimum, just up to a necessary fresh air volume. Besides the common cooling ceiling systems there is also big potential for systems using aluminium foam panels. Such panels could enhance the overall heating power as well as suppress a certain drawbacks of the present systems, and bring some additional functions as load bearing ability, electro-magnetic field shielding or sound absorption ability.

Keywords: aluminium foam, cooling, air-conditioning, heating, cooled ceilings

#### Introduction

Generally, there are two sorts of cooled ceiling design; heavy and light. The heavy one; also called slab cooling; consists of a tube system integrated into the concrete slab. The heat exchange runs via radiation in this case.

The light cooling systems; also called cooled ceilings; consist of a panels hanged below the slab. The cooled ceilings can subsequently be divided to another two subgroups – convective and radiant. In fact, there is no pure radiant or convective heat exchange. It is always certain combination of the both and the system is called according to the prevailing kind of the exchange. The convective (also called "open") allows air flowing above the cooled panels. Vice versa, the radiant systems are closed. The air can not flow above the cooled panels in this case. Because of thermal flow the radiant cooling systems should be insulated from above. In some cases can be the insulation substituted by an air gap between slab and cooled panel (1).



Basic design examples of cooled ceiling are presented in figure 1.

- a. Massive cooled slab as a part of slab construction
- b.Basic air-conditioning panel
- c. Cooling panels placed in ceiling frame with insulation above it
- d.Lamellar cooling ceiling connected to water manifold
- e.Open (convective) cooling ceiling of extruded profiles with channels for cooling water
- f. Capillary system placed under the wall plaster

The most common used sort is according to figure 1c. The cooling panels mounted together with under-slab frame and with insulation from above. The panels are usually made of steel zinc-coated sheets (it can also be perforated as well as painted) and thus perform a certain aesthetic function, too.

This kind of cooling has got following advantages (1):

- high quality of thermal comfort (in case of cooled ceilings for a sufficient thermal comfort already 26°C is enough)
- low energy consumption
- minimal fresh air input, lower demands on air-intake manifold system
- low noise level
- "self-control" ability

... and following disadvantages:

- higher price
- danger of dewing
- it is no possible to chill the heat bonded in water steam
- limited cooling power

In present almost all light cooled ceiling systems are made of steel or aluminium sheets or profiles, copper or plastic tubes hidden into wall plaster or of plates made of plaster or clay with inserted aluminium, plastic or copper tubes. These systems offer sufficient cooling ability, however offer no added functions as load bearing ability, different surface modifications, flexible mantling as well as dismantling, electromagnetic shielding, sound absorption ability or fire resistance. In order to link these properties together into one system must be new materials taken. Preliminary studies have shown aluminium foam panels as very suitable for new kind of cooled ceiling system. Aluminium foam is a unique cellular structure possessing very high thermal diffusivity due to high thermal conductivity of the cell walls accompanied with rather low overall thermal conductivity (about 10 - 15 W/mK; for bulk Al it is 220 W/mK), controlled by total porosity (see also fig 2). These properties allow reaching the uniform temperature distribution within couple of seconds if on heating or cooling (see figure 3).



Fig 2: Power-law dependence between density and thermal conductivity.  $\lambda$  - is thermal conductivity of Al-foam;  $\lambda_0$  - is thermal conductivity of bulk Aluminium 220 W/mK;  $\rho$  - is density of Al-foam;  $\rho_0$  - is density of bulk Aluminium 2,7g/cm<sup>3</sup> (3)



**Fig. 3:** Panel for floor heating with pressed-in Cu-tube and Al-foam insert as heat spreader; (Dimension 600 x 600 mm)

In case of aluminium foam panels there is also no danger of local overheating or overcooling. The aluminium foam acts as heat exchanger and the heat can be transferred in the foam using pressed-in or in-situ foamed-in tubes. In case of pressing-in (see fig 4) the foam is compressed by the tube creating larger surface for heat transfer. Parallel effect of pressing-in the tube is its mechanical fixing in the foam structure. The foaming-in the tubes further improves the interface between the tube and foam, the foam is around the tube and thus enables the best contact for heat exchange as well as ideal fixing in foam structure. An example of foamed-in tube can be seen in figure 5. Both of these techniques are protected by patent.



Fig 4: Pressed-in copper tube in aluminium foam ALPORAS (figure links - look from behind; deformed aluminium foam by pressed-in tube)



**Fig 5:** Foamed-in stainless steel tube (D=14mm) in aluminium foam ALULIGHT.

A subsequent impregnation of such heating or cooling panels by suitable filler (i.e. plaster, gypsum, polyurethane foam etc) leads to a lightweight, stiff and fireproof panel that can be used for floor and wall heating or cooled ceiling. There is also no need to press- or foam-in very complicated and long tube meanders, the aluminium foam structure is able to spread the heat to a long distance form the source. The cooled ceiling of aluminium foam panels can be designed as radiant as well as convective. It is known that the convective one can reach overall heating power about 10% higher compared to the radiant one. In **figure 6** are presented examples of prototype panels for different cooling and heating applications.



Fig 6: Examples of aluminium foam panels for different cooling and heating applications

In addition to the power, short reaction time and stiffness they can also offer; as above mentioned; added functions as electro-magnetic shielding, sound absorption ability within certain frequency range and different, especially for designer interesting, surface look. In **fig 7** are presented diagrams separate for electric and magnetic shielding. As can be seen, in case of magnetic field shielding overcomes aluminium foam significantly the transformer Si-steel sheet as well as bulky aluminium sheet within the whole measured frequency range. Better electric field shielding ability shows aluminium foam just above the 10 MHz frequency. Up to this frequency possesses the transformer Si-steel sheet somewhat better shielding ability. In **fig 8** is presented the sound absorption coefficient for sand blasted Alulight and Alporas foam with pressed-in aluminium expanded net (4) (5). In this case the sound absorption coefficient is kept above 60% in frequency range from about 300 up to 1300 Hz. Another absorption frequency range expansion to a higher frequencies can be reached by an additional placing the i.e. mineral wool behind the aluminium foam panel. The sound absorption ability strongly depends on surface treatment of aluminium foam. The different surface look is interesting from design point of view, too. In figure 9 are presented different surface looks of Alulight as well as Alporas foam.



Fig 7: Magnetic and electric field shielding efficiency of Alulight foam compared to Si-Steel and bulk aluminium (3)



Fig 8: Sound absorption ability for sand blasted Alulight foam and Alporas foam with pressed-in aluminium expanded net. (4) (5).



### Conclusion

Using of aluminium foam for heating or cooling systems is not a brand new idea however it has never been done serious product development study. Preliminary studies have shown significant higher efficiency compared to present wall, floor or ceiling heating/cooling systems. The heating/cooling system made of aluminium foam panels offers following benefits:

- High power because of very good thermal conductivity
- it is suitable for low temperature heating system (heat pumps; solar panels)
- long lifetime
- maintenance-free, fireproof
- easy mantling and dismantling

The other additional benefits are very good load bearing ability, high flexibility, and unique look, possible subsequent surface treatments which can completely change look, possible 3-D shaping, as well as foam properties, sound absorption ability and electro-magnetic shielding possibility. The heating/panels are, especially because of their high load bearing ability, also suitable for a new generation of transport vehicles (i.e. trains, ships). In order to develop a competitive heating and cooling system of aluminium foam must be a serious development study done.

#### Acknowledgment

Financial support of ALULIGHT GmbH and GLEICH GmbH is greatly acknowledged

#### References

(1) Sálavé chladíci systémy; Ing. Vladimír Zmrhal, Ph.D; 2006

(3) Aluminium foam-a new lightweight material; 1997 Kovové materialy; F.Simančík, J. Kováčik, J.Jerz, P. Minár

(4) Improvement of the sound absorption ability of aluminium foam manufactured by pm (powder metallurgy) route; M. Nosko, F. Simancik, P. Tobolka, M. Balog, and R. Darula; 33rd International Acoustical Conference – EAA Symposium, 4th - 6th October 2006, Strbske Pleso, Slovakia

(5) Influence of structural distortion to absorption coefficient of ALPORAS aluminium foam;

M. Nosko, R. Darula, F. Simančík, R. Florek; XI. MEDZINÁRODNÝ AKUSTICKÝ SEMINÁR 1. a 2. jún 2006, Kočovce, Slovensko



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# UTJECAJ PROFILA ZASLONA RAČUNALA NA KVALITETU OTISAKA

# INFLUENCE OF COMPUTER DISPLAY PROFILES ON PRIN T QUALITY

## Ivan Friganović\*, Nikola Mrvac\*\*, Mario Periša\*\* \*Prirodoslovno – grafička škola, Zadar, \*\*Sveučilište u Zagrebu – Grafički fakultet, Zagreb, \*\*\*MAPE, Zagreb

Stručni članak / Professional paper

**Sažetak:** Svakodnevni tehnološki napredak u izradi računalnih zaslona doveo je do zastupljenosti vrlo široke palete različitih tehnologija prikaza; starijih CRT modela, modernih tankih LCD zaslona te nadolazećih prikaza temeljenih na plazma tehnologiji.

U skladu sa navedenim za eksperimentalni dio ovog rada dizajnirana je i definirana te otisnuta testna forma kako bi se obuhvatilo što širi spektar informacija o boji. Nakon otiskivanja na otiscima je izmjereno niz parametara koji definiraju boju, te napravljena analiza kako bi se omogućilo smisleno povezivanje parametara definiranih uz profile zaslona računala sa otiscima.

Ključne riječi: boja, prostor boja, kalibracija, gamut, otisak

**Abstract:** Everyday technological development in the production of the computer displays brought to the application of a broad range of different technology presentations: from the older CRT models, over the modern thin LCD displays to the future presentations based on plasma technology.

In accordance to the mentioned, for the needs of the experimental part of this work, the test form was designed, defined and printed in order to comprise the broadest possible colour information spectrum. After the printing, a series of parameters were measured on the prints which define the colour, and the analysis was done in order to enable the sensible linking of parameters defined with the computer display profiles with the prints.

Key words: digital colour, colour space, display calibration, gamut, imprints

# 1. UVOD

Primjena boje u digitalnom obliku prisutna je u svim segmentima života modernog čovjeka; u poslovnom svijetu općenito, u pripremi za tisak, u web dizajnu, u arhitekturi, pri izradi animacija, kod obrade fotografija, u medicini, u znanstvenim istraživanjima i drugdje.

Sveprisutnošću i globalnom rasprostranjenošću osobnih računala raste i zahtjevna potreba za bojom te njenom preciznom reprodukcijom. Tek unazad desetak godina računala mogu prikazati dovoljno širok spektar (16.7 milijuna) boja, s tim da se točnost kolor reprodukcija što na zaslonima što na raznoraznim medijima primjetno poboljšavala do današnjih dana.

Kao posljedica osjetljivosti ljudskog oka, u mogućnosti smo percipirati suptilne razlike u prikazima boja koje nam daju digitalne kamere, računalni zasloni, skeneri, pisači i slični uređaji. Visok nivo tehničkog znanja potreban je da bi se razumjele spone među navedenim uređajima, pogotovo za praktičnu kontrolu boje, u koracima radnog procesa, treba poznavati postave okruženja operativnog sustava, aplikacija i karakteristike računalnog zaslona te razumjeti upotrebu ICC (*International Color Consortium*) profila. Boja je ono što privlači potrošača i prodaje proizvod, važan je dio prodajnog procesa i konačne odluke kupca. Radni tijek boje započinje idejom dizajnera i specifikacijama naručioca. Od te točke informacija o boji prenosit će se preko određenog broja pojedinaca koji će je renderirati i reproducirati na raznim uređajima.

U svakoj fazi produkcije, izlazna vrijednost prethodnog koraka postat će ulazna vrijednost slijedećeg procesa. Svaka promjena boju stavlja u novi prostor, od fotografskog filma do RGB prostora zaslona računala, preko CMYK probnog otiska do finalnog otiska na širokoj paleti strojeva i medija. Svaka procjena među fazama u proizvodnom procesu najčešće se odvije pod nadzorom različitih promatrača u novim, drukčijim uvjetima promatranja i osvjetljenja.

Da bi se boja efikasno koristila te da bi se smanjili utrošci vremena i materijala u proizvodnom procesu potrebno ju je već u pripremnim fazama strogo kontrolirati. Upravljanje bojom započinje na računalnom zaslonu dizajnera. Ako uređaj nije adekvatno pripremljen za rad, ne prikazuje vjerno određeni prostor boja tj. ima anomalije, jako teško će se postići predvidivost finalnog proizvoda (otiska), dizajner neće realizirati vlastitu ideju ili neće zadovoljiti očekivanja naručioca.

S obzirom na raznolikost tehnologija računalnih zaslona i uvjeta u kojima se ljudi kreativno izražavaju i rade, neminovna su odstupanja od određenih standarda. Stoga su i ciljevi ovog rada usmjereni kako bi se razjasnilo u kolikoj mjeri ta odstupanja utječu na konačni proizvod odnosno da li ona utječu na konačnu percepciju grafičkog proizvoda.

# 2. BOJA, MJERENJE I UPRAVLJANJE BOJOM

Iako je definiraju specifične valne dužine svjetla, boja nije fizički atribut same svjetlosti već je ona način na koji čovjek percipira energiju različitih valnih dužina. Boja proizlazi iz interakcije *svjetla, objekta* i *promatrača*. Sva tri elementa trebaju biti prisutna da bi boja egzistirala. Niz valnih dužina koji napušta predmet predstavlja *spektralnu informaciju* tog predmeta. Mjerenje spektralnih informacija pojedine površine predstavlja detaljnu analizu intenziteta reflektancije kroz sve vidljive valne dužine.

Pod utjecajem različitih izvora svjetla može se desiti da čovjek dvije boje različitih spektralnih karakteristika doživi kao jednake. Tu pojavu nazivamo *metamerija* i ona je posljedica zavaravanja ljudskog osjeta vida koji je ovisan o izvoru svjetla.

Informacije o boji se, da bi bile smještene i prikazane u nekom od definiranih modela tj. prostora boja, moraju prikupiti uređajima koji će za rezultat dati numeričke vrijednosti. Najčešće korišteni uređaji u grafičkoj tehnologiji danas su *denzitometri, kolorimetri* te *spektrofotometri*.



Slika 1. Osjet vida prevodi valne dužine svjetla u doživljaj boje

Postoji ogroman broj ljudi koji su u neku ruku zbunjeni razlikama kod očekivanih rezultata u tonu i nijansama boje, nakon što su fotografije skenirane ili uhvaćene digitalnom kamerom obradili, te proslijedili na ispis ili otiskivanje putem neke od aplikacija za obradu fotografija ili prijelom stranica. Uzrok tome su razlike u rasponima boja koje pojedini uređaji (digitalne kamere, skeneri, zasloni, pisači i tiskarski strojevi) mogu reproducirati.

Baš iz navedenih razloga razvijani su sustavi za upravljanje bojom (*Color Management System, CMS*). Unatoč tome, raniji sustavi za upravljanje bojom nisu bili u mogućnosti dati predvidive rezultate, procesi su bili vremenski zahtjevni, zasnivali su se na sistemima "*pokušaja i pogreške*" uz ogroman utrošak materijala, rezultirajući razočaranjem ljudi koji su možda s nedovoljno razumijevanja pristupali problemu.



Slika 2. Ilustrirani prikaz uloge modula za usklađivanje boja

# 3. RAČUNALNI ZASLONI

Danas, kada kažemo "računalni zaslon" mislimo na jednu od dvije tehnološke izvedbe prikaza a to su: "cijevni" CRT (*Cathode Ray Tube*) zasloni i "tanki" TFT LCD (*Thin-Film Transistor Liquid Crystal Display*) zasloni.

Brzi napredak tehnologije te komponenata sustava kao što su zasloni, skeneri i printeri, čini te uređaje različitima. Također, postave hardvera i softvera u uredima često se mijenjaju, uređaji se zamjenjuju i nadograđuju. Samim zaslonima s vremenom se mijenjaju karakteristike, fosforni sloj ili pozadinske lampe se troše te ne mogu održati prvobitne izlazne vrijednosti. Takva sitna odstupanja u raznim segmentima proizvodnog procesa možda neće biti zamijećena od strane proizvođača ali u nekom trenutku rezultati neće zadovoljiti naručioca. Da bi se premostile razlike koje nastaju među uređajima javlja se potreba za uspostavom standarda za usklađivanje. U tom smislu razvijeni su i različit ICC profili te metode kalibracije i karakterizacije.



Slika 3. Shematski prikaz funkcije ICC profila nastalog karakterizacijom

# 4. EKSPERIMENTALNI DIO

Za provedbu ekspirimenta korišteno je 6 modela računalnih zaslona više srednje klase, zasnovanih na različitim tehnologijama prikaza:

- EIZO FlexScan S1910 vrhunski novi 19" LCD zaslon, S-PVA matrica
- Samsung Syncmaster 191T stariji 19" LCD model, PVA matrica
- Samsung SyncMaster 959NF odličan 19" CRT zaslon, Diamondtron NF cijev
- Samsung SyncMaster 1100DF stariji 21" CRT zaslon, DynaFlat cijev
- Hawlett-Packard P1230 kvalitetniji 22" CRT zaslon, Diamondtron NF cijev
- ASUS M6N LCD zaslon prijenosnog računala dijagonale 15.1"
- Odabirom ovih modela zaslona pokriven je širok spektar različitih vrsta prikaza

Na odabranim modelima provedena je kalibracija i karakterizacija koje su kao rezultat dale pripadajuće ICC profie svakog od zaslona. Svi zasloni su za vrijeme kalibracije bili priključeni na PC računalo s operativnim sustavom Windows XP SP2, a sam proces je izveden pomoću kolorimetra Monaco OptixXR (DTP 94) i pripadajućeg softvera za kalibraciju i karakterizaciju Monaco OPTIX 2.0. CRT modeli zaslona bili su priključeni na 15-pinske D-Sub analogne priključke grafičkih kartica dok je na dva LCD modela kalibracija izvršena dok su bili spojeni s računalima putem digitalnih DVI priključaka. Svi zasloni obrađeni su u uvjetima u kojima su zatečeni, dakle većinom u neprofesionalnim, amaterskim okruženjima, kako bi se dobili rezultati koji će dati sliku raznolikih uvjeta u kojima se korisnici kreativno izražavaju.

Slijedeća faza eksperimentalnog dijela bila je primjena ICC profila zaslona na definirane testne forme putem softvera koji u sebi ima modul za upravljanje bojama u skladu s ICC specifikacijama. Odabran je program za obradu fotografije Adobe Photoshop CS.

Pomoću njega, dizajnirane su dvije testne forme, i to s isključenim funkcijama za upravljanje bojom kako bi forme bile definirane samo neovisnim RGB vrijednostima. Prva forma pokriva raspon boje od bjeline do punog tona a druga od punog tona do zacrnjenja. Obje forme sadrže 7 nizova od po 16 mjernih polja dobivenih progresivnim oduzimanjem određenih RGB (255 - 0) vrijednosti. Na taj način dobiveni su redom nizovi polja za crvenu (R), zelenu (G), plavu (B), cijan (C), magentu (M) i žutu (Y). Sedmi niz na obje forme je istovjetan sivi klin od bjeline do zacrnjenja. Obje forme također sadrže po tri umanjene fotografije (ljudsko lice, reljefni pejzaž u sivim tonovima te šareni motiv zdjele s voćem) kako bi se lakše stekao dojam o promjenama koje se događaju na nizovima mjernih polja.



Slika 4. Testne forme s nizovima mjernih polja

Na prikazanim formama u programu Adobe Photoshop CS, odabirom operacije "Assign Profile" iz podizbornika "Mode" u izborniku "Image", primjenjeni su, jedan po jedan, profili dobiveni kalibracijom zaslona te profili koji standardno dolaze u paketu s upravljačkim programima pojedinog zaslona (osim u slučaju prijenosnog računala ASUS M6N za čiji prikaz tvornički ICC profil ne postoji). Same datoteke ICC profila prethodno je bilo potrebno instalirati pomoću "Color Control Panel Applet"-a kako bi putem ICM 2.0 modula za upravljanje bojom u Windows XP operativnom sustavu bili dostupni u samoj Adobe Photoshop CS aplikaciji. Nakon primjene pripadajućih profila, forme su u aplikaciji prebačene iz RGB načina rada u CMYK način (Image-Mode-CMYK Color), kako bi se izmjene izazvane primjenom profila manifestirale u vidu postotaka CMYK komponenata. Nakon toga svaka od obrađenih formi snimljena je u obliku nesažete TIFF (Taged Image File Format) datoteke veličine A4, razlučivosti 300 tpi (točaka po inču). Na ovaj način pripravljene su 24 testne forme: dvije originalne forme sa neizmijenjenim vrijednostima mjernih polja koje će služiti kao ogledni uzorci za usporedbu s ostalima, po 4 forme za svaki od 5 modela računalnih zaslona (dvije s primijenjenim profilom dobivenim karakterizacijom, dvije s primijenjenim tvorničkim profilom) te dvije forme za zaslon prijenosnog računala ASUS M6N (samo karakterizacijski profil).

Iz testnih formi izrađeni su otisci na stroju za digitalni tisak Xerox DocuColor 2060 upravljan Xerox EFI Fiery modulom koji uključuje i aplikaciju za rastriranje (RIP). Otisci su izvedeni na premazanom sjajnom papiru za umjetnički tisak, gramature 150 g/m<sup>2</sup>, prije otiskivanja čuvanom na temperaturi 23° C pri relativnoj vlažnosti zraka 55%).

# 4. REZULTATI I DISKUSIJA REZULTATA

Zbog ograničenog prostora rezultati izmjerenih CIE Lab vrijednosti za svako od mjernih polja koje su se nalazila u nizovima na testnim otiscima prikazani su samo parcijalno te opisno s naglaskom samo na one elemente koji su značajniji sa stanovišta diskusije, odnosno samih zaključaka.

Obradom vrijednosti koje prikazuju kolorimetrijsku razliku  $\Delta E$  između mjernih polja na oglednim otiscima i mjernih polja na otiscima kod kojih su primijenjeni profili testiranih zaslona dobivene su dvije grupe rezultata. Rezultati za otiske kod kojih su primijenjeni profili zaslona dobiveni kalibracijom i karakterizacijom te rezultati za otiske kod kojih su primijenjeni tvornički profili zaslona.

Usporedbom rezultata očitanih s pojedinih mjernih nizova na otiscima kod kojih je primijenjen kalibracijski profil zaslona s vrijednostima na oglednom otisku mogu se uočiti razlike i sličnosti pri prikazivanju boja kod testiranih modela zaslona. Te razlike i sličnosti u najvećoj mjeri ovise o uvjetima korištenja pojedinih zaslona. S obzirom na postavljene ciljeve istraživanja samog rada istraživačke aktivnosti bile su usmjerene prema realnim uvjetima. To je iz tog razloga što najveći broj ljudi koji se bave dizajnom, pripremom te obradom fotografija nije u mogućnosti raditi u idealnim uvjetima osvjetljenja ili priuštiti si najskuplje modele računalnih zaslona.

Iz prve grupe otisaka vidljivo je da zasloni Eizo S1910, Samsung 959NF te HP P1230 funckioniraju jako slično prikazuju svih sedam nizova mjernih polja tj. utjecaj profila dobivenih njihovom kalibracijom i karakterizacijom na otiske se podudara. Samsungov 959NF model i HP P1230 imaju identičnu Diamondtron Natural Flat tehnologiju cijevi koja je jako hvaljena i nagrađivana zadnjih godina, dok Eizov model S1910, jedan od modernijih LCD zaslona, interno računa vrijednosti boja u 10-bitnom modu kako bi što više približio svoju gama krivulju krivuljama CRT zaslona prema kojima je izrađena većina standarda prikaza boje kao i sam sRGB standard (osnova upravljanja bojom unutar Windows XP okruženja). Iz tih razloga navedena tri modela daju slične rezultate. Rezultati preostala tri modela dosta su karakteristični i različiti što bi otežalo njihovo zajedničko funkcioniranje u jedinstvenom radnom okruženju. Samsungov 1100DF model se kod nekih vrijednosti boje ponaša čudno dok stara tehnologija izrade matrice također Samsungovog 191T LCD modela u usporedbi s rezultatima modernog Eizovog modela ne daje prihvatljive vrijednosti. Na posljetku, zaslon prijenosnog računala ASUS M6N i rezultati koje prikazuju pripadajuće mu krivulje ukazuje na to da se zasloni prijenosnih računala još uvijek izrađuju sa smanjenim naglaskom na vjernosti prikaza boja. Interakcija takvog tipa zaslona s osvjetljenjem u radnom okruženju ne može pružiti kvalitetu jednog kvalitetnog CRT zaslona s anti-refleksnim slojem ili modernijeg LCD zaslona.

Tvornički profili zaslona, obično isporučeni s pokretačkim programima (*driverima*) pojedinog zaslona, predstavljaju opisne datoteke koje modulu za upravljanje bojama operativnog sustava (u skladu s ICC specifikacijama) govori koji raspon RGB prostora boja je karakterističan za taj model zaslona. Ako znamo da se karakteristike zaslona mijenjaju s vremenom (pozadinske lampe slabe, fosforni sloj se troši) te ovise o uvjetima u kojima se njegov prikaz promatra možemo zaključiti da su tvornički profili poprilično besmisleni za iole ozbiljniji pokušaj upravljanja bojama.

Iz rezultata druge grupe otisaka na koje su primijenjeni tvornički profili zaslona, vidljivo je da zasloni Eizo S1910 i HP P1230 potvrđuju sličnost u karakteristikama prikaza (tvornički profili skoro identično djeluju na mjerna polja otisaka).

Treći model (Samsung 959NF) za koji je bilo očekivano isto ponašanje, svojim rezultatima odstupa. Iz nepoznatih razloga, njegov tvornički profil u kombinaciji s ICM 2.0 sustavom Windows XP OS-a i modulima za upravljanje bojom unutar Adobe CS aplikacije, rezultira potpuno defektnim vrijednostima nakon primjene na oglednu formu.

# 6. ZAKLJUČAK

Svakodnevni tehnološki napredak u izradi računalnih zaslona doveo je do zastupljenosti vrlo široke palete različitih tehnologija prikaza; starijih CRT modela, modernih tankih LCD zaslona te nadolazećih prikaza temeljenih na plazma tehnologiji.

Upotreba različitih modela zaslona u sprezi s također različitim operativnim sustavima na računalima, čiji standardi nisu posve definirani i međusobno usklađeni, dovode korisnika u zbunjujući položaj. Zbog toga korisnik ne može biti siguran da će njegova ideja i kreacija izrađena na osobnom računalu i puštena u produkciju, u obliku finalnog proizvoda, zadovoljiti naručioca ili kupca.

U tom smislu potrebno je dodatno ulaganje velike količine dragocjenog vremena u izobrazbu i shvaćanje kompliciranih odnosa između prostora boja, funkcioniranja modernih uređaja i strojeva za skeniranje, fotografiranje, ispis i tisak. Sve navedeno ostavlja jako malo vremena koje suvremeni korisnik danas može posvetiti čistom kreativnom radu i stvaralaštvu.

Sukladno rezultatima ovog rada vidljivo je i da efekti koje na otiske ostvaruju profili računalnih zaslona različitih karakteristika (dobiveni kalibracijom i karakterizacijom istovjetnim mjernim uređajem) nisu zanemarivi. Konačno rezultati govore nam i u kolikoj mjeri uređaji na kojima svakodnevno radimo nekonzistentno prikazuju boje.

Od šest modela računalnih zaslona na kojima je proveden eksperimentalni dio, tri modela (Eizo S1910, Samsung 959NF i HP P1230) nakon kalibracije i karakterizacije ponašaju se slično te daju bliske rezultate na otiscima. Ostala tri modela i nakon ugađanja imaju dosta velike međusobne oscilacije kod prikazivanja boja (naročito zaslon prijenosnog računala) te ne bi mogli zajedno funkcionirati u jednom proizvodnom lancu. U skladu sa svime navedenim možemo generalno zaključiti. Ukoliko se želi steći potrebne preduvjete za reprodukciju vrhunskih kvaliteta nužno je dodatno ulaganje u vrhunsku računalnu opremu i mjerne uređaje te edukaciju korisnika.

# 6 LITERATURA

- 1. Friganović I., Utjecaj profila zaslona računala na kvalitetu otiska, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, Zagreb, 2006.
- Frey Franziska S., , Reilly, James M., Digital Imaging for Photographic Collections, Image Permanence Institute, Rochester Institute of Technology, New York, 1999.
- 3. <u>http://home.comcast.net/~morrised2006/tips/monitor.htm</u>
- 4. <u>http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/V/Vision.html</u>
- 5. <u>http://www.adobe.com/</u>
- 6. <u>http://www.color.org</u>
- 7. <u>http://www.colorhythm.com/</u>
- 8. <u>http://www.digitalcolour.org/</u>
- 9. <u>http://www.drycreekphoto.com/Learn/color\_management.htm</u>
- 10. <u>http://www.eci.org/</u>
- 11. http://www.freecolormanagement.com/
- 12. http://www.gretagmacbeth.com/
- 13. Hutchenson Consulting, Succesful soft proofing, Washington, 2000.
- 14. International Color Consortium, Specification ICC.1:2003-09 V4.1.0, 2003.
- 15. Johannes Hoffstadt, Judging color proofs, Seybold, Amsterdam, 2003.
- 16. Kunihiko Sugiyama, Designers handbook 04, Ichikudo Printing Co., Drupa, 2004.
- 17. Milković M., Studij gamuta grafičkih otisaka, Magistarski rad, Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2004.
- 18. Thomas Niemann, Monitor calibration, ePaperPress, Portland, 2004.
- 19. Tim Grey, Color confidence, Sybex, San Francisco, 2004.
- 20. Vlašić K., Priručnik o skeniranju: tehnike i trikovi, Kristal Print, Zagreb, 2000.
- 21. X-Rite, Complete guide to color management, X-Rite Inc., 2005.
- 22. X-Rite, The Color guide and Glossary, X-Rite Inc., 2004.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# UTJECAJ TROŠENJA TISKOVNE FORME ZA FLEKSOTISAK NA KVALITETU REPRODUKCIJE

# INFLUENCE OF FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATE WEAR ON REPRODUCTION QUALITY

Martina Friščić<sup>1</sup>, Tomislav Cigula<sup>2</sup>, Sanja Mahović Poljaček<sup>2</sup>, Miroslav Gojo<sup>2</sup> <sup>1</sup>Rotoplast, Zagreb-Kerestinec, Poduzetnička 7 <sup>2</sup>Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Getaldićeva 2

Stručni članak / Professional paper

**Sažetak:** Fleksotisak je tehnologija otiskivanja koja se najčešće koristi pri izradi ambalaže. Kako je tiskovna forma izrađena od fleksibilnih polimernih materijala, tijekom procesa tiska dolazi do njenog trošenja, a time i smanjenja kakvoće otiska, odnosno smanjenja kakvoće konačnog proizvoda.

Praćeno je ponašanje pojedinih rastertonskih vrijednosti (RTV) obzirom na broj otisaka, s posebnim osvrtom na male rastertonske vrijednosti (0 - 20% RTV) odnosno na vrlo visoke rastertonske vrijednosti (80 - 100% RTV). Dobiveni rezultati upućuju na smanjenje RTV povećanjem broja otisaka, što se može objasniti učestalim elastičnim deformacijama koje tiskovna forma trpi za svaki pojedini otisak. Također su ispitivane mehaničke promjene svojstava tiskovnih formi uzrokovane trenjem koje se javlja između tiskovne forme i podloge, odnosno tiskovne forme i valjaka nanosača za bojilo.

Ključne riječi: fleksotisak, fotopolimer, raster tonska vrijednost (RTV), tiskovna forma, trošenje materijala

**Abstract:** Flexography is a printing technology generally used in package making process. As the printing plate is made of flexible photopolymers, printing process could cause wear of the printing plate image areas. This kind of degradation is often caused by continuous elastic deformation of the printing plate material during the printing process which, after a certain edition (print run), could cause decrease of the print quality, i.e. decreases of the final product quality.

In this paper the changes of the image areas (coverage values) on the flexographic printing plates were observed in leniency with an edition. Special retrospect was given to the low coverage values (0-20%), i.e. on very high coverage values (80-100%). The results obtained in this paper have confirmed the presumption. The monitored values of surface coverage on the printing plates were decreased as the number of edition prints was increased. This deformation of the image areas can be explained by frequent elastic deformations of the printing plate material during the printing process caused by friction between printing plate and substrate or printing plate and ink rollers. Namely, the quality and the condition of the image areas on the printing plate on the printing substrate. If any kind of deformation happened in structure and in mechanical properties of the printing plate material the ink transfer from printing plate on the substrate could be incomplete, which, in turn, leads to the prints of low quality level.

Key words: flexography, photopolymers, coverage value, printing plate, wear of materials

Prikazani rezultati proizašli su iz znanstvenog projekta br: 128-1201785-2228 "*Razvoj metoda mjerenja površina tiskovnih formi*" provedenog uz potporu Ministarstva znanosti obrazovanja i sporta republike Hrvatske.

# **1.** Uvod

Fleksotisak je tehnika otiskivanja koja u posljednje vrijeme bilježi najveći tehnološki razvitak. Na početku razvoja nije se vjerovalo da će ta tehnologija uspjeti odnosno povećati svoju kvalitetu, a time i udio na tržištu. Razvojem polimernih materijala, počeo je i razvoj fleksotiska. Dodajmo k tome povećanu potrebu za personaliziranom i vrlo atraktivnom ambalažom koje trebaju što brže izraditi, a s druge strane manje naklade<sup>1</sup>. Danas fleksotisak postiže visoku kvalitetu u odnosu na početke, no još uvijek zaostaje za tehnologijom plošnog, odnosno dubokog tiska, pa se tako najčešće koristi kod otiskivanja ambalaže. Tiskovna forma izrađena je od fleksibilnih materijala koji se za svaki pojedini otisak elastično deformiraju, što dovodi do trošenja tiskovne forme. Time se smanjuje kakvoća otisaka, što u konačnici dovodi do smanjenja kakvoće konačnog proizvoda. Kako je trajnost tiskovne forme na taj način ograničena, potrebno je promatrati kako se ponaša reprodukcija u zavisnosti o broju načinjenih otisaka. U tu svrhu promatrala se promjena raster tonskih vrijednosti kako na otiscima, tako i na tiskovnoj formi prije i nakon procesa tiska, kao i promjena tvrdoće materijala od kojeg je izrađena tiskovna forma.

# 2. Pokusni dio

Tiskovna forma koja je korištena u istraživanju izrađena je od fotopolimera koji je danas najčešći materijal za njihovu izradu u tehnici fleksotiska. Tiskovna forma izrađena je klasičnim postupkom, kopiranjem kroz kopirni predložak, u uređaju BASF nyloflex COMBI F III uz UV lampe kao izvor svjetla. Da bi se moglo što bolje karakterizirati otisak, izrađen je testni klin. Testni klin se sastojao od 18 polja različitih rastertonskih vrijednosti (RTV) počevši od 1, sukcesivno povećavajući RTV vrijednost do 100%. Testni klin generiran u računalu načinjen je ispisom izravno iz računala (Computer to film) na filmski negativ (Agfin mat film HNM). Film je osvijetljen u uređaju Crosfield MagnaSetter 620, rezolucije 2438, 48 lin rastera. Razvijen je u stroju Norscreen ETENDAL AS, s Agfinim razvijačem G101C, i fiksiran je otopinom G333C.

Proces tiska s tako pripremljenom tiskovnom formom vođen je na fleksotiskarskom stroju tipa SOLOFLEX proizvođača W&H (Windmöller & Hölscher), satelitske građe, maksimalne širine trake 830 mm, na prozirnom GLP polipropilenu kao tiskovnoj podlozi, debljine 25 µm, proizvođača INNOVIA FILMS. Mjerenje rastertonskih vrijednosti na tiskovnoj formi vršena su na uređaju vipFLEX proizvođača GretagMacbeth. Mjerenja RTV na filmu kao i na otiscima vršena su pomoću spektrofotometra SpectroEye također tvrtke GretagMacbeth.

Proces tiska vodi se tako da se motivi otiskuju na polipropilensku vrpcu. Ukupna dužina otisnute vrpce iznosila je 27000 m. Uzorci otisaka na kojima su mjerene RTV odabrani su u zavisnosti o dužini vrpce: početni, odnosno prvi kvalitetan otisak, te nakon toga uzorci na vrpci nakon 1000, 4000, 9000, 12000, 16000, 21000 i 27000 metara.

Osim mjerenja RTV, izmjerena je tvrdoća početnog materijala (neosvijetljenog fotopolimera), gotove tiskovne forme prije otiskivanja (osvijetljeni i razvijeni fotopolimer), te tiskovne forme nakon otiskivanja ukupne naklade (27000 metara). Mjerenje tvrdoće provedeno je na uređaju za mjerenje tvrdoće tvrtke Zwick po Shore C metodi određivanja tvrdoće. Svaki uzorak mjeren je na 10 različitih mjesta i izračunata je srednja vrijednost mjerenja.

Navedeni uzorci tiskovne forme snimljeni su i optičkim mikroskopom u refleksnom fluorescenom svjetlu, na mikroskopu tvrtke Zeiss, pod povećanjem od 400,800 i 2000 puta.

#### 3. Rezultati i rasprava

#### 3.1. Mjerenje rastertonskih vrijednosti

Dobiveni rezultati mjerenja rastertonskih vrijednosti na filmu i tiskovnim formama uspoređeni su s nominalnim vrijednostima za svako pojedino polje testnog klina i prikazani na slikama 1 i 2.

Na slici 1. prikazani su rezultati mjerenja RTV u područjima niskih nominalnih RTV. Može se primijetiti da dolazi do linearnog povećanja RTV na filmu, kao i na tiskovnoj formi prije i nakon završenog procesa tiska u odnosu na nominalne RTV, no smanjuje se nagib dobivenih pravaca. Najveći nagib pravca pokazuje krivulja dobivena mjerenjima RTV na filmu, a najmanji krivulja izmjerenih RTV na tiskovnoj formi nakon završenog procesa tiska. Pojavljuje se pozitivna deformacija tiskovnih elemenata na tiskovnoj formi u odnosu na film, i njen maksimalni iznos je 1.7%.



Sl. 1. Zavisnosti izmjerenih RTV kod malih RTV A - film; B - tiskovna forma prije tiska; C – tiskovna forma nakon tiska

Kod visokih RTV također se pojavljuje linearna zavisnost izmjerenih RTV u odnosu na nominalne RTV kako na filmu, tako i na tiskovnim formama, a nagibi dobivenih pravaca se povećavaju.

Izmjerene RTV na tiskovnim formama su manje od RTV vrijednosti na filmu (sl. 2.), nastaje negativna deformacija tiskovnih elemenata koja iznosi maksimalno 2%. Najveće smanjenje RTV je na tiskovnoj formi prije otiskivanja.

Također usporedbom izmjerenih RTV na tiskovnoj formi prije tiska u odnosu na RTV na tiskovnoj formi poslije tiska, u cijelom mjernom području RTV, uočava se smanjenje njihovih razlika. Pri niskim RTV pozitivna deformacija tiskovnih elemenata na tiskovnoj formi poslije procesa tiska se smanjuje, te pri RTV od 30% potpuno nestaje, a njihove vrijednosti se izjednačavaju. Povećanjem RTV iznad 60% ponovno se uspostavljaju razlike RTV. Nastaje negativna deformacija tiskovnih elemenata, ali ta ovaj puta na tiskovnoj formi prije procesa tiska. Dobivene RTV se ponovno smanjuju kako se približuju nominalnoj RTV od 100% i poprimaju identične vrijednosti.



Sl. 2. Zavisnosti izmjerenih RTV kod visokih RTV A - film; B - tiskovna forma prije tiska; C – tiskovna forma nakon tiska

Za razliku od rezultata dobivenih mjerenjem RTV na filmu i tiskovnim formama mjerenja RTV na otiscima pokazuju potpuno drugačije rezultate (sl. 3, 5 i 6.).

Dobiveni rezultati pokazuju značajnu razliku između otisaka i tiskovne forme. Pri niskim nominalnim RTV dolazi do velikog povećanja RTV na otisku u odnosu na tiskovnu formu, te se RTV povećava povećavajući nominalnu RTV, a zavisnosti su još uvijek linearne (sl. 3.).



Sl 3. Zavisnosti izmjerenih RTV o nakladi kod malih RTV A - tiskovna forma; B - prvi otisak, C - 1000 m; D - 12000m; E - 27000 m

Pri malim RTV površina tiskovnih elemenata je relativno mala, mekana i podložna trošenju. Povećanjem naklade dolazi do trenja između tiskovnih elemenata na kojima se nalazi bojilo i podloge, a time i do trošenja same tiskovne forme. Tiskovni elementi imaju oblik krnjeg stošca, te se trošenjem povećava njegova površina, a time i prijenos bojila na podlogu. Moguće smanjenje RTV na kraju procesa tiska može biti uzrokovano trajnom deformacijom tiskovnih elemenata (sl. 4.).



Sl. 4. Zavisnosti koeficijenta smjera pravca o nakladi kod malih RTV 1- tiskovna forma; 2 – prvi otisak, 3 – 1000 m; 4 – 12000 m; 5 – 27000 m

Razlike između tiskovne forme i otiska najveće su u području srednjih RTV, gdje se mijenja funkcionalna zavisnost izmjerenih RTV iz linearne u polinomsku, s maksimumom na polju nominalne RTV 40%, i iznosi 31.8% (sl. 5).

Na slici 6. može se vidjeti da se kod visokih nominalnih RTV razlike se smanjuju i pokazuju najmanje odstupanje između tiskovne forme i otisaka s minimalnom vrijednošću na polju nominalne vrijednosti 95% RTV Tab razlika iznosi oko 4.8%. Kod srednjih i visokih nominalnih RTV zavisnost između nominalnih i izmjerenih vrijednosti postaje polinomska (sl. 5. i 6.).



Sl. 5. Zavisnosti izmjerenih RTV o nakladi kod srednjih RTV A- tiskovna forma; B – prvi otisak, C – 1000 m; D – 12000m; E – 27000 m

Porastom naklade dolazi do porasta RTV u cijelom ispitivanom rasponu, tj. u malim, srednjim i velikim rastertonskim vrijednostima. Primjećuje se da se razlike između tiskovne forme i otisaka povećavaju porastom naklade, maksimalna razlika je kod 12000 metara, a daljnjim povećanjem naklade RTV na otisku, a tako i razlike RTV između tiskovne forme i otiska se smanjuju (sl. 3, 5, 6). Kod visokih RTV se povećanjem naklade i nakon 12000 metara ne smanjuje razlika između tiskovne forme i otiska, što se može objasniti zapunjenjem slobodnih površina bojom.



Sl. 6. Zavisnosti izmjerenih RTV o nakladi kod visokih RTV A- tiskovna forma; B – prvi otisak, C – 1000 m; D – 12000m; E – 27000 m

#### 3.2. Tvrdoća uzoraka

Kemijskim procesom fotopolimerizacije dolazi do značajne promjene tvrdoće tiskovne forme. Povezujući molekule polimera, stvarajući mrežastu prostornu strukturu nastali fotopolimer mijenja svoj volumen, (dolazi do bubrenja i postaje veći)<sup>4</sup>, te ujedno dolazi i do promjene tvrdoće materijala. Uočava se značajno smanjenje tvrdoće od neosvijetljenog fotopolimera u odnosu na osvijetljeni i razvijeni fotopolimer (tiskovna forma). Smanjenje tvrdoće između tiskovne forme prije i nakon tiska je vrlo malo i iznosi 0.35 Shora (sl. 7).



Sl. 7. Tvrdoće tiskovne forme po Shore C A- neosvijetljeni fotopolimer; B – osvijetljeni i razvijeni fotopolimer (tiskovna forma); C – fotopolimer (tiskovna forma) nakon procesa tiska

To smanjenje tvrdoće omogućava da se fleksibilnom tiskovnom formom može otiskivati i na neravnim i hrapavim materijalima (razne polietilenske folije, ambalažni karton). Sam proces tiska, kao i sastav bojila ne utječe značajnije na promjenu tvrdoće.

No, to smanjenje tvrdoće uzrokuje i brže trošenje tiskovne forme, te u konačnici manji broj ispravnih otisaka.

# 3.3. Vizualni izgled tiskovne forme

Promjena izgleda tiskovne forme pratila se i mikroskopski. Uzorci tiskovne forme snimljeni su optičkim mikroskopom u refleksnom fluorescenom svjetlu Na slici 8. vidi se izgled tiskovnog elemenata (kod niskih RTV). Nakon procesa tiska rubovi tiskovnog elementa postaju nepravilni i nejasni uzrokovani njegovim trošenjem.



prije tiska

*Sl. 8. Mikroskopska snimka tiskovnog elementa pri 15% RTV* 

Kod visokih RTV slika prikazuje slobodne površine budući da nakon 50% RTV dolazi do preklapanja tiskovnih elemenata i njihovog povezivanja u veće površine. Samim time dalje je moguće je pratiti promjenu rubova oko slobodnih površina (sl. 9.). Može primijetiti da na tiskovnoj formi nakon tiska dolazi do većeg odstupanja od idealnog kružnog oblika tiskovnog elemenata, odnosno slobodne površine.



prije tiska

poslije tiska

Sl. 9. Prikaz izgleda tiskovnog elementa kod 85% RTV

Te promjene geometrije tiskovnih elemenata uzrokovani su njihovim trošenjem, što se u konačnici odražava na kakvoću gotovog proizvoda.

# 4. Zaključci

Iz prikazanih rezultata može se zaključiti:

- u procesu izrade tiskovne forme pojavljuje se povećanje izmjerenih RTV pri niskim nominalnim vrijednostima (pozitivna deformacija), a kod visokih se te vrijednosti smanjuju (negativna deformacija) u odnosu na nominalne vrijednosti.
- nakon procesa tiska RTV na tiskovnoj formi se povećavaju, što ukazuje na trošenje, tiskovne forme
- povećanjem broja otisaka oštrina rubova tiskovnih elemenata se smanjuje
- iz dobivenih rezultata mjerenja RTV na otiscima može se zaključiti da tehnologija fleksotiska ima suženu mogućnost rastertonske reprodukcije, budući da u postavljenim uvjetima najniža izmjerena RTV izmjerena na polju od 1% na otisku je iznosila 10%. Istovremeno kod visokih rastertonskih vrijednosti dolazi do njihovog povećanja, i one poprimaju maksimalne vrijednosti (100%), već kod nominalne RTV od 85%.
- tvrdoća tiskovne forme mijenja se tijekom njene izrade, ona postaje mekša. Sam proces tiska, kao i sastav bojila ne utječe značajnije na promjenu tvrdoće.

# 5. Literatura

- 1. J. P. Crouch, *FLEXO: The State of the Art Opportunities Evolve With Exploding Market Demands & Technical Developments*, FLEXO Magazine, (2005), http://www.flexography.org/flexo/printthis.cfm?ARID=2
- 2. J. Rosenberg, *New plates from two plastic giants*, Editor & Publisher J. Rosenberg, 0013094X Vol. 136, Issue 38.
- 3. Z. Zhong, H. Zhan, H. Yang, *On dot gain and deforming of flexography printing*, Geomatics and Information Science of Wuhan University, 31, (2006), 818-821
- 4. Z. Janović, Polimerizacija i polimeri, HDKI Kemija u industriji, Zagreb 1997.



# TOPLINSKA ANALIZA AUSTENITNOG NEHRÐAJUĆEG ČELIKA TIJEKOM ZAVARIVANJA

# THERMAL ANALYSIS OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL DURING WELDING

Mirko Gojić\*, Ladislav Lazić\*, Damir Pinotić\*\*, Stjepan Kožuh\*, Ljerka Slokar\*, Božidar Šašo\*\*\*

- \* Metalurški fakultet Sisak, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak
- \*\* Ina-industrija nafte d. d., Zagreb, STSI, Služba održavanja rafinerije nafte Sisak
- \*\*\* Zavod za ispitivanje kvalitete d. o. o., Zagreb

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Sažetak:** U radu su prikazani rezultati toplinske analize i mikrostrukture nehrđajućeg austenitnog čelika AISI 321 tijekom zavarivanja. Nakon pripreme V-spoja čelik je zavaren ručnim elektrolučnim postupkom. Za to vrijeme sniman je temperaturni profil zone taljenja, zone utjecaja topline i osnovnog materijala termovizijskom kamerom. Izračunate su brzine hlađenja zone taljenja nakon zavarivanja. Nakon toga je na odabranim mjestima uzoraka provedeno određivanje tvrdoće, mikrostrukture i udarne radnje loma.

Ključne riječi: austenitni nehrđajući čelik, zavarivanje, temperaturni profil, mikrostruktura

**Abstract:** In this work the results of thermal analysis during welding and microstructural testing of austenitic stainless steel AISI 321 are shown. Welding of V-joint was carried out by manual electro arc technique. During welding was monitored with thermovision camera the profil of temperature in weld metal, heat affected zone and base metal. The cooling rates of the weld metal were calculated after welding. After that was carried out measurement of hardness, microstructure and impact energy on selected samples.

Key words: austenitic stainless steel, welding, profil of temperature, microstructure
## 1. UVOD

Krom-nikal austenitni nehrđajući čelici su konstrukcijski materijali koji imaju široko područje primjene. Zbog zadovoljavajućih mehaničkih svojstava i korozijske otpornosti često se primjenjuju u kemijskoj, petrokemijskoj i naftnoj industriji, brodogradnji, postrojenjima za izradu lijekova i hrane tj. na svim mjestima koja su izložena djelovanju korozijski agresivnih medija [1].

Ukoliko je nehrđajući čelik izložen visokotemperaturnim procesima (zavarivanje ili toplinska obradba) može doći do promjene svojstava i mikrostrukture [2-4]. Prije zavarivanja nužno je obratiti pozornost na odabir odgovarajućeg dodatnog materijala. Prilikom odabira dodatnog materijala glavni parametar je kemijski sastav i sadržaj delta ferita koji će nastati u zoni taljenja. Zbog nekontrolirane prisutnosti delta ferita može doći do pogoršanja mehaničkih svojstava i korozijske otpornosti zone taljenja, pogotovo ukoliko je čelik izložen povišenim temperaturama. Neodgovarajuća toplinska obradba ili dugotrajna primjena kod povišenih temperatura može dovesti do precipitacije karbida, nitrida i intermetalnih faza [5].

Uslijed djelovanja topline u kritičnom temperaturnom području 600-900°C delta ferit se može transformirati u krhku sigma fazu čijim nastankom dolazi do drastičnog pogoršanja svojstava, posebice žilavosti [6]. Kako bi se zadržala željena svojstva nehrđajućih čelika potrebna je njihova pažljiva toplinska obradba.

Promjena mikrostrukture čelika bitno utječe na trajnost ugrađenih komponenti [7]. To je glavni razlog potrebe za nužnim poznavanjem i praćenjem mikrostrukture tijekom zavarivanja. U radu je prikazana toplinska analiza (temperaturni profil) zone taljenja, zone utjecaja topline i osnovnog materijala AISI 321 te mikrostruktura i prijelomne površine nakon kidanja i ispitivanja žilavosti zone taljenja.

# 2. EKSPERIMENTALNI DIO

Za istraživanje je korišten lim debljine 15 mm izrađen iz austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 321. U tablici 1 naveden je kemijski sastav istraživanog čelika. Za zavarivanje je pripremljen V-spoj. Zavarivanje je provedeno ručnim elektrolučnim (REL) postupkom uz uporabu Böhler FOX SAS2-A 347-17E 19 9 NbR elektrode promjera 2 mm. Temperaturni profil zone taljenja (ZT), zone utjecaja topline (ZUT) i osnovnog materijala tijekom zavarivanja sniman je termovizijskom kamerom tip P65. Sadržaj delta ferita izmjeren je feritoskopom MP30E-S.

Nakon zavarivanja provedena su ispitivanja mehaničkih svojstava, mikrostrukture i prijelomnih površina. Uzorci za navedena ispitivanja izezani su iz osnovnog materijala i iz zone taljenja. Prije mikrostrukturnih ispitivanja uzorci su pripremljeni (brušenje i poliranje) i elektrolitički nagriženi u otopini 60 ml HNO<sub>3</sub> + 40 ml H<sub>2</sub>O kod napona 1V u trajanju 20 sekundi. Fraktografska analiza je provedena pomoću pretražne elektronske mikroskopije u slici sekundarnih (SEI) elektrona na uređaju Jeol, JXA 50.

Ispitivanje mehaničkih svojstava osnovnog materijala i zone taljenja provedeno je na standardnim okruglim uzorcima na Instron kidalici tipa 1196 [8]. Ispitivanje žilavosti provedeno je Charpy metodom na uzorcima 10x10x55 mm s V-zarezom dubine 2 mm kod sobne temperature.

С	Mn	Si	Cu	V	Мо	Al	Cr	Ni	W	Ti	Co	Nb
0,022	1,44	0,33	0,44	0,067	0,28	0,007	17,05	8,80	0,049	0,171	0,18	0,011

Tablica 1. Kemijski sastav osnovnog materijala, mas.%

#### **3. REZULTATI I DISKUSIJA**

Na slikama 1 i 2 prikazana je raspodjela temperature ili temperaturno polje zavarenog spoja tijekom njegovog hlađenja s odgovarajućim krivuljama hlađenja kod različitih vremena i na različitim pozicijama zavarenog spoja. Izračunato je da su brzine hlađenja zone taljenja na poziciji 1 iznosile 10,6°C/s, na poziciji 2 7,9°C/s a na poziciji 3 zone taljenja 6,4°C/s.

Rezultati mehaničkih svojstava istraživanog čelika prije i nakon zavarivanja navedeni su u tablici 2. Vlačna čvrstoća zone taljenja je za 28 N/mm<sup>2</sup> veća od čvrstoće osnovnog materijala. Osnovni materijal karakterizira izrazito visoko istezanje i kontrakcija. Budući je potpuno austenitna mikrostruktura osjetljivija na pojavu toplih pukotina austenitni nehrđajući čelici sadrže i određeni udio delta ferita. Mikrostrukturni snimci osnovnog materijala ukazuju da je delta ferit u obliku traka izdužen u smjeru valjanja, slika 3. Nasuprot tome, zona taljenja sadrži znatno više delta ferita, slika 4. Feritoskopom je utvrđeno 2,0% delta ferita u osnovnom materijalu i 9,2% u zoni taljenja. Osim austenita i delta ferita u zoni taljenja nije zamijećena pojava intermetalnih faza (npr. sigma faza, chi faza) koje se često javljaju pri visokotemperaturnim procesima (zavarivanje, žarenje).

	Vlačna čvrstoća, N/mm <sup>2</sup>	Istezanje, %	Kontrakcija, %	Energija loma, J	Žilavost, J/cm <sup>2</sup>
Osnovni materijal	581,5	21,9	54,6	258,0	322,5
Zona taljenja	609,5	6,1	15,1	104,0	130,0

Tablica 2. Mehanička svojstva osnovnog materijala i zone taljenja

Poznato je da se fraktografskom analizom može opisati proces prijeloma i ponuditi pouzdani dokaz o načinu prijeloma čeličnog proizvoda ili njegovog propadanja tijekom uporabe. Prijelomne površine su analizirane nakon kidanja i ispitivanja žilavosti Charpy metodom kod sobne temperature. Reprezentativne mikrofraktografije snimljene metodom pretražne elektronske mikroskopije u slici sekundarnih (SEI) elektrona prikazane su na slikama 5 i 6. Može se primijetiti da kod osnovnog metala dolazi do pojave transkristalnog prijeloma kojeg karakteriziraju ravne plohe dok kod zone taljenja prevladava sitnojamičasti duktilni prijelom. Izmjerene su izrazito visoke vrijednosti udarne radnje loma za osnovni metal (258 J) i oko 60% niže za zonu taljenja (104 J). Na mikrofraktografijama se može primijetiti postojanje uključaka kao i čestica unutar jamica. Sastav i vrstu uključaka i čestica potrebno je dodatno analizirati pomoću energetsko disperzijske (EDS) analize.



Slika 1. Temperaturni profil zavarenog spoja neposredno nakon zavarivanja



Slika 2. Temperaturni profil zavarenog spoja nakon hlađenja u trajanju od 42 sekunde



Slika 3. Optička mikrografija osnovnog materijala iz nehrđajućeg čelika AISI 321



Slika 4. Optička mikrografija zone taljenja nehrđajućeg čelika AISI 321



Slika 5. SEM mikrofraktografije uzoraka osnovnog metala nehrđajućeg čelika AISI 321 nakon ispitivanja vlačne čvrstoće a – 500X, b – 1000X



Slika 6. SEM mikrofraktografije uzoraka zone taljenja nehrđajućeg čelika AISI 321 nakon ispitivanja vlačne čvrstoće (a, b) i žilavosti (c, d) a, c - 500X; b, d - 1000X

# 4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedene toplinske, mikrostrukturne i fraktografske analize te ispitivanja mehaničkih svojstava na austenitnom nehrđajućem čeliku AISI 321 prije i nakon ručnog elektrolučnog zavarivanja može se zaključiti sljedeće:

- Vlačna čvrstoća zone taljenja je za 28 N/mm<sup>2</sup> veća od čvrstoće osnovnog materijala. Nasuprot tome, osnovni materijal ima znatno više istezanje, kontrakciju i žilavost.
- Osnovni materijal se sastoji od austenita i manjeg udjela delta ferita (2%), dok zona taljenja sadrži veći udio delta ferita (9,2%).
- Izračunate brzine hlađenja zone taljenja su u području 6,4-10,6°C/s.
- Optičkom mikroskopijom nije zamijećena pojava intermetalnih faza.
- Fraktografskom analizom su zamijećena dva oblika prijelomnih površina: transkristalni i sitnojamičasti duktilni prijelom. Unutar jamica postoje određeni uključci i čestice ali je njihov sastav i vrstu potrebno dodatno analizirati pomoću energetsko disperzijske (EDS) analize.

# **5. LITERATURA**

1. S. Kožuh, M. Gojić, Zavarivanje 49 (2006) 5, 177-185.

2. U. K. Mudali, R. K. Dayal, Materials Science and Technology 16 (2000) 4, str. 393-398.

3. M. Gojić, L. Kosec, L. Vehovar, Kovine, Zlitine, Tehnologije 31 (1997) 6, str. 593-598.

4. M. Gojić, L. Kosec, P. Škraba, D. Pinotić, Mikrostrukturna svojstva dupleks nehrđajućeg čelika nakon zavarivanja, Proceedings International Conference Joining of Corrosion Resistant Materials, HDTZ, Opatija, 2003, str. 205-212.

5. D. N. Wasnik, G. K. Dey, V. Kain, I. Samajdar, Scripta Materialia 49 (2003) 2, str. 135-141.

6. H. Åström, Embrittlement of Austenitic-Feritic Weld Metal Exposed to High Temperatures, Proceedings of International Conference "Joining of Corrosion Resistant Materials", Opatija, 2003, str. 195-203.

7. J. C. Lippold, D. J. Kotecki, Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels, John Wiley&Sons, New Jersey, 2005.

8. ASTM E370 E8: Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, ASTM Committee 1994.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# **EROSION RESISTANCE OF DUCTILE CAST IRON**

# OTPORNOST NA EROZIJSKO TROŠENJE NODULARNOG LIJEVA

# Krešimir Grilec, Vedran Kren

Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, Zagreb

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Abstract:** Particle erosion is wear loss from surface of solid body because of relative motion of fluid with solid particles. Erosion where are impact angle is small (less than  $30^\circ$ ) is abrasive erosion and erosion where are impact angle is big ( $60^\circ$  do  $90^\circ$ ) is impact erosion.

One of the advantages of ductile cast iron in relation to other cast irons is his good wear resistance. However, we must considered that wear resistance depend of wear condition. Solid particle erosion resistance is function of impact angle. Results of testing show that abrasive erosion resistance (impact angle  $15^{\circ}$ ) is much better (~4 times) than impact particle erosion (impact angle  $90^{\circ}$ ).

Key words: erosion resistance, ductile cast iron, abrasive erosion, impact erosion

**Sažetak:** Erozija česticama je gubitak materijala s površine krutog tijela zbog relativnog gibanja (strujanja) fluida u kojem se nalaze krute čestice. Erozija kod koje je strujanje pod malim kutom u odnosu na površinu (manjim od 30°) naziva se abrazivna erozija, a kad čestice udaraju o površinu gotovo okomito (60° do 90°) to je udarna erozija.

Jedna od prednosti nodularnog lijeva u odnosu na druge lijevove je njegova dobra otpornost na trošenje. Ipak treba imati na umu da ta otpornost ovisi i o uvjetima trošenja. Kad se govori o otpornosti na erozijsko trošenje krutim česticama, ta otpornost značajno ovisi o kutu udara čestica. Ispitivanja su pokazala da je otpornost na erozijsko trošenje pri udaru čestica kvarnog pijeska, mnogo veća (oko 4 puta) ako je kut udara mali (15° - abrazivna erozija) nego ako je kut upada veliki (90° - udarna erozija).

Ključne riječi: otpornost na erozijsko trošenje, nodularni lijev, abrazivna erozija, udarna erozija

# **1. INTRODUCTION**

Ductile cast iron is cast pseudobinar iron-carbon alloy, where are the graphite mostly have spheroidal shape, [1].

Chemical composition of ductile cast iron is, [2]:

3,2...3,8 %C 2,4...2,8 %Si < 0,5 %Mn < 0,045 % P < 0,01 %Si

Ductile iron have high fatigue strength because of spheroidal shape of graphite, especially after quenching and tempering. Higher taughness can be achieved by austhempering. Youngh modules (aproximatly 180 000 N/mm2) is higher than grey cast iron, smothering of vibration are twice worse than grey cast iron and thay can be welded. Ductile cast iron have good bearing properties and resistance on wear, corrosion and oxidation. The special properies (like resistance on agressive media) can be achieved with alloying, [3].

# 2. PARTICLE EROSION

Particle erosion is wear loss from surface of solid body because of relative motion of fluid with solid particles. Erosion where are impact angle is small (less than  $30^\circ$ ) is abrasive erosion and erosion where are impact angle is big ( $60^\circ$  do  $90^\circ$ ) is impact erosion, [3].

Tipical examples of particle erosion are:

- pump for mud
- sand blast machine
- pipeline for transport powder

Figure 1 shows blade of sand blast machine with scars caused by erosion with quartz sand



Figure 1 - Blade of sand blast machine with scars caused by erosion with quartz sand, [4]

Depending of paricle impact angle, possible wear mechanismus are abrasion or erosion.

# **3. EXPERIMENTAL PART**

Investigation is performed on samples of ductile iron cast in Shipyard in Split.

# 3.1. Chemical analysis

Quantitative chemical analysis of ductile iron is performed by spectrometer method on SPECTRUMAT-750 GDS Leco in Laboratory for Metal Analysis at Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in Zagreb.

Mass portion, % С Si Р S Cu Ni Mo Mn Mg Ductile 2,34 2,72 0,72 0,054 0,011 1,14 0,095 0,016 0,033 iron

Table 1 – Analysis of chemical composition of ductile cast iron samples

# **3.2.** Microstructural analysis

Microstructural analysis is performed in Laboratory for Metallography at Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in Zagreb. The microstructure of ductile cast iron sample is shown on figures 2 and 3.



Fig. 2 - Polished sample of ductile cast iron



Fig. 3 - Etched sample of ductile iron

On figure 3 is visible ferrite-pearlite matrix. Volume portion of phases are shown in table 3.

Table 2 – Volume portions of ductile iron phases

Faza	graphite	ferrite	pearlite
Volume portion, %	13	24	63

## **3.3.** Hardness measurements

Hardness measurements of hardness was performed in Laboratory for Testing Mechanical Properties at Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in Zagreb.

Table 3 – Brinell hardness HB 2,5/1840

1 4010 5	Brinen naranebb filb 2,	5/1010
	d, mm	HB
1.	1,01	224
2.	1,02	219
3.	1,00	229
4.	1,01	224
5.	1,00	229
mean value	1,01	225

	d, mm	HV 10
1.	0,274	247
2.	0,256	283
3.	0,248	302
4.	0,240	322
5.	0,250	297
6.	0,230	351
7.	0,256	283
8.	0,234	339
9.	0,256	283
10.	0,278	240
mean value	0,252	295

Table 4 – Vickers hardness HV 10

# 3.4. Testing of solid particle erosion resistance

Testing of solid particle erosion resistance with quartz sand are performed in Laboratory for Tribology on Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in Zagreb. Particle erosion tester is shown in Figure 4 (detail are shown in Figure 5)



Figure 4. Particle erosion tester



Figure 5. Testing of solid particle erosion

Testing parameters:

- ▶ abrasive: quartz sand Ottawa AFS 50/70
- ➢ revolution: 1440 rev./min
- ➤ time oh testing: 13min 53 sec
- > number of impacts:  $\sim 20000$
- ➢ impact angles: 15°, 90°
- $\blacktriangleright$  dimension of samples: 17×17×17 mm

Table 5 shows results of particle erosion testing.

impact angle	sample1 sample 2 sample 3 mean value						
		mass	loss, g				
15°	0,00040	0,00030	0,00099	0,00057			
90°	0,00194	0,00203	0,00266	0,00221			

Table 5 - Mass loss of ductile cast iron samples

Erosion with little impact angle is abrasive erosion (less than  $30^{\circ}$ ) and with larger impact angle is impact erosion (between  $60^{\circ}$  and  $90^{\circ}$ ). Table 5 show that ductile cast iron has a few times better abrasive erosion resistance than impact erosion resistance.

# CONCLUSION

One of the advantages of ductile cast iron in relation to other cast irons is its good wear resistance. However, must be considered that wear resistance depend of wear condition. Solid particle erosion resistance is function of impact angle. Results of testing show that abrasive erosion resistance (impact angle  $15^\circ$ ) are much better (~4 times) than impact particle erosion (impact angle  $90^\circ$ ).

## LITERATURE

[1] M. Novosel, D. Krumes: "Željezni materijali, I. dio: Lijevovi", Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 1994.

[2] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: "Svojstva i primjena materijala", Fakultet strojarstva I brodogradnje u Zagrebu, Zagreb, 2002.

[3]...., Glossary of terms and definitions in the field of friction, wear and lubrication - tribology, OECD Publications, Paris 1969

[4] V. Ivušić: "Tribologija", Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2002.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# INFLUENCE OF WEAPON BARREL SUPERHEAT ON MATERIAL MICROSTRUCTURE AND HARDNESS

Mirko Jakopčić

Croatian Army Officers School, Ilica 256B, 10000 Zagreb e-mail: mjakopc@yahoo.com

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Abstract:** The paper presents the procedures and the results of the experiment which researches the influence of weapon barrel superheat on the microstructure and hardness of weapon barrel material.

The barrel superheat appears when the allowed fire rate is crossed. The fire rate defines the allowed rounds number in the determined interval of firing time.

The temperature of the powder gases in the barrel reaches up to 3880 K, and the maximum pressure of the powder gases up to 6000 bar. The surface layers of the barrel bore may be heated over the temperature of 500 °C to 1000 °C for that. Therefore the test samples were tempered at 600 °C, 700°C, 800 °C and 900 °C, over a period of one hour and air cooled.

The test samples have been made of the barrel material taken from a 20 mm antiaircraft gun. The analysis shows that the barrel material is heat treated steel 34CrMo4, with the homogeneous structure of the tempered martensite.

The sample which was tempered at 600°C preserved the martensite structure after the air cooling, with the surface hardness of 384 HV0,2. By heating the steel at 700°C, the martensite structure was also preserved, but the measured hardness was 298 HV0,2. The hardness is smaller because the annealing temperature is higher.

By heating the steel at 800°C, the uniform small-grained structure was obtained. The measured hardness of 396 HV0,2 shows that besides bainite probably martensite appeared in the microstructure of the barrel steel.

The sample tempered at 900°C and air cooled has slightly bigger grains in its microstructure. The measured hardness was 408 HV0,2, so the bainite may appear with the martensite.

The test results shows that spontaneous quenching of the bore surface layers may be caused by the turbulent, cool air. In case of bigger barrel depth, cooling-rate of material would be slower, so a rough-grained ferrite-pearlite structure may appear. The steel with a rough-grained structure has very low toughness and is brittle and breakable.

The test has shown that the determined fire rate must not be exceeded by weapon firing, because the barrel superheat changes significantly the microstructure and mechanical quality of the weapon barrel material and therefore, its wear resistance decreases.

Keywords: weapon barrel, superheat, microstructure, hardness

#### **1. INTRODUCTION**

A large heat quantity is developed by the weapon firing, due to powder burning and the sliding friction between the alignment and rotary bands and the weapon barrel surface. The barrel material is directly exposed to the firing process which has a very strong and dynamic thermal, mechanical and chemical effect on the barrel.

The temperature of the powder gases reaches up to 3880 K, and the maximum pressure of the powder gases up to 6000 bar. The maximum muzzle velocity  $(v_0)$  is 1800 m/s, with the projectile movement time through the barrel of approx. 0,01 s [1], [2].

The powder gasses have a compound chemical composition: they contain CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, and thus making a very aggressive atmosphere in relation to the barrel material. At the same time, the powder gases contain as well the solid particles: soot particles and unburned powder grains.

The heat developed by the powder burning heats the barrel and powder gases. In case of successive firing, the surface layers of the barrel bore may be heated up to the temperature of several hundred degrees Celsius and even up to 1000°C.

The barrel heating is not uniform during the transverse section: the bore surface is more heated but material layers in the direction of the barrel's outer surface are colder. Therefore, the thermal stresses which are set up by the large number of the rounds cause the appearance of surface micro cracks. It is significant that the firing process is very strong and dynamic, so it causes intensive wear of barrel.

The fire rate is determined for the artillery weapons to prevent the extraordinary barrel heat and wear. It defines the allowed rounds number in the determined interval of firing time. Table 1 shows the fire rate allowed for 20 mm antiaircraft gun. The barrel material of that weapon was chosen for the research in this paper.

Table 1. Determined fire rate for antiaircraft gun 20 mn					
Allowed	rounds	number	at		
continuous	180				
Cooling time after 180 rounds (min) 5 to 10					

n [3]

However, the fire rate is exceeded by intensive firing, especially during the war, which causes the barrel to superheat.

This paper presents the influence of weapon barrel superheat on the change of its material structure and hardness. The analysis of the obtained experiment results may lead to the conclusion about change on material wear resistance due to its superheat.

# 2. TEST SAMPLES PREPARATION

The samples have been made of the barrel material taken from the 20 mm antiaircraft gun. The samples were obtained from the barrel by cold cutting, thus retaining the metallographic structure of the material.

The chemical composition of the barrel sample material was analysed on the device SPECTRUMAT 750, LECO, in the Laboratory for Metal Analysis at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in Zagreb. The results of the chemical composition analysis are presented in Table 2.

Table 2. Chemical composition of the 20 mm antiaircraft gun barrel

annun	undan erant gan barrer					
Chemical composition (%)						
С	Si	Mn	Р	S	Cr	Mo
0,36	0,32	0,82	0,011	0,018	1,01	0,21

By comparing the chemical composition with DIN 17006, it has been determined that the barrel material is heat treated steel 34CrMo4. This is a low-alloyed steel with 2,36 % alloy elements.

The chromium as an alloy element improves the steel hardenability and decreases the temperature of the austenitic grains formation. In this way, the chromium enables oil quenching, more air quenching of the steel. It affects to the austenitic grains decrease, as the toughness also increases [4].

The molybdenum improves the steel hardenability and increases the impact energy. It affects the formation of small-grained microstructure of the steel and the improvement of its wear resistance [4].

The chromium-molybdenum quenching and tempering steels have a very good hardenability and they are the most temper resistant. So, they are designed to be employed at the increased temperature (up to  $550^{\circ}$ C) [4].

The silicon improves the hardness and wear resistance. It also significantly increases the heat resisting of the steel [4].

The manganese decreases  $A_1$  and  $A_3$  temperatures in relation to the carbon steels, so it very intensively increases the steel hardenability, but it forces the rough-grained structure formatting [4].

Test samples were tempered at 600°C, 700°C, 800°C and 900°C, over a period of one hour and air cooled. It is similar to heating and cooling as the superheat and cooling of the barrel by intensive firing. So, microstructure changes obtained at the samples are identical to changes at the barrel.

The surfaces of the cross-sections were prepared for metallographic analysis by grinding and polishing. After that, they were etched by NITAL, Figure 1.



Figure 1. Test sample prepared for metallographic analysis

The test samples were heat treated in the Laboratory for Heat Treatment at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in Zagreb. The samples were prepared for metallographic analysis and recorded in the Laboratory for Metallography at the same faculty.

# 3. METALLOGRAPHYC ANALYSIS AND HARDNESS MEASUREMENT OF THE SAMPLES

One of the test samples was not heated and the others were. The metallographic structure of the unheated sample cross-section is shown in Figure 2.



Figure 2. Metallographic structure of unheated barrel material (34CrMo4)

The homogeneous structure of the tempered martensite is seen in Figure 2. The martensite develops by the austenitic transformation, so it represents the microstructure of the hardened steel. It means that the barrel steel was heated to the austenitic range.

Besides, the steel contains 0,36 % carbon, which provides it with good hardenability.

The measured hardness on the sample cross section has the following values:

Hardness of unheated sample			
HV1 HV0,2			
435	406		

The measuring of the hardness along the whole width of the sample cross-section, with the aim of determining the possible hardening of the barrel material or modification of the bore surface, has shown that the hardness is completely uniform at all measuring points. Such uniform hardness on the whole cross-section and the uniform martensite structure on metallographic picture of sample show that the analysed steel was only quenched and tempered without subsequent surface modification – either by means of diffusion procedures and by protective coatings, or by plastic deformation.

According to the CCT diagram, Figure 3, the austenitizing temperature of steel 34CrMo4 is 840°C. The tempering of that steel was high-temperature, by means of heating to 600°C.



Figure 3. CCT diagram of steel 34CrMo4 [5]

The sample which was heated at 600°C during one hour and air cooling is shown in Figure



Figure 4. The sample heated at 600°C and air cooling (34CrMo4)

By the steel annealing at the temperature from 550°C to 650°C, the reduction of internal stresses in the steel is obtained. At the temperature range from 400°C to 650°C recrystalisation annealing is conducted. In this way crystal grains take a polyigonic form [6].

The measured hardness along the sample cross-section has the following values:

Hardness of the sample heated at 600°C				
HV1	HV0,2			
419	384			

The hardness is in some degree lesser than at the unheated sample. These values may indicate that the temperature of  $600^{\circ}$ C is a bit higher than the temperature at the barrel heat treating.

The significant change did not happen after the heating at 700°C and cooling, except that the slightly smaller grains were observed, Figure 5. This temperature is a bit below temperature  $A_1$ .



Figure 5. The sample heated at 700°C and air cooling (34CrMo4)

The measured hardness on the sample cross section has following values:

4.

Hardness of the sample heated at 700°C				
HV1	HV0,2			
287	298			

In relation to the previous condition, the steel hardness is in high degree smaller. This is caused by the higher annealing temperature.

The martensite microstructure was retained after the heating at 800°C and air cooling, too, Figure 6. This temperature is 20°C higher than temperature  $A_3$  ( $A_3=780$ °C). By the steel extinction from the austenitic phase, the obtained hardness is as lesser as the cooling is slower.

The measured hardness along the sample cross-section which was heated at 800°C has the following values:

Hardness of the sample heated at 800°C			
HV1	HV0,2		
470	396		

The hardness is now significantly higher than the hardness of the sample heated at 700°C.



*Figure 6. The sample heated at 800°C and air cooling (34CrMo4)* 

According to the CCT diagram, this hardness value shows that the bainite probably appeared along with the martensite in the microstructure of the barrel steel. The necessary extinction-rate was obtained in the air due to the relatively little sample depth, as well as by the chromium influence to make the air quenching of the steel possible.

The bainite is a result of a part of subcooled austenit. It has got comparatively high hardness and comparatively high toughness. On the other hand, in the compositions B+M or P+B+M or F+P+B+M which may be obtained by the continuous quenching, these good bainite properties are not outstanding [6].

The microstructure of the test sample heated at 900°C and air cooling is seen in Figure 7.

Slightly bigger grains are observed in Figure 7. The measured hardness along the sample cross-section has the following values:

Hardness of the sample heated at 900°C	
HV1	HV0,2
475	408



*Figure 7. The sample heated at 900°C and air cooling (34CrMo4)* 

The measured hardness shows that the microstructure of the steel probably contains besides bainite also martensite. According to the CCT diagram, by the bigger barrel depth material cooling would be slower, so that the rough-grained ferrite-pearlite structure may appear.

# 4. CONCLUSIONS

The significant heating of the artillery weapon barrel appears during the intensive weapon firing. This paper presents the influence of the weapon barrel superheat on the change of its material structure and hardness.

The test samples have been made of the barrel material taken from a 20 mm antiaircraft gun. The chemical composition analysis shows that the barrel material is heat treated steel 34CrMo4.

In accordance with the barrel heating increase, the test samples were tempered at 600°C, 700°C, 800°C and 900°C over a period of one hour and air cooled.

The metallographic analysis of the unheated sample cross section presents the homogeneous structure of the tempered martensite, so it is the quenched and tempered steel. Its surface hardness is 406 HV0,2.

The sample which was tempered at 600°C preserved the martensite structure after the air cooling, with the surface hardnes of 384 HV0,2. By heating the steel at 700°C, the martensite structure was also preserved, but the measured hardness was 298 HV0,2. The hardness is smaller because the annealing temperature is higher.

By heating the steel at 800°C, which is above temperature  $A_3$ , the uniform small-grained structure was obtained. The measured hardness of 396 HV0,2 shows that besides bainite probably martensite appeared in the microstructure of the barrel steel.

The sample tempered at 900°C and air cooled has slightly bigger grains in its microstructure. The measured hardness was 408 HV0,2, so the bainite may appear with the martensite.

The test results show that spontaneous quenching of the bore surface layers may be caused by the turbulent, cool air.

In case of bigger barrel depth, cooling-rate of material would be slower, so a rough-grained ferrite-pearlite structure may appear. The steel with a rough-grained structure has very low toughness and is brittle and breakable.

The test has shown that the determined fire rate must not be exceeded by weapon firing, because the barrel superheat changes significantly the microstructure and mechanical quality of the weapon barrel material and therefore, its wear resistance decreases.

# REFERENCES

- [1] Jakopčić, M., 1999, Temeljne značajke tribološkog procesa u cijevi topničkog oružja, Zbornik MATRIB '99, Trogir, p. 111-118.
- [2] Viličić, J., Gajić, M., 1979, "Balistika", SSNO, Beograd.
- [3] Protuzrakoplovni top 20/1 mm M75, skripta, 1999, Hrvatsko vojno učilište, Zagreb.
- [4] Novose, I M., Krumes, D., 1998, Posebni čelici, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu.
- [5] www.F:\Ravne\steels\vcmo135.html
- [6] Stupnišek, M., Cajner, F., 1996, Osnove toplinske obradbe metala, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# SLOVAK NETWORK FOR INNOVATIONS IN THE FIELD OF MATERIALS AND TECHNOLOGIES (MatNet)

#### Jaroslav Jerz, Ján Košút, Zita Iždinská\*, Štefan Cimbák\*\*

Institute of Materials & Machine Mechanics SAS, Bratislava, Slovak Republic \* Faculty of Mechanical Engineering, Slovak Technical University, Bratislava \*\* PRVÁ ZVÁRAČSKÁ, Inc., Bratislava

Pregledni članak / Subject review

#### Abstract:

The virtual network MatNet links Slovak scientific, academic and industrial institutions dealing with research and development in the field of engineering materials and accompanying technologies in order to enable more efficient transfer of knowledge on modern materials and processes into Slovak industrial companies. This network for technological innovations has been developed under the project: "Creation of Virtual Network for R&D in the Field of Engineering Materials and Technologies", which is financially supported by European Social Found. The main communication platform of the network is the web portal MatNet - Slovakia (http:://www.matnet.sav.sk), gathering and depositing useful information about materials and technologies via various Slovak and international sources. The ambition of recently established Slovak network for innovations - MatNet is to enable developers from Slovak industrial companies (working e.g. in automotive, electrical, mechanical, building, aircraft, chemical, food and other industrial sectors) more effectively cooperate with scientists and experts from the academic community in order significantly to enhance the quality of their products.

Key words: engineering materials, industrial processes, virtual network, web portal

#### **INTRODUCTION**

The experience from countries with economic level comparable to Slovakia shows at present the great necessity to create conditions for faster and more efficient transfer of knowledge on recently developed materials and technological processes into the industrial practice. Establishment of excellently equipped research centres for technological transfer, which serve mainly to the purposes of small and medium size enterprises, is an essential prerequisite to raise the level of manufacturing possibilities, and thereby these ones support the further technological progress.

The creation of the networks linking the institutions and experts working in the field of material research and development of related technologies is the reliable practice in many countries with advanced industrialized economy. There are many examples of similar virtual networks organizing these activities very successfully. One of the most advanced European network in this field is Materials Valley e.g. [1] established in 2002 in the German region of Rhein-Main, which links about 750 industrial companies and 120 high educational and research institutions. The similar CORONET network links 18 institutions from 9 European Union countries working in the filed of thermoplastic composites [2].

The main impulse for creation of Slovak network MatNet was the fruitful co-operation of Institute of Materials and Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences and the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb. The Croatian web portal MATNET<sup>®</sup> was created in Zagreb from 2002 to 2005 within the framework of the technological project "SUMAT - Development and Application of Advanced Materials," that was supported by Croatian Ministry of Science, Education and Sport (program TEST). The main aim of this project was to establish future network centres oriented to transfer of scientific knowledge in the field of engineering materials and related technologies into the Croatian industry [3].

#### VIRTUAL NETWORK MATNET - SLOVAKIA

The project aimed to establishment of Slovak virtual network for R&D in the field of materials and technologies is financially supported by European Social Found and is oriented exclusively to the region of Bratislava. The project links experts from academic institutions, universities and private sector fostering in the region of Bratislava by research and development of engineering materials and technological processes in order to support the transfer of their knowledge into the Slovak industry. The basic task of the project is to build up useful basis for further fruitful cooperation between research community and end-users from the industry and step by step to expand these activities to the whole Slovakia. The Slovak network MatNet will surely support the interdisciplinary know-how transfer between material science, education and industry in the future.

Bratislava - capital of the Slovakia is a city of materials science with tradition. Favourable tax laws, sustainable economic growth and directions accommodating investors ensure aboveaverage growth of direct foreign investments in Slovakia. Large industrial companies such as VW, Peugeot, Kia or Siemens already profit of the economic advantages of this region. The volume of procurement of eleven companies manufacturing products and components exclusively for automotive industry within the radius of 300 km around Bratislava will increase to more than EUR 40 billion in the year 2008. That is why the professional research and education in connection with the state-of-the-art infrastructure is of the highest importance. The virtual network for R&D in the field of engineering materials and technologies MatNet represents a valuable contribution from this point of view. The organization of the network in Bratislava region would start during this project by linking the existing institutions and centres, which work in the field of materials science and engineering, and after establishment priority directions of technological development, the further expansion of the network to the whole Slovakia is assumed. This concept would be essential to strengthen organization of chains and clusters of various multidisciplinal technological projects, in which various scientists not only from technical but also natural sciences, especially physics, mathematics, chemistry and biology could be involved. The reason for this is the fact that the whole range of technological problems cannot be solved without basic knowledge of material behaviour, experience in the field of new materials development and introducing modern processes for production of structural and functional components.

The main objectives of the virtual network for materials and technologies MatNet are:

- establishment of the network of institutions, experts, laboratories and equipment required for new knowledge in the field of engineering materials and related technologies,
- development of the beneficial infrastructure, which provides the more effective transfer of knowledge from scientific community into the industrial practice organization of conferences, seminars, courses, workshops, participation in exhibitions and trade fairs (**Fig. 1**),
- encouragement for innovation and commercialisation of ideas,
- preparation of proposals for integrated developmental projects tailored to regional industrial needs,
- provision of technical expertises, consultations and counselling according to the requirements of Slovak industrial companies,
- encouragement of effective utilization of high-qualified human resources and expensive scientific devices,
- co-ordinated purchase, installation, utilization and maintenance of the equipment unavoidable for highly-efficient research, testing, manufacture and improvement of material properties,
- joint application of research projects for financing from the different sources,
- encouragement for technological development of existing and establishment of new small and medium size knowledge based enterprises.

The network MatNet is at present created by co-operation of 9 Institutions from region of Bratislava (5 institutions of Slovak Academy of Sciences, 2 faculties of Slovak Technical University and 2 private research institutions):

- Institute of Materials & Machine Mechanics, SAS (www.umms.sav.sk)
- Institute of Electrical Engineering, SAS (www.elu.sav.sk)
- Institute of Physics, SAS (www.fu.sav.sk)
- Institute of Inorganic Chemistry, SAS (www.uach.sav.sk)
- Polymer Institute, SAS (www.polymer.sav.sk)
- Faculty of Mechanical Engineering STU (www.sjf.stuba.sk)
- Faculty of Electrical Engineering and Information Technology STU (http://aladin.elf.stuba.sk)
- PRVÁ ZVÁRAČSKÁ (The First Welding Company), Inc., Bratislava (www.pzvar.sk)
- International Laser Centre, Bratislava (www.ilc.sk).



Figure 1 Exhibition of Slovak Academy of Sciences on international building trade fair CONECO 2007 in Bratislava (A - advanced materials developed by IMMM SAS, B - Slovak President Ivan Gašparovič during discussion about aluminium foam with experts of network MatNet, C - the best applications of scientific knowledge for building industry were awarded by Prize of trade fair CONECO 2007).

In order to support the transfer of knowledge of latest scientific results in the field of modern engineering materials and technologies into industrial practice, Institute of Materials & Machine Mechanics of SAS organizes educational courses in this field. The aim of these courses is the training of engineers from industrial companies, designers, teachers from universities, scientists and doctoral students in new complex principles for structural design of components and structures. The basis of this approach is the proper material selection with regard to functionality, type of operation loading and cost of product or construction and synchronized optimization of component outline and selection of appropriate manufacturing process. At the education, the modern software - Cambridge Engineering Selector (CES) is applied (Fig. 2). It belongs to the most recognized educational tools in this field at renowned world universities. IMMM SAS is the only proprietor of multi-licence for this educational product in Slovakia. During the courses, the participants have an opportunity to work on one's own with real databases containing properties of nearly all current materials, as well as parameters of modern processes and to learn the use of these databases in proposals of optimum design of components for various industrial applications, especially in mechanical, electrical and building industries.



**Figure 2** The education of Cambridge Engineering Selector (CES), right is described the chart exploring thermal and electrical conductivities of engineering materials according to CES EduPack (Granta Design, Cambridge 2007).

## WEB PORTAL MATNET - SLOVAKIA

The web portal MatNet - Slovakia (http:://www.matnet.sav.sk) is the main communication engine of the network. It was established in 2006 under the project: "Creation of Virtual Network for R&D in the Field of Engineering Materials and Technologies", which is financially supported by European Social Found. It provides gathering and saving of useful information about materials and technologies via various Slovak and international sources. **Fig. 3** shows graphic design and various examples of the web portal MatNet - Slovakia.

The structure of web portal MatNet - Slovakia is built up of several chapters:

- MATERIALS (basic information about various families of engineering materials, such as metals, polymers, ceramics, glasses, composites, etc.)
- PROCESSES (basic principles of most frequently used production processes)
- MATERIAL TESTING (facilities for testing of basic mechanical, physical and structural properties of materials)
- EXPERT SYSTEM (information about experts, contacts, possibility of communication with experts, forum of discussions, etc.)
- EDUCATION (e-learning see **Fig. 4**, announcements of educational courses and seminars organized by the network MatNet)
- NEWS AND ADVERTISEMENTS (information for material professionals, scientific and industrial news, calendar of conferences, seminars, workshops, trade fairs, etc.)
- INSTITUTIONS (list of Slovak research institutions, material producers and traders, professional associations, etc.)
- PUBLICATIONS (scientific journals, books with full text access, patents see **Fig. 4**, technical norms, etc.)
- USEFUL LINKS (links of web sites with scientific information in the field of engineering materials and related technologies, etc.)



Figure 3 Web portal MatNet - Slovakia (http://www.matnet.sav.sk), records describing: A - technology of friction stir welding, B - expert and C - institution of the network MatNet.



**Figure 4** Records of the web portal MatNet - Slovakia (examples) describing: A - e-learning lesson: "Selection of aluminium alloy for aeroplane - case study", B - patents of the network MatNet.

#### CONCLUSION

The Slovak virtual network for technological innovations in the field of engineering materials and accompanying technologies should enable a more efficient linking of scientists and experts from the academic community and the industry, transfer of knowledge and more rational purchase of equipment, realisation of complex projects, etc.

Web portal MatNet - Slovakia (http://www.matnet.sav.sk), a communication platform of the network, has been already established in region of Bratislava and its further enlargement to the whole Slovakia is assumed because of the enormous potential of huge capital investments as the consequence of recent very extensive expansion of Slovak automotive industry.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank everyone that has helped us with the gathering of the information, the scientists from research institutions as well as experts from industry.

The financial support of the European Social Found (ESF) is gratefully acknowledged because network MatNet - Slovakia has been developed under the project: "Creation of Virtual Network for R&D in the Field of Engineering Materials and Technologies", which is financially supported by ESF.

#### REFERENCES

- [1] http://www.materials-valley-rheinmain.de/
- [2] http://www.coronet.eu.com
- [3] T. Filetin, I. Kramer, G. Papič, Mreža centara za materijale MATNET<sup>®</sup>, In *MATRIB* 2004, Proceedings, Vela Luka, June 23-25, 2004. Zagreb: CSMT, 2004. ISBN 953-7040-02-X. p. 83-89. (CD)
- [4] CES EduPack 2007, Granta Design Ltd., Cambridge, UK.

Dr. Ing. Jaroslav Jerz Institute of Materials & Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences Racianska 75, SK-831 02 Bratislava 3, Slovak Republic, tel.: +421-2-49268223, fax: +421-2-44223301 E-mail: ummsjerz@savba.sk, http://www.umms.sav.sk, http://www.matnet.sav.sk,

Ing. Ján Košút, PhD. Institute of Materials & Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences Racianska 75, SK-831 02 Bratislava 3, Slovak Republic, tel.: +421-2-49268320, fax: +421-2-44223301 E-mail: ummskosu@savba.sk, http://www.umms.sav.sk, http://www.matnet.sav.sk,

Doc. Ing. Zita Iždinská, PhD. Department of Materials and Technologies Faculty of Mechanical Engineering, Slovak Technical University Pionierska 15, SK-831 02 Bratislava 3, Slovak Republic, tel./fax: +421-2-44455086 E-mail: zita.izdinska@stuba.sk, http://www.kmt.sjf.stuba.sk, http://www.matnet.sav.sk,

RNDr. Štefan Cimbák, PhD. PRVÁ ZVÁRAČSKÁ, Inc. Kopcianska 14, SK-851 01 Bratislava 5, Slovak Republic, tel.: +421-2-68262108, fax: +421-2-68262100 E-mail: cimbak.stefan@pzvar.sk, http://www.pzvar.sk, http://www.matnet.sav.sk,



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# EROZIJSKA KOROZIJA I METODE SPREČAVANJA

# **EROSION CORROSION AND PROTECTION METHODS**

**Ivan Juraga, Vinko Šimunović, Ivan Stojanović, Vesna Alar** Fakultet strojarstva i brodogradnje Katedra za zaštitu materijala

# Stručni članak / Professional paper

**Abstract:** Corrosion causes construction and facility destructions, lose of valuable sources, product contamination, efficiency reduction and big maintenance costs. Often, at the same time with corrosion, some other forms of material deterioration act with which speed of deterioration multiplies and can result with catastrophe. Erosion corrosion is one form of synergic (physical - chemical) material deterioration which cause progressive removal of the material from the surface and usually appears in fluid (corrosive) transport systems. Ensuring the resistance towards erosion corrosion deterioration and durability and safety of structures in exploitation adequate protection methods which correspond to the working environment conditions should be applied.

Key words: erosion corrosion, material, medium

**Sažetak:** Korozija uzrokuje razaranje konstrukcija i postrojenja, gubitak vrijednih izvora, onečišćenje proizvoda, smanjenje djelotvornosti te velike troškove održavanja. Često se istodobno s korozijom pojavljuju i neki drugi oblici oštećivanja materijala pri čemu se brzina oštećivanja višestruko povećava što u konačnici može rezultirati katastrofama. Erozijska korozija je jedna vrsta takvog sinergijskog (fizikalno-kemijskog) oštećivanja materijala koja uzrokuje progresivno odnošenje materijala s površine, a uglavnom se javlja u sustavima za prijenos tekućina (korozivnih). Kako bi se osigurala postojanost na erozijsku koroziju te trajnost i sigurnost konstrukcije u eksploataciji potrebno je primijeniti odgovarajuće metode zaštite koje odgovaraju uvjetima radne okoline.

Ključne riječi: erozijska korozija, materijal, medij

# **1. Uvod**

Materijalni proizvodi ljudskog društva izloženi su različitim kemijskim, fizikalnim i biološkim utjecajima koji mogu štetno djelovati na te proizvode smanjujući njihovu uporabnu vrijednost. Konačna posljedica tog djelovanja obično je neupotrebljivost proizvoda nakon određenog vijeka trajanja. Takva neupotrebljivost vrlo je štetna ako do nje dođe prije tehničkog zastarijevanja, što je čest slučaj [1].

Korozija je često uzrok neupotrebljivosti konstrukcija te uzrok znatnih gubitaka u gospodarstvu svake zemlje. Samo u SAD-u troškovi korozije iznose 1000 USD/god po stanovniku što je 3,2 BDP [2]. Korozija posebno može biti opasna kad se pojavljuje zajedno uz druge vrste oštećivanja materijala kao što je to mehaničko (fizikalno) ili biološko oštećivanje kada su brzine oštećivanja tolike da ugrožavaju normalni rad postrojenja.

# 2. Erozijska korozija

Erozijska korozija je primjer istodobnog djelovanja kemijskog (korozije) i fizikalnog (erozije) oštećivanja materijala. Erozija je mehanički potpomognut proces trošenja materijala, a definira se kao progresivan gubitak materijala s površine konstrukcije zbog mehaničkog međudjelovanja površine i medija. U slučaju djelovanja u agresivnom (korozivnom) mediju dolazi do pojave erozijske korozije što je čest slučaj u sustavima za prijenos tekućina. Oštećenja tada vrlo brzo nastaju čak i kad je korozivnost medija vrlo mala. Razlog tome je međusobno sinergijsko djelovanje korozije i velike brzine strujanja medija (često lokalno) što posebno može biti opasno u pogonima za transport i preradu zapaljivih medija gdje oštećenje može dovesti do havarije pogona (slika 1.).



Slika 1. Posljedica erozijsko korozijskog oštećenja cjevovoda za transport nafte [3]

Erozija skida zaštitne slojeve s površine materijala u obliku otopljenih iona ili dimenzijski stabilnih korozijskih produkata i onemogućuje njihovo zaštitno djelovanje pri čemu dolazi do izlaganja površine materijala korozivnom djelovanju medija. Istodobno, korozija povećava hrapavost površine metala i tvrdi kompaktni metal obično pretvara u mekši rahli korozijski produkt, što, dodatno, ubrzava eroziju.

Metali koji stvaraju relativno debele slojeve zaštitnih korozijskih produkata (poput ugljičnog čelika) podložniji su erozijskoj koroziji od konvencionalnih pasivnih metala (poput nehrđajućeg čelika i titana) jer je sloj oksida nehrđajućih metala tanji i mnogo bolje prianja na površinu. Meki metali poput bakra i nekih bakrenih legura jako su podložni eroziji (slika 2) [4].



Slika 2. Erozijsko-korozijska oštećenja [3]

Prisutnost krutih čestica (npr. pijesak) ili mjehurića plina u mediju dodatno povećava rizk od erozijsko korozijskog oštećivanja. Ovisno o vrsti metala, svojstvima erozivnih čestica (oblik, težina, tvrdoća, gustoća raspršenih čestica), brzini i agresivnosti medija te pojavi turbulencije (lokalnog ubrzavanja strujanja medija) erozijska korozija manifestira se obliku konjskog kopita (potkove), ugriza, brazdi ili udubljenja nakon naslaga ili rupica. Svi oblici oštećivanja površine uvijek su orijentirani u smjeru protoka (slika 3.).



Slika 3. Oblici erozijsko-korozijskog razaranja [3]

Ukoliko na erodiranoj površini nema naslaga i korozijskih produkata tada se erozijska korozija pojavila nedavno. Ipak, nije uvijek moguće na temelju izgleda zaključiti je li riječ o erozijskoj koroziji ili čistoj eroziji. To najviše ovisi o lokalnim uvjetima kao što je sastav medija.

Posebni oblik erozijske korozije je *impingement corrosion* ili *attack* (slika 4.) koji je posljedica napada na materijal kapljicama vode iz agresivnog medija (mokra para, dvofazni mediji) na mjestima gdje dolazi do promjene smjera strujanja, a uzrokuje lokalno jaku erozijsku koroziju u obliku rupičaste korozije (pitinga) [4]. Kapljice vode koje su mnogo gušće od medija (dvofaznog) pri skretanju strujanja zbog inercije produžuju ravno, udaraju u stjenku i erodiraju je. Dodatno, uz stjenku se stvara jedan stalni film vode (kemijski agresivne) što pridonosi iniciranju elektrokemijskog korozijskog procesa. Također, impingement mogu izazvati i plinski mjehurići u kapljevini.

Kontinuirano djelovanje (udari) takvog medija na materijal konstrukcije rezultira umorom površine pri čemu na površini ili ispod površine se javljaju pukotine koje se postupno šire što dovodi do otkidanja materijala s površine ostavljajući tragove trošenja u obliku jamica ili kopita.



Slika 4. Impingement corrosion - erozijsko korozijsko oštećivanje površine kapljicama [3, 4]

Na pojavu i intenzitet impingementa uvelike utječe brzina strujanja medija, vrsta medija i materijal od kojeg je konstrukcija izrađena tako da i sama brzina pri kojoj dolazi do pojave impingementa se razlikuje od slučaja do slučaja. Prema literaturi brzina iznad koje dolazi do impingementa u cjevovodima je 2,1 m/s [5] i svakako bi trebalo parametre strujanja medija održavati ispod te vrijednosti. Uslijed površinskih ili drugih nehomogenosti (korijen zavarenog spoja, nadvišenja, nesimetričnosti, nagle promjene smjera strujanja i sl.) i kod manjih brzina strujanja, dolazi do pojave lokalnog turbulentnog strujanja pri čemu lokalno, iza prepreke strujanju (slika 5.), brzine mogu dostići brzinu i do 100 m/s što u korozivnom mediju ima za posljedicu pojavu erozijsko korozijskog razaranja.



Slika 5. Pojava lokanog povećanja brzine strujanja iza prepreke strujanju [3, 4]

Slika 6. prikazuje erozijsko korozijsko oštećivanje cjevovoda u petrokemijskom postrojenju. Cjevovod je izrađen iz ugljičnog čelika debljine stjenke 13 mm. U roku 75 dana debljina stjenke se smanjila za trećinu. Karakter oštećenja stjenke cjevovoda ukazivao je na erozijsku koroziju. SEM analizom stanja površine utvrđene su kuglaste čestice koje su indikator umora površine uslijed erozijsko korozijskog oštećivanja kapljicama. Kao posljedica generiranja stalnih naprezanja koncentriranih u točkama udara kapljica o površinu dolazi do stvaranja pukotina ispod površine materijala u kojima se počinju stvarati kuglaste čestice koje izlaze na površinu, ulaze u medij i uzrokuju daljnju eroziju cjevovoda.



Slika 6. Nastajanje kuglastih čestica umorom površine [3]

Nadalje, ispitivanjem svojstva medija utvrđene su visoke koncentracije klorida koji smanjuju pH vrijednost medija i djeluju izrazito korozivno na materijal cjevovoda. Rezultat strujanja medija takvih karakteristika bio je sinergijsko kemijsko (korozijsko) i intenzivno mehaničko (erozijsko) trošenje dijelova cjevovoda.

Područja podložna erozijskoj koroziji su koljena, T-koljena, ulazni dijelovi cijevi izmjenjivača topline, pumpe i ventili kao i područja nizvodno od naglih promjena promjera, korijena zavara, krajeva umetnutih cijevi i lokalnih naslaga, dok preostali dio postrojenja, opreme i sl. uglavnom nije zahvaćen korozijom.

# 3. Sprečavanje erozijske korozije

Na temelju iznesenog može se zaključiti da su problemi koji nastaju djelovanjem korozije kao i problemi zaštite od korozije vrlo složeni. Njihovo rješavanje zahtjeva temeljito proučavanje svih kemijskih, fizikalnih i bioloških čimbenika koji djeluju na procese korozije i interdisciplinarnu suradnju stručnjaka različitih profila. Svi faktori oštećivanja su međusobno povezani, pa se ista zaštitna metoda u mnogim slučajevima primjenjuje za sprečavanje različitih vrsta oštećivanja.

Neke od metoda sprečavanja erozijske korozije:

- Primjena materijala veće korozijske i erozijske postojanosti
- Zaštita od korozije konstrukcijsko tehnološkim rješenjima (koljena s blažim radijusom, povećanje promjera cijevi radi smanjenja brzine strujanja fluida i sl.)
- Zaštita od erozijske korozije promjenom okolnosti (smanjenje agresivnosti medija, primjena inhibitora korozije, katodna zaštita)
- Zaštita od trošenja nanošenjem prevlaka

## 3.1. Primjena materijala veće korozijske i erozijske postojanosti

Odabir odgovarajućeg materijala ovisi o nizu faktora od kojih su važniji brzina strujanja medija, temperatura, tlakovi, čistoća medija, korozivnost, višefaznost i sl. Npr., cjevovod iz ugljičnog čelika će pretrpiti jaka erozijsko-korozijska oštećenja kapljicama (impimgement attack) kod prijenosa mokre pare, dok nehrđajući čelici iz razreda AISI 300, približno jednake tvrdoće i čvrstoće su izuzetno pogodni za transport mokre pare zbog stvaranja stabilnog pasivnog filma na površini materijala [6]. Slično svojstvo ima i titan kojemu otpornost na erozijsku koroziju pruža stabilni površinski film  $TiO_2$ .

Ugljični čelici i olovo imaju relativno dobru otpornost na određene koncentracije H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kod manjih brzina gibanja medija. Otpornost oba materijala ovisi o sulfatnom filmu koji nastaje na površini materijala, ali njihova otpornost opada vrlo brzo kod uklanjanja tog zaštitnog sulfanog filma. Drugi primjer je taj da ugljični čelici i neki niskolegirani čelici upotrebljavaju za transport i manipulaciju naftnih fluida koji sadrže H<sub>2</sub>S. Pri manjim brzinama ili kod statičnih uvjeta, ovi materijala zbog čega se i primjenjuju za izradu cjevovoda za manipulaciju naftnim derivatima pri određenim brzinama. Ali, povećanjem brzine, film biva odnesen erozijom koju tada prati vrlo brzo korozijsko razaranje. Zbog opasnosti samog procesa, ako se radi o rafinerijama ili petrokemijskim industrijama potrebno je poznavati karakter strujanja i svojstva medija te držati proces pod stalnim nadzorom kako erozijsko-korozijsko oštećivanje ne bi imalo kobne posljedice [6].

Brzina strujanja često povećava djelovanje erozijske korozije, ali može djelovati i na smanjenje ovisno o materijalu konstrukcije i korozivnosti okoliša. Npr., povećanje brzine povećava brzinu oštećivanja ugljičnog čelika kod transporta mokre pare zbog povećanja dotoka  $O_2$  i/ili  $CO_2$  na površinu materijala. S druge strane, u rashladnim sustavima, povećanje brzine često smanjuje brzinu oštećivanja ugljičnog čelika zbog poboljšavanja djelovanja dodanog inhibitora korozije te onemogućavanja stvaranja naslaga ispod kojih može doći do iniciranja rupičaste korozije [6].

Mnogi nehrđajući čelici serije AISI 300 su skloni oštećivanju uslijed rupičaste korozije (pitinga) te korozije u procjepu u morskoj vodi. Ipak, ti materijali mogu biti postojani u morskoj vodi ako se ta voda giba nekom određenom brzinom. Gibanje medija će onemogućiti stvaranje naslaga te usporiti brzinu opće korozije, pitinga i korozije u procjepu [6].

#### 3.2. Zaštita od korozije konstrukcijsko tehnološkim rješenjima

Oblikovanje materijala, počevši od konstruiranja do izrade pojedinih dijelova i složenih proizvoda, mjerodavno je za unutrašnje faktore oštećivanja, pa i korozije. Prema tome o oblikovanju uvelike ovise vrsta, oblik, intenzivnost i tok korozije, što utječe na funkcionalnost, estetski dojam, cijenu i trajnost proizvoda. S korozijskog bi gledišta trebalo općenito birati onaj tehnološki proces izrade koji daje proizvode što homogenije strukture i teksture, sa što manje zaostalih napetosti i sa što glađom površinom [1].

U protočnim sustavima treba spriječiti jaku turbulenciju, kao i lokalnu stagnaciju tekućina ("mrtve kutove") jer te pojave potiču rad korozijskih članaka. Turbulencija strujanja nastaje najčešće na mjestima nagle promjene smjera strujanja, naglog suženja presjeka ili pak loših konstrukcijskih rješenja uslijed kojih dolazi do promjena u homogenosti strujanja.

Neka od konstrukcijskih rješenja sprečavanja erozijske korozije su ugradnja koljena s blažim radijusom zakrivljenja, izvesti blaža sužavanja ili proširenja cjevovoda, uklanjanje lokalnih prepreka strujanju, uklanjanje eventualnih nepravilnosti pri montaži, postavljanje umetaka od kvalitetnijih materijala na kritične lokacije u sustavu (mjesta promjene toka strujanja) i sl. (slika 7.).



**Slika 7.** Utjecaj konstrukcijsko tehnoloških mjera na karakter strujanja medija: a) Smetnje u strujanju mogu stvoriti turbulenciju i izazvati impingement. b) Direktni udar medija na površinu bi trebalo izbjegavati npr. upotrebom zaštitnih ploča (odbojnika). c) Udare tekućine uslijed izlijevanja je potrebno spriječiti npr. premještanjem konstrukcije, povećanjem volumena posude ili upotrebom odbojnika. d) Raspršivanje koncentriranog medija na stijene spremnika bi trebalo izbjegavati. e) Podloške za zavarivanje mogu biti uzrok stvaranja lokalne turbulencije i procijepa. f) Kosine na konstrukciji omogućavaju zadržavanje laminarnog strujanja fluida [6].

Konstrukcijsko tehnološkim rješenjem povećanja promjera cjevovoda doći će smanjivanja brzine strujanja pojave lokalnih turbulencija medija koja pridonosi pokretanju i intenzitetu erozijsko korozijskog oštećivanja.

#### 3.3. Zaštita od erozijske korozije promjenom okolnosti

# Promjena svojstva medija

Zaštitu od erozijske korozije je moguće spriječiti smanjenjem korozivne i erodivne agresivnosti medija što se najčešće provodi različitim rješenjima filtracije medija. Erozija je osobito brza ako su u fluidu raspršene tvrde čestice.

Iz tog razloga potrebno je provesti uklanjanje tvrdih čestica suspendiranih u fluidu. Nadalje, sadržaj klorida, kisika, pH-vrijednost medija i temperatura dominantni su čimbenici za intenzitet korozije. Kloridi smanjuju pH vrijednost medija i izazivaju porast kiselosti, odnosno ubrzavanje korozijskog razaranja. U slučaju pojave klorida u mediju potrebno je određenim tehničkim rješenjima onemogućiti kontaminaciju kako bi se spriječilo korozivno djelovanje medija na materijal konstrukcije. Na korozivnost medija se može utjecati i smanjivanjem količine otopljenog kisika u mediju koji je jaki depolarizator u korozijskom članku.

Problem erozijske korozije je posebno opasan kod sustava za preradu i prijenos zapaljivog medija pod tlakom (npr. crpljenje, transport i prerada nafte) kada uslijed oštećivanja dolazi do stanjivanja stjenke konstrukcije što u konačnici može dovesti do pucanja i eksplozije.

Kod transporta višefaznih medija postoji mogućnost od oštećivanja materijala konstrukcije uslijed erozijsko korozijskog oštećivanja kapljicama (impigement corrosion). U tom slučaju potrebno je razmotriti metodu sprečavanja korozije djelovanjem na temperaturu i tlakove medija kako bi se medij za vrijeme transporta zadržao u jednofaznom stanju.

## Primjena inhibitora korozije

Na korozivnost medija se može utjecati dodavanjem inhibitora korozije, supstanci organskog ili anorganskog porijekla koje dodane u okoliš (medij) smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti. Inhibitori korozije imaju široku primjenu za zaštitu od korozije cirkulacijskih i protočnih sustava kada se periodički ili kontinuirano doziraju u medij.

## 3.4. Zaštita od korozije nanošenjem prevlaka

Nanošenjem prevlaka mijenjaju se i unutrašnji i vanjski faktori korozije jer se s gledišta osnovnog materijala mijenja okolina, tj. vanjski faktori, a s gledišta agresivne okoline karakter površine materijala, tj. unutrašnji faktori [1]. Kod erozijsko korozijskog oštećivanja, pored antikorozivnog djelovanja potrebno je primijeniti prevlake koje imaju visoku tvrdoću i otpornost na abraziju i eroziju.
## 4. Zaključak

Izbor pogodne metode površinske zaštite ovisi o vrsti, obliku i intenzitetu oštećenja koje je potrebno spriječiti ili ukloniti, vrsti konstrukcije ili strojnog dijela, kao i o sastavu okoliša odnosno medija koji mijenja prirodu zaštitnog filma na materijalu konstrukcije i ubrzava oštećivanje. Sam mehanizam oštećivanja često se sastoji od kombiniranog djelovanja različitih vrsta oštećivanja materijala (npr. erozije i korozije) pri čemu pri čemu su brzine oštećivanja u odnosu na pojedinačni mehanizam oštećivanja puno veće i opasnije.

Erozijska korozija je oštećivanje materijala koje se često javlja u sustavima za prijenos tekućina i kao takvo može uzrokovati vrlo brzo trošenje materijala konstrukcije. Erozijsku koroziju je moguće spriječiti raznim metodama kojima se može djelovati na medij, njegovu korozivnost i sadržaj suspendiranih čestica te materijal i oblikovanje konstrukcije. Oštećivanje može za posljedicu imati ogromne troškove zbog čega je uvijek potrebno poznavati okolinu u kojoj će konstrukcija djelovati kako bi se pravilnim projektiranjem konstrukcije i sustava zaštite od korozije mogla osigurati dugotrajnost i sigurnost u eksploataciji.

## 5. Literatura

- 1. I. Esih, Z. Dugi: Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- 2. http://www.corrosioncost.com/
- 3. Arhiva Katedre za zaštitu materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb.
- 4. Evert D. D. During: Corrosion Atlas, Third edition, 1997.
- 5. Failure Analysis and Prevention, ASM Handbook, Vol. 11, 2002.
- 6. Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, ASM Handbook, Vol. 13A, 2003.
- 7. I. Esih: Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# PROPERTIES OF HVOF SPRAYED COATINGS INFLUENCED BY LASER AFTER-TREATMENT

M. Kašparová<sup>1,2</sup>, F. Zahálka<sup>1</sup>, Š. Houdková<sup>1</sup>, P. Ctibor<sup>3</sup> <sup>1</sup>ŠKODA RESEARCH Ltd., Pilsen, Czech Republic <sup>2</sup>University of West Bohemia, Pilsen, Czech Republic <sup>3</sup>Czech Academy of Science, Prague, Czech Republic

#### Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Abstract:** Thermal spraying is perspective technology of creating coatings more than 50 µm thick. Thermal spray technology encompasses a group of coating processes that provide functional surfaces to protect or improve the performance of a substrate or component. Many types and forms of materials can be thermal sprayed - which is why thermal spray is used worldwide to provide protection from corrosion, wear, and heat; to restore and repair components; and for a variety of other applications. The coatings that are thermal sprayed can after spraying be heat treated. Heat treatment includes diffusion between the substrate and sprayed coating and crates metallurgical bonding and higher strength, residual stresses are relaxed and interparticle cohesion is increased. Ductility, impact resistance, fracture toughness and modulus of elasticity are improved. By heat treatment are created new microstructural textures that improve mechanical properties of coatings Phase and structural changes may occur. Also diffusion may serve to reduce porosity. In this work the attention was aimed at mechanical properties of HVOF sprayed coatings that were after spraying influenced with laser treatment. Coatings were made in SKODA RESEARCH LTD. by parameters standard used for industry applications and parameters for laser surface treatment were optimized for each type of coating in AVCR in Prague. Four types of HVOF sprayed coatings were investigated – on the base of cermets WC-Co and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr, of the alloy NiCrBSi and of the steel AISI 316L. Surface hardness, surface roughness and abrasion wear resistance were measured before and after laser treatment. After abrasion wear test were documented the microstructure of the coatings by scanning electron microscopy. Results show the dependence of coating properties on the laser treatment. Laser treatment does not have nearly any influence for surface hardness but this technology markedly improves the abrasion wear resistance of all coatings. For cermets coatings increased the resistance about 34% and 44%, for NiCrBSi coating about significant 72% and for AISI 316 L about 28%. Laser aftertreatment appears like advantageous technology for development of coatings properties that are in themself very distinguished.

### Introduction

HVOF (High Velocity Oxygen Fuel spray) is the spray technology that uses high velocity spraying of the flame. This method was developed most of all for spraying of the cermets coatings. This technology is based on the special torch design where in the nozzleend rapidly expand the products combustion and consequently it comes to the dramatic acceleration of the combustion products and the injection powder accomplishes supersonic velocity. By the combustion it is also accomplished the heating for melting of accessory powder. The melting particles impinge on the grit-blasting substrate and create the coating. By HVOF technology are created coatings with high adhesion, cohesion, density and with a low oxides and pores contents. The main advantage of HVOF technology is the deposition cermets coatings with the hardness about 55-66 HRC that are used for the most exacting applications [1].

Generally is thermal spraying a good possibility to conform the surface properties of engineering components to conditions where they work => preservation of component life, increase in operating reliability and safety of components.

Demands on thermal spray coatings:

- wear resistance (abrasion, erosion, cavitation)
- repairing parts by adding material onto worn locations
- resistance to combined loading
- resistance to aggressive chemical media
- excellent tribology properties
- resistance to extremely high temperatures

Good properties of thermal sprayed coatings can be improved by laser-after treatment. This possibility can increase cohesive strength between coating and substrate, decrease the pores content in the coating, improve wear resistance and so on.

### **Experimental procedure**

With HVOF technology were created four coatings, in ŠKODA RESEARCH Ltd. in Pilsen. Coatings on the base of cermets WC-Co,  $Cr_3C_2$ -NiCr, coating from the steel powder

AISI 316L and from alloy powder NiCrBSi. These coatings were double sprayed also for laser after-treatment. To obtain the best properties of such influenced coatings is necessary to find optimal parameters for laser remelting. Laser energy density, scanning velocity, laser power, working wavelength, focus distance and the beam width are important parameters that have to be controlled and optimized [3,4,5]. The parameters for laser treatment were optimized and done in AVČR in Prague. On so prepared coatings were provided several measurements. Surface hardness







surface Rockwell hardness was measured by hardometer "Amsler – Wolpert Testor HT 2003", used loading was 15kg and the type of indentor was a diamond cone. The principle of wear test is described in fig.1. This method involves the abrading of a standard test specimen (76x25x5 mm) with a grit of controlled size and composition (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> size 212-250  $\mu$ m). The abrasive was introduced between the test specimen and a rotating wheel with a rubber rim of hardness 62 Shore A. This test specimen was pressed against the rotating wheel at a force 22 N by means of a lever arm while a flow of grit (530g/min) abrades the test surface. The rotation of the wheel was such that its contact face moves in the direction of the sand flow. The abrasion line was 1436 m, divided to five cycles. Specimens were cleaned and weighed before and after the test at the digital scale "sarterius 1602 MP" with the accuracy 0,0001g. This method is described in ASTM G-65[2].

### **Results and discussion**

NiCrBSi

The value of volume losses of the coatings from the wear test are shown in the tab.1. From the results is seen that the best wear resistance has the cermet coating WC-Co. Also good wear resistance is recorded by the cermet coating  $Cr_3C_2$ -NiCr. The low wear resistance occurs for coatings AISI 316L and the worst result is for the coating NiCrBSi. Surprising is that the coating AISI 316 L has better wear resistance then coating NiCrBSi that has higher surface hardness, fig.5. In fig.2 is documented the damaged surface of the coatings after wear test. All coatings are finely grooved of abrasive particles. In spite of that the surface morphology after wear test is for each coating different. In the case of WC-Co coating the wear mechanism consists in pull-out of WC carbide grains from Co matrix. Also WC grains have a tendency to protrude from the metal matrix because of the Co lower hardness. Therefore is the Co-matrix faster abraded. For the second cermet coating is the surface after wear test also grooved but without pull-out of cermet grains. Carbide grains are not protrude from matrix and the abrasive mark is smoother than by WC-Co coating. In case of softer coatings is the main wear mechanism a high plastic deformation, fig.2c and 2d.



Tab.1: Values of abrasion wear test

0.0792

23,3436

The results from wear test of the laser treated coatings are recorded in the tab.2. The comparison of wear resistance of these coatings is the same like in the first case only for cermets coatings. The WC-Co coating is the most wear resistant, next is  $Cr_3C_2$ -NiCr, but the wear resistance of NiCrBSi coating is now better then of AISI 316L.

Coating	Average volume loss [mm <sup>3</sup> ]	Wear rate [mm <sup>3</sup> /m]	Total volume loss [mm <sup>3</sup> ]		
WC-Co	0,2456	0,0008	1,3373		
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -NiCr	1,7614	0,0060	8,8901		
AISI 316L	11,9442	0,0404	59,2927		
NiCrBSi	6,5912	0,0224	32,9911		

T 1 A	<b>T</b> 7 1	C			C	1	1 1		•	
Loh 7.	Valu	AC OT	MADT	tact	$\Delta t_1$	ramal	tod	0001	inna	cı.
I a U . Z.	v aiu	$c_{S} o_{I}$	wear	uosi	UL I		luu	UUai	נוווצנ	э
										~

If we take all results from the abrasion wear test and make the comparison between "only-sprayed" and laser treated coatings we find specific dependence. In fig.3 are recorded volume losses of tested coatings. Strictly speaking it concerns about cumulative volume losses of tested samples. The cumulative volume loss is measured in mm<sup>3</sup> and is determined from the weight loss by thy help of coatings density.



Fig.3: Abrasive wear resistance of "remelted" and "unremelted" coatings

The best wear resistance occurs by cermets coatings WC-Co and  $Cr_3C_2$ -NiCr no matter how the coatings were prepared (remelting with laser or not). The worst wear resistance from all investigated coatings has NiCrBSi "only-sprayed" coating.

From the line direction, in fig.3, is also possible to determine the abrasive wear rate. The wear rate is expressed in  $\text{mm}^3/\text{m}$ . In all cases the wear rate significantly changed for all laser treated coatings. For better orientation is the wear rate transformed to the graph in fig.4. From these results we come to interesting conclusions. For remelted coatings is good apparent considerable lower wear rate, accordingly a higher wear resistance. By cermet  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -NiCr wear rate decreased about 34% and by the cermet WC-Co about expressive 44%. For NiCrBSi coating is the wear rate decreasing for remelted coating about high 78% and for AISI 316L about 28%.



Fig.4: Wear rate

From the result of abrasive wear test is obvious that the laser treatment has a significant influence on the wear resistance of coatings. But this process hasn't nearly any effect on coating surface hardness, fig.5. Hardness value are for every coatings same for remelted and unremelted coatings. A small imperceptible increase is recorded only for coating AISI 316L.



Fig.5: Surface hardness

#### Conclusion

Laser treatment has a high influence on the coating properties. Heat treatment includes diffusion between the substrate and sprayed coating and crates metallurgical bonding and higher strength, residual stresses are relaxed and interparticle cohesion is increased. Ductility, impact resistance, fracture toughness and modulus of elasticity are improved. By heat treating are creating new microstructural textures that improve mechanical properties of coatings, phase and structural changes may occur [6]. In our study the abrasive wear resistance is by the help of laser technology better for all remelted coatings. These results have high interest and it will be required to clarify the relationship between mechanical properties and microstructure of laser treated thermally sprayed coatings.

## Acknowledgement

This acknowledgement belongs to the project nr. MSM 4771868401, to SKODA RESEARCH Ltd. in Pilsen and to Czech Academy of Science in Prague, CR.

## Literature

- [1] Houdková, Š.: Hodnocení mechanických vlastností žárových nástřiků. Disertační práce, KMM FST ZČU, Plzeň, 2003
- [2] Standard test Metod for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus. ASTM, United States, 2001
- [3] Pawlowski, L.: Laser treatment of thermally sprayed coatings, ITSC, Essen, 2002
- [4] Li, H., Costil, S., Liao,H-L., Coddet, C.: Role of the laser surface preparation on the adhesion of Ni-Al 5% coatings deposited using the PROPOTAL process, ITSC, Basel, Switzerland, 2005
- [5] Li, H., Costil, S., Coddet, C., Barnier, V., Oltra, R.: Surface modification inducted by the pulsed Nd-YAG laser irradiation in the PROPOTAL process, ITSC, Basel, Switzerland, 2005
- [6] ASM International, The materials Information Society, Handbook of thermal spray technology, ISBN:0-87170-795-0, 2004

### MEDICAL REHABILITATION ROBOTICS

David Kennedy, Philip Deering, Jim Conlon

Department of Mechanical Engineering Dublin Institute of Technology Bolton Street Dublin, Ireland

#### Abstract

Robotic Rehabilitation is a novel field of bio engineering combining precise mechanical design with control technology through the interaction of Medical and Engineering professionals to produce a new tool in medical rehabilitation. Paralysis is one of the common symptoms of a stroke sufferer; a medical condition causing weakness in one side of the body. It is treatable with a course of physiotherapy and Interactive robotics can greatly accelerate recovery. Although Robotic Rehabilitation is a relatively new technology its benefits are well recognized.

The objective of this research work was to develop an interactive robot for the medical rehabilitation of stroke victims. This interactive robot will reduce labour intensive procedures, accelerate rehabilitation and provide a valuable aid for rehabilitation therapists.

At present, a typical rehabilitation session for a patient suffering from paralysis requires a therapist to execute exercises involving hand on hand interaction. The therapist takes the patients hand and guides him/her through the exercise. Such exercises require circular or diagonal movement, arm extension, retraction and hand movement. Figure 1. shows a typical exercise path



movement for the right arm. Green diagonal lines show the elbow motion and yellow, the shoulder motion. The blue circle and square show how both elbow and shoulder regions can be combined in some exercises.

The interactive robot design develop allows the patient to carry out such exercises without assistance of a therapist. Different exercise paths and degrees of difficulty can be selected from a menu and exercises can be carried out at any time in any suitable location, and at home.

#### **Figure 1. Typical Exercise Paths**

### Principle of operation of the Interactive Robot Design

A patient sits viewing a PC screen that shows the desired exercise path and the position of an end effector (handle) grasped and held by the hand. The patient must use hand eye coordination to move it along the desired path as shown in Figure. 2. The robot guides the hand along the desired path which can be a desired shape and has the option to be interactive. In this case, deviation from the desired path increases the resistance to movement (impedance). The end effector is free



to move in the direction of the desired path as seen by the rollers. The motion to the left and right of the desired path is restricted by the spring-damper arrangement, offering the patient guidance. The spring and damper forces (and thus the impedance) are programmable, providing gradable exercises. This will be necessary as the patient's condition improves and his/her dependence on the robot for guidance reduces.

Figure 2. Control System



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju 12. Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# IDENTIFYING THE CAUSES OF PIPE CRACKING AT THE GAS PIPELINE PRESSURE TEST

D.Kolednjak<sup>(1)</sup>, B.Radošević<sup>(2)</sup>, D.Kamenečki<sup>(2)</sup>, Z.Schauperl<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Oil & Gas Engineering Ltd., SR Njemačke 10, Zagreb <sup>(2)</sup> PLINACRO Ltd., Savska cesta 88, Zagreb <sup>(3)</sup> FSB, Ivana Lučića 5, Zagreb

Stručni članak / Professional paper

**Abstract:** A part of the pipe from the main gas pipeline Pula – Karlovac DN 500/75 was delivered to a laboratory at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture (FSB). The pipe was longitudinally welded, the material specification was API 5L grade X70. The delivered pipe cracked at the factory-made weld, and then deformed. The pipe is passed factory hydrostatic at 101 bar for 20 s min., and should withstand the field pressure test of 94 bar for 24 hours. However, the cracking occurred at hydrostatic pressure test of 72 bar only. It is therefore necessary to detect the cause of the material fracture, i.e. why the pipe deformed and burst.

Laboratory tests were carried out on the fractured pipe material. The tests included visual control of pipe material, weld and fractured areas, non-destructive testing methods, testing of mechanical characteristics of the base material and weld, hardness testing and microstructure analysis of the base material and weld joint cut out from the pipe of the main gas pipeline.

The results were compared with the specified gas pipeline material characteristics, and the conclusions were made about the possible causes of the pipe butrst.

Key words: Gas pipeline, material testing, microstructure

## 1. Introduction

In 2006, Plinacro company constructed the main pipeline Pula – Karlovac, of a nominal diameter 500 mm and a maximum operating pressure 75 bar. This pipeline connects North Adriatic gas fields and the gas transmission system of Italy with the gas transmission system of Croatia.

After the gas pipeline had been constructed (i.e. after the pipes had been welded, laid into the excavated trench and backfilled) it was necessary to carry out hydrostatic pressure test. During the testing, one of the test sections the pipe burst. The 94 bar test pressure had to be achieved, but the pipe fractured at a 72 bar pressure.

Having been subjected to a pressure test, the pipe should have withstood the pressure 22 bar higher then the pressure at which it burst. It was therefore necessary to detect the cause of the material fracture, i.e. why the deformation and bursting happened.

Therefore, laboratory tests were carried out on the fractured pipe material in the laboratory at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture (FSB). The tests included visual control of pipe material, weld and fractured areas, non-destructive testing methods, testing of mechanical characteristics of base material and weld, hardness testing and microstructure analysis of base material and weld material cut out of the main gas pipeline.

On the basis of received results, it was necessary to draw a conclusion, to explain the cause of gas pipeline burst.

## 2. Pipe data

The pipe was longitudinally welded, the material specification was API 5L grade X70, and wall thickness 6.6 mm. The API Standard for this material specifies the following chemical composition and mechanical properties.

 Table 1. Chemical composition of material for X70

C, %	Mn, %	P, %	S, %
max.	max.	max.	max.
0,23	1,6	0,03	0,03

Table 2.	Mechanical	properties	of materia	l for X70
10010 2.	111001101110001	proper ties	0, 11101101 1011	<i>joi</i> 11/0

R <sub>e</sub> , N	/mm <sup>2</sup>	R <sub>m</sub> , N/mm <sup>2</sup>			
min.	max.	min.	max.		
483	483 621		758		

During the production chemical analysis of the material was carried out and mechanical tests were performed, with the following results:

Table 3. Chemical composition of pipe material

C %	Mn %	Р%	S %	Si %	Cr %	Ni %	Mo %	Cu %
0,0624	1,554	0,0181	0,0012	0,2189	0,0193	0,022	0,0037	0,0106

Ti %	Nb %	V %	Al %	Sn %	Ca %	N %	В %
0,0216	0,0576	0,0545	0,0188	0,001	0,0028	0,0052	0,0001

Table 4. Mechanical properties of pipe material

R <sub>e</sub> , N/mm <sup>2</sup>	R <sub>m</sub> , N/mm <sup>2</sup>	R <sub>e</sub> / R <sub>m</sub>	A %	R <sub>m</sub> , N/mm <sup>2</sup> of weld
566	689	0,82	26	592

## **3.** Non-destructive testing (NDT)

Prior to non-destructive testing, the corrosion products and the paint on the crack edges were removed, at interior and exterior wall. The cleaning was carried out by a metal brush and glass paper.



Picture 1. Removal of corrosion product from pipe



Picture 2. The area prepared for the test

# 3.1. Magnetic control

FLUOFLUX Magnet pulver Suspension TIEDE 690.1 (sensitivity  $3.0\mu m$ ) was used for the test. The result is shown at pictures 3 and 4.



*Picture 3. Fracture – interior pipe wall* 



*Picture 4. Fracture – exterior pipe wall* 

Considering the size of the pipe fracture, the fracture continuously propagates along the material but to a negligible extent. The pipe burst caused by the hydrostatic pressure test at 72 bar occurred over the entire pipe length.

Based on the test we can conclude that the further extension of the fracture will not occur.

## **3.2.** Ultrasonic testing

The test was carried out by an angle-probe MWB 70 - 4. The Krauthramer USN 60 instrument was calibrated before the test by appropriate calibrated samples. The testing area was 100 mm, and a fluid gel used was COUPLANT FYr, gaining 83 dB.



Picture 5. Pipe ultrasonic testing



Picture 6 Example of ultrasonic testing results

The ultrasonic testing method did not detect any defects at the fracture ends, which might cause further fracture propagation.

# 4. Pipe material mechanical properties test

Sampling was carried out for static tensile test and bend testing.



Picture 7. Marked locations on pipe for testing material cutting out



a) b) Picture 8. Marked locations on pipe for testing material cutting out, large scale

On the picture 8a the mark SVP shows the position wherefrom the testing material was cut out to carry out static tensile testing of the base material on a tensile machine; the mark S shows the position wherefrom the testing material was cut out to carry out the longitudinal weld bend testing. On the picture 8b the mark SVP shows the position wherefrom the testing material was cut out to carry out the testing material was cut out to carry out the testing material was cut out to carry out the testing material was cut out to carry out the testing material was cut out to carry out the testing of the pipe circumstantial field weld joint.

## 4.1. Static tensile test

Static tensile test was carried out on a tensile machine of the following characteristics:manufacturer:VEB Werkstoffprüfmaschinen, Germany;type:EU 40 mod;serial no:990.06/35;test area:20 - 400 kN;accuracy class:0.5

The test was carried out in compliance with the standard DIN EN 10002-1 at the temperature 20  $\pm$  1°C.



Picture 9. Flat testing material constructed from base pipe material, mark A

At picture 10 flat testing material cut out from a pipe segment of the circumferential weld joint to carry out static tensile testing has been shown.



Picture 10. Flat testing material for field weld testing, mark B

Testing material mark	Flat testing material length a <sub>0</sub> mm	Flat testing material width b <sub>0</sub> mm	Flatness of initial transverse cross section of t. material $S_0$ mm <sup>2</sup>	Testing material starting measured length L <sub>0</sub> mm	Flow force F <sub>e</sub> kN	Maximum force F <sub>m</sub> kN	Testing material final measured length L <sub>u</sub> mm	Testing material final length a <sub>u</sub> mm
A1	6,71	22,33	149,8	70	91,32	98,77	84,78	3,75
A2	6,71	22,35	150	70	85,27	98,25	85,61	3,92

Table 5. Analytic results of static tensile testing of the base pipe material

Final testing material width b <sub>u</sub> , mm	Yield strength R <sub>e</sub> N/mm <sup>2</sup>	Tensile strength R <sub>m</sub> N/mm <sup>2</sup>	Elongation A %	Contraction Z %
17,70	610	650	21,1	55,7
17,66	568	655	22,3	53,8

Table 6. Analytic results of static tensile testing of circumferential weld joint

testing material mark	flat testing material length a <sub>0</sub> mm	flat testing material width b <sub>0</sub> mm	flatness of initial transverse cross section of testing material $S_0$ $mm^2$	maximum force F <sub>m</sub> KN	tensile strength R <sub>m</sub> N/mm <sup>2</sup>
B1	6,68	15,11	100,5	64,93	644
B2	6,71	14,97	100,4	64,31	641

When testing the testing material cut out from the base material we can conclude that yield strength  $R_e$  is relatively high and close to the value of tensile strength  $R_m$ , indicating that the possible strength concentration around the crack will decrease through elastic deformation, not through plastic deformation (i.e. crack propagation) what would result in pipe fracture.

The testing material cut out from the location of circumferential weld fractured in the area of heat affected zone (HAZ).

The yield strength of the welded joint  $R_e$  is approximately equal to yield strength of the base material  $R_e$ , i.e., circumferential weld is not the critical location on the pipe.

### 4.2. Bend testing

The testing material forms for pipe bend testing are shown on the picture 11. The testing material dimensions are shown on the picture 12.



Picture 11. Pipe testing material to carry out bend testing



Picture 12. Dimensions of testing material to carry out bend testing



Picture 13. Testing material after bend testing

On the picture 13b we can see that the cracks did not occur. On the picture 13c we can see the crack initiating.

In the bend testing process the testing material (cut out from the longitudinal weld location)did not burst, but only a potential crack occurred. However, the cracks did not appear on all testing material samples (of the test pipe), only on testing material samples having been laid on a support from the interior pipe side, i.e. when these testing material samples are bend tested, the angle is wider than 120°. It is due to the fact that it is not possible to obtain plane testing material samples, as these samples were bent at a certain angle even before the testing.

# 5. Chemical analysis of the gas pipes

Quantitative chemical analysis of the pipes material is done by SPEKTRUMAT-750 GDS, and this instrument operates on the principle of optic chemical spectrometry.

Alloy elements	C	С %		Si %		Mn %		Р %	
Test sample	0	0.08		0.20		1.51		0.020	
Testing in factory	0.	.07	0.213		1.53			0.015	
Standard determined values	0.23	max	- 1.6 max			0,03 max			
		1	1				1		
Alloy elements	S %	Si %	Cr %	Ni 9	%	Mo %	(	Cu %	Ti %
Test sample	0,001	0,222	0,018	0,02	26	0,004	(	0,011	0,022
Testing in factory	0,0012	0,2189	0,0193	0,022		0,0037	0	,0106	0,0216
Alloy elements	Nb %	V %	Al %	Sn	%	Ca %		N %	В%

 Table 7. Results of chemical analysis of the pipe sample

Test sample 0,002 0,216 0,02 0,021 0,003 0,011 0,022 Testing in factory 0,0012 0,2189 0,0193 0,022 0,0037 0,0106 0,0216

According to the table 7 it can be concluded that the chemical analysis results comply with the manufacturer attested material, and meet the conditions specified by API 5L standard.

# 6. Pipe metallographic examination

The samples were cut by machine saw in the Machining department after previously cut by the burner in the Department for welding constructions.



Picture 14. Samples for metallographic examination

The samples for metallographic testing of pipes were taken from both sides of the fracture (A and B), at the beginning (1), in the middle (2) and at the end of fracture (3).

## Sample grinding

Due to small dimensions, unsymmetrical shape and also the needed insight in the microstructure on the ends of the sample before grinding, after the sampling, the pipe specimen was cold mounted in resin by a two-component medium, Varidur 20 (powder + liquid in proportion 2:1).



Picture 15. Samples in plastic

The grinding of sample was done in four phases, by intensive water cooling. The phases and parameters of grinding are given in the table 8.

-	-			
Phase of grinding	Rough grinding	Semi-rough grinding	Fine grinding	Very fine grinding
grinding wheel	180	320	600	1000
Abrasive	SiC	SiC	SiC	SiC
Lubrication	water	water	water	water
Rev. per min. (o/min)	300	300	300	300
Pressure force	manual	manual	manual	manual
time	until smooth	until smooth	until smooth	until smooth

Table 8. The phases and parameters of grinding

During the grinding the samples were periodically turned for  $90^{\circ}$  in order to remove all scratches.

### Sample polishing

Pipe sample polishing was done in two phases. In the first phase (pre-polishing), a diamond paste of 3  $\mu$ m and after that a diamond paste of 1  $\mu$ m for the fine grinding procedure were used. The base is nylon and the fabric is Mastertext (the fibre should not be long because it causes uneven surface). The abrasive, diamond paste is easily spread on the sample by cloth. The Table 9 shows phases and parameters of the pipe sample polishing.

PHASE	Rough	Fine grinding	
Material	Mastertext	Mastertext	
Abrasive	DP-suspension	DP-suspension	
Grain quality	3	1	
No. of rev/min	150	150	
Pressure force	manual	manual	
Time	by experience	by experience	

Table 9. Phases and parameters of grinding

# Sample etching

Etching of the pipe sample material was done with 0.5% HF in water, within three seconds. After that the reaction was stopped and the samples washed in alcohol. Qualitative analysis of microstructure

Testing was done by laboratory light microscope Olympus BGH-2. The photos were taken by a digital camera Olympus in different scale.



Picture 16. Middle of the pipe, sample A1



Picture 17. Middle of the pipe, sample A1, larger scale



Picture 18. Middle of the pipe, sample B2



Picture 19. Middle of the pipe, sample B2, larger scale



Picture 19. Middle of the pipe, sample B2, larger scale



Picture 20. Middle of the pipe, sample B3



Picture 21. Middle of the pipe, sample B3, larger scale

By the analysis of base material microstructure of all samples similar homogeneous ferrite-perlite microstructure was visible. It was interesting that the weld zone and the heat infected zone were not clearly marked on any sample.

On samples 1A,B and 3A,B in the zone next to crack there was no significant change in microstructure. In sample 2A,B in this zone the structure was more oriented when compared to the other sample, and in some places the grains were much finer.

### 7. The pipe microhardness testing

The microhardness of the pipe material sample was measured by microhardness measuring device PMT-3 in the Laboratory for metallography.



Picture 22. Microhardness measuring device PMT – 3

The hardness was measured five times on the initial point of the crack for each sample separately. Test was done by HV0.2.

No. of	Sample	Sample	Sample	Sample	Sample	Sample
measurements	1A	1B	2A	2B	3A	3B
1	260	269	210	233	313	298
2	288	260	207	204	244	265
3	283	269	213	186	255	308
4	308	260	191	202	252	252
5	269	260	223	191	293	288
Х	281.6	263.6	208.8	203.2	271.4	282.2

Table10. Hardness HV0.2 at the fracture location

By measurement of microhardness it is visible that there are no significant differences in HV0.2 in the basic material of the samples 1A,B and 3A,B, while the material of 70 HV0.2 is softer in the middle of the crack, i.e. in place of the supposed crack start.

### 8. Conclusion

All laboratory tests indicated that, beside the existing fracture, no additional fractures and/or locations to indicate unsatisfactory material properties were noticed.

Microstructure and microhardness tests at the fracture ends do not deviate significantly from the specified values. At the fracture edges, normalised homogeneous fine-grained structure is visible. However, at the location of the major pipe deformation, i.e. at 2A,B location, we can see a significantly rougher, heterogeneous structure.

This indicates that at that location the structure has changed due to an external effect, and the mechanical properties have consequently been changed. At the fracture location we recorded significantly lower hardness. Therefore, the strength of that location has been significantly lower. This caused a slight deformation, i.e. it contributed to the fracture occurrence.

As the pipe fracture has been located at a factory-made weld, we can conclude that it was caused by disturbance in welding technology, or that the subsequent heat treatment was not carried out properly. The rough-grained structure might have been caused by rapid cooling or insufficient heating process, because after the welding, the weld joint was normalised at 880°C.

To determine exact cause of the fracture, one should be have insight into the factory procedure of pipe welding, the procedure of subsequent heat treatment, the equipment, and the regulations associated with these technologies.

# Literature:

[1]. D. Kolednjak: Cjevovodi za transport plinovitih i tekućih medija, FSB poslijediplomski doktorski studij, 2006

[2]. D. Stanić: Doprinos ocjeni integriteta cijevi s oštećenjima, magistarski rad, Zagreb, 1999

- [3]. M. Zelić: Tehnologija transporta nafte i plina magistralnim cjevovodima, Zagreb, 2002
- [4]. D. Đuras: Izbor materijala za vodoopskrbne sustave...
- [5]. Lj. Beara: Zavarivanje, Predavanje na postdiplomskom studiju SFB fakulteta 1982
- [6]. D. Bazijanac: Nauka o čvrstoći, tehnička knjiga Zagreb, 1973
- [7]. M. H. Aliabadi, D. P. Rooke: Numerical Fracture Mechanics, Kluwer,

AcademicPublisher, Nederlands, 1991

[8]. J. Carlsson: The one-parameter characterization viwpoint in fracture mechanics,

ISPRA, Italy, April 1979

[9]. M. Franz: Mehanička svojstva materijala, Zagreb, 1998

- [10]. K. Hellan: Introduction to Fracture Mechanics, McGraw-Hill, 1984
- [11]. M. Husnjak: Mehanika loma, Podloga za predavanja, FSB Zagreb



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# PROPERTIES OF TUNGSTEN FIBRES USED FOR PRODUCTION OF METAL MATRIX COMPOSITES.

Juraj KORÁB, Ivan KRAMER, Tomáš DVORÁK

Institute of Materials and Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak republic ummskora@savba.sk

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

### Introduction

The Cu/W metal matrix composite (Cu/W MMC) is the material that has been used for applications where high heat flux is present and where high strength, high thermal conductivity and low thermal expansion at elevated temperature are required. The attraction of Cu/W materials comes from exceptional mechanical properties of W-fibres and ideal compatibility of tungsten with copper, which shows very good ductility and oxidation resistance.

Suitable high temperature properties give the Cu/W MMC a chance to find applications in fusion devices, e.g. in a divertor. The long-term objective of fusion research is to harness the nuclear energy provided by the fusion of light atoms to meet future energy needs. The fusion research teams are now ready to design the international ITER experiment, in which it is to show that fusion could be used to generate electrical power. Within the ITER project, scientists study the plasma in conditions similar to those expected in a electricity-generating fusion power plant and test a number of technologies and new types of materials [1].

If the composite is utilised in the highest thermally loaded zone of a fusion device - at the interface between plasma facing material (C or W) and heat sink (CuCrZr), the plasma facing component has to withstand temperature up to 550 °C. High temperatures are necessary for efficient energy production of future fusion power plants [2]. During operation of fusion devices the material like the Cu/W MMC is subjected to particle fluxes from the plasma (ions, electrons, atoms) and to electromagnetic radiation. Such materials have to show improved properties in terms of e.g. erosion behaviour and heat flux capability. Application of composite materials into the plasma-facing components also needs detailed research in the field of interfacial engineering, since dissimilar materials are in the MMC applied.

For the Cu/W MMC production two main technologies can be preferably used – the liquid infiltration or diffusion bonding. In the first one continuous W-fibres are arranged to a suitable preform (cylindrical or rectangular), which is then immersed into a molten copper. Liquid metal easily fills gaps among fibres due to very good wetting between constituents. Heating of copper, immersion of the preform and infiltration is performed in a low vacuum (100 Pa). Infiltration temperature is approximately 1200 °C and sometimes little pressure might be applied in this step (up to 1 MPa).

In the diffusion-bonding route W-fibres are wound on the copper foil and then fixed on it by copper deposition (the galvanic method). In this way a thin composite layer can be produced.

Then these MMC layers are diffusion bonded at temperature 700 °C, pressure 100 MPa and time 900 s. The process runs in vacuum of  $10^{-3}$  Pa.

Disadvantage of the liquid state technology is that W-fibres are exhibited to temperatures that are very close or higher than the recrystallization temperature (1100 °C). Tungsten wire can retain its microstructure and exhibit ductile fracture behaviour at temperatures up to 982 °C. At a temperature of 1260 °C, the tungsten wire microstructure undergoes a transition - recrystallization starts to remove the strong, ductile fibrous structure and replace it with more equiaxed-recrystallized grains. Such material presents reduced strength and ductility [3].

Because tungsten fibres play an important role in the MMC, their properties can influence the behaviour of the whole composite. The aim of the work is to analyse how the exposition to high temperature can influence mechanical properties of the W-fibre.

### **Experimental part**

For the Cu/W MMC preparation the OSRAM W-fibre with a diameter 100  $\mu$ m was used. Some properties of the tungsten bulk material are presented in table 1. A W-fibre with a length of approximately 80 mm was taken from a coil and glued to a paper frame (tested fibre length,  $l_o$ , was 20 mm). The frame was then clamped to a testing machine. Room temperature mechanical properties were measured on tensile specimens with the gauge of using ZWICK testing machine at the cross ram speed of 1 mm.min<sup>-1</sup>.

1 ab.1 Selected properties of tungsten [4].	
Lattice Type	body centred cube
Density at 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )	19.3
Melting Point (°C)	3420
Thermal Conductivity (W/m.K)	164
CTE, linear, at 20°C (ppm/°C)	4.2
Working Temperature (°C)	<1700
Recrystallisation Temperature (°C)	1100 - 1400
Tensile Strength, ultimate, at 200°C (MPa) - a sheet material, stress relieved	1200
Tensile Strength, yield, at 200°C (MPa) - a sheet material, stress relieved	1200
Modulus of Elasticity (GPa)	410
Poisson's Ratio	0.28
Shear Strength (MPa)	400

Tab.1 Selected properties of tungsten [4].

Properties of W-fibres were measured in the as-received state and then after following heat treatments:

- 1. heating in different atmospheres (vacuum, nitrogen and argon) at the 1200 °C for 1 min
- 2. heating at 1200 °C in vacuum for different periods of time (2 min, 10 min and 20 min)
- 3. heating at 1200 °C during three minutes in vacuum heat that come from both the crucible and the heating element was shielded by a Mo-sheet and by a graphite felt
- 4. heating at 1200 °C during three minutes in the molten copper shielding from heat was the same as in the point 3 was used

During heat treatment the fibre was several times wound on the molybdenum sheet with dimensions 100 mm x 50 mm, which was in the furnace oriented horizontally. In the treatment 3 and 4 fibres were exposed to the heat in the area above molten copper and they were immersed into the metal, respectively. During the experiment two types of shielding materials were used: the Mosheet and the Mo-sheet together with graphite felt. In one shielding design W-fibres were protected against heat from all sides (in Fig.11 in a legend described as "all side shielding") while in the second one fibres were not protected from above (in Fig.11 in a legend described as "one side free"). Fibres, which were heat treated according to the point 4 (immersed into the molten metal) were infiltrated / covered with copper after withdrawal. The copper layer was removed from them by etching for 2 hours in diluted  $HNO_3$  acid.

## Results

In Figures 1–3 one can see that the W-fibre heated at 1200  $^{\circ}$ C for 1 minute in both argon and nitrogen atmospheres presented brittle fracture mode in the tensile test. On the other hand the fibre heated in vacuum showed the plastic deformation mode and neck formation. Fibres that underwent the plastic deformation also achieved substantially higher tensile strength than those presenting brittle cracking (Tab.2).



Fig.1 Fracture mode of Wwires annealed for 1 minute at 1200°C in <u>argon.</u>



Fig.2 Fracture mode of Wwires annealed for 1 minute at 1200°C in <u>nitrogen.</u>



Fig.3 Fracture mode of Wwires annealed for 1 minute at 1200°C in <u>vacuum</u>.

Tab. 2 Tensile strength of W-wires heat-treated in different atmospheres for 1 minute

Atmosphere type	Tensile strength of the W-fibre (MPa)	Reduction in tensile strength compared to as-received wires
Argon	2030	32.3 %
Nitrogen	2200	26.7 %
Vacuum	2700	10.0 %

In Figures 4–7 is presented how the heating time may influence the failure mode of W-fibres. Only the fibre that was heated for a shorter time (2 minutes) showed plastic deformation while fibres treated at 10 and 20 minutes presented brittle behaviour.



Fig.4 Fracture surface of <u>as-received</u> W-wire.



Fig.5 Fracture surface of the W-wire annealed in vacuum at 1200°C for <u>2 minutes.</u>



Fig.6 Fracture surface of the W-wire annealed in vacuum at 1200°C for <u>10 minutes.</u>



Fig.7 Fracture surface of the W-wire annealed in vacuum at 1200°C for <u>20 minutes.</u>

Influence of shielding on fibre behaviour is presented in Figures 8–13. One can see that W-fibres that were shielded from all sides during copper melting showed plastic deformation behaviour. Fibres that were not fully shielded cracked in the brittle mode (Fig. 9).



Fig.8 Fracture surface of W-wires annealed in vacuum *above molten Cu* at 1200°C for *3 minutes* wires were shielded with Mo-sheet <u>from all sides</u>.



Fig.9 Fracture surface of W-wires annealed in vacuum *above molten Cu* at  $1200^{\circ}$ C for *3 minutes* - wires were not shielded <u>from one side</u>.



Fig.10 Fracture surface of W wires annealed in vacuum *above molten Cu* at 1200°C for *3 minutes* - shielded with the Mo-sheet and the graphite felt from all sides.



Fig.11 Fracture surface of W wires annealed in vacuum *above molten Cu* at 1200°C for *3 minutes* shielded with the Mo-sheet and the graphite felt from all sides.



Fig. 12 Fracture surface of W-wires annealed in vacuum with *immersion into the molten Cu* at 1200°C for *3 minutes* - <u>shielded with Mo-sheet</u> from all sides during heating.



Fig. 13 Fracture surface of W-wires annealed in vacuum with *immersion into the molten Cu* at 1200°C for *3 minutes* - <u>shielded with Mo-sheet</u> from all sides during heating.

In Fig. 14 the ultimate tensile strength of two groups of samples is presented – one group was not shielded against heat from all sides (from above fibres were not protected) and the second one was shielded from all sides. The shielding was performed with the Mo-sheet or with both Mo-sheet and the graphite felt.

From the figure 14 it can be seen that the as-received fibre presented the higher tensile strength than thermally influenced fibres by approximately 16 %.

In the case of shielding with both the Mo-sheet and the graphite felt, samples that were shielded from all sides presented lower mechanical properties than those that were not shielded from above by 4 % - 13 % (in the legend named as "graphite shielding"). On the contrary, fibres immersed into molten Cu shielded from all sides presented higher strength in all cases (by 3 % - 16 %) than fibres not completely shielded. In the case where fibres were heated above molten copper those ones shielded from all sides presented higher strength in four cases (by 4 % - 17 %) and lower strength in three cases (by 2 % - 11 %) in comparison to those fibres with one side without shielding.



Fig. 14 Bar chart describing influence of different heat treatment on mechanical properties of the W-wire. Heattreated samples are compared with the as-received material.

## Discussion

Results of different thermal treatment of W-fibres showed that fibres that were heat-treated in both argon and nitrogen atmospheres broken in a brittle failure mode. This happened probably due to the better thermal conductivity of the gaseous atmosphere in comparison to the vacuum. In the case of vacuum - that is very good insulator - fibres could be shielded better from the heat and that is why recrystallization was not so intensive.

Also influence of thermal treatment duration showed to the fact that fibres should be exposed to the temperature higher than  $1100 \,^{\circ}$ C for as short time as possible. From heat treatment experiments one could conclude that infiltration time should not be much longer than three minutes.

Shielding experiments presented that during copper melting W-fibre preform should be protected from the heat that comes from the crucible and the heating element. It was showed that suitable shielding – one layer of the Mo-sheet or more complex shielding consisting from the Mo-sheet and graphite felt can help the fibre to stay in the not recrystallized state and present higher mechanical properties after infiltration. However no general trend was observed in shielding application. In one case fibres protected from all sides achieved higher strength than fibres that were not protected from above (immersion into Cu), however in other case (heating above molten Cu – graphite shielding) the situation was completely opposite. This can is probably caused by non-homogeneous microstructure and initial properties of the tungsten raw material that is wound on the coil.

### Conclusions

W-fibres that are used for production of the Cu / W MMC should be:

- heated in the vacuum during melting of copper
- shielded from heat during copper melting that comes from both the molten metal and the heating element
- use infiltration time as short as possible approximately not much longer than three minutes
- as-received properties of the W-wire (microstructure, tensile strength) should be analysed in the larger extent larger number of samples are needed in order some statistics can be performed

**Acknowledgement:** This work has been performed within the framework of the Integrated European Project "ExtreMat" (contract NMP-CT-2004-500253) and with financial support by the European Community. It only reflects the view of the authors and the European Community is not liable for any use of the information contained therein.

### Literature:

[1] http://www.iter.org/a/index\_use\_1.htm

[2] Plasma-facing Materials and Components, presentation of the Prof. Dr. Dr. Harald Bolt, Dr. Joachim Roth, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Munich, Germany

[3] NASA Technical Memorandum 102404, High Temperature Fatigue Behavior of Tungsten Copper Composites Michael J. Verrilli, Yong-Suk Kim, and Timothy P. Gabb, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, 1989

[4] PLANSEE, a company laflet, 2006



# MIKROSTRUKTURA ZAVARENOG AUSTENITNOG NEHRÐAJUĆEG ČELIKA AISI 316L NAKON TOPLINSKE OBRADBE

# MICROSTRUCTURE OF WELDED AUSTENITIC STAINLESS STEEL AISI 316L AFTER POST-WELD HEAT TREATMENT

## Stjepan Kožuh<sup>1</sup>, Mirko Gojić<sup>1</sup>, Franc Tehovnik<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Metalurški fakultet Sisak, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak

<sup>2</sup> Inštitut za kovinske materiale in tehnologijo, Lepi pot 11, Ljubljana, 1000 Ljubljana

- 1 Faculty of Metallurgy, University of Zagreb, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia
- <sup>2</sup> Institute of Metals and Technology, Lepi pot 11, Ljubljana, 1000 Slovenia

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Sažetak:** U radu su prikazani rezultati mikroskopske analize optičkim i pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) opremljenim sustavom za energetsko disperzijsku (EDS) analizu nehrđajućeg čelika nakon zavarivanja i toplinske obradbe. Zavarivanje lima debljine 15 mm iz austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 316L provedeno je ručnim elektrolučnim postupkom. Toplinska obradba zavarenog spoja provedena je na temperaturi 850°C u trajanju 4 sata uz hlađenje na zraku. Provedena je mikrostrukturna analiza osnovnog metala i zone taljenja. Zapaženo je da se mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 316L prije toplinske obradbe sastoji od austenita i  $\delta$ -ferita. Nakon toplinske obradbe u mikrostrukturi je uočena pojava  $\sigma$ -faze.

Ključne riječi: austenitni nehrđajući čelik, zavarivanje, mikrostruktura, toplinska obradba

Abstract: In this work the results of microstructural analysis of stainless steel after welding and post-weld heat treatment using light and scanning electron microscopies (SEM) equipment with device for energy dispersive spectrometry (EDS) analysis are shown. Welding of austenitic stainless steel AISI 316L sheet with thickness of 15 mm was carried out using manual electric arc welding. Post-weld heat treatment of welded join was carried out at 850°C for four hours and cooling in the air afterwards. Microstructural analysis of the base and weld metal was carried out. The presence of austenite and  $\delta$ -ferrite in microstructure of austenitic stainless steel AISI 316L before post-weld heat treatment was observed. Also, the presence of sigma phase in microstructure after post-weld heat treatment was observed. **Key words:** austenitic stainless steel, welding, microstructure, post-weld heat treatment

## 1. UVOD

Austenitni nehrđajući čelici imaju važnu ulogu zbog svoje raznovrsne primjene (npr. kemijska i petrokemijska industrija, eksploatacija nafte, plinovodi, brodogradnja, postrojenja za izradu lijekova i hrane i sl.). Glavne karakteristike nehrđajućih čelika su dobra korozijska i toplinska otpornost, zadovoljavajuća svojstva pri niskim temperaturama, povoljan odnos čvrstoća/masa, niska magnetna permeabilnost itd. [1, 2]. Većina svjetske proizvodnje nehrđajućih čelika se odnosi na austenitne nehrđajuće čelike (skupina AISI 304 i 316 odnosno AISI 304L i 316L). Tijekom zavarivanja i toplinske obradbe dolazi do promjene svojstava i mikrostrukture nehrđajućih čelika [3-6]. Prilikom odabira dodatnog materijala za zavarivanje važno je obratiti pažnju na sadržaj delta ferita koji će nastati u zoni taljenja. Nekontrolirana prisutnost delta ferita predstavlja osnovu za pogoršanje mehaničkih svojstava i korozijske otpornosti zone taljenja, pogotovo ukoliko je čelik izložen povišenim temperaturama. Neodgovarajuća toplinska obradba ili dugotrajna primjena kod povišenih temperatura može dovesti do precipitacije karbida, nitrida i intermetalnih faza [7]. Ukoliko je austenitni nehrđajući čelik izložen djelovanju topline u temperaturnom području 600-900°C delta ferit može transformirati u krhku sigma fazu čijim nastankom dolazi do drastičnog pogoršanja svojstava, posebice žilavosti [8-10]. Kako bi se nastajanje precipitata ili intermetalnih faza svelo na minimum, a time i zadržala željena svojstva, potrebna je pažljiva obradba ovih čelika.

Smatra se da promjena mikrostrukture čeličnih materijala bitno utječe na trajnost, odnosno "životni vijek" ugrađenih komponenti [11, 12]. Zato je nužno poznavati i pratiti mikrostrukturne promjene dijelova iz austenitnog nehrđajućeg čelika tijekom odvijanja visokotemperaturnih procesa (zavarivanje, žarenje) ili njihove primjene u uvjetima povišenih temperatura.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

Lim debljine 15 mm iz austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 316L pripremljen je u obliku V-spoja za zavarivanje. Zavarivanje je provedeno ručnim elektrolučnim postupkom uz primjenu Böhler FOX SAS-4A elektrode. U tablicama 1 i 2 naveden je kemijski sastav osnovnog i dodatnog materijala korištenog za zavarivanje. Dodatni materijal (elektroda) odgovara po kemijskom sastavu osnovnom materijalu. Glavni legirajući elementi austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 316L su krom, nikal i molibden. Korijen zavara izveden je pomoću elektrode promjera 2,5 mm a popuna elektrodom 3,25 mm. Nakon zavarivanja provedeno je žarenje lima na temperaturi 850°C u trajanju 240 minuta uz hlađenje na zraku.

C	Mn	Si	Cu	V	Мо	Al	Cr	Ni	W	Ti	Со	Nb
0,026	1,49	0,45	0,35	0,060	2,04	0,008	16,75	10,80	0,066	0,081	0,20	0,016

Tablica 1. Kemijski sastav osnovnog materijala, mas.%

Tablica 2. 1	Kemijski sastav	velektrode Böhler	FOX SAS 4-A	, mas.%
--------------	-----------------	-------------------	-------------	---------

С	Si	Mn	Cr	Ni	Мо	Nb
≤0,03	0,8	0,8	19,0	11,5	2,7	+

Mikrostrukturna ispitivanja provedena su optičkom mikroskopijom, pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) uz uporabu sustava za energetsko disperzijsku analizu (EDX). Uzorci dimenzija 25x15x15 mm za analizu mikrostrukture obuhvaćali su osnovni materijal, zonu utjecaja topline i zonu taljenja, slika 1. Nakon brušenja i poliranja provedeno je elektrolitičko nagrizanje uzoraka s različitim sredstvima. Za otkrivanje granice zrna austenita korištena je otopina 60 ml HNO<sub>3</sub> i 40 ml H<sub>2</sub>O pri naponu od 1V u trajanju 20 sekundi. Sigma faza je identificirana pomoću otopine 56g KOH u 100 ml H<sub>2</sub>O pri naponu od 2V u trajanju 10 sekundi.

Sadržaj delta ferita u osnovnom materijalu i zoni taljenja izmjeren je pomoću feritoskopa. Mjerenje feritoskopom se temelji na činjenici da je ferit magnetičan dok austenit nije.



Slika 1. Fotografija uzorka za mikrostrukturnu analizu

# 3. REZULTATI I RASPRAVA

Budući da elektrolučni postupak zavarivanja spada u postupke zavarivanja taljenjem tijekom zavarivanja u zoni taljenja dolazi do miješanja osnovnog i dodatnog materijala (elektrode). Iz kemijskog sastava zone taljenja (tablica 3) vidljivo je da je on sličan kemijskom sastavu osnovnog materijala (tablica 1).

C	Mn	Si	Cu	V	Мо	Al	Cr	Ni	W	Ti	Со	Nb
0,024	0,85	0,74	0,11	0,074	2,44	0,004	19,15	10,86	0,048	0,009	0,095	0,289

Tablica 3. Kemijski sastav zone taljenja, mas.%

Poznato je da mikrostruktura određuje većinu mehaničkih, fizikalnih i kemijskih svojstava. Tijekom zavarivanja i žarenja dolazi, zbog temperaturnog i kemijskog gradijenta, do nastajanja nehomogene strukture koja je gotovo uvijek metastabilna u temperaturnim uvjetima primjene. To se može zapaziti iz snimljenih mikrostruktura.

U idealnom slučaju mikrostruktura austenitnih nehrđajućih čelika se sastoji od samo jedne faze tj. austenita koji je stabilan u širokom temperaturnom području. Međutim, potpuno austenitna mikrostruktura je osjetljivija prema pojavi toplih pukotina pa je nužna manja prisutnost delta ferita. Iz mikrostrukturnih snimaka prikazanih na slikama 2 i 3 vidljivo je da se osnovni materijal AISI 316L sastoji od poligonalnih zrna austenita s niskim sadržajem ferita dok je u zoni taljenja prisutan znatno viši sadržaj delta ferita. Veličina (G) austenitnih zrna u osnovnom materijalu iznosi 7,58 s srednjom površinom zrna 679  $\mu$ m<sup>2</sup> i 1496 zrna/mm<sup>2</sup>. Delta ferit u osnovnom materijalu nalazi se u obliku traka te je izdužen u smjeru valjanja.



Slika 2. Optička mikrografija osnovnog materijala iz nehrđajućeg čelika AISI 316L



Slika 3. Optička mikrografija zone taljenja prije žarenja nehrđajućeg čelika AISI 316L

Fazne transformacije u austenitnim nehrđajućim čelicima mogu se odrediti pomoću ekvivalenata kroma i nikla [13]:

$$Cr_{eq} = %Cr + 1.5\%Si + \%Mo + 0.5\%(Ta+Nb) + 2\%(Ti) + \%W + \%V + \%Al$$
(1)  
Ni<sub>eq</sub> = %Ni + 30%C + 0.5%Mn + 0.5%Co (2)

Omjer Cr<sub>eq</sub>/Ni<sub>eq</sub> za osnovni materijal AISI 316L korišten u ovom radu iznosio je 1,59. Prema Schaefflerovom dijagramu [13] mikrostruktura takvog čelika se sastoji od austenita i oko 5% delta ferita. Navedeni sadržaj delta ferita se podudara s izmjerenim sadržajem (3,4%) pomoću feritoskopa. Općenito vrijedi da 4-8% delta ferita u osnovnom materijalu osigurava otpornost prema toplim pukotinama. Sposobnost ferita da smanji pojavu toplih pukotina se može pripisati sprečavanju nastanka spojeva niskog tališta (sulfidi, fosfidi) koji segregiraju u interdendritnom području te u posljednjem stadiju skrućivanja iniciraju međukristalne tople pukotine. Omjer Cr<sub>eq</sub>/Ni<sub>eq</sub> za zonu taljenja (tablica 3) iznosi 1,91 što prema Schaefflerovom dijagramu osigurava oko 16% delta ferita u mikrostrukturi. Mjerenjem sadržaja delta ferita s feritoskopom utvrđeno je 14,2% delta ferita u zoni taljenja. Povišeni sadržaj delta ferita u zoni taljenja predstavlja veliku opasnost u pogledu nastanka krhke sigma faze. Međutim, prisutnost sigma faze u zoni taljenja prije žarenja nije zamijećena, slika 4. Mikrostruktura zone taljenja prije žarenja sastoji se od austenita i ferita. U mikrostrukturi su mjestimično zamijećeni uključci troske te je EDX pokazao da se takvi uključci sastoje uglavnom od željeza, mangana, silicija i kroma, slika 5.



Slika 4. SEM mikrografija zone taljenja prije žarenja nehrđajućeg čelika AISI 316L



Element	Linija	Intenzitet (c/s)	Mas.%
0	Kα	19,56	1,612
Si	Kα	129,96	7,625
Ti	Kα	48,43	2,809
Cr	Kα	253,77	19,503
Mn	Kα	246,66	23,452
Fe	Kα	333,96	37,421
Ni	Kα	29,21	4,777
Мо	Lα	24,37	2,447

Slika 5.EDS spektar uključka prikazanog na slici 4

Mikrostruktura zone taljenja nakon žarenja sastoji se od austenitnih zrna s česticama sigma faze (slike 6 i 7). Poznato je da je sigma faza intermetalna faza koja nastaje u Fe-Cr sistemima ukoliko je čelik izložen u temperaturnom području od 600°C do 900°C. Kao što se može vidjeti na slici 7a, te još detaljnije na slici 7b, čestice sigma faze zamijećene su po granicama ferit/austenit. Morfologija sigma faze je obično ekviaksijalna. Prisutnost precipitirane sigma faze u mikrostrukturi može dovesti do smanjenja korozijske otpornosti, lokalnih naprezanja između sigma faze i osnove te značajnog smanjenja žilavosti. EDX analiza je pokazala da su željezo, krom, nikal i molibden glavni konstituenti sigma faze, slika 8. Sastav sigma faze u ispitivanim uzorcima je bio: 59-64%Fe, 22-27%Cr, 5-7%Ni i 3-5%Mo. Međutim, taj sastav je nešto drugačiji od sastava sigma faze karakterističnog za AISI 316 i 316L (55%Fe, 29%Cr, 11%Mo i 5%Ni) [14]. Razlog tome leži u činjenici da je sastav sigma faze dolazi do osiromašenja okolne metalne osnove s kromom. Prisutnost zona osiromašenih kromom predstavlja podlogu za pojavu korozije budući da su takve zone najosjetljivija mjesta za nastanak jamičaste (pitting) korozije.



Slika 6. Optička mikrografija zone taljenja nakon žarenja nehrđajućeg čelika AISI 316L na 850°C



Slika 7. SEM mikrografije zone taljenja nakon žarenja nehrđajućeg čelika AISI 316L na 850°C


Element	Linija	Intenzitet (c/s)	Mas.%
Cr	Kα	457,66	27,065
Fe	Kα	641,78	59,739
Ni	Kα	39,32	5,328
Мо	$L_{\alpha}$	46,63	3,698
Ostali			4,170

Slika 8. EDS spektar sigma faze prikazane na slici 7b

# 4. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih mikrostrukturnih istraživanja na zavarenom austenitnom nehrđajućem čeliku AISI 316L prije i nakon toplinske obradbe može se zaključiti slijedeće:

- Osnovni materijal se sastoji od poligonalnih austenitnih zrna i manjeg udjela delta ferita. Sadržaj delta ferita u osnovnom materijalu je 3,4% dok je u zoni taljenja 14,2%.
- Prije toplinske obradbe mikrostruktura zone taljenja sadrži austenit i ferit. Mjestimično su zamijećeni uključci troske. EDS analiza je pokazala da se takvi uključci sastoje od željeza, mangana, silicija i kroma.
- Nakon toplinske obradbe u mikrostrukturi zone taljenja dolazi do pojave sigma faze slijedećeg sastava: 59-64%Fe, 22-27%Cr, 5-7%Ni i 3-5%Mo.

# **5. LITERATURA**

1. R. A. Lula, Stainless steel, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1986.

2. S. Kožuh S, M. Gojić, Zavarivanje 49 (2006) 5, 177-185.

3. M. Sireesha, S. K. Albert, S. Sundaresan, *Materials Science and Technology* **19** (2003) 10, str. 1411-1417.

4. U. K. Mudali, R. K. Dayal, Materials Science and Technology 16 (2000) 4, str. 393-398.

5. M. Gojić, L. Kosec, L. Vehovar, Kovine, Zlitine, Tehnologije 31 (1997) 6, str. 593-598.

6. M. Gojić, L. Kosec, P. Škraba, D. Pinotić, Mikrostrukturna svojstva dupleks nehrđajućeg čelika nakon zavarivanja, Proceedings International Conference Joining of Corrosion Resistant Materials, HDTZ, Opatija, 2003, str. 205-212.

7. D. N. Wasnik, G. K. Dey, V. Kain, I. Samajdar, Scripta Materialia 49 (2003) 2, str. 135-141.

8. H. Åström, Proceedings of International Conference "Joining of Corrosion Resistant Materials", Opatija, 2003, str. 195-203.

9. Y. Minami, H. Kimura, Y. Ihara, *Materials Science and Technology* 2 (1986) 8, str. 795-806.

10. A. V. Kington, F. W. Noble, *Materials Science and Technology* **11** (1995) 3, str. 268-275. 11. E. Folkhard, Welding Metallurgy of Stainless Steels, Springer-Verlag, Wien, 1988.

12. J. C. Lippold, D. J. Kotecki, Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels, John

Wiley&Sons, New Jersey, 2005.

13. M. Gojić, Tehnike spajanja i razdvajanja materijala. Sisak, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2003.

14. A. F. Padilha, P. R. Rios, ISIJ Int., 42, (2002), str. 325.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# COPPER - CARBON FIBRE COMPOSITES WITH EXTRAORDINARY THERMAL CONDUCTIVITY

# I. Kramer, F. Simančik, K. Iždinský, P. Štefánik, J. Koráb, N. Frankovičová, T. Dvorák IMMM SAS Bratislava

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

Abstract: Since the requirements on materials which are used for thermal management cannot be further fulfilled with pure metals or conventional alloys, development and subsequent application of novel metal matrix composites are unavoidable. These composites make use of extremely high thermal conductivities (TC) of diamond, pitch based carbon fibres (long and short), carbon nanofibres and nanotubes, graphite flakes, etc, which are dispersed in metallic matrix made of copper, silver or aluminium. In this work the potential of copper matrix composites reinforced with continuous pitch based carbon fibres for novel heat sink applications has been investigated. The composites were prepared by gas pressure infiltration of liquid copper alloy into carbon fibre preform and their properties were characterised by measurement of thermal conductivity and by thermal cycling in dilatometer accompanied with microstructural examinations.

Key words: metal matrix composites, thermal management, carbon fibres

## Introduction

The increasing performance of electronic devices in many application fields, including microelectronic, power electronic, optoelectronic, RF generation, military, aircraft, etc., demands a radical improvement of thermal management. The most serious problem to be solved is overheating of electronic components, resulting from the inability of conventional materials to spread the generated heat and transfer it to colder environment. Since the innovative cooling concepts such as use of heat pipes or active liquid cooling have some practical limitations, new heat sink materials with significantly higher thermal conductivities and enhanced resistance against thermal cycling failure are urgently needed. As the maximum thermal conductivity (TC) of pure metals is only around 400 W/m.K (Ag 430 W/m.K, Cu 400 W/m.K, Al 230 W/m.K), targeted TC value for novel heat sinks lies above 600 W/m.K. For this purpose metal matrix composites containing highly conductive phase are of prime interest. Possible candidates for this phase are: diamond, pitch based carbon fibres, carbon nanofibres and nanotubes, graphite flakes, etc., with TC exceeding 1000 W/mK [1, 2, 3].

However, introduction of graphite based fibres or particles into metallic matrix, generates large internal stresses due to large CTE mismatch between matrix material and reinforcement. This is because coefficient of thermal expansion (CTE) of the matrix is considerably higher (Cu - 17 ppm/K, Al - 24 ppm/K and Ag - 20 ppm/K) than CTE of carbon based reinforcement which is lower than 2 ppm/K, sometimes even slightly negative. CTE mismatch can lead to delamination of interface and subsequent degradation of properties in these composites, especially if they are cycled in wider temperature range.

Nowadays, most popular composites for heat sinks make use of highly conductive diamond particles. Depending on purity, diamonds can exhibit TC in the range 600 – 2400 W/m.K. Diamond - MMC's with Cu, Al or Ag matrix are prepared via gas pressure infiltration, squeeze casting or powder metallurgy methods (hot pressing, HIP, spark plasma sintering, extrusion, etc.), whereas obtained TC lies in the range from 450 W/m.K for aluminium based composites up to 800 W/m.K for composite with silver matrix. Resulting average CTE are in the range of 7-10 ppm/K in dependence of diamond volume fraction. In order to match CTE of adjacent insulation layers made of alumina or aluminium nitride (CTE~7 ppm) rather higher volume fraction of particles (above 60 vol.%) is necessary. However, poor machinability and high roughness at these volume fractions are the main drawbacks of such composites [4, 5, 6].

Composite materials using graphite flakes are relatively cheap and easily machinable. Obtainable TC and CTE are in the range of 400–500 W/m.K and 7-10 ppm/K respectively at high graphite phase volume, however in this case the mechanical properties, in particular bending strength are rather low [7, 8].

A possible solution is utilisation of long carbon fibres that provide the best tool for tailoring of CTE, even at low fibre volume fractions, whereas machinability makes no problem. Moreover the high strength and elasticity modulus of these fibres significantly contribute also to stiffness and strength improvement of such composites. Concerning quality of carbon fibres mainly pitch based fibres with TC up to 1000 W/m.K are of interest if high TC of heat sink is to be achieved.

Therefore this work is aimed to investigate the capability of such fibres to be used as reinforcement in copper matrix composites for applications in highly conductive heat sink materials.

# **Experimental procedure**

Copper based composites reinforced with pitch based high modulus K1100 carbon fibres have been produced via gas pressure infiltration technology. Chosen K1100 fibres have the highest thermal conductivity of all pitch based carbon fibres currently present on the market. Because of fibrous nature their properties significantly differ in longitudinal (in fibre axis) and transversal directions: longitudinal TC 1000 W/m.K, transversal TC 2.4 W/m.K, longitudinal CTE -1.45 ppm/K and transversal CTE 12 ppm/K. It is obvious that such anisotropy of fibres will be reflected also in anisotropy of final composites [9].

The main advantage of carbon-copper system is that copper doesn't react with carbon and thus no interfacial phases are formed during infiltration. However wetting angle between pure Cu and carbon substrates is higher than 150°, which makes infiltration of pure copper into fibrous preform with extremely narrow capillaries (diameter~  $4\mu$ m) practically impossible, even if extremely high pressures are used for infiltration. The lack of wetting results also in weak interfacial bonding. This can cause delamination of interface during temperature changes (even on first cooling), due to CTE mismatch. Both problems can be partially solved by use of binary or ternary copper alloys with addition of carbide forming elements (Cr, B, V, Ti, etc.). According to literature survey, alloying of copper with Cr lowers the wetting angle significantly; already 1 wt.% of chromium results in drop of wetting angle below 45°. Based on this fact and on sessile drop wetting experiments performed in-house, binary CuCr alloys with various chromium content (0.1. 0.2, 0.25, 0.5 and 1.0 wt.%) have been chosen as matrix material [10, 11, 12]. Also composites with pure Al matrix, which is strong carbide former were prepared for comparison.

In order to diminish the effect of strong anisotropy, also laminated cross ply fibre preforms were infiltrated beside unidirectional composites.

## Material characterization

## **Microstructural investigations**

Infiltrated samples were subjected to scanning electron and light microscopy observations in order to investigate quality of infiltration and state of fibre-matrix interface.



Figure 1. Light micrograph of CuCr/K1100 composite with fibre volume fraction  $V_f = 63\%$ .



Figure 2. Formation of the chromium carbide layer at the fibre-matrix interface in CuCr0.25/K1100 (Vf = 55%) composite



**Figure 3.** Detail of carbon fibre from CuCr0.2/K1100 composite (SEM).



Figure 4 Detail of CuCr0.1/K1100 composite (SEM).

Microstructural analysis of all composite materials with variable chromium contents (0.1, 0.2, 0.25, 0.5 and 1.0 wt. %) showed good infiltration and homogeneous distribution of carbon fibres what can be seen on **Fig. 1- 4.** Fracture surface analysis and light microscopy revealed existence of chromium carbide  $Cr_3C_2$  at the matrix-fibre interface (**Fig. 2**). As expected, the amount of carbides is higher in sample with CuCr1 matrix compared to the matrices with lower chromium content. Carbide layer on the fibre surface is not continuous. It should be noted, that high amount of Cr is probably depleted during infiltration, predominantly in regions close to preform surfaces, whereas lower chromium content was observed in the preform centre. It was not rare to find fibres with completely debonded matrix as can be seen on **Fig. 3**.



Figure 5. Light micrograph of Al/K1100 sample with  $V_f = 57\%$ .



**Figure 6.** SEM showing surface of carbon fibres with high amount of  $Al_4C_3$ .

Microstructural investigations of aluminium based composites showed homogeneous distribution of carbon fibres (Fig. 5) and sound pore-free material. However, as expected, good wetting was accompanied with formation of high amounts of aluminium carbides at the fibre surfaces as shown in Fig. 6.



Figure 7. Cross section of 2D CuCr0.5/Dailed Figure 8. Cross section of 2D cross ply K1392U fibers composite



CuCr0.5/K1100 fibers composite

Alloying of copper with Cr allowed to infiltrate also cross ply fibre preforms and obtain almost pore-free structures as shown in Fig. 7 and Fig. 8. However, it was rather difficult to produce fabric made of pitch based carbon fibres since they are very brittle and manipulation with them leads to their premature breakage.

## **Thermophysical properties**

Thermal conductivity of the material in longitudinal and transversal direction was calculated from thermal diffusivities obtained by flash method [13]. Results are shown in table 1.

Sample	Direction	Diffusivity (m²/s)	Fiber volume fraction	Thermal conductivity (W/m.K)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
CuCr0.25/K1100	Long.	2.352E-4	0.55	580	5.215
CuCr0.25/K1100	Trans.	2.640E-5	0.55	65	5.215
CuCr0.5/K1100	Long.	2.875E-4	0.53	695	5.349
CuCr0.5/K1100	Trans.	2.400E-5	0.56	57	5.148
CuCr1/K1100	Long.	2.900E-4	0.63	648	4.679
CuCr1/K1100	Trans.	3.600E-5	0.52	88	5.416
Al/K1100	Long.	3.178E-4	0.57	615	2.415

Table 1. Thermal conductivity of composites.

Values presented in Table 1. confirm anisotropic character of unidirectional composites reinforced with carbon fibres. TC of copper matrix materials in longitudinal direction is in the range 580-700 W/m.K, but in transversal it is only 55-90 W/m.K. Nevertheless, obtained properties can be very effectively used for applications in which unidirectional heat removal is of prime interest. Properties of aluminium based composites have shown the importance of good interface between fibre and matrix. Despite significantly lower TC of matrix the thermal conductivity of Al based composite of about 615 W/m was comparable with copper matrix one. However, it should be noted, that formation of aluminium carbide is highly undesirable since it can decompose under the influence of moisture and thus degrade the properties of composites..



**Figure 9.** CTE of CuCr1/K1100 composite during three cycles (RT up to 550°C).



**Figure 10.** Relative length change of CuCr1/K1100 composite during three cycles (RT up to 550°C).

Thermal cycling of copper based composites was performed in temperature range from RT up to 550°C to investigate relative length change, coefficient of thermal expansion and possible debonding of fibres from the matrix.

Thermal cycling again confirmed the anisotropy of unidirectional composites. CTE in longitudinal direction is 0-1 ppm/K matching the CTE of fibres while CTE in transversal direction is 16-20 ppm/K, which is similar to copper matrix. Deformation in transversal direction indicates plastic deformation of matrix material due to high thermal stresses exceeding yield strength of the matrix. However no fibre-matrix debonding was observed, what was also confirmed by obtaining of same TC values before and after thermocycling (1000 cycles in temperature range -50+150°C).

#### Conclusions

Following conclusions can be extracted from performed work:

- Gas pressure infiltration is suitable method for preparation of sound composites reinforced with long pitch based carbon fibres. Wettability of copper-carbon systems was improved via application of binary CuCr alloy with 0.1, 0.2, 0.25, 0.5 and 1.0 wt. % of Cr. All experiments yielded almost pore free materials with homogeneous distribution of carbon fibres.
- Fracture surface observations showed no or minimum interfacial reaction if copper with low Cr content was used. Increasing of Cr content up to 1 wt. % has led to limited carbide forming reaction, although carbides were not homogeneously distributed within the entire sample, what indicates depletion of Cr during infiltration. High amount of brittle and hygroscopic Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> at the fibre surface was observed in Al/C<sub>f</sub> composite.
- Beside unidirectional, also cross ply 2D composites with pitch based carbon fibres have been produced via GPI. Preparation of preforms was extremely difficult since this type of carbon fibres is very brittle.
- Longitudinal thermal conductivities of prepared materials were considerably enhanced (580-700 W/m.K) if compared with pure copper (400 W/m.K). Also Al based materials attained very high TC (615 W/m.K), what indicates the importance of good bonding between fibre and matrix.
- Transversal TC was ten times lower than longitudinal one, what reflects the strong anisotropy of fibrous preform.

- CTE of unidirectional composites was very low in longitudinal direction (0-1 ppm/K) and at the level of matrix in transversal direction.
- Thermal cycling from RT up to 550°C showed permanent deformation in transversal direction due to the plasticity of copper matrix, but no deformation at the fiber-matrix interface.

## Acknowledgements

This work has been performed within the framework of the Integrated European Project "ExtreMat" (contract NMP-CT-2004-500253) and project VEGA 2/7173/27 and with financial support by the European Community and The Slovak Grant Agency for Science. It only reflects the view of the authors and the European Community is not liable for any use of the information contained therein.

## References

- [1] SIMANČIK F., WILDNER H.: Metal Matrix Composites for thermal management applications, 16. Symposium Verbunwerkstoffe, DGM, Bremen, 2007
- [2] ZWEBEN, C., Thermal Management and Electronic Packaging Application, ASM Handbook, Composite, ASM International, Vol 21, 2001, Ohio, p.1078-1083
- IŽDINSKY K., ŠIMANCIK F., KORAB J., KRAMER I., ŠTEFANIK P., KAVECKY
   Š., ŠRAMKOVA T., CSUBA A., ZEMANKOVA M.: Kovove Mater., 44, 2006, p. 327-334
- [4] BEFFORT O., VAUCHER S., KHALID F.A.: Diamond & Related Materials 13, 2004, p. 1834–1843
- [5] KHALID F.A, BEFFORT O., KLOTZ U.E., KELLER B.A., GASSER P.: Diamond & Related Materials 13, 2004, p. 393-400
- [6] RUCH P.V., BEFFORT O., KLEINER S., WEBER L., UGGOWITZER P.J.,: Composites Science and Technology 66, 2006, p. 2677–2685
- [7] MOLINA J.M., RODRIGUEZ-GUERRERO A., BAHRAINI M., WEBER L., NARCISO J., RODRIGUEZ-REINOSO F., LOUIS E., MORTENSEN A.: Scripta Materialia 56, 2007, p. 991–994
- [8] RODRIGUEZ-GUERRERO A., SANCHEZ S.A., NARCISO J., LOUIS E., RODRIGUEZ-REINOSO F.,: Acta Materialia 54, 2006, p. 1821–1831
- [9] THORNEL carbon fibres properties, company leaflet
- [10] DEVINCENT, S.M.: Development of graphite/copper composites: Utilizing engineered interfaces, M.S. Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, CSCL 11D G3/24, 1991.
- [11] VOITOVITCH, R. MORTENSEN, A. HOFAJ, F. EUSTATHOPOULOS, N.: Acta mater. Vol 47, No. 4, p. 1117-1128, 1999
- [12] DEVINCENT, S.M. MICHAL, G.M.: In: Control of Interfaces in Metal and Ceramics Composites, Eds.: Lin, R.Y. – Fishman, S.G., The Minerals, Metals & Materials Society, p. 225-237, 1993.
- [13] ŠRÁMKOVÁ, T. LOG, T.: Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 38, No. 15, 1995, p. 2885



# KARAKTERIZACIJA INTERMEDIJERNE SPINELNE FAZE U PREMULITNOM PRAŠKU DOBIVENOM SOL-GEL POSTUPKOM

# CHARACTERISATION OF INTERMEDIATE SPINEL PHASE IN PREMULLITE GEL OBTAINED BY SOL-GEL PROCESS

Stanislav Kurajica<sup>1</sup>, Emilija Tkalčec<sup>1</sup>, Juraj Šipušić<sup>1</sup>, Lidija Ćurković<sup>2</sup>, Mirjana Fudurić Jelača<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb

<sup>2</sup>Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Ivana Lučića 5, HR-10000 Zagreb <sup>3</sup>Visoka škola za sigurnost, Ivana Lučića 5, Zagreb

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Sažetak:** Kristalizacija mulita iz amorfnog dvofaznog gela proučavana je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), rendgenskom difrakcijom praha (XRD), Furier transformiranom infra-crvenom spektroskopijom (FTIR) i gravimetrijskom analizom. Na DSC krivulji kalciniranog premulitnog praška pojavljuju se dva egzotermna efekta, prvi povezan s kristalizacijom slabo definirane spinelne faze (pri 977°C), te drugi (u temperaturnom intervalu 1200–1300°C) prouzročen kristalizacijom mulita. Selektivnom ekstrakcijom s 1M kipućom NaOH i gravimetrijskom analizom uzorka prethodno termički obrađenog pri 1000°C tijekom 2 h određen je udio amorfne faze bogate na SiO<sub>2</sub> u uzorku te sastav spinelne faze. Primjenom XRD i FTIR utvrđeno je da se fazni sastav uzorka nakon termičke obrade Al-Si spinelne faze (po uklanjanju amorfne faze bogate na SiO<sub>2</sub>) kvalitativno i kvantitativno razlikuje od faznog sastava dobivenog termičkom obradom izvornog uzorka. **Ključne riječi:** Al-Si spinel, mulit, kristalizacija, XRD

**Abstract:** The crystallization of mullite in amorphous diphasic gel has been studied using differential scanning calorimetry (DSC), powder X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR) and gravimetric analysis. Two exothermic peaks on DSC scan of calcined premullite powder were observed; the first associated with the crystallization of poorly defined spinel phase at 977 °C and the second one caused by mullite crystallization in the temperature interval of 1200–1300 °C. By selective extraction of sample previously thermally treated at 1000°C for 2 h with 1M boiling NaOH, and gravimetric analysis, the amount of amorphous SiO<sub>2</sub>-rich phase in the sample and the composition of spinel phase have been determined. XRD and FTIR investigation have showed that phase composition of the sample obtained by thermal treatment of Al–Si spinel (after the extraction of SiO<sub>2</sub>-rich phase) is qualitatively and quantitatively different from that formed by crystallization of original sample.

Keywords: Al-Si spinel, mullite, crystallization, XRD

## Uvod

Mulit, Al<sup>VI</sup><sub>2</sub>(Al<sup>IV</sup><sub>2+2x</sub>Si<sub>2-2x</sub>)O<sub>10-x</sub> (gdje je 0.17<x<0.58) [1], je najvažnija kristalna faza klasičnih keramičkih materijala. Zbog izuzetnih termomehaničkih svojstava intenzivno se istražuje u cilju dobivanja novih inženjerskih materijala [1]. Potrebe za visokokvalietnim mulitom potakle su istraživanja novih metoda sinteze poput sol-gel postupka. Ova metoda omogućila je dobivanje finih prašaka visoke čistoće, koji se mogu sinterirati na nižim temperaturama. Ovako dobiveni fini premulitni prašci važna su sirovina u optici i elektronici [2]. Iako su provedena opsežna istraživanja usmjerena na proces sinteze te karakterizaciju premulitnih prašaka dobivenih sol-gel postupkom, spoznaje o kristalizacijskom ponašanju ovog materijala još uvijek nisu potpune.



Slika 1. Dijagram toka istraživanja.

Prema homogenosti, premulitni gelovi dobiveni sol-gel postupkom dijele se na dva tipa Monofazne, čija je homogenost [3]: na molekularnoj razini a mulit kristalizira direktno iz amorfne faze pri ~980°C, te dvofazne, s homogenošću na nanometarskoj razini. Kod gelova pri ~980°C dvofaznih dolazi do kristalizacije spinelne faze a mulit se stvara pri temperaturama višim od 1150°C. Ovakav tijek kristalizacije ogleda se i u izgledu DTA krivulja te su one, za monofazne gelove, karakterizirane samo jednim jakim egzotermnim efektom pri ~980°C dok krivulje dvofaznih gelova imaju i dodatni, slabi egzotermni efekt pri višim temperaturama. Klasifikacija utemeljena na homogenosti sustava pokazala se i najprikladnijom budući da je općenito prihvaćeno da je tijek kristalizacija premulitnih gelova određen njihovom strukturom odnosno raspodjelom aluminija i silicija unutar sustava [4]. Unatoč intenzivnom istraživanju, slaganje oko sastava spinelne faze još uvijek nije postignuto.

Većina autora slaže se da se je spinelna faza, nastala iz dvofaznog premulitnog gela, čvrsta otopina SiO<sub>2</sub> u strukturi  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (budući se radi o strukturi spinelnog tipa ova faza nazvana je Al-

Si spinel), neslaganja postoje oko sastava ove faze. Neki autori smatraju da je spinelna faza čisti  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5, 6, 7, 8], većina ipak smatra da određena količina SiO<sub>2</sub> ulazi u strukturu spinela. Razlike se pojavljuju oko točne količine SiO<sub>2</sub> u Al-Si spinelu. Okada i Otsuka [9] predlažu za ovu fazu sastav 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>xSiO<sub>2</sub>, do sličnog rezultata dolaze i Jin et al [10]. Schneider i suradnici [11] smatraju da spinelna faza može sadržavati do 18 mol. % SiO<sub>2</sub> u Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Low i McPherson [12] tvrde da je spinel po sastavu blizak sastavu 2/1 mullita, odnosno 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>xSiO<sub>2</sub>. Sastav spinela blizak 3:2 mulitu nalaze i Srikrishna i suradnici [13].

Cilj ovog rada bio je određivanje sastava spinelne faze nastale iz premulitnog gela pripravljenog iz silicijskog alkoksida i aluminijevog nitrata modificiranom metodom spore hidrolize [9].

### Experimentalni dio



Slika 2. DSC (puna linija) i TGA (isprekidana linija) krivulje premulitnog praška dobivene uz brzinu zagrijavanja od 10°Cmin<sup>-1</sup>.

Tijek sinteze i istraživanja prikazan je na slici 1. Gel je pripravljen otapanjem Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O (Kemika) u vodi u molarnom omjeru 1:28, otopina je miješana uz refluks pri 60°C. Nakon jednog dana otopini je, kap po kap, dodan tetraetoksisilan, (Merck) koji je prethodno pomiješan s etanolom u molarnom omjeru 1:15, te miješan pri sobnoj temperaturi 1h. Smjesa je miješana uz refluks i pri temperaturi od 60°C 8 dana, tijekom ovog razdoblja došlo je do geliranja. Gel je sušen pri 105°C 3 dana, kalciniran pri 700°C 2 h, mljeven do veličine čestica  $< 63 \mu m$  te pohranjen u eksikator.

Tijek kristalizacije premulitnog praška istraživan je primjenom diferencijalne scanning kalorimetrije (DSC) i termo-gravimetrijske analize (TGA). Korišten je aparat za simultanu termičku analizu NETZSCH 409, s Pt lončićima i  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kao standardom. U cilju određivanja kristalnih faza nastalih tijekom termičke obrade uzorci su zagrijavani na različite temperature te analizirani metodom rendgenske difrakcije (XRD). Korišten difraktometar SIEMENS D 500/PSC, CuK $\alpha$  zračenje i kvarcni monokromator. Nakon termičke obrade na 1000°C u trajanju od 2 h, dio uzorka lužen je s 1 M kipućom NaOH. Nakon toga uzorak je filtriran, ispran destiliranom vodom, osušen, žaren i izvagan. Na ovaj način određeni je udio amorfne faze u uzorku. U preostaloj spinelnoj fazi udio SiO<sub>2</sub> određen je isplinjavanjem s HF. Uzorci su istraživani i metodom infracrvene spektroskopije (FTIR). IR apsorpcijski spektri snimljeni su u području 4000 do 400 cm<sup>-1</sup> metodom KBr peleta na aparatu Bruker Equinox 55.

#### Rezultati i rasprava

Tijek kristalizacije premulitnog praška karakteriziran je pomoću diferencijalne scanning kalorimetrije (DSC) kombinirane s termo-gravimetrijskom analizom (TGA). DSC i TGA krivulje gela kalciniranog 700°C u trajanju od 2 h prikazane su na slici 2. Na DSC krivulji primjećuju se dva egzotermna efekta: prvi, vrlo izražen efekt pri 977°C te manji pri 1243°C. Na TGA krivulji kontinuirani gubitak mase primjećuje se sve do ~800°C što se može pripisati dehidroksilaciji uzorka tako da ukupan gubitak mase uzorka iznosi ~8%. Prvi egzotermni efekt posljedica je kristalizacije Al-Si spinela [9,15] dok do kristalizacije mulita dolazi pri višoj temperaturi.

Da bi se opisani tijek kristalizacije detaljno istražio uzorci su zagrijavani na različite temperature te potom podvrgnuti rendgenskoj difrakcijskoj analizi (slika 3). Prašak je amorfan do temperature pri kojoj započinje prvi egzotermni efekt. Pri temperaturi koja odgovara početku prvog egzotermnog efekta na difraktogramu se pojavljuju vrlo prošireni difrakcijski maksimumi neznatnog intenziteta (slika 3, 947°C). Intenziteti difrakcijskih maksimuma blago se pojačavaju s povišenjem temperature na vrijednost koja odgovara vrhu (slika 3, 976°C) odnosno kraju prvog egzotermnog efekta (slika 3, 1075°C). Budući da  $\gamma$ -

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Al-Si spinel imaju slične kristalne strukture i parametre elementarne ćelije difrakcijski maksimumi ovih dviju faza javljaju se pri istim kutovima i sličnog su intenziteta. Zbog toga ih u slabo kristaliziranim uzorcima rendgenskom difrakcijom nije moguće razlikovati [16]. Slab intenzitet te proširenje difrakcijskih linija spinelne faze, karakteristični za premulitne praške ovog tipa, Schneider [16] objašnjava postojanjem relativno velikih spinelnih domena (10-100 nm), koje pokazuju visok stupanj nereda. Pojačavanje intenziteta difrakcijskih maksimuma i njihovo suženje povećanjem temperature posljedica je povećanja reda i rasta kristalita.



Slika 3. Difraktogrami uzoraka zagrijavanih do temperatura navedenih na slici u aparatu za DSC. Difrakcijski maksimumi spinela označeni su kvadratima a difrakcijski maksimumi korunda krugovima. Neobilježeni difrakcijski maksimumi pripadaju mulitu.

od 1350°C može se smatrati indikacijom ulaska SiO<sub>2</sub> u strukturu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Proces koji dominira u uzorcima termički obrađenim pri višim temperaturama (1250-1600°C) je kristalizacija mulita. Posljednji difraktogram na slici 3 (1600°C) karakteriziran je jakim difrakcijskim maksimumima mulita s jasno razdvojenim difrakcijskim linijama 120 i 210, što je karakteristika dobro kristaliziranog ortorompskog mulita. Na difraktogramu se primjećuje i nekoliko slabih difrakcijskih maksimuma  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Selektivna ekstrakcija uzorka, prethodno termički obrađenog pri 1000<sup>0</sup>C u trajanju od 2h, provedena je s 1M kipućom NaOH. Mijenjanjem trajanja eksperimenta utvrđeno je da

Intenziteti spinelnih maksimuma blago opadaju od uzorka zagrijavanog do 1025°C (vrh drugog DSC maksimuma) da bi gotovo nestali difraktogramima na uzoraka zagrijavanih do 1350°C (slika 3). Očito je da se spinelna faza troši na kristalizaciju mulita što je u skladu sa zapažanjima Lia i Tompsona [17]. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zagrijavanjem prolazi kroz slijed faznih transformacija ovisnih o tipu prekursora [18, 19]. Temperature pri kojima dolazi do transformacija također ovise o tipu prekursora pa tako početno formirani Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nastao polikondenzacijom alkoksida podliježe strukturnoj transformaciji na  $\sim 1200^{\circ}$ C. Na toj temperaturi početno formirani oksidi prelaze u  $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [20]. Prisutnost dopanata u strukturi usporava transformaciju  $Al_2O_3$ i pomiče visokotemperaturni egzotermni efekt uslijed stvaranja $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ka višoj temperaturi [20, 21, 22]. Utvrđeno je da ugradnja malih pomiče količina SiO<sub>2</sub> ovu transformaciju za 150°C [20]. Stoga Chakravorty [13] izostanak opisanih transformacija do temperature od 1250-1300°C smatra dokazom postojanja Al-Si spinelne faze. U skladu s prethodnim zaključkom, faze stabilnost spinelne u istraživanom uzorku do temperature optimalno vrijeme luženja iznosi 30 minuta, budući da daljnjim luženjem ne dolazi do promjene mase uzorka (slika 4). Budući da je amorfni dio uzorka daleko podložniji luženju od kristalnog, za dio uzorka preostao nakon luženja opravdano je pretpostaviti da se radi o čistoj spinelnoj fazi.



Slika 4. Gubitak mase u ovisnosti o vremenu luženja premulitnog praška s kipućom 1M NaOH. Uzorak je prethodno termički obrađen pri 1000°C u trajanju od 2 h.



Slika 5. Difraktogrami uzoraka termički obrađenih pri 1000°C u trajanju od 2 h. N - neluženi uzorak, L - luženi uzorak.

vrpce karakteristične za mulit dok su one koje se pripisuju vezi Al-O [25] intenzivnije. Usporedbom XRD difraktograma luženog i neluženog uzorka zagrijavanih do 1350<sup>0</sup>C (slika 7) uočavaju se značajne razlike. Na difraktogramu luženog uzorka (slika 7, L) u odnosu na neluženi (slika 7, N) jače su izraženi difrakcijski maksimumi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Difrakcijski maksimumi mulita znatno su slabiji a uočava se i pojava difrakcijskih maksimuma  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Prisutnost  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te povećane količine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ukazuju na novi tijek kristalizacije koji se javlja kao posljedica izostanka amorfne faze, odnosno u njoj sadržanog SiO<sub>2</sub>. Samo

Dok rezultati rendgenske difrakcije

luženog i neluženog uzorka prethodno termički obrađenih pri 1000°C ne pokazuju zamjetljivu razliku, imajući iste široke difrakcijske maksimume (slika 5), IR spektar (slika 6) pokazuje određene različitosti. Spektar neluženog uzorka (slika N) 6, karakteriziran je širokom apsorpcijskom vrpcom sa središtem na cm<sup>-1</sup>, ~1100 što se pripisuje vibracijama istezanja Si-O-Si veza u nekristaliničnom SiO<sub>2</sub>. [9, 23, 24] dok se slaba vrpca pri ~470 cm<sup>-1</sup> pripisuje O-Si-O vibracijama se savijanja također u nekristaliničnom SiO<sub>2</sub> [9, 11]. U spektru luženog uzorka (slika 6, L), vrpca na  $1100 \text{ cm}^{-1}$ gotovo izostaje, ukazujući na nestanak amorfne faze. Pojavljuje se široki plato i 1080 između 980  $cm^{-1}$ , ova apsorpcijska vrpca pripisuje se prisustvu Si-O-Al veza [24] pa se njena pojava može smatrati dokazom ugradnje određene količine silicija u spinelnu fazu [11]. Slabe vrpce smještene pri ~570 cm<sup>-1</sup> [25] i ~830 cm<sup>-1</sup> [26] karakteristične su za istezanje Al-O veze dok se slaba vrpca pri ~740 pripisuje savijanju Al-O veze [26, 27]. IR spektar neluženog uzorka zagrijavanog do 1350<sup>°</sup>C prikazan na slici 6, Nz, s karakterističnim vrpcama istezanja Si-O veze pri 1130 i 1180 cm<sup>-1</sup>, tipičan je za mulitnu fazu [28]. IR spektar luženog uzorka zagrijavanog do 1350<sup>o</sup>C (slika 6, Lz) karakteriziraju slabije apsorpcijske postojanje mulita u ovom uzorku dokaz je prethodne ugradnje SiO<sub>2</sub> u strukturu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jer bi u suprotnom slučaju došlo do njegovog izluživanja. S druge strane velika količina  $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ukazuje da je količina SiO<sub>2</sub> u luženom uzorku bitno manja u odnosu na neluženi inače bi umjesto  $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nastao mulit.

Uz pretpostavku da je nakon 30 minuta izlužen čitav amorfni dio uzorka, a da je kristalni pri tom ostao netaknut, slijedi da se uzorak termički tretiran pri 1000°C 2 h sastoji od  $\sim 28$  mas. % amorfne i  $\sim 72$  mas.% kristalne faze. Sastav spinelne faze, nakon selektivne ekstrakcije uzoraka termički obrađenih na 1000°C 2h sa 1M kipućom NaOH, određen je gravimetrijski, isplinjavanjem s HF, te je ustanovljeno da u spinelu ima  $\sim 21$  mol% SiO<sub>2</sub>. Dobivena vrijednost bliska je razultatima Schneidera i sur [11].



Slika 6. Infracrveni spektri uzoraka u području 400 – 1200 cm<sup>-1</sup>. N – uzorak termički obrađen pri 1000°C u trajanju od 2 h, L- uzorak termički obrađen pri 1000°C u trajanju od 2 h te lužen, Nz uzorak termički obrađen pri 1000°C u trajanju od 2 h i zagrijavan do 1350°C, Lz - uzorak termički obrađen pri 1000°C u trajanju od 2 h, lužen i zagrijavan do 1350°C.



Slika 7. Difraktogrami uzoraka zagrijavanih do 1350°C. Nz uzorak termički obrađen pri 1000°C u trajanju od 2 h i zagrijavan do 1350°C, Lz uzorak termički obrađen pri 1000°C u trajanju od 2 h, lužen i zagrijavan do 1350°C. Difrakcijski maksimumi spinela označeni su kvadratima. maksimumi difrakcijski  $\theta$  -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rombovima a difrakcijski maksimumi korunda krugovima. Neobilježeni difrakcijski maksimumi pripadaju mulitu.

## Zaključak

Pripravljeni gel karakteriziran je s 2 egzotermna efekta u visokotemperaturnom području. Na temelju podataka dobivenih rendgenskom difrakcijom i infracrvenom spektroskopijom utvrđeno je da je faza koja prva kristalizira u sustavu Al-Si spinel. Zahvaljujući ugradnji SiO<sub>2</sub> u strukturu spinela ova faza stabilna je do znatno viših temperatura nego što je to slučaj s čistim  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Selektivnom ekstrakcijom i gravimetrijskom analizom određen je udio SiO<sub>2</sub> u spinelnoj fazi od ~21%. Uzorak se, nakon termičke obrade 1000°C u trajanju od 2h, sastoji od ~75% spinelne faze bogate na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te ~25% amorfne faze bogate na SiO<sub>2</sub>.

Spinelna faza se pri višim temperaturama troši na kristalizaciju mulita. U ovom procesu sudjeluje i SiO<sub>2</sub> iz amorfne faze. Separacijom amorfne faze, bogate na SiO<sub>2</sub>, u uzorku nastaje manje mulita a pojavljuje se suvišak  $Al_2O_3$  koji slijedom transformacija daje  $\alpha$ - $Al_2O_3$ .

### Zahvala

Prikazani rezultati proizašli su iz znanstvenog projekta «Keramički nanokompoziti dobiveni sol-gel postupkom», (125-1252970-2981) provođenog uz potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske. Zahvaljujemo se MZOŠRH na financijskoj potpori.

## Literatura

- 1. I. A. Aksay, D. M. Dabbs and M Sarikaya, J. Am. Ceram. Soc., **74**(10) (1991) 2343-58.
- 2. H. Schneider, K. Okada and J. Pask, Mullite and Mullite Ceramics, Willey, Chichester, 1994, p. 186.
- 3. S. Sundaresan and I. A. Aksay, J. Am. Ceram. Soc., 74(10) (1991) 2388-92.
- 4. B. E. Yoldas, J. Mat. Sci., 27 (1992) 6667-72.
- 5. S. Komarneni and R. Roy, J. Am Ceram. Soc., 69(7) (1986) C155-6.
- 6. W. C. Wei and J. W. Halloran, J. Am. Ceram. Soc., **71**(3) (1988) 166-72.
- 7. M. J. Hyatt and N. P. Bansal, J. Mater. Sci., 25 (1990) 2815-21.

- 8 J. S. Lee and S. C. Yu, J. Mater. Sci., **27** (1992) 5203-8.
- 9. K. Okada and N. Otsuka, J. Am. Ceram. Soc., **69**(9) (1986) 652-6.
- 10 X.H. Jin, L. Gao and J.K. Guo, J. Eur. Ceram. Soc., **22** (2002) 1307-1311.
- 11. H. Schneider, D. Voll, B. Saruhan, M. Schmucker, T. Schaller and A. Sebald, J. Eur. Ceram. Soc., **13** (1994) 441-8).
- 12. I. M. Low and R. McPherson, J. Mater. Sci., 24 (1989) 926-36.
- 13. A. K. Chakravorty, J. Mat. Sci., 28 (1993) 3839-44.
- 14. K. Srikrishna, G. Tomas, R. Martinez, M. P. Corral, S. De Aza & J. S. Moya, J. Mater. Sci., **25** (1990) 607-12.
- 15. A.K Chakraborty, J. Am. Ceram. Soc., 62 (1979) 120.
- 16. H. Schneider, D. Voll, B. Saruhan, J. Sanz, G. Schrader, C. Ruscher, A. Mosset, J. Non-Cryst. Solids, **178** (1994) 262.
- 17. D. X. Li, W. J. Thomson, J. Am. Ceram. Soc., 74 (1991) 2382.
- 18. B.A.Scott i W.H.Horsman, Trans.Brit.Ceram.Soc., **69**(2) (1970), 37-43.
- 19. C.J.P.Steiner, D.P.H.Hasselman, R.M.Spriggs, J.Am.Ceram.Soc., **54**(8) (1971) 412-13.
- 20. B.E.Yoldas, D.P.Partlow, J.Mater.Sci., 23 (1988) 1895-900.
- 21. D. X. Li and W. J. Thomson, J. Mater. Res., 5 (1991) 1963-9.
- 22. J.M.McHalle, K.Yurekli, D.M.Dabbs, A.Navrotsky, S.Sundaresan i I.A.Aksay, Chem.Mater., 9 (1997) 3096-100.
- 23. H.Schneider, D.Voll, B.Saruhan, M.Schmucker, T.Schaller i A.Sebald, J.Eur.Ceram.Soc., **13** (1994) 441-8.
- 24. V.C.Farmer, The infrared spectra of minerals, Mineralogical Society, London.
- 25. D. Voll, P. Angerer, A. Beran and H. Schneider, Vibrational Spectroscopy, **30** (2002) 237-243.
- 26. K. J. D. MacKenzie, J. Am. Ceram. Soc. 55 (1972) 68.
- 27. R. L. Orefice and W L. Vasconcelos, J. Sol-Gel Sci. Tech., 9 (1997) 239-249.
- 28. S. S. Sueyoshi and C. A. C. Soto, J. Eur. Cer. Soc., 18 (1998) 1145-52.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# MODELING THE SERVICE PROPERTIES OF THE CVD COATINGS USING NEURAL NETWORK

W. Kwaśny, W. Sitek\*, L.A. Dobrzański

Division of Materials Processing Technology, Management and Computer Techniques in Materials Science, Institute of Engineering Materials and Biomaterials, Silesian University of Technology, Konarskiego St. 18a, 44-100 Gliwice, Poland \*Corresponding author, e-mail address: wojciech.sitek@polsl.pl

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

### Abstract:

results of the uncoated and coated with TiC+TiN, Ti(C,N)+TiN, Test TiC+Ti(C,N)+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiN, TiN+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiN coatings in the CVD process tool ceramics are presented in the paper. Values of the surface fractal dimension and the multifractal spectra were determined using the projective covering method basing on data obtained on the atomic force microscope AFM. The paper presents test results of mechanical properties, including thickness, hardness, and roughness tests, as well as of the service properties. Moreover, analysis was carried out of the relationship between the selected service properties, including roughness, micro-hardness and cutting ability, and parameters describing the multifractal spectrum of the CVD coatings. Neural network models were developed based on the experimental results, making it possible to determine the relationship between the coatings properties and some of the parameters describing the multifractal spectrum.

Keywords: CVD coatings, multifractal geometry, AFM, neural network, modelling

### **1. INTRODUCTION**

The fractal and multifractal geometry have been applied in many branches of science, which is confirmed by a number of publications in the renowned journals [1-3, 5-12, 15, 16, 18-26].

The fractal and multifractal geometry were employed for surface description in materials engineering. J. Perry presented in [4] test results of the TiN coatings deposited with the CVD technique on the sintered carbides. It was determined using Fourier analysis that the obtained surface may be treated as a fractal and its dimensions do not change after ion deposition, which means that erosion caused by ion implementation affects it inconsiderably. Assessment of the polymer fillers scatter was carried out using the elektron microscope and the multifractal analysis [24]. Spatial image of the filler particles was prepared on the specific X-ray spectrum microscope. The multifractal analysis provided the quantitative description of the scatter quality thanks to employment of the numerical coefficient connected with the multifractal spectrum width. Surface examination results of the laser treated material subjected to the multifractal analysis were presented in [15]. The multifractal spectra were obtained with the wavelet transform modulus maxima. The fractal parameters obtained make it possible to determine the way in which the laser beam energy affects the shapes of the spectra. Examination of the coatings structures and properties using the Green function was presented in [17]. It was found out using the obtained results that the multifractal spectrum width grows along with the roughness growth of the analysed surface. Topography was presented in [22] in the multifractal formulation of the SnO<sub>2</sub> surfaces obtained at 400, 450, and 500°C. Tests were carried out to determine in which way the coating deposition temperature affects roughness of the analysed material surface.

The multifractal analysis of the complex Si/TiN/Pd coatings deposited onto the NiCuP alloy substrate with the electroless coating during the different time periods (10, 40, and 80 sec) was presented in [23]. The spectra obtained present the effect the coating deposition time on its width. It was found out that the bigger spectrum  $\Delta \alpha$  width and  $\Delta f$  distance between the spectra correspond with the longer coating deposition time. This confirms the observation of the inhomogeneity of the vertical coating distribution, in case of extension of their deposition time.

Investigation results are presented in [27, 28] of the possibility of employing the artificial neural networks and fractal analysis for description of the analysed surface roughness. Results of the own research [1, 12-14, 29, 30] on the coatings properties and fractal methods of their description induced authors to begin work on investigating the relationships between the CVD coatings service properties and the multifractal parameters, using the artificial neural networks.

#### 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The investigations were carried out on the multi-point inserts made from the  $Si_3N_4$ ,  $Al_2O_3+ZrO2$ ,  $Al_2O_3+SiC$  and  $Al_2O_3+TiC$  ceramics uncoated and coated in the CVD process with TiC+TiN, Ti(C,N)+TiN, TiC+Ti(C,N)+Al\_2O\_3+TiN, TiN+Al\_2O\_3,  $Al_2O_3+TiN$  coatings (Table 1).

The microhardness tests of coatings were made on the SHIMADZU DUH 202 ultra microhardness tester. Test conditions were selected so that the required and comparable test results would be obtained for all analyzed coatings. Measurements were made at 0.07 N load, eliminating influence of the substrate on the measurement results.

Cutting ability of the investigated materialswas determined basing on the technological continuous cutting test of the EN-GJL-250 grey cast iron. The following parameters were used in the machining capability experiments: feed rate f=0.20 mm/rev; depth of cut ap=2mm; cutting speed V=400m/min.

Examinations of the topography of the substrate material surface and of the deposited coatings were made on the scanning electron microscope and using the atomic force microscopy method (AFM) on the Digital Instruments Nanoscope E instrument. Scanning ranges were 5 and 2  $\mu$ m respectively. The detailed methodology of the fractal and multifractal analyses was presented in [1-3].

The artificial neural networks were employed for investigation of the relationships between the parameters defining the multifractal spectrum (Ds,  $\alpha_{min}$ ,  $\alpha_{max}$ ,  $\Delta \alpha$ ,  $f(\alpha_{min})$ ,  $f(\alpha_{max})$  and  $\Delta f(\alpha)$ ) and their service properties. Experiment results presented in Table 1 featured the base for calculations; they were used for development of the data base necessary in the neural networks training process. All calculations were carried out using the Statistica Neural Network software. Therefore, the standard regression statistics calculated by the program were assumed to be the base evaluation characteristics of the developed neural networks, including:

- average error for the output variable, defined as the module of the difference between the values assumed and obtained at the output,
- standard deviation of the output variable error,
- quotient of standard deviations for errors and data (this is the main quality coefficient for the regression model developed by the network),
- correlation expressed with the R Pearson correlation coefficient value for the assumed value and the one obtained at the output.

Table 1.

Material type	Coating	range nm	Ds	R µm	$\alpha_{max}$	$\alpha_{min}$	Δα	$f(\alpha_{max})$	$f(\alpha_{min})$	$\Delta f$	VB mm	HV <sub>0,07</sub>
Si3N4	-	2000	2,007	0,13	2,004	1,963	0,041	1,944	0,957	-0,987	0,3	1850
Si3N4	TiC+TiN	2000	2,011	0,18	2,007	1,903	0,104	1,898	0,204	-1,694	0,3	1982
Si3N4	Ti(C,N)+TiN	2000	2,032	0,26	2,017	1,861	0,156	1,817	0,124	-1,693	0,3	2225
Si3N4	TiC+Ti(C,N) +Al2O3+TiN	2000	2,043	0,60	2,053	1,702	0,351	1,655	0,106	-1,549	0,3	2968
Si3N4	TiN+Al2O3	2000	2,011	0,36	2,022	1,777	0,245	1,814	0,333	-1,481	0,16	3260
Si3N4	Al2O3+TiN	2000	2,026	0,50	2,059	1,766	0,293	1,596	0,073	-1,523	0,16	2630
Al2O3+ZrO2	-	2000	2,015	0,03	2,010	1,831	0,178	1,902	0,057	-1,845	-	1850
Al2O3+ZrO2	TiN+Al2O3	2000	2,126	0,56	2,327	1,618	0,709	0,431	0,178	-0,253	-	3410
Al2O3+SiC(w)	-	2000	2,015	0,02	2,008	1,893	0,115	1,913	0,377	-1,536	-	1870
Al2O3+SiC(w)	TiN+Al2O3	2000	2,059	0,47	2,247	1,719	0,528	0,957	0,251	-0,707	-	3670
Al2O3+TiC	-	2000	2,020	0,03	2,012	1,808	0,204	1,870	0,180	-1,690	-	1970
Al2O3+TiC	TiN+Al2O3	2000	2,074	0,50	2,355	1,607	0,748	0,753	0,187	-0,567	-	3470
Si3N4	-	5000	2,012	0,31	2,006	1,891	0,115	1,916	0,156	-1,760	0,3	1850
Si3N4	TiC+TiN	5000	2,021	0,80	2,021	1,827	0,194	1,809	0,358	-1,451	0,3	1982
Si3N4	Ti(C,N)+TiN	5000	2,046	0,95	2,031	1,802	0,229	1,711	0,158	-1,553	0,3	2225
Si3N4	TiC+Ti(C,N) +Al2O3+TiN	5000	2,057	1,24	2,051	1,661	0,390	1,633	0,377	-1,256	0,3	2968
Si3N4	TiN+Al2O3	5000	2,035	0,89	2,034	1,807	0,228	1,742	0,120	-1,622	0,16	3260
Si3N4	Al2O3+TiN	5000	2,110	0,98	2,059	1,758	0,301	1,573	0,012	-1,561	0,16	2630
Al2O3+ZrO2	-	5000	2,014	0,06	2,009	1,831	0,178	1,904	0,069	-1,834	-	1850
Al2O3+ZrO2	TiN+Al2O3	5000	2,046	0,51	2,133	1,716	0,417	1,246	0,346	-0,900	-	3410
Al2O3+SiC(w)	-	5000	2,015	0,04	2,007	1,902	0,105	1,919	0,417	-1,501	-	1870
Al2O3+SiC(w)	TiN+Al2O3	5000	2,108	0,52	2,157	1,684	0,473	1,112	0,003	-1,109	-	3670
Al2O3+TiC	-	5000	2,017	0,04	2,006	1,885	0,122	1,920	0,147	-1,773	-	1970
Al2O3+TiC	TiN+Al2O3	5000	2,063	0,44	2,150	1,640	0,509	1,268	0,244	-1,025	-	3470

The detailed results of the fractal and multifractal analysis and of the roughness parameter R, micro-hardness and cutting ability results

The average error value (expressed in %) was assumed as the auxiliary quality assessment criterion for calculating the multifractal parameters, according to the relationship:

$$E = \frac{1}{N} \frac{\sum_{i=1}^{N} \left( |X_{zi} - X_{oi}| \right)}{\left| X_{\max} - X_{\min} \right|}$$
(1)

where:

- E relative error (in %) of determining the multifractal parameters,
- N number of data in the test set or in the full training set,
- $X_{zi}$  i-th calculated value.
- $X_{zi}$  i-th measured value.

The value of this error was calculated both for the test subset and for the entire training set (all cases).

It was assumed that the following relationships will be determined:

- between the roughness determined based on results obtained on the AFM microscope according to [2] and the multifractal parameters,
- between the roughness and micro-hardness, and the multifractal parameters,
- between the roughness, micro-hardness, and cutting ability, and the multifractal parameters,
- between micro-hardness of PVD coatings and Ds,  $\alpha_{min}$ ,  $\alpha_{max}$ ,  $F(\alpha_{min})$ ,  $F(\alpha_{max})$  parameters,
- between roughness of PVD coatings and Ds,  $\alpha_{min}$ ,  $\alpha_{max}$ ,  $F(\alpha_{min})$ ,  $F(\alpha_{max})$  parameters.

The RBF (networks with the radial base functions) and MLP networks (multilayer perceptrons) with one and two hidden layers were analysed as network types. The number of input neurons was one in case when the multifractal parameters were calculated based on roughness, two in case of calculations based on roughness and micro-hardness, and three neurons in case when the multifractal parameters assessment was made based on roughness, micro-hardness, and cutting ability of the analysed CVD coatings. One output neuron was assumed in each case, corresponding to the analysed multifractal parameter value. The number of the hidden layers and the number of neurons in the hidden layers was selected automatically by the program. In each case several thousand to a dozen thousand of various networks were analysed, and in case of analysis of the assumed network quality coefficients the best one was selected.

#### **3. RESULTS**

Fractal dimension of the substrate material and of the analyzed coatings deposited onto the ceramics was determined using the projective covering method. The determined  $A(\delta)$  values are presented in bilogarithmic plots (Fig. 2) and the auxiliary plots were made (Fig. 3) which show changes of the fractal dimension value, determined basing on two consecutive points of the bilogarithmic diagram make their correct selection easier. Based on the multifractal analysis spectra of the generalised fractal dimensions were determined for all scanning ranges and their corresponding multifractal spectra (Fig. 4) of the analysed coatings and substrate material. Measurements carried out using the AFM atomic force microscope (Fig. 1) made it also possible to determine parameter R characterising the analysed surface roughness according to [2]. The detailed fractal and multifractal analysis summary results and the obtained R parameter and mechanical properties results are presented in Table 1.

Test results presented in Table 1 were used for development of the neural networks models describing relationships between the coatings properties and the fractal parameters. The experimental data set was split into three subsets: training, validation, and the test one. Cases from the training subset were used for modification of the network weights in the training set and those from the validation subset for evaluation of the prediction errors in the training process.

The test subset was used for the independent assessment of the network efficiency when its development procedure was completed. Splitting the input data set into the particular subsets was carried out at random. The following proportions of case numbers in the subsets were used: training -50%, validation -25%, test -25%.

Assessment of the efficiency of the artificial neural networks was carried out based on: average absolute terror, quotient of standard deviations for errors and for data, which – for the ideal prediction – assumes the value of 0, and the correlation coefficient. Types, structures of the particular networks, and assessment coefficients of the neural network efficiency are listed in Tables 2-5.



Fig. 1. Topography of the analysed surface (AFM, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+TiC+TiN coating, scanning rang 5000nm)



Fig.3. Auxiliary diagram making it possible to determine correctly the fractal dimension of the analysed surface (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+TiC+TiN, 5000nm)



Fig.2. Bilogarithmic relationship of the approximated analysed surface (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+TiC+TiN coating, scanning rang 5000nm)



Fig.4. Multifractal spectrum of the analysed surface (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+TiC+TiN coating, scanning rang 5000nm)

Table 2: Type, structure of particular neural networks and quality coefficients for calculating the multifractal parameters on the basis of roughness

Multifractal parameter	Type of the neural network	NN Structure	Data set	Error	Standard deviation of the error	Quotient of standard deviations	Pearson correlation coefficient	Relative error E, %
	MID	1 20 20 1	Testing	0.070	0.103	0.768	0.64	16.9
$\alpha_{max}$	MLP	1-20-20-1	Average	0.067	0.097	0.751	0.73	19.9
	MLD	1 4 6 1	Testing	0.076	0.024	0.320	0.95	21.3
$\alpha_{\min}$	MLP	1-4-0-1	Average	0.048	0.037	0.350	0.93	14.0
<b>A</b> au	MLD	161	Testing	0.148	0.062	0.532	0.88	20.9
Δα	MLP	1-0-1	Average	0.129	0.130	0.641	0.81	18.6
f(a)	MLD	1 10 1	Testing	0.128	0.184	0.445	0.90	8.0
$I(\alpha_{max})$	MLP	1-10-1	Average	0.110	0.160	0.428	0.90	11.8
f(a)	MLD	1271	Testing	0.268	0.338	0.749	0.76	13.4
$I(\alpha_{\min})$	MLP 1-3-7-1		Average	0.174	0.231	0.575	0.81	34.7
	MLD	1 2 5 1	Testing	0.268	0.331	0.732	0.69	12.9
ΔI	MLP	1-3-3-1	Average	0.154	0.206	0.497	0.82	22.5

Table 3: Type, structure of particular neural networks and quality coefficients for calculating the multifractal parameters on the basis of roughness and micro-hardness

Multifractal parameter	Type of the neural network	NN Structure	Data set	Error	Standard deviation of the error	Quotient of standard deviations	Pearson correlation coefficient	Relative error E, %
~	MLD	2671	Testing	0.063	0.095	0.704	0.72	18.4
$\alpha_{max}$	NILF	2-0-7-1	Average	0.054	0.083	0.628	0.81	13.4
	MLD	211	Testing	0.025	0.027	0.358	0.95	6.9
$\alpha_{min}$	WILF	2-1-1	Average	0.036	0.047	0.454	0.90	10.7
Aci	MLD	2121	Testing	0.035	0.036	0.314	0.98	4.9
Δα	WILF	2-1-2-1	Average	0.079	0.116	0.541	0.83	11.3
f(cr)	MID	2361	Testing	0.086	0.129	0.528	0.93	5.7
$I(\alpha_{max})$	NILF	2-3-0-1	Average	0.205	0.278	0.584	0.82	11.9
f(a)	MLD	261	Testing	0.127	0.178	1.678	0.42	13.3
$I(\alpha_{min})$	MLP 2-6-1		Average	0.075	0.103	0.816	0.74	7.2
4.6			Testing	0.141	0.190	0.584	0.86	9.3
	MLP	2-10-7-1	Average	0.222	0.284	0.594	0.81	13.0

Table 4: Type, structure of particular neural networks and quality coefficients for calculating the multifractal parameters on the basis of roughness, micro-hardness and cutting ability

Multifractal parameter	Type of the neural network	NN Structure	Data set	Error	Standard deviation of the error	Quotient of standard deviations	Pearson correlation coefficient	Relative error E, %
~	DDE	2 2 1	Testing	0.006	0.008	0.282	0.96	10.8
$\alpha_{max}$	КDГ	3-2-1	Average	0.009	0.011	0.508	0.82	16.9
~	MID	2 27 21 1	Testing	0.062	0.072	0.693	0.78	20.5
$\alpha_{\min}$	IVILF	5-57-51-1	Average	0.029	0.031	0.313	0.92	8.9
A	DDE	2 4 1	Testing	0.065	0.073	0.557	0.83	18.6
Δα	КDГ	3-4-1	Average	0.031	0.038	0.302	0.94	7.4
f(n)	MID	2 10 1	Testing	0.038	0.061	0.351	0.95	11.0
$I(\alpha_{max})$	NILP	3-16-1	Average	0.016	0.025	0.156	0.98	4.0
f(a)	MID	2 10 1	Testing	0.340	0.488	1.056	0.97	11.3
$I(\alpha_{min})$	IVILF	3-10-1	Average	0.133	0.181	0.492	0.97	36.5
4.6	MID	2 1 1	Testing	0.190	0.027	0.337	0.99	34.8
ΔI	WILP	3-1-1	Average	0.195	0.187	0.701	0.78	21.8

Property	Type of the neural network	NN Structure	Data set	Error	Standard deviation of the error	Quotient of standard deviations	Pearson correlation coefficient	Relative error E, %
Micro-	DDE	2 2 1	Testing	201	238	0.372	0.95	14.2
hardness	NDF	3-2-1	Average	128	144	0.232	0.98	8.6
Doughnood	MID	2 27 21 1	Testing	0.14	0.137	0.381	0.94	10.7
Kougnness	MLP	3-3/-31-1	Average	0.119	0.128	0.321	0.93	14.3

Table 5: Type, structure of particular neural networks and quality coefficients for calculating the properties of the CVD coatings on the basis of multifractal parameters

The optimum types and structures of the neural networks, the error function type, the activation function type, the normalization method for the input values, the training method and parameters, were assumed analyzing the effect of these quantities on the quality assessment coefficients of the developed models.

Analysis of the effect of the coatings properties (micro-hardness and roughness) on values of parameters describing the multifractal spectrum, presented in figures 5-8 was carried out as an application example for the developed neural networks.

The most interesting results are when the properties of the coating are being calculated (microhardness and roughness) on the basis of multifractal parameters. Then, the quality of the worked out neural networks are satisfactory (table 5) and enable the analysis of the influence of selected parameters on the properties of the coatings, what has been presented in figures 9-12.



Fig.5. Effect of the roughness and microhardness on the  $\alpha_{max}$  multifractal parameter



Fig.6. Effect of the roughness and microhardness on the  $\Delta \alpha$  multifractal parameter



20 1,9 1.8 1,8 1,7 1Ž 1,6 1,5 1É ba 4.8  $\mathcal{D}$ 1,3 . 5 5 تي 200 a, co

Fig.7. Effect of the roughness, microhardness and cutting ability (constant value 0,16) on the  $\alpha_{min}$  multifractal parameter

Fig.8. Effect of the roughness, micro-hardness and cutting ability (constant value 0,16) on the  $\Delta \alpha$  multifractal parameter



#### FINAL REMARKS

In the paper there have been presented the possibilities of deployment of neural artificial networks in the analysis of interrelations between the selected service properties like roughness, microhardness and cutting abilities and the parameters describing the multifractal spectrum of CVD coatings. For this purpose, on the basis of the experimental results, suitable models of neural networks have been developed, and their quality coefficients have been presented in tables 2-5. The results indicate that in most cases the quality of the network is satisfactory as the average relative error of estimating the multifractal parameters does not exceed 15%, and a quotient of standard deviation and Pearson correlation coefficient, as the basic indicators of neural network evaluation, obtain the values which confirm it. Moreover, the surface diagrams have been presented which show the influence of the analyzed service properties on the value of the selected multifractal parameters. The presented in the paper examination results indicate that neural networks are useful tools for modeling the interrelations between the multifractal parameters and the service properties of CVD coatings.

#### REFERENCES

- Kwaśny W., Mikuła J., Dobrzański L.A.: Fractal and multifractal characteristics of coatings deposited on pure oxide ceramics, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Volume 17, July-August 2006, 257-260
- [2] Kwaśny W., Gołombek K., Dobrzański L.A., Pawlyta M.: Modelowanie powierzchni o zadanych cechach geometrycznych oraz ich charakterystyka fraktalna i multifraktalna, Inżynieria Materiałowa 5 (153) wrzesień-październik 2006, 1101-1106
- [3] Kwaśny W., Gołombek K., Dobrzański L.A.: Description of the surface geometrical features using the multifractal geometry, AMPT Advances in Materials and Processing Technologies, July 30-August, 2006, Las Vegas, Nevada, CD-rom
- [4] Perry A.J.: The surface topography of titanium nitride made by chemical vapor deposition Surface and Coatings Technology 132 (2000) 21-25
- [5] Provata A., Falaras P., Xagas A.: Fractal features of titanium oxide surfaces, Chemical Physics Letter, 297 (1998) 484-490
- [6] Hou S.M., Ouyang M., Chen H.F., Liu W.M., Xue Z.Q., Wu Q.D., Zhang H.X., Gao H.J.: Thin Solid Films 315 (1988)
- [7] Zhiwen Ch., Shuyuan Z., Shun T., Mingliang T., Jianguo H., Yuheng Z.: Fractal formation and tunneling effects on the conductivity of Aura-Ge bilayer films- Thin Solid Films 322 (1998) 194-197
- [8] Takana N., Kawahara M.: Time-resolved high-resolution transmission electron microscopy and high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy of metalmediated crystallization of amorpous germanium films-Materials Science and Engineering A 312 (2001) 25-30
- [9] Chen Z.-W., Zhang S.-Y., Tan S, Hou J.-G.: Abnormal morphology of amorphous germanium films in contact with palladium- Materials Research Bulletin 37 (2002) 825-831
- [10] Yu B., Zou M., Feng Y.: Permeability of fractal porous media by Monte Carlo simulations, International Journal of Heat and Mass Transfer, 48 (2005) 2787-2794
- [11] Han J.H., Ping S., Hu S.: Fractal characterization and simulation of surface profiles of copper electrodes and aluminum sheets, Material Science and Engineering A, 403 (2005) 174-181
- [12] Kwaśny W.,Dobrzański L.A., Pawlyta M., Gulbiński W.: Fractal nature of surface topography and physical properties of the coatings obtained using magnetron sputtering, Journal of Materials Processing Technology, 157-158 (2004) 183-187

- [13] Kwaśny W., Dobrzański L.A., Pawlyta M., Mikuła J.: Multifractal characteristics of the PVD and CVD coatings put down onto the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiC oxide tool ceramics, 11<sup>th</sup> International Scientific Conference on the Contemporary Achievements in Mechanics, Manufacturing and Materials Science CAM3S'2005, Gliwice-Zakopane (2005)
- [14] Kwaśny W., Dobrzański L.A., Pawlyta M., Żak J.: Fractal character of surface topography of the Ti+Ti(C,N) coatings obtained using magnetron sputtering, Proceedings of the MTM, Modern Technologies and Machines, 2-4 October,2003, Cluj-Napoca, Romania (2003) 279-282
- [15] Neto C.R., Bube K., Cser A., Otto A., Feudel U.: Multifractal spectrum of a laser beam melt ablation process, Physica A, 344 (2004) 580-586
- [16] Heping X., Wang J.-A., Kwaśniewski M.A.: Multifractal characterization of rock fracture surfaces, International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences 36 (1999) 19-27
- [17] Chaudhari A., Yan Sanders Ch.-Ch., Lee S.-L.: Multifractal analysis of growing surfaces, Applied Surface Science, 238 (2004) 513-517
- [18] Kavasseri R.G., Nagarajan R.: A multifractal description of wind speed records, Chaos Solitons and Fractals 24 (2005) 165-173
- [19] Lebyodkin M.A., Estrin Y.: Multifractal analysis of the Portevin-Le Chatelier effect: General approach and application to AlMg and AlMg /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys, Acta Materialia 53 (2005) 3403-3413
- [20] Xia S., Zhuxi F., Ziqin W.: Fractal processing of AFM images of rough ZnO films, Materials Characterization 48 (2002) 169-175
- [21] Xia S., Zhuxi F., Ziqin W.: Multifractal analysis and scaling range of ZnO AFM images, Physica A, 311 (2002) 327-338
- [22] Chen Z.W., Lai J.K.L., Shek C.H.: Multifractal spectra of scanning elektron microscope images of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by pulsed laser deposition, Physics Letters A, 345 (2005) 218-223
- [23] Hui-Shehg Y., Xia S., Shou-Fu L., Young-Rui W., Zi-Qin W.: Multifractal spectra of atomic force microscope images of amorphous electroless NiCuP alloy, Applied Surface Science, 191 (2002) 123-127
- [24] Mills S.L., Lees G.C., Liauw C.M., Lynch S.: Dispersion assessment of flame retardant filler/polymer systems using a combination of X-ray mapping and multifractal analysis, Polymer Testing 21 (2002) 941-948
- [25] Lee Ch.-K., Lee S.-L.: Multifractal scaling analysis of reactions over frctal surfaces, Surface Science 325 (1995) 294-310
- [26] Anselmo D.H.A.L., Dantas A.L., Albuquerque E.L.: A multifractal analysis of optical phonon excitations in quasicrystals, Physica A 362 (2006) 289-294
- [27] Rajendra M. Patrikar: Modeling and simulation of surface roughness, Applied Surface Science 228 (2004) 213–220
- [28] Guessasma S., Montavon G., Coddet Ch.: Modeling of the APS plasma spray process using artificial neural networks: basis, requirements and an example, Computational Materials Science 29 (2004) 315–333
- [29] Kwaśny W., Gołombek K., Dobrzański L.A.: Multifractal character of surface topography of the coatings on cemented carbides, 15<sup>th</sup> IFHTSE, 25-29 September 2006, Congress Center-Vienna-Austria, 532-537
- [30] Kwaśny W., Pakuła D., Woźniak M., Dobrzański L.A.: Fractal and multifractal characteristics of CVD coatings deposited onto the nitride tool ceramics, Journal of Achievements in Materials and Manu facturing Engineering, Volume 20, January-February 2007, 371-374



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# IMPROVEMENT OF THE MATHEMATICAL MODEL OF STEEL CARBURIZING USING NEURAL NETWORK AND GENETIC ALGORITHM

### **D. Lisjak, D. Novak, D. Ištvanić** Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb Department of Materials

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Abstract:** In the paper, using of neural network and genetic algorithm for calculating the laws of the complex processes (among which are diffusion processes at steel carburizing) is presented. For determining of technological parameters of carburizing which are necessary for obtaining the required flow of carbon curve in the carburized layer, simulation of mathematical model for *Carbomaag* carburizing process is presented. For training of the neural network, the results of the empirical carburizing model that was proven in practice were used and compared to the results of computer simulation of the mathematical model. Comparing the experimental data and simulation data, it was proven that neural network shows good generalization properties for estimating of time and carbon potential required for carburizing. Based on results of the neural network (NN), using genetic algorithm (GA), the experimental equation, which is a part of the mathematical model, showing influence of alloying elements to the flow of carburizing curve was improved. Introducing of the improved equation into the existing mathematical model enables achieving of the empirically required 0.6-0.8%C in the surface layer, at the required effective carburizing depth ( $E_{dp}$ ) about 0.35%C, which enables achieving of 550 HV1 hardness after quenching.

Key words: carburizing, neural networks, genetic algorithm

## **1. INTRODUCTION**

Essential requirements for carburizing process are the following:

- surface hardness: 60-64 HRC
- effective depth of carburized layer: 0,1-3 mm

Besides the essential requirements, requirements on microstructure (eg. grain size) or mechanical properties (eg. core toughness) are often set. In order to fulfil the essential demands, specific course of carbon concentraction in the surface layer must be reached during carburizing. Carbon concentration in the surface layer is to be from 0.6-0.8 %C, in the required effective depth of carburized layer (Edp), about 0.35 %C, which enables obtaining of hardness 550 HV1 after quenching. The following factors influence course of carbon curves in the carburized layer: type of gas atmosphere, carbon potential of gas atmosphere, carburizing temperature, carbon concentration in steel, concentration of alloying elements and carburizing time. For determining of technological carburizing parameters, primarily of *C-potential* and necessary carburizing time - t which enables obtaining of required course of curves in the carburized layer, various models are used, which are classified in two main groups: empirical models (EM) and mathematical models (MM). Empirical models are not universal, as they are limited to narrow field of application, which is their main deficiency. Contrary to them, mathematical models provide solutions that are more universal in nature, as they are based on essential physical-chemical laws of carburizing process. However, the described mathematical model does not provide desired carbon content of 0.6-0.8%C in the surface layer for all steels, which was the reason for starting the research. It happens because mathematical model employs experimental function describing influence of alloy elements; the coefficients that are comprised by this function do not include all interactions occuring in carburizing process. In order to comprise these interactions, a neural network was modelled. This network, based on empirical data, estimates main carburizing parameter - duration t. Introducing of, in that way obtained, carburizing time t into the algorithm of mathematical model enabled using of genetic algorithm for optimizing of the function describing influence of alloying elements.

#### 2. MATHEMATICAL MODEL OF CARBURIZING – (MM) [2]

Carburizing process is run at constant temperatures; instead of chemical potential, thermodinamical activity of carbon,  $a_c$  is introduced. Thermodinamical activity of carbon is introduced because austenite is not an ideal solid solution i.e. carbon activity is not linearly proportional to carbon concentration. Figure 1a shows quantitative relationship of carbon concentration and activity at constant temperature for binar composition of Fe-C alloys (non-alloyed steels). Standard state ( $a_c=1,00$ ) is graphite, which is related to S'-E' line in the state diagram for equilibrium state.



Figure 1. a) Relationship between activity and concentration of carbon in austenite b) Schematic presentation of the mathematical model of carburizing

Most of cementation steels contain alloying elements which in different ways influence thermodinamical activity of carbon in austenite. For example, Si and Ni increase, but Mn and Cr decrease carbon activity in austenite. Influence of alloying elements can be calculated using known interaction coefficients. Thus, relationship between carbon concentrations in binar Fe-C system and carbon concentration in alloy steel, at constant value of thermodynamical activity of carbon, is calculated. Taking into account the mentioned concept, mathematical model is based on laws of carbon activity distribution (Figure 1b). The second Fick law describes distribution of carbon activity in steel:

$$\frac{\partial a_{\rm C}}{\partial t} = D_{\rm C}^{\rm a} \frac{\partial^2 a_{\rm C}}{\partial x^2} \tag{1}$$

Coefficient of carbon diffusion  $D_C^a$  is valid for gradient activities of carbon. It is calculated using the following boundary conditions:

(2)

- a) the first boundary condition relates to change of carbon activity on the phase boundary  $K(a_C^p a_C^{x=0})|x = 0$
- b) the second boundary condition relates to the process which is run in the semi-infinite body:  $a_C^{xt} = a_C^0 \text{ za } x = \infty$ (3)

If the process is in accordance with laws of carbon activity distribution, coefficients K and  $D_C^a$  do not depend on carbon activity. It means that their values do not change in course of the process. It significantly simplifies solution of the model. The explicit solution provides distribution of carbon activity depending on all parameters:

$$a_{\rm C}^{\rm xt} = a_{\rm C}^0 + (a_{\rm C}^p - a_{\rm C}^0) \cdot (\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_{\rm C}^{\rm a} \cdot t}} - \exp \frac{K \cdot x + K^2 \cdot t}{D_{\rm C}^{\rm a}} \cdot \operatorname{erfc}(\frac{x}{2\sqrt{D_{\rm C}^{\rm a} \cdot t}} + K\sqrt{\frac{t}{D_{\rm C}^{\rm a}}}))$$
(4)

In the next step, the solution is expressed as course of carbon concentration in the carburized layer, as these values are required and controlled after carburizing. Already known relationships between carbon activity and concentration are used, i.e. molal share of carbon  $(N_{\rm C})$ : 04 C

$$\log a_{\rm C} = \frac{2295}{\rm T} - 0,863 + 0,15\% \rm C + \log N_{\rm C} \qquad \qquad N_{\rm C} = \frac{\frac{\pi C}{12,01}}{\frac{\% \rm C}{12,01} + \frac{100 - \% \rm C}{55,85}} \tag{5}$$



Figure 2. Computer simulation of the mathematical model of carburizing

For alloy steels, Gunnarson equation that describes influence of alloying elements is used:

 $\log(\frac{C^{\text{Fe-C}}}{C^{\text{Leg}}})_{a_{c}} = 0,055\% \text{Si} - 0,013\% \text{Mn} - 0,04\% \text{Cr} + 0,014\% \text{Ni} - 0,013\% \text{Mo}$ (6)

This way, for certain carburizing conditions, theoretical course of carburizing curves for any steel can be calculated. Based on the presented mathematical model, computer simulation programme was done, see Figure 2.

## **3. EMPIRICAL MODEL OF CARBURIZING - (EM)**

Based on previous experiments, relationships between carburizing time and effective depth are established, meeting the requirement on carbon content in surface layers of the steel. Relationships are exponential and valid for certain process parameters: gas atmosphere, Cpotential of gas atmosphere, carburizing temperature, steel composition. That way, each empirical model is limited to narrow field of application. It means that, for each steel type (carbon and numerous alloy cementation steels), it is indispensable to determine relationships in carburizing in different gas atmospheres with constant "C-potentials" and carburizing temperatures.

In accordance with [1] depth of carburized layer for "Carbomaag" process is approximately equal to square root of carburizing time (Figure 3):



$$K = \frac{E_{dp}}{\sqrt{t}}, mm / \sqrt{h}$$
(7)

where K-proportional factor in mm /  $\sqrt{h}$ , E<sub>dp</sub>-effective carburizing depth in mm, t-time in h. Example of K-values obtained in practice for various steels is given in the Table 1.

Figure 3. Relationship between the factor  $\boldsymbol{\mathsf{K}}$  and temperature [1]

Table 1. Proportional factor, K [1]

DIN 17006	Edp, mm	T, °C	Ср, %	K, mm/√h
C10	0,1 – 0,4	880	1,2	0,375
C10 C15	0,5 - 0,7	900	1,15	0,425
14NiCr14	0,8 - 1,0	820	1,15	0,475
141010114	1,1 - 3,0	940	1,15-1,0	0,525
15CrNi6	0,5 – 0,7	900	1,0-0,8	0,450
18CrNi8	0,8 – 1,0	920	1,0-0,8	0,500
	0,1 – 0,7	880	1,0	0,400
16MnCr5	0,4 - 0,7	900	1,0	0,425
20MnCr5	0,8 – 1,0	920	1,05-0,90	0,475
	1,1 – 3,0	940	1,05-0,80	0,525

## 4. EXPERIMENTAL WORK

Modelling of neural network is based on practical EM-model which is described in point 2. Equation (7) was used for calculating of proportional factor-K for different combinations of temperature-T, carburizing depth- $E_{dp}$  and C-potentials-  $C_{pot}$ . The values in Table 2 make the initial data set for training of neural network.

Code DIN 17006		Chemi (ave	cal comp rage val	oosition ues)			<b>رح</b> Carbu	ARBOMA	AG Imeters	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
•	_					Ť	Edp	Cef	Ср	ĸ
	С	Si	Mn	Cr	Ni	°C	mm	mm	%	mm/√h
						-	0.10	0.35	1 20	0.375
						880	0.20	0.35	1,20	0.375
C10						000	0.50	0.35	1.15	0.425
	0.1	0.05	0.45	0.00	0.00	900	0,55	0,35	1,15	0,425
	0,1	0,25	0,45	0,00	0,00	020	0,80	0,35	1,15	0,475
						920	0,85	0,35	1,15	0,475
						040	1,10	0,35	1,00	0,525
						340	1,50	0,35	1,00	0,525
						880	0,25	0,35	1,20	0,375
						000	0,30	0,35	1,20	0,375
						900	0,55	0,35	1,15	0,425
C15	0 15	0.25	0 45	0.00	0.00	000	0,60	0,35	1,15	0,425
0.0	0,10	0,20	0,10	0,00	0,00	920	0,90	0,35	1,15	0,475
							0,95	0,35	1,15	0,475
						940	2,00	0,35	1,00	0,525
							2,50	0,35	1,00	0,525
						880	0,35	0,35	1,20	0,375
							0,40	0,35	1,20	0,375
					3,25	900	0,60	0,35	1,15	0,425
14NiCr14	0,14	0,40	0,55	1,50			0,65	0,35	1,15	0,425
						920	0,95	0,35	1,15	0,475
							1,00	0,35	1,15	0,475
			average value         4         Mn         5       0,45         5       0,45         5       0,45         6       0,50         8       0,50         8       1,15         8       1,25			940	2,50	0,35	1,00	0,525
							3,00	0,35	1,00	0,525
			0,50	1,55	1,55	900	0,50	0,35	0,00	0,450
15NiCr6	0,15	0,28					0,00	0,35	0,00	0,500
						920	0,85	0,35	0,90	0,450
							0.65	0.35	0,00	0.450
						900	0,00	0.35	0,00	0,500
18NiCr8	0,18	0,28	0,50	1,95	1,95		0,90	0.35	1 00	0.450
						920	1 00	0.35	1 00	0,500
						000	0.10	0.35	1.00	0.400
						880	0.20	0.35	1.00	0.400
						000	0,40	0,35	1,00	0,425
16MpCrF	0.17	0.20	1 15	0.05	0.00	900	0,50	0,35	1,00	0,425
TOWINCIS	0,17	0,20	1,15	0,95	0,00	020	0,80	0,35	0,90	0,475
			$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,85	0,35	0,90	0,475			
				$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	0,525					
						340	2,00	0,35	1,05	0,525
						880	0,25	0,35	1,00	0,400
						$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	0,400			
			$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	0,50	0,35	1,00	0,425			
20MnCr5	0.20	0.28	1.25	1,15	0.00		0,65	0,35	1,00	0,425
	0,20	0,20	.,_0	5         6         7         8           I         Cr         Ni         T         Edp           °C         mm         °C         mm           5         0,00         0,00         900         0,50           5         0,00         0,00         900         0,55           920         0,80         0,20           95         0,00         0,00         900         0,55           920         0,80         0,20         0,80           940         1,100         1,50         0,60           920         0,90         0,55         0,60           920         0,90         0,55         0,60           920         0,90         0,55         0,60           920         0,90         0,55         0,60           920         0,90         0,65         920         0,90           5         1,55         1,55         900         0,65         920         0,80           920         1,95         1,95         900         0,65         0,80         0,20           91         1,95         1,95         900         0,65         0,20         0,90         <	0,35	0,90	0,475			
							1,00	0,35	0,90	0,475
						940	2,00	0,35	1,05	0,525
							3,00	0,35	1,05	0,525

### Table 2.Data set for training of neural network

For training, *feedforward* network was used with *Levenberg-Marquardt* [3] training algorithm. Input network parameters are: chemical composition, carburizing temperature and effective carburizing depth. Network output data: carburizing time and C-potential.

### 5. COMPARISON OF RESULTS OF NEURAL NETWORK AND MODEL

Two comparisons of results of neural network and model were done. The first comparison is given in Table 3, which refers to comparison for steels which were in the set for training of the network, but with different carburizing parameters. Carburizing time - t, min for EM-model was calculated using equation (1), while carburizing time for MM-model was obtained from computer simulation (Fig. 3). Correlation coefficients **R** for the different models are presented on Figure 4.

Table 3. Comparison of **EM**, **MM** and **NN** model - the steels are from the training set, but with different carburizing parameters

Code DIN 17006		Chemio (ave	cal comp rage val	osition ues)		C/ Carbu	ARBOMAA	AG meters		Compa	arison C	p,% and	t, min	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	0	1	1	12	
						т	Edn	Cof	E	М	М	М	N	N
	С	Si	Mn	Cr	Ni	°C	mm	mm	Cp %	t min	Cp %	t min	Cp %	t min
C10	0.1	0.05	0.45	0.00	0.00	900	0,6	0,35	1,15	119	1,06	160	1,15	120
C10	0,1	0,25	0,45	0,00	0,00	920	0,9	0,35	1,15	215	1,06	340	1,15	215
045	0.45	0.05	0.45	0.00	0.00	880	0,2	0,35	1,20	17	1,00	28	1,20	17
C15	0,15	0,25	0,45	0,00	0,00	900	0,7	0,35	1,15	163	1,06	185	1,15	163
4400-44	0.14	0.40	0.55	1 50	2.05	900	0,7	0,35	1,15	163	1,06	190	1,15	163
14NICF14	0,14	0,40	0,55	1,50	3,25	920	0,9	0,35	1,15	215	1,12	220	1,15	215
15NiCr6	0,15	0,28	0,50	1,55	1,55	920	0,9	0,35	0,90	194	1,12	215	0,90	194
18NiCr8	0,18	0,28	0,50	1,95	1,95	900	0,6	0,35	0,90	107	1,06	125	0,80	107
16MpCr5	0.17	0.20	1 15	0.05	0.00	920	1,0	0,35	0,90	266	1,12	245	0,90	266
TOWINCIS	0,17	0,20	1,15	0,95	0,00	940	1,7	0,35	1,05	629	1,17	480	1,05	629
20MmCr5	0.20	0.20	1.05	1 15	0.00	880	0,3	0,35	1,00	34	1,00	46	0,99	34
201011015	0,20	0,28	1,25	1,15	0,00	900	0,6	0,35	1,00	119	1,06	116	0,99	120



Figure 4. Correlation coefficients R time t between NN-EM i NN-MM

The second comparison is presented in Table 4. It is comparison of **NN-MM** models for the steels which were not in the set for training of neural network. The correlation coefficient is presented in Figure 5.

Code DIN 17006		Chemica (avera	l compo ige value	sition es)		CA Carbur	RBOMAA	<b>G</b> neters	Com	Comparison Cp,% i t, min			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	1	1	2	
						т	Edn	Cof	Ν	IM	N	N	
	С	Si	Mn	Cr	Ni	°C	mm	mm	Ср %	t min	Ср %	t min	
150+ 2	0.15	0.20	0.55	0.00	0.00	900	0,5	0,35	1,06	100	1,30	81	
1501.5	0,15	0,20	0,55	0,00	0,00	920	0,9	0,35	1,12	215	1,30	205	
17CrNiMo6	0.17	0.28	0.5	1 65	1 55	900	0,5	0,35	1,06	95	0,80	74	
	0,17	0,20	0,5	1,05	1,55	920	0,9	0,35	1,12	200	1,12	193	
Cm 15	0.15	0.25	0.45	0.00	0.00	900	0,5	0,35	1,06	100	1,15	83	
Cill 15	0,15	0,25	0,45	0,00	0,00	920	0,9	0,35	1,12	215	1,15	215	
16MpCrS5	0.165	0.275	1 15	0.05	0.00	900	0,5	0,35	1,06	95	1,00	82	
TOMITCI 35	0,105	0,275	1,15	0,95	0,00	920	0,9	0,35	1,12	200	0,90	214	
20MpCrS5	0 105	0.275	1 25	1 15	0.00	900	0,5	0,35	1,06	85	0,99	83	
2010110135	0,195	0,275	1,25	1,15	0,00	920	0,9	0,35	1,12	180	0,89	214	

Table 4. Comparison of MM and NN models - steels are not from the training set



Figure 5. Correlation coefficient R time t between NN-MM

#### 6. IMPROVING OF THE FUNCTION DESCRIBING INFLUENCE OF ALLOYING ELEMENTS, USING GENETIC ALGORITHM

As already hereinbefore mentioned, mathematical model of carburizing which contains nonoptimized equation (6) provides too high surface carbon concentration Fig. 6 a shows nonoptimized flows of carbon concentration from 22 carburizing processes (12 different steels having different carburizing temperatures and different effective dephts). As per the figures, surface carbon concentration ranges between 0.9% up to as high as 1.2%.



Fig. 6. Carbon concentration flow: a) non-optimized MM b) optimized MM

Using genetic algorithm (GA), new coefficients of the equation (6) were determined. The new, improved function is as follows:

$$\log(\frac{C^{\text{Fe-C}}}{C^{\text{Leg}}})_{a_c} = 0.496204 * \text{Si} + 0.203565 * \text{Mn} + 0.175644 * \text{Cr} - 0.07832 * \text{Ni}$$
(8)

Fig. 6 b shows optimized carbon concentration flows. As shown, surface carbon content roughly ranges from 0.6% up to 0.8%.

Parameters used in Genetic Algorithm:

- Variable representation: real values
- Selection algorithm: stochastic universal sampling
- Genetic operation: mutation
- Number of subpopulation: 5
- Number of individuals per subpopulation: 22
- Migration: migration rate: 0.25 (every 20 generation the 25% of subpopulation migrate)
- migration structure: complete net structure
- Number of generations: 2000
#### 7. CONCLUSION

Based on the comparison tables and correlation coefficients, the modelled neural network approximates both, given and new data set. This justifies the hypothesis stating that the network, besides the known interactions of carburizing parameters of the described carburizing models, can also describe the interactions which cannot be foreseen by classical mathematical algorithms. It particularly refers to small depths and high carburizing temperatures.

It is considered that, with increasing number of experimental data and their introduction in the already existing input training set, neural network will provide better and better results of carburizing parameters. The "deficiency" of this experiment is that the network was modelled for constant C-potential and a rather "small" input set of data.

After neural network had provided "more realistic" carburizing times containing not-known process interactions, they were used by genetic algorithm (GA) for optimizing of the function describing influence of alloying elements to carburizing process. Fig. 6 b shows that GA-optimization of the mathematical model provides practical condition stating that the steel surface after carburizing can contain from 0.6% up to 0.8%C, at the required effective depth ( $E_{dp}$ ) about 0.35% C, which enables obtaining of about 550 HV1 at quenching.

#### 8. LITERATURE

- [1] Wyss, PRINCIPES DE LA CÉMENTATION GAZEUSE, Härterei Technik, Lausane, 1982.
- [2] Stupnisek, Virag, NOVI MATEMATICKI MODEL PLINSKOG POUGLJICAVANJA CELIKA, VIII Zbornik radova, FSB-Zagreb, 1982.
- [3] Hagan, Demuth, Beale, NEURAL NETWORK DESIGN, PWS Publishing Company, Boston, 1995.
- [4] Banzhaf, Nordin Keller, Francine, GENETIC PROGRAMMING, Morgan Kaufman, San Francisco, 1998.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# University of West Bohemia in Pilsen



# CORRELATION OF EVALUATION OF ADHESIVE COHESIVE FAILURES OF SYSTEMS THIN FILM – SUBSTRATE FROM SURFACE AND FROM CROSS SECTION

Macháčková Kateřina, Štěpánek Ivo, Jana Palubjaková, Department of Materials Science and Metallurgy, University of West Bohemia, Univerzitní 22, Pilsen, Czech Republic

Prethodno priopćenje / Preliminary note

Abstract: The paper is devoted to evaluation of adhesive cohesive failures from surface and from cross section too. Evaluation of critical force of adhesion during scratch test is not very precise. Some failures from surface show adhesion character, but from cross section show only cohesive character. Main attention in this paper is on correlation of evaluation of adhesive and cohesive failures evaluated by different methods from surface and from cross section. X – ray fluorescent analysis is used for evaluation of thickness of thin films. The spot of x-ray is very small and this is possible to use for evaluation of changing thickness of thin films in scratches from scratch indentation measurement. Correlation between analysis of morphology of scratches from surface, change of thickness in scratches and analysis of specific failures in cross section gives more accurate evaluation of adhesive and cohesive failures.

#### Introduction

The first evaluation after each deposition process is evaluation of adhesion of thin films to the substrate. The most used method for evaluation of adhesion is indentation method evaluation. Indentation methods for evaluation adhesion are static indentation and scratch indentation. The evaluation of adhesion is based on analysis of morphology around and in indents after indentation process and determination when failures go to the substrate – critical force for adhesion [1]. Other possibility is evaluation of signal of acoustic emission and signal of coefficient of friction [2]. The analysis of morphology has problem to find the first exposure of substrate. The analysis of signal of acoustic emission has problem for brittle substrate. The evaluation of coefficient of friction is complicated, because the change of geometry of indentors influences results.

#### Scratch indentation test

Scratch indentation test give possibility for evaluation of adhesion of thin film to the substrate. The evaluation is based on study of morphology after scratch test, dependence of acoustic emission signal and coeficient of friction signal on value of normal force acted on surface. We give main attention to morphology this time. The failures around and in scratches have adhesive or/and cohesive character. It is difficult to separate which are adhesive and which are cohesive. Both characters are very important for practical application of systems thin film – substrate. The importance of failures we can analyse by cyclic indentation tests evaluating expansion of failures during repeated mechanical stress by indentation process. Mechanical stress during scratch indentation is given by friction and deformation too. Deformation of surface of substrate under thin films can influence initiation and expansion of adhesive cohesive failures. Fig. 1 and 2 show some examples of failures after scratch indentation test.



Fig. 1: Examples of failures in scratches – smaller adhesive failure and bigger adhesive cohesive failure



Fig. 2: Other example of failure in scratch – bigger adhesive cohesive failure and here is deformation around scratch

## Static indentation test

Static indentation test give possibility for evaluation adhesion and/or cohesion by study of morphology of surface after indentation and evaluating failures around and in the indents. Evaluation is difficult sometimes because of specific systems thin film – substrate. It is not clear which failures are adhesive and which are cohesive. Static indentation gives possibility for evaluation of hardening surface by thin films and resistance of surface against deformation. Here is not possible to evaluate deformation of thin film separately from surface of substrate under thin films. Some examples of failures after static indentation are in fig. 3 - 4.



Fig. 3: Some examples of deformation of surface after static indentation – the first is indentation with large deformation on surface polished and etched, the second is surface of HSS after indentation polished and etched.



Fig. 4: Some examples of deformation and failures around and in indents on surface of systems thin film - substrate with different substrate.

#### Evaluation of deformation and reduction of thin film

Static and scratch indentation implicate deformation of surface, but we do not know separate deformation of substrate surface and thin films. Deformation of substrate we know from analysis of substrate surface before deposition process, but analysis of deformation of thin films is not possible by study of morphology by light microscopy. We tried to use for evaluation of indents and scratches after indentation x-ray fluorescent method with very small collimators. We can analyse by x-ray fluerescent method after calibration chemical composition specific thin films and thickness in small area. This is possible with advantages to use for evaluation of indents and scratches. Some results are in fig. 5 - 8. Fig. 5 - 8 show that thin films is reduced by scratch indentation during increasing value of normal force. Reduction is due to friction and/or deformation of thin films too. Here is not possible to analyse main process for reduction. Fig. 9 shows measurement after static indentation and repeated static indentation in the same place. Results give that thin films is not deformated. Deformation is given only by deformation of substrate under thin films. Thin films are deformed slowly after 30 cycles of measurement.



Fig. 5: Results from measurement by x-ray fluorescent method in scratch on system thin film – substrate CSN 14 220 – used indentor with tip radius 0.2 mm.



Fig. 6: Results from measurement by x-ray fluorescent method in scratch on system thin film – substrate CSN 14 220 – used indentor with tip radius 0.5 mm.



Fig. 7: Results from measurement by x-ray fluorescent method in scratch on system thin film – substrate HSS – used indentor with tip radius 0.2 mm.



Fig. 8: Results from measurement by x-ray fluorescent method in scratch on system thin film – substrate HSS – used indentor with tip radius 0.5 mm.



Fig. 9: Results from measurement by x-ray fluorescent method in cyclic indent on system thin film – substrate CSN 14 220 – used indentor with tip radius 0.5 mm.

#### Evaluation of scratches and indents from cross sections

Evaluation of adhesive cohesive failures from surface morphology has problem with resolution between adhesive failures and only cohesive failures. Some failures seem as bigger one and finally we find out that this failure is not so important [3]. Answer if failure is adhesive or cohesive we can get from realisation of fine cross section in selected place of scratches or indents. Fig. 10 - 15 show some examples of failures from surface and from cross section too. Cross section can answer question about deformation process too. Information about initiation of failures, if it is given by deformation, lower adhesion or brittle fracture of surface under thin films, we can get from cross section too. At the first fig. 15 shows failure which is large from surface, but from cross section this failure is not important. In the second the failure in fig. 11 is

given by big deformation process of surface under thin film. Fig. 15 shows what deformation of thin film is non measurable. The main deformation is given by deformation substrate under thin film.



Fig. 10: Example of cross section in scratch – cohesive failure of substrate initiate adhesive failuring of thin film – mesured on system CrN - HSS



Fig. 11: Example of cross section in scratch – big deformation process of substrate initiate adhesive failuring of thin film – mesured on system CrN - HSS



Fig. 12: Example of cross section in scratch – big deformation process and cohesive failure of substrate initiate adhesive failuring of thin film – mesured on system CrN - HSS



Fig. 13: Example of cross section in scratch – strong cohesive failure of substrate initiate all destruction of system CrN - HSS



Fig 14: CrN - VT6 – failure adhesive of thin film around scratch, thin film in scratch not failured and not deformed



Fig. 15: Failure from surface is relatively large but from cross section not failure measured and deformation of thin film too - on system TiN - HSS



Fig. 16: Scratch indentation reduce thickness – from surface it seems as large failure of system TiN - HSS

## Conclusions

Resolution between failures of adhesive and cohesive character is very difficult in some specific systems thin film – substrate. Failures can be caused by bad adhesion, bad cohesion. Initiation can be caused by big deformation of substrate or by brittle fracture of surface of substrate under thin films. Some failures which seem from surface more important from cross section seem not so much important. Initiation of failures we can determine more easily from cross sections then from surface morfology after indentation. Similar is for evaluation of deformation process of surface of substrate and thin films. Deformation of thin films we can not evaluate from surface morphology. Some information we can get from analysis by x-ray fluorescent method in indents and scratches. Information about deformation of thin films we can get from fine cross sections in indents and scratches.

The paper is presented in the range of solution project n. FT-TA/075.

## Literature

1. I.Stepanek, Correlation between deposition parameters and method for evaluation properties and behaviour system of thin film - substrate, proceedings of conference Matrib 2000 Vela Luka – Croatia 2000

2. R.Nemec, I.Stepanek, Complex evaluation of mechanical properties of systems thin films by graph dependence measure information on value of load, proceedings of conference Matrib 2001, Croatia – Vela Luka 2001

3. I.Stepanek, Evaluation of mechanical behaviour very different kind of material and thickness of films, proceedings of conference Matrib 2002, Croatia – Vela Luka 2002

 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

#### **POZVANO PREDAVANJE**

# TRENDOVI U MJERITELJSTVU TEHNIČKIH POVRŠINA

# TRENDS IN SURFACE METROLOGY

**S. Mahović, Z. Schauperl** Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilište u Zagrebu Ivana Lučića 5, Zagreb

Pregledni članak / Subject review

#### Sažetak:

Zbog potrebe za boljim poznavanjem topografije površine, naročito s funkcionalnog aspekta, za ispitivanje hrapavosti površina sve više se koriste 3D metode u području mjeriteljstva površine. Informacije dobivene 3D mjerenjima su daleko opsežnije nego one dobivene na 2D profilima. U radu su date osnovne karakteristike 2D i 3D sustava ispitivanja hrapavosti površina te metode i uređaji s opisom svih međusobnih prednosti i mana. Očekuje se intenzivan razvoj postojećih metoda i uređaja za 3D ispitivanja topografije površine, posebno na području normizacije prikupljanja podataka, analizi i interpretaciji iz kojih se mogu dobiti dosljedni zaključci u smislu površinske geometrije i njenog funkcionalnog značaja.

Ključne riječi: hrapavost površine, 3D mjerenje

#### Abstract:

Information obtained by use of 3D surface metrology devices are more detailed and useful than those obtained on 2D profiles. Intensive improvement of existing methods and equipment for 3D topography testing is expected in near future, especially in the field of data aquisiton and data analysis. Interpretation of data is also very important in order to achieve consistency in surface characterization. Also, in this paper basic characteristics of 2D and 3D methods for surface characterizations are given, as well as description of up-to-date equipment and their properties.

Key words: surface roughness, 3D metrology

#### 1. UVOD

Dobro je poznato da hrapavost površine nema samo znatan utjecaj na mehaničke i fizičke karakteristike dijelova koji se dodiruju, nego i na optička svojstva i svojstva prevlaka nekih komponenti koje nisu u dodiru. Karakteristike hrapavosti što se tiče amplitude, prostornih značajki i svojstava površine dominiraju u funkcionalnim primjenama u područjima trenja, trošenja, podmazivanja, umora, brtvljenja, spajanja, reflektiranja, bojanja, optičkih svojstava itd. Ispitivanju i analizi hrapavosti površine zbog toga posvećuje se sve veća pažnja.

Ispitivanje hrapavosti površine danas razvija se u dva smjera: 2D sustav ispitivanja hrapavosti površina i 3D sustav ispitivanja hrapavosti površina.

2D sustav ispitivanja stanja hrapavosti površine temelji se na mjerenju dvodimenzionalnog profila na kojem se izračunavaju jednodimenzionalni parametri hrapavosti. Ocjena stanja hrapavosti u 2D sustavu je široko prihvaćena i predstavlja ekonomičan postupak koji je prihvatljiv u većini slučajeva s aspekta proizvodnje, gdje su izmjerene karakteristike date jednim ili ograničenim brojem parametara koji zadovoljavaju potrebe održavanja kvalitete površine u zahtijevanim granicama. Značajnu ulogu u načinu na koji je definirana hrapavost tehničkih površina od nacionalnih normi odigrao je razvoj metode dodirom i elektrotehničko-mehaničkim uređajem s ticalom.

U području istraživanja i razvoja pokazalo se da je procjena stanja hrapavosti 2D sustavom nedostatna. Postavljajući sve veće zahtjeve za poznavanjem ponašanja površina u funkciji posebno u području triboloških istraživanja gdje se mora uzeti u obzir međusobno djelovanje površina dovelo je do razvoja 3D metoda ispitivanja hrapavosti površina. Načelno, jedino 3-D kvantitativno mjerenje može dati kompletan opis hrapavosti površine. Informacije koje su dobivene s 3-D mjerenjem su daleko opsežnije nego 2D mjerenjem. Kroz zadnje desetljeće vrlo intenzivno se razvijaju metode i uređaji za 3D ispitivanja topografije površine.

## 2. OSNOVE ISPITIVANJA HRAPAVOSTI POVRŠINA U 2D I 3D SUSTAVU

Stvarna površina koja je nastala različitim postupcima obrade je trodimenzionalna tvorevina koja ograničava tijelo i odvaja ga od okoline. Na površini se sreće čitav niz devijacija prema njenom teoretskom modelu tj. geometrijskoj površini koje se mogu svrstati u četiri osnovne grupe: površinske greške, odstupanje oblika, valovitost, hrapavost.

Hrapavost površine rezultat je nepravilnosti na površini koje su svojstvene postupku obrade, ali koje ne uključuju valovitost, odstupanje od oblika i površinske greške. Pod hrapavošću se podrazumijeva sveukupnost nepravilnosti površine s relativno malim koracima, koji obično uključuju neregularnosti koje su rezultat primijenjenog postupka obrade ili drugih utjecaja. U pravilu, hrapavost se smatra produktom odabrane proizvodne metode nego stroja, odnosno strukture alata ili zareza (uobičajene periodičke prirode) ili na finijoj ljestvici kidanja materijala, kao rezultat ojačane oštrice alata ili nepravilnosti vrha alata. Između sve tri grupe odstupanja, odstupanja od oblika, valovitosti i hrapavosti površine, ne može se odrediti stroga granica i u praksi nije uvijek jasno kako to učiniti.

#### 2.1 Ispitivanje hrapavosti površina u 2d sustavu

Kako je prije spomenuto 2D mjerenje profila i njegova analiza još uvijek igraju značajnu ulogu u određivanju hrapavosti površina. Pozitivne karakteristike te metode su kratko vrijeme potrebno za mjerenje i niski troškovi uređaja. Prema tome, toj metodi se općenito daje prednost u industriji u odnosu na 3D mjerne metode i to će se vjerojatno i nastaviti, sve dok troškovi i vrijeme 3D mjerenja neće biti moguće reducirati na nivo usporediv s 2D mjerenjima.

Hrapavost površine u 2D sustavu obično ocjenjuje preko jednodimenzionalnih parametara na osnovu dvodimenzionalnog profila površine.

Izbor reprezentativnog dijela površine te načina izbora profila, kao i parametara hrapavosti, definiran je ISO normama. S reprezentativnog dijela površine, koja ne smije uključivati površinske greške, uzima se profil površine dobiven presijecanjem površine ravninom okomito na smjer obrade.

Na tako odabranom profilu površine u obliku stvarnog profila ( oblik profila presjeka stvarne površine s okomitom ravninom) prenijet će se u većoj ili manjoj mjeri sva prisutna odstupanja na površini.

Razlika između hrapavosti, valovitosti i karakteristika odstupanja od oblika površinske teksture se temelji na valnoj dužini površine, odnosno prostoru od vrha do vrha.

Veliki problem s ovim uobičajenim definicijama je u tome da točka gdje hrapavost prelazi u valovitost je proizvoljna i najčešće povezana s proizvodnim procesima od kojih je površina dobivena ili prema

namjeni izratka. Npr. ono što bi se smatralo kao hrapavost na automobilskoj osovini, kod satnog mehanizma bi se smatralo valovitošću ili greškom oblika.

Profil površine može biti sastavljen od niza komponenti frekvencija. Komponente visoke frekvencije (kratke valne duljine ) sačinjavaju hrapavost a komponente niske frekvencije ( duge valne duljine ) valovitost. Filtriranje je proces odbacivanja neželjenih valnih dužina površine. Filtriranje profila površine može biti električno, mehaničko, optičko ili matematičko. Pri tome se odvaja profil hrapavosti od profila valovitosti.

Točka gdje filtar odvaja duge od kratkih valnih dužina se naziva granična vrijednost filtra ili cut-off. Filtar koji odbacuje kratke valne dužine i propušta duge se naziva niskopropusni filtar. Filtar koji odbacuje duge valne dužine i propušta kratke se naziva visokopropusni filtar.

Moderni uređaji za ispitivanje hrapavosti površina u pravilu raspolažu s više tipova filtara. Prvenstveno, tu su filtri koji su definirani normama kao klasični 2RC filtar, te fazno korekcijski Gausov filtar, dvostruki Gausov filtar. Osim njih tu je i čitav niz filtara koji su u razvoju. Odbor ISO/TC231 trenutno radi na normama koje pokrivaju područje filtriranja. Pri tomu se predlažu dopune postojećim normama, razvijaju se i potpuno nove norme, te definiraju novi filtri.

ISO 4287:1998 je osnovna međunarodna norma koja se odnosi na pojam, definiciju i parametre površinske hrapavosti u trenutnoj upotrebi. U ovisnosti da li su parametri određeni na primarnom profilu (nefiltrirani profil), na profilu hrapavosti (filtrirani profil visoko propusnim filtrom) ili na profilu valovitosti (filtrirani profil niskopropusnim filtrom) označavaju se sa različitim početnim slovima:  $\mathbf{R}$  - za hrapavost,  $\mathbf{W}$  - za valovitost,  $\mathbf{P}$  - za primarni profil.

Parametri se mogu podijeliti u četiri veće grupe: amplitudni, uzdužni, hibridni, krivuljni i srodni.

U 2D sustavu današnje metode i uređaju omogućuju izračun velikog broja parametara na tri profila ( P,R,W) uz korištenje različitih filtara. U tablici 1. dat je sumarni pregled većine parametara koji su definirani normama, a koje još ne tako davno nije bilo moguće jednoznačno odrediti. Razvojem računalne tehnike i primjenom matematičkih metoda postali su dostupni i sastavni su dio softverske ponude od strane većine proizvođača mjerne opreme za ispitivanje stanja mikrogeometrije površine. Također u tablici navedeni su i parametri koji nisu dati normama, a koji su interesantni i vrlo često su dati uz ostale parametre.

NORMA	PAR				
NORMA	P-profil	R - profil	W - profil	FILTER	
ISO 4287:1998	Pp; Pv; Pz; Pc; Pt; Pa; Pq; Psk; Pkv; Psm; P∆q; Pmr(c); Pδc; Pmr	Rp; Rv; Rz; Rc; Rt; Ra; Rq; Rsk; Rkv; Rsm; R∆q; Rmr(c); Rōc; Rmr	Wp; Wv; Wz; Wc; Wt; Wa; Wq; Wsk; Wkv; Wsm; W∆q; Wmr(c); Wōc; Wmr	Gaussov ISO11562:	
ISO 13565-2: 1996		Rk; Rpk; Rvk; Mr1; Mr2		Dvostruki Gaussov ISO13565-1: 1994	
ISO 13565-2: 1996		Rke; Rpke; Rvke; Mr1e; Mr2e		Motiv ISO12085:1996	
ISO 13565-3: 1998	Ppq; Pvq; Pmg	Rpq; Rvq; Rmg		Dvostruki Gaussov ISO13565-1: 1994	
ISO12085:1996		R; Rx; AR	W; Wx; AW; Wte	Motiv ISO12085:1996	
		HSC; Pc; R3z		2RC; Gaussov ISO11562:	

Tablica 1. Pregled parametara hrapavosti

Prema Tablici 1 vidljivo je da postoji veliki broj parametara hrapavosti. Svaki od njih određuje pojedinačnu karakteristiku površinske hrapavosti. Odabir i broj parametara hrapavosti koji optimalno

određuju površinsku hrapavost ovisi o funkciji te površine i o korištenom procesu obrade. Odabir parametara hrapavosti koordiniran na relaciji između funkcije i procesa može dati značajan napredak u kvaliteti. Nova generacija instrumenata s ticalom s mogućnošću mjerenja velikog broja parametara hrapavosti omogućava analizu i optimizaciju procesa sa svrhom smanjenja proizvodnih troškova. To je moguće koristiti ukoliko konstruktori i tehnolozi dobiju teoretsko i praktično znanje o mogućnostima određivanja zahtjeva i ispitivanja površinske hrapavosti.

Upravo iz navedenog značaj i korištenje pojedinih parametara mijenjao se je tijekom godina, a što je uvjetovano razvojem metoda i uređaja prvenstveno metode dodirom u području ispitivanja tehničkih površina u proizvodnim uvjetima. Prvo su se počeli mjeriti vertikalni parametri hrapavosti od kojih je parametar Ra preuzeo dominantnu ulogu. To ima za posljedicu da konstruktori još i danas zahtjeve za stanjem hrapavosti površina definiraju najčešće samo parametrom Ra.

Uzdužni parametri hrapavosti počeli su se relativno kasno mjeriti, praktično tek uvođenjem digitalne obrade signala.

Veći pomak u definiranju zahtjeva za stanjem teksture površine u skladu s njenom funkcijom osigurao je razvoj hibridnih parametara hrapavosti te mogućnost određivanja krivulje udjela materijala, razdiobe amplituda i krivulje vjerojatnosti materijala. Iako su za krivulju udjela materijala još 1930 dali osnove znanstvenici Abbot i Firenston tek razvojem dvostrukog Gaussovog filtra, koji ima minimalna izobličenja ispitivanog profila, osiguran je uvjet za određivanje krivulja i pripadajućih parametara.

Krivulje i srodni parametri prvenstveno su namijenjeni za definiranje zahtjeva na teksturu za visoko opterećene kontaktne površine kao što su površine ležajeva, cilindara i klipova motora, kalupa i sl. U pravilu to su multiprocesno obrađene površine sa ciljanim topografijama površina usko vezanim uz njihovu funkciju.

#### 2.2 Ispitivanje hrapavosti površina u 3D sustavu

Kao i kod 2D mjerenja hrapavosti površine i kod 3D mjerenja hrapavosti potrebno je prije računanja parametara hrapavosti prvo dobivene podatke filtrirati, tj. odvojiti hrapavost od valovitosti i od oblika U odnosu na 2D sustav ispitivanja hrapavosti površina gdje su sustavi razdvajanja pojedinih odstupanja na profilu skorom u potpunosti definirani prvenstveno normiranim profilnim filtrima putem jedinstvenih ISO normi, u 3D sustavu to još nije ostvareno.

Početke ispitivanja površine u 3D sustavu treba vezati uz razvoj računalne tehnologije zbog potrebe obrade velikog broja podataka u kratkom vremenu i primjene vrlo složenih softvera. U ranim 80-ima mnogi znanstvenici u akademskim ustanovama su eksperimentirali s ispitivanjem površine u tri dimenzije. Druge skupine, i u industriji i u akademskim krugovima, uglavnom u Europi, su razvijali svoje pristupe u razvijanju ispitivanja površine u 3D sustavu.

Značajan pomak naprijed u razvijanju ispitivanje inženjerske površine je došao početkom 1990.godine kroz istraživački projekt " Razvoj metoda ispitivanje hrapavosti u tri dimenzije" financiran od strana Europske zajednice. Cilj projekta je bio dati cjeloviti pregled svih dotadašnjih razvojnih dostignuća na tom području kako bi poslužili kao osnova za razvoj međunarodne norme za ispitivanje površine u 3D sustavu. Rezultat ovog istraživanja je bio prijedlog osnovnih parametara za kvantifikaciju hrapavosti površine koji opisuju amplitudna, hibridna, prostorna i funkcionalna svojstva površine. Osim parametara, radna grupa je istraživala računalne protokole koji su uključivali načine mjerenja prikupljanja podataka i filtriranja.

Kao i kod 2D sustava za procjenu mikro-geometrijskih svojstava površine u 3D sustavu odabire se manji reprezentativni dio površine. Na tom segmentu površine mogu biti prisutna odstupanja od oblika ,valovitosti i hrapavosti. Da bi se dobila karakteristična odstupanja koja prezentiraju hrapavost površine potrebno je odvojiti odstupanja od oblika i valovitosti.

Za odvajanje oblika potrebno je procijeniti koje karakteristično odstupanje (karakteristične frekvencije) od oblika su prisutne na segmentu površine. Općenito, često postoje neke prethodne informacije što se tiče prisutnih odstupanja na površini koju treba mjeriti. Primjerice površina košuljice cilindra imat će komponentu zakrivljenosti površine. Oblik treba odstraniti putem određivanja referentnih površina koje najbolje pristaju (best fitting).

Za određivanje odstupanja od oblika, odnosno za određivanje referentnih površina koje predstavljaju oblik postoji čitav niz metoda koje se mogu podijeliti zavisno da li se radi o nazivno ravnoj površini ili zakrivljenoj površini.

Ukoliko se radi o nominalno ravnoj površini za odvajanje oblika najčešće se koriste slijedeće referentne ravnine:

- aritmetička srednja ravnina
- električka srednja ravnina
- envelope ravnina
- ravnina najmanjih kvadrata
- "minimum zone" ravnina

Postoje mnoge druge pogodne ravnine kao što su one postavljene pomoću spline-a, tenzorskih produkata i metodom konačnih elemenata, koje se mogu koristiti za referentne ravnine kod 3D ispitivanja površine.

U odabiru pogodnih referentnih ravnina koji su prethodno navedene najbolje je prihvaćena metoda najmanjih kvadrata. Razlog treba tražiti u tome što su algoritmi za ostale navedene ravnine puno kompleksniji od algoritma metode najmanjih kvadrata (za ravninu). Na slici 1. prikazana je površina na kojoj je provedeno odvajanja odstupanja od oblika pomoću referentne ravnine metodom najmanjih kvadrata



Slika1. Odvajanje odstupanja od oblika pomoću referentne ravnine metodom najmanjih kvadrata

Zakrivljene površine se vrlo često susreću u inženjerskoj praksi kao na primjer provrti, ležajevi, optičke površine, zubi zupčanika i drugo. Da bi se moglo provesti mjerenje hrapavosti u 3D sustavu prisutna zakrivljenja moguće je odvojiti uz pomoć referentnih površina dobivenih na više načina:

- metodom najmanjih kvadrata za cilindrične i sferne površine
- polinomnim površinama sa polinomom nižeg reda
- digitalnim filtriranjem

No, da bi se dobila referentna površina koja je potrebna za daljnju obradu, za određivanje parametara hrapavosti i valovitosti u 3D sustavu, potrebno je provesti filtriranje s ciljem odvajanja valovitosti. Pri tome značajnu ulogu imaju digitalni filtri. Digitalni filtri omogućavaju odvajanje kako valovitosti, tako i oblika.

Mogu se podijeliti na dvije osnovne skupine:

- digitalni filtri koji se temelje na spektralnoj analizi
- digitalni filtri koji se ne temelje na spektralnoj analizi

Najrasprostranjeniji tipovi filtara koji se temelje na spektralnoj analizi su zonalni filtar, Gaussovi filteri i Butterworth filteri. Idealni zonalni filter ima 100%-tni pad za graničnu vrijednost (cut-off) frekvencija, koji se ne može ostvariti u potpunosti, već može biti samo aproksimiran u praksi. Gaussovi i Butterworth filtri imaju postupni pad prijenosnog područja a nominalna granična vrijednost cut-off-a odabrana je na točki 50% smanjenja.

U 2D sustavu obnovljivost rezultata mjerenja parametara hrapavosti na filtriranom profilu R je riješeno djelomično kroz sustav normi gdje su date osnovne karakteristike preporučenih filtara. U 3D sustavu filtriranje je bilo, i još uvijek je, kontroverzna tema

mjerenja topografije površine. Zahtjevi za filtriranjem te utjecaj primjene filtriranja na parametre površine i druge načine ocjenjivanja nisu bili prepoznati u potpunosti do pred nekoliko godina. Na slici 2. prikazana je snimljena površina koja uključuje odstupanja valovitosti i hrapavosti, površina koja prezentira valovitost dobivena rasterskim 3D digitalnim filtrom (razvijen u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina FSB-a), te površina koja prezentira hrapavost (dobivena oduzimanjem valovitosti od snimljene površine).



Slika 2. Snimljena površina; površina valovitosti; površina hrapavosti

Da bi se izbjegla situacija velikog broja parametara hrapavosti, u navedenom projektu financiranom od EU, preporučen je osnovni niz parametara hrapavosti u 3D sustavu kojima se dovoljno dobro može procijeniti stanje hrapavosti površine. Podijeljeni su u četiri osnovne grupe: amplitudni, prostorni, hibridni i funkcionalni parametri ( tablica 2.)

Tablica 2. Parametri hrapavosti – 3D sustav

GRUPA	OZNAKA	NAZIV			
	Sa	Srednje aritmetičko odstupanje površine			
	Sq	Srednje kvadratno odstupanje površine			
AMPLITUDNI	Sz	Najveća visina površine			
PARAMETRI	Ssk	Koeficijent asimetrije površine			
	Sku	Koeficijent oštrine površine			
	Sds	Udio vrhova površine			
	Str	Odnos teksture na površini			
PARAMETRI	Sal	Najveći pad autokorelacijske dužine			
	Std	Usmjerenost površinske teksture			
HIBRIDNI PARAMETRI	S∆q	Srednji kvadratni nagib površine			
	Ssc	Srednja aritmetička zaobljenost brjegova			
	Sdr	Porast površine dodira			
FUNKCIONALNI PARAMETRI	Sbi	Indeks nosivosti površine			
	Sci	Indeks zadržavanja maziva u središnjem području			
	Svi	Indeks zadržavanja maziva u dolovima			
	Sm	Volumen materijala			
	Sc	Volumen jezgre dolova			
	Sv	Volumen međuprostora dolova			

Amplitudni parametri opisuju varijacije po visini površine i temeljeni su na amplitudnim parametrima definiranim u 2D sustavu. Prostorni parametri opisuju varijacije uzduž površine s mogućnosti određivanja udjela vrhova u odnosu na površinu, dominantni smjer i kompaktnost teksture (usmjerenosti tragova obrade). Hibridni parametri opisuju varijacije iz kombinacije uzdužnih i amplitudnih karakteristika površine. Parametri imaju posebnu važnost u određivanju kontaktnih svojstava, brtvljenja, trošenja kao i svojstava optičke refleksije površine. Funkcionalnim parametrima pokušavaju se procijeniti funkcionalne značajke površine podjelom površine na tri područja: područja vrhova, jezgre i dolova. Interesantni su za područje određivanja triboloških svojstava trošenja i podmazivanja.

#### 3. UREĐAJI I MJERNE METODE ZA ISPITIVANJE HRAPAVOSTI POVRŠINA

Da bi se moglo provesti ispitivanja stanja hrapavosti površine te mjerenje parametara hrapavosti na raspolaganju je čitav niz metoda i uređaja. U pravilu sve metode koje se koriste za ispitivanje hrapavosti u 2D sustavu u većoj ili manjoj mjeri upotrebljavaju se i u 3D sustavu. Slika 3. daje shematski prikaz metoda i uređaja koji se primjenjuju u ispitivanju topografije površine.



Slika 3. Uređaji za mjerenje topografije površine

Svaka metoda ima svoje prednosti i nedostatke kod određenih primjena. Osim toga, korisnici postavljaju različite zahtjeve za specifične primjene i imaju svoja vlastita raspoloživa sredstva za nabavku uređaja. Međutim, moguće je utvrditi koji je najprikladniji uređaj za određenu primjenu. U cilju pružanja objektivnih smjernica, u nastavku su sažete neke važne karakteristike, zajedno s komentarima koji se odnose na različite tipove uređaja u tablici 3.

	SUSTAVI S TICALOM	OPTIČKI SUSTAVI	SKENING MIKROSKOP	
Vertikalna rezolucija	visoka	visoka	vrlo visoka	
Vertikalni raspon	velik	malen	jako malen	
Horizontalna rezolucija	srednja	visoka	vrlo visoka	
Horizontalni raspon	velik	srednji	jako malen	
Način mjerenja	kontaktno	beskontaktno	beskontaktno	
Vrijeme za pripremu uređaja i uzorka	kratko	dosta dugo	dugo	
Vrijeme mjerenja	dugo	kratko	kratko	
Cijena uređaja	srednja	srednja	visoka	
Utjecaj nagiba površine	ne	da	da	
Osjetljivost na utjecaj okoline	nije jako osjetljiv	osjetljiv	jako osjetljiv	
Utjecaj reflektivnosti površina	ne	da	ne	
Ovisnost o vodljivosti površina	ne	da	da	
Mogućnost oštećenja površine	lagano	ne	ne	

Tablica 3. Značajke metoda za ispitivanje hrapavosti površina u 3D sustavu

Mjerni raspon i rezolucija kao iz njih izveden odnos raspona i rezolucije važna su svojstva uređaja za ispitivanje hrapavosti. Prva dva svojstva određuju sposobnost mjerenja vrlo malih objekata, te se primjenjuju u biologiji, optici i strojarstvu. Treća karakteristika označava sposobnost provođenja integriranih mjerenja, odnosno mjerenja više od jedne značajke površine istovremeno, npr. hrapavost površine i oblik. Što je odnos raspon/rezolucija veći, veća je i mogućnost uključivanja dodatnih geometrijskih svojstava unutar jednog mjerenja.

Da se usporede obilježja različitih tipova uređaja, na slici 3. dan je grafički prikaz odnosa amplituda i valnih duljina za neke uređaje. Na slici dvije osi predstavljaju rezoluciju i raspon uređaja u vertikalnom i horizontalnom smjeru. Svako područje na slici 3 prikazuje radno područje jednog uređaja.

Uređaji s ticalom imaju veliki raspon u vertikalnom smjeru, iako mogu imati rezoluciju do ispod nanometra, najprikladniji su za mjerenje tehničkih površina na razini mikrometra. Veličina odnosa raspona i rezolucije u horizontalnom smjeru omogućava uređaju s ticalom integrirani pristup prikupljanju informacija za hrapavost, valovitost, oblik i druga topografska svojstva, do kojih dolazi prilikom proizvodnog procesa. Uređaj s ticalom najprikladniji je za mjerenje tehničkih površina. To je najšire primjenjivan uređaj u proizvodnji, te kod istraživanja trenja, trošenja i podmazivanja. Točan je, robustan te može biti prenosiv. Stoga se često koristi u istraživanjima i industriji. Osim toga, ta metoda je djelomično normirana.



Slika 3. Grafički prikaz odnosa amplituda-valna duljina, za 3D sustav

Uređaji na principu fokusa imaju neznatno manju rezoluciju od uređaja s ticalom, i to i u vertikalnom i u horizontalnom smjeru. Mjerni raspon u vertikalnom smjeru nije vezan uz valnu dužinu upadne svjetlosti, što je još uvijek ograničavajući faktor kod drugih optičkih uređaja. Svojstvo velikog vertikalnog i horizontalnog raspona uređaja na principu fokusa čini ih pogodnima za mjerenje površina sličnih onima koje se mjere uređajem s ticalom. Metoda na principu fokusa osjetljiva je na nagib površine, refleksiju uzorka, te mikrogeometriju i nečistoće na uzorku. Uređaji koji se temelje na metodi detekcije fokusa mogu imati veliki mjerni raspon i visoku rezoluciju, te su stoga pogodni za inženjerske primjene. Uređaji na principu fokusa imaju svojstva slična konvencionalnim uređajima s ticalom, te se zato mogu koristiti u mnogim slučajevima gdje se koristi uređaj s ticalom. Nadalje, zbog prednosti beskontaktnog mjerenja posebno je koristan kada uređaj s ticalom može prouzročiti oštećenja na površini uzorka i/ili samog ticala. Npr. najprikladniji je za mjerenje mekanih materijala (meki metali, guma, ugljen, papir, magnetna traka, ...), površina s mekim prevlakama, jako tvrdih materijala (tvrdi metali, keramika), elastično deformabilnih izradaka (folije, filmovi) i finih struktura koje konvencionalni uređaj s ticalom ne može odgovarajuće prikazati.

Interferometar ima najvišu rezoluciju (ispod nanometra) u vertikalnom smjeru, što nije slučaj s rezolucijom u horizontalnom smjeru. Rezolucija u horizontalnom smjeru je čak i niža od one uređaja s ticalom. Nedostatak interferometrijskih metoda je da je vertikalni mjerni raspon jako mali, što ograničava primjenu takvih uređaja. Uniformnost optičke konstante površine uzorka je također jako važna. To ga čini prikladnim uglavnom za mjerenje finih površina, kao što su optički i elektronički elementi. Najprikladniji je za primjenu u preciznom inženjerstvu, posebice u optici, gdje uređaj s ticalom i uređaj na principu fokusa nisu prikladni.

STM/AFM mjerni sustavi imaju najvišu rezoluciju u oba smjera, ali imaju ograničenja zbog malog mjernog raspona u vertikalnom i horizontalnom smjeru. Taj faktor ukazuje na to da su ti uređaji većinom prikladni za mjerenje materijala i bioloških površina na razini atoma ili u nanometarskom mjerilu. Karakterizira ih visoka brzina mjerenja i izuzetno su prikladni za 3D mjerenje. Iako treba imati više od nekoliko desetaka tisuća točki da se oblikuje jedna topografska slika, to ostvare unutar nekoliko sekundi, zbog njihove dobre karakteristike frekvencijskog odziva. Primjena STM/AFM uređaja razvila se daleko iznad prvotnih očekivanja. Činjenica da imaju višu rezoluciju od ostalih uređaja nije njihova jedina prednost. Oni mogu raditi i pod tlakom i u tekućini. Ti uređaji se ne koriste samo za promatranje atoma i finih detalja molekula, već se mogu koristiti i kao alat za modifikaciju strukture reda veličine nanometra. U usporedbi s ostalim 3D uređajima, STM/AFM uređaji bolji su za subnanometarska mjerenja te su široko prihvaćeni u znanosti. U biologiji su koristan alat za vizualizaciju DNA molekula i virusa. U kemiji STM/AFM omogućavaju istraživanje struktura oblikovanih apsorpcijom ili kemijskim površinskim reakcijama. Kod ispitivanja materijala pomoću tih uređaja mogu se promatrati kristalne strukture, te rast i oblikovanje kristala. Osim navedenih, postoji još mnogo primjena STM/AFM-a koje se još uvijek istražuju.

Karakteristika rezolucije kvantitativnog SEM-a inverzna je onoj od interferometra. Njegova najveća horizontalna rezolucija je nekoliko nanometara, što nije slučaj s vertikalnom rezolucijom. Vertikalni raspon je također mali. Zato se SEM prvenstveno koristi za dobivanje topografske slike ili elementnih kontrasta, a ne za dobivanje kvantitativnih 2D i 3D informacija i pogodniji je za vizualizaciju a ne za kvantifikaciju hrapavosti površine.

Primjenom suvremenih elektroničkih sklopova u konstrukciji SEM danas dostupni mikroskopi su značajno manjih dimenzija i više mogućnosti. Time se otvaraju mogućnosti primjene i ovih uređaja u kvantitativnima analizama parametara hrapavosti i time postaju snažan mjeriteljski alat.

Pri tome se koristi poznati postupak dobivanja stereo slike prikazan na slici 4.



Slika 4. Dobivanje kvantitativne trodimenzionalne SEM slike površine.

Kao što je vidljivo na slici 4 prva faza kod dobivanja trodimenzionalne SEM slike je centrično okretanje uzorka odnosno elektronskog snopa (kod novijih tipova mikroskopa) kako bi se dobile dvije slike iste površine ali pod različitim kutovima. Preklapanjem tih slika po istim točkama i istim pixelima dobiva se vjeran trodimenzijski prikaz površine. Na takvim slikama, osim vizualizacije površina u mikro i nano području, moguće je obaviti sva kvantitativna mjerenja površinskih i volumenskih parametara na tom području.

Danas se na tržištu nalazi nekoliko računalnih programa koji se mogu instalirati na SEM uređaj i jednostavno u relativno kratkom vremenu pripremiti mjerenja. Trenutno najpoznatiji program je MeX tvrtke Alicona koji omogućuje i umjeravanje opreme prema PTB standardima.

Nadogradnjom skening elektronskih mikroskopa s ovakvim dodacima omogućuju primjenu te opreme u fraktografskim analizama, proizvodnji čelika, forenzici, te biomedicinskom području.

## 4. ZAKLJUČAK

Može se zaključiti da 2D sustav mjerenja profila i njegova analiza još uvijek igra značajnu ulogu u određivanju hrapavosti površina. Pozitivne karakteristike te metode su kratko vrijeme potrebno za mjerenje i niski troškovi uređaja. Osim toga danas su u svijetu uspostavljeni jedinstvene norme za 2D sustav u pogledu definicije hrapavosti tehničkih površina i mjernih parametara, te načina ispitivanja koji su potpuno prilagođeni metodi dodirom i elektroničko-mehaničkim uređajima s ticalom. Definirajući jedinstvene norme uspostavljen je jedan od bitnih preduvjeta za ostvarivanje mjernog jedinstva na tom području. Iako se 2D sustav koristi u industriji već 50 godina tek posljednjih 15 godina otvorene su mogućnosti mjerenja velikog broja parametara (digitalna obrada signala) što ima za posljedicu vrlo često nesnalaženje inženjera u korištenju svih mogućnosti navedenog sustava.

Posljednje desetljeće sve više se na području istraživanja i razvoja koriste metode mjerenja topografije površine u 3D sustavu i to ne samo u institutima i sveučilištima (korisnicima u znanosti) nego i u širokom spektru industrije u području proizvodnje elektroničkih komponenata, proizvođača instrumenata, automobila, čelika, alata i drugo. Osnovne prednosti metode ispitivanja hrapavosti u 3D sustavu je: dobivanje potpunije informacije o topografiji površine i mogućnost precizne procijene funkcionalnih svojstava površine. Također ne smije se zanemariti mogućnost vizualnog predočenja površine iz koje se mogu procijeniti i predvidjeti funkcionalna ponašanja površine.

Problemi su prisutni u području ograničenja korištenja pojedinih metoda s obzirom na točnost, utjecaj okoline zbog čega se uglavnom mogu koristiti u laboratorijskim uvjetima. U pravilu uređaji i mjerni postupci zahtijevaju dobru obučenost operatera. Često uzorci za mjerenje moraju biti pripremljeni na određeni način. Postupci mjerenja traju u pravilu duže i cijene uređaja su više u usporedbi s uređajima koji se koriste u 2D sustavu. Iako su razvijeni značajni 3D mjerni sustavi nedostaju ujednačene i sveobuhvatne norme za prikupljanje podataka, analizu i interpretaciju u smislu površinske geometrije i funkcionalnog značaja.

Usprkos tome očekuje se sve veća primjena 3D metoda mjerenja ne samo na područjima gdje mogu dati svrsishodne rezultate poput biologije i kemije, već i na područjima na kojima se koriste tradicionalne 2D metode, kao u optici , elektronici i strojarstvu. Razlog tome su sve veći zahtjevi za preciznu interpretaciju topografije površina da bi se mogla odrediti funkcionalna svojstva površina kako bi se maksimirala njihova učinkovitost u bilo kojoj inženjerskoj primjeni.

#### **5. LITERATURA**

- [1] D.Indof, S. Mahović, 2D and 3D Approach to Measuring Roughness Parameters, Proceedings of the XVI IMEKO World Congress, Wien, Austria, 2000, (VIII-121-127.
- [2] S. Mahović, Traceability for Roughness Parameters Measured with Stylus Instruments, New Measurements-Challenges and Vision, XIV IMEKO World Congress, Tampere, Finland, 1-6 June, 1997, pp. 257-260
- [3] K.J.Stout, P.J.Sulivan, W.P.Dong, E.Mainsah, N.Lou, H.Zahouani, Development of Methods for the Characterisation of Roughness in Three Dimension, EUR 15178 EN Report,1993.
- [4] K.J.Stout, W.P.Dong, E.Mainsah, L.Blunt, N.Lou, P.J.Sulivan, Three Dimensional Surface Topography; Measurement, Interpretation and Aplication, Penton Press, 1994.
- [5] D.J.Whitehouse, The Handbook of Surface and Nanometrology, Institute of Physisc Publishing, Bristol-Philadelphia, UK, 2003.

- [6] J.Raja, B.Muralikrishnan, S. Fu, Recent advances in separation of roughness, waviness and form, Precisin Engineering, Volume 26, Issue 2, April 2002, pages 222-235.
- [7] H.Schwenke, U. Neuschaefer-Rube, T. Pfeifer. H Kunzmann, Optical Methods for Dimensional Metrology in Production Engineering, Annals of the CIRP, 51/2:685-699.
- [8] R.J. Hocker, N. Chakraborty, C.Brown, Optical Metrology of Surfaces, Annals of the CIRP, 54/2:705-719.
- [9] L. De Chiire, H Kunzmann, G.N. Peggs, D.A. Lucca, Surfaces in Precision Engineering, Microengineering and Nanotechnology, Annals of the CIRP, 52/2:561-578.

# THE INFLUENCE OF ELECTROPHOTOGRAPHIC DIODE LASER ON DURABILITY OF ORGANIC PHOTOCONDUCTORS

# UTJECAJ ELEKTROFOTOGRAFSKOG DIODNOG LASERA NA TRAJNOST ORGANSKIH FOTOKONDUKTORA

## I.Majnarić, K. Golubović, D. Donevski

Faculty of Graphic Arts, Department of Printing, Getaldićeva 2, 10 000 Zagreb, Croatia

## Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Abstract:** Electrophotography is one of the most complex printing techniques. Elektrophotographic machines apply 5 basic phases in their work and they are synchronized repeated. They are corona charging, photoconductor exposition, photoconductor developing, ink transfer and photoconductor cleaning. The basis of the whole process is the organic semiconductor (photoreceptor), on which the virtual printing form for each impression is formed by exposition. Organic semiconductor looses its electric conductivity by numerous expositions which result in weaker adherence of toner to photoconductor. Except the mechanical wearing this is the main cause of quality loss of the final impression. This work gives the answer on how extremely great number of IR laser expositions influence the photoreceptor, and how such oscillations appear on a print. The photoconductor analysis lasted for 7 weeks, in which 131806 imaging (prints) were made. For determining the reproduction quality the densitometric measuring method has been applied (based on reflection from the printed substrate) as well as the spectrophotometric measuring methods (based on defining the impression inking).

**Key words:** electrophotographic printing, fotoconductor durability, spectrophotometry

Sažetak: Elektrofotografija je jedna od najsloženijih tiskarskih tehnika. Elektrofotografski strojevi pri svom radu primjenjuju 5 osnovnih faza koje se sinkronizirano ponavljaju. To su: korona nabijanje, fotokonduktorsko osvjetljavanje, fotokonduktorsko razvijanje, transfer bojila i čišćenje fotokonduktora.Osnova cijelog procesa je organski poluvodič (fotoreceptor) na kojemu se za svaki otisak osvjetljavanjem formira virtualna tiskovna forma. Organski poluvodički sloj gubi mnogobrojnim osvjetljavanjem svoju električnu provodljivost, što će dugoročno rezultirati slabijim prihvaćanjem tonera za fotokonduktor. Uz mehaničko trošenje to je i glavni uzrok gubitka kvalitete konačnog otiska. U ovom radu dan je odgovor na to kako ekstremno velik broj IR laserskih osvjetljavanja utječe na fotoreceptor, te kakve oscilacije nastaju na otisku. Analiza fotokonduktora trajala je 7 tjedana, pri čemu je izvršeno 131806 Za određivanje kvalitete reprodukcije primijenjene oslikavania (otiskivanja). SU denzitometriske metode mjerenja (bazirane na reflektanciji s otisnute podloge) i spektrofotometrijske metode mjerenja (bazirane na definiranju obojenja otiska).

Ključne riječi: elektrofotografski tisak, trajnost fotokonduktora, spektrofotometrija

# 1. Introduction

The basic principle of electrophotographic printing is based on semiconductor photoconductors. In electrophotographic printing, it is necessary to form the virtual printing form on photoconductor, which will be renewedly formed with each rotation cycle. In this way the printing of commercially unprofitable small runs as well as personalizing printing is possible (1).

For creating the virtual printing form, it is necessary to expose the photoconductor to the activity of two devices. They are scorotrone (the device for permanent charging the photoconductor surface) and the laser head (the device which selectively illuminates the photoconductor surface). During the activity of the laser source, the photoconductor will change the previously formed electric potential, forming the strong electrostatic field which will selectively accept the colour toner particles. Depending on the principle of photoconductor surface charging, the following expositions can be distinguished: the negative exposition (CAD = Charged Area Development) and the positive one (DAD = Discharged Area Development). This work analyses DAD electrophotographic principle of illumination which is based on OPC (Organic Photo Conductor) photoconductor and IR illumination (created by means of diode laser source  $\lambda$ =830 nm).(2)

# 2. Theoretical part

## **2.1. OPC Photoconductors**

The composition of OPC (Organic PhotoConductor) photoconductor is very complicated and consists of 5 very thin layers. They are the basic aluminium drum, permanently positively charged basic electrode, the layer with the formed charge, the layer for the charge transport and the negative charged surface (figure 1). For generating the virtual printing form the layer with the formed charge and the thickness of 2  $\mu$ m which can be composed of H<sub>2</sub>Pc, TiOPc and Azo-Pigment (3) has an important role.



Figure 1. OPC photoconductor and its principle of positive illumination

In the starting phase of DAD electrophotographic printing, the surface of OPC photoconductor is exposed to a very strong negative charge of corona. During the charging process the corona will constantly emit the negative charge carriers, which will finish at the

surface of photoconductor. For the formation of the constant surface negative charge, much credit goes to the scorotrone net, which is directly linked with the negative charging source. The formation of negative ion emission is regulated by the direct charge. The scorotrone activity in the central layer of photoconductor creates the strong electrostatic field in which the electrons move freely within their own molecules (figure 1a). In this way the future non printing areas are formed.

In the second phase of electrophotographic process, photoconductor is selectively illuminated with the laser IR light ( $\lambda$ =830 nm). In the moment of selective illumination of photoconductor drum (printing elements), the electrons move from the negatively charged surface in the direction of highly polarized molecule of the central semiconductor layer, which starts the reduction of the negative surface charge of photoconductor. The molecule which accepted the free electron becomes an ion (the molecule nearest the surface) in which the shift of electrostatic field appears. The electrostatic field moves down into the lower layer and exists now between the negatively charged molecule and the positively charged basic electrode (figure 1b). Electrons in the ion influence the strong electrostatic field, causing the migration of electrons to the lower semiconductor molecule. By obtaining the electrons, such molecules becomes the ion in which the surface negative charge further decreases (neutralizes) (figure 1c).

The migration of the negative charge repeats from the higher to the lower molecules, i.e. up to the last molecule which limits with the layer for charge formation. In this moment the free electron in ion is attracted by the positive basic electrode which neutralizes ions and the positive basis (figure 1d). Such illumination process is instantaneous. The movement of electrons from the photoconductor surface in the direction of the basis lasts during the illumination of the photoconductor surface. The emission of electrons stops after the stopping of illumination. At longer light exposition the total surface charge of photoconductor will be decreased, i.e. very low negative charge will be formed on the surface of the photoconductor (4).

The final illumination result is the virtual printing form which has the non printing areas (the surface more negative potential -600V) and the printing elements (the exposed positive potential -100 V). The obtained potential difference of -500 V will enable the selective adherence of the negatively charged ink, i.e. the inking of more positive printing elements. Continuous laser illumination of the photoconductor surface will influence the crystalline structure of the semiconductor layer which results in the fall of the potential difference among the non printing areas and the printing elements. Smaller potential difference will result in weaker adherence of the negative toner, i.e. with the decrease of the reproduction quality.

# **2.2. Evaluation of the printing quality**

The quality of the printing technique is based on the alignment of the obtained prints, i.e. the smaller oscillations of the ink layer on paper are, the greater the printing quality is. Direct measurement of the ink coating on paper is very complicated, so the layer of the printing ink on paper is indirectly controlled by the densitometric and spectrophotometric devices.

Densitometric devices base their work on measuring reflectance ( $\beta$ ) from the white substrate ( $L_{ew}$ ) and the printed surface ( $L_{ep}$ ), through the standardized filters. The colour density (D) is the logarithmic value of the ratio of the printed layer with the ink and the reflected white light from the printing substrate (5).

$$D = \log \frac{1}{\beta} \qquad \beta = \frac{L_{ep}}{L_{ew}} \qquad \qquad D = Ink \text{ density value} \\ \beta = Reflactance factor \\ L_{ep} = Light reflectance of the printing ink \\ L_{ew} = Light reflectance of the reference white}$$

Three stimulus values XYZ which correspond to the human colour perception of ink (defined by hue, saturation and brightness) are given by the spectrophotometers as the output value. Three stimulus values are possible to be presented graphically in different colour spaces, the most often used of which is CIE Lab. Each colour is described by three value (L\*a\*b\*) in which L\* defines the tone brightness, while a\* and b\* present the chromatic value. For comparison of two different colours the formula for calculation the colour difference  $\Delta E$  is used. The last variant dates from the year 2000 (CIE LAB  $\Delta E_{2000}$ ). (6)

$$\begin{split} \Delta L^* &= L^*_{act} - L^*_{ref} \\ \Delta a^* &= a^*_{act} - a^*_{ref} \\ \Delta b^* &= b^*_{act} - b^*_{ref} \\ \Delta E^*_{ab} &= \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \end{split}$$

$$I. \quad \Delta E \text{ between 0 i 1} = \text{deviation cannot be perceived} \\ II. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} = \text{very small deviation} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} \\ III. \quad \Delta E \text{ between 1 i 2} \\ III. \quad \Delta E \text{ b$$

#### **3.** Experimental part

For controlling the problems of the electrophotographic photoconductor wearing, the electrophotographic printing machine HP Indigo TurboStream was used. Its basic characteristics are presented in table 1. For investigation the photoconductor state the printing form was created which contained the classical printing element for reproduction quality control (step-like CMYK wedges and standard achromatic and chromatic illustrations). The photoconductor wearing happened from 17<sup>th</sup> October to 19<sup>th</sup> December in 2005, during which time 131806 illuminations were made (figure 2).Immediately before each experimental printing the calibration of the machine was performed, which was successfully done.

The state of the photoconductor during the investigation is presented by indirect method, i.e. by the print quality analysis. For determination of the photoconductor state the fine art paper was used (Simbol 150 g/m<sup>2</sup>). By the Densitometric analysis, the curves (D/SV) were constructed, i.e. the colour differences  $\Delta E$  CIE Lab. were calculated by the spectrophotometric analysis



Figure 2. Presentation of the investigation with the terms of the photoconductor investigations

Table 1. Characteristics of HP Indigo TurboStream-a

Image size	max. 308 x 437 mm
Paper size	max. 320 x 464 mm
Process speed	60 cm per second
Throughput	8000 single-colour A4 size per hour
	2000 four-colour A4 size per hour
Resolution	812 dpi
Data rate	600 Mbit/sec
Input formats	Adobe PostScript, PDF
Automatic duplex printing	
Processor	Pentium III
CPU RAM	384 MB
Phisical image memory	128 MB
Image memory disk	36 GB
Network	100 Base-T
RIP	Adobe PostScript 3
Peripherals	15" monitor
	CD-ROM
	Floppy drive
	JAZ drive
Options	Automatic duplex
	Electronic collation
	Yours Truly Personalisation
	High Definition Imaging (HDI)

# 4. Investigation results and discussion

Voltage oscillations on photoconductor can be indirectly controlled by observing the quality of the produced prints. Densitometric method (Reflectance measurements of the printed inks on the printing substrate) is very often in graphic industry. In figure 3 the graphs of colour density dependence (D) on screen value are presented for four process inks (CMYK).



Figure 3. Relationship of the color density of the screen elements on the number of illuminations of the photoconductor fro CMYK colours

In reproduction of cyan, it is visible that all the curves up to 72 495 illuminations are completely aligned: which follows by the increase of the colour density in darker tone values (from 60% SV to 100% SV).

In the reproduction pf magenta, during the prolonged illumination, there is no greater deviation in colour density observed. However, it was noticed that during the starting experimental investigations the decrease of colour density appears, which is increased after the 72495 illuminations. These changes are most visible in the area of 50 to 100% SV.

Yellow colour shows the constant oscillation in colour density in darker tones during the greater number of illuminations. The same as in magenta, the starting colour decrease in darker tones was observed (50% - 100% SV), but after four weeks of printing (72 495) the increase of the colour density appears in these areas.

The dependence of the colour density of black prints on the number of illuminations is very similar to previopusly mentioned inks. The only difference is in the starting curve (350 illuminations) which is printed with greater ink layer which results in greater colour density  $(D_{max}=2,05)$ .

Such changes in colour density (decrease and increase) are the result of the previous calibration processes during which the voltage correction of the printing elements and the non printing areas on the photoconductor surface appear. For the achieving of the start potential difference (of -500V) the intensity of laser emission (laser strength) will have to be increased. After 72495 illuminations the laser strength is set to maximum, and the ink coating is regulated in further calibration process by voltage variations of the developing drum. This has a consequence greater toner flow, i.e. greater colour density of darker tones.

Spectrophotometric analysis gives more precise results on differences in colour tones and in this way it is more suitable for the control of the photoconductor state. Colour difference  $\Delta E_{00}$  between the standard offset print and the experimental CMYK prints in the areas of 10%, 50% i 90% SV are presented in figure 4.

In cyan prints the brighter screen areas (10% SV) constantly increase with the increase of the illumination number. The colour difference ( $\Delta E_{131860}$ -  $\Delta E_{350}$ ) appears from 1,24. During the illuminations, the middle and the dark areas (50% and 90% SV) behave identically. The only difference in cyan is visible in the curves of 90% screen which are nearer the prints of the standard offset. During 72495 illuminations in these areas the greatest change in colour appears (50% SV  $\Delta E_{72495}$ -  $\Delta E_{350}$ =0,65 i.e. 90% SV  $\Delta E_{72495}$ -  $\Delta E_{350}$  = 0,92). After the 72495 illumination the fall of  $\Delta E$  appears up to 98 644 illuminations (for 90% SV,  $\Delta E_{min}$ =1,37), that is 131806 illuminations (for 50% SV,  $\Delta E_{min}$ =2,96).

During the first 72 495 illuminations, on the brighter screen areas of the magenta prints (10% SV) smaller colour  $\Delta E_{350}$ -  $\Delta E_{72495}$  of 1,13 will be noticed. With further illuminations the increase in  $\Delta E$  difference will appear which is the highest at 114 682 prints ( $\Delta E_{114684}$ - $\Delta E_{72495}$ =1,61). With longer photoconductor illumination 50% magenta screen will constantly decrease , and the total colour deviation ( $\Delta E_{350}$ -  $\Delta E_{131806}$ ) will be 1,53. Coloring in the area 90% SV increases up to 72 495 illuminations ( $\Delta E_{72495}$ -  $\Delta E_{350}$ =1,29) in which the prints become brighter. After that the fall in colour difference follows, the toner adherence on photoconductor becomes weaker, which is compensated by the developing drum. This results in the coating increase which is at 131 806 print the most similar to the print obtained by the standard offset technique ( $\Delta E_{min}$ =3,95).



Figure 4. Colour difference  $\Delta E_{00}$  caused by different number of photoconductor illumination

In the reproduction of 10% and 90% yellow, the differences in curves are not visible. Smaller difference is visible in 90% curve which is visually nearer to the ideal print of the standard offset. During 72495 illuminations, both screen yellow areas become brighter, i.e. the colour difference  $\Delta E_{00}$  increases (10%SV  $\Delta E_{72495}$ -  $\Delta E_{350}$ =1,25 that is 90% SV  $\Delta E_{72495}$ -  $\Delta E_{350}$ =1,31). The fall follows after that and the prints are darker. The yellow areas in 50% screen during the experimental printing have the greatest deviation ( $\Delta E_{max}$ - $\Delta E_{min}$ =2,52). In relation to the offset standard the greatest aberration appears at 55713 illuminations while the smallest one appears at 131806 illuminations. The curves of dependence  $\Delta E_{00}$  on illumination of photoconductor are the most regular in yellow colour. The reason for that can be found in high electric

conductivity of the yellow colour (102 pmho/scm), which enables better toner adherence to the photoconductor surface (to printing elements).

In three black analyzed screen surface the regularity in the constructed curves does not exist. During the experimental illumination, the colour difference at 90%-black screens decreases with time ( $\Delta E_{350}$ - $\Delta E_{131806}$ =1,29). During the calibration the laser cannot form a great difference in potential and it is necessary to apply the regulation of the developing drum for greater colour density. Colour densities ( $\Delta E$ ) of the black 10% screens behave in quite opposite manner, i.e. with greater number of illumination the print becomes brighter ( $\Delta E_{131806}$ - $\Delta E_{350}$ =2,30). The areas in 50% screen during the illumination have the greatest change.

During the first 13146 illuminations the greatest change in relation to the standard offset appeared ( $\Delta E_{13146}$ -  $\Delta E_{350} = 3,37$ ). After that, the colour difference  $\Delta E$  is constant with further illumination. It lasts up to 55 713 prints. The fall in the colour difference ( $\Delta E$ ) follows after that, which ends at the print 98 644 ( $\Delta E_{55713}$ -  $\Delta E_{98644}=2,22$ ).

# 5. Conclusion

Densitometric method of the quality control of the graphic reproduction is not suitable for the analysis of light wearing of photoconductor surface. The diagnosed changes are very small and visible only in dark tones Spectrophotometric method give more precise results about ink and they can be easier compared with the formula CIE Lab  $\Delta E_{00}$ .

The dependence curves  $\Delta E$  on the number of illuminations are not equal for all colours and for all tonal areas. The greatest changes appear in middle and dark areas (50% and 90% screen value), while the smallest ones are in the light areas (10% screen value). For creation of darker tones, greater laser emanation strength will be needed, on which the potential difference in pohotoconductor directly depends. The printing elements formed with lower strength of laser emanation will be printed in lighter tones, that is the smaller ink quantity will adhere for the photoconductor.

Among all the process inks, for controlling the state of photoconductor, the most suitable one is the yellow colour which has the greatest electric conductivity. This enables better adherence of the yellow toner to photoconductor.

The quality of the electrophotographic printing is not in obtaining the prints nearest to the offset standard quality but in obtaining the alignment in produced prints during longer printing period. For less demanding graphic products the illumination of the photoconductor surface up to 131000 times is allowed (the exchange of photoconductor will be caused by mechanical wearing caused by the contact between the photoconductor and the cleaning unit and the portable media).

In the starting 13146 illuminations there are no changes in inking the basic chromatic inks (CMY), which means that the photoconductor does not change its characteristics in its work and that the formed potential is uniformed (-500V). Just tis corresponds with the recommendations of the producers who suggest the exchange of the photoconductor after each 12500 illumination which gives the highest quality of the digital electrophotographic printing.

During the illumination of photoconductor, the colour density in darker tones (50% and 90% screen value) is decreased up to 72495 prints. After 72495 illuminations the laser head cannot compensate this difference in inking during the calibration, because the laser is already set to its maximal strength. In this moment it is recommended the exchange of the photoconductor or the regulation of the voltage by the developing system which can compensate the weaker toner adherence.

# 6. Literature

- 1. Fenton H. M., Romano F, J.; On Demand Printing, The revolution in Digital and Customised Printing, Pretince Hall, PTR, New Yersey, 1998.
- Lutz M.; Recent trends in Photoconductor Development for Non-Impact Printers, Proceedings of IS&T's Eleventh International Congress on advances in Non-Impact Printing Technologies, Hilton Head, CS, USA, 23-25, 1995.
- 3. Majnarić I., Bolanča I.,Bolanča Z.; Overview of the Surface Condition of Photoconductors by Image Analysis Method, MED 06 International, Conference on Materials, Energy and Design, Dublin 2006.
- N. J. Lee, H.R. Joo, K. Y. Yon: Development of Positive Charging Multi-Layered Organic Photoconductor for Liquid Electrophotographic Process, IS&T NIP 19, International Conference on Digital Printing Technologies, New Orleans, 670-673,2003.
- 5. Grundlagen der Qualitatskontrolle, Heidelberger Druckmaschinen, Aktiengesellschaft, 1987,15
- 6. Luo M.R., Cui G., Rigg B., The Development of the CIE 2000 Colour- Difference Formula: CIEDE2000, COLOR Researc and Application, 26 (5) 2001, 340



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# FACTORS OF ENVIRONMENT AND THE STUDY OF PRINTING SUBSTRATE PROPERTIES

# ČIMBENICI OKOLIŠA I STUDIJ SVOJSTAVA TISKOVNIH PODLOGA

**I.Majnarić, I. Bolanča Mirković, Z. Bolanča** Faculty of Graphic Arts, University of Zagreb, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb

Stručni članak / Professional paper

**Abstract:** In the present technological moment the digital reproduction is accompanied by problems caused by insufficient knowledge of mechanism in printing processes depending on the characteristics of the printing substrates and ink which would ensure the exact reproduction of all graphic information. Except that, the scientific approach of the evaluation of ecological suitableness which is based on the definition, quantification and evaluation of the influences of the determined printing technique on environment, undoubtedly shows the recognizable unfavourable influence in the domain of raw materials, graphic material, printing processes and the disposal of the used products.

Only one part of the results of the above mentioned investigations, which concerns the different composition of the printing substrate and the digital prints exposed to the controlled influences of the accelerated ageing, is presented in this work. The investigations comprise non aged and accelerated aged papers of different compositions, prints on aged and non aged papers as well as the prints which were accelerated aged.

The investigation results are the contribution to theoretical explanation of the mechanism of the degradation processes in the ageing conditions which is particularly important for the printing output s of continuous value and for the preserving the cultural values.

Key words: printing substrate, digital printing, ageing, optical characteristics

**Sažetak:** U sadašnjem tehnološkom trenutku digitalnu reprodukciju prate problemi uzrokovani nedovoljnim poznavanjem mehanizama u procesima tiska zavisni od karakteristika tiskovnih podloga i bojila, koji bi osigurali točnu reprodukciju svih grafičkih informacija. Osim toga znanstveni pristup ocjene ekološke podobnosti koji se zasniva na definiranju, kvantificiranju i vrednovanju utjecaja određene tehnike tiska na okoliš nedvojbeno ukazuje prepoznatljiv nepovoljni utjecaj u domeni sirovina, grafičkih materijala, procesa tiska, te zbrinjavanju iskorištenih proizvoda.

U ovom radu prikazat će se samo jedan dio rezultata gore spomenutih istraživanja, koji se odnosi na različiti sastav tiskovne podloge i digitalnih otisaka izloženih kontroliranim utjecajima ubrzanog starenja. Istraživanjem su obuhvačeni nestareni i ubrzano stareni papiri različitog sastava, otisci na starenim i nestarenim papirima, kao i otisci ubrzano stareni.

Rezultati istraživanja doprinos su teoretskom pojašnjenju mehanizma degradacijskih procesa u uvjetima starenja što je posebno značajno za ispis tiskovnih zapisa trajne vrijednosti, te očuvanju kulturnih vrijednosti.

Ključne riječi: tiskovna podloga, digitalni tisak, starenje, optičke karakteristike

# **1. INTRODUCTION**

Deterioration in quality of an aged paper can manifest itself in chemical permanence and the decrease in mechanical durability [1]. The permanence of paper or prints depends on the chemical resistance of its components and of the influence of external factors [2]. It includes lightfastness and points at resistivity of the printing ink against fading and colour change after exposition to light [3].

The durability depends mainly on the physical and mechanical characteristics of the raw materials, impact of microclimatic factors such as heat, humidity or radiation and on contamination by ions and gas from the environment and action of microorganisms [4-6].

Exposure of paper to very short wavelength ultraviolet (254nm) radiation is induced postirradiation effect, which are influenced internal and external factors [7]. Result of exposure to visible and ultraviolet radiation of paper is its discoloration effects during and after exposure. The aim of Bukovski report is to consider the share of the short-term action daylight with partly reduced UV radiation induced oxidation degradation of grounwood paper in the presence of various amounts of secondary chromophores, formed in the paper itself [8].

Natural ageing process of paper and prints causes the degradation of cellulose .The presence of moisture, oxidative agents and microorganisms are important in this process and especially the presence of acidic substances. The results in this case are the hydrolysis of cellulose that appears in shortening of its chain along with changes in content of crystalline form [9]. Shortterm irradiation of paper initiates light induced oxidation reactions, which continue even after paper is stored in the dark [10].

Discolouration of a paper may be caused by the formation of chromophores upon ageing as a result of exposure to among other light and volatile gases [11]. Many volatile compounds as well as alcohols, ketones, aldehydes, carboxylic acids aromatic and aliphatic hydrocarbons and eters can be released from paper during degradation processes depending upon paper chemical compositions.

Acid catalyzed hydrolysis of cellulose was recognized to be the primary reaction the accelerated deterioration of the paper. For study of accelerated ageing of paper new methods are being developed and recently a mathematical model was presented for temperatures from Rychlyet at al.[12].

The investigation results of the exposition to the controlled influence of the accelerated ageing of the printing substrate and of digital prints are presented in this work. The investigation comprise the non aged and the accelerated aged papers of different composition, the prints on aged and non aged papers, as well as the accelerated aged prints.

The investigation results are the contribution to theoretical explanation of the mechanism of the degradation processes in the ageing conditions which is particularly important for the printing output s of continuous value and for the preserving the cultural values.

# 2. EXPERIMENTAL

Digital printing machine Xerox DC 50 was used for printing. The printing form contained different printing elements: multicoloured halftone photos, patches for determining

the colour density, halftone value and relative printing contrast, trapping fields, patches for determining dimensional stability and colour register control, surfaces for determining grey balance and standard FOGRA PMS wedge. Printing was done on fine art paper (Symbol Freelife Gloss, Fedrigoni), offset paper (Arcoprint, Fedrigoni) i recycled paper (PAN).

For accelerated ageing substrate and print the climatic chamber was used, under the following conditions: temperature  $80^{\circ}$ C, relative humidity 65% and ageing time of 24 days without the radiation influence. In the experimental part, three series of samples were processed: prints on non-aged paper, prints on aged paper and aged prints.

Optical parameters for the described samples series were performed by X-Rite spectrophotometer with the support of ColorShop program. The measuring results were processed by means of Data Analysis program and technical Graphic Origin Professional. Except that the spectrophotometer Datacolor Elrepho 450 was used for measurements. For shooting the spectrum of paper samples and prints in infra red areas FT-IR spektrofotometar Spectrrum One Perkin Elmer was used.

# **3. RESULTS AND DISCUSSION**

In order to get more detailed insight into the changes of permanence of the printing substrates which were used for digital printing Xerox, the colorimetric values of different non aged and aged paper are presented.

Sample	L*non	a*non	b* non	L* aged	a* aged	b* aged	ΔΕ
	aged	aged	aged				
Offset	94,56	3,96	-8,83	93,88	2,89	-4,73	4,3
paper							
Fine art	95,97	1,51	-2,25	94,37	0,42	4,02	6,6
paper							
Recycled	86,73	-0,23	6.63	83,9	0,26	13,44	7,4
paper							

 Table 1. Colorimetric characteristics of the non aged and aged paper

The investigation results show that the greatest colour differences  $\Delta E$  are noticed between the non aged and the aged recycled paper. The fine art paper shows somewhat smaller difference in relation to the recycled paper. Offset paper shows the smallest change in colour difference of all  $\Delta E = 4,3$ , but according to the evaluation criteria, the deviations of three stimulus information and this deviation are well visible.

Observing the chromatic changes ( $a^*$  and  $b^*$ ) between the non aged and the aged recycled paper, considerable shift within the yellow is visible, which causes the decrease of brightness L\*. Fine art paper yellows too. The most stable optical properties are determined for offset paper which shows smaller changes within the blue area; it does not go into the yellow area and it does not have greater change in brightness.

Generally, the increase of b\* value is attributed to the chromophores which are formed by degradation of paper components such as cellulose, chemicellulose and lignin.

Figure 1 presents FT IR spectra in the area of wave numbers from 4000,0 to 400,0 cm<sup>-1</sup> for non aged printing substrate and accelerated aged substrate with the aim for determination the quantity of influence in the change of the observed optical properties which can originate from degradation in the ageing conditions.



a) Comparative FT-IR spectrum for non aged and the aged fine art paper in the area of the wave number from 4000,00 to 400,0  $cm^{-1}$ 



b) Comparative FT-IR spectrum for non aged and the aged offset paper in the area of the wave number from 2000,00 to  $500,0 \text{ cm}^{-1}$ .



c) Comparative FT-IR spectrum for non aged and the aged recycled paper in the area of the wave number from 2000,00 to  $500,0 \text{ cm}^{-1}$ .

Figure 1: FT-IR spectra a) Comparative FT-IR spectrum for non aged and the aged fine art paper in the area of the wave number from 4000,00 to 400,0 cm<sup>-1</sup>; b) Comparative FT-IR spectrum for non aged and the aged offset paper in the area of the wave number from 2000,00 to 500,0 cm<sup>-1</sup>; c) Comparative FT-IR spectrum for non aged and the aged recycled paper in the area of the wave number from 2000,00 to 500,0 cm<sup>-1</sup>;

By observing the comparative FT - IR spectra obtained for the non aged and the aged papers, one can notice very little increase of absorbency in the area  $1200 - 100 \text{ cm}^{-1}$  representative for C - O stretching out, the stretching out of the ring and C-O-C vibration asymmetric stretching out. On the aged papers one can see the increase of absorbency in the area of  $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ . In the area near  $1700 \text{ cm}^{-1}$  and because of the free water in paper, the O - H stretching out is present.

Complex changes are noticed in the area of  $1734 \text{ cm}^{-1}$ , for which C=O vibrations are responsible, and which change with the time of paper ageing. The oxidation processes as the results of paper ageing, generate the carbonyl groups which have influence on the decrease of whiteness and the increase of yellowness of paper.

Except on the printing substrates, the ageing processes are noticed on the prints made on aged paper as well as on aged prints made on non aged paper. The results of these investigations are presented in figure 2 for cyan, magenta and yellow in full tone of colour.


Figure 2. The influence of accelerated ageing on L\*a\*b\* values

Based on the results presented in figure 2, the colour differences  $\Delta E$  have been calculated as followed:

On Xerox prints on offset paper, there are not important changes in colour difference as the result of ageing. The colour difference appears on prints on the aged paper in relation to the prints on non aged paper  $\Delta E_{1,3}$  C 16,9, M 9,9 Y 41,4. The greatest values for yellow print were obtained on aged paper in relation to the aged yelow prints  $\Delta E_{2,3}$  40,4.

By ageing the prints on non aged paper, the greatest changes in colour difference appear in cyan. The decrease of saturation in the blue area and somewhat less in the yellow and red area appear on such prints. By the ageing of prints made on aged paper the changes in color appear in the yellow area, but  $\Delta E$  value is not as high as it is on the fine art paper.

On recycled paper, by ageing, the greatest colour differences are noticed between the non aged and the aged magenta prints.

# 4. CONCLUSION

The investigation results show that the greatest permanence in the described experimental conditions is achieved with offset paper. On Xerox prints, the medium value of colour difference is expressed in a series as follows: offset paper 15,6, fine art paper 14,6, recycled paper 13,8. In this printing technique, the print on aged paper has greater aberrations for some colours in relation to the print on non aged paper.

By FT - IR analysis it was proved that near the wave number 1600 cm<sup>-1</sup> there is the increased intensity of the carboxyl peak with the increase of ageing period, which is the result of

oxidation processes. The changes were determined in the area of wave numbers from 1734 cm<sup>-1</sup>, for which C = O vibrations are responsible, as the result of oxidation processes, which influence the decrease of whiteness and the increase of yellowness of paper.

In scientific sense, this work is the contribution to the explanation of the reproduction ageing in digital printing process including the relevant parameters of the reproduction process from the point of view of the formal characteristics of the printing substrate. The result application can contribute to the improvement of the reproduction objectivity.

# **5. LITERATURE**

[1] M. Strlic, B. Kolar, G. Novak, B. Pihar, Ageing and Stabilization of Alkaline Paper, J. Pulp Pap. Sci. 24, 89-94, (1998)

[2] H. El-Saied, A.H. Basta, M.M. Burns, Permanence of paper, Restaurator, 21, 89-99 (2000).

[3] A. Proksch, H.H. Hofer, P.C.Le, W. Knopp, Alterungbeständigkeit gestrchener Papiere, PTS Symposium, Vortragsband, München, 17,(1999)

[4] A. Johansson A., Air pollution and paper deterioration, causes and remedies. Dissertation. Göteborg University. (2000)

[5] J. Malesic, J. Kolar, M. Strlic, Effect of pH and carbonyls on the degradation of alkaline paper: factors affecting ageing of alkaline paper. Restaurator, 23,145-153. (2002)

[6] V. Bukovsky, The influence of light on ageing of newsprint paper, Restaurator, 21, 55-76, (2000)

[7] S. B. Lee, J. Bogaard, R.L. Feller, Darkening of paper following exposure to visible and near-ultraviolet radiation, Journal of the American Institute for Conservatio, 28 (1), 1-18, (1989)

[8].V. Bukovski, The influence of secundary chromophores on the light induced oxidation of paper, Restauraror 182-132, (2003)

[9] A.M. Emsley, M. Ali, Spectroscopic studies of the ageing of cellulosic paper, Polymer 42, 2893-2900 .(2001)

[10].V. Bukovski, Natural ageing of paper after daylight irradiation, Restaurator, 21, 229-237 (2000)

[11] H. Carter, P. Begin, D. Grattan, Migration of Volatile Compounds through Stacked Sheet of Paper during Acclerated Ageing. Restaurator 21, pp.77-84, (2000)

[12] Rychly J. Pedersoli J. Matisova- Rychla L. Strlic M. Kolar J. Chemiluminiscence from paper, Kinetic analysis of thermal oxidation of cellulose, Polm. Degrad. Stab.78 pp.357-367, 2002



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# VISOKOPEĆNI MULJ KAO ADSORBENS ORGANSKE BOJE

# BLAST FURNACE SLUDGE AS ADSORBENT FOR ORGANIC DYE

Jadranka Malina, Ankica Rađenović, Đurđica Nikolić

Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44 000 Sisak, Hrvatska University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Sisak, Aleja narodnih heroja 3, 44 000 Sisak, Croatia

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Sažetak:** Za adsorpciju organskih boja u sistemima kao što su voda za piće i obrada otpadnih voda, često se u prehrambenoj, farmaceutskoj i kemijskoj industriji koriste različiti praškasti i granulirani adsorbensi. Međutim, nastoje se zamijeniti ekonomski povoljnijim adsorbensima.

U ovom je radu studirana adsorpcija metilenskog plavila na visokopećnom mulju kao mogućem jeftinom adsorbensu. Eksperimenti su provedeni statičkim postupkom. Ravnotežni podaci dobiveni spektrofotometrijski, analizirani su Freundlichovom i Langmuirovom adsorpcijskom izotermom.

Rezultati su pokazali da se praškasti visokopećni mulj može primijeniti za uklanjanje organskih boja.

Ključne riječi: adsorpcija, visokopećni mulj, metilensko plavo

**Abstract:** The adsorption of organic dyes from the aqueous phase on different powdered and granular adsorbents in the systems such as drinking water and waste water treatments finds an important application in the food, pharmaceutical and chemical industry. However, the more economical adsorbents are desirable.

In this paper the adsorption studies with Methylene Blue on blast furnace sludge as the potential low cost adsorbent were performed. All experiments were carried out by a batch technique. The equilibrium data obtained spectrophotometrically have been analysed using Freundlich and Langmuir adsorption isotherm.

The results obtained have shown that powdered blast furnace sludge can found practical application for organic dyes removal.

**Keywords:** adsorption, blast furnace sludge, Methylene Blue

### UVOD

Kao posljedica globalnog rasta industrijske proizvodnje i njene neusklađenosti s primijenjenim tehnološkim postupcima u zaštiti okoliša, prisutno je sve više tvari koje opterećuju tlo, vodu i zrak pa u svim dijelovima ekosfere dolazi do narušavanja spontanih ravnotežnih odnosa. Stoga posebnu pažnju istraživača privlači odlaganje i zbrinjavanje otpadnih tvari koje nastaju kao sekundarni produkti proizvodnih procesa. Jedan od značajnijih otpada pri proizvodnji željeza je visokopećni mulj koji zaostaje kao talog vrlo sitnih mikro- i nanočestica nakon čišćenja dimnih plinova iz tehnološkog procesa /1/. Problem odlaganja i zbrinjavanja visokopećnog mulja mogao bi se ublažiti ako se pokaže da ima značajan sorpcijski potencijal za druge otpadne tvari koje opterećuju okoliš, a naročito za vođene otopine organskih boja. Naime, efluenti iz industrije tekstila, papira, celuloze i boja često sadrže primjese koje su toksične /2,3/. Za odstranjivanje boja postoji niz postupaka kao što su membranski procesi /4/, koagulacija /5/, ozoniranje /6/ i adsorpcija /7/. Najbolje rezultate daje adsorpcija jer se koristi za uklanjanje najrazličitijih bojila, ali skupi adsorbensi kao što je aktivirani ugljik nastoje se zamijeniti jeftinijim ugljičnim materijalima /8/.

Stoga je u ovom radu studirana interakcija visokopećnog mulja i metilenskog plavila s ciljem da se ustanovi adsorpcijski kapacitet tog industrijskog otpada za uklanjanje organskih boja iz vodenih otopina.

## EKSPERIMENT

#### Adsorbens

Visokopećni mulj (VPM) koji nastaje kao otpadni materijal u procesu proizvodnje sirovog željeza, koristio se za adsorpciju organske boje. U tu je svrhu sediment iz ispirača visokopećnih plinova sušen pri 105°C tijekom 4 sata. Analizom kemijskog sastava ustanovljeno je da VPM sadrži najviše C i O, a zatim slijede Fe, Al, Si, Pb i Zn. Udio amorfne faze iznosi 68%, specifična površina određena BET postupkom ima vrijednost  $S_{BET} = 31,46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , a volumen pora iznosi 0,157 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>.

### Adsorbat

Otopine metilenskog plavila MeB (J.T.Baker, p.a.) za adsorpcijska mjerenja pripravljene su s destiliranom vodom iz osnovne otopine koncentracije  $c_0(MeB)=1,0\cdot10^{-3}$  mol/L. Međutim, otopine za izradu baždarnog dijagrama bile su razrjeđivane s tzv. kondicioniranom destiliranom vodom koja je prethodno bila 24 sata u kontaktu s adsorbensom, kako bi se imitirali uvjeti adsorpcije u prisustvu visokopećnog mulja. Naime, takva «kondicionirana» voda sadrži iste tvari koje mogu nastati kao posljedica eventualnog izluživanja tijekom uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže u sistemu MeB-VPM i stoga omogućava da se dobije vjerodostojni baždarni dijagram.

### Adsorpcijska mjerenja

Adsorpcijski eksperimenti provedeni su u laboratorijskim uvjetima pri sobnoj temperaturi 20±2 °C. U tu je svrhu nakon prosijavanja osušenog visokopećnog mulja, masa od 30,0 mg

selektirane frakcije veličine čestica  $\leq 56 \ \mu m$  miješana u laboratorijskoj bočici s 20,0 mL otopine adsorbata tijekom ½ sata. Nakon toga su otopina MeB i adsorbens bili u statičkom kontaktu do uspostavljanja ravnoteže. Preliminarnim je mjerenjima ustanovljeno da se ravnoteža uspostavlja nakon 5 sati i da otopine imaju pH u području 7,0 ±0,5.

Nakon uspostavljanja ravnoteže, frakcija otopine iznad adsorbensa korištena je za spektrometrijsko određivanje ravnotežne koncentracije metilenskog plavila,  $c_e(MeB)$ . S pomoću uređaja Perkin Elmer Coleman 54 mjerena je apsorbancija pri valnoj duljini 665 nm. Iz razlike početne i ravnotežne koncentracije adsorbata te mase adsorbensa, m i volumena otopine, V, izračunat je adsorpcijski kapacitet,  $q_e$  koji se izražava kao količina boje adsorbirane po jednom gramu visokopećnog mulja.

$$q_e = [(c_0(MeB) - c_e(MeB)] \cdot V/m$$

### **REZULTATI I RASPRAVA**

Metilensko plavilo ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) je kationska organska boja s karakterističnim dimetilaminskim grupama. U vodenoj otopini ionizira i stoga se može adsorbirati na različitim krutim adsorbensima koji mijenjaju svoj površinski naboj /9/. Na osnovi činjenice da visokopećni mulj u svom kemijskom sastavu uz različite okside ima i ugljičnu fazu /10,11/, pretpostavlja se da bi mogao biti sklon adsorbiranju polarnih molekula kao što je MeB. Eksperimenti izvedeni u ovom radu pokazali su da takva tendencija postoji, kao što se to vidi na slici 1 koja prikazuje VP mulj nakon uspostavljanja ravnoteže u procesu adsorpcije metilenskog plavila.



Slika 1. Promjena boje visokopećnog mulja nakon 5 sati kontakta s MeB otopinom koncentracije  $c_0 = 0.2 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ 

Iz nekoliko serija pokusa s otopinama MeB različite početne koncentracije, izračunat je adsorpcijski kapacitet visokopećnog mulja- $q_e$  i na slici 2 prikazan njegov iznos nakon uspostavljanja ravnoteže.



Slika 2.Ovisnost adsorpcijskog kapaciteta visokopećnog mulja o koncentraciji metilenskog plavila pri sobnoj temperaturi

Iz slike 2 se vidi da porastom koncentracije boje raste adsorpcijski kapacitet VP-mulja i doseže maksimalnu vrijednost od približno 2,2 · 10<sup>-4</sup> mol MeB. Nakon toga se, unatoč povećanju količine adsorbirane boje, efikasnost uklanjanja MeB više ne povećava. Ovaj rezultat ukazuje na sposobnost VP mulja da samo u izvjesnoj mjeri ukloni organsku boju pri navedenim ispitnim uvjetima.

Prikazane rezultate koji oblikuju adsorpcijsku izotermu u sistemu MeB/VPM, pokušalo se modelirati pomoću empirijskih jednadžbi Freundlicha i Langmuira koje se najčešće koriste za opisivanje fenomena adsorpcije iz vodenih otopina /12/.

Freundlichov model adsorpcije prikazuje se jednadžbom

$$q_e = K_F \cdot c_e^{1/n}$$

gdje su  $K_F$  i 1/n Freundlichove konstante koje ovise o temperaturi i paru adsorbens-adsorbat. Za razliku od Freundlichove jednadžbe, Langmuirov model daje najjednostavniju predodžbu adsorpcijskog procesa i temelji se na relaciji

$$\mathbf{q}_{e} = \left[\mathbf{K}_{\mathrm{L}} \cdot \mathbf{q}_{\mathrm{m}} \cdot \mathbf{c}_{\mathrm{e}}\right] / \left[1 + \mathbf{K}_{\mathrm{L}} \cdot \mathbf{c}_{\mathrm{e}}\right]$$

U ovoj jednadžbi  $K_L$  označava Langmuirovu konstantu koja se može povezati s Gibbsovom energijom adsorpcijskog procesa, a  $q_m$  je monoslojni adsorpcijski kapacitet, tj. ona količina adsorbata koja je potrebna da se cijela površina prekrije monomolekularnim slojem. Imajući to u vidu, u analizi rezultata nakon uspostavljanja ravnoteže (slika 2), uzete su u obzir i Freundlichova i Langemuirova adsorpcijska izoterma. Za određivanje karakterističnih konstanti i obradu podataka s pomoću grafičkog prikaza (slika 3 i slika 4), korišten je linearni oblik izotermi.

```
Freundlich:\log q_e = \log K_F + 1/n \log c_eLangmuir:c_e/q_e = 1/(q_m \cdot K_L) + c_e/q_m
```



Slika 3. Freundlichova adsorpcijska izoterma za sistem MeB-VPM



Slika 4. Langmuirova adsorpcijska izoterma za sistem MeB-VPM

Iz nagiba pravaca i odsječaka na ordinati određuju se karakteristični parametri (K<sub>F</sub>, n, K<sub>L</sub> i q<sub>m</sub>) koji za obje izoterme opisuju ravnotežu u ispitivanom sistemu. Dobivene vrijednosti nalaze se u tablici 1 zajedno s iznosom za energiju adsorpcije  $\Delta G$ , izračunatu s pomoću jednadžbe

$$\Delta G = - RT \ln K_L$$

Također su u tablici navedeni i korelacijski koeficijenti (r) dobiveni ispitivanjem podudarnosti eksperimentalnih podataka prema Freundlichovom i Langmuirovom modelu.

Tablica 1. Karakteristični adsorpcijski	i parametri Freundlichove i Langmuirove izoterme
u sis	stemu MeB/VPM

$\frac{Freundlich}{K_F}$ $\mu mol^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1}$	<u>Freundlich</u> 1/n	r <sup>2</sup>	Langmuir K <sub>L</sub> L mol <sup>-1</sup>	<u>Langmuir</u> <b>q</b> m mol g <sup>-1</sup>	r <sup>2</sup>	∆ <b>G</b> kJ mol <sup>-1</sup>
54,9	0,3	0,95	1,45· 10 <sup>5</sup>	2,33· 10 <sup>-4</sup>	0,99	-28,9

Rezultati iz tablice pokazuju da se eksperimentalni podaci mogu opisati i Freundlichovom, i Langmuirovom jednadžbom. Međutim, Langmuirov model pokazuje nešto bolju podudarnost ( $r^2=0,99$ ) od Freundlichovog ( $r^2=0,95$ ). Iz toga se može zaključiti da u uvjetima izvođenih mjerenja prevladava mehanizam adsorpcije MeB u jednom sloju. Pored toga, iznos za Gibbsovu energiju ukazuje na to da je proces spontan te da između adsorbata i adsorbensa djeluju fizikalne sile /13/. Nadalje, kratko vrijeme do uspostavljanja ravnoteže (manje od 5h) sugerira da se vezanje MeB odvija pretežito na površini VPM, bez značajnog udjela difuzije prema unutrašnjosti čestica adsorbensa. Dobivene spoznaje ukazuju na mogućnost iskorištavanja VP mulja u procesu čišćenja otpadnih voda zagađenih organskim bojama.

# ZAKLJUČAK

- Otpadni materijal industrije željeza i čelika, poznat kao visokopećni mulj, pokazao se pri sobnoj temperaturi (20±2 °C) kao mogući adsorbens za metilensko plavilo u području koncentracija boje od 1·10<sup>-6</sup> mol/L - 1·10<sup>-5</sup> mol/L.
- Ravnoteža u ispitanom sistemu MeB/VPM može se opisati Lagmuirovom adsorpcijskom izotermom.
- Metilensko plavilo adsorbira se fizikalnim procesom kao monosloj na površini visokopećnog mulja.

#### ZAHVALA

Ovaj rad izrađen u okviru projekta 124-1241565-1524 »Okolišem potpomognuta degradacija metala i adsorpcija na otpadnim C-materijalima», financiran je sredstvima Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

### LITERATURA

- 1. P. van Heck, et al., Environ. Sci.Technol. 34(2000)3802
- 2. W.G.Kuo, Wat.Res. 26(1992) 881.
- 3. G.E. Walsh, Environ. Poll. Ser. A 21(1980)169.
- 4. L.Tan, R.G. Sudan, J. Am. Wat. Works Assoc. 84(1992) 79.
- 5. B.T. Tan, T.T. Teng, A.K.M. Omar, Wat. Res. 34(2000) 57.
- 6. W. Chu, C. Ma, Wat. Res. 34(2000) 597.
- 7. S.H. Lin, C.M. lin, Wat. Res. 27(1993)1743.
- 8. R. Juang, F. Wu, R. Tseng, J. Colloid Interface Sci. 227(2000)437.
- 9. W. Stumm, B. Sulzberger, J. Sinniger, Croat.Chem. Acta 63(1990) 277.
- 10. A. Lopez-Delgado, C. Perez, F.A. Lopez, Wat. Res. 32(1998) 989.
- 11. A.Rađenović, J. Malina, G. Matijašić, MATRIB 07.
- 12. C.Tien, Adsorption Calculations and Modelling, Butterworth-Heinemann, Boston, 1994.
- 13. Y.Yu, Y. Zhuang, Z. Wang, J. Colloid Interface Sci. 242(2001)288.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

## ACTIVATED SINTERING OF SEAWATER-DERIVED MAGNESIA

# AKTIVIRANO SINTERIRANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA IZ MORSKE VODE

**Vanja Martinac, Miroslav Labor, Marijana Prološčić, Tajana Pocrnja, Nedjeljka Petric** Faculty of Chemistry and Technology, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Abstract**: This study has examined the effect of the TiO<sub>2</sub> addition and the effect of the method used to rinse the magnesium hydroxide precipitate on the properties of magnesium oxide obtained from seawater by substoichiometric precipitation (which took place with 80 % of the stoichiometric quantity of the dolomite lime). The combined rinsing method (3+2) was applied to rinse the magnesium hydroxide precipitate, i. e. the rinsing by decantation was carried out three times with alkalised distilled water with pH = 12.50 and two times with distilled water with pH = 6.7. The MgO samples (80 % precipitation) obtained were then sintered with the addition of 0.5 and 1 mass % TiO<sub>2</sub> in order to determine the properties of the sintered samples (density, porosity, the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content) relative to the method used for rinsing the magnesium hydroxide precipitate and to the effect of added TiO<sub>2</sub>. It has been established that all the samples sintered at 1700 °C with 3 h of soaking at the maximum temperature had very low porosity, and density up to 99 % of the theoretical density. The effect of added TiO<sub>2</sub> in mass fractions 0.5 and 1 % on the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content was not very significant, which is related to the quantity of CaO in the examined samples.

Key words: substoichiometric precipitation,  $TiO_2$  addition, seawater, magnesia, activated sintering

**Sažetak:** U radu je ispitivan utjecaj dodatka  $TiO_2$  i načina ispiranja taloga magnezijeva hidroksida na svojstva magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode nestehiometrijskim načinom taloženja uz dodatak 80 % od stehiometrijski potrebne količine dolomitnog vapna. Kod pripreme uzoraka primijenjen je kombinirani način ispiranja taloga magnezijeva hidroksida (3+2), tj. ispiranje dekantacijom vršeno je tri puta zaluženom destiliranom vodom pH = 12.50 i dva puta destiliranom vodom pH = 6.7. Zatim je izvršeno aktivirano sinteriranje uzoraka MgO (80 %-tno taloženje) iz morske vode, uz dodatak 0.5 i 1 mas. % TiO<sub>2</sub> sa svrhom da se utvrde svojstva sinteriranih uzoraka (gustoća, poroznost i sadržaj B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) u ovisnosti o načinu ispiranja taloga magnezijeva hidroksida i utjecaju dodanog TiO<sub>2</sub>. Ustanovljeno je da svi sinterirani uzorci pri 1700 °C uz vrijeme izotermnog zagrijavanja 3 sata imaju veoma malu poroznost, a postignute gustoće su do 99 % teorijske gustoće. Dodatak TiO<sub>2</sub> u količini 0.5 i 1 mas. % ne utječe primjetno na udjel isparenog B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u procesu aktiviranog sinteriranja, što se dovodi u vezu sa sadržajem CaO u ispitivanim uzorcima.

Ključne riječi: nestehiometrijsko taloženje, dodatak TiO<sub>2</sub>, magnezijev oksid iz morske vode, aktivirano sinteriranje

### **INTRODUCTION**

As resources of mineral raw materials, primarily magnesite (MgCO<sub>3</sub>), in soil decrease, in last decades seas and oceans have become an unlimited deposit and the main source for obtaining magnesium oxide, taking into account the high mass concentration of magnesium in seawater [1] which amounts to 1.35 g dm<sup>-3</sup> i.e. 0.13 % of magnesium in the whole mass of seawater.

The process of deriving magnesium from seawater [2-7] includes precipitation of magnesium hydroxide,  $Mg(OH)_2$ , formed by the reaction of magnesium salts ( $MgCl_2$  and  $MgSO_4$ ) dissolved in seawater with a base reagent such as calcined dolomite or calcined lime, according to processes being developed for more than 50 years on the industrial scale.

Due to its high refractory properties (MgO melts at  $2823 \pm 40$  °C), magnesium oxide – based refractory materials are non-toxic and chemically inert (resistant to the action of many acids, acid gases, base slags and neutral salts, and react with carbon only above 1800 °C).

Magnesium oxide used in this study was obtained by substoichiometric precipitation with the addition of 80% of the stoichiometric quantity of dolomite lime as the precipitation agent.

 $B_2O_3$  being the standard impurity in seawater derived magnesium oxide, it was the intent of this study to examine the effect of the combined method of rinsing (3+2) of the magnesium hydroxide precipitate as well as the effect of the TiO<sub>2</sub> addition in mass fractions of 0.5 and 1 mass % on the reduction of the  $B_2O_3$  fraction in the final product, i.e. magnesium oxide sintered at 1700 °C, with the duration of isothermal heating of 3 hours.

### **2. EXPERIMENTAL**

The composition of seawater used for precipitation of magnesium hydroxide was: MgO =  $2.124 \text{ g dm}^{-3}$ ; CaO =  $0.5573 \text{ g dm}^{-3}$ 

The composition of the dolomite lime used as the precipitation agent was as follows (mass %): CaO = 57.17 % MgO = 42.27 %  $SiO_2 = 0.099 \%$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.051 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.079 %

The seawater was acidified (by sulphuric acid) to lower its pH from the normal value of 8.2 to 4.0. Seawater was then passed through the desorption tower packed with Rasching rings where it flowed downward against a rinsing stream of air. At low pH, the bicarbonates ( $\text{HCO}_3^{-}$ ) and carbonates ( $\text{CO}_3^{2^-}$ ) were converted to the CO<sub>2</sub> gas, which was stripped out of the falling water drops by the ascending airflow. The flow rate of the induced air was 120 dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> and the volumetric flow rate of seawater through the desorption tower was 6 dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>.

The precipitation of magnesium hydroxide took place after the pre-treatment of seawater with 80 % of the stoichiometric quantity of dolomite lime.

The experimental procedure used to obtain magnesium hydroxide from seawater was similar to that employed in our previous studies [4,8].

The sedimentation rate was increased by addition of the optimum amount of the anionic 818A flocculent (polyacrylamide) produced by the Dutch firm Hercules. The experimental procedure used to determine the optimum quantity of the anionic 818A flocculent has been described in a previous study [9].

After completed sedimentation, the clear layer was decanted, and the formed magnesium hydroxide precipitate rinsed according to the combined method.

The rinsing agent was: - alkalised distilled water pH = 12.50 which was alkalised by the addition of concentrated NaOH and

- distilled water pH = 6.5

The 3+2 combined rinsing method was used in rinsing by decantation, i.e. after the magnesium hydroxide precipitate was rinsed three times by alkalised distilled water with pH = 12.50, it was rinsed twice by fresh distilled water. The volume of the rinsing agent was approx. 1 dm<sup>3</sup>.

After decantation, the precipitate was filtered on a number of funnels (blue ribbon filter paper). The precipitate was rinsed by distilled water on filter paper 5 times.

The prepared magnesium hydroxide samples were dried at 105  $^{\circ}$ C after filtering and then calcined at 950  $^{\circ}$ C for 5 h to form caustic magnesium.

The composition of magnesium oxide obtained by precipitation with 80 % of the stoichiometric quantity of dolomite lime was (mass %): 97.76 % MgO, 1.78 % CaO and 0.1007 %  $B_2O_3$ .

Mixtures of magnesium oxide were then prepared with the addition of a mass fraction of 1%, 2% or 5%  $TiO_2$ . The doping oxide used was analytical reagent grade titania ( $TiO_2$  p.a.) in the rutile form – produced by Merck. Table 1 shows its analysis.

Samples were homogenized by manual stirring in absolute ethanol ( $C_6H_5O$  p.a.). The mixtures were cold pressed into compacts in a hydraulic press at a pressure of 625 MPa. The compacts were then sintered in a gas furnace, made by the French firm Mecker (type 553), with zirconium (IV)-oxide lining, at 1750 °C with 3h of soaking at the maximum temperature.

It took approximately 2 h to reach the maximum temperature in the furnace. After sintering, the samples were left to cool in the furnace. The sample density after sintering ( $\rho$ ) was determined from the volume of water displaced from a calibrated cylinder. The total ( $P_t$ ), apparent ( $P_a$ ) and closed ( $P_c$ ) porosities in the samples examined were determined according to standard methods (HRN B.D8.302, B.D8.312, B.D8.313). The boron content in the magnesium oxide samples examined was determined potentiometrically. The variation coefficient for the method applied is  $\pm 1 \%$  [10]. The results shown represent the average of a number of measurements.

	TiO <sub>2</sub> (99 %)
Water-soluble matter	0.3 %
Chloride (Cl)	0.01 %
Sulphate (SO4)	0.05 %
Heavy metals (such as Pb)	0.001 %
Iron (Fe)	0.005 %
Arsenic (As)	0.0002 %

Table 1: Chemical analysis (mass %) of TiO<sub>2</sub> p.a. (Merck)

### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

This study has examined the addition of  $TiO_2$  in mass fractions of 0.5 and 1% on the properties of sintered magnesium oxide obtained from seawater by substoichiometric precipitation with 80% of the stoichiometric quantity of dolomite lime as the precipitation agent.

The isothermal sintering process was carried out at the temperature of 1700  $^{\circ}$ C, with 3 hours duration of isothermal sintering. During sintering of seawater-derived magnesium oxide at high temperatures (> 1650  $^{\circ}$ C) periclase and other silicates form, whose composition depends on the

content and relative quantities of present admixtures of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> that originate from seawater and the precipitation agent. Sintering takes place through solid-state reactions. Seawater-derived magnesium oxide contains B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as impurity. As the properties of refractory materials based on magnesium oxide greatly depend on the  $B_2O_3$  content in the product, it should be reduced as much as possible by applying the appropriate method of rinsing of the magnesium hydroxide precipitate. Previous studies [11] have shown that if the combined rinsing method (3+2) by decantation is followed by repeated rinsing on filter paper (5 times) with the same rinsing agent (fresh distilled water with pH = 6.18), the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content is reduced by 58 % compared to that in samples prepared without rinsing of the magnesium hydroxide precipitate (0.2421 mass % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), which is probably due to longer contact of the magnesium hydroxide precipitate with the rinsing agent in comparison to the contact during decantation. In this study the same method of rinsing was applied, i.e. combined method (3+2) during rinsing by decantation, followed by rinsing by fresh distilled water with pH of 6.5 on filter paper (5 times). The results obtained indicate that the initial sample of calcined magnesium oxide obtained by substoichiometric (80 %) precipitation contains 0.1007 mass % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 1.78 mass % CaO. When this method of rinsing of the magnesium hydroxide precipitate is used, the chemical composition of calcined magnesium oxide obtained by 80 % precipitation approximates the chemical composition of magnesium oxide obtained by overstoichiometric (120 %) precipitation. Studies [12] indicate that MgO samples (120 % precipitation) contain 1.65 mass % CaO and 0.1055 mass % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In order to determine the properties of MgO samples (80 % precipitation) thus prepared, the magnesium oxide samples with additions of 0.5 and 1 mass % TiO<sub>2</sub> and samples without the addition of TiO<sub>2</sub> were sintered at 1700 °C with the duration of isothermal heating of 3 hours. Table 2 presents the results obtained for density, porosity, and the  $B_2O_3$ content in the magnesium oxide samples examined, for the above-described conditions of rinsing of the magnesium hydroxide precipitate.

**Table 2**: Density ( $\rho$ ), apparent ( $P_a$ ), total ( $P_t$ ) and closed ( $P_c$ ) porosity for sintered magnesium oxide samples (80 % precipitation) with 0.5 and 1 mass % TiO<sub>2</sub>, and no sint. aid, t = 1700 °C,  $\tau$  = 3h, p = 625 MPa

No. of	Rinsing	No. of	TiO <sub>2</sub>				
sample	water	rinses by	addition	ρ	$P_{a}$	$P_{t}$	$P_{\rm c}$
		decantation*					
			mass %	g cm <sup>-3</sup>		%	
				-			
1	Alkalised		no sint. aid	3.4917	0.39	2.41	2.02
2	+	3+2	0.5	3.4969	0.39	2.26	1.87
3	Distilled		1	3.5282	0.20	1.35	1.15

After rinsing by decantation (three times by alkalised distilled water and two times by distilled water) the sample of magnesium hydroxide was rinsed five times by distilled water (pH = 6.5) on filter paper

The experimentally determined values for density of sintered samples show the favourable effect of the TiO<sub>2</sub> addition on thickening, although the density of samples sintered with the addition of 0.5 mass % TiO<sub>2</sub> ( $\rho = 3.497$  g cm<sup>-3</sup>) is not significantly higher than that of the sample without the

TiO<sub>2</sub> addition ( $\rho = 3.492$  g cm<sup>-3</sup>). Apparent porosity (Table 2) is of the same order of magnitude in both samples and amounts to 0.39 %. Therefore, the number of open pores is low, and the total porosity  $(P_t)$  is almost identical to the closed porosity  $(P_c)$ . The values for closed porosity are somewhat lower for samples with the addition of 0.5 mass % TiO<sub>2</sub> (1.87 %), regardless of the fact that the sample with the addition of  $TiO_2$  and the sample without the addition of  $TiO_2$  have the same apparent porosity. Samples with the addition of 1 mass % TiO2 also show a small number of open pores, and the density attained amounts to 98.7 % of the theoretic density ( $\rho_t =$  $3.576 \text{ g cm}^{-3}$ ). The comparison of values obtained indicates that the total porosity of the sample with the addition of 1 mass % TiO<sub>2</sub> is lower by 44 %, and closed porosity by 43 % relative to sintered samples without addition. Small values of apparent porosity show that thickening mainly took place during heating, while reaching the maximum sintering temperature. This can be explained by the effect of the TiO<sub>2</sub> addition at lower temperatures while reaching 1700 °C, i.e. the final sintering temperature. Specifically, when Ti<sup>4+</sup> ions enter the MgO lattice, a defective structure forms, i.e. cation cavities, which increases the diffusion rate, and thereby the density of sintered samples. With samples without the addition of TiO<sub>2</sub> it is only higher temperature that increases the mobility of elements forming the crystal lattice, thereby forming a contact surface between the particles of compacted powder, eliminating porosity, and shrinking the whole system [13]. It can be assumed that at higher temperatures in samples examined, with or without the addition of TiO<sub>2</sub>, the mass transfer is governed by the diffusion of  $O^{2-}$  ions through the MgO lattice as the slower diffusion species. This indicates that the effect of the addition of TiO<sub>2</sub> at high sintering temperatures, such as 1700 °C / 3 hours, is less noticeable.

The studies so far [12,14] indicate the favourable effect of the addition of  $TiO_2$  on the possibility of removal of  $B_2O_3$  in the process of isothermal and activated sintering of seawater-derived magnesium oxide. Owing to its volatility, the boron present in the sample evaporates in the form of  $B_2O_3$  from the sample into the atmosphere already at 1000 °C during sintering of seawaterderived magnesium oxide [15]. Table 3 lists the results obtained for the effect of the addition of  $TiO_2$  on reduction of the content of  $B_2O_3$  in sintered seawater-derived magnesium oxide for the above-described conditions.

Table 3:	Effect	of Ti	$D_2$ on t	he $B_2O_3$	s conte	nt in the	e sintered	lmagnesium	oxide	samples
	(80 %)	precip	itation	) at t =	1700 ° <b>(</b>	$C, \tau = 3$	h, p = 62	5 MPa		

No. of sample	Rinsing water	No. of rinses by decantation*	TiO <sub>2</sub> addition	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			mas	s %
1	Alkalised		no sint. aid	0.0292
2	+	3+2	0.5	0.0272
3	Distilled		1	0.0252

\* - After rinsing by decantation (three times by alkalised distilled water and two times by distilled water) the sample of magnesium hydroxide was rinsed five times by distilled water (pH = 6.5) on filter paper

The results obtained show that during sintering at 1700 °C with the duration of isothermal heating of 3 hours, the content of  $B_2O_3$  in all MgO (80 % precipitation) samples fell below 0.05 mass %, which is, according to N. Heasman [2], the maximum allowed limit for boron impurity in sintered magnesium oxide – refractory material.

The experimental results were analysed to calculate the fraction of  $B_2O_3$  evaporated in the sintering process ( $J_1$ ) from experimental data on the fraction of  $B_2O_3$  in the sintered sample and the fraction of  $B_2O_3$  in calcined magnesium oxide, as well as the fraction of CaO that has reacted with TiO<sub>2</sub> ( $J_2$ ). Based on the experimental data for boron determination by potentiometrical titration in magnesium oxide samples sintered at 1700 °C / 3 h, the reaction yield degree,  $\xi$ , was calculated for the dicalcium borate formation reaction in all the samples examined, relative to the quantity of boron present in the calcined magnesium oxide. Table 4 shows the result obtained.

**Table 4**: Dependence of  $J_1$ ,  $J_2$  and  $\xi$  on different quantities of sintering aid in the sintered magnesium oxide samples (80 % precipitation) at t = 1700 °C,  $\tau$  = 3h, p = 625 MPa

No. of samples	Rinsing water	No. of rinses by decantation*	TiO <sub>2</sub> addition	$J_1$	$J_2$	بخ
			mass %		%	
2	Alkalised		0.5	72.99	19.21	27.01
3	+	3+2	1	75.18	38.37	24.82
	Distilled					

 After rinsing by decantation (three times by alkalised distilled water and two times by distilled water) the sample of magnesium hydroxide was rinsed five times by distilled water (pH = 6.5) on filter paper

As the initial sample, i.e. calcined magnesium oxide contains increased fraction of CaO (1.78 mass %), the results obtained (Table 4) indicate that the addition of  $TiO_2$  in the mass fractions of 0.5 and 1 mass % does not suffice to bind the CaO present and thereby lead to a higher degree of evaporation of  $B_2O_3$  in the sintering process.

Examinations [16-18] by the methods of X-ray diffraction and EDAX analysis indicate that during the sintering process the  $TiO_2$  added reacts with CaO from the solid solution MgO-CaO and transforms into calcium titanate (CaTiO<sub>3</sub>). A previous study [19] has proven the fraction of dicalcium borate (Ca<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) in sintered samples of seawater-derived magnesium oxide by the method of X-ray diffraction, i.e. it has been established that B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reacts with CaO during sintering and transforms into Ca<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Therefore, CaO retains B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the sample, which results in reduced evaporation of the boron present in the form of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from the sample into the atmosphere during sintering.

From the results obtained, it may be concluded that the addition of  $TiO_2$  in the mass fractions of 0.5 and 1 mass % has no significant effect on the reduction of the fraction of  $B_2O_3$  in the sintered sample of MgO (80 % precipitation) if the initial sample has an increased quantity of CaO.

### **4. CONCLUSIONS**

It has been established that all sintered samples of MgO (80 % precipitation) have low porosity, and the densities attained amount up to 99 % of the theoretical one. Low values of apparent porosity indicate that some thickening of the sample took place before the maximum sintering temperature, i.e. 1700  $^{\circ}$ C was reached.

The addition of  $TiO_2$  in the mass fractions of 0.5 and 1 mass % does not noticeably affect the fraction of  $B_2O_3$  evaporated during the activated sintering process of seawater-derived magnesium oxide in comparison to the fraction of boron evaporated from the sample without the addition of  $TiO_2$ , which is correlated to the CaO content in the sample examined. A higher CaO content retains  $B_2O_3$  in the sample, i.e. a smaller quantity of  $B_2O_3$  evaporates during sintering.

In all the samples the  $B_2O_3$  content was below 0.05 mass % which is, according to N. Heasman, the maximum allowed limit of boron impurity in the final product, i.e. sintered seawater-derived magnesium oxide.

### ACKNOWLEDGMENT

The results presented stem from the scientific Project 011-0112247-2250, carried out with the support of the Ministry of science, education and sports of the Republic of Croatia.

#### REFERENCES

- 1. E. Brown et al., *Seawater: Its composition, properties and behaviour*, Butterworth Heinemann in association with The Open University, Walton Hall, Milton Keynes, 2<sup>nd</sup> Ed., 1997., p. 86.
- 2. N. Heasman, Gas wärme International 28 (1979) 392
- 3. J. C. Hicks, S. Tangney, Ceram. Bull. 59 (1980) 711
- 4. B. Petric, N. Petric, Ing. Eng. Chem. Des. Dev. 19 (1980) 329
- 5. O. V. Bonney, U S Pat. 43 149 85 (to Amstar Corporation, New York), 9. Feb. 1982, *Chem. Abstr.* **96** (1982) 125549
- Rabadžhieva D., Ivanova K., Balarev Hr., Trendafelov D., *Žurnal priklačnoji himi* 70 (1997) 375
- 7. Shand M. A., The Chemistry and Technology of Magnesia, Willey, New York, 2006
- 8. N. Petric, V. Martinac, M. Labor, M. Mirošević-Anzulović, Mater. Chem. Phys. 46 (1998) 83
- 9. N. Petric, V. Martinac, M. Labor, O. Jurin, Kovine Zlitine Tehnologije 33 (1999) 473
- 10. Culkin F., The major constituents of seawater, in: Chemical Oceanography, Ed. by Riley J. P., Skirrow G., Vol.1, Academic Press, London, 1975, pp.136-151.
- 11. N. Anđelić, The effect of the rinsing method on the  $B_2O_3$  content in magnesium oxide from seawater, B. Sc. thesis, Split, 2006.
- 12. M. Labor, Isothermal and activated sintering of magnesium oxide, M. Sc. thesis, Split, 2000.
- 13. R. German, Sintering theory and practice, Wiley, New York, 1996.
- 14. V. Martinac, A study of isothermal sintering, Ph. D. thesis, Split, 1994.
- 15. I. Filipović, S. Lipanović, *The general and inorganic chemistry*, 9<sup>th</sup> Ed., Vol. 2, Školska knjiga, Zagreb, 1995, p. 870
- 16. M. N. Chaudhuri, A. Kumar, A. K. Bhadra, G. Banerjee, S. L. Sarkar, *Ceram. Bull.* 71 (1992) 345
- 17. M. Ćosić, B. Pavlovski, E. Tkalčec, Sci. Sinter. 21 (1989) 161
- 18. M. Čeh, D. Kolar, J. Mater. Sci. 29 (1994) 6295
- 19. N. Petric, B. Petric, E. Tkalčec, V. Martinac, N. Bogdanić, M. Mirošević-Anzulović, *Sci. Sinter.* **19** (1987) 81



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# ANALIZA RIZIKA PRI OPREMANJU I ODRŽAVANJU BUŠOTINA

# WELL COMPLETION AND WORKOVER RISK ANALYSIS

**Davorin Matanović, Katarina Simon, Nediljka Gaurina-Međimurec** RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU, Pierottijeva 6, Zagreb

Pregledni članak / Subject review

**Sažetak:** Osim vrednovanja uspješnosti opremanja i održavanja bušotina bitna je i analiza rizika ili opasnosti od mogućih propuštanja opreme. Da bi se izbjeglo pretpostavke i nagađanja, moguće je primijeniti odgovarajuću kombinaciju metoda određivanja pouzdanosti pojedine komponente sustava. Procjena pouzdanosti uključuje povezivanje učestalosti kvarova s obzirom na proteklo vrijeme rada. Kao primjer primjene analize pouzdanosti poslužiti će moguće kombinacije opremanja bušotina na moru na platformama sa sidrenim užetima (TLP-eng. tension leg platform). Navedena analiza treba omogućiti razumijevanje opravdanosti primjene skupljih (ali pouzdanijih) komponenti opremanja sustava. Također će poslužiti za identificiranje kritičnih elemenata sustava koje bi trebalo drugačije projektirati ili eliminirati. Konačno, ona treba omogućiti vrednovanje alternativnih opremanja za bilo koji tip bušotine na kopnu ili na moru. **Ključne riječi:** opremanje bušotina, održavanje bušotina, analiza rizika

Abstract: Besides the evaluation of well completion and workover efficacy essential is also the risk analysis or danger of possible leak of equipment. To avoid assumptions and guesswork, it is possible to apply proper combination of methods to determine the reliability of individual component of the system. Reliability analysis includes connection of failure frequency with regard to elapsed working time. Possible combinations of well completion using tension leg platforms will serve as an example of reliability evaluation. The analysis must enable understanding of usefulness of expensive (but more reliable) completion systems components application. Also it will serve to identify critical system elements that must be designed differently or eliminated. Finally, it must enable evaluation of alternative completions for any type of the well on shore and off shore.

Key words: well completion, workovers, risk analysis

Ovaj rad proizašao je iz istraživanja na projektima MZOŠ-a 195-1951390-1394 i195-1951390-1397

### 1. UVOD

Osim vrednovanja uspješnosti opremanja i održavanja bušotina bitna je i analiza rizika ili opasnosti od mogućih propuštanja opreme. Da bi se izbjeglo pretpostavke i nagađanja, moguće je primijeniti odgovarajuću kombinaciju metoda određivanja pouzdanosti pojedine komponente sustava. Moguća je primjena dviju metoda; (1) analize pouzdanosti – koja definira pouzdanost komponente sustava s obzirom na obavljanje zadane funkcije unutar određenog predviđenog vremena primjene u realnim uvjetima i (2) mogućnosti greške – gdje se određuje vjerojatnost da će se dio sustava pokvariti. Metode su komplementarne, pa će biti obrađena samo analiza pouzdanosti. Procjena pouzdanosti uključuje povezivanje učestalosti kvarova s obzirom na proteklo vrijeme rada. Za veliki broj elemenata sustava, posebna pažnja se usmjerava na tri izdvojena perioda tijekom radnog vijeka s obzirom na oštećivanje (slika 1).



Slika 1. Karakteristična krivulja trajnosti

Opći pristup optimiranja pouzdanosti je da se eliminiraju početna oštećenja ili kvarovi odgovarajućom kontrolom i ispitivanjima, te kvarovi zbog istrošenosti pravovremenim preventivnim zamjenama.

(1)

Za analizu je relevantan samo onaj dio krivulje gdje se pouzdanost može predvidjeti primjenom eksponencijalne distribucije jednog čimbenika. [1]

$$R(t) = e^{-\lambda \cdot t}$$

Gdje su:

- R(t) vjerojatnost da će dio sustava djelovati bez kvara tijekom predviđenog perioda (t) za zadane uvjete rada sustava
- $\lambda$  učestalost kvara elementa sustava ( on je konstanta za zadane uvjete rada sustava)

## t – vrijeme primjene, sati

Kada se primijene odgovarajuće vrijednosti definira se pouzdanost elementa za zadani period rada. Recipročna vrijednost učestalosti kvarova  $(1/\lambda)$  naziva se "srednje vrijeme između dva kvara" (MTBF – *eng. mean time between failures*). Za vrednovanje pouzdanosti složenog sustava, potrebno je odrediti pouzdanost svake pojedine komponente te obraditi podatke matematičkim modelom sustava pouzdanosti. Elementi sustava unutar analize mogu biti kombinirani na dva načina: serijski i paralelno.

*Serijska kombinacija* podrazumijeva da svaka komponenta mora obavljati svoju funkciju kako bi se održao slijed događanja. To znači da za sustav s dvije komponente, jedna i druga moraju djelovati zadovoljavajuće. To je tzv. "AND" kombinacija ili "AND" logička vrata. Matematički, pouzdanost kombiniranog djelovanja je zapravo umnožak pouzdanosti svake pojedine komponente.

$$R_{AND}(t) = \prod_{i=1}^{n} R_i(t)$$
(2)

Ovdje simbol ( $\pi$ ) predstavlja umnožak:  $R_1(t) \cdot R_2(t) \cdot ... \cdot R_n(t)$ .

Paralelna kombinacija zahtijeva da bilo koji član grupe komponenata mora pravilno djelovati da sustav djeluje zadovoljavajuće. Za sustav s dvije komponente to znači da komponenta (1) ili komponenta (2) mora djelovati ispravno da sustav funkcionira. To je tzv. "OR" kombinacija, ili "OR" logička vrata. Matematički, pouzdanost paralelne kombinacije je:

$$R_{OR}(t) = 1 - \prod_{i=1}^{n} \left[ 1 - R_i(t) \right]$$
(3)

Logički dijagram analize pouzdanosti počinje od početnog događaja (elementa) i dograđuje se dalje rastavljanjem u sporedne (podređene) događaje (elemente), povezane odgovarajućim "AND" ili "OR" logičkim vratima. Takav način širenja sustava nastavlja se do dosezanja osnovnih elemenata sustava (događaja), koji se ne mogu (ili su tako definirani) dalje rastavljati.

## 2. ANALIZA RIZIKA OVISNO O SUSTAVU OPREMANJA

Primarna zadaća je određivanje događaja koji se ne smije ostvariti. Za ovaj primjer to predstavlja bilo kakvo propuštanje fluida iz bušotine u okoliš kroz cijeli radni period. Za slučaj sa slike 2, logički dijagram ima oblik prikazan na slici 3.

Kako erupcioni uređaj još nije konačno koncipiran prikazan je odgovarajućim simbolom, a isto se odnosi i na ponašanje tubinga. Razmatrajući shematski prikaz opreme bušotine u odnosu na logički dijagram, jasno je da erupcioni uređaj čini cjelinu sa sustavom tubinga i pakera ili prstenastim prostorom unutar zaštitnih cijevi s obzirom na moguće propuštanje. Za ovako koncipiran logički dijagram, moguće je definirati matematičku kombinaciju pouzdanosti; tj. ukupnu pouzdanost sustava.

$$R_{TOP} = 1 - \left(1 - R_p \cdot R_B \cdot R_X\right) \cdot \left(1 - R_X \cdot R_A\right)$$
(4)

Gdje je:

R<sub>X</sub> – pouzdanost erupcionog uređaja

R<sub>P</sub> – pouzdanost pakera

- R<sub>A</sub> pouzdanost zaštitnih cijevi
- R<sub>B</sub> pouzdanost tubinga

Logički dijagram koji opisuje izgled bušotinske opreme tijekom proizvodnje samo je jedan prikaz opreme tijekom radnog vijeka bušotine. Zbog toga, kako bi se odredila pouzdanost kroz sveukupni period dijagram treba uključivati i sve ostale moguće elemente opremanja, jer se oprema bušotine mijenja sukladno primijenjenoj opremi i postrojenjima pri održavanju. Takav prošireni logički dijagram prikazan je na slici 4.

Na ovaj način moguće je uključiti bilo koji sklop ili kombinaciju sklopova koji će biti primijenjeni, bez potrebe promjene logičkog dijagrama u budućnosti.



Slika 2. Sustav opreme bušotine [2]

Slika 3. Dijagram kvarova pri održavanju bušotina

Isto kao kod logičkog dijagrama, potrebno je predvidjeti i izraditi dijagram kvarova. Također treba predvidjeti i broj postupaka na održavanju bušotine koje će trebati ostvariti. (Slika 3.) Događaji ili elementi sustava koji se u tom dijagramu nalaze, su svi oni zbog čijeg propuštanja se može ukazati potreba za održavanjem bušotine.

# 3. NAČIN ODREĐIVANJA POUZDANOSTI SUSTAVA OPREMANJA I ODRŽAVANJA

Proračunavanje zahtijeva sakupljanje određenog broja podataka. U tablici 2 navedeni su potrebni podaci, koji u ovom slučaju ne moraju biti apsolutno točni, ali će poslužiti za prikaz načina određivanja pouzdanosti sustava.

Tablica uključuje dvije grupe podataka; srednje vrijeme proteklo između kvarova (MTBF – *eng. mean tme between failures*), pouzdanost opreme (R(0)). R(0) predstavlja pouzdanost u trenutku postavljanja, tj mogućnost da se kvar dogodi tijekom instaliranja opreme. Na taj se način pouzdanost može razdvojiti s obzirom na mehaničke kvarove i kvarove zbog nepravilnog rukovanja tijekom instaliranja.



Slika 4. Cjeloviti logički dijagram s relevantnim podacima i mogućnošću izbora s obzirom na način održavanja

	1 5 5	
NEMA PROPUŠTANJA OSNOVNOG	VRIJEME PROTEKLO	POUZDANOST
DIJELA SUSTAVA	IZMEĐU KVAROVA, sati	OPREME R(0)
ERUPCIONI UREĐAJ	$9.10^{6}$	0,999
PAKER	$20.10^{6}$	0,950
SUSTAV PREVENTERA - BOP	$0,1 \cdot 10^{6}$	0,667
PROTUPOVRATNI VENTIL - BPV	$10.10^{6}$	0,900
FLUID ZA GUŠENJE	$1 \cdot 10^{6}$	0,900
ČEP U TUBINGU	$4.10^{6}$	0,500
NEMA PROPUŠTANJA	R(9000 sati)	R (0)
SPOREDNIH DIJELOVA SUSTAVA		
ZAŠTITNE CIJEVI	0,930	0,999
TUBING	0,840	0,900

Tablica 2. Pouzdanost elemenata sustava opremanja i održavanja sa slike 4

Matematički, pouzdanost osnovnog dijela sustava je umnožak R(0) i R(t), gdje:

$$R(OSNOVNOG DIJELA SUSTAVA) = R(0) \cdot e^{-\gamma_{MTBF}}$$
(5)

Logički govoreno, komponenta mora biti ugrađena korektno i mehanički funkcionalna. Važnost R(0) posebno se ističe tijekom radova na održavanju bušotina kada je vrijeme (t) blizu nule, a vrijednost R(0) dominira s obzirom na pouzdanost sustava.

## 4. NAČIN ODREĐIVANJA POUZDANOSTI SUSTAVA PRI ODRŽAVANJU

Prije obavljanja proračuna, potrebno je detaljno opisati postupak održavanja. Za jednostavan sustav održavanja slijed postupaka može biti sljedeći: (1) pregled postojeće proizvodne opreme, (2) ugradnja čepa u prijelaz za odlaganje ispod pakera, (3) otvaranje kliznih vrata i gušenje bušotine, (4) ugradnja protupovratnog ventila nakon provjere djelotvornosti gušenja i odvajanje erupcionog uređaja, (5) postavljanje preventerskog sustava i izvlačenje opreme iz kanala bušotine, (6) ugradnja nove proizvodne opreme i zamjena fluida – osvajanje bušotine, (7) ugradnja protupovratnog ventila i skidanje preventerskog sustava, (8) postavljanje erupcionog uređaja, vađenje protupovratnog ventila i čepa iz tubinga i nastavak proizvodnje. Može se zaključiti da je već kod ovako jednostavnog opremanja potrebno pripremiti pet različitih logičkih dijagrama da bi se odredilo pouzdanost tijekom održavanja. Pri tom će svaki predstavljati drugi sastav elemenata sustava opreme bušotine. Njih je najlakše izraditi brisanjem nepotrebnog dijela iz dijagrama sa slike 4. Uz određenu pouzdanost pri proizvodnji i uz primarno opremanje, potrebno je pridodati još samo jednu informaciju: Koliko održavanja se očekuje? S mehaničkog stajališta tri su moguća uzroka održavanja: propuštanje erupcionog uređaja, pakera ili tubinga; pri čemu propuštanje erupcionog uređaja ne zahtijeva klasičan oblik održavanja bušotine. Ekvivalentno vrijeme između kvarova moguće je odrediti iz eksponencijalnog odnosa:

$$Pr(odr.) = 1 - e^{-\gamma_{MTBF}}$$
(6)

ili 
$$t/$$

$$\frac{t}{MTBF} = -\ln\left[1 - \Pr(odr.)\right] \tag{7}$$

a broj odr. =  $t/_{MTBF}$ 

Na kraju se pouzdanost sustava kroz cijeli period rada, R(ukupno), određuje kombiniranjem pouzdanosti tijekom proizvodnje i održavanja.

(8)

$$R(ukupno) = R(proizvodnje) \cdot R(odr.)^{N}$$
(9)

Gdje je:

N - broj održavanja

## 5. POUZDANOST KOMPONENATA SUSTAVA

Kada je logički dijagram definiran i matematički model pouzdanosti sustava formiran, učestalost kvarova se može odrediti za svaki element sustava. Potrebne podatke o pouzdanosti ili učestalosti kvarova potrebnih elemenata moguće je odrediti iz sljedećih izvora: povijesnih podataka (dostupni ali ograničeno), kontroliranih eksperimenata (nije uvijek praktično), inženjerske procjene (neograničeno, ali varira). Treba priznati, da je osnovni problem u analizi pouzdanosti nedostatak točnih i univerzalno prihvatljivih pokazatelja o učestalosti kvarova. Postoje međutim dva olakotna čimbenika: (1) pouzdanost bitnog elementa sustava ili događaja, funkcija je pouzdanosti individualnih komponenti unutar logičkog dijagrama koji definira njihove odnose, pa

se na taj način može djelomično kompenzirati nedostatke pri određivanju pokazatelja učestalosti kvarova, (2) usporedbom sa sličnim sustavima, koji sadrže veći broj sličnih komponenti ustanovljeno je da mnoge česte komponente prema netočnostima podataka o kvarovima jako malo utječu na ukupnu ocjenu sustava. Na temelju ispitivanja rangirano je devet osnovnih tipova brtvila koja su sastavni dio svih elemenata bušotinske opreme. Rezultati su prikazani u tablici 3.

NAJBOLJE	METAL NA METAL	tlakom aktivirani konični brtveći prsteni
		prirubnica, interferencija ramena
	BRTVILA BUŠOTINSKE GLAVE	statička, postavljena na površini, testirana
DOBRO	STATIČKI, POSTAVLJENI NA POVRŠINI	brtvila brtvenica (CHEVRON),
		elastomeri s potpornim prstenovima,
		elastomeri bez potpornih prstenova
	ELEMENTI STALNIH PAKERA	
PRIHVATLJIVO	DINAMIČKA ELASTOMERNA BRTVILA	brtvila na strojno obrađenim površinama
	STATIČKA, UGRADNJA U BUŠOTINI	brtvila brtvenica pakera, brtvila
		povrativih pakera
	UGRADNJA U BUŠOTINU OPREMOM "NA ŽICI"	CHEVRON brtvila
LOŠE	DINAMIČKA BRTVILA BRTVENICA PAKERA	ugrađena na površini ili u bušotini

Tablica 3. Pouzdanost brtvila

Na temelju ovog rangiranja, moguće je pridodati odgovarajuće vrijednosti pouzdanosti pojedinom primijenjenom brtvilu. Npr. njihova procjena i iskustvo su ukazali da je prihvatljiva procjena učestalosti kvara s obzirom na propuštanje za određeni tip spojnice tubinga, jedan kvar na 24 bušotine svake 3,5 godine (oko 30000 sati). Uz pretpostavku da po bušotini postoji 350 spojnica tubinga, tada:

MTBF=proteklo vrijeme · broj spojnica/broj kvarova =  $30000 \cdot (350 \cdot 24)/1=2,52 \cdot 10^8$  sati

Drugi primjer odnosi se na podatke iz izvještaja U.S. Geodetic Survey, "Statistički podaci kvarova dubinskih sigurnosnih ventila". Za 4495 površinski kontroliranih dubinskih sigurnosnih ventila, dogodilo se 162 kvara ventila i 16 kvarova cijelog sustava. Kvarom ventila se smatraju slučajevi kada se ventil ne otvara ili zatvara pri aktiviranju kontrolnog sustava, a kvar sustava odnosi se na dijelove sustava upravljanja i kontrole neovisno o samom ventilu. Srednje vrijeme između kvarova određeno je kao: MTBF<sub>SCSSV</sub> =  $1,823 \cdot 10^5$  sati.

Za slučajeve koji će u nastavku biti obrađeni posebnu važnost imaju sustavi rajzera na TLP. Podaci praćenja i procjene uz uključenje mogućeg odnošenje metala zbog korozije i propuštanja tijela rajzera zbog umora materijala, ukazuju na trajnost od 1000+ godina (MTBF od 8,76  $\cdot 10^6$  sati).

# 6. REZULTATI PRORAČUNA

Kao primjer primjene analize pouzdanosti poslužile su moguće kombinacije opremanja bušotina na moru. [3] Analiza je provedena izradom odgovarajućih logičkih dijagrama. Prihvaćena su četiri različita načina opremanja:

SLUČAJ I: Sustav uključuje dubinski sigurnosni ventil (SCSSV) kontroliran s površine ugrađen kao sastavni dio tubinga.

SLUČAJ II: Opremanje bušotine s TLP identično slučaju I s iznimkom dodavanja još jednog sidrenog brtvila, vješalice tubinga, prijelaza za odlaganje i rajzera.

- SLUČAJ III: Opremanje bušotine s TLP slično slučaju II s dva dodatna bočna vretena, dubinskog sigurnosnog ventila u prstenastom prostoru, koji je kontroliran s površine i vadivim SCSSV pomoću opreme "na žici"
- SLUČAJ IV: Opremanje ušća podvodnim erupcionim uređajem. Glavni ventil na glavi bušotine i ventil na prirubnici prstenastog prostora nalaze se na morskom dnu. U sastavu tubinga je SCSSV.

Određivanje vjerojatnosti propuštanja kroz cijeli period proizvodnje provedeno je za neku zamišljenu bušotinu. Tablica 4 prikazuje podatke s obzirom na propuštanje bilo kojeg oblika (minimalno, slabo, značajno i katastrofalno) s obzirom na različite slučajeve opremanja.

	Pr (propuštanje) tijekom					
	PROIZVODNJE	ODRŽAVANJA				
SLUČAJ I	0,0060	0,0362				
SLUČAJ II	0,0160	0,0366				
SLUČAJ III	0,0125	0,0448				
SLUČAJ IV	0,0253	0,1487				
	BROJ RADOVA NA ODRŽAVANJU	Pr (propuštanje)				
		TIJEKOM RADNOG VIJEKA				
SLUČAJ I	1,455	0,0579				
SLUČAJ II	1,487	0,0691				
SLUČAJ III	1,605	0,0826				
SLUČAJ IV	2,671	0,3659				

Tablica 4. Vjerojatnost propuštanja

# 7. ZAKLJUČAK

Ako se usporede analizirani sustavi, može se zaključiti da je vjerojatnost propuštanja u slučaju II i III podjednaka. Ako međutim pogledamo da je broj predviđenih održavanja za slučaj II veći uz veću vjerojatnost propuštanja pri održavanju, pa slučaj II možemo smatrati pouzdanijim. Treba dakle naglasiti da se ukupnu pouzdanost tijekom perioda primjene treba uzeti u obzir kod usporedbi različitih mogućnosti, jer usporedba samo za stanje pri proizvodnji nije dovoljna. Ono što je iz analize nadalje vidljivo, upućuje da opremanje sustavom na morskom dnu, zbog svoje kompliciranosti nije pouzdanije od ostalih. Nadalje zbog većeg broja održavanja, uz veću vjerojatnost propuštanja ono predstavlja najlošiji izbor s vjerojatnošću propuštanja četiri i više puta većom nego kod ostalih slučajeva. Navedena analiza treba omogućiti razumijevanje opravdanosti primjene skupljih (ali pouzdanijih) komponenti opremanja sustava. Također će poslužiti za identificiranje kritičnih elemenata sustava koje bi trebalo preprojektirati ili eliminirati. Konačno, ona treba omogućiti vrednovanje alternativnih opremanja za bilo koji tip bušotine na kopnu ili na moru.

## 8. LITERATURA

[1] Woodyard, A.H.: Risk Analysis of Well Completion Systems, SPE 9414, 55th Annual Fall Rechnical Conference and Exhibition of SPE of AIME, Dallas, September 21-24,1980.

[2] Perrin, D., Caron, M., Gaillot, G.: Well Completion and Servicing, Éditions TECHNIP, Paris, 1999.

[3] Goldsmith, R.G.: A TLP Well Design, SPE 9412, 55th Annual Fall Rechnical Conference and Exhibition of SPE of AIME, Dallas, September 21-24,1980.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# RAZLOZI ZA SANACIJU CIGLENIH DIMNJAKA GRADA ZAGREBA ČELIČNIM DIMOVODNIM CIJEVIMA

Zdenko Meczner

Stručni članak / Professional paper

**Sažetak:** Brojni su razlozi sa sanaciju dimnjaka Grada Zagreba. Svake godine u Gradu Zagrebu uslijed neispravnih dimnjaka dolazi prosječno po pet smrtnih slučajeva (2006.godine šest trovanja ugljičnim monoksidom sa smrtnom posljedicom i pet teških trovanja bez smrtne posljedice) i stotinjak požara. Neispravne dimnjake moguće je srušiti i izgraditi na njihovo mjesto nove, moguće je s vanjske strane zgrade postaviti ispravan montažni dimnjak ili sanirati postojeći. Kako su prve dvije mogućnosti najčešće nemoguće za izvesti iz praktičnih ali i financijskih razloga, kao mogućnost upotrebe ispravnog dimnjaka nameće se samo sanacija uvlačenjem cijevi kod postojećeg, funkcionalno i sigurnosno neispravnog dimnjaka.

Ključne riječi: dimnjak, trovanje ugljičnim monoksidom

# UVOD

Na našem tržištu pojavljuju se raznorazni čelični limovi, različitih sastava i različitih debljina stjenke. Postoje dokazi o sanacijama dimnjaka koji su funkcionalno jednako neispravni kao i prije sanacije, pa i o požarima tek saniranih dimnjaka.

Odabirom materijala bitno utječemo na tehničke karakteristike konstrukcije, kao i na njezine troškove izrade i održavanja, odnosno na ukupnu konkurentnost proizvoda.

Izbor materijala je usko povezan s projektiranjem i konstruiranjem dijelova i izborom i razradom postupaka proizvodnje i montaže. Ključne odluke o materijalu u pravilu donose konstruktori, iako se problem zamjene materijala može pojaviti i u uporabi proizvoda. Najvažniji i osnovni zahtjev vezan je uz funkcioniranje cijele konstrukcije. Eksploatabilnost nam govori o ponašanju materijala u upotrebi. Pri tome treba voditi računa o:

- a) održavanju definiranih dimenzija i oblika konstrukcije- bitna su mehanička svojstva materijala
- b) održavanje cjelovitosti konstrukcije- otpornost na lom za koju su bitna mehanička svojstva materijala
- c) sprečavanju oštećenja površine zbog trošenja, korozije i sličnih procesa dotrajavanja
- d) zadržavanju ostalih fizikalnih svojstava bitnih za održavanje funkcije proizvoda u vremenu njegove upotrebe [1].

Upravo se kod neispravnih dimnjaka pojavio problem zamjene materijala, no međutim umjesto konstruktora ključne odluke o izmjeni materijala i sanaciji dimnjaka donose upravo dimnjačari koji su se zatekli pred problemom neispravnog dimnjaka, a nisu dobili niti uputu niti odgovarajuću stručnu podršku konstruktora kako da riješe problem promjene materijala. Službeni glasnik br.1/1974. donio je Posebne tehničke uvjete za projektiranje i izvedbu dimnjaka i dimovodnih priključaka na područje grada Zagreba [2], koji govori da je za dimnjake iz posebnih montažnih elemenata potrebno izraditi projekt u mjerilu u kojem su vidljivi svi konstruktivni detalji.

Na području grada Zagreba izvršeno je nekoliko tisuća sanacija dimnjaka bez i jednog izrađenog projekta. Sanaciju dimnjaka treba raditi ne samo kada je postojeći dimnjak izgubio radna svojstva, već i onda kada mijenjamo uređaj za grijanje sa krutog ili tekućeg goriva, na plin. Kod plinskog dimnjaka je puno teže uskladiti termotehničke vrijednosti nego kod onog kod kojeg je gorivi ugljikovodik u krutom ili tekućem stanju [3].



Slika.1 Izgled saniranog dimnjaka

## Tribokorozijski proces tijekom odvođenja dima kroz ciglenu dimovodnu cijev

Pri gorenju ugljik sagorijeva uz dovoljnu količinu kisika u ugljični dioksid C + O2 $\rightarrow$  CO2. Ako nema dovoljno kisika za gorenje , tada se stvara ugljični monoksid C+O $\rightarrow$  CO, koji je otrovan plin.

Vodik sagorijeva pri gorenju u vodu H2 +O→ H2O i kao vodena para (gust i bijeli dim) izlazi iz dimnjaka u slobodnu atmosferu.

Sumpor sagorijeva pri normalnom gorenju u sumporni dioksid,  $S + O2 \rightarrow SO2$ , ili sumporni trioksid  $S + O3 \rightarrow SO3$ , ako je u višku zraka koji dotiče u ložište zastupljen slobodni kisik koji preostaje pri izgaranju goriva. Međutim ako je temperatura dima ili unutrašnje površine dimnjaka niža od temperature rosišta, tada se pri kontaktu dima, koji sadrži sumporne okside SO2 ili SO#, s kondenziranom vodenom parom stvara u dimnjaku sumporasta kiselina SO2 + H2O H2SO3, ili pak sumporna kiselina SO3 + H2O  $\rightarrow$  H2SO4. Takve kiseline veoma štetno utječu na kalcijev karbonat CaCO3 u vapnenom mortu, u kojem su zidani svi stari dimnjaci u zgradarstvu, stvarajući pri tom gips CaSO4.2H2O.

 $CaCO3 + H2SO4 + H2O \rightarrow CaSO4.2H2O + CO2$ 

Budući da gips pri takvoj reakciji povećava svoj volumen, u rešetkama dimnjačarskog zida nastaju pukotine, kroz koje može prodirati dim i kondenzat. Najčešće posljedice te pojave su tragovi dima ili smeđe mrlje po zidovima u području dimnjaka i to u prostoriji ili na fasadi zgrade. Takvi su znakovi opomene da dimnjak ne funkcionira dobro, jer se u dimovodnom kanalu kondenzira vodena para iz dima[4]

Sigurnost dimnjaka se određuje[5]:

- a) vizualnim pregledom (džepna svjetiljka, endoskop, ogledalo, kamera s monitorom),
- b) dokazivanjem dimnih plinova (ploča rošenja, ispitivač dimnih plinova, dimna cjevčica),
- c) mjerenje dimnih plinova (uređaj za mjerenje CO, CO2, O2, Nox, podtlaka) i
- d) proračunom dimnjaka.

# Zaključak

Učinak saniranog dimnjaka, ako je on rađen ispravno, je potpuna funkcionalnost kod svake vrste goriva, a posebice kod plinskih dimnjaka. Problem plinskog dimnjaka je u tome što se on grije samo kada ložište radi. U trenutku kada se postigne željena temperatura termostat prekida dovod plina i dimnjak ostaje bez izvora zagrijavanja, te brzo njegova temperatura pada ispod temperature rosišta. Prilikom nove upotrebe aparata, bilo da se termostat uključio, ili je upotrebljen uređaj za toplu vodu, dimnjak dobiva maksimalnu količinu dima u trenutku paljenja, što kod krutih i tekućih goriva nije slučaj, jer se količina dima povećava postupno ( i smanjuje), te se takova količina dima smjesta kondenzira i do prelaska temperature rosišta dimnjak ne odvodi produkte sagorijevanja.

# Literatura:

[1] T.Filetin: Svojstva i primjena materijala, Zagreb,2002

[2] Posebni tehnički uvjeti za projektiranje i izvedbu dimnjaka i dimovodnih priključaka na području grada Zagreba, Službeni glasnik br.1, 1974

[3] Z. Meczner: Problemi kod uporabe dimnjaka od opeke na koji su priključena plinska trošila, a prethodno su služili za ložišta na kruta goriva: 5. Plinarski forum; Zbornik radova; Varaždinske toplice, 2006

[4] Z. Meczner: Sanacije dimnjaka- problemi, uzroci i rješenja; EGE 5/2005, Zagreb,2005.

[5] Ž.Jakobović: Ispitivanje djelotvornosti odvođenja dimnih plinova sagorijelih u plinskim ložištima; Međunarodni stručno-znanstveni simpozij s izložbom: Izolacije i dimnjaci, Zagreb, 1996.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# EFFECT OF PRECURSOR ARRANGEMENT TO FOAMING KINETICS AND PORE MORPHOLOGY OF ALUMINIUM FOAMS MADE BY P/M ROUTE

### M. Nosko, R. Florek, F. Simancik, J. Jerz, R. Uhrik

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

#### Abstract

Aluminium foam is attractive light-weight material well known for its good stiffness to weight ratio. However, the pore structure of such foamed material is rather stochastic and therefore, the mechanical properties are difficult to predict with defined scatter of measured values. Aim of the work is therefore to investigate the effect of non-uniformities within the pore structure responsible for high scatter in measured values. Non-uniformities were studied at pore size level, whereas the effect of precursor distribution within the mould and foaming kinetics were investigated as the main factors for their occurrence. Subsequently, uniaxial compression tests were performed on many samples manufactured under different conditions with an aim to reveal the effect of inhomogeneities to mechanical properties and their scatter.

Keywords: aluminium foam, pore structure, plastic strength, scatter of measured values

#### Introduction

The non-uniformities within the pore structure of aluminium foams are considered as the main problem which complicates prediction of their mechanical properties and causes rather high scatter of measured values. Crucial non-uniformities such as presence of big pores or elliptical pores within the pore structure exist mainly in pore size level [1-6]. Those non-uniformities are responsible for "premature yielding" of foamed sample and should be eliminated. Deformation mechanism is thoroughly described in studies [7-10]. Lot of work have been done to eliminate these non-uniformities for example by setting the manufacturing parameters of foam-able precursors, by varying the composition of alloy and heat-treating of the blowing agent or by changing the manufacturing parameters as ambient pressure, ambient atmosphere, foaming temperature and heating rate [11-15]. Every study gives valuable information how studied parameters influences the pore structure of aluminium foams in laboratory conditions. In this study the attempt was made to investigate the influence of precursor distribution within the mould on the development of pore structure as well as on the anisotropy of compression behavior of final foam.

### **Experimental**

Samples of cube shape (dimension a = 50 mm) were manufactured from 9 pcs of precursor (45\*20\*5 mm) made of AlSi10 aluminium alloy with 0.8 % of TiH<sub>2</sub>. Resistance furnace set to constant temperature was used for foaming. Different precursor distributions in steel mould, schematically illustrated in **Error! Reference source not found.** were chosen: (a) loose non-symmetric distribution – LNSD, (b) close-set non-symmetric horizontal distribution – CNSHD, (c) close-set non-symmetric distribution – CNSVD, (d) close-set symmetric distribution – CSD\_1 and (e) close-set symmetric distribution – CSD\_2. Amount of precursors was 1/3 of the mould volume and was identical for each precursor distribution. Pore structure was evaluated for each distributions using computer tomography CT, which provides 3-D image of the pore structure through the whole volume. Two planes were used for characterization and identification of non-uniformities within the pore structure for each precursor distribution. Description of the observed planes is presented in Figure 2. To find out reason for creation of differences for each precursor distribution, the foam kinetics was studied in different expansion stages.



Figure 1. Schematic description of precursor distribution within the mould.



Figure 2. Description of planes used for pore structure characterization; (a) cube with precursor distribution, (b) plane perpendicular to main precursor axis and (c) plane parallel to main precursor axis.

To reveal the effect of non-uniformities or characteristic features within the pore structure, the uniaxial compression tests were conducted on Zwick device at nominal displacement rate  $0.03 \text{ s}^{-1}$ . The uniaxial compression test was done in different loading direction, i.e. in all three main axes perpendicular to the side of cube. Values of plastic collapse stress (defined as a first peak stress before the onset of plastic collapse.) obtained from stress-strain curves for different precursor distribution and axis of loading were than compared. The typical stress-strain curve for aluminium foams is well described in [16].

#### **Results and discussion**

#### **Pore structure**

Figure 3 shows pore structure for different precursor distributions. The pore structure consists of pores with different sizes and shapes unevenly distributed within the space. For the non-symmetric precursor distributions (LNSD, CNSHD and CNSVD), there is an area of smaller pores at the top part of the pore structure for LNSD, CNSHD and at the right hand side for CNSVD. The small pores results from the kinetic of foaming (Figure 4): at first the precursor pieces close to mould corners start to foam because of large available surface for heat transfer from the mould. The forming foam front pushes non-melted precursor pieces apart from mould wall and reduces thus the heat transfer to them, which results in significant dwelt in foaming within these pieces. The result is small pore size in regions where these pieces are finally locked. Also, the presence of thicker surface skin located in regions where the precursor originally tightly touched the mould wall is observed. Similarly as precursor, this skin is distributed non-homogeneously.

If the precursor is located in the middle part of the mould (CSD\_1 and CSD\_2), the pore structure is quite uniform without presence of small pore areas. Also uniform thickness of surface skin was observed along the whole length of the mould. Interesting observation is that the presence of large prolonged pores (marked by red arrow in Figure 3) can be reduced, if the precursor is distributed in a way which eliminates closing of air bubbles volumes within fronts of

developing foam. Close packing of precursor in the mould simply fix the pieces in a place without uplifting them by creating foam. Close contacts between precursor pieces serve for good heat transfer from the mould wall, what also improves uniformity of foaming.

From above mentioned observations, it is clear that the precursor distribution plays the important role in creation of various inhomogeneities, which can be avoided, if the precursors are distributed properly.

#### **Pore formation**

The formation of porous structure can be observed in Figure 4. The location of the bubble nucleation and expansion occurs only if needed temperature for decomposition of blowing agent (TiH<sub>2</sub>) is ensured. [17-21] In other words, bubbles starts to nucleate and expand in area of sufficient temperature. It occurs at bottom part of the mould in case of LNSD and CNSHD and at right hand side for CNSVD. Than, the heat propagates through the precursor pieces and even in the non-touchable precursors, the bubble nucleation and expansion occur. But, this process is delayed. It means that at the bottom part, there are already expanded pores which start to coalescence, while in the top part bubbles start to nucleate. In this stage of the foaming, the manufacturing process is stopped to prevent foam before collapsing. Result is non-uniform pore structure with area of small pores on the side of later expansion due to excessive heat transfer at the bottom part of the mould. Different situation occurs if precursors are located in the middle part of the mould – (CSD\_1 and CSD\_2). Bubble nucleation occurs equally at the bottom and at the top part of the precursors and propagates towards the middle. The process of the bubble nucleation is rather quick. The result is more uniform pore structure without presence of smaller pores located at the top part of the foam structure. Continuous surface skin characteristic for all precursor distribution is probably caused by friction between the semi-solid material and mould surface during the foam expansion. The large pores within the pore structure are rather results of close air spaces between foam fronts of different precursor materials than the results of drainage and pore coalescence, which are driven by by viscosity of the melt, surface tension of the bubbles and cell wall thickness [18, 20, 22].



Figure 3. The pore structure in axis perpendicular and parallel to main precursor axis.



Figure 4. Foaming kinetics for different precursor distribution within the mould.

#### **Compression behavior**

Plastic collapse stress for each precursor distribution along three main loading axes is presented in Figure 5. It can be seen that there is no clear influence of gravity direction as well as of precursor main axis (compare with CSD2). The highest stresses were obtained always in directions parallel to plane with main axis of elliptical pores. The pores are oriented either in the main axis of precursor, due to existing prolongated cracks formed during extrusion if the main foaming direction is gravity direction (first two distributions) or into the main foaming directions if the foaming in gravity direction is constrained.



Figure 5. Plastic collapse stress for all precursor distribution and different axis of loading. Density of the samples is  $0.531 \pm 0.017$  g.cm<sup>-3</sup>.

#### Conclusions

It has been found that the distribution of precursor has significant effect on final pore structure. The main defects caused by improper distribution of precursor are large closed air bubbles, areas of significantly smaller pore size or extremely large pores, and nonuniform thickness of surface skin. The best results were obtain in symmetrically positioned precursor pieces with close packing in gravity direction.

The plastic collapse stress for samples with similar apparent density exhibits rather low scatter. However, this scatter is also influenced by distribution of precursor pieces. The lowest values were obtained for directions perpendicular to the main axes of large pores. These directions are usually parallel with gravity direction. The highest values were obtained in directions parallel to main precursor axes if the foam fills the mould from bottom to top. If the precursor distribution does not allow such filling the highest value were obtained in directions parallel to foaming.
#### Acknowledgements

The financial supports of ALULIGHT GmbH Ranshofen, Project 2/4164/26 of the VEGA Agency of the Slovak Republic, Centre of excellence SAS Nanosmart and Slovak Agency for S&T under the project APVT-51-031204 are gratefully acknowledged.

#### Literature

- [1] Ashby, M.F. Evans, A.G. Gibson, L.J. Hutchinson, J.W. Wadley, H.N.G.: Metal Foam: A Design Guide, 2000, Butterworth-Heineman.
- [2] Simancik, F.: Reproducibility of aluminium foam properties. In: J. Banhart, M. F. Ashby, N. A. Fleck, editors. Int. Conf., Bremen, Germany, 14-16 June, MIT Press-Verlag, Bremen, 1999, p.235.
- [3] Degisher, H.P. Kriszt, B.: Handbook of Cellular Metals, Production, Processing, Applications. 2002, Wiley-WCH.
- [4] Simancik F. and col.: Basic Research in Optimalization of Mechanical Properties of Aluminium Foam and Joining Technology. Final Report, IMSAS SAS, 2002.
- [5] Simone, A.E. Gibson, L.J.: Effects of solid distribution on the stiffness and strength of metallic foams. Acta Materialia, 46, 1998, p.2139–2150.
- [6] Andrews, E. Sanders, W. Gibson, L.J.: Compressive and tensile behaviour of aluminium foams. Material Science and Engineering, A/270, 1999, p. 113–124.
- [7] McCullough, K.Y.G. Fleck, N.A. Ashby, M.F.: Uniaxial stress-strain behavior of aluminium alloy foams. Acta Materialia, 47, 1999, p. 2323–2330.
- [8] Nosko, M Simancik, F. Florek, R.: Fatigue behavior of Alporas aluminium foam, unpublished results, 2005.
- [9] Koza, E. Leonowicza, M. Wojciechowskia, S. Simancik, F.: Compressive strength of aluminium foams. Materials Letters, 58, 2003, p. 132–135.
- [10] Hall, I.W. Guden, M. Yu, C.J.: Crushing of aluminium closed cell foams: density and strain rate effect. Scripta Materialia, 43, 2000, p. 515–521.
- [11] Simancik, F. –Behulova, K. –Bors, L.: Effect of ambient atmosphere on metal foam expansion. In: J. Banhart, M. F. Ashby, N. A. Fleck, editors. Int. Conf., Bremen, Germany, 18-20 June, MIT Press-Verlag, Bremen, 2001, p.89.
- [12] Simancik, F. Minarikova, N. Culak, S. Kovacik, J.: Effect of foaming parameters on the pore size. In: J. Banhart, M. F. Ashby, N. A. Fleck, editors. Int. Conf., Bremen, Germany, 14-16 June, MIT Press-Verlag, Bremen, 1999, p.105.
- [13] Duartre, I. Banhart, J.: A study of aluminium foam formation-kinetics and microstructure. Acta Materialia 48 (2000), 2349-2362.
- [14] Matijasevic, B. Banhart, J.: Improvement of aluminium foam technology by tailoring of blowing agent. Acta materialia 54 (2006), 503-508.
- [15] Matijasevic-Lux, B. Banhart, J Fiechter, S. Gorke, O. Wanderka N.: Modification of titianium hydride for improved aluminium foam manufacture. Acta Materialia 54 (2006), 1887-1900.
- [16] Ramamurty, U. Paul, A: Variability in mechanical properties of metal foam. Acta Materialia, 52, 2004, p. 869–876.

- [17] Helfen, L. Baumbach, T. Stanzick, H. Banhart, J.: Wieving the early stage of metal foam formation by computed tomography using synchrotron radiation. Advanced Engineering Materials 4, No.10 (2002) 808-813.
- [18] Stanzick, H. Wichmann, M. Weise, J. Helfen, L. Baumbach, T. Banhart, J.: Process Control in Aluminium Foam Production Using Real-Time X-ray Radioscopy. Advanced Engineering Materials 4, No. 10 (2002), 814-823.
- [19] Moreno, F.G. Fromme, M. Banhart, J.: Real-time X-ray Radioscopy on Metallic foams Using a Compact Micro-Focus Source. Advanced Engineering Materials 6, No. 6 (2004), 416-420.
- [20] Arnold, M. Thies, M. Körner, C. –. Singer, R.F.: Experimental and Numerical Investigation of the Formation of Metal Foam. Materialsweek, 2000.
- [21] Körner, C. Berger, F. Arnold, M. Stadelmann, C. Singer, R.F.: Influence of Processing Conditions on Morphology of Metal Foams Produced from Metal Powder. Materials Science and Technology, 2000. 16: 781-4.
- [22] Banhart, J. Stanzick, H. Helfen, L. Baumbach, T.: Metal foam evolution studied by synchrotron radioscopy. Applied Physics Letters, 78 Issue 8 (2001), 1152-1154.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# MORFOLOGIJA I STRUKTURA BIOFILMA RASHLADNOG SISTEMA UREĐAJA KONTINUIRANO LIJEVANJE

# MORFOLOGY AND STRUCTURE OF THE BIOFILM GENERATED IN THE WATER COOLING SYSTEM OF A CONTINUOUS CASTING MACHINE

Vjera Novosel – Radović, Ivan Zorko, Nikol Radović\*, Katica Dužić Željezara Sisak, 44000 Sisak, Hrvatska \*Geodetski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 10000 Zagreb, Hrvatska

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

Abstract: In the water cooling system operating as part of a continuous casting machine the occurrence of corrosion, mechanical damage, and of tube and nozzle plugging was observed. To find out the cause morphological and structural examinations of the generated biofilm and incrustations were undertaken. They were performed on gelatinous and solid biofilm samples, and on samples of the incrustations and water taken from within the system. The X–ray diffraction patterns were recorded at room temperature by means of a Debye Scherrer photographic technique using a Philips diffractometer with  $CoK_{\alpha}$  radiation. A number of samples were examined with a scanning electron microscope and optical microscope. Results of investigation showed signs of morphological and structural changes in the biofilm as well as the presence of colonies of iron bacteria belonging to the genera Leptothrix and Siderococcus. In the film inclusions of corrosion products and of water-clarifying and water-softening agents were also present.

Key words: biofilm, water cooling system, corrosion, iron bacteria

**Sažetak**: Tijekom rada rashladnog sistema uređaja za kontinuirano lijevanje zapažena je pojava korozije, mehaničkih oštećenja, začepljenja cijevi i mlaznica. Za iznalaženje uzroka je istražena morfologija i struktura nastalog biolifma i inkrustata. Za istraživanje uzorci su uzimani unutar sistema u obliku: želatinoznog i krutog biofilma, inkrustata i vode. Rendgenogrami pripremljenih uzoraka su snimani na sobnoj temperaturi tehnikom filma (Debye Scherrer metoda) na uređaju za difraktometriju, tipa Philips uz uporabu CoK<sub> $\alpha$ </sub> zračenja. Neki od uzoraka su istraženi pretražnom elektronskom mikroskopijom i svjetlosnom mikroskopijom. Dobiveni rezultati istraživanja upućuju na promjenu morfologije i strukture biofilma unutar sistema te prisutnost kolonija željeznih bakterija roda: Leptothrix i Siderococcus. Unutar filma su zapažene inkluzije produkta korozije i upotrebljenog sredstva za bistrenje i mekšanje vode te tuberkule.

Ključne riječi: biofilm, rashladni sistem, korozija, željezne bakterije

Prema Allaini i suradnicima [1] u gotovo svim industrijskim rashladnim sistemima, tijekom njihova rada se akumuliraju mikroorganizmi i njihovi bioprodukti. Oni prema Gomer de Sarvii i suradnicima [2] sa prisutnim sedimentima iz vode i produktima korozije prekrivaju unutrašnju površinu cijevi rashladnog sistema u obliku biofilma. Na brzinu njegova nastanka utječe maseni udio sedimenta istaloženog iz vode i količina prisutnih mikroorganizama, broj i dužina cijevi umreženih u sistem, vrijeme uporabe sistema, učestalost pucanja cijevi, korozija, broj mrtvih točaka unutar sistema te vrsta uporabljenog materijala u izradbi sistema. Uvođenjem stalne kontrole rasta biofilma i količine dodatak inhibitora i biocida Videla [3] umanjuje mogućnost njegove pojave i rasta. Kod povećane debljine biofilma i prisutnih tuberkula (nastalih depolarizacijom prisutnog korozivnog procesa nastalog u prisutnosti željeznih bakterija) [4] uporabom inhibitora i biocida nastali biofilm se uklanja samo djelomično. Tako u radu rashladnog sistema uređaja za kontinuirano lijevanje čelika je uporabljena izbistrena i/ ili omekšana voda iz Save, uz dodatak određene količine inhibitora i biocida. Tijekom vremena po unutrašnjoj površinu cijevi rashladnog sistema zapažena je pojava mjehurića želatinozne konzistencije i krutog taloga u obliku tuberkula, te inkrustata različitog oblika u mlaznicama.

#### EKSPERIMENT

Za iznalaženja uzroka pojave biofilma, uz uporabljene inhibitore i biocide uzorci su uzimani u obliku dijela biofilma, vode i inkrustata. Uzorci biofilma su uzimani uzduž uzetog dijela cijevi mehaničkim skidanjem uz uporabu lupe tipa Zrak, slika 1.



Slika 1. Snimka unutrašnje površine dijela cijevi rashladnog sistema i mjesta uzimanja uzoraka biofilma za istraživanje određenih na osnovi boje: A – smeđa, B –tuberkula, C – žuta, D – zelena, E – siva i F – svijetlosmeđa.

Mjesto uzimanja uzorka je određeno na osnovi boje biofilma. Uzeti uzorci biofilma su sušeni na zraku između dva filtar papira te usitnjavani ručno u alatnom tarioniku. Uzeti uzorci vode su uzimani na ulazu i izlazu iz sistema te njegovoj sredini. Upareni uzorci vode do suha su usitnjeni u mlinu za usitnjavanje i homogenizaciju, tipa Spex kao i tuberkule i inkrustati. Rendgenogrami pripremljenih uzoraka su snimani tehnikom filma (Debye Scherrer – metoda) na uređaju za difraktometriju, tipa Philips uz uporabu  $CoK_{\alpha}$  zračenja. Neki od uzoraka su istraženi pretražnom elektronskom mikroskopijom, a talog dobiven filtriranjem uzoraka vode uzete na ulazu sistema i svjetlosnom mikroskopijom.

#### REZULTATI

Rezultati izvršenih istraživanja uzetih uzoraka biofilma upućuju na razliku u morfološkom i strukturnom sastavu, slika 2. ovisno o boji mjesta uzimanja. Tako unutar svih

uzoraka identificirana je faza:  $Al_2(SO_4) \cdot 18 H_2O$  uporabljena kao flokulant donesen vodom iz taloženika, te CaCO<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub> kao sediment vode. Faze  $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\cdot$  H<sub>2</sub>O i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> su određene u gotovo svim uzorcima, osim C.



Slika 2. Distribucija identificiranih faza unutar istraživanih uzoraka biofilma uzetih uzduž unutrašnje površine cijevi: **1** -  $\alpha$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, **2** -  $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, **3** -  $\alpha$  FeOOH, **4** -  $\beta$  FeOOH, **5** -  $\delta$  FeOOH, **6** - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, **7** - FeO, **8** - Fe<sub>met</sub>, **9** - FeCO<sub>3</sub>, **10** - CaCO<sub>3</sub>, **11** - SiO<sub>2</sub>, **12** - Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O

U uzorku uzetom na mjestu C izražena je prisutnost željeznih oksihidroksida, formule  $\alpha$  FeOOH,  $\beta$  FeOOH i  $\delta$  FeOOH, koji kotodičnom depolarizacijom još u cijelosti nisu transformirani u  $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> odnosno Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fazu [5]. Ostale faze: FeO, Fe<sub>met</sub>, FeCO<sub>3</sub> su identificirane samo u nekim uzorcima. Prema dobivenim elektronskim snimkama karakterističnih rendgenskih zraka, slika 3. identificirane faze na osnovi željeza, aluminija i sumpora u istraživanim uzorcima biofilma se nalaze u nakupinama, slika 3 – 1C, 1D i 1E; 3 – 3A, 3C i 5A, a ostale faze su gotovo jednoliko raspoređene unutar istraživanih uzoraka.



Slika 3. Slike emitiranih karakterističnih rendgenskih zraka: 1 - FeK<sub>a</sub>, 2 - CaK<sub>a</sub>, 3 - AlK<sub>a</sub>, 4 - OK<sub>a</sub>, 5 - SK<sub>a</sub> istraživanih uzoraka krutog i želatinoznog biofilma.

Nasuprot tome dobivena difrakcijska slika inkrustata, slika 4 i mikrografija inkrustata dobivena u snopu sekundarnih elektrona kod povećanja 2000 X, slika 5 – 1A upućuje da inkrustati u mlaznici su nastali postepenim lijepljenjem i taloženjem čestica produkata korozije, biofilma i sedimenta nošenih rashladnom vodom, tablica 1.



Slika 4. Difrakcijska slika istraživanog uzorka inkrusta. Identificirane faze: Fe,  $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tablica 1. Rezultati fazne analize masenog ostatka uzo	rka vode
--------------------------------------------------------	----------

IDENTIFICIRANE	UZORAK VODE UZIMAN UNUTAR RASHLADNOG SISTEMA						
FAZE	ULAZ	UNUTAR SISTEMA	MLAZNICA				
$Al_2(SO_4) \cdot 18 H_2O$	+	+	+				
CaCO <sub>3</sub>	+	+	+				
SiO <sub>2</sub>	+	+	+				
$\alpha Fe_2O_3$ H <sub>2</sub> O	+	+	+				
g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	-	+	-				
α FeOOH	-	+	-				
β FeOOH	-	+	-				
δ FeOOH	-	+	-				
FeCO <sub>3</sub>	-	+	-				
FeO	-	+	+				
$\alpha Fe_2O_3$	-	+	+				
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	+	+				
Fe <sub>met</sub>	-	+	+				
$Al_2O_3$	-	-	+				



Slika 5. Mikrografija inkrustata **1A** – u snopu sekundarnih elektrona pri povećanju 2000 X i slike emitiranih karakterističnih rendgenskih zraka: **2A** – AlK<sub> $\alpha$ </sub>, **3A** – SK<sub> $\alpha$ </sub>, **1B** - Fe K<sub> $\alpha$ </sub>, **2B** - O K<sub> $\alpha$ </sub>, **3B** - SiK<sub> $\alpha$ </sub>.

Djelovanjem kloridne kiseline na uzeti talog biofilma unutar rashladnog sistema, te njegovim žarenjem na 850°C/ 1 sat u laboratorijskoj peći, dobiveni rendgenogrami upućuju na promjenu broja zabilježenih debyevskih prstena, njihova intenziteta uz pojavu asterizima i fragmentacije zrna [6], slika 6. Zabilježene promjene tumače se kao posljedica transformacije željeznih oksihidroksida u željezne okside i promjene morfologije prisutnih željeznih bakterija određenih mikrobiološkim putem u uzorcima ulazne vode, slika 7.



Slika 6. Difrakcijske slike uzorka taloga: 1 – uzorka taloga biofilma, 2 – tretiranog razrijeđenom kloridnom kiselinom i 3 -žarenog u peći na  $850^{\circ}$ C/ 1 sat.

Prema Leeflangu [4] prisutne željezne bakterije, roda siderococcus i leptothrixa u vodenom mediju Fe<sup>2+</sup> talože kao Fe<sup>3+</sup> hidroksid, unutar svojih kolonija zajedno s prisutnim sedimentom vode i česticama korozije. Unutrašnju površinu cijevi prekriva film želatinozne konzistencije, koji s vremenom postaje krut i mrežkast. Na mjestu njegove prisutnosti na površini cijevi se zapaža pojava petehija i/ ili perforacije cijevi.



Slika 7. Snimka željeznih bakterija roda 1 – Leptothrixa i 2 – Siderococcus izoliranih iz uzoraka ulazne vode rashladnog sistema.

### ZAKLJUČAK

Dobiveni rezultati istraživanja nastalog biofilma unutar rashladnog sistema uređaja za kontinuirano hlađenje čelika uporabom metoda rendgenske difrakcije, elektronske mikroskopije i svjetlosne mikroskopije upućuje na njegovu složenu morfologiju i strukturu. Nastali biofilm je posljedica prisutnih željeznih bakterija, roda sideroccus i leptotrix. U uporabljenoj rashladnoj vodi one unutar svojih kolonija okludiraju, nastale željezne oksidhidrokside, čestice korozije i sediment vode kao i uporabljena sredstva za bistrenje i/ ili mekšanje vode. Nasuprot tome prisutni inkrusti u mlaznicama su nastali postepenim taloženjem čestica korozije, krutih čestica biofilma (tuberkula) i sedimenta nošenih vodom.

### LITERATURA:

[1] E.J.Allain, M. Chattoray, M.J.Fehr, S. R. Hatch, Mater. Perform. 41(2002)40-45.

[2] S.G.Gomer de Sarvia, P.S. Gulament, H.A. Videla, Corrosion Odyssey 2001, Institute of Corrosion, Bedfordshire, 2001, 9.

[3] H.A. Videla, Int. Biodeterior, Biodegrd. 49(2002) 259 – 270.

[4] K. W. H. Leeflang, Die Biochemische Korrosion eiserner Leitungen, CECOR, Liege, 1969.

[5] I.G. Chamritski, N. J. Laycock, B. J. Webster, G. R. Burms, Coorosion/ 2001, Huston TX, USA, 2001., 14.

[6] A. Taylor, X – Ray Metallogrphy, Wiley, New York, 1961.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# UTJECAJ TRENJA NA SILU IZVLAČENJA S REDUKCIJOM DEBLJINE ZIDA KOD VIŠESTUPANJSKIH ALATA

**Doc.dr.Mirna Nožić** Univerzitet "Džemal Bijedić", Mašinski fakultet Maršala Tita bb, 88 000 Mostar, BiH

### **Prof.dr.Himzo Đukić** Sveučilište u Mostaru, FSR Matice Hrvatske bb, 88000 Mostar, BiH

Stručni članak / Professional paper

**Sažetak:** U radu je dan teorijski osvrt na tribološke uvijete u procesu dubokog izvlačenja s redukcijom debljine zida na višestupanjskim alatima.

Eksperimenti su vršeni s cilindričnim elementima, izrađenim od mesinga CuZn 28.

Rezultati eksperimentalnih istraživanja dani su za dvostupanjske, trostupanjske, četverostupanjske i petostupanjske alate.

Istraživan je utjecaj trenja na rast sile izvlačenja u laboratorijskim i proizvodnim uvijetima.

Ključne riječi: trenje, deformacijska sila, duboko izvlačenje, višestupanjski alati

### 1. UVOD

Tribološki uslovi u procesu dubokog izvlačenja sa redukcijom debljine zida značajno utiču na proces izvlačenja. Kontaktni uslovi i ostvarene sile trenja utiču na naponsko deformaciono stanje u pojedinim zonama radnog predmeta, na mogućnost njegovog uspješnog deformisanja i silu potrebnu za izvršenje operacije.

Ovi uticaji, dugoročno, projektuju se na vijek trajanja alata i stabilnost procesa obrade.

Kompleksnost problematike istraživanja i «aktivnog korištenja» sila trenja u procesu dubokog izvlačenja obuhvata: upravljanje tečenjem materijala, izbor optimalnog maziva, uticaj vrste mašine, istraživanje karakteristika kontaktnih površina alata i radnog predmeta, itd.

Iako je za dobijanje kvalitetnih radnih predmeta i ostvarenje stabilnog procesa obrade potrebno obezbjediti pogodnu kombinaciju navedenih faktora, najčešće se problem «pojednostavljuje» i svodi na izbor sredstva za podmazivanje i zona njegovog nanošenja. Na taj način se zanemaruje značajan uticaj tribo uslova na deformacionu silu procesa, opterećenje i vijek trajanja alata.

U ovom radu analiziran je uticaj trenja na rast deformacione sile izvlačenja na višestepenim alatima.

# 2. ANALITIČKI IZRAZI ZA PRORAČUN DEFORMACIONE SILE

Višestepeni alati se primjenjuju pri izradi cilindričnih elemenata u procesu dubokog izvlačenja sa redukcijom debljine zida, u velikoserijskoj i masovnoj proizvodnji.

Proces se izvodi kontinuirano kroz više prstenova, koji su u alatu postavljeni jedan iza drugog. Kod izvlačenja na višestepenim alatima, uticaj trenja na rast deformacione sile je izraženiji, jer su kontaktne površine između radnog predmeta i alata veće (veći broj zona glačanja i zona deformacije). Šematski prikaz izvlačenja sa redukcijom debljine zida na petostepenom alatu dat je na slici 1.



Slika 1. Šema procesa izvlačenja na višestepenim alatima

Deformaciona sila izvlačenja na višestepenim alatima sa n prstenova ,prema šemi procesa na slici 1, može se izračunati po izrazu [1]:

$$F = A_n \cdot k_{nsr} \frac{b_n}{b_n - 1} \left[ 1 - \left(\frac{A_n}{A_{n-1}}\right)^{b_n - 1} \right] \left( 1 + \frac{\mu}{b_n \cdot n_n \cdot tg\alpha_n} \right) + \mu \cdot \pi \cdot d_n k_{nsr} \cdot l_n \left\{ 1 - \frac{b_n}{b_n - 1} \left[ 1 - \left(\frac{A_n}{A_{n-1}}\right)^{b_n - 1} \right] \right\}$$

$$+\sum_{i=1}^{n-1} \pi \cdot d_i \cdot k_{isr} \cdot l_i \left\{ 1 - \frac{b_i}{b_i - 1} \left[ 1 - \left(\frac{A_i}{A_{i-1}}\right)^{b_i - 1} \right] \right\} + 2 \cdot \mu \cdot \pi \cdot s_i \cdot H_{i+1} \cdot k_{isr} \quad [daN] \quad (1)$$

Drugi izraz za silu izvlačenja prema [2] dat je u obliku:

$$F = k_{nsr}\varphi_n \left(1 + \frac{n_n - 1}{n_n} \cdot \frac{\mu}{\alpha_n}\right) \left[A_n \cdot \frac{n_n(\alpha_n + \mu)}{n_n(\alpha_n + \mu) - \mu} - \mu \pi d_n l_n\right] - \sum_{i=1}^{n-1} k_{isr}\varphi_i \left(1 + \frac{n_i - 1}{n_i} \frac{\mu}{\alpha_i}\right) \mu \pi d_i l_i + \frac{n_i - 1}{n_i} \frac{\mu}{\alpha_i} \left[A_n \cdot \frac{n_n(\alpha_n + \mu)}{n_n(\alpha_n + \mu) - \mu} - \mu \pi d_n l_n\right] - \sum_{i=1}^{n-1} k_{isr}\varphi_i \left(1 + \frac{n_i - 1}{n_i} \frac{\mu}{\alpha_i}\right) \mu \pi d_i l_i + \frac{n_i - 1}{n_i} \frac{\mu}{\alpha_i} \left[A_n \cdot \frac{n_n(\alpha_n + \mu)}{n_n(\alpha_n + \mu) - \mu} - \mu \pi d_n l_n\right] - \sum_{i=1}^{n-1} k_{isr}\varphi_i \left(1 + \frac{n_i - 1}{n_i} \frac{\mu}{\alpha_i}\right) \mu \pi d_i l_i + \frac{n_i - 1}{n_i} \frac{\mu}{\alpha_i} \left[A_n \cdot \frac{n_n(\alpha_n + \mu)}{n_i(\alpha_n + \mu) - \mu} - \mu \pi d_n l_n\right] - \frac{n_i - 1}{n_i} \sum_{i=1}^{n-1} k_{isr}\varphi_i \left(1 + \frac{n_i - 1}{n_i} \frac{\mu}{\alpha_i}\right) \mu \pi d_i l_i + \frac{n_i - 1}{n_i} \sum_{i=1}^{n-1} k_{isr}\varphi_i \left(1 + \frac{n_i - 1}{n_i} \frac{\mu}{\alpha_i}\right) \mu \pi d_i l_i + \frac{n_i - 1}{n_i} \sum_{i=1}^{n-1} k_{isr}\varphi_i \left(1 + \frac{n_i - 1}{n_i} \frac{\mu}{\alpha_i}\right) \mu \pi d_i l_i + \frac{n_i - 1}{n_i} \sum_{i=1}^{n-1} k_{isr}\varphi_i \left(1 + \frac{n_i - 1}{n_i} \frac{\mu}{\alpha_i}\right) \mu \pi d_i l_i + \frac{n_i - 1}{n_i} \sum_{i=1}^{n-1} k_{isr}\varphi_i \left(1 + \frac{n_i - 1}{n_i} \frac{\mu}{\alpha_i}\right) \mu \pi d_i l_i + \frac{n_i - 1}{n_i} \sum_{i=1}^{n-1} k_{isr}\varphi_i \left(1 + \frac{n_i - 1}{n_i} \frac{\mu}{\alpha_i}\right) \mu \pi d_i l_i + \frac{n_i - 1}{n_i} \sum_{i=1}^{n-1} k_{isr}\varphi_i \left(1 + \frac{n_i - 1}{n_i} \frac{\mu}{\alpha_i}\right) \mu \pi d_i l_i + \frac{n_i - 1}{n_i} \sum_{i=1}^{n-1} k_{isr}\varphi_i \left(1 + \frac{n_i - 1}{n_i} \frac{\mu}{\alpha_i}\right) \mu \pi d_i l_i + \frac{n_i - 1}{n_i} \sum_{i=1}^{n-1} k_{isr}\varphi_i \left(1 + \frac{n_i - 1}{n_i} \frac{\mu}{\alpha_i}\right) \mu \pi d_i l_i + \frac{n_i - 1}{n_i} \sum_{i=1}^{n-1} k_{isr}\varphi_i \left(1 + \frac{n_i - 1}{n_i} \frac{\mu}{\alpha_i}\right) \mu \pi d_i l_i + \frac{n_i - 1}{n_i} \sum_{i=1}^{n-1} k_{isr}\varphi_i \left(1 + \frac{n_i - 1}{n_i} \frac{\mu}{\alpha_i}\right) \mu \pi d_i l_i + \frac{n_i - 1}{n_i} \sum_{i=1}^{n-1} k_{isr}\varphi_i \left(1 + \frac{n_i - 1}{n_i} \frac{\mu}{\alpha_i}\right) \mu \pi d_i l_i + \frac{n_i - 1}{n_i} \sum_{i=1}^{n-1} k_i + \frac{n_i - 1}{n_i} \sum_{i=1}^{n-1$$

$$\mu \pi d_n l_n k_{nsr} + \mu \pi d_1 l_1 k_{1sr} + 2 \sum_{i=2}^{n-1} \mu \pi d_i l_i k_{isr} + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \mu \pi s_i H_{i+1} k_{isr}$$
 [daN] (2)

gdje su:

- A<sub>0</sub> površina poprečnog presjeka pripremka
- A<sub>i</sub> površina poprečnog presjeka obratka nakon prolaska kroz i-ti prsten u alatu
- d<sub>i</sub> prečnik i-tog prstena
- d prečnik izvlakača
- d<sub>0</sub> prečnik pripremka
- li visine zona glačanja prstenova za izvlačenje
- H rastojanje između zona deformisanja prstenova za izvlačenje
- $\alpha_i$  ugao konusa i-tog pr<br/>stena u alatu
- $s_i$  debljina zida komada nakon prolaska kroz i-ti prsten
- k<sub>isr</sub> srednja vrijednost specifičnog deformacionog otpora poslije izvlačenja kroz i-ti prsten za izvlačenje
- $\mu$  koeficijent trenja

Sve oznake u izrazima (1) i (2) odgovaraju oznakama na slici 1.

### 4. UTICAJ TRENJA NA DEFORMACIONU SILU IZVLAČENJA NA VIŠESTEPENIM ALATIMA

Vrijednosti deformacione sile u procesu dubokog izvlačenja sa redukcijom debljine zida na višestepenim alatima određene su eksperimentalnim putem, u laboratorijskim i proizvodnim uslovima. Istraživanja su obuhvatala registraciju i mjerenje deformacione sile na dvostepenim, trostepenim, četverostepenim i petostepenim alatima.

Proces je u proizvodnim uslovima izveden na presi, a u laboratorijskim uslovima na hidrauličnoj kidalici pomoću eksperimentalnog alata. Na taj način se može analizirati uticaj brzine deformisanja i sredstva za podmazivanje na rast deformacione sile procesa izvlačenja.

Preko ponuđenih izraza (1) i (2) za proračun deformacione sile izvlačenja na višestepenim alatima dobivene su računske vrijednosti sile za dvostepene, trostepene, četverostepene i petostepene alate za vrijednosti koeficijenta trenja  $\mu = 0.06$  i  $\mu = 0.15$ .

Na slici 2 prikazan je dijagram zavisnosti sile izvlačenja od koeficijenta trenja za dvostepene, trostepene, četverostepene i petostepene alate. Vrijednosti sile dobivene su po izrazu (1).



Slika 2. Dijagram zavisnosti sile izvlačenja od koeficijenta trenja

Na slici 3 dat je dijagram zavisnosti sile izvlačenja od koeficijenta trenja za dvostepene, trostepene, četverostepene i petostepene alate. Vrijednosti sile dobivene su po izrazu (2).



Slika 3. Dijagram zavisnosti sile izvlačenja od koeficijenta trenja

Sa dijagrama prikazanih na slikama 2 i 3 može se uočiti da je uticaj trenja na svim višestepenim alatima linearnog karaktera, te da se sa povećanjem broja prstenova u alatu uticaj trenja povećava zbog otežanog dotoka sredstva za podmazivanje na zadnje prstenove u alatu.

Na slici 4 prikazane su računske i eksperimentalne vrijednosti sile izvlačenja za višestepene alate. Računske vrijednosti sile dobivene su po izrazu (1) za vrijednosti koeficijenta trenja  $\mu = 0,06$  i  $\mu = 0,15$ .



Slika 4.Dijagram zavisnosti sile izvlačenja od broja prstenova u višestepenom alatu

Eksperimentalne vrijednosti sile izvlačenja na dvostepenim, trostepenim, četverostepenim i petostepenim alatima dobivene su u laboratorijskim i proizvodnim uslovima.

Sredstvo za podmazivanje u proizvodnim uslovima je rastvor sapuna i vode, koji je pomoću pumpe usmjeravan na prvi prsten alata, a preko kanala i prstenova za hlađenje i podmazivanje na ostale prstenove u višestepenom alatu.

U laboratorijskim uslovima korišteno je isto sredstvo za podmazivanje, koje je slobodnim padom dolazilo na alat.

Sa dijagrama prikazanog na slici 4 može se uočiti da se eksperimentalne vrijednosti sile izvlačenja na višestepenim alatima za proizvodne uslove slažu sa računskim vrijednostima, izračunatim za koeficijent trenja  $\mu = 0.06$ .

Eksperimentalne vrijednosti sila dobivenih u laboratorijskim uslovima odgovaraju računskim vrijednostima sila dobivenih za koeficijent trenja  $\mu = 0.10$ .

Razlike između eksperimentalnih vrijednosti sila izvlačenja dobivenih u proizvodnim i laboratorijskim uslovima nastale su zbog razlike u brzini deformisanja i zbog različitih uslova podmazivanja.

### 5. ZAKLJUČAK

Na osnovu eksperimentalnih istraživanja provedenih u proizvodnim i laboratorijski uslovima može se zaključiti da je pri izvlačenju sa redukcijom debljine zida na višestepenim alatima značajan uticaj načina dovođenja sredstva za podmazivanje.

Korištenjem cirkulacione pumpe u proizvodnim uslovima sredstvo za podmazivanje i hlađenje lakše se dovodi na sve prstenove u višestepenom alatu, što rezultuje manjom silom izvlačenja.

Računske vrijednosti sila izvlačenja na svim višestepenim alatima pokazuju linearan uticaj koeficijenta trenja na rast sile. Kod alata sa većim brojem prstenova uticaj trenja je značajniji, jer se povećava broj zona deformacija i zona glačanja.

### 6. LITERATURA

[1] M.Nožić	Prilog istraživanju pojedinčnog i ukupnog opterećenja višestepenih alata za izvlačenje sa redukcijom debljine zida, Doktorska disertacija, Mostar, 2005.
[2] P.Popović	Istraživanje i razvoj metoda projektovanj i proračunatehnologije i izrade cilindričnih elemenata metodom dubokog izvlačenja sa redukcijom debljine zida omotača po visini, Završni elaborat, Naučno istraživački projekat, Mostar, 1984.
[3] M.Nožić, H.Đ	ukić Tribološki aspekti izvlačenja sa redukcijom debljine zida,

MATRIB '05, International Conference MATERIALS, FRICTION, WEAR, Vela Luka, 2005, Croatia.

 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# TREATMENT OF E.COLI AND CRYPTOSPORIDIUM IN FRESH WATER SUPPLIES IN IRELAND

### M. O'Hehir, D. Kennedy & T. Dunphy Faculty of Engineering DIT Bolton Street, Dublin 1

Pregledni članak / Subject review

The quality of drinking water in Ireland is currently under threat from a number of sources including pollution, effluent, farm waste, practices in agriculture and outdated/undersized water treatment plants. Globally, this is a serious issue, effecting the health and welfare of adults and children and damaging the tourism industry. The frequency of these water related problems in Ireland are increasing and the intervals between outbreaks are decreasing. Up until recently, the major bacterial problem associated with drinking was contamination with E.coli. This is a water borne organism originating from human and animal waste. This pathogen can cause serious illness and sometimes can prove fatal. This contamination can readily be treated initially by boiling the water. A more long-term treatment is chlorination however the ultimate solution would be to protect the water supply.

The most recent outbreak of pathogenic contamination in Ireland is cryptosporidium. To date the outbreak of this in Galway is the largest Irish contamination of public water supplies by the cryptosporidium parasite in the history of the State [1].

This parasite causes the same problems as E,coli but is more difficult to treat. This paper outlines one possible solution whereby water may be treated for E.coli and cryptosporidium by using ultraviolet radiation. Figures 1 - 2 show samples of these contaminants.



**Figure 1.** Immunofluorescence image of Cryptosporidium.[2]



**Figure 2.** Fluorescence image of Cryptosporidium.[2]

An Immunofluorescence image of Cryptosporidium parvum oocysts is shown in Figure 1. after it was purified from murine fecal material. The oocysts were stained with commercially available immunofluorescent antibodies. Oocysts have an intense apple green fluorescence on the periphery of their oocyst wall and measure 4 to 6 microns in diameter. The scale bar shown is 10 microns.

Figure 2. shows a fluorescence image of Cryptosporidium parvum oocysts, purified from murine fecal material. The Oocysts were stained with 4-6-diamidino 2-phenylindole dihydrochloride (DAPI). DAPI interacts with nucleic acids and stains the nucleus of each sporozoite within the oocyst. There are normally 4 sporozoites each with 1 nucleus, or 4 stained nuclei in each oocyst. Oocysts that appear to have fewer than 4 stained nuclei, may have 4 nuclei with the others not visible in this plane of focus. Oocysts with no nuclei visible, may be dead, be resistant to DAPI staining, or may be organisms other than Cryptosporidium parvum.

In the recent water problems in Galway City for instance, the cryptosporidium parasite has been detected at levels above that acceptable by the EPA recommendations, resulting in the purchase by consumers, householders, hoteliers and businesses of bottled water from outside the region.

### Microorganisms and UV light treatment.

Microorganisms encompass a wide variety of unique structures and can be classified into five basic groups, including:

(i)	Bacteria.	(ii)	Virus.
(iii)	Fungi.	(iv)	Protozoa
(v)	Algae.		

Some of these microorganisms are shown in Figures 3 - 4.



Figure 3. Cryptosporidium and Giardia cysts.[2]

Figure 4. E Coli cluster.[2]

A microorganism is made up of a cell wall, cytoplasmic membrane and the cell's genetic material, nucleic acid. It is this genetic material or DNA (deoxyribonucleic acid) that is the target for the UV light. As UV penetrates through the cell wall and cytoplasmic membrane, it causes a molecular rearrangement of the microorganism's DNA which thus prevents it from reproducing. If a cell cannot reproduce, it is considered dead [3]. The structure of a typical microorganism is shown in Figure 5.



Figure 5. Structure of a Microorganism

### Cryptosporidium

This is a microscopic parasite classified as protozoa which is present in almost all surface waters. When ingested through drinking water, it can cause cryptosporidiosis, an illness characterised by severe abdominal cramps and diarrhoea, which can be fatal to individuals with suppressed immune systems and children. Cryptosporidium is resistant to chlorination because it is an "ocyst" i.e. the parasite is encased in a shell, which protects it from chlorine. In the Milwaukee Cryptosporidium outbreak of 1993 for instance, despite testing the chlorinated water, no coliforms were detected even though high levels of cryptosporidium were present.[4]. It was estimated that 403,000

humans were effected with watery diarrhoea and over 100 deaths were attributed to this outbreak, mostly among the elderly and immunocompromised. The reasons for such an outbreak was attributed to poor filtration systems, poor water quality standards and inadequate testing of patients [5].

### Chlorination.

Chlorination is the commonest form of disinfection for water treatment since chlorine is cheap and relatively safe and easy to use. When in concentrated form, chlorine is very toxic [6], but is considered relatively harmless to humans when mixed correctly with water [7].

### **Final Disinfection.**

On leaving a treatment plant, water is delivered to the consumer through the distribution network where it should contain a residual chlorine concentration in the order of 1.0 - 1.2 mg/l. The level of concentration depends on the length of the pipeline to the first consumer, who must not receive more than 0.5mg/l. The last consumer should receive not less than 0.20mg/l at periods of maximum consumption [8].

One of the major drawbacks of chlorination is the formation of by-products and reactions which take place within the water. One such problem was discovered with the development of gas chromatography and mass spectrometry. This technology can "expose" natural and man-made organic compounds with concentrations of less than 1  $\mu g/l$ , which were otherwise undetectable. Some of these compounds can react with chlorine to form complex and occasionally-dangerous chemicals known as Trihalomethanes (THMs). These are all considered to be carcinogenic.

### **Ultraviolet Radiation**

Ultraviolet radiation is normally classified as either "UV A", "UV B" or "UV C". UV A is naturally occurring in sunlight and has a wavelength of 325 - 390 µm. It has little germicidal effects.

UV B has a mid-range wavelength of **295-325**  $\eta$ m. It is best known for use in sun tanning lamps and is also found in sunlight. It can provide some germicidal effect if exposure is sufficient.

UV C is the short wavelength class with a wavelength of **200-295**  $\eta$ m. It has the most optimum germicidal action. This UV is generated artificially, typically in a low-pressure mercury vapour lamp [3,9].

UV is a proven technology for the inactivation of Cryptosporidium. LeChevallier and Au [10] confirmed this in a report issued on behalf of the World Health Organisation 2004, in which they showed that Ultraviolet light inactivates microorganisms through reactions with microbial nucleic acids and is particularly effective for the control of Cryptosporidium. In the United States, the US EPA have implemented a groundwater rule, requiring any site with a cryptosporidium risk to put in place relevant technology to eliminate that risk. They have referred to UV as an acceptable treatment option for this problem.

### **Factors Affecting UV.**

The effectiveness of a UV system in eliminating microbiological contamination is directly dependent on the physical qualities of the influent water supply. It is vitally important that suspended solids or particulate matter are totally eliminated as these can cause a shielding problem in which a microbe may pass through the sterilizer without being actually exposed to direct UV penetration. This shielding effect can be reduced by the correct mechanical filtration of at least five microns in size [9]. However, the importance of the shielding effect appears to be nullified by tests carried out by Linden and Darby 1998, Emerick, Loge 1999, and according to work done on UV by Alicia Cohn 2002 [10]. These authors reported that turbidity is not the limiting factor in treating water with UV. If the dirt particles or solids in water are not UV absorbers, then these particles can be a problem if the organisms are embedded within them. These cannot be destroyed by the UV radiation in this case and the parasites can survive the treatment process to the detriment of the consumer. In effect cloudy or turbid water may not be treatable by UV and this quality issue can be reduced or eliminated firstly by using a relevant filtration system. In order to ensure compliance with the terms of usage supplied by the manufacturers of the UV units and to ensure total clarity of the water, the use of a fine pore filter is recommended. Individual reactor tube manufacturers would recommend the rating of such a filter.

### Inactivation of Pathogens and Dose Required.

The dose applied to the pathogen is a product of the length of time of exposure and proximity to the low-pressure mercury bulb that emits the ultra violet radiation. This bulb is protected in a hard quartz glass sleeve as shown in Figure 6.



Figure 6. Ultra violet bulb in quartz glass sleeve.

The exposure time of the water to the light and the flow characteristics is crucial to the success of the system. The units of dosage are milliW-sec/cm<sup>2</sup>. The US EPA accepts 50milliW-sec/cm<sup>2</sup> as the minimum dose for UV water treatment while 38milliW-sec/cm<sup>2</sup> is the standard set by the National Sanitation Foundation. Table 1. Shows the dose required for inactivation of various organisms [10].



Table 1. Inactivation Levels and Doses.

Table 2. Shows the inactivation levels of various microorganisms compared with standards set by the US EPA. (upper boundary line). And the standards set by the National Sanitation Foundation.(lower boundary line).



Table 2. Inactivation levels of microorganisms compared to set levels.

### Advantages and Disadvantages of UV Light

The main advantages of UV light include [11]:

- (i) Provided people take basic precautions, they are environmentally friendly in that they produce no residues. There are no dangerous chemicals to handle or store and there are no problems of overdosing.
- (ii) The initial capital cost of applying UV is low. Furthermore, operating expenses are reduced when compared with similar technologies such as ozone, chlorine, etc.
- (iii) It is an immediate treatment process. Therefore there is no need for holding tanks, or long retention times.
- (iv) It is an extremely economical process. It is capable of treating thousands of litres, at a very low operating cost.
- (v) Since there are no chemicals used in the process or added to the water supply, there are no by products produced such as with chlorine.
- (vi) There are no changes in taste, odour, pH, conductivity or the general chemistry of the water.
- (vii) The process of applying UV is automatic. There is no need for special attention or measurements and it is operator friendly.
- (viii) It is simple to maintain; the only maintenance required is periodic cleaning and annual lamp replacement. There are no moving parts to wear out.

The main disadvantage of UV disinfection is the lack of residual disinfection. Residual disinfection applies to chlorination, where the disinfectant is in the water right up to the point of use, thus disinfecting the water long after being chlorinated. UV disinfection takes place only at the point of treatment. However in a domestic situation if the unit is placed as close as possible to the point of use this is not a concern. Figure 7. shows a typical domestic installation whereby the water being treated is ground water and being used as drinking water and water intended for ablutions.



Figure 7. Filter and ultra violet unit.

One main disadvantage however is the cost. A typical installation is in the order of  $\notin$ 800.There is no installation costs associated with chlorine, but when chlorine is unsuccessful and multiple purchases of bottled water is the only alternative, not to mention the cost and inconvenience of boiling water, UV treatment may not be that expensive.

### **References.**

- [1]. Irish Medical News 2007.
- [2]. Photographic credit. H.D.A Lindquist, U.S.EPA.
- [3]. Tebbutt THY. **Principles of Water Quality Control**. 3<sup>rd</sup> Edition. 1991. Pergammon Press.
- [4]. World Health Organisation. Guidelines for Drinking Water Quality. Vol 1. 1993. Macmillan. Belgium.
- [5]. New England Medical Journal. Volume 331, 161-167. July 1994.
- [6]. Vesilind, Peirce and Weiner. Environmental Engineering, 4<sup>th</sup> Edition. 1994. Heinemann.
- [7]. Peavy, Rowe and Tchobanoglous. **Environmental Engineering**. 1987. McGraw Hill. New York.
- [8]. Solt. G, & Shirley.C. An Engineer's Guide To Water Treatment. 1991. Avebury Technical. Aldershot.
- [9]. International Water Supply Association. World Congress Report Papers. 1997. Blackwell Science.
- [10]. Alicia Cohn. 2002 masters UV investigation.
- [11]. Sterilight corporation UV tube manufacturers.



# MATERIAL SELECTION FOR GAS TURBINE POWER PLANTS

# ODABIR MATERIJALA ZA PLINSKE TURBINE TERMOELEKTRANA

### Loreta Pomenić, Teuta Duletić

University of Rijeka, Faculty of Engineering, Vukovarska 58, 51000 Rijeka, Croatia

### Pregledni članak / Subject review

Abstract: Increasing demand for electrical power worldwide increase efforts for the construction of new power plants, witch would have higher reliability, efficiency and acceptable environmental effects. Number of the power plants using gas turbines has been increasing worldwide in regions with access to suitable fuels, mainly natural gas or biomass fuel. The critical components of a gas turbine are blades because they operate under severe conditions such are high temperatures, high mechanical stresses and hot corrosion. Gas turbines, and particularly their hot path components, require relatively high maintenance cost. Because of that, selection of the adequate materials for these components is very demanding. This paper is a review of materials that can be used in high temperatures regions of the gas turbine hot path.

Key words: material selection, gas turbine, power plant

**Sažetak:** Povećani zahtjevi za proizvodnjom električne energije u svijetu zahtijevaju povećane napore u nalaženju novih konstrukcija termolelektrana čiji će rad biti pouzdaniji, efikasnost povećana, a bile bi prihvatljivije za okoliš. U svijetu se u tu svrhu povećao broj plinskih turbina u područjima s dostupnom dobavom prirodnog plina ili goriva iz bio-mase. Kritične komponente plinskih turbina su lopatice turbina jer su tijekom rada izložene visokoj temperaturi, visokim mehaničkim naprezanjima i koroziji u vrućim plinovima. Plinske turbine, a posebno njezine komponente u struji vrućeg plina, iziskuju relativno visoke troškove održavanja. Zbog toga je odabir odgovarajućih materijala za te komponente vrlo zahtjevan. U ovom su članku navedeni neki od materijala koji bi se mogli upotrijebiti u visokotemperaturnom području plinkih turbina.

Ključne riječi: odabir materijala, plinske turbine, termoelektrane

### **1. INTRODUCTION**

Rapidly increasing demand for electrical power worldwide increase efforts for the construction of new power plants with higher reliability, higher efficiency, and acceptable environmental effects. Number of the power plants using gas turbines has been increasing worldwide in regions with access to suitable fuels, mainly natural gas or biomass fuel. Gas turbines, and particularly their hot path components, exhibit relatively high maintenance cost and short in-service inspection cycles, in comparison with most main components of thermal power plants because of high operating temperatures, short overhaul cycles and expensive materials required [1]. Operating conditions at high temperatures for the most materials are temperature dependent. Improvement of existing materials and development of new materials is required to support improved construction of gas turbine components. This paper is a review of materials, which may be used for the hot path gas turbine components manufacturing.

### 2. GAS TURBINE DESCRIPTIONS AND FUNCTION

A gas turbine is a heat engine that uses high-temperature, high-pressure gas as the working fuel and generally consists of a compressor, combustor, and turbine. Fuel for conventional land- based gas turbine can be natural gas, gas derived from coal or biomass fuel. An example of the simple-cycle, single-shaft gas turbine is shown in Figure 1 [2]. Air enters at ambient conditions  $(15^{\circ}C, 1.013)$  bar and 60% relative humidity; ISO conditions) into compressor where it is compressed to some high pressure. No heat is added; however, compression raises the air temperature so that the air at the discharge of compressor is at a higher temperature and pressure. This air then enters in combustor where fuel is injected and where combustion occurs.



Figure 1. GFA gas turbine [2]

The combustion mixture leaves the combustion system and enters the turbine. In the turbine section of the gas turbine, the energy of the hot gases is converted into work. This conversion occurs in the nozzle section where hot gases expand and a portion of a thermal energy is converted to the kinetic energy. In subsequent blade section of turbine, a portion of kinetic energy is transferred to the rotating blades end converted to work [3]. The longitudinal cross section of a 26 MW gas turbine from Thermal Power Plant (TPP) Zagreb is shown in Figure 2 [4].



Figure 2. Longitudinal cross section of a 26 MW gas turbine from TPP Zagreb: 1compressor, 2- combustor, 3 - turbine [4]

Conventional land-based gas turbines used for power generation are 33 to 40% efficient when used in "simple cycle" mode. The combined cycle gas turbine (CCGT) plant, that uses the exhaust heat from the gas turbine to produce steam for power-producing steam turbine, is more efficient than the "simple cycle" mode gas turbine. Intention of gas turbine manufacturers is to achieve at least 60% efficiency. This intention include that turbine inlet temperatures must be higher than  $1427^{0}$ C [5]. The 1<sup>st</sup> stage gas turbine blades must be cooled by air because they operate at extreme high gas temperature. An example of the 1<sup>st</sup> stage gas turbine rotor blade with cooling holes is shown in Figure 3.



Figure 3. Gas turbine rotor blade with cooling holes [6]

For gas turbines components as a turbine blades, which operate at high temperature an improved or new materials are required.

### **3. MATERIALS FOR GAS TURBINES HOT PATH COMPONENTS**

Strength of materials generally decreases with increasing temperature. In stress carrying structures creep becomes significant at high temperatures (>0.4Tm). Furthermore, rapidly alternating temperatures induce thermal stresses, which may cause a premature failure by brittle fracture or thermal fatigue mechanisms. Temperatures at gas-turbine combustion outlets have now reached the 1400°C-level, resulting in a combined efficiency of 48%. It is expected that they will soon reach the 1500°C-level, producing a total efficiency higher than 54%. The primary development issues in the [7] for gas turbines are related to the fast-rotating

parts, i.e., the blades and the supporting disc, and particularly with the thermal barrier coating (TBC) applied to the blades. New improved alloys for high-temperatures use single-crystal materials because the lack of grain boundaries reduces the degradation in creep strength. The creep properties of selected steels and other metal alloys are shown in Figure 4.



Figure 4. Creep properties (100h creep rupture stress) of selected steels and metal alloys [8]

M.A Steels	ATERIALS Super alloys	S FOR HIG	H TEMPER	ATURE AP	Composites	Coatings
C- and Low Alloyed Steels	Ni- Based Alloys	Ni- aluminides:	Metals: Nb, Mo, W, Ta, Ti	Si <sub>3</sub> N <sub>4,</sub>	Metal Matrix Composites	Chromia-, Alumina-, and Silica-Forming Coatings
Austenitic Stainless Steels	Cr-Based Alloys	Fe- aluminides	Ir- refractory super alloys	SiC,	Ceramic Matrix Composites	Thermal Barrier Coatings
Martensitic and Ferritic Stainless Steels	Co- Based Alloys	Ti- aluminides	Rh- Refractory super alloys	ZrO <sub>2,</sub>		MCrAlY (M- metal)
Duplex Stainless Steels	Fe- Based Alloys	Ni- silicides	Ir-Nb – Refractory super alloys	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
ODS Steels	Refractory Super Alloys	Mo- silicates	Ir-Ti - Refractory super alloys			

Materials for high temperature applications may be divided in seven main groups (Figure 5).

Figure 5. Materials for high temperature applications

### 3.1. Metals and alloys

Most metal alloys for the high temperature application must carry high thermal stresses that typically occurred at the alloys surface. Alloys resistance to thermal stress-induced failure depends on the fracture strength and thermal conductivity, low modulus of elasticity and coefficient of thermal expansion, and low heat transfer rate. Furthermore, for the gas turbines hot path components, such are 1<sup>st</sup> turbine blades, metal alloys are susceptible to hot corrosion. Hot corrosion is caused by deposition of impurities from gases on gas turbine component surface. In gas turbine combustor the alkali metals impurities in the fuel react with the sulphur in fuel to form sodium and potassium sulphates, which condense on surface of the turbine hot gas path. At temperatures in range of 700<sup>o</sup>C to 900<sup>o</sup>C the alkali sulphates on the turbine are molten and react with the metal, causing the notorious hot corrosion (sulphidation) [9]. Because of all above mentioned, materials for gas turbine hot path components must satisfy most of these high thermal, mechanical and chemical requirements. Chemical compositions of the some high temperature resistant alloys for gas turbine components are shown in Table 1.

Material	Elements, wt %									
	С	Cr	Ni	Co	Mo	V	W	Nb	Ti	Al
Ferritic –										
Martensitic										
Steels										
X20CrMo121	0,17	12	0,2	-	1,0	-	-	-	-	-
X20CrMoV121	0,20	12	0,4	-	1,9	0,3	-	-	-	-
X20CrMoVW121	0,20	12	0,4	-	1,0	0,3	0,5	-	-	-
Austenitic										
<b>Stainless Steels</b>										
AM 350	0,10	18,5	4,25	-	2,75	-	-	-	-	-
AM 355	0,15	15,5	4,25	-	2,75	-	-	-	-	-
17-7-PH	0,09	17,0	7,10	-	-	-	-	-	-	1.1
Cr-Ni- Alloys										
S-495	0,45	14,0	20	-	4,0	-	4,0	4,0	-	-
Incoloy 901	0,05	13	40	-	6,0	-	-	-	2,5	0,2
19-9 DL	0.30	19	9	-	1,25	-	1,2	0,4	0,3	-
Cr-Ni-Co alloys										
S-590	0,43	20,5	20	20	0,4	-	4,0	4,0	-	-
N 155HS 95	0,15	21	20	20	0,4	-	2,5	1,0	-	-
Refractalloy 80	0,1	20	20	20	10	-	5,0	-	-	-
Ni-Base Alloys										
Hastelloy R 235	0,15	15,5	55	2,5	5,5	-	-	-	2,5	2,0
Inconel 700	0,13	15	46	29	3,0	-	-	-	2,2	3,2
Nimonic 105	0,2	16	44	22	5,5	-	-	-	1,5	4,8
Co- Base Alloys										
S-816	0,38	20	20	43	4,0	-	4,0	4,0	-	-
HS-25	0,15	20	10	54	-	-	15	-	-	-

 Table 1. Chemical composition of the some high temperature resistant materials for gas turbine components [4]

Alloys for the particular gas turbine hot path components are shown in Table 2.

COMPONENT	Cr	Ni	Ca	Fe	w	Mo	Ti	AI	Ch	v	C	в	Ta
BUCKETS													
U500	18.5	BAL	18.5	—	—	4	3	3	_	_	0.07	0.006	—
RENE 77 (U700)	15	BAL	17	—	—	5.3	3.35	4.25	-	-	0.07	0.02	—
I N 738	16	BAL	8.3	0.2	2.6	1.75	3.4	2.4	0.9	-	0.10	0.001	1.75
GTD111	14	BAL	9.5		3.8	1.5	4.9	2.0	_	-	0.10	0.01	2.8
NOZZLES													
X40	25	10	BAL	1	8	-	—	-	-	-	0.50	0.01	—
X45	25	10	BAL	1	8	-	—	-	-	-	0.25	0.01	—
FSX414	26	10	BAL	1	7	-	—	-	-	-	0.25	0.01	—
NI 55	21	20	20	BAL	2.5	3	-	-	-	-	0.20	-	—
GTD-222	22.5	BAL	19	-	2.0	2.3	1.2	0.8	-	0.10	0.006	1.00	—
COMBUSTORS													
S\$309	23	13	-	BAL	-	—	—	-	-	-	0.10	—	—
HASTX	22	BAL	1.5	1.9	0.7	9	-	-	-	-	0.07	0.005	—
N-263	20	BAL	20	0.4		6	2.1	0.4	-	-	0.06	-	—
HA-188	22	22	BAL	1.5	14.0	-	-	-	-	-	0.05	0.01	—
TURBINE WHEELS													
ALL0 Y 718	19	BAL	-	18.5	-	3.0	0.9	0.5	5.1	-	0.03	-	—
ALL0 Y 706	16	BAL	-	37.0	-	-	1.8	-	2.9	-	0.03	-	—
Cr-Mo-V	1	0.5	-	BAL	-	1.25	-	—	_	0.25	0.30	-	—
A286	15	25	-	BAL	-	1.2	2	0.3	-	0.25	0.08	0.005	—
M152	12	2.5	-	BAL	-	1.7	-	-	-	0.3	0.12	-	—
COMPRESSOR BLADES													
AISI 403	12	—	-	BAL	-	—	—	-	-	-	0.11	-	-
AISI 403 + Cb	12	—	-	BAL	-	—	—	-	0.2	-	0.15	-	-
GTD-450	15.5	6.3	-	BAL	-	0.8	—	-	-	-	0.03	-	-
*(Ch = Nh)													

Table 2. High-temperature alloys for particular components of gas turbine [10]

#### 3.2. Protective coatings

The increases in high temperature resistance of the blade alloy provided temperature increase into gas turbine hot path until the 1970s, when air-cooling was introduced. Air-cooling decrease high temperature of hot gas from blade metal. When the metal temperatures approached the 870°C range, life limiting of blades depends more of hot corrosion than of strength until the introduction of protective coatings. During the 1980s, researches turn towards two major areas: improved processing to achieve greater blade alloy capability without sacrificing alloy corrosion resistance; and advanced, highly sophisticated air cooling technology to achieve the higher temperature capability required for the new generation of gas turbines [10].



Figure 6. Coating material loss on different temperature [11]

The nozzles and blades are exposed to a corrosive environment. The gas turbines hot path components corrode and this corrosion process is accelerated by high temperature and impurities present in the air due to the combustion of fuel into the combustor. Therefore, coating will protect the gas turbine against both kinds of attack i.e. high temperature and corrosion, Figure 6. Thermal barrier coating (TBC) relaxes the thermal stresses while functioning as a corrosion shield and a thermal barrier. They must be resistant to oxidation, corrosion and cracking. Comparative resistance in types of coatings is shown in Figure 7 [10].



Figure 7. Comparative resistance in different types of coatings [10]

Nickel coatings containing Cr, Al and Y called "NiCrAlY Coatings" can combat high temperature corrosion and oxidation. A hot corrosion resistant MCrAlY (M = metal) based bond coating containing 18% Cr, 22% Co, 12% Al and 0.5% Y has been developed for use in gas turbine engines. To prevent extreme high temperature aim is in TBC coating application. MCrAlY coatings are being used in combination with ceramic (zirconia, ZrO<sub>2</sub>) coatings, where the MCrAlY is acting as a bond coat for the ZrO<sub>2</sub> coating [12]. Thermal barrier cross section scheme, Figure 8, can illustrate function of the TBC coating protection from the thermal and mechanical influence which hot combustion gases have on the metal alloy substrate. Also, they have a function as a barrier between metal alloy substrate and hot gases environment, which can cause their corrosion.



(Source: Rensselaer Polytechnic Institute, Material Science & Engineering) Figure 8. Thermal barrier cross section [12]

Furthermore, the four-layer TBC coating developed by [7] has twice the durability of a conventional two-layer TBC, plus higher temperature difference  $(90^{\circ}C)$  across its thickness [12].

# 4. CONCLUSION

Improvements in materials for the gas turbine hot path components and manufacturing technologies, improvements in turbine designs, and cooling systems have made possible higher turbine operating temperatures which results in an significantly improved power plant efficiency. The selected high temperature applicable material for the particular gas turbine hot path component must require: first, the mechanical requirements and, then the candidate materials, must have adequate corrosion properties. If their hot corrosion resistance is not adequate then the protective coatings must be applied.

# **5. REFERENCES**

- [1] Auerkari P. et al., Maitenance of Gas Turbines- Impact and Implications for NDT, NDT.net – February 2003, Vol. 8 No. 2
- [2] Ramadandran J., Conway M. C., MS6001FA- An Advanced-Technology 70-MW Class 50/60...Hz Gas Turbine/GE Power Systems, Schenectady, NY, GER –3765B, 1996 GE Company
- [3] Brooks, F. J., GE Gas Turbine Performance Characteristics, GE Power Systems, Schenectady, NY, GE Power Systems, GER-3567H, (10/00)
- [4] Staniša B., Plinske turbine, ISBN 953-97966-3-6, Karlovac, Croatia, 20
- [5] Turbine Renewal: Shaping an Emerging Gas\_Fired Power Source, ORNL Review Vol. 33, No. 1, 2000.].
- [6] Source: Siemens PG, 2002
- [7] Suwa M., Kodama H., Iwayanagi T., Fundamental Materials Technologies for Supporting Highly-Reliable Power Generation Plants, Hitachi Review, Vol. 47 (1998), No. 5
- [8] Savolainen K., Mononen J., Ilola R., Hänninen, Materials Selection for High Temperature Applications, ISSN 1456-3576, Espoo, Finland, 2005.
- [9] Colombo M. et al., Chemistry and Corrosion Aspects in Gas Turbine Power Plants, Alstom, Baden, Switzerland, www. vgb.org/data
- [10] Schilke P. W., Advanced Gas Turbine Materials and Coatings, GE Energy, Schenectady, NY, GER-35696 (08/04)
- [11] Experience and case studies in repair of gas turbine hot section parts, Turbotect (USA), Inc., 02/05,www.turbotect.com, 2
- [12] O'Donoghue L., Why don't Gas Turbines Blades burn?, Department of Materials Science and Technology, University of Limerick, <u>http://dir.yahoo.com/Science/engineering/material\_science/</u>



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# KEMIJSKA I MINERALOŠKA KARAKTERIZACIJA VISOKOPEĆNOG MULJA KAO METALURŠKOG OTPADA CHEMICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF BLAST FURNACE SLUDGE AS METALLURGICAL WASTE

Ankica Rađenović\*, Jadranka Malina\* i Gordana Matijašić\*\*

 \*Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44 000 Sisak, Hrvatska University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Sisak, Aleja narodnih heroja 3, 44 000 Sisak, Croatia
 \*\*Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, 10 000 Zagreb, Hrvatska Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 20, 10 000 Zagreb, Croatia

*Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper* 

**Sažetak:** Visokopećni mulj nastaje tijekom proizvodnje gvožđa i predstavlja metalurški otpad. U ovom radu provedena su ispitivanja kemijskog i mineraloškog sastava visokopećnog mulja koji su povezani sa procesom proizvodnje. Iz analize kemijskog sastava vidljiv je dominantan udjel kisika (42,23 %) i ugljika (31,74 %), zatim Si (6 %), Al (3 %), Fe (2,9 %) itd. Visok je udjel cinka (4,52 %) i olova (0,99 %) kao elemenata nepoželjnih s ekološkog stanovišta. Iz mineraloškog sastava je vidljiv najveći udjel amorfne tvari, slijede kalcit, magnetit i kaolinit itd.

Visokopećni mulj je potencijalni adsorbens za uklanjanje štetnih tvari iz vodenih otopina. Stoga su provedena ispitivanja njegovih površinskih svojstava (BET metodom). Relativno velika specifična površina objašnjava se ekstremno sitnim česticama visokopećnog mulja. Prema vrijednosti za prosječnu veličinu pora, ovaj materijal je mezoporozan. Blago lužnati karakter visokopećnog mulja ukazuje na malu topljivost prisutnih metala.

Ključne riječi: metalurški otpad, visokopećni mulj, karakterizacija

Abstract: Blast furnace sludge is generated during the production of pig iron and recognized as metallurgical waste.

In this paper were investigated the blast furnace sludge samples in order to determine its chemical and mineralogical nature. Chemically, blast furnace sludge is dominated by O (42,23 %) and C (31,74 %); follow Si (6 %), Al (3 %), Fe (2,9 %) etc. reflecting the process of pig – iron production. On the basis of total contents, Zn and Pb as environmentally problematic metals are also present (4,52 % respectively 0,99 %). The mineralogical analysis revealed that blast furnace sludge is dominated by x-ray amorphous substances. The most representative crystalline phases are calcite magnetite and kaolinite.

Blast furnace sludge is potential adsorbent for the removal of harmful substances from aqueous solutions. By reason of this, the surface area properties were determined (BET method). The relatively large specific area is explained by the extremely fine – grained particle size of the blast furnace sludge. According to average pore diameter value, the blast furnace sludge may be considered as mesoporous material. A slightly alkaline pH values of the blast furnace sludge indicate that the solubility of the metals would be very low.

Keywords: metallurgical waste, blast furnace sludge, characterization

# UVOD

Produkti visokopećnog procesa su gvožđe, troska i visokopećni plin koji se sastoji od  $CO_2$ , CO,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ , vodene pare i prašine. Ovisno o postupku pročišćavanja, nakon obrade plinova zaostaju dvije vrste čvrstog otpada. Ukoliko je pročišćavanje plina provedeno direktno filtriranjem ili elektrostatičkim taloženjem (suho pročišćavanje), kao rezultat nastaje prašina čije su čestice veće od 0,1mm. Sitnije čestice iz plina uklanjaju se u skruberima i dezintegratorima (mokro pročišćavanje) nakon čega zaostaju u obliku taloga poznatog kao visokopećni mulj (VPM) /1, 2 /.

Količina prašine za vrijeme visokopećnog procesa u bivšoj Željezari u Sisku iznosila je 20 do 200 kg/t sirovog željeza, odnosno prosječno 10-50 g/m<sup>3</sup> plina. Odlaganje, zbrinjavanje i upotreba visokopećnog mulja kao nusprodukta industrije željeza i čelika zahtjeva poznavanje njegovih osnovnih karakteristika.

Dio industrijskog otpada pa tako i visokopećnog mulja može se reciklirati, jedan dio se može koristiti kao sekundarna sirovina dok često puta najveći dio završava na odlagalištima otpada. U posljednje vrijeme su intenzivirana ispitivanja mogućnosti upotrebe visokopećnog mulja kao uspješnog adsorbensa, a naročito za uklanjanje štetnih tvari poput teških metala iz vodenih otopina /3-6/.

Svrha ovog rada je prikaz rezultata koji predstavljaju karakterizaciju visokopećnog mulja, sastavnog dijela metalurškog otpada.

# EKSPERIMENTALNI DIO

### Uzorci

Ispitivanja su provedena na uzorcima VPM s odlagališta bivše Željezare Sisak. Uzorci su sušeni na 105°C u vremenu od 4 sata. Za ispitivanja su korišteni uzorci veličine čestica  $\leq$  0,056 mm.

### Određivanje kemijskog sastava

Kemijski sastav VPM je određen PIXE (particle induced x-ray emission) spektroskopijom, mjerenjem intenziteta karakterističnog x-zračenja koje emitiraju atomi uzorka nakon bombardiranja protonima. Analiza je provedena pomoću HVE 1.0MV Tandetron akceleratora. Uzorci su ozračeni s 2 MeV protona uz primjenu Si(Li) detektora /7/.

### Određivanje mineraloškog sastava

Konvencionalnom metodom difrakcije x-zraka (XRD) provedena je kvalitativna analiza mineraloškog sastava VPM (fazna analiza). Radi utvrđivanja kvantitativnog faznog sastava uzorka, koji je velikim dijelom amorfan, primijenjena je Rietveld XRD metoda /8/.

Udjel kristalinične faze je izračunat na bazi poznatog dodavanja unutarnjeg standarda. Smjesa ispitivanog uzorka i ZnO kao unutarnjeg standarda s udjelom od 10 %, je homogenizirana u ahatnom tarioniku u trajanju od 30 minuta. Mineraloški sastav smjese je određen difraktometrom Phillips PW 1710 uz upotrebu CuK<sub> $\alpha$ </sub> zračenja.

### Analiza površinskih svojstava

Specifična površina, raspodjela veličine pora i volumen pora određeni su snimanjem adsorpcijsko-desorpcijskih izotermi dušika BET (Brunauer Emmett Teller) metodom uređajem Micromeritics ASAP 2000. Prije analize provedeno je "otplinjavanje" kojim se iz pora uzorka uklanjaju moguće nečistoće i vlaga. Otplinjavanje je provedeno pri 50°C uslijed djelovanja visokog vakuuma (0,666 Pa) u trajanju od 12 sati.

### *Mjerenje pH-vrijednosti*

Određivanje pH vrijednosti provedeno je u suspenziji VPM sa destiliranom vodom. Mjerenja su provedena nakon 1, 3 i 7 dana upotrebom pHmetra Schott.

### **REZULTATI I DISKUSIJA**

Kemijski sastav VPM je prikazan u tablici 1. Od nemetala najviše su zastupljeni kisik (42,23 %) i ugljik (31,74 %), a od metala silicij (6 %), zatim cink (4,52 %), aluminij (3 %), natrij (3%) i željezo (2,9 %). Kemijski sastav visokopećnog mulja povezuje se sa samim procesom za vrijeme kojeg zrak, prolazeći prema vrhu visoke peći, nosi sa sobom čestice zasipa. Npr. nešto ugljika potječe od karbonata koji su komponente vapnenca kao topitelja. Međutim, glavni izvor ugljika je koks (89 %). Kao treći mogući izvor ugljika je onaj vezan u obliku cijanida koji se formira iz koksa /9/.

Element	Sadržaj mas. %	Element	Sadržaj mas. %
О	42,23	Pb	0,99
С	31,74	K	0,66
Si	6,00	Mn	0,66
Zn	4,52	S	0,62
Na	3,00	Р	0,14
Al	3,00	Cl	0,05
Fe	2,90	Ti	0,05
Са	2,30	Cu	0,01
Mg	1,00		

Tablica 1. Kemijski sastav visokopećnog mulja

Željezo, Si, Ca, Mg, Al, Pb, Na potječu iz ruda, topitelja i nešto manje iz koksa u kojem se pojavljuju kao nečistoće. Relativno visoke koncentracije Zn (4,52 %) i Pb (0,99 %) ne mogu se objasniti samo mehanizmom transporta tijekom visokopećnog procesa. Zbog visoke temperature na dnu peći i njihovog niskog vrelišta, dio Zn i Pb isparava, a zatim se ponovo kondenzira tako da dio napušta peć s plinovima. Slično Pb i Zn i dio Na i K ostaje na dnu i zidovima visoke peći, a dio isparava čineći sastavni dio visokopećne prašine, a zatim i VP mulja.

Sumpor, P i N su sastavni dijelovi organske osnove koksa. Dok dio sumpora potječe iz anorganskih sastojaka koksa (pirit ili markazit,  $FeS_2$ ), cijanidni dušik potječe iz  $N_2$  iz zraka i predstavlja jedan od glavnih izvora dušika u ovom materijalu.

U odnosu na neke industrijske nusproizvode kao što su npr. troska i lebdeći pepeo, visokopećni mulj je otpad vrlo onečišćen cinkom i olovom /10/.

Slično kemijskom sastavu, mineraloški sastav VPM (tablica 2) dobrim dijelom je posljedica samog visokopećnog procesa. Tako je prisutnost magnetita  $Fe_3O_4$  i hematita  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> povezana s rudom, a kalcita, CaCO<sub>3</sub> i dolomita, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> s topiteljima. Kvarc i kaolinit uglavnom su sastavni dijelovi pepela koksa.

Faza	Formula	mas. %
x-ray amorfan		76,2
Kalcit	CaCO <sub>3</sub>	9,9
Magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6,3
Kaolinit	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	2,2
Smitsonit	ZnCO <sub>3</sub>	2,1
Dolomit	Ca,Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,6
α-kvarc	$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>	1,1
$\alpha$ -hematit	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4
$\alpha$ -elementarno željezo	α-Fe	0,2

Tablica 2. Mineraloški sastav visokopećnog mulja

Iz dobivenih rezultata je vidljiv veliki udjel amorfne tvari (76,2 %) koju uglavnom čini ugljik iz turboslojevito orijentiranog koksa i neki manje kristalinični oksidi i hidroksidi metala (Fe, Zn, Pb i Al).

Primjenom BET metode utvrđena je specifična površina uzorka,  $S_{BET} = 31,46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Relativno velika specifična površina objašnjava se ekstremno sitnim česticama visokopećnog mulja. Veće čestice su uklonjene iz prašine visokopećnog plina tijekom suhog pročišćavanja /2/. Također je poznato da je specifična površina VPM povezana sa sadržajem ugljika te da opada s porastom udjela ugljika /6/.

Ukupni volumen pora veličine od 1,7 do 300 nm, iznosio je  $V = 0,157 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Prema vrijednostima za prosječni promjer pora, d = 17,88 nm visokopećni mulj se smatra mezoporoznim materijalom.

Dobiveni rezultati mjerenja pH vrijednosti su pokazali da je VPM slabo lužnatog karaktera. Praćenjem promjena ove vrijednost (nakon 1, 3 i 7 dana), uočen je blagi porast vrijednosti pH od 7,84 – 7,92. Lužnati karakter VPM uglavnom se objašnjava prisutnošću karbonata, ali i mogućom hidrolizom nekih baznih oksida (npr. CaO, MgO) na odlagalištima.

# ZAKLJUČAK

Prema rezultatima ispitivanja kemijskog i mineraloškog sastava ispitani visokopećni mulj je uglavnom amorfan s visokim udjelom kisika i ugljika. U odnosu na neke industrijske nusproizvode relativno visok je udjel cinka i olova u uzorku. Kemijski i mineraloški sastav je povezan sa samim procesom proizvodnje gvožđa.

Promjena pH vrijednosti promatrana je do 7 dana. Iako je promjena pH vrijednosti neznatna, visokopećni mulj nije sasvim inertan materijal.

Visokopećni mulj karakterizira velika specifična površina  $(31,46 \text{ m}^2\text{g}^{-1})$ , a obzirom na prosječnu veličinu pora predstavlja mezoporozan materijal.

Dobiveni rezultati doprinose procjeni upotrebe visokopećnog mulja kao potencijalnog adsorbensa.

# LITERATURA

- 1. www. kobelco.co.jp
- 2. J. G. Peacey, W. G. Davenport, The Iron Blast Furnace, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- 3. J. Dvoraček, V. Vodzinsky, L. Domaracka, Metalurgija 45(2006)141.
- 4. A. Lopez Delgado, C. Perez, F. A. Lopez, Wat.Res. 32(1998)989.
- 5. T. Rennert, T. Mansfeldt, Wat.Res. 36(2002)4877.
- 6. A. Lopez-Delgado, C. Perez, F. A. Lopez, Carbon 34(1996)423.
- 7. M. Bogovac, I. Bogdanovic, S. Fazinic, M. Jaksić, L. Kukec, W. Wilhelm, Nucl.Instr. and Meth. B89(1994)219.
- 8. R. A. Young, The Rietveld Method, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- 9. D. Owen, Steel Times 211(1983)306.
- 10. T. Mansfeldt, R. Dohrmann, Environ. Sci. Technol. 38(2004)5977.



# ADSORPCIJA ORGANSKIH KISELINA NA RAZLIČITIM UGLJIČNIM MATERIJALIMA

# ADSORPTION OF ORGANIC ACIDS ON DIFFERENT CARBON MATERIALS

### Ankica Rađenović, Jadranka Malina i Anita Štrkalj

Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44 000 Sisak, Hrvatska

University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Sisak, Aleja narodnih heroja 3, 44 000 Sisak, Croatia

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Sažetak:** Površinska svojstva znatno utječu na brojnu primjenu ugljičnih materijala. Prema tome, njihova upotreba u adsorpcijskim procesima u otopinama je jedan od primjera relevantnosti površinskih svojstava kao obilježja ovih materijala. Modifikacija površine se može provesti adsorbiranjem stranih tvari organskog porijekla na površini ugljika.

U radu je ispitana adsorpcija octene i limunske kiseline na različitim ugljičnim materijalima (čađa, aktivni ugljen, ugljen za koksiranje). Za opisivanje adsorpcije korištena je Langmuirova izoterma pri čemu je nađena povezanost površinske i ravnotežne koncentracije kiselina. Dobiveni rezultati mogu koristiti za tumačenje modifikacije površine ugljičnih materijala kao potencijalnih adsorbensa.

Ključne riječi: ugljični materijal, organska kiselina, adsorpcija, Langmuirova izoterma

**Abstract:** Many applications of carbon materials are strongly influenced by their surface properties. Thus, their use in adsorption processes in solution are one of examples in which the surface properties have an relevance in the materials performance. Surface modification can be performed by adsorbing foreign organic compounds on the surface of carbons.

In this work the adsorption of acetic and citric acid on different carbon materials (carbon black, activated carbon and coking coal) was examined. Langmuire isotherm equations were employed to description of the adsorption equilibrium. Applied isotherm is used to find the relationship between the surface concentration and the equilibrium concentration of the acids. The obtained results could be useful for the interpretation of surface modification of carbon materials as potential adsorbents.

Keywords: carbon material, organic acid, adsorption, Langmuire isotherm
#### UVOD

Pored uobičajene primjene, ugljični materijali sve više se upotrebljavaju kao adsorbensi u postupcima uklanjanja štetnih tvari iz vodenih otopina. Osim adsorpcije primijenjeni postupci uključuju još neke metode koje se temelje na različitim fizikalnim i kemijskim tehnikama kao što su ionska zamjena, taloženje, kompleksiranje, biološki procesi, kemijske reakcije i sl. /1, 2/.

Iako je jedan od najčešće korištenih i najefikasnijih adsorbensa, upotreba aktivnog ugljika je ograničavajuća zbog visoke cijene. Sve više se ispituje mogućnost upotrebe drugih, jeftinijih, a dovoljno djelotvornih adsorbensa uključujući materijale s velikim udjelom ugljika.

Poznato je da adsorpcija ovisi o interakciji površine adsorbensa i adsorbirane tvari. Postupcima modifikacije površine adsorbensa može se utjecati na adsorpcijske procese. Jedan od njih je i modifikacija površine adsorbensa organskim kiselinama /3-5/.

U radu je ispitana adsorpcija dviju organskih kiselina (octene i limunske) na različitim ugljičnim materijalima (čađa, aktivni ugljen i ugljen za koksiranje). Obje kiseline su široko primijenjene u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, te biorazgradive.

Ravnoteža sistema ugljični materijal/organska kiselina opisana je Langmuirovom adsorpcijskom izotermom. Ispitivanja su provedena statičkim – batch postupkom. Vrijednosti parametara izoterme za različite adsorbense dobivene su metodom linearne regresijske analize.

### EKSPERIMENTALNI DIO

#### Uzorci

Komercijalna granulirana čađa (Č), proizvedena je uljno-pećnim postupkom s osnovnim karakteristikama: CTAB 113 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 98,7% C, 1,0 % S; 0,28% pepela, 2,35% vlage.

Aktivni ugljik (AU) analitičke čistoće (p.a. "Carlo Erba", Milano) sadrži 83,7 % C.

Ugljen za koksiranje (UK) je mješavina ugljena ruskog (65%) i australskog (35%) porijekla s 65,25%C<sub>fix</sub>, 3,05% vlage, 7,7% pepela i 0,87% S.

Veličina čestica svih uzoraka iznosila je  $\leq 100 \ \mu$ m, a određena je mljevenjem u laboratorijskom mlinu "Retch"-RMO.

#### Adsorpcija kiselina na adsorbensima

Ispitani uzorci adsorbensa točne odvage (1g) preneseni su u tikvice i uravnoteženi tijekom 1, 8, 24 i 68 sati sa 100 ml octene odnosno 100 ml limunske kiseline različitih koncentracija (0,05 moll<sup>-1</sup>; 0,1 moll<sup>-1</sup>; 0,15 moll<sup>-1</sup>; 0,25 moll<sup>-1</sup>; 0,35 moll<sup>-1</sup>). Nakon uravnoteženja otopina je filtriranjem odijeljena od ispitivanih uzoraka.

Adsorpcija je praćena mjerenjem koncentracije kiselina prije i nakon uspostavljanja ravnoteže na ispitanom adsorbensu (tzv. "batch" postupkom). Točna koncentracija kiselina određena je volumetrijski uz upotrebu otopine NaOH koncentracije 0,1 moll<sup>-1</sup> kao titranta i fenolftaleina kao indikatora.

Sva mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi od 20°C.

#### Određivanje parametara Langmuirove adsorpcijske izoterme i Gibbsove energije

Langmuirova adsorpcijska izoterma (LAI) povezuje količinu adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa i ravnotežnu koncentraciju adsorbirane tvari iz otopine.

Opći oblik LAI je:

$$\mathbf{q}_{\mathrm{e}} = \frac{q_{m} \cdot K_{L} \cdot c_{e}}{1 + K_{L} \cdot c_{e}}$$

gdje su:

q<sub>e</sub>- ravnotežna količina adsorbirane tvari po masi adsorbensa, molg<sup>-1</sup>, c<sub>e</sub>-ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari iz otopine, moll<sup>-1</sup>, q<sub>m</sub>-maksimalni adsorpcijski kapacitet, molg<sup>-1</sup>,

K<sub>L</sub>-Langmuirova konstanta povezana s entalpijom adsorpcije, lmol<sup>-1</sup>.

Jednadžba Langmuirove izoterme u linearnom obliku je:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{c_e}{q_m}$$

Za određivanje parametara Langmuirove adsorpcijske izoterme primjenjena je linearna regresijska analiza. Parametri  $q_m$  i  $K_L$  su izračunati iz grafičkog odnosa  $\frac{c_e}{q_e} = f(c_e)$ , a Gibbsova energija prema izrazu  $\Delta G = -RTlnK_L$ . (R = opća plinska konstanta, T = temperatura)

#### **REZULTATI I DISKUSIJA**

Dinamička adsorpcija iz otopina opisuju se ravnotežom između dvije faze. Dobiveni eksperimentalni podaci adsorpcije octene i limunske kiseline na adsorbensima s različitim udjelom ugljika (Č, AU i UK) opisani su Langmuirovom adsorpcijskom izotermom. Iako su ugljični materijali kao adsorbensi i organske kiseline kao adsorbirane tvari bili u višesatnom kontaktu (1, 8, 24 i 68 sati) ravnoteža je uspostavljena brzo (nakon 1 sata).



Slika 1. Langmuirova adsorpcijska izoterma sistema ugljični materijal/octena kiselina



Slika 2. Langmuirova adsorpcijska izoterma sistema ugljični materijal/limunska kiselina

Rezultati ovisnosti omjera ravnotežne koncentracije  $c_e$  i količine adsorbirane tvari po masi adsorbensa  $q_e$  o ravnotežnoj koncentraciji adsorbirane tvari  $c_e$  prikazani su na slici 1 (sistem ugljični materijal/octena kiselina) i na slici 2 (sistem ugljični materijal/limunska kiselina). Iz slika je vidljiva linearna ovisnost praćenih veličina.

Dobivene vrijednosti parametara Langmuirove izoterme, kapacitet adsorpcije  $q_m$ , Langmuirova konstanta  $K_L$  i odgovarajući koeficijent korelacije  $r^2$  su prikazani u tablici 1 (za sistem ugljični materijal/octena kiselina) i tablici 2 (za sistem ugljični materijal/limunska kiselina).

Tablica 1. Parametri Langmuirove adsorpcijske izoterme za sistem ugljični materijal/octena kiselina

uzorak	q <sub>m</sub> [mol/g]	K <sub>L</sub> [l/mol]	r <sup>2</sup>	ΔG [kJ/mol]
Čađa- Č	0,6455	0,17	0,7053	+4,38
Ugljen za koksiranje- UK	0,0028	1,71	0,6086	-1,31
Aktivni ugljen- AU	0,0036	9,16	0,9966	-5,40

Tablica 2. Parametri Langmuirove adsorpcijske izoterme za sistem ugljični materijal/limunska kiselina

uzorak	<b>q</b> <sub>m</sub>	KL	$r^2$	ΔG
	[mol/g]	[l/mol]		[kJmol]
Čađa- Č	0,0027	7,88	0,7165	-5,03
Ugljen za koksiranje- UK	0,0126	13,86	0,9533	-6,40
Aktivni ugljen- AK	0,0139	10,78	0,7249	-5,79

Najveći koeficijent korelacije je dobiven za sistem AU/octena kiselina ( $r^2 = 0,9966$ ) i sistem UK/limunska kiselina ( $r^2 = 0,9533$ ). Za ostale ugljične materijale neovisno o organskoj kiselini dobiveni su niži koeficijenti korelacije ( $r^2 = 0,6086 - 0,7249$ ). Najveća vrijednost za Langmuirovu konstantu je dobivena za sistem UK/limunska kiselina ( $K_L = 13,86 \text{ Imol}^{-1}$ ) i AU/octena kiselina ( $K_L = 9,16 \text{ Imol}^{-1}$ ). Iz podataka za slobodnu Gibbsovu energiju vidljivo je da su svi procesi spontani osim adsorpcije octene kiseline na ispitanoj čađi ( $\Delta G = +4,38 \text{ kJmol}^{-1}$ ).

U slučaju adsorpcije limunske kiseline na ispitanim ugljičnim materijalima najveći korelacijski koeficijent ( $r^2 = 0.9533$ ) je za sistem UK/limunska kiselina. Prema vrijednostima za  $r^2$  prikazanim u tablici 2 vidljiva je nešto slabija korelacija eksperimentalnih podataka s Langmuirovom jednadžbom za izotermnu adsorpciju limunske kiseline na čađi i aktivnom ugljenu. Međutim, adsorpcija limunske kiseline na navedenim adsorbensima je također spontan proces ( $\Delta G$ <0).

Obzirom na maksimalni kapacitet adsorpcije  $q_m$ , najviše limunske kiseline se adsorbiralo na AU (0,0139 molg<sup>-1</sup>), slijedi adsorpcija na UK (0,0126 molg<sup>-1</sup>), a najmanji  $q_m$  (0,0027 molg<sup>-1</sup>) je dobiven za adsorpciju limunske kiseline na čađi. Langmuirov model opisa ravnoteže adsorpcije pretpostavlja homogenu površinu adsorbensa pri čemu se kod zasićenja formira monosloj adsorbirane tvari /6/. Homogenost i heterogenost površine ugljičnih materijala ovisi o vrsti i broju funkcionalnih grupa /1, 5, 6/. Najčešće prisutne karboksilne, karbonilne, kinonske i hidroksilne grupe sklone su interakcijama s tvarima iz otopine. Dobiveni rezultati ukazuju na različita površinska svojstva ispitanih ugljičnih materijala i mogućnost modifikacije njihove površine organskim kiselinama.

# ZAKLJUČAK

Adsorpcija u sistemu ugljični materijal/organska kiselina ovisi o vrsti ugljičnog materijala kao adsorbensa i vrsti organske kiseline kao adsorbirane tvari. Neovisno o tome, ravnoteža je uspostavljena brzo (nakon 1 sata). Primjenom linearne regresijske analize, najbolja korelacija eksperimentalnih podataka i Langmuirove izoterme dobivena je za sisteme AU/octena kiselina ( $r^2 = 0,9966$ ) i UK/limunska kiselina ( $r^2 = 0,9533$ ). Svi opisani procesi adsorpcije su spontani ( $\Delta G < 0$ ) osim adsorpcije octene kiseline na čađi. Na temelju q<sub>m</sub> kao parametra primijenjene izoterme veća količina octene kiseline nego limunske se vezala u monosloju na UK i AU. Iako je količina octene kiseline na čađi najveća (q<sub>m</sub> = 0,6455 molg<sup>-1</sup>) proces adsorpcije nije spontan. Za pretpostaviti je da se radi o reverzibilnoj adsorpciji octene kiseline na ispitanoj čađi.

#### LITERATURA

- /1/ L. R. Radović, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Carbon materials as adsorbents in aqueons solutions. In: L. R. Radovic (Ed.), Chemistry and physic of carbon, Vol. 27, Marcel Dekker, New York, 2001, 227-405.
- /2/ C. Moreno-Castilla, Carbon 42(2004) 83-94.
- /3/ L. Lakov, P. Vassileva, O. Peshev, Carbon 37(1999) 1655-1657.
- /4/ R. Qadeer, J. Hanif, Carbon 32(1994) 1433-1439.
- /5/ J. P. Chen, Sh. Wu, K. H. Chong, Carbon 41(2003) 1979-1986.
- /6/ M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, Carbon 37(1999) 1215-1921.



# **RHEOLOGYCAL PROPERTIES OF PS/HDPE BLENDS**

# REOLOŠKA SVOJSTVA PS/HDPE MJEŠAVINA

#### Vesna Rek<sup>1</sup>, Nina Vranješ<sup>1</sup>, Marica Mlinac-Mišak<sup>2</sup>

 <sup>1</sup>Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb
<sup>2</sup>DIOKI d.d., Research Laboratory, Žitnjak b.b., 10 000 Zagreb

*Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper* 

**Abstract**: For the selection of the polymer materials for various fields of applications the stability of material under constant load is very important. In this paper the blends of polystyrene (PS) and high density polyethylene (HDPE) with poly[styrene-b(ethylene-co-butylene)-b-styrene] (SEBS) block copolymer were investigated. The investigations were done by DMA analysis. The primary viscoelastic functions storage modulus, (E') loss modulus (E'') and loss tangent (tg\delta) were determined. The secondary viscoelastic functions, creep and creep modulus were determined at temperatures 25, 30, 35, 40 and 45 °C. The master curves for reference temperature were created using time temperature superposition, TTS principle. The correlation of the secondary viscoelastic functions with time, temperature and blends compositions was discussed. The results were correlated with morphological structure and mechanical properties obtained in our earlier investigations of the same systems. **Key words:** PS/HDPE/SEBS blends, rheological properties creep, master curves

**Sažetak**: Za izbor polimernog materijala i polimernih mješavina za različita područja primjene od važnosti je stabilnost materijala pod konstantnim opterećenjem. U radu su istražene mješavine polistirena (PS) i polietilena visoke gustoće (HDPE) s kompatibilizatorom poli[stiren–b(etilen–co-butilen)–b–stiren] (SEBS) blok kopolimerom. Istraživanja su provedena DMA analizom. Određene su primarne viskoelastične funkcije modul pohrane (E'), modul gubitka, (E'') i tangens kuta gubitka, (tgδ). Sekundarne viskoelastične funkcije, puzanje i modul puzanja određene su pri temperaturama 25, 30, 35, 40 i 45 °C. Konstruirane su temeljne krivulje na osnovi vremensko temperaturne superpozicije, TTS. Provedena je korelacija primarnih i sekundarnih viskoelastičnih funkcija s vremenom, temperaturom i sastavom mješavina. Rezultati su korelirani s morfološkom strukturom i mehaničkim svojstvima dobivenim u prethodnim istraživanjima istih sustava. **Ključne riječi**: mješavine PS/HDPE/SEBS, reološka svojstva, puzanje, temeljne krivulje

#### 1. INTRODUCTION

Polystyrene (PS) and polyethylene (PE) are two of the most widely used plastics in the world. A decrease in stiffness and an increase in creep value of PS can be achieve by adding PE whose high creep value can be modify by PS [1,2]. The PS/PE blends have better properties than neat polymers when they are used in constructions and in packing. The PS/PE blends are very important for plastic wastes recycling [3]. PS is incompatible with PE. The compatibility can be improved with compatibilizers [2-4]. The formation of the new morphological structure results which allow more equal sharing of imposed stresses and might therefore improve the rheological properties and mechanical properties of the blends. The effect of compatibilization on the morphology of the PS/PE blends has been studied by several authors [5-8]. It has been established that the microdomain structure in such blends changes in a much more complicated fashion than in neat polymers. It influences especially on creep behaviour and creep modulus as well as on the constructed master curves from creep modulus. Creep and creep modulus as the function of time and temperature are important for engineering applications. In this paper PS and HDPE blends with SEBS as compatibilizer were investigated. The rheological properties in blends processing as well as creep behaviour of blends extruded and moulded samples were studied together with E', E''and ( $tg\delta$ ) to find the correlation between blends composition, rheological properties in processing and creep measurements as well as creep modulus in function of time and temperature [9-11]. On the base of creep measurements the master curves were created [9-11]. The results were correlated with morphological structure and mechanical properties obtained in our earlier investigations of the same systems.

#### 2. EXPERIMENTAL

#### Materials and methods

The investigation was done with PS, Dow Styrene 678E GPPS, Dow Plastics; MFR 10.5 g/10 min.-200 °C/5 kg; HDPE, Lupolen 5031L, Basel; MFR 6.5 g/10 min.-190 °C/2.16 kg and SEBS, Kraton G 1650, Shell Co., with a content of PS 29 % wt., as compatibilizer. Compositions of blends studied are listed in Table 1.

#### **Specimens preparation**

The sample of neat polymers and blends were prepared using Haake Record 90 twin extruder with intensive mixing profile, Haake TW 100, with the following temperatures in zone 180/195/210/210 °C. The specimens were obtained by compression injection moulding at Zwick injectometer at 230 °C, mould temperature of 40 °C and the injection rate of 200 mm/s.

#### Measurements

Torque (TQ), output (Q) and back pressure (p), in melt during processing in the extruder were recorded at six seconds interval. The rheological properties were measured using a Dynamic Mechanical Analyser 983 (DMA) TA Instruments at constant frequency of 1 Hz, in temperature range from -150 °C to +150 °C, with amplitude 0.2 mm and heating rate of 5 °C/min. The primary viscoelastic functions were determined: storage modulus (E'), loss modulus (E''), and loss tangent (tan  $\delta$ ). The secondary viscoelastic properties, creep behaviour, recovery and creep modulus, as a function of time and temperature were measured using creep mode software at temperature 25, 30, 35, 40 and 45°C. The specimens were stressed for 15 min. and then allowed to relax for 15 min. The temperature was then increased in increments of 5 °C, followed by an equilibration period of 15 min. before initiation of the

next stress/relax cycle. Using the time-temperature correspondence principle the master curves for the reference temperature  $(T_{ref.})$  25 °C were created.

#### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### **Processing parameters**

The processing parameters are presented in Figure 1. Processing parameters of the PS/HDPE/SEBS blends indicated that TQ values decrease with increasing HDPE content. The ratios TQ/Q and p/Q decrease too with increasing HDPE content in blends. It is due to the lower viscosity of HDPE in comparation with PS viscosity. The amount of SEBS does not influence significantly on processing parameters.





#### **Primary viscoelastic functions**

The dates from DMA spectra's of neat PS and HDPE as well as PS/HDPE/SEBS blends are summarized in Table 1. PS indicates one relaxation maximum corresponding to  $\alpha$ - relaxation transition of PS phase. In DMA spectra of neat HDPE two relaxation maximums were found. They are connected to  $\gamma$  relaxation transition of amorphous phase in HDPE (present at

negative temperature) and  $\alpha$  relaxation transition of crystalline phase in HDPE (present at positive temperature) what is evident in Table 1 [12].

	PS ph	ase	EB phase		PE phase			
PS/HDPE/SEBS	T <sub>g</sub> / °C	Iα <sub>s</sub>	T <sub>g</sub> / °C	$I\alpha_s$	T <sub>g</sub> / °C	Iγ, $α_s$	E'/C	iPa
	Е"	Е"	Е"	Е"	Е"	Е"	-75°C	25 °C
100/0/0	105,0	793,3	/	/	/	/	/	5,5
80/20/5	115,7	463,3	-26,0	65,24	/	/	4,6	3,233
80/20/7	109,7	246,2	-24,59	78,57	-125,5 50,87	61,55 95,60	4,345	3,507
40/60/5	118,5	135,7	-27,75	74,29	-122,1 68,47	141,4 146,4	4,295	2,619
40/60/7	114,3	120,9	-23,14	73,24	-123,2 68,83	135,1 134,5	4,033	2,5
0/100/0	/	/	/	/	-125,3 61,53	233,1 182,0	3,867	2,433

Table 1. Glass transition temperatures of the phases  $(T_g)$ , intensity (I) of loss modulus (E'') and storage modulus (E') for investigated systems.

Upon addition of SEBS in PS/HDPE blends the PS/HDPE/SEBS blends have single maximum of PS phase, single glass transition ( $T_g$ ), what indicate miscibility [13,14]. The  $T_gs$  of amorphous phase and crystalline phase in HDPE are present in DMA spectra's of PS/HDPE/SEBS blends. The E' is decrease with increasing content of HDPE in blends and the curves E'/T are shifted to the lower E' values. At the same time the intensity of loss modulus relaxation maximum due to the PS phase decreases while the intensity of loss modulus relaxation maximum due to the crystalline and amorphous phases in HDPE increased. Such behaviour can be related to the decrease blends rigidity with higher content of HDPE [13, 14].

#### Secondary viscoelastic functions

Creep and recovery of neat homopolymers, PS and HDPE as well as PS/HDPE/SEBS blends increase with temperature (Figure 2 a) and Table 2). The creep modulus (E) decreases with time (t) (Figure 2 b)) and the curves E/t are shifted to lower E values with increasing temperature for all examined systems. The relaxation processes are more expressed with time and are faster at higher temperature [15, 16]. The creep and recovery increase with increasing amount of HDPE in the blends (Table 2).



Figure 2. The example of: (a) creep and (b) creep modulus as function of temperature for blend PS/HDPE/SEBS 80/20/5.

PS/HDPE/ SEBS		CREEP, %					RECOVERY , %			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C
100/0/0	8,762	9,548	12,04	15,57	20,94	5,53	5,81	7,14	8,85	10,38
80/20/5	14,39	16,36	17,54	19,37	21,73	10,76	10,77	11,23	11,53	12,38
80/20/7	11,12	14,0	16,49	18,9	20,85	8,66	8,77	9,72	10,38	10,95
40/60/5	29,98	35,55	42,05	47,31	50,10	22,85	22,85	24,05	25,95	24,53
40/60/7	34,7	39,0	44,29	48,86	53,86	22,89	23,13	24,22	27,13	28,75
0/100/0	82,00	90,00	93,43	96,86	96,86	30,0	31,5	32,35	32,57	33,22

Table 2. Creep and recovery values for investigated systems.

It is due to the faster HDPE flexibility and possibility of conformation changes at the measured temperatures what is connected with  $T_g$  of the amorphous phase at the negative temperature. Higher creep value of PP/HDPE blend with HDPE matrix and higher SEBS content suggest that interfacial adhesion betwen phases increased with compatibilizer. It is in agreement with scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) investigations of the same blends [17]. For all examined samples master curves E/t are created for reference temperature 25°C (Figure 3) [9, 13, 15, 16].





Figure 3. Master curves at  $T_{ref}$  25 °C for: (a) PS, (b) PS/HDPE/SEBS 80/20/5, (c) PS/HDPE/SEBS 40/60/5, (d) HDPE, (e) PS/HDPE/SEBS 80/20/7 and (f) PS/HDPE/SEBS 40/60/7.

The curves show effects of time on the creep modulus, on the time scale which is outside of the range measured [9, 15, 16]. The master curves are shifted to lower creep modulus values with increasing HDPE content in the blends. In the blends the dependence of relaxation time on temperature is difference for each component. The  $T_g$  of HDPE at low temperature is responsible for it because the creep measurement have been performed at the temperatures above the  $T_g$  what enhances the flexibility and relaxation of HDPE. As a consequence, the lower E values and faster decrease of E values with time result with higher HDPE content, what is more expressed in PS/HDPE blend with higher SEBS content and HDPE matrix. It indicated better compatibility what is in agreement with better adhesion in the interface in these blends, what is confirmed by SEM and TEM microscopy in our earlier investigations [17]. The improvements of impact strength of PS/HDPE blends were obtained with SEBS addition. This is more expressed in the blends with higher SEBS content in PS/HDPE blends with HDPE matrix. It suggest that interfacial adhesion between PS and HDPE phases increases what is in an agreement with changes of morphologycal structure [17] and the results obtained by rheologycal measurements.

#### 4. CONCLUSION

The correlation between the composition of PS/HDPE/SEBS blends, creep resistence and rheological properties is obtained. It is established that all examined properties depend on the content of HDPE and presence of SEBS block copolymer. SEBS block copolymer acts as compatibilizer. The creep values are increased in PS/HDPE/SEBS blends, while process parameters, storage modulus and creep modulus are decreased with HDPE content. It is in agreement with better adhesion between PS and HDPE phases obtained on the base of SEM and TEM morphology as well as with higher impact strenght of PS/HDPE/SEBS blends. The compatibility is more expressed in the blends with higher SEBS content and HDPE matrix.

#### 5. LITERATURE

- [1] L. A. Utracki: "Comemercial Polymer Blends"; Chapman and Hall, London, 1998.
- [2] B. Xu, J. Simonsen, W. E. Rocheford, J. Appl. Poly. Sci. 2000, 76, 1100.

[3] B. A. Hegberg, G. R. Brenniman, W. H. Hallenback, Mixed Plastics Recylicling Technology, Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ, 1992.

- [4] T. Y. Kim, D. M. Kim, W. J. Kim, T. H. Lee, K. S. Suh, J. Poly. Sci., Part B 2004, 42, 2813.
- [5] L. Y. Yang, D. Bigio, T. G. Smith, J. Appl. Poly. Sci. 1995, 58, 129.
- [6] C. P. Park, G. P. Clingerman, Plast Eng. 1997, 53, 97.
- [7] S. A. Xu, S.C. Tjong, J. Appl. Poly. Sci. 2000, 77, 2024
- [8] S.C. Tjong, S. A. Xu, J. Appl. Poly. Sci. 1998, 68, 1099
- [9] W. Brostow, "Performance of Plastics", chapter 5, Hanser, Munich, 2000.
- [10] V. Rek, T. Holjevac Grguric, Z. Jelcic, Macromol. Symp. 1999, 148,425.
- [11] V. Rek, T. Holjevac Grguric, Z. Jelcic, Macromol. Symp. 2003, 202,127.
- [12] Y. T. Shien, C. M. Liu, J. Appl. Poly. Sci. 2001, 82, 3591.
- [13] V. Rek, T. Holjevac Grguric, Z. Jelcic, D. Hace, e-Polymers 2004, 034, 1.
- [14] C. D. Han, D. M. Back, J. Kim, K. Kimishima, T. Hashimoto, Macromolecules 1992, 25, 3052.
- [15] J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymer, Wiley, New York, 1960.
- [16] M. Y. Boiko, W. Brostow, A. Y. Goldman, A. C. Ramamurthy, Polymer 1995, 36, 1383.
- [17] V. Rek, N.Vranješ, M. Slouf, I. Fortelny, Ž. Jelčić, M. Mlinac-Mišak, J. Elasto. Plast., in press



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

#### **CELLULOSE BASE RESINS FOR PLASTICS PRODUCTION**

Prof.dr.Nedžad Repčić

Faculty of Mechanical Engineering University of Sarajevo tel. 65 31 92, 65 65 62 fax. 65 30 55 e.mail: repcic@mef.unsa.ba, Sarajevo,Vilsonovo 9, B&H

#### Pregledni članak / Subject review

**Abstract:**Cellulosics are synthetic plastics, but they are not synthetic polymers; they are made from a naturally occurring polymer, cellulose, which is obtained from wood pulp and cotton linters. Cellulose can be made into a film (cellophane) or into a fiber (rayon), but it must be chemically modified to produce a thermoplastic material.

The resins used for plastics production are cellulose acetate, cellulose acetate butyrate, and cellulose propionate, all of which are cellulose esters, and ethyl cellulose, which is a cellulose ether. The plastics produced from them are commonly referred to as "acetate," "butyrate," "propionate," and "ethyl cellulose." They are processed by conventional thermoplastic processes.

The cellulosic plastics are supplied in a wide range of transparent, translucent, and opaque colors, including pearlescents and mottles. Clear resins are available in all except ethyl cellulose, which is light amber in uncolored formulations. Property ranges are broad because the cellulosics can be compounded with many different plasticizers in widely varying concentrations,. These materials are normally specified by flow (defined in ASTM D569), which is controlled by plasticizer content. Hard flows (low plasticizer content) are relatively hard, rigid, and strong. Soft flows (higher plasticizer content) are tough, but less hard, less rigid, and less strong. They are also processed at lower temperatures. Thus, within available property ranges listed, no one formulation can provide all properties to the maximum degree. Most commonly used formulations are in the middle flow ranges. Molded cellulosic parts can be used in service over broad temperature ranges and are particularly tough at very low temperatures. Ethyl cellulose is outstanding in this respect.

These materials have low specific heat and low thermal conductivity -- characteristics that give them a pleasant feel. Dimensional stability of butyrate, propionate, and ethyl cellulose is excellent. Plasticizers used in these materials do not evaporate significantly and are virtually immune to extraction by water. Water absorption (which causes dimensional change) is also low, that of ethyl cellulose being lowest.

The plasticizers in acetate are not as permanent as those in other plastics, however, and water absorption of this material is slightly higher. Butyrate and propionate are highly resistant to water and most aqueous solutions except strong acids and strong bases. They resist nonpolar materials such as aliphatic hydrocarbons and ethers, but they swell or dissolve in low-molecular-weight polar compounds such as alcohols, esters, and ketones, as well as in aromatic and chlorinated hydrocarbons. Acetate is slightly less resistant than butyrate and propionate to water and aqueous solutions, and slightly more resistant to organic materials.

Key words: resins, plastics, production, cellulose

#### **1. INTRODUCTION**

Although unprotected cellulosics are generally not suitable for continuous outdoor use, special formulations of butyrate and propionate are available for such service. Acetate and ethyl cellulose are not recommended for outdoor use. Most cellulosic formulations are available in 94HB flammability classification. Also available are formulations that can be used in contact with food. Applications: Acetate applications include extruded and cast film and sheet for packaging and thermoforming, and extruded rod for tool and appliance handles and machine parts, eyeglass frames, pen barrels and caps, and quality toys. Propionate molding applications include automotive and marine steering wheels, fuel-filter bowls, toothbrush handles, containers for cosmetics, face shields, safety goggles, and machine components that require transparency and toughness. Transparent sheets are used in heavyduty blister packaging and transparent packaging for food contact (FDA-accepted formulations) applications. Butyrate is used for data-processor and cash-register keys, transparent dial covers, tool handles, and covers for instrument-panel lights. Opaque formulations are used for pens, switch covers, and knobs. Typical applications for weatheringgrade formulations are outdoor signs, window-well covers, skylights, and sprinklers. Extruded sheet is used for windshields, industrial shields, and thermoformed signs. Extruded-profile applications include table edging, tool handles, and trim strips. Ethyl cellulose is used in helmets, gears, rollers, slides, flashlight housings, and tool handles. Military applications utilize its toughness and its resistance to nitroglycerine and black powder. Ethyl cellulose dissolves in all the common solvents for this polymer, as well as in such solvents as cyclohexane and diethyl ether. Like the cellulose esters, ethyl cellulose is highly resistant to water.

#### 2. ENGINEERING FILMS

Specific properties that separate engineering films from their commodity counterparts include greater tensile and impact strength; improved moisture and gas barrier characteristics; good heat resistance and weatherability; better bonding and lamination; and improved electrical ratings. One or more of these properties can be obtained by choosing from a number of different polymer films.Several melt-processible engineering thermoplastic films such as oriented polyester, oriented nylon, and unoriented nylon, exhibit high strength especially at high temperatures. In addition, they provide toughness at low temperatures, stiffness and abrasion resistance, and good chemical resistance. Polyester film is made from the PET polymer, principally by Du Pont (Mylar) and ICI (Melinex). The monomer is polymerized, extruded, cast into a web, and biaxially oriented, forming a drawn polyester film. Oriented polypropylene, a thermoplastic with low specific gravity, has excellent resistance, relatively high melting point, and good strength. Polycarbonate film is specified for its toughness, clarity, and high heat-deflection temperature. Polyimides, both thermoplastics and thermosets, retain their principal properties over a wide temperature range. Polyimide films are available from ICI (Upilex) and Du Pont (Kapton). They have useful mechanical properties, even at cryogenic temperatures. Room-temperature mechanical properties are comparable to those of polyester film. To minimize transmission of moisture vapors, fluoropolymers are the best choice. This family of materials has a general paraffinic structure with some or all of the hydrogen atoms replaced by fluorine.

Polyetheretherketone (PEEK), a high-performance thermoplastic, offers outstanding thermal properties as well as resistance to many solvents and proprietary fluids. This film can be used for interbonding or cladding in PEEK structural components. Thermoplastic and thermoset acrylics are noted for exceptional clarity and weatherability, and also offer favorable stiffness, density, chemical resistance, and toughness.

Film produced from PEEK resins (ICI's Stabar) can be laminated to itself or to other substrates. Bond strength depends on surface preparation and adhesive type. The film is available in a transparent, thermoformable grade and in a higher-temperature, heat-stabilized version, which is more crystalline and less transparent (also thermoformable). Plastic film can be manufactured from almost any resin, but not every resin produces an engineering film.Generally, a resin-based film's properties are related to the chemistry of the basic polymer; however, properties may be further affected by subsequent processing techniques. Manufacturers can choose from, and end users can specify, a range of process treatments that significantly enhance heat stability, mechanical properties, electrical characteristics, barrier properties, and bondability.

Applications: for engineering films span a broad spectrum of industrial uses. Film-based products appear in photographic, business graphic, reprographic, and electronic imaging systems. Magnetic-media manufacturers also rely on high-quality flexible films to produce their information-handling products. Packaging end users receive product protection, extended shelf life, and visual impact from a variety of films. In the electronics industry, films are used to construct components such as membrane switches. Transparent PEEK film is used for a missile nose cone because of its microwave transmittance and resistance to rain erosion. Potential applications for the crystalline grade include helicopter-rotor blade cladding, fine-line microwave circuits, and aircraft interior panels.

### **3. EPOXY**

Epoxy polymers are cured to form thermoset resins by either homopolymerization of epoxy groups with themselves, or reaction with curing agents such as anhydrides, amines, and novolacs. Because the curing agent contributes significantly to the cured properties of the resin, this is called an addition reaction. Shrinkage during polymerization of epoxy resins is extremely low. The most widely used epoxy resins are based on the reaction of epichlorohydrin with bisphenol-A. The reaction ratios of these two constituents can be varied to produce products ranging from low-viscosity liquids to high-molecular-weight solids. The novolacs are another important class of epoxy resins, particularly the ECNs (epoxy cresol novolacs) and EPNs (epoxy phenol novolacs). These polyfunctional resins offer higher thermal properties and improved chemical resistance over bis-A derivatives. The cycloaliphatics comprise a third group of epoxy resins that are particularly important for applications requiring resistance to arc tracking and weathering. A fourth class of epoxy resins is based on the epoxidation of aromatic amines. These resins have good mechanical properties and high thermal capabilities and fatigue resistance.

Properties: Epoxies have excellent electrical, thermal, and chemical resistance. Their strength can be further increased with fibrous reinforcement or mineral fillers. The variety of combinations of epoxy resins and reinforcements provides a wide latitude in properties obtainable in molded parts. Molded epoxy parts are hard, rigid, relatively brittle, and have excellent dimensional stability over a broad temperature range. Their excellent electrical properties, in combination with high mechanical strength, qualify them for electrostructural applications. Resins based on bisphenol-A are adequate for most services. However, cycloaliphatics are recommended for parts subjected to arcing conditions or those requiring outdoor weatherability.Excellent adhesion in structural applications is another outstanding property of epoxy systems. Epoxy adhesives for bonding many dissimilar materials can be supplied either as one or two-part systems. One-part systems require heat for curing; two-part systems usually cure at room temperature, but properties are improved when the materials are heat cured. Some epoxy adhesive systems can withstand temperatures to 450 °F, although properties at such temperatures are considerably lower than at room temperature.

Applications: Epoxy resin systems are used with various reinforcements: glass, graphite and aramid fibers, asbestos, cotton, and metal foils. Epoxy laminates are important because of their excellent electrical properties over a wide temperature range, as well as their dimensional stability and chemical resistance. The amine-based resins are used in conjunction with graphite fiber to make structural composites for commercial and military aircraft and components for space equipment. These composites offer significant advantages over metals in the areas of weight savings and corrosion resistance. Printed-circuit boards, consisting of a glass-fabric-reinforced flame-retardant epoxy resin are another major use. Filled and unfilled liquid systems are used for potting and encapsulating electrical/electronic components ranging from semiconductor devices and miniature coils and switches to large motors and generators. The epoxy resins provide excellent adhesion, and low shrinkage (volume shrinkage is only 2 to 3%) needed for such applications. The casting cycle can be significantly accelerated by using one of the newer processes: liquid injection molding or pressure gelation. Applications being evaluated for pressure-gelation casting include high-voltage electrical components and pump and valve housings. Another important use for epoxy resins is in coatings, both as liquids and powders. These finishes have excellent flexibility, impact and abrasion resistance, and adhesion to most substrates. They can be formulated to resist many industrial chemicals and other corrosive materials. Epoxy coatings are typically used as automotive and appliance primers, in industrial maintenance paints, marine finishes, pipe coatings, and decorative topcoats for various products. Epoxy resins are also furnished as molding powders, usually incorporating glass or mineral-fiber reinforcement. These compounds can be molded by conventional thermoset methods. The outstanding electrical and thermal properties qualify the epoxies for industrial switchgear applications and for encapsulating semiconductor devices.

#### 4. FLOUROPLASTICS

The homopolymers are available in several viscosity ranges that meet a variety of processing and end-use needs. The higher viscosity materials are generally used for extrusions and for molded parts requiring maximum toughness; the lower viscosity grades are used for injection molding. Elastomer-modified grades offer greatly improved toughness. Properties: Acetal homopolymer resins have high tensile strength, stiffness, resilience, fatigue endurance, and moderate toughness under repeated impact. Delrin 100, a high-impact grade, is the toughest acetal. Delrin 100 ST is a super tough grade, delivering up to seven times greater toughness than unmodified acetal in Izod impact tests and up to 30 times greater toughness as measured by Gardner impact tests. Homopolymer acetals have high resistance to organic solvents, excellent dimensional stability, a low coefficient of friction, and outstanding abrasion resistance among thermoplastics. The general-purpose resins can be used over a wide range of environmental conditions; special, UV-stabilized grades are recommended for applications requiring long-term exposure to weathering. However, prolonged exposure to strong acids and bases outside the range of pH 4 to 9 is not recommended. Acetal homopolymer has the highest fatigue endurance of any unfilled commercial thermoplastic. Resistance to creep is excellent. Moisture, lubricants, and solvents including gasoline and gasohol have little effect on this property, which is important in parts incorporating self-threading screws or interference fits. The low friction and good wear resistance of acetals against metals makes these resins suitable for use in cams and gears having internal bearings. For even lower friction and wear, PTFE-fiber-filled and chemically lubricated formulations are available. Properties of low moisture absorption, excellent creep resistance, and high deflection temperature suit acetal homopolymer for close-tolerance, high-performance parts. Long-term behavior in various environments can be predicted from design handbook data. Applications: Automotive applications of acetal homopolymer resins include fuel-system and seat-belt components, steering columns, window-support brackets, and handles.

Typical plumbing applications that have replaced brass or zinc components are shower heads, ballcocks, faucet cartridges, and various fittings. Consumer items include quality toys, garden sprayers, stereo cassette parts, butane lighter bodies, zippers, and telephone components. Industrial applications of acetal homopolymer include couplings, pump impellers, conveyor plates, gears, sprockets, and springs.

After candidate materials are selected, the design should be tested under real-life conditions involving the temperatures, loading, and environment of the anticipated service. Ideally, the test part should be molded in the shape and from the material to be used in production. In the beginning, this is costly and time consuming, but as experience is acquired, accelerated tests can be developed on simpler shapes; testing will then be more economical but just as reliable. Understanding the molding process that will produce the part is also necessary. The process directly affects material choice, shape, tolerances, and properties of the part. For example, a container or housing can be made by injection molding, blow molding, thermoforming, or rotational molding. But each process requires a markedly different design, would use a different grade of plastic or a different plastic entirely, and would produce a component with significantly different properties. All molding processes alter the published data-sheet properties, reducing most strengths and often creating areas of stress concentrations. But each process may create stresses in different areas. Sometimes, processing conditions are so severe that there is no choice but to redesign the shape and change to a different plastic. Unfortunately, reliable data on molded strength properties may never be available because of the basic nature of plastics.

#### **5. CONCLUSIONS**

: The homopolymers are available in several viscosity ranges that meet a variety of processing and end-use needs. The higher viscosity materials are generally used for extrusions and for molded parts requiring maximum toughness; the lower viscosity grades are used for injection molding. Elastomer-modified grades offer greatly improved toughness. Properties: Acetal homopolymer resins have high tensile strength, stiffness, resilience, fatigue endurance, and moderate toughness under repeated impact. Properties of low moisture absorption, excellent creep resistance, and high deflection temperature suit acetal homopolymer for close-tolerance, high-performance parts. Long-term behavior in various environments can be predicted from design handbook data. Applications: Automotive applications of acetal homopolymer resins include fuel-system and seat-belt components, steering columns, window-support brackets, and handles. Typical plumbing applications that have replaced brass or zinc components are shower heads, ballcocks, faucet cartridges, and various fittings. Consumer items include quality toys, garden sprayers, stereo cassette parts, butane lighter bodies, zippers, and telephone components. Industrial applications of acetal homopolymer include couplings, pump impellers, conveyor plates, gears, sprockets, and springs. Acrylic thermoplastics are known for their crystal clarity and outstanding weatherability.

They are available in cast sheet, rod, and tube; extruded sheet and film; and compounds for injection molding and extrusion. Cell-cast sheet is produced in several sizes and thicknesses. Alkyd molding compounds are based on unsaturated polyester-type resins, which are combined with crosslinking monomers, catalysts, reinforcements, lubricants, and fillers. The formulations are similar to those of thermosetting polyesters but with lower amounts of monomers.But each process may create stresses in different areas. Sometimes, processing conditions are so severe that there is no choice but to redesign the shape and change to a different plastic. Designers used to take little interest in the molding of parts they designed. They sent the drawings to the molder in another department or another company and expected perfect parts to emerge. But design and processing have become so interrelated that this separation can no longer exist if products are to be consistently successful.

Molders can usually be relied upon to detect and correct visible problems or readily measured factors such as color, surface condition, and dimensions. Even here, there is the danger that these sources may not be aware of the many compromises a company must make internally among production, engineering, purchasing, and marketing considerations to produce a product that will sell at a profit.

Also, a molder might be inclined to recommend the material that works best in his equipment, rather than the best for the application. There is an attractive simplicity in deciding on the material with the highest ASTM test values as listed in manufacturers' data sheets. Unfortunately, this method seldom results in the best choice. First, the choice of any material should be based on the best combination of properties, not only on one property. An ideal material will have a value for each strength property just sufficient to perform properly and safely in a given application and no higher. The best material choice usually represents a trade-off among satisfactory properties, ease of processing, and cost. It is seldom the plastic with highest values in any single category. Second, values in published data sheets represent laboratory tests, which do not duplicate real-life molding conditions. Strength of a molded plastic part is significantly affected by such processing factors as direction of flow, pressure during molding, melt temperature, thermal degradation, cooling rate, and stress concentrations. As a result, a high value listed in the data sheets for a given property can be reduced considerably by processing conditions. Because the molding variables are beyond their control, material suppliers have chosen to make simple, standardized ASTM laboratory tests that are easily reproduced.

The tests are not material performance tests for predicting real-life results over a period of time, but are actually material quality tests. They are made for the purpose of assuring a buyer that the batch he buys today is the same formulation and quality he bought last month or last year. The ASTM tests were not intended to compare one material with another on the basis of strength after molding; different configurations and different molding processes can change the values significantly Third, ASTM tests are essentially short-term tests with all variables fixed except the one being measured. For example, testing for tensile, flexural, or impact strength is often done at a standard rate of loading.

A short-time tensile test may show a high strength value, but if the rate of loading is reduced by 100 or 1,000 times, tensile strength can drop to as little as 20% of the short-time strength. If the loading rate is increased, the tested tensile-strength value may double or triple. The data sheets do not show this.Plastics are also temperature sensitive; strength properties may vary by a factor of 10 over a temperature difference as little as 200°F. Since most ASTM strength tests are made at room temperature, behavior at other temperatures cannot be reliably predicted from these data. Nor can the behavior be predicted under combinations of temperature, varying loads, and changing environments outside the narrow test conditions.

#### 6. REFERENCES

- [1] Neale, M.J.: Tribology Handbook, London, 1991.
- [2] Barwel, F.T.: Lubrication of Bearings, Butterworths, 2000.
- [3] Drozdov, I.: Trenie i iznos v ekstremalnih uslovia, Mašinostroenie, Moskva, 1996.
- [4] Scheele, E. D.: Principles and Design, Prentice-Hall, USA, 2006.
- [5] Walker, D.W.: Computer based information systems, Pergamon press, New York, 1998.
- [6] Pahl,G., Beitz,W.: Engineering Design, Springer, Berlin,...2004
- [7] Walters, J., Nielsen, N.: Crafting Knowledge-based Systems, John Wiley, New York, 2005.
- [8] Wilson, C.C., Kennedy, M.E., Trammell, C.J.: Superior Product Development, Blackwell, 1997.
- [9] Katalozi i standardi: ISO, DIN, SKF, FAG, SHELL, ASME, SAE, VDI, FAM, INA, SIMRIT
- [10] Web sites http: // www. cad/cam.com / science / engineering / design / plastic



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# HARDNESS TEST FOR MEASUREMENT OF FRACTURE TOUGHNES OF BRITTLE MATERIALS

Stoja Rešković Faculty of Metallurgy, University of Zagreb Alea narodnih heroja 3 44103 Sisak, CROATIA e-mail: reskovic@simet.hr

Prethodno priopćenje / Preliminary note

Abstract: In the paper a new method for the measurement of fracture toughness during hardness test is described.

Those techniques are based on the observation that some materials will have fracture when indented with a certain critical load, typical for Vickers hardness test. The measurement results are given for welding steel and compared with Charpy test. Test

specimens were obtained of the base material or heat-affected zone.

Keywords: fracture toughness test, Vickers hardness test, welding steel

#### 1. INTRODUCTION

In the paper new method for brittle materials is tested.

Indentation testing is commonly used for surface hardness measurement of different materials<sup>1,2</sup>. This testing method is, however, quite versatile and several new applications for it have been proposed. These include the evaluation of different mechanical properties of materials including elasticity modulus (*E*), fracture toughness ( $K_C$ ), and the elastic-plastic power law curve<sup>2</sup>.

The investigation is applied on the high frequently welding tube with ferit-perlit structure of basic material and martenzit of weld.

#### 2. VICKERS HARDNESS TEST

It is the standard method for measuring the hardness of metals, particularly those with extremely hard surfaces. The surface is subjected to a standard pressure for a standard length of time by means of a pyramid-shaped diamond. The diagonal of the resulting indention is measured under a microscope<sup>1</sup>. Vickers hardness is a measure of the hardness of a material, calculated from the size of an impression produced under load by a pyramid-shaped diamond indenter. The indenter employed in the Vickers test is a square-based pyramid whose opposite sides meet at the apex at an angle of 136°.



Fig. 1: Vickers hardness test



Fig. 2: Equation for finding Vickers hardness

The diamond is pressed into the surface of the material at loads ranging up to approximately 120 kilograms-force, and the size of the impression (usually no more than 0.5 mm) is measured with the aid of a calibrated microscope. The Vickers number (HV) is calculated using the following formula<sup>1</sup>:

$$HV = k\frac{F}{S} = 0,102\frac{F}{S} = 0,102\frac{2F\sin\frac{\theta}{2}}{d^2} = 0,189\frac{F}{d^2}$$

Where,

HV - Vickers hardness

k - constant 
$$k = \frac{1}{g_n} = \frac{1}{9,806650} = 0,102$$
,

- F test force, N,
- S surface is of indentation,  $mm^2$ ,

d - average length of two diagonals  $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$ , mm,

 $\theta$  - face-to-face apex angle of diamond indentor (136°),

g<sub>n</sub> - standard acceleration due to gravity

The applied load is usually specified when HV is cited.

The Vickers test is reliable for measuring the hardness of metals, and also used on ceramic materials<sup>2,4,5</sup>. The Vickers testing method is similar to the Brinell test. The Vickers indenter is a 136 degrees square-based diamond cone, the diamond material of the indenter has an advantage over other indenters because it does not deform over time and use. The impression left by the Vickers penetrator is a dark square on a light background. The Vickers impression is more easily "read" for area size than the circular impression of the Brinell method. Like the Brinell test, the Vickers number is determined by dividing the load by the surface area of the indentation. The load varies from 1 to 120 kilograms. To perform the Vickers test, the specimen is placed on an anvil that has a screw threaded base. The anvil is turned raising it by the screw threads until it is close to the point of the indenter. With start lever activated, the

load is slowly applied to the indenter. The load is released and the anvil with the specimen is lowered. The operation of applying and removing the load is controlled automatically.

Several loadings give practically identical hardness numbers on uniform material, which is much better than the arbitrary changing of scale with the other hardness machines. A filar microscope is swung over the specimen to measure the square indentation to a tolerance of plus or minus 1/1000 of a millimeter. Measurements taken across the diagonals to determine the area, are averaged.

The advantages of the Vickers hardness test are that extremely accurate readings can be taken, and just one type of indenter is used for all types of metals and surface treatments. Although thoroughly adaptable and very precise for testing the softest and hardest of materials, under varying loads.

#### **3.** FRACTURE TOUGHNESS TEST

This method is based on the observation that brittle materials will normally fracture when indented with a certain critical load.

According to IF method of JIS standards, the fracture toughness shall be calculated based on lengths of crank which happened during the impression at the certain indentation load<sup>1</sup>.



Fig.3: Crack length

The fracture toughness value Kc shall be calculated from the following formula with the lengths of indentation  $(d_1/d_2)$  and the lengths of crack  $(c_1/c_2)$ . It has been shown in multiple derivations that the length of corner cracks 2c can be related to the fracture toughness of the indented material<sup>1</sup>.

$$K_{c} = 0.018 \left(\frac{E}{HV}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{c^{\frac{3}{2}}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$K_c = 0,026 \frac{E^{\frac{1}{2}} P^{\frac{1}{2}} d}{c^{\frac{3}{2}}}$$

where

- E is Young's Modulus of the material,  $N/m^2$ ,
- HV is Vickers hardness,
- P is the indentation load, N
- c is Half of mean of crack lengths, m
- d is half of mean of diagonals, m

The numerical constant (0.026) can differ for various formulas and materials.

The load depends on the material and type of indentor.

As a rule, the test surface shall be flat surface perpendicular to the loading direction of test force. The finishing condition of the test surface shall be smooth so that the crack length is easily to measure. The effected zone by finishing shall be cared to remove it. The surface roughness should be less than 0,1Å. The specimen shall sufficiently be thick so that the length of crack is not affected. The thickness of specimen should be at least 3mm. Unless otherwise limited, the magnitude of test force should be allowed to select as large as possible. Unless otherwise specified, the test force shall be 15 seconds under the specified magnitude of test force.

As a rule, after removing the test force, measurement shall be carried out within 10 minutes. The crack length shall be at least 2.5 times diagonal length<sup>1</sup>

The advantage of the technique lies mostly in the simplicity and low amount of material necessary for the test. Although absolute values of fracture toughness generated from the indentation test could be questionable, the test is excellent for comparative studies of material properties<sup>1</sup>.

When using the indentation technique for fracture toughness measurement, it is important to assure the development of a penny-shaped crack under the indentor<sup>4,5</sup>. If the shallow sub-surface cracks (called Palmquist cracks) develop, the formula for fracture toughness must be adjusted accordingly. For most materials of low and moderate fracture toughness, the penny-shaped crack develops during indentation and the above formula is valid. One of the ways to recognize the "non-penny-shaped" crack is to examine the fracture surface of the sample.

Another practical use of indentation for fracture toughness testing is the "indentation strength" test. The bend bar is indented several times on the tensile face and is subjected to a fracture test, preferably at elevated temperature (for room temperature, rather the "normal" indentation test for fracture toughness as described above is recommended)<sup>3,4,5</sup>. For hard (and lower toughness) materials lower loads can be used for indentation fracture toughness measurements. As the hardness decreases the load must be increased to keep up with the condition of "long crack". Similar trend is followed if fracture toughness of the tested material increases. Therefore, indentation toughness suits brittle hard materials or intermetallics, and is useless for soft, tough materials.

#### 4. FRACTURE TOUGHNESS TEST OF WELDING STEEL

The research is conducted on Nb microalloyed steel tube of 0,10%C, 0,72%Mn, 0,020%S, 0,014% P and 0,049%Nb. The tube  $\emptyset$  114,7x4,0 mm produced on high frequency welding process.

The microstructure of base material, heat affected zone (HAZ) and weld on the sample is investigated, fig. 4. The microstructure of base material is ferit-perlit and microstructure of weld is martenzit. In the HAZ the microstructure is ferit-perlit + martenzit.



Fig. 4: Cross-section of welded sample

The mechanical properties of the welded tube are presented in the table 1.

The Charpy toughness test on non standard epruvete (4x3,6x34mm) is investigation.

				Charpy,
	Re <sub>H</sub>	Rm	А	toughness, J
	MPa	MPa	%	+20°C
Base material	557	632	26,7	35
Weld +heat affected zone	319	431	11,2	17

Tab. 1

The test of fracture toughness of weld on tube steel is investigated on Vickers hardness machine Mitutoyo HV112. The Vickers hardness machine Mitutoyo HV112 has software

which from measured lengths of indentation and the lengths of crack calculated  $K_{\rm c}$  and converted in HV.

The change of  $K_{c10}$  and HV of base material, HAZ and weld is shown in Tabl. 2.

Tab	ole	2.

14010 2.								
	$d_1$	$d_2$	<b>c</b> <sub>1</sub>	<b>c</b> <sub>2</sub>	HV10	K <sub>c10</sub>		
Base material	329	328,7	-	-	171	-		
HAZ	283,2	295,1	303	304,3	224	9,59		
Weld	278	285	306,9	320	232	8,48		

The results are compared with Charpy toughness, Table 3.

Table 3

		HV	Kc	Charpy
	Microstruct	HV10	K <sub>c10</sub>	toughness, J
	ure			+20°C
Base material	Ferit-perlit	171	-	35
HAZ	Ferit-perlit			
(heat affected zone)	+ Martenzit	224	9,59	15
Weld	Martenzit	232	8,48	

### 5. CONCLUSION

The method of fracture toughness test on the brittle materials is applied (applied) on weld of high frequency welding tube.

The cracks are raised on the weld and heat affected zone by impression of the indentor, but on the base materials the cracks are not happened and fracture toughness is not measured.

#### 6. REFERENCES

- 1. Instruction manual for Vickers hardness testing machine, model HV-112,114,Mitutoyo Corporation, Japan
- 2. Zeng K, Chiu C-h. An analysis of load-penetration curves from instrumented indentation. Acta Materialia. 2001; 49. p. 3539.
- 3. Deutschen Normen DIN 50133. Testing of Metallic Materials Vickers Hardness Testing. Berlim; 1972.
- 4. Indentação Vickers em uma Pastilha de WC-Co. Proceedings of XVI Brazilian Congress of Engineering and Materials Science; 2004 Dec 2-6
- 5. A. M. da Silva Dias; P.J. Modenesi; G. de Godoy: Computer simulation of stress distribution during Vickers hardness testing of WC-6Co, Mat. Res. vol.9 no.1 São Carlos Jan./Mar. 2006



# MMCs - PROMISING SOLUTION FOR THERMAL MANAGEMENT PROBLEMS

#### František Simančík\*, Heiko Wildner\*\*

\*Institute of Materials and Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences, Racianska 75, SK-83102 Bratislava, Slovakia (ummssima@savba.sk) \*\*Plansee AG, A-6600 Reutte, Austria

#### Abstract:

Further development in many technical fields is strongly crimped with raising problem of thermal management of high-tech components. At present overheating causes more than 50 % failures of electronic devices and the high temperature becomes a limiting factor also in construction of heat exchangers, fusion reactors, thrusters, brake systems, aircraft engine parts etc. The development of new high performance devices will in short term require novel thermal management approaches able to dissipate almost 20 MW per square m. This will be possible only with heat spreaders or heat sinks made of materials possessing extremely high thermal conductivity, ability to withstand large temperature changes without disintegration and deterioration of properties and capability to reduce complex thermo-mechanical stresses after bonding to supporting or protecting structures by tailoring of CTE.

The use of MMCs is probably the only choice in these cases. In presented paper their potential to fulfil abovementioned requirements will be evaluated, with respect to applications in reactors and electronic components. Feasible approaches will be discussed from technical but also cost point of view.

# UTJECAJ POLIPROPILENSKIH VLAKANA NA SVOJSTVA BETONA ULTRA VISOKIH ČVRSTOĆA

# EFFECT OF POLYPROPYLENE FIBERS ON THE PROPERTIES OF ULTRA HIGH STRENGTH CONCRETE

#### Marijan Skazlić, Dubravka Bjegović, Mladen Jambrešić

Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za materijale, Kačićeva 26, Zagreb, Croatia

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Abstract:** Ultra high strength concrete (UHSC) is characterized by its exceptional mechanical and durability properties. UHSC fire resistance is reduced because of its specific structure with dense and compact matrix and high amount of steel fibres. Its resistance to fire can be enhanced by the addition of polypropylene (PP) fibres. The main aim of the experimental investigation was to find out in what manner the addition of PP fibres to ultra high strength concrete (UHSC) influences its properties in fresh and hardened state. Experimental results showed that the UHSC with polypropylene fibers has significantly lower compressive strength and modulus of elasticity. The addition of PP fibers has no important effect on flexural strength and toughness. Durability tests revealed that the addition of PP fibers has a bad effect on concrete gas permeability. Other properties of UHSC in fresh and hardened state were not significantly modified by addition of PP fibres.

**Key words:** durability, ultra high strength concrete, mechanical properties, polypropylene fibres

**Sažetak:** Beton ultra visoke čvrstoće je vrsta betona karakteristična po vrlo dobrim mehaničkim i trajnosnim svojstvima. Zbog svog specifičnog sastava s gustom i kompaktnom matricom velike čvrstoće te velikoj količini čeličnih vlakna nije otporan na djelovanje požara. Požarna otpornost ovih betona povećava se dodatkom polipropilenskih (PP) vlakana. U ovom radu bio je cilj istražiti na koji način dodavanje PP vlakana betonima ultra visokih čvrstoća utječe na njihova svojstva u svježem i očvrsnulom stanju. Dobiveni rezultati pokazuju da mješavina bez PP vlakana ima značajno veće vrijednosti tlačnih čvrstoća i statičkih modula elastičnosti. Dodatak PP vlakana ne utječe bitnije na svojstva savojne čvrstoće i žilavosti. Ispitivanja trajnosti pokazuju da dodatak PP vlakana u mješavinu pogoršava svojstvo plinopropusnosti. Ostala svojstva u svježem i očvrsnulom stanju dodavanjem PP vlakana ne mijenjaju se bitnije.

**Ključne riječi:** beton ultra visoke čvrstoće, mehanička svojstva, polipropilenska vlakna, trajnost

### 1. UVOD

Beton ultra visoke čvrstoće (eng. Ultra high strength concrete) je materijal s cementnom matricom čija karakteristična tlačna čvrstoća prelazi 150 MPa, a koji u svom satavu najčešće ima i čelična vlakna za osiguranje dostatne duktilnosti pri vlačnom naprezanju. Osim po velikoj količini čeličnih vlakana sastav ovog betona karakterističan je i po malenom vodovezivnom omjeru, velikoj količini veziva i superplastifikatora. Postupci proizvodnje su slični kao i kod običnog betona, ali je bitna razlika u načinu njegovanja jer beton ultra visokih čvrstoća zahtijeva što ranije i dugotrajnije njegovanje vodom ili toplinsko zaparivanje. [1, 2]

Beton ultra visoke čvrstoće je izrazito slabo propustan pa njegovu prednost pred drugim vrstama betona predstavljaju i značajno bolja svojstva trajnosti. [2, 3] Poseban problem kod svojstava trajnosti predstavlja otpornost na djelovanje požara. Poznato je da betoni velikih tlačnih čvrstoća s gustom i kompaktom matricom, a koji uz to imaju i veću količinu čeličnih vlakana, posjeduju loše ponašanje pri djelovanju požara. Pri požarnim temperaturama slobodna i kemijski vezana voda iz cementne matrice se pretvara u paru, ali ne može ispariti zbog vrlo zbijene i guste strukture gradiva. [4, 5] Kao rezultat dobiva se vidljivo ljuštenje površine betona, a nosivost i trajnost takvih elemenata je bitno smanjena.

U pojedinim slučajevima praktične primjene ovih betona, kao npr. za stupove visokih zgrada ili kod predgotovljenih elemenata sekundarne tunelske obloge, nužna je otpornost na djelovanje požara. [3] Poznato je da se požarna otpornost betona poboljšava ako se u njihov sastav doda određena količina polipropilenskih (PP) vlakana. Na velikim temperaturama, kao što je požar, PP vlakana se rastope i ostavljaju kanale kroz koje vodena para može izaći iz betona. [6, 7] S ciljem da se postigne dostatna otpornost na djelovanje požara količina dodanih PP vlakana povećava se s porastom tlačne čvrstoće betona. [8]

Do danas provedena istraživanja požarne otpornosti elemenata od betona ultra visokih čvrstoća potvrdila su da se dodatkom 0.6 do 0.8 vol.% PP vlakana bitno poboljšava otpornost na požar ovog materijala. [3, 8, 9] Međutim, poznato je da dodatak veće količine PP vlakana u betone visokih čvrstoća utječe na smanjenje njihove obradljivosti i mehaničkih svojstava. [10] Dosad provedena istraživanja nisu utvrdila da li se dodatkom PP vlakana u beton ultra visokih čvrstoća s ciljem poboljšanja požarne otpornosti mijenjaju njegova mehanička i trajnosna svojstva.

Glavni cilj eksperimentalnog istraživanja prikazanog u ovom radu jest utvrditi na koji način dodatak PP vlakana u beton ultra visokih čvrstoća utječe na njegova svojstva u svježem i očvrsnulom stanju. Odabrana je količina od 0.8 vol.% PP vlakana jer je pregledom literature utvrđeno da je to najveća količina PP vlakana koja se dodaje s ciljem poboljšanja požarne otpornosti.

### 2. EKSPERIMENTALNO ISTRAŽIVANJE

#### 2.1. Sastav mješavina

Eksperimentalno istraživanje je provedeno na dvije mješavine betona ultra visokih čvrstoća. Sastavi mješavina su odabrani s ciljem da se postignu svojstva u očvrsnulom stanju karakteristična za beton ultra visokih čvrstoća. Recepture mješavina se međusobno razlikuju po tome što mješavina M 2 ima u svom sastavu, pored svih drugih komponenti, dodana i PP vlakna u količini od 0.8 vol.%. Svaka mješavina spravljana je po tri puta. Sastavi mješavina prikazani su u tablici 1.

Betonske mješavine su spravljane u laboratorijskoj miješalici zapremine 70 litara. Duljina miješanja iznosila je oko 12 minuta. Vibriranje uzoraka izvršeno je na vibro stolu frekvencije

150 Hz u trajanju od 120 sekundi. Svi uzorci su do dana ispitivanja njegovani u vodi temperature  $20 \pm 2^{\circ}$ C.

Tablica 1– Sastav mješavina betona ultra visokih čvrstoća								
Sastaiai miačavina (kg/m <sup>3</sup> )	M 1	M 2						
Sastojei injesavine (kg/iii )	(bez PP vlakana)	(sa PP vlaknima)						
Cement I 52,5	1115	1115						
Silikatna prašina	169	169						
Kvarcni pijesak 0/1 mm	1073	1073						
Voda	204	204						
Superplasrifikator	32.1	37.6						
Čelična vlakna 13/0.15 mm	234	234						
Polipropilenska vlakna 6/0.015 mm	-	8						
Vodovezivni omjer	0.16	0.16						

U eksperimentalnom radu korištene su sastavne komponente betona: portland cement CEM I 52,5, silikatna prašina, kvarcni pijesak frakcije 0-1 mm, superplastifikator, voda, ravna čelična vlakna i fibrilirana polipropilenska vlakna. Sve korištene komponente sastava su dostupne na hrvatskom tržištu. Prethodnim istraživanjima utvrđena je kompatibilnost između cementa, silikatne prašine i superplastifikatora. [11, 12]

#### 2.2. Metode ispitivanja

Na betonskim mješavinama izvršena su ispitivanja betona u svježem i očvrsnulom stanju. U očvrsnulom stanju su ispitivana mehanička svojstva i svojstva trajnosti. Sve korištene metode istraživanja prikazane su u tablici 2. Na slici 1 prikazan je način ispitivanja difuzije klorida.

Tablica 2 – Provedena ispitivanja							
Ispitivanje	Norma	Broj ispitanih uzoraka					
Svojstva svježeg betona							
Konzistencija slijeganjem	HRN EN 12350-2	3					
Temperatura	HRN.U.M1.032	3					
Gustoća		3					
Sadržaj zraka	HRN EN 12350-7	3					
Svojstva očvrsnulog betona							
Tlačna čvrstoća	HRN EN 196-1	18					
Savojna čvrstoća	HRN EN 196-1	9					
Statički modul elastičnosti	HRN.U.M1.025	9					
Dinamički modul elastičnosti	HRN.U.M1.026	3					
Žilavost	ASTM C 1018 i JCI-SF 4	6					
Trajnosna svojstva očvrsnulog betona							
Plinopropusnost	EN 993-4	3					
Kapilarna vodoupojnost	modificirana HRN.U.M8.300	3					
Difuzija klorida	ASTM C 1202	3					



Slika 1 – Ispitivanjedifuzije klorida prema ASTM C 1202

## 3. ANALIZA REZULTATA ISPITIVANJA

#### 3.1. Svojstva betona ultra visokih čvrstoća u svježem stanju

Dobiveni rezultati ispitivanja svojstava betona u svježem stanju (vidi tablica 3) pokazuju da dodatak polipropilenskih vlakana u mješavinu betona ultra visokih čvrstoća ne utječe bitnije na promjenu njegovih svojstava. Obje mješavine imale su u svježem stanju istu obradljivost tj. razred slijeganja S 5. Da bi se to postiglo kod mješavine s polipropilenskim vlaknima bilo je potrebno dodati više superplastifikatora u količini od 0.4 % na masu veziva.

stanju								
Svojstvo	M 1 (bez PP vlakana)	M 2 (sa PP vlaknima)						
Konzistencija slijeganjem (mm)	240	230						
Temperatura (°C)	26	27						
Gustoća (kg/m <sup>3</sup> )	2510	2520						
Sadržaj zraka (%)	4.4	3.9						

# Tablica 3 – Rezultati ispitivanja svojstava betona ultra visokih čvrstoća u svježem stanju

#### 3.2. Svojstva betona ultra visokih čvrstoća u očvrsnulom stanju

#### 3.2.1. Mehanička svojstva

Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće (sl. 2) pokazuju da mješavina betona ultra visokih čvrstoća M 1 (bez PP vlakana) ima značajno veće vrijednosti tlačnih čvrstoća u usporedbi s mješavinom bez PP vlakana (za cca. 10%). Dobiveni rezultati iz eksperimentalnog rada (sl. 3) pokazuju i da mješavina betona ultra visokih čvrstoća M 1 (bez PP vlakana) ima statički i dinamički modul elastičnosti veći cca od 10 % od mješavine M 2 (sa PP vlaknima). U pogledu savojne čvrstoće (sl. 4) između dvije mješavine nema veće razlike.



Slika 2 – Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće



Slika 3 – Rezultati ispitivanja modula elastičnosti



Slika. 4 – Rezultati ispitivanja savojne čvrstoće



Slika 5 – Krivulje dobivene mjerenjem žilavosti

Ispitivanja žilavosti (sl. 5, tabl. 4 i 5) pokazuju da dodatak polipropilenskih vlakana ne utječe negativno na svojstva žilavosti. Do progiba od cca 2 mm bolje ponašanje u pogledu žilavosti pokazao je beton M 2 s polipropilenskim vlaknima, a nakon toga beton M 1 bez polipropilenskih vlakana. Razlog tome je da se svojstva žilavosti poboljšavaju s ukupnom količinom vlakana u sastavu betona ultra visokih čvrstoća pa dodatak polipropilenskih vlakana ne utječe negativno na svojstva žlavosti. Obrada i interpretacija rezultata isptivanja žilavosti prema ASTM C 1018 se pokazala neprimjerenom za beton ultra visokih čvrstoća, pa je obrada rezultata ispitivanja žilavosti učinjena i prema JCI SF 4. Tijekom ispitivanja žilavosti uočeno je višekratno raspucavanje na svim ispitivanim uzorcima.

Mješavi na	Progib prve puk (mm)	kod Čvrstoća kod otine prve pukotine (MPa)		od ne	Progib kod savojne čvrstoće (mm)		Savojna čvrstoća (MPa)	Omj čv čvr: prve	Omjer savojna čvrstoća/ čvrstoća kod prve pukotine	
M 1	0.05		11.41			0.66		21.28		1.87
M 2	0.07		13.10			0.84 22.67			1.73	
Indeks žilavosti										
	I <sub>3</sub>	$I_5$	$I_{10}$	I <sub>20</sub>	I <sub>30</sub>	I <sub>50</sub>	$I_{100}$	I <sub>150</sub>	I <sub>200</sub>	I <sub>300</sub>
M 1	4.4	6.4	11.7	23.0	34.6	56.4	99.2	126.1	143.3	162.9
M 2	4.0	5.7	10.0	19.3	28.4	44.3	67.9	79.1	85.7	111.7
			]	Faktor	rezidual	lne čvrsto	oće			
	R <sub>3,5</sub>	R <sub>5,10</sub>	R <sub>10</sub>	,20	$R_{20,30}$	R <sub>30,50</sub>	$R_{50,100}$	$R_{100,150}$	$R_{150,200}$	$R_{200,300}$
M 1	98.9	107.3	3 11	3.0	116.2	108.7	85.7	53.7	34.6	39.2
M 2	81.2	87.5	5 9	2.2	91.7	79.5	47.2	22.4	13.1	19.7

Tablica 4 – Sredn	je vrijednosti	parametara žilavosti	prema ASTM C 1018
-------------------	----------------	----------------------	-------------------

Fablica 5 – Sredn	je vrijednosti	žilavosti i faktora	žilavosti prer	na JCI-SF 4
-------------------	----------------	---------------------	----------------	-------------

Mješavina	Žilavost T <sub>b</sub> (Nm)	Faktor žilavosti $\overline{\sigma}_{b}$ (MPa)
M 1	121.6	18.2
M 2	132.2	22.1

#### 3.2.2. Trajnosna svojstva

Rezultati ispitivanja kapilarnog upijanja vode i difuzije klor iona (tabl. 6) pokazuju da dodatak polipropilenskih vlakana u beton ultra visokih čvrstoća ne utječe na promjenu ovih svojstava trajnosti. Dobiveni rezultati difuzije klorida pokazuju vrlo malu propusnost za obje mješavine.

Za razliku od toga mješavina M 2 koja ima u sastavu polipropilenska vlakna ima koeficijent plinopropusnosti za red veličine veći od mješavine M 1 bez polipropilenskih vlakana. Slabiji rezultati ispitivanja plinopropusnosti kod mješavine M 2 posljedica su povećane poroznosti zbog slabije prionljivosti između matrice i hidrofobnih fibriliranih polipropilenskih vlakana.

i abica o i iczaitati ispitivanja ti ajnosnih svojstava				
	M 1	M 2		
Koeficijent plinopropusnosti (m <sup>2</sup> )	$1.4 \cdot 10^{-19}$	$1.6 \cdot 10^{-18}$		
Koeficijent kapilarne vodoupojnosti (kg/m <sup>2</sup> h <sup>0.5</sup> )	0.016	0.012		
Difuzija klorida (Coulomb)	110	121		

#### Tablica 6 – Rezultati ispitivanja trajnosnih svojstava

# 4. ZAKLJUČAK

U radu je provedeno eksperimentalno istraživanje utjecaja dodatka fibriliranih polipropilenskih vlakana, u količini dostatnoj za poboljšanje njegove požarne otpornosti (0.8 vol.%), u beton ultra visokih čvrstoća na njegova svojstva u svježem i očvrsnulom stanju.

Beton ultra visokih čvrstoća s PP vlaknima posjeduje slična svojstva u svježem stanju kao i bez njihovog dodatka. Međutim, za postizanje iste obradljivosti potrebno mu je dodati i veću količinu superplastifikatora.

Analizom rezultata dobivenih ispitivanjima utvrđeno je da dodatak PP vlakana značajno smanjuje vrijednosti tlačnih čvrstoća i statičkog modula elastičnosti betona ultra visokih čvrstoća. Dodatak PP vlakana u beton ultra visokih čvrstoća ne utječe bitnije na savojnu čvrstoču i svojstva žilavosti.

Ispitivanjem trajnosnih svojstava utvrđeno je da se dodatakom polipropilenskih vlakana u beton ultra visokih čvrstoća ne mijenja kapilarno upijanje vode i difuzija klor iona, ali se znatno pogoršava plinopropusnost.

S ciljem da se postigne dobra požarna otpornost betona ultra visokih čvrstoća, a da se pritom dodatkom polipropilenskih vlakana ne reduciraju njegova mehanička i trajnosna svojstva, potrebno je optimalizirati udio fibriliranih polipropilenskih vlakana, koristiti druga polimerna vlakna i/ili zaštitne premaze i druge oblike zaštite betona od djelovanja požara.

### ZAHVALA

Prikazani rezultati proizašli su iz znastevnih projekata (Suvremene metode ispitivanja građevinskih materijala, 082-0822161-2996, voditelj doc.dr. Marijan Skazlić i Razvoj novih materijala i sustava zaštite betonskih konstrukcija, 082-0822161-2159, voditelj prof.dr. Dubravka Bjegović), provođenih uz potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

#### LITERATURA

- [1] P. Richard, M. Cheyrezy, Composition of Reactive Powder Concretes, Cement and Concrete Research, 25 (7) (1995), str. 1501-1511
- [2] AFGC/SETRA working group, Ultra-High Performance Fibre-Reinforced Concrete-Interim Recommendations, 2002
- [3] M. Skazlić, Mikroarmirani predgotovljeni elementi sekundarne tunelske obloge, Doktorska disertacija, Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2005
- [4] P. Kalifa, F.D. Menneteau, D. Quenard, Spalling and pore pressure in HPC at high temperatures, Cement and Concrete Research, 30 (12) (2000), str. 1915-1927
- [5] M. Li, C.X. Qian, W. Sun, Mechanical properties of high-strength concrete after fire, Cement and Concrete Research, 34 (6) (2004), str. 1001-1005
- [6] M. Zeiml, D. Leithner, R. Lackner, H.A. Mang, How do polypropylene fibers improve the spalling behaviour of in-situ concrete?, Cement and Concrete Research, 36 (5) (2006), str. 929-942
- [7] A. Noumowe, Mechanical properties and microstructure of high strength concrete containing polypropylene fibres exposed to temperatures up to 200°C, Cement and Concrete Research, 35 (11) (2005), str. 2192-2198
- [8] F. Dehn, G. Konig, Fire resistance of different fibre reinforced high-performance concretes, in: A.E. Naaman, H.W. Reinhardt (Eds.), High Performance Fiber Reinforced Cement Composites 4 (HPFRCC 4), RILEM Publications, 2003, str. 189-204
- [9] D. Heinz, F. Dehn, L. Urbonas, Fire Resistance of Ultra High Performance Concrete (UHPC)-Testing of Laboratory Samples and Columns under Load, in: M. Schmidt, E. Fehling, C. Geisenhanslüke (Eds.), Ultra High Performance Concrete (UHPC), Kassel University Press Gmbh, Kassel, 2004, str. 703-716
- [10] P.C. Aitcin, High-Performance Concrete, E&FN SPON, London, 1998
- [11] M. Skazlić, Hibridni mikroarmirani betoni visokih uporabnih svojstava, Magistarski rad, Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2003
- [12] Skazlić M., Bjegović D., Mrakovčić S.: Mikroarmirani betoni visokih uporabnih svojstava, Građevinar, Vol. 56, broj 2, 2004, str. 69-78



# ISPITIVANJE MEHANIČKIH I ELEKTROKEMIJSKIH SVOJSTAVA SLITINE EN AW 8006

# INVESTIGATION OF MECHANICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF EN AW 8006 ALLOY

#### Sanja Slavica Matešić\*, Jagoda Radošević, Senka Gudić, Maja Kliškić \* TLM d.d. Šibenik Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21000 Split

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Sažetak:** U prvoj fazi ovog rada izvršena su laboratorijska lijevanja malih uzoraka slitine EN AW 8006 od tehničkog Al (čistoće 99.8%) s različitim dodatkom Fe (1.25, 1.50, 1.70 i 1.91% Fe). Primjenom elektrokemijskih mjernih tehnika određena je korozijska otpornost navedenih uzoraka u agresivnoj otopini NaCl. U drugoj fazi rada pristupilo se lijevanju velikih aluminijskih blokova slitine EN AW 8006 s četiri različita masena postotka Fe, te procesu prerade u svrhu dobivanja folija konačne debljine 0.03 mm. Određena su mehanička svojstva u različitim fazama prerade slitina. Ispitivanja provedena u obje faze rada pokazuju da optimalni sadržaj Fe u EN AW 8006 slitini, s obzirom na mehanička svojstva i korozijsku otpornost u otopini NaCl, iznosi 1.50 %. Nadalje, sustavnim praćenjem i kontrolom parametara tijekom svih faza proizvodnje moguće je izraditi foliju koja, kao poluproizvod, može biti konkurentna na svjetskom tržištu.

Ključne riječi: EN AW 8006 slitina, mehanička svojstva, korozijska otpornost.

**Abstract:** In the first stage of the study, laboratory casting of small samples of EN AW 8006 alloy was performed, using technical aluminium (purity 99.8%) with varying additions of Fe (1.25, 1.50, 1.70 and 1.91% Fe). Electrochemical measurement methods were used to determine the corrosive resistance of stated samples in the aggressive NaCl solution. In the second phase of the study, large aluminium blocks of EN AW 8006 alloy with four different levels of Fe content were cast and processed into 0.03 mm thick foil. Mechanical properties of the alloy were determined at different stages of the processing. The results obtained indicate that relative to the mechanical properties of the alloy and its corrosion resistance in NaCl, the optimum Fe content in EN AW 8006 alloy equals 1.50%. Systematic monitoring and control of the process parameters at all stages of production would allow for production of foil that could be competitive in the global market as a semi-finished product.

Key words: EN AW 8006 alloy, mechanical properties, corrosion resistance.

#### 1. UVOD

Ekonomski značaj i sve šira primjena folija iz slitine EN AW 8006 (Al-Fe-Mn) u prehrambenoj industriji poticaj su ispitivanja njezinog ponašanja u radnim uvjetima. Aluminijska folija se u prehrambenoj industriji prvenstveno upotrebljava kao konstrukcijski materijal fleksibilnih pakiranja zbog izuzetnih mehaničkih svojstava i korozijske otpornosti. Pod pojmom fleksibilnog pakiranja podrazumijeva se plosnati višeslojni slog koji se sastoji od kombinacije papira, aluminija i plastičnih slojeva međusobno povezanih adhezivima [1].

Jedan od osnovnih ciljeva ovog rada je bio izraditi aluminijsku foliju (debljine 0.025-0.035 mm) iz slitine EN AW 8006, koja kao poluproizvod može biti konkurentna na svjetskom tržištu. Folije ovih debljina namijenjene su za izradu glatkih poklopaca koji se koriste pri pakiranju jogurta. Osnovni zahtjev je, s obzirom na namjenu, sjajna površina i visoka prekidna čvrstoća kako bi se mogla "reducirati debljina" folije. Poklopci moraju osigurati slaganje posuda jogurta jedne iznad druge; najniži poklopac mora držati težinu od oko 15 posuda složenih iznad njega. Ove zahtjeve u potpunosti ispunjava folija izrađena iz slitine 8013 izuzetnih mehaničkih svojstava, proizvođača CARCANO.

Prema Europskoj normi EN 573-3 sadržaj Fe u slitini EN AW 8006 može varirati u granicama od 1.2 do 2.0 %. Povećanjem sadržaja Fe u slitini poboljšavaju se mehanička svojstva slitine [2] što ima utjecaja i na njeno elektrokemijsko ponašanje [3].

Svrha ovog rada je bila ustanoviti optimum kemijskog sastava (obzirom na sadržaj Fe), mehaničkih i korozijskih svojstava ispitivane slitine u agresivnom mediju koji bi doveo do ušteda bilo da se radi o reduciranju debljine folije ili otklanjanju nekih slojeva unutar višeslojnog sloga u procesu oplemenjivanja.

#### 2. EKSPERIMENTALNI DIO

Ispitivanja u ovom radu provodila su se u dvije faze.

U prvoj fazi rada izvršena su laboratorijska lijevanja malih uzoraka slitine EN AW 8006 od tehničkog Al (čistoće 99.8%) s različitim dodatkom Fe (1.25, 1.50, 1.70 i 1.91% Fe) te je određena njihova korozijska otpornost u agresivnoj 0.5 M otopini NaCl pri 25 °C [4]. Radna površina elektrode je prije svakog mjerenja mehanički brušena brusnim papirima različite finoće, a površinski oksidni sloj je odstranjen 0.1 M otopini NaOH. Za sva mjerenja korištena Pt protuelektroda, dok je zasićena kalomel elektroda služila kao referentna elektroda.

Potenciodinamička mjerenja provedena su u području potencijala  $\pm 250$  mV u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga uz brzinu promjene potencijala od 2 mV s<sup>-1</sup>, dok su mjerenja cikličkom voltamerijom provedena u području potencijala od -1.2 do -0.6 V brzinom od 10 mV s<sup>-1</sup>. Impedancijski spektri snimani su kod različitih potencijala u granicama od -1.0 do -0.7 V. Mjerenja su provedena u području frekvencija od 50 kHz do 100 mHz uz amplitudu izmjeničnog signala od 10 mV.

U drugoj fazi rada, nakon ispitivanja na malim laboratorijskim uzorcima, pristupilo se lijevanju velikih aluminijskih blokova slitine EN AW 8006 s četiri različita masena postotka Fe, te procesu prerade u svrhu dobivanja folija konačne debljine 0.030 mm. Određena su mehanička svojstva (granica razvlačenja, prekidna čvrstoća, izduženje) u različitim fazama prerade slitina (nakon toplog valjanja, hladnog valjanja, kombiniranog hladnog valjanja i toplinskog tretmana i završnog žarenja).

Kao pokazatelj kvalitete dobivenog valjanog poluproizvoda mogu poslužiti vrijednosti mehaničkih svojstava folije koja je izrađena iz CARCANO-ve slitine 8013. Korištenjem univerzalne hidrauličke kidalice "Zwick" maksimalne sile od 2.5 kN, na uzorku referentne folije određene su granica razvlačenja ( $R_{p02}$ ), prekidna čvrstoća ( $R_m$ ), izduženje (A), modul elastičnosti (E), a dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 1. U istoj tablici su prikazane i vrijednosti mehaničkih svojstava folije koja se također koristi za izrađu poklopaca za jogurte, a ranije je valjana iz slitine 8079 u pogonima TLM-a.
eferentne folije	Početna mjerna debljina epruvete a₀	Početna mjerna širina epruvete b₀	Početna mjerna duljina epruvete L₀	Površina početnog presjeka epruvete S₀	Modul elastičnosti	Branica razvlačenja 0.2	Brekidna čvrstoća	H Max sila prekida	B Granično izduženje	<b>P</b> Izduženje
Ř	mm	mm	mm	mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	N	%	%
Slitina 8013 Carcano	0.035	15.0	100.00	0.525	46951.23	89.58	117.17	61.52	12.02	12.20
Slitina 8079 TLM	0.035	15.0	100.00	0.570	9555.46	34.05	87.39	49.81	11.43	12.16

Tablica 1. Mehanička svojstva referentnih folija

#### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

#### 3.1 Elektrokemijska ispitivanja na malim uzorcima slitine EN AW 8006

Na slici 1 prikazani su rezultati polarizacijskih mjerenja za slitine s dva sadržaja Fe, a vrijednosti korozijskih parametara (korozijski potencijal,  $E_{kor}$ , i korozijska struja,  $i_{kor}$ ) navedeni su u tablici 1. Optimalni sadržaj Fe u slitini iznosi 1.70 % (najmanja  $i_{kor}$ ).



**Slika 1.** Polarizacijske krivulje za slitine s 1.25 i 1.91 %Fe u 0.5 M otopini NaCl [4].

Tablica	1.	Ele	ktroke	mijski	parar	netri	od	ređeni	iz
polarizad	cijs	kih	krivulj	ja za A	l-Fe s	litine	[4]		

	$E_{kor}\left(mV\right)$	$i_{kor}$ ( $\mu A \text{ cm}^{-2}$ )
Al-1.25%Fe	-943	3.15
Al-1.50%Fe	-927	2.36
Al-1.70%Fe	-906	1.27
Al-1.91%Fe	-913	1.90

Snimanjem cikličkih volatamograma moguće je odrediti pasivno i aktivno područje potencijala. Tipični voltamogrami za slitine s 1.25 i 1.91 % Fe prikazani su na slici 2, a vrijednosti karakterističnih parametara određene iz cikličkih voltamograma (potencijal depasivacije,  $E_{dp}$ , i potencijal repasivacije,  $E_{rp}$ ) navedene su u tablici 2. Optimalni sadržaj Fe u slitini u ovom slučaju iznosi 1.50 % (najpozitivnija vrijednost  $E_{dp}$ ).



**Tablica 2.** Elektrokemijski parametri određeni izcikličkih voltamograma za Al-Fe slitine [4]

	$E_{dp}\left(mV\right)$	$E_{rp}(mV)$
Al-1.25%Fe	-690	-760
Al-1.50%Fe	-639	-763
Al-1.70%Fe	-651	-760
Al-1.91%Fe	-656	-758

**Slika 2.** Ciklički voltamogrami za slitine s 1.25 i 1.91 %Fe u 0.5 M otopini NaCl [4].

Slika 3 prikazuje impedancijske spektre za slitinu s 1.25 % Fe snimljene kod različitih potencijala (u pasivnom i aktivnom području potencijala) u otopini NaCl-a.

U pasivnom području potencijala (slika 3a) odziv sustava u Nyquist kompleksnoj ravnini je polukrug čiji dijametar raste porastom potencijala. Kapacitivni polukrug opisuje dielektrična svojstva površinskog oksidnog filma. U aktivnom području potencijala dolazi do razaranja površinskog oksidnog filma i aktivnog otapanja slitine. Ove promjene popraćene su pojavom

induktivne petlje u impedancijskom dijagramu te značajnim smanjenjem ukupne impedancije sustava (slika 3b). Rezultati su pokazali da najbolju otpornost prema koroziji, u pasivnom i aktivnom području potencijala, pokazuje slitina s 1.50 % Fe (izmjerena je najveća vrijednost otpora i najmanja vrijednost kapaciteta).



**Slika 3.** Nyquistov prikaz impedancijskih spektara za Al-1.25%Fe slitinu u 0.5 M otopini NaCl kod različitih potencijala: a)  $-1.0 \text{ V}(\bullet)$ ,  $-0.9 \text{ V}(\blacksquare)$ ,  $-0.8 \text{ V}(\blacktriangle)$  i b)  $-0.7 \text{ V}(\bullet)$  [4].

U prvoj fazi ovih istraživanja ispitano je kako se i u kojoj mjeri mijenjaju elektrokemijska svojstva slitine Al-Fe ako uzorak podvrgnemo naknadnoj toplinskoj i mehaničkoj obradi. Uzorak je žaren na temperaturi od 500 °C kroz vrijeme od 30 min, nakon čega je slijedilo sabijanje do konačne debljine od 8 mm. Početna debljina uzorka bila je 17 mm. Od tretiranih uzoraka izrađene su elektrode te su provedena elektrokemijska ispitivanja. Ustanovljeno je da naknadna toplinska i mehanička obrada povećava homogenost i stabilnost slitine, kao i otpornost na koroziju u pasivnom i aktivnom području potencijala. Najveću otpornost prema koroziji opet pokazuje slitina s 1.50 % Fe [4].

## 3.2. Mehanička ispitivanja na probnim blokovima slitine EN AW 8006

Proizvodnja valjanih poluproizvoda obuhvaća niz usko povezanih i međusobno ovisnih tehnoloških procesa. Tehnološki procesi koji se slijedom izvode su: lijevanje, strojna obrada, homogenizacija, toplo valjanje, hladno valjanje u nekoliko stupnjeva (ovisno o konačnoj debljini), toplinski tretman (međužarenje) te završno žarenje (slika 4).



Slika 4. Termo-mehanički model prerade slitine EN AW 8006.

U različitim fazama proizvodnje uzeti su uzorci slitina na kojima su određena mehanička svojstva kao što su: granica razvlačenja,  $R_{p02}$ , prekidna čvrstoća,  $R_m$ , i izduženje, A.

#### Lijevanje probnih blokova slitine EN AW 8006

Lijevanje probnih blokova slitine EN AW 8006 s četiri različita masena postotka Fe (1.20%, 1.50%, 1.70% i 1.90%), dimenzija 510x1370x4600 mm izvršeno je u tvornici Aluminij d.o.o. Mostar.

#### Homogenizacija probnih blokova

Homogenizacija blokova je provedena u peći za homogenizaciju P-61 zadržavanjem materijala tijekom vremenskog perioda od 12 sati na temperaturi od 580 °C. Peć je progurnog tipa tj. blokovi za valjanje se guraju kroz peć u vertikalnom položaju. Zrak za zagrijavanje cirkulira između blokova.

#### Toplo valjanje probnih blokova

Toplo valjanje blokova dimenzija 500x1370x4600 mm izvedeno je na kvarto valjačkom stanu V-24 proizvođača VAI-UK. Blok zagrijan do temperature valjanja od ~ 490°C prenesen je pomoću specijalne dizalice na valjačku prugu, odakle se dovodi do ulaznog stola valjačkog stana te se pomoću hidraulički pokretanih bočnih vodilica automatski centrira. Parametri i plan toplog valjanja podešavani su kompjuterski.

Planom je bilo predviđeno valjanje bloka debljine 500 mm na debljinu trake 6 mm kroz 19 prolaza. Grafički prikaz planiranih debljina trake i redukcija tijekom valjanja blokova dat je na slici 5 [5].

Uzorku toplo valjane trake dužine cca 300 mm ispitana su mehanička svojstava, a dobiveni rezultati prikazani su u tablici 4. Uočeno je da porastom sadržaja Fe rastu i mehanička svojstva ispitanih traka.



**Slika 5.** Promjena debljine trake i redukcije tijekom toplog valjanja blokova.

	Početna mjerna debljina epruvete	Površina početnog presjeka epruvete	Početna mjerna duljina epruvete	Konačna mjerna duljina epruvete	Max sila prekida	Granica razvlačenja 0.2	Prekidna čvrstoća	Izduženje
	a₀	S₀	Lo	L <sub>1</sub>	Fm	<b>R</b> <sub>p02</sub>	R <sub>m</sub>	Α
	mm	mm <sup>2</sup>	mm	mm	Ν	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	%
AI-1.20%Fe	5.94	73.96	50.00	71.50	8040	63	109	43.0
AI-1.50%Fe	6.24	78.78	50.00	69.50	8550	60	109	39.0
AI-1.70%Fe	<b>6.08</b>	77.29	50.00	68.25	9945	80	129	36.5
AI-1.90%Fe	5.77	70.85	50.00	67.50	9550	82	135	35.0

Tablica 4. Rezultati uzdužnih ispitivanja mehaničkih svojstava toplo valjanih traka

## Hladno valjanje traka

Toplo valjane trake debljine 6.0 mm namotane u svitak, slijedom tehnološke vertikale, postupcima hladnog valjanja, dovode se do dimenzija od 0.8 mm.

Proces hladnog valjanja izvodi na kvarto ireverzibilnom valjačkom stanu V-22 proizvođača "Achenbach". Da bi se dobila traka debljine 0.8 mm proces hladnog valjanja se obično provodi kroz nekoliko prolaza, najčešće jednog predvaljanja i tri međuvaljanja. Grafički prikaz planiranih debljina trake i redukcija tijekom hladnog valjanja dat je na slici 6.



Kako bi se ustanovile promjene mehaničkih svojstava koja nastaju u traci tijekom predvaljanja i međuvaljanja, na valjačkom postrojenju uzeti su uzorci trake za ispitivanja mehaničkih svojstava i metalografsku analizu. Rezultati mehaničkih ispitivanja prikazani su u tablici 5.

**Slika 6.** Promjena debljine trake i redukcije tijekom hladnog valjanja traka.

		Početna mjerna debljina epruvete	Površina početnog presjeka epruvete	Početna mjerna duljina epruvete	Konačna mjerna duljina epruvete	Max sila prekida	Granica razvlačenja 0.2	Prekidna čvrstoća	Izduženje
		a <sub>0</sub>	S₀	Lo	L <sub>1</sub>	Fm	R <sub>p02</sub>	R <sub>m</sub>	Α
		mm	mm <sup>2</sup>	mm	mm	N	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	%
e	predvaljana traka	3.38	42.29	50.00	55.00	7010	137	166	10.0
0%F	međuvaljana traka	2.25	27.49	50.00	54.10	5040	176	183	8.2
-1.2	međuvaljana traka	1.19	14.90	50.00	52.30	2810	179	189	4.6
A	međuvaljana traka	0.82	9.98	50.00	52.00	1935	181	194	4.0
e	predvaljana traka	3.27	40.83	50.00	54.50	7500	176	184	9.0
0%F	međuvaljana traka	2.27	28.18	50.00	53.50	5425	182	193	7.0
-1.5	međuvaljana traka	1.90	23.88	50.00	52.25	4700	191	197	4.5
A	međuvaljana traka	0.78	9.48	50.00	52.00	1925	179	203	4.0
e	predvaljana traka	3.22	41.31	50.00	55.25	7860	184	190	10.5
0%F	međuvaljana traka	2.25	28.89	50.00	53.60	5730	187	198	7.2
-1.7	međuvaljana traka	1.19	15.17	50.00	53.25	3060	178	202	6.5
A	međuvaljana traka	0.86	10.56	50.00	52.25	2170	173	206	4.5
e	predvaljana traka	3.35	41.82	50.00	54.25	8250	192	197	8.5
0%F	međuvaljana traka	2.21	26.84	50.00	53.00	5210	184	194	6.0
-1.9	međuvaljana traka	1.18	15.25	50.00	52.30	2955	174	194	4.6
A	međuvaljana traka	0.82	10.10	50.00	52.05	1870	148	185	4.1

Tablica 5. Rezultati uzdužnih ispitivanja mehaničkih svojstava hladno valjanih traka do različitih debljina

Nakon postupka hladnog valjanja uzorak trake s 1.50% Fe pokazuje bolja mehanička svojstva u odnosu na traku sa 1.20 % Fe, Kod ove slitine je uočena veća prekidna čvrstoća (za cca 10 N/mm<sup>2</sup> u odnosu na slitinu sa 1.20 % Fe) te veća granica razvlačenja (cca 30 N/mm<sup>2</sup> u odnosu na slitinu sa 1.20 % Fe). Vrijednosti izduženja svih uzoraka su slične. Iz razmatranja su isključene trake sa 1.70 % Fe i 1.90 % Fe s obzirom na poteškoće koje su se javile kod valjanja navedenih traka, što je objašnjeno u daljnjem tekstu.

Paralelno s ispitivanjem mehaničkih svojstava tokom procesa prerade folije provedena su i ispitivanja makrostrukture i mikrostrukture na probnim uzorcima. Za razliku od uzoraka s manjim sadržajem Fe, ova ispitivanja su kod lijevanih uzoraka s 1.70 % Fe i 1.90 % Fe ukazala na pojavu velikih čestica pravilnog geometrijskog oblika koje su prema atlasu [6] detektirane kao Al<sub>6</sub>Mn (slika 7a). Daljnjim termo-mehaničkim režimom prerade ove čestice ne mijenjaju niti oblik niti veličinu. Slika 7b prikazuje mikro snimak trake debljine od 0.8 mm

koja je dobivena postupkom toplog i hladnog valjanja slitine s 1.90 %Fe (uočava se karakteristična čestica), dok slika 7c prikazuje pukotinu koja je nastala daljnjim valjanjem navedene trake na debljinu od 0.4 mm.



Slika 7. Analiza površine uzorka slitine s 1.90 % Fe uzetog u različitim fazama prerade: (a) nakon lijevanja, (b) nakon valjanja na debljinu od 0.8 mm, (c) nakon valjanja na debljinu od 0.4 mm. (povećanje: 50x)

Zbog pojave pukotina pri valjanju tanjih traka iz uzoraka s 1.70 i 1.90 % Fe zaključeno je da je opasno nastaviti s valjanjem (opasnost od požara) te su isključeni iz daljnjih ispitivanja. Uzroke nastanka ovakve strukture treba tražiti u parametrima lijevanja.

## Međužarenje i međuvaljanje traka

Za vrijeme hladnog valjanja, materijal očvršćava, pa poslije postignutog određenog stupnja deformacije daljnja prerada postaje nemoguća zbog opasnosti od razaranja materijala. Termomehanički model koji je primijenjen za izradu folija iz slitina s 1.20 i 1.50 % Fe previđa da se nakon hladnog valjanja provede rekristalizacijsko međužarenje traka. Ono se provodi radi vraćanja duktilnosti trake, koja se potom vraća u stabilno ravnotežno stanje, kako bi se mogla podvrći daljnjim postupcima hladnog deformiranja i to valjanjem na folijskim valjačkim stanovima V-33, VF-1 i VF-2, do konačne debljine od 0.030 mm. Rekristalizacijsko međužarenje svitka hladno međuvaljane trake debljine 0.8 mm provedeno je u pećima za žarenje sa zaštitnom atmosferom PP-3/4, pri temperaturi od 500 °C, u trajanju od 10 sati. Međužarene trake uzoraka s 1.20 i 1.50 % Fe debljine 0.8 mm namotane u svitak, slijedom tehnološke vertikale, postupcima hladnog valjanja dovode se do debljina od 0.030 i 0.035 mm. Proces hladnog valjanja se dalje provodi kroz nekoliko (četiri) prolaza na kvarto ireverzibilnom valjačkom stanu V-33, zatim kroz jedan prolaz na kvarto ireverzibilnom valjačkom stanu VF-1, a konačne debljine folija (0.030 mm) se postiže jednim prolazom kroz valjački stan VF-2 [5, 7].

Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava traka debljine 0.8 mm nakon međužarenja dani su u tablici 6. Radi lakšeg praćenja i usporedbe, u istoj tablici ponovno su navedeni i podaci o svojstvima međuvaljanih traka debljine 0.8 mm prije međužarenja.

	Početna mjerna debljina epruvete	Površina početnog presjeka epruvete	Početna mjerna duljina epruvete	Konačna mjerna duljina epruvete	Max sila prekida	Granica razvlačenja 0.2	Prekidna čvrstoća	Izduženje
	a <sub>0</sub>	A <sub>0</sub>	Lo	L <sub>1</sub>	F <sub>m</sub>	<b>R</b> <sub>p02</sub>	R <sub>m</sub>	Α
	mm	mm <sup>2</sup>	mm	mm	Ν	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	%
međuvaljana traka Al-1.20%Fe	0.82	9.98	50.00	52.00	1935	181	194	4.0
međužarena traka Al-1.20%Fe	0.79	9.48	50.00	66.00	850	-	90	32.0
međuvaljana traka Al-1.50%Fe	0.78	9.48	50.00	52.00	1925	179	203	4.0
međužarena traka Al-1.50%Fe	0.78	9.80	50.00	67.00	1100	66	112	34.0

Tablica 6. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava međuvaljanih i međužarenih traka

Prema očekivanju, rekristalizacijsko međužarenje rezultiralo je potpunom rekristalizacijom i vraćanjem trake u meko stanje. Vrijednosti granice razvlačenja i prekidne čvrstoće osjetno su manje, dok se vrijednost izduženja povećala. Time je omogućen nastavak deformiranja trake hladnim valjanjem na valjačkom postrojenju V-33.

## Završno žarenje folija

Budući da je predmetna folija poluproizvod kojeg očekuje daljnja prerada nužno ju dovesti do stanja koje će omogućiti daljnje tehnološke postupke, odnosno potrebno ju je završnim rekristalizacijskim žarenjem dovesti u meko stanje. Treba naglasiti da će se folija koristiti u prehrambenoj industriji te da je završnim žarenjem neophodno ukloniti i ostatke valjačkog ulja s njene površine. Nepravilno uklanjanje valjačkog ulja može rezultirati slabim svojstvima močivosti i slabim prianjanjem prevlaka ili ljepila u toku faze oplemenjivanja.

Završno žarenje folije konačne debljine 0.030 i 0.035 mm izvršeno je u industrijskoj peći na temperaturi od 280 °C kroz vrijeme od 36 sati. Nakon potpunog hlađenja svitka, uzeti su uzorci folije za ispitivanja mehaničkih svojstava, a dobiveni rezultati navedeni su u tablici 7.

Može se vidjeti da uzorak folije s 1.50% Fe pokazuje bolja mehanička svojstva u odnosu na foliju s 1.20 % Fe. Kod folije iz ove slitine uočena je veća granica razvlačenja, prekidna čvrstoća te izduženje.

Slitina	Početna mjerna debljina epruvete	Početna mjerna širina epruvete	Početna mjerna duljina epruvete	Površina početnog presjeka epruvete	Modul elastičnosti	Granica razvlačenja 0.2	Prekidna čvrstoća	Max sila prekida	Granično izduženje	Izduženje
	a <sub>0</sub>	b <sub>0</sub>	Lo	S₀	E <sub>mod</sub>	<b>R</b> <sub>p02</sub>	R <sub>m</sub>	Fm	$\mathbf{A}_{g}$	Α
	mm	mm	mm	mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	N	%	%
Al-1.20%Fe	0.030	15.0	100.00	0.450	44694.58	50.44	105.76	47.59	10.82	11.31
Al-1.50%Fe	0.030	15.0	100.00	0.450	40930.14	57.48	110.61	49.78	12.80	13.11
Al-1.20%Fe	0.035	15.0	100.00	0.525	36191.14	47.69	100.11	52.55	10.96	11.36
Al-1.50%Fe	0.035	15.0	100.00	0.525	40937.79	56.08	108.21	56.81	15.13	15.63

Tablica 7. Rezultati mehaničkih ispitivanja završnih proizvoda

## ZAKLJUČAK

- Optimalni sadržaj Fe u EN AW 8006 slitini, s obzirom na mehanička svojstva i korozijsku otpornost u otopini NaCl, iznosi 1.50 %.
- Sustavnim praćenjem i kontrolom parametara tijekom svih faza proizvodnje moguće je izraditi foliju koja, kao poluproizvod, može biti konkurentna na svjetskom tržištu.

## LITERATURA

S. Bogoll, Proceedings of 6th German Technology Symposium and Exibition, Bangkok/Thailand (1999)1-24.
 M. Leoni, R. Zocchi, C. Sinagra, Allumino Mag. 78 (1990) 6.

[2] M. Leoni, R. Zocchi, C. Sinagra, Allumino Mag. 78 (1990) [3] H. Leth-Olsen, K. Nisancioglu, Corr. Sci 40 (1998) 1179.

[4] J. Radošević, S. Gudić, M. Kliškić, S. Slavica, Proceedings of 4th Croatian Symposium on Electrochemistry, Primošten (2006) 61-64.

[5] R.V. Singh, "Aluminium - Rolling (Process, Principles & Applications)", A publication of TMS, 2000.

[6] Hanemann und Schrader "Ternäre Legierungen des Aluminiums", Atlas Metallographicus III,2, Düsseldorf, (1952) 103-105.

[7] A.E. Barten, "Aluminium Rolling Mill Technology: Future Concepts in Thin-Strip and Foil Rolling", Landsberg 2002.

**Napomena:** Rad je napravljen u okviru složenog tehnologijskog projekta "Poboljšani postupak lijevanja blokova i trupaca od gnječivih Al-legura" TP-02/0124-04 (STIRP). Projekt je financiran od Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

## ANALYSIS OF STRUCTURE AND CORROSION BEHAVIOUR OF TERNARY TITANIUM ALLOYS WITH COBALT AND CHROMIUM

## ANALIZA STRUKTURE I KOROZIJSKOG PONAŠANJA TERNARNIH SLITINA TITANA S KOBALTOM I KROMOM

#### Ljerka Slokar, Tanja Matković, Prosper Matković

University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Abstract:** High strength, low density, excellent corrosion resistance and biocompatibility are the main properties that make titanium attractive for a variety of applications. Some other properties of titanium can be improved by alloying with elements such as Co, Cr, Nb, Al, V.

In this work addition of different atomic percentages of cobalt and chromium on the structure and corrosion behaviour of titanium was investigated. For this purpose 6 samples of as-cast Ti-Co-Cr alloys were prepared by melting the pure elements in a laboratory arc-furnace. The phases of investigated samples were characterized by using a Philips PW3710 X-ray diffraction (XRD) facility with CuK<sub>a</sub> radiation.

In order to evaluate corrosion resistance of alloys method of cyclic potentiodynamic anodic polarization was performed in deareated 0.9 % NaCl solution at the room temperature. From the obtained pitting potential  $E_{pitt}$  can be seen that all investigated alloys have very good corrosion characteristics due to relatively high titanium content.

Key words: as-cast Ti-Co-Cr alloys, XRD analysis, corrosion resistance

**Sažetak:** Visoka čvrstoća, mala gustoća, izvrsna korozijska otpornost i biokompatibilnost glavne su karakteristike koje titan čine atraktivnim za različite primjene. Da bi mu se poboljšala neka druga svojstva, titan se legira s elementima kao što su: Co, Cr, Nb, Al, V.

U ovom radu istraživan je utjecaj dodatka kobalta i kroma u različitim postotcima na strukturu i korozijsko ponašanje titana. U tu svrhu preparirano je 6 lijevanih Ti-Co-Cr slitina taljenjem čistih elemenata u laboratorijskoj elektro-lučnoj peći. Fazna analiza istraživanih uzoraka provedena je pomoću rendgenske difrakcije na uređaju Philips PW3710 pomoću CuK<sub> $\alpha$ </sub> zračenja.

Da bi se ocijenila korozijska otpornost slitina upotrebljena je metoda cikličke potenciodinamičke anodne polarizacije u deaeriranoj 0,9% otopini NaCl pri sobnoj temperaturi. Iz dobivenih vrijednosti piting potencijala  $E_{pit}$  može se vidjeti da sve istraživane slitine imaju vrlo dobre korozijske karakteristike zahvaljujući relativno visokom sadržaju titana.

Ključne riječi: lijevane Ti-Co-Cr slitine, analiza rendgenskom difrakcijom, otpornost prema koroziji

#### **1. INTRODUCTION**

Among a various metallic materials used for biomedical applications, titanium and its alloys are currently the most commonly used implant materials.  $\beta$ -phase in titanium alloys is more desirable in a biomedicine than  $\alpha$ - phase because of lower Young's modulus (which is nearer to that of the bone) and some other better properties. Biomedical and mechanical properties and workability of Ti-alloys can be improved by alloying with different elements as Co, Cr, Nb, Al, V. The aim of this work was to obtain  $\beta$ -type in titanium alloys. For this purpose cobalt is added to strengthen these alloys and chromium served as  $\beta$ -phase improving element [1-3].

## 2. MATERIALS AND METHODS

The chemical composition of investigated alloys based on the design principles for Ti-base biomedical alloys with Co (10-30 at.%) and Cr (10-30 at.%) has been selected. The series of six ternary alloys were prepared from >99.9% pure titanium, cobalt and chromium using a laboratory arc-melting furnace under argon atmosphere. The "buttons" were remelted three times to ensure homogeneity. Their casting was realised by means of water-cooled specially constructed copper anode which served also as a casting mould. So, cylindrical samples with dimensions 7 x 12 mm were obtained directly. Each alloy was metallographically prepared by grinding on SiC paper and polishing with  $Al_2O_3$  water suspension.

The microstructure of as-cast samples was characterized by using scanning electron microscope Tescan Vega TS 5136 MM with back-scattered electron analysis unit (BSE).

Analysis by X-ray diffraction was performed using a device Philips PW 3710 with  $CuK_{\alpha}$  radiation. Phase identification was carried out by matching each characteristic peak with the JCPDS file [4].

The chemical stability of investigated alloys was examined by the method of cyclic potentiodynamic anodic polarization at scanning rate of 2 mV/s between -600 and +1400 mV in aerated 0.9% NaCl at the room temperature. The counter electrode and reference electrode were platinum and saturated calomel electrode (S.C.E.) respectively. Pitting corrosion was stimulated by polarising the cast disc samples which were used as electrodes to noble potential until the passive oxide film on the metal surface breaks down. The potential of passive film breakdown, i.e. pitting potential  $E_{pitt}$ , is the parameter of interest.

## **3. RESULTS AND DISCUSSION**

Structure and corrosion behaviour of six as-cast ternary titanium alloys with addition of cobalt and chromium in the range from 10 to 30 at.% has been investigated. Chemical compositions are shown in Table 1.

Sample No.	Alloy composition, at.%						
Sample No.	Ti	Со	Cr				
1	80	10	10				
2	70	20	10				
3	70	10	20				
4	60	30	10				
5	60	20	20				
6	60	10	30				

Table 1. Chemical compositions of investigated alloys

From BSE micrographs of these alloys (Figs. 1a-f) can be seen that samples 1 and 3 are nearly single phases, samples 4 and 6 are three-phases, while samples 2 and 5 have four phases. This has been also confirmed by XRD-diffraction analysis.



a) Sample No.1 Ti<sub>80</sub>Co<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub>

b) Sample No.3  $Ti_{70}Co_{10}Cr_{20}$ 



c) Sample No.4 Ti<sub>60</sub>Co<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub>

d) Sample No.6 Ti<sub>60</sub>Co<sub>10</sub>Cr<sub>30</sub>



e) Sample No.2 Ti<sub>70</sub>Co<sub>20</sub>Cr<sub>10</sub>

f) Sample No.5 Ti<sub>60</sub>Co<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>

Fig.1. BSE micrographs of as-cast alloys

The XRD-patterns for samples 1 and 3 (Figs. 2a, 2b) are very similar and show strong peaks from  $\beta$ -Ti phase with one weak peak from intermetallic compound CoTi<sub>2</sub>. In sample 4, beside  $\beta$ -phase intermetallic compound CoTi<sub>2</sub> and metastable  $\alpha$ "-phase exist. In sample 6 are present  $\beta$ -phase, metastable  $\alpha$ "-phase and intermetallic compound Cr<sub>2</sub>Ti, which can be seen as a fine crystals in Fig. 1d. Samples 2 and 5 have dendritic microstructure, which consists of  $\beta$ -phase, intermetallic compound CoTi<sub>2</sub> and metastable  $\alpha$ "-phases.





Potentiodynamic anodic polarization curves of two characteristic alloys are shown in Figs. 3a and 3b and they are very similar to those of other examined alloys.



Fig.3. Anodic polarization curve of experimental alloys

Corrosion resistance is affected by several factors, but the most important are composition and ratio of phases. This dependence is very complex. From data in Table 2 can be seen that the highest values of  $E_{pitt}$  have alloys in which  $\beta$ -Ti phase is dominated. However, in sample 6  $\beta$ -Ti phase is dominated too, but it has the lowest electrode potential. That could be attributing to the effect of intermetallic compound Cr<sub>2</sub>Ti which decreases corrosion resistance of alloy.

Sample No.	Alloy composition, at.%	E <sub>pitt</sub> , mV
1	$Ti_{80}Co_{10}Cr_{10}$	1650
2	$Ti_{70}Co_{20}Cr_{10}$	1500
3	$Ti_{70}Co_{10}Cr_{20}$	1470
4	$Ti_{60}Co_{30}Cr_{10}$	1620
5	Ti <sub>60</sub> Co <sub>20</sub> Cr <sub>20</sub>	1380
6	Ti <sub>60</sub> Co <sub>10</sub> Cr <sub>30</sub>	1085

Table 2. Electrode potentials (vs. S.C.E.) of investigated alloys

## 4. CONCLUSIONS

In this work titanium was alloyed with cobalt and chromium with the purpose to obtain  $\beta$ -type titanium alloys which can be used in a biomedicine.

- The  $\beta$ -phase was retained in all examined alloys with difference in portion, but only two alloys are single  $\beta$  phase (samples 1 and 3).
- From the relatively high E<sub>pitt</sub> values can be concluded that all investigated alloys have very good corrosion resistance and because of that they are excellent material for biomedical applications.
- Alloys  $Ti_{80}Co_{10}Cr_{10}$  and  $Ti_{70}Co_{10}Cr_{20}$  have desirable microstructure and chemical stability for use in a biomedicine.

## REFERENCES

- 1. H. J. Rack, J. I. Qazi, *Titanium alloys for biomedical applications*, Materials Science and Engineering C 26 (2006) 1269-1277
- R. Banerjee, S. Nag, H. L. Fraser, A novel combinatorial approach to the development of β-titanium alloys for orthopaedic implants, Materials Science and Engineering C 25 (2005) 282-289
- 3. G. He, J. Eckert, Q. L. Dai, M. L. Sui, W. Löser, M. Hagiwara, E. Ma, *Nanostructured Ti-based multi-component alloys with potential for medical application*, Biomaterials 24 (2003) 5115-5120
- 4. Powder Diffraction File Search Manual, JCPDS International Centre for Diffraction Dana, Swarthmore, 1982.

 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# RAČUNALNA SIMULACIJA STRUKTURNIH PRETVORBI U ČELIKU PRI TOPLINSKOJ OBRADI PRIMJENOM TTT DIJAGRAMA

## COMPUTER SIMULATION OF MICROSTRUCTURE TRANSFORMATION IN HEAT TREATMENT PROCESSES USING TTT DIAGRAMS

**B. Smoljan, S. Smokvina Hanza, N. Tomašić, D. Iljkić** Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, Zavod za materijale Vukovarska 58, HR-51000 Rijeka

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Sažetak:** U radu su prikazane i analizirane dvije relevantne metode predviđanja raspada austenita u uvjetima kontinuiranog ohlađivanja. Prva metoda se temelji na primjeni TTT dijagrama za kontinuirano ohlađivanje, dok se druga metoda temelji na primjeni izotermičkog TTT dijagrama, pri čemu se koristi adicijsko pravilo. Prema adicijskom pravilu, anizotermička pretvorba može se opisati sumom niza izotermičkih pretvorbi. Također, u radu su prikazane osnovne prednosti i nedostaci navedenih metoda. Simulacija predviđanja mikrostrukturnih pretvorbi pri gašenju čelika provedena je za niskolegirani čelik 34Cr4. Rezultat mikrostrukturnih pretvorbi ovisi o kemijskom sastavu čelika te se pri simulaciji mikrostrukturnih pretvorbi dobivaju značajno različiti rezultati za različite TTT dijagrame istraživanog čelika 34Cr4. Kod većih promjera izradaka odstupanje je izraženije. Rezultati predviđanja mikrostrukturnih pretvorbi odstupaju od rezultata simulacije mikrostrukturnih pretvorbi pri gašenju čelika dobivenih primjenom TTT dijagrama za kontinuirano ohlađivanje.

Ključne riječi: računalna simulacija, mikrostrukturna pretvorba, toplinska obrada, TTT dijagrami, adicijsko pravilo

#### 1. Uvod

Toplinska obrada je postupak u kojem se metali i njihove legure toplinskii obrađuju s ciljem promjene njihove mikrostrukture, a samim time i modificiranja njihovih svojstava. Poznato je da promjena temperature utječe na promjenu mikrostrukture metala i njihovih legura. Upravo je povezivanje mikrostrukture sa svojstvima metala i legura jedan je od osnovnih zadataka teorije toplinske obrade. Promjenom mikrostrukture mogu se promjeniti mehanička i fizikalna svojstva te se može utjecati na ponašanje legura u primjeni.

Pri vrlo sporom ohlađivanju čelika, raspad austenita kontroliran je difuzijom atoma željeza, ugljika i legirnih elemenata te je vremenski ovisan. Pri gašenju čelika kada se primjenjuju znatno veće brzine ohlađivanja, nema dovoljno vremena za difuzijske procese, karakteristične temperature raspada austenita se snizuju, a raspad austenita teži bezdifuzijskim mehanizmima, odnosno, bainitnoj i martenzitnoj pretvorbi. Predviđanje raspada austenita za vrijeme kontinuiranog ohlađivanja je jedan od glavnih izazova u modeliranju toplinske obrade [1].

Predviđanje mikrostrukturnih pretvorbi nužno je za uspješno predviđanje mehaničkih svojstava te generiranja naprezanja i deformacija nakon toplinske obrade. Važna činjenica koju treba uzeti u obzir pri toplinskoj obradi određenog uzorka je razlika u brzinama ohlađivanja njegove površine i jezgre.

Mikrostrukturne pretvorbe pri ohlađivanju čelika u velikoj su mjeri eksperimentalno i teorijski istraživane [2-5]. Najčešće korištene metode za predviđanje pretvorbe austenita za vrijeme ohlađivanja čelika temelje se na izotermičkim TTT dijagramima ili na TTT dijagramima za kontinuirano ohlađivanje. TTT dijagrami za kontinuirano ohlađivanje nezamjenjivi su za jasan prikaz mikrostrukturnih pretvorbi za vrijeme ohlađivanja čelika u svrhu predviđanja mikrostrukture i tvrdoće nakon ohlađivanja. Modeliranje raspada austenita ovisi o konkretnoj povijesti procesa toplinske obrade [6].

S druge strane, mnogi matematički modeli koji su razvijeni za predviđanje rezultata raspada austenita te utjecaja brzine ohlađivanja na mikrostrukturu, temelje se na osnovama termodinamike i kinetike mikrostrukturnih pretvorbi.

Kinetika mikrostrukturnih pretvorbi počela se intenzivno istraživati u 30-im godinama 20. stoljeća, kada je Kolmogorov [2] razvio prvi kinetički model raspada austenita temeljen na nukleaciji i brzini rasta nove faze. Najviše spominjani radovi iz toga područja su radovi Johnsona i Mehla [3] te Avramija [4]. Mnoga istraživanja su dokazala da se ti modeli mogu uspješno koristiti za simulaciju izotermičkog difuzijski kontroliranog raspada austenita. Za procjenu raspada austenita za vrijeme bezdifuzijskih pretvorbi austenita u martenzit, predložen je model Koistinena i Marburgera [5] koji se najviše koristi u literaturi.

Mnogi znanstvenici [7-14] su nastavili sa već spomenutim istraživanjima sa ciljem razvijanja matematičkih modela koji bi omogućili bolje rezultate predviđanja raspada austenita za vrijeme izotermičke pretvorbe te u uvjetima kontinuiranog ohlađivanja. U istraživanjima raspada austenita pri kontinuiranom ohlađivanju, najčešće se krivulje ohlađivanja aproksimiraju stupnjevitim režimom ohlađivanja s nizom izotermi, gdje se za izračunavanje udjela novih faza primjenjuje Scheilovo adicijsko pravilo [8,9,14,15,].

#### 2. Primjena TTT dijagrama za kontinuirano ohlađivanje

Većina postupaka toplinske obrade podrazumijeva kontinuirano ohlađivanje uzoraka na sobnu temperaturu. Za vrijeme kontinuiranog ohlađivanja, pretvorba se proteže u širokom temperaturnom pojasu pa se stoga u uzorku mogu često uočiti ferit, perlit, bainit i martenzit.

Na slici 1 prikazane su dvije krivulje ohlađivanja koje odgovaraju ohlađivanju jezgri uzoraka promjera ¢28 mm i ¢95 mm. Očekuje se da će se sastav mikrostrukture u jezgrama uzoraka nakon toplinske obrade sastojati od ferita, perlita, bainita i martenzita.



Slika 2 prikazuje dva TTT dijagrama za kontinuirano ohlađivanje niskolegiranog čelika 34Cr4 (DIN), krivulje ohlađivanja te odgovarajuće iznose tvrdoće nakon gašenja. Kemijski sastav istraživanog čelika prikazan je u tablici 1.

Taulica T. Kellijski saslav celika 54C14 (DIN)								
Kemijski	% C	% Si	% Mn	% Cr				
sastav	70 C	70 51	/0 10111	70 01				
Ι	0.35	0.23	0.65	1.11				
II	0.36	0.29	0.69	1.09				

Tablica 1. Kemijski sastav čelika 34Cr4 (DIN)

Prema slici 2, brzina ohlađivanja ima odlučujući utjecaj na konačnu mikrostrukturu. Pri većim brzinama ohlađivanja austenit se raspada samo na martenzit. Pri manjim brzinama ohlađivanja dobiva se ferit i perlit, a pri srednjim brzinama mikrostruktura se sastoji od ferita, perlita, bainita i martenzita. Promjenama brzina ohlađivanja od krajnje sporog do krajnje brzog, tvrdoća se može mijenjati u rasponu od 180 to 850 HV.



Slika 2. TTT dijagrami za kontinuirano ohlađivanje za čelik 34Cr4: a) kemijski sastav I (tab. 1), b) kemijski sastav II (tab. 1) [6]

TTT dijagrami za kontinuirano ohlađivanje opisuju samo one mikrostrukturne pretvorbe koje se odvijaju uzduž krivulja ohlađivanja koje su korištene za njihovu izradu. U skladu s navedenim, nedostatak primjene TTT dijagrama je upravo u nepodudarnosti krivulje stvarnog ohlađivanja i krivulja ohlađivanja samog TTT dijagrama. Maleno nepoklapanje krivulja ohlađivanja može uzrokovati veliku razliku rezultata mikrostrukturnih pretvorbi u ohlađivanom izratku u odnosu na uzorak korišten za dobivanje TTT dijagrama. Osim toga, TTT dijagrami ne uzimaju u obzir povijest toplinske obrade i stanje materijala konkretnog izratka. Prednost primjene TTT dijagrama je u jednostavnosti primjene.

Tablica 2 prikazuje mikrostrukture čelika 34Cr4 za dva različita kemijska sastava nakon ohlađivanja s temperature austenitizacije do sobne temperature, u skladu s krivuljama ohlađivanja prikazanim na slici 1.

Zu Kontinun	za kontinunano onnarvanje								
Uzorak	Kemijski sastav	Udio mikrostrukture [%]							
UZUIAK	(tab. 1)	ferit + perlit	bainit	martenzit					
1.20	Ι	0	15	85					
φ28 mm	II	0	20	80					
105	Ι	3	74	23					
φ95 mm	II	55	15	30					

Tablica 2. Predviđanje mikrostrukture uporabom TTT dijagrama za kontinuirano ohlađivanje

Rezultati predviđanja mikrostrukturnih pretvorbi primjenom TTT dijagrama ukazuju na značajan utjecaj kemijskog sastava na raspad austenita (Tablica 2). Udio mikrostrukture čelika 34Cr4 kemijskog sastava I razlikuje se od udjela mikrostrukture tog istog čelika kemijskog sastava II. Razlika je posebno uočljiva kod uzorka većeg promjera.

#### 3. Primjena adicijskog pravila

Za definiciju izotermičke pretvorbe općenito je prihvaćena Johnson-Mehl-Avramijeva jednadžba pretvorbe [8], koja prikazuje volumni udio X raspadnutog austenita kao funkciju konstantne temperature, T i vremena pri konstantnoj temperaturi, t:

$$X = 1 - \exp\left(-k t^{n}\right) \tag{1}$$

gdje su k i n Avramijevi koeficijenti koji se određuju iz izotermičkih TTT dijagrama. Pri izotermičkoj pretvorbi, udio transformiranog austenita X je funkcija vremena. Koeficijent k ovisi o temperaturi i mehanizmu pretvorbe. Koeficijent n smatra se konstantnim u temperaturnom području gdje je istovrstan mehanizam pretvorbe [14]. Jednadžba (1) vrijedi za difuzijski kontrolirani raspad austenita.

U većini istraživanja kinetike mikrostukturnih pretvorbi, pretvorbe u kontinuiranim uvjetima ohlađivanja se nastoje opisati pomoću poznatih izraza koji vrijede za raspad austenita u izotermičkim uvjetima. Najčešće se veza pretvorbe pri kontinuiranom ohlađivanju i u izotermičkim uvjetima prikazuje pomoću Scheilovog adicijskog pravila:

$$\int_{0}^{t} \frac{dt}{\tau(X_0, T)} = 1$$
<sup>(2)</sup>

gdje  $\tau$  ( $X_0$ , T) predstavlja vrijeme izotermičke pretvorbe za  $X = X_0$  pri temperaturi T, dok je t ukupno vrijeme pretvorbe.

Prema adicijskom pravilu, anizotermička pretvorba može se opisati sumom niza malih izotermičkih pretvorbi.

Slika 3 prikazuje shemu procjene mikrostrukture na temelju krivulja ohlađivanja te izotermičkog dijagrama. Na slici 3, raspon temperature je podijeljen na konačan broj

malih koraka. Održavajući vremenski interval  $\Delta t_i$  dovoljno malim, kontinuirano ohlađivanje uzorka može se s dovoljnom točnošću aproksimirati stupnjevitim ohlađivanjem, pri čemu se može pretpostaviti da u svakom koraku vrijede izotermički uvjeti raspada austenita. Nadalje, može se usvojiti da je brzina raspada austenita konstantna pri konstantnoj temperaturi.



Slika 3. Predviđanje udjela mikrostrukture na temelju adicijskog pravila i izotermičkog TTT dijagrama

Volumni udio  $\Delta X$  raspadnutog austenita u vremenskom intervalu  $\Delta t_i$  pri temperaturi  $T_i$  izračunava se prema izrazu:

$$\Delta X = \frac{\Delta t_i}{\tau(T_i)} \tag{3}$$

gdje je  $\tau(T_i)$  vrijeme izotermičke pretvorbe na temperaturi  $T_i$ .

Na slici 4 prikazan je izotermički TTT dijagram za čelik 34Cr4 kemijskog sastava I (tab. 1).



Slika 4. Izotermički TTT dijagram za čelik 34Cr4 kemijskog sastava I (tab. 1) [6]

U tablici 3 prikazani su udjeli mikrostrukture čelika 34Cr4 kemijskog sastava I (tab. 1) nakon ohlađivanja sa temperature austenitizacije do sobne temperature, u skladu s krivuljama ohlađivanja prikazanim na slici 1.

Uzorak	Kemijski sastav	Udio mikrostrukture [%]		
	(tab. 1)	ferit + perlit	bainit	martenzit
φ28 mm	Ι	4	4	92
φ95 mm	Ι	23	20	57

Tablica 3. Predviđanje udjela mikrostrukture uporabom adicijskog pravila temeljenog na izotermičkim TTT dijagramima

Rezultati predviđanja udjela mikrostrukture nakon ohlađivanja niskolegiranog čelika 34Cr4, koji su dobiveni pomoću TTT dijagrama za kontinuirano ohlađivanje te primjenom adicijskog pravila i izotermičkog dijagrama, prikazani su u tablici 4. Pri primjeni metode temeljene na adicijskom pravilu i izotermičkom TTT dijagramu predviđanje je provedeno za čelik 34Cr4 kemijskog sastava I (tab. 1). Pri primjeni TTT dijagrama za kontinuirano ohlađivanje, malo odstupanje u kemijskom sastavu čelika 34Cr4 dovodi do znatnih razlika u rezultatima predviđanja mikrostrukture. Odstupanja su još izraženija kod uzorka većeg promjera. Rezultati dobiveni primjenom TTT dijagrama za kontinuirani ohlađivanje, za isti kemijski sastav I (tab. 1). Također je odstupanje izraženije kod uzorka većih "promjera.

Uzorak	Matada pradviđanja	Udio mikrostrukture [%]			
	Metoda predvidalija	ferit + perlit	bainit	martenzit	
¢28 mm	TTT dijagram za kontinuirano	0	15	85	
	ohlađivanje (kem.sastav I, tab. 1)	0			
	TTT dijagram za kontinuirano	0	20	80	
	ohlađivanje (kem.sastav II, tab. 1)	0			
	Adicijsko pravilo i izotermički TTT	1	4	92	
	dijagram (kem.sastav I, tab. 1)	4			
φ95 mm	TTT dijagram za kontinuirano	2	74	23	
	ohlađivanje (kem.sastav I, tab. 1)	5			
	TTT dijagram za kontinuirano	55	15	30	
	ohlađivanje (kem.sastav II, tab. 1)	33			
	Adicijsko pravilo i izotermički TTT	22	20	57	
	dijagram (kem.sastav I, tab. 1)	23			

Tablica 4. Usporedba rezultata udjela mikrostrukture

## 4. Zaključak

Mikrostrukturne pretvorbe uzrokuju promjene mehaničkih i fizikalnih svojstava legura te utječu na ponašanje legura u primjeni. Predviđanje mikrostrukturnih pretvorbi jedan je od najvećih izazova u modeliranju postupaka toplinske obrade.

U ovom radu opisane su i primijenjene dvije metode predviđanja raspada austenita u kontinuiranim uvjetima ohlađivanja, od kojih se prva temelji na primjeni TTT dijagrama za kontinuirano ohlađivanje, dok se druga temelji na primjeni izotermičkog TTT dijagrama, pri čemu se koristi adicijsko pravilo. Prema adicijskom pravilu, kontinuirano ohlađivanje uzorka može se s dovoljnom točnošću aproksimirati stupnjevitim ohlađivanjem, pri čemu se može pretpostaviti da u svakom koraku vrijede izotermički uvjeti raspada austenita.

TTT dijagrami za kontinuirano ohlađivanje nezamjenjivi su za jasan prikaz mikrostrukturnih pretvorbi za vrijeme ohlađivanja čelika, u svrhu predviđanja mikrostrukture i tvrdoće nakon ohlađivanja. Osnovna prednost primjene TTT dijagrama za kontinuirano ohlađivanje je u jednostavnosti njihove primjene. S druge strane, nedostatak primjene TTT dijagrama je u nepodudarnosti krivulje ohlađivanja konkretnog izratka te krivulja ohlađivanja samog TTT dijagrama. Povećanjem promjera izradaka ta nepodudarnost je izraženija. Rezultat mikrostrukturnih pretvorbi ovisi o kemijskom sastavu čelika te su pri simulaciji mikrostrukturnih pretvorbi pri gašenju istraživanog čelika 34Cr4 dobiveni značajno različiti rezultati za različite TTT dijagrame čelika 34Cr4.

Rezultati predviđanja mikrostrukturnih pretvorbi pomoću izotermičkog dijagrama, pri čemu se koristi adicijsko pravilo, u većoj mjeri odstupaju od rezultata simulacije mikrostrukturnih pretvorbi pri gašenju čelika dobivenih primjenom TTT dijagrama za kontinuirano ohlađivanje. Razlike u simulaciji mikrostrukturnih pretvorbi pri gašenju čelika 34Cr4 izraženije su pri simulaciji mikrostrukturnih pretvotbi uzoraka većih promjera.

## Literatura

- [1] Funatani, K., Totten, G.E., Present Accomplishments and Future Challenges of Quenching Technology, 6<sup>th</sup> Int. Seminar of IFHT, Kyongju, Korea, 1997, 20-27.
- [2] Kolmogorov, A.N., Statistical Theory of Crystallization of Metals (in Russian), Izvestiya Akadedemii nauk SSSR: Seriya Matematicheskaya, 3, 1937, 355-359.
- [3] Johnson, W.A., Mehl, R.H., Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 135, 1939, 416-419.
- [4] Avrami, M., Kinetics of Phase Change I: General theory, Journal of Chemical Physics, 7 (12), 1939, 1103-1112.
- [5] Koistinen, D.P., Marburger, R.E., A General Equation Describing the Extent of the Austenite–Martensite Transformation in Pure Iron–Carbon Alloys and Plain Carbon Steel, Acta Metallurgica, 7 (1), 1959, 59-60.
- [6] Rose, A., Hougardy, H., Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1972.
- [7] Umemoto, M., Ohtsuka, H., Tamura, I., Grain Size Estimation from Transformation Kinetics, Acta Metallurgica, 34 (7), 1986, 1377-1385.
- [8] Verdi, C., Visintin, A., A Mathematical Model of the Austenite-Pearlite Transformation in Plain Carbon Steel Based on the Scheil's Additivity Rule, Acta Metallurgica, 35 (11), 1987, 2711-2717.
- [9] Reti, T., Horvath, L., Felde, I., A Comparative Study of Methods Used for the Prediction of Nonisothermal Austenite Decomposition, Journal of Materials Engineering and Performance, 6, 1997, 433-442.
- [10] Jones, S.J., Bhadeshia, H.K.D.H., Kinetics of the Simultaneous Decomposition of Austenite into Several Transformation Products, Acta Materialia, 45, 1997, 2911-2920.

- [11] Reti, T., Fried, Z., Felde, I., Computer Simulation of Steel Quenching Process using a Multi-phase Transformation Model, Computational Materials Science, 22, 2001, 261-278.
- [12] Serajzadeh, S., A Mathematical Model for Prediction of Austenite Phase Transformation, Materials Letters, 58, 2004, 1597-1601.
- [13] Cota, A.B., Lacerda, C.A.M., Oliveira, F.L.G., Machado, F.A., da Silva Araújo, F.G., Effect of the Austenitizing Temperature on the Kinetics of Ferritic Grain Growth under Continuous Cooling of a Nb Microalloyed Steel, Scripta Materialia, 51, 2004, 721-725.
- [14] Zhang, Y.-T., Li, D.-Z., Li, Y.-Y., Modeling of Austenite Decomposition in Plain Carbon Steels during hot Rolling, Journal of Materials Processing Technology, 171, 2006, 175-179.
- [15] Liščić, B., Tensi, H., Luty, W. (Eds.), Theory and Technology of Quenching, Springer-Verlag, 1992.



# ODREĐIVANJE SADRŽAJA ŠUPLJINA POLIMERNIH KOMPOZITA RAZLIČITIM METODAMA

## DETERMINATION OF POLYMER MATERIAL VOID CONTENT USING DIFFERENT METHODS

## Đurđica Španiček, Ana Vancaš

Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, Ivana Lucića 5

#### Prethodno priopćenje / Preliminary note

Sažetak Na svojstva polimernih kompozita jako utječu defekti u strukturi od kojih su najutjecajnije šupljine, koje nastaju tijekom očvršćivanja polimerne matrice. Pojavu šupljina je nemoguće izbjeći, može ih se samo smanjit uz pažljiv odabir parametara priprave kompozita. Za procjenu kako mehaničkih a naročito apsorpcijskih svojstava poznavanje sadržaja šupljina je od velikog značenja. Uspoređivane su dvije najčešće metode određivanja sadržaja šupljina; metoda analize slike i metoda određivanja pomoću gustoća kompozita i njegovih komponenti.

Ključne riječi: Polimerni kompoziti, međupovršine, međuslojevi, šupljine, analiza slike, određivanje gustoće

**Abstract**: Polymer composite properties are strongly affected by structural defects, particularly voids as consequence of polymer matrix curing process. It is impossible to avoid voids formation in composites, however by careful selection of preparation conditions voids can be reduced to a minimum. For evaluation of mechanical and especially absorptive properties voids content is of great importance. Two major methods for voids content determination, namely the image analyses method and voids content measured by standard density method of composite and their components, were compared.

Keywords: Polymer composites, interface, interphase, voids, image analyses, density determination

## Uvod

Svojstva kompozita, kao materijala koji nastaje povezivanjem barem dvije različite komponente, ovisna su prvenstveno o izboru matrice i ojačala, te o udjelu i raspodjeli komponenata. Kako kompozitni materijal nastaje tek po završetku stvaranja povezanosti između konstituenata važnu ulogu imaju adhezijske sile koje omogućuju njihovu dobru povezanost.

Upravno granična područja matrica/ojačalo predstavljaju najkritičnija mjesta u kompozitu. Moguće je postojanje brojnih i različitih veza i interakcija između komponenti kompozita. Granične područja mogu stvarati dvodimenzijski prostor međupovršine (eng.interface) ali je ustanovljeno da se u nekim slučajevima međudjelovanje proširuje na trodimenzijsko područje stvarajući međuslojeve (interphase), koji se po kemijskom sastavu i svojstvima razlikuje od svojstava i matrice i vlakna [1].



Slika 1. Mikroskopski prikaz međusloja u polimernom kompozitu (polipropilenska matrica i obrađeno stakleno vlakno), [1]

Figure 1. Micrographic of interphase in polymer composite(polypopylene matrix and sized glas fiber), [1]

Upravo priroda međudjelovanja i kooperativnog djelovanja konstituenata sustava u najvećoj mjeri određuju izdržljivost sustava. Čvrstoća graničnog područja, bez obzira radi li se o dvoili trodimenzijskom području, određuje koliko će vanjskog naprezanja matrica prenijeti na vlakna.

U kompozitima ojačanim anorganskim vlaknima (staklena vlakna) međupovršinska adhezija može se podijeliti u 3 osnovne kategorije, [2]:

- 1. Kemijska adhezija uslijed stvaranja kemijskih veza u dodirnim područjima. One mogu nastati direktnom reakcijom matrice i vlakna ili nastaju uslijed prisutnosti sredstva za poboljšavanje prionljivosti (eng. cuopling agent), koja podjednako dobro reagiraju s obje osnovne komponente.
- 2. Fizikalna adhezija uslijed smanjenja slobodne energije sustava kada dvije površine različitih napetosti dolaze u kontakt stvarajući međupovršinu ili međuslojeve manje napetosti.

3. Mehanička adhezija kao posljedica mikroskopskih mehaničkih ometanja značajnog dijela međusloja, a na koju utječe hrapavost površine staklenog vlakna i sposobnost vlaženja matricom.

U vlaknima ojačanim polimernim vlaknima difuzija polimera u vlakno i stvaranje interpenetrirane mreže može dovesti do povišenja međupovršinske adhezije.

Važno je svakako spomenuti i utjecaj strukturnih defekata, naročito šupljina, na smanjenje uporabnih svojstava kompozita. Šupljine nastaju kao posljedica uhvaćenog zraka tijekom nastajanja kompozita ili uslijed slabog kvašenja vlakna polimernom matricom (slika 2). Osim toga šupljine često nastaju uslijed nastajanja hlapivih ili plinovitih komponenti tijekom očvršćivanja polimerne matrice kemijskom reakcijom. U polimernim kompozitima ojačanim vlaknima pokazano je da šupljine dovode do smanjenja mehaničkih svojstava kao što su međuslojna čvrstoća, čvrstoća i modul te otpornost na umor, [2]. Isto tako sadržaj šupljina bitno utječe na apsorpciju medija, [3].



Slika 2. Šupljine u ispitivanom kompozitu Figure 2. Voids in tested composite

Sadržaj šupljina jako ovisi o uvjetima priprava kompozita. Ustanovljeno je da je obrnuto proporcionalan tlaku uz koji se odvija proces očvršćivaja polimerne matrice, jer o tlaku ovisi i mogućnost uklapanja mjehurića zraka i/ili plinovitih produkata procesa očvršćivanja, pa je zato kod kompozita pripravljenih ručnim postupkom obično najveći, [2].

Iz tog razloga je za praktičnu procjenu ponašanja i trajnosti polimernih kompozita važno odrediti sadržaj šupljina u kompozitu. U tu svrhu najviše se primjenjuju metoda analize slike dobivene na mikroskopu zbog svoje jednostavnosti. Potrebno je samo na odgovarajući način pripremiti preparat za mikroskopiranje, što ovisi o tipu mikroskopa, i onda pomoću jednostavnog programa obraditi barem po pet snimaka istog kompozita na kojima su uočene šupljine.

Puno pouzdanija, ali i nešto zahtjevnija, je metoda određivanja sadržaja šupljina na osnovi gustoća kompozita, polimerne osnove i ojačala. Sadržaj šupljina izračuna se pomoću izraza, [2]:

$$V_{v} = 100 \times \left[ 1 - \frac{\rho_{c}}{W_{c}} \left( \frac{w_{f}}{\rho_{f}} + \frac{w_{c} - w_{f}}{\rho_{m}} \right) \right] \%$$

 $\rho_f$  – gustoća vlakna  $\rho_c$  – gustoća kompozita  $\rho_m$  – gustoća smole  $w_c$  – masa kompozita  $w_f$  – masa vlakana

Najveću poteškoću pri provedbi određivanja sadržaja šupljina ovom metodom predstavlja točno određivanje gustoće ojačala. Ukoliko se pri računanju koriste podaci proizvođača obično se dobiva negativan sadržaj šupljina, [2]. Iz tog je razloga potrebno odrediti gustoću ojačala korištenog u konkretnom kompozitu tako da se ukloni polimerna matrica žarenjem pri visokim temperaturama, a nakon toga, po potrebi, u vakuumu uklone mogući uključeni zrak između vlakana ojačala, jer i to može dovesti do pogreške u određivanju gustoće ojačala.

#### Ispitivani materijal

U svrhu provedbe ispitivanja ručnim je postupkom pripravljen kompozit od sljedećih komponenti, [4]:

Matrica: poliesterska smola (Norsodyne S 25413TA) Katalizatorski sustav MEKP 50, 0,1%, uz 0,5% ubrzavala, koje sadrži 6% kobalta Ojačalo: Mat ES 33, 450 gm<sup>-2</sup>, (Skloplast, Slovačka), maseni udio 30% (29,6%) Vrijeme umreživanja:30 minuta pri 23<sup>0</sup>C Nakanadno očvršćivanje 48 sati pri 23<sup>0</sup>C

Priprema je provedena u staklenom kalupu premazanim voskom za odjeljivanje (Norpol wax W-70) uz dodatak 7 slojeva ojačala.

#### Sadržaj šupljina određen analizom slike

Nakon isteka vremena naknadnog očvršćivanja s nekoliko karakterističnih mjesta pripravljene ploče kompozita, kako bi se dobili raprezentativni uzorci, uzeti su mali dijelovi za pripremu izbruska za mikroskopiranje. Kao i pri uzimanju materijala za određivanje mehaničkih svojstava i ovdje se izbjegavaju rubna područja ploča u kojima uvijek postoje strukturne nesavršenosti i defekti. Kako se preparati promatraju u prolaznom polariziranom svijetlu potrebno je poliranje do debljine od svega nekoliko mikrometara. Preparat je pripremljen na uređaju za poliranje LabPol. Na pet preparata dobivenih iz različitih pozicija ploče napravljene su snimke s područjima na kojima je uočena prisutnost šupljina (slika 2). Snimke su dobivene uz povćanje 100 puta. Sadržaj šupljine određuje se pomoću računalnog programa za analizu slike ImageJ, a kao referenti uzorak uzima se dio kompozita u kojem nema šupljina. Rezultati su prikazani u tablici 1.

	Sadržaj šupljina (%)	Prosječna vrijednost (%)
1	0,000	
2	1,440	
3	1,445	2,219
4	2,547	
5	5,663	

Tablica 1. Sadržaj šupljina temeljem obrade slika Table1. Voids content based on image analyses

#### Sadržaj šupljina određen pomoću gustoće

Gustoća kompozita, matrice i ojačala određena je prema normi ASTM D792 B pomoću Mohr Wesphalove vage.

Za određivanje gustoće ojačala korištena su vlakna dobivena nakon žarenja kompozita 4 sata pri 600<sup>0</sup>C tijekom kojeg se u potpunosti ukloni organska matrica kako bi se odredio sadržaj staklenog ojačala.

U tablici 2 prikazane su vrijednosti sadržaja šupljina dobivene mjerenjem gustoće kompozita i komponenti. Unesene vrijednosti predstavljaju srednje vrijednosti od tri pojedinačna mjerenja za svaki pojedini uzorak.

Tablica 2. Sadržaj šupljina određen mjerenjem gustoće Table 2. Voids content based on density measurement

ep.	$\begin{array}{c} \rho_c \\ (g/cm^3) \end{array}$	w <sub>c</sub> (g)	w <sub>f</sub> (g)	$\rho_{f}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_m$ (g/cm <sup>3</sup> )	V <sub>v</sub> (%)
1	1,4133	3,8127	1,1273	2,4554	1,2136	0,98
2	1,4057	3,7176	1,0937	2,4554	1,2136	3,42
3	1,4081	3,6887	1,0893	2,4554	1,2136	3,86
4	1,4191	3,7179	1,1231	2,4554	1,2136	2,50
5	1,3978	3,5878	1,0506	2,4554	1,2136	6,72
Prosječna vrijednost:				3,50		

## Zaključak

Zbog velikog utjecaja na mehanička svojstva i sorpcijsko ponašanje kompozita važno je poznavanje sadržaja šupljina. Primjena analize slike je brža ali i nešto nepouzdanija metoda. Sadržaj šupljina dobiven tom metodom je 36,6% manji od onog dobivenog metodom određivanja gustoće, koja se pokazala, iako zahtjevnija, kao pouzdanija metoda, uz pretpostavku točnog određivanja gustoće kompozita i njegovih komponenti. Iako tom metodom ustanovljen sadržaj šupljina iznosi 3,5% to je još uvijek u prihvatljivim granicama za primjenu. Obzirom na ručni postupak priprave kompozita taj bi se udio vjerojatno mogao još smanjiti uspješnijim istiskivanjem mjehurića plinovitih sastojaka tijekom priprave.

Literatura:

[1] Shang-Li Gao, E.Mäder: Characterization of interphase nanoscale variations in glass fibre reinforced polypropylene end epoxy resin composites, Composites:part A33 (2002), 559-576.

[2] J.L.Thomason, The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites:1. Sample preparation, void content and interfacial strength, Composites, 26, 1995., 7, 467-475

[3] K.L.Reifsnider, Modelling of the interphase in polymer-matrix composite material systems, Composites, 25 (1994),7, 461-469.

[4] A.Vancaš, Uzroci nastajanja šupljina u polimernim kompozitima, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2007.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# ISTRAŽIVANJE I ANALIZA KAVITACIJSKOG OŠTEĆENJA VODNE TURBINE SNAGE 1100 kW HE OZALJ 2

Prof. dr. sc. Branko Staniša, dipl.ing.
Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet, Vukovarska 58, 51000 Rijeka
i Veleučilište u Karlovcu, Ivana Meštrovića 10, 47000 Karlovac
Doc.dr.sc. Zdravko Schauperl, dipl.ing.
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb
Vladimir Rede, dipl. ing.
HEP-Proizvodnja, Pogon HE Ozalj, Nikole Tesle 2, 47280 Ozalj

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Sažetak:** U hidroelektrani (HE) Ozalj 2 je u tijeku remonta na Kaplanovoj vodnoj turbini snage 1100 kW utvrđeno značajno kavitacijsko oštećenje. Kavitacija je smanjivala pouzdanost rada i korisnost vodne turbine. Zbog toga je bilo neophodno istražiti i sanirati kavitacijsko oštećenje. U ovom radu dani su rezultati istraživanja i analize kavitacijskog oštećenja vodne turbine. Dana je metoda sanacije kavitacijskog oštećenja. Predložene su mjere za zaštitu od kavitacije vodne turbine u HE Ozalj 2.

Ključne riječi: vodna turbina, kavitacija, sanacija kavitacije, mjere za zaštitu od kavitacije.

#### 1. UVOD

U HE Ozalj 2 smještenoj na lijevoj obali rijeke Kupe su instalirane dvije Kaplanove vodne turbine snage po 1100 kW. Hidroelektrana koristi vode s oborinskog područja gornjeg i srednjeg toka rijeke Kupe. Izgradnjom brane visine 7,5 m i dužine 77 m na prirodnoj stepenici u koritu rijeke Kupe formiran je akumulacijski bazen ukupne zapremnine 1,4 mil. m<sup>3</sup>. Voda iz bazena koristi se za pogon HE Ozalj 1 na desnoj obali rijeke Kupe ukupne snage 3300 kW i pogon HE Ozalj 2. Proizvedena električna energije iz pogona HE Ozalj 1 i HE Ozalj 2 predaje se u javnu električnu mrežu.

U tijeku remonta vodne turbine broj 4 u HE Ozalj 2 utvrđeno je značajno kavitacijsko oštećenje. Ovo oštećenje smanjivalo je pouzdanost i korisnost vodne turbine. Zbog toga je bilo neophodno sanirati kavitacijsko oštećenje vodne turbine. Za izvođenje sanacije i sprečavanje ponovne kavitacije izvršena su istraživanja i analiza kavitacije. Istražen je sastav oštećenog materijala na temelju kojega je određen postupak sanacije navarivanjem kavitacijskog oštećenja.

U ovom radu dani su osnovni tehnički podaci i opis Kaplanove vodne turbine broj 4 u HE Ozalj 2. Dan je prikaz i rezultati istraživanja i analize kavitacijskog oštećenja vodne turbine. Na temelju rezultata istraživanja sastava materijala kućišta turbine dana je metoda sanacije kavitiacijskog oštećenja navarivanjem. Predložene su mjere za zaštitu vodne turbine od kavitacijskog oštećenja.

## 2. OSNOVNI TEHNIČKI PODACI I OPIS RADA VODNE TURBINE

HE Ozalj 2 s dvije jednake Kaplanore vodne turbine broj 4 i 5 snage po 1100 kW izgrađena je 1952. godine. Vodne turbine za pogon električnih generatora proizvela je tvrtka Litostroj Ljubljana. Generatore za proizvodnju električne energije proizvela je tvrtka "Rade Končar" Zagreb. Osnovni tehnički podaci vodne turbine broj 4 su [1]:

- tip turbine	Kaplan
- nazivna snaga	1100 kW
- instalirani protok	$17 \text{ m}^{3}/\text{s}$
- neto pad	9,2 m
- brzina vrtnje	300 min <sup>-1</sup> .

Na slici 1. dan je poprečni presjek strojarnice HE Ozalj 2 i prikaz agregata vodne turbine broj 4. Generator se nalazi u strojarnici iznad turbine. Vratilo vodne turbine i generatora su spojeni krutom spojkom što ih čini jedinstvenim agregatom. Generator ima dva klizna ležaja. Prvi je kombinirani aksijalno radijalni, tj. noseći i vodeći. Drugi klizni ležaj je radijalni vodeći ležaj. Rotor turbine ima dva radijalna vodeća ležaja, gornji i donji. Turbina ima zakretne statorske i rotorske lopatice. Statorske lopatice su ugrađene prstenasto oko rotora turbine. Rotorske lopatice su ugrađene u glavu rotora turbine. Prikaz demontiranog rotora turbine s četiri zakretne rotorske lopatice dan je na slici 2.

Pogonska voda iz bazena rijeke Kupe ulazi u turbinu kroz ulaznu rešetku, ulazni tablasti zatvarač i ulazni kanal. Nakon pretvorbe tlačne energije vode u mehanički rad u obliku vrtnje rotora, voda odlazi kroz izlazni kanal u obliku difuzora u donji tok rijeke Kupe. Dobivenim mehaničkim radom u obliku vrtnje rotora vodne turbine pogoni se rotor generatora za proizvodnju električne energije. Pomoću zakretnih statorskih i rotorskih lopatica regulira se protok vode kroz turbinu prema zadanom opterećenju.



Sl. 1. Prikaz poprečnog presjeka strojarnice HE Ozalj 2 i agregata Kaplanove vodne turbine broj 4: 1- vodna turbina, 2- generator, 3- ulazni kanal, 4- izlazni kanal



Sl. 2. Prikaz rotora Kaplanove vodne turbine broj 4

## 3. PRIKAZ I ANALIZA KAVITACIJSKOG OŠTEĆENJA TURBINE

U tijeku remonta agregata vodne turbine broj 4 u HE Ozalj 2 uočeno je značajno kavitacijsko oštećenje obloge izlaznog kućišta rotorskih lopatica. Na slici 3. dana je shema mjesta kavitacijskog oštećenja obloge kućišta. Kavitacija je prstenasto oštetila oblogu kućišta na mjestu izlaznog brida rotorskih lopatica i ulaza u izlazni kanal turbine.



Sl. 3. Prikaz mjesta kavitacijskih oštećenja obloge kućišta rotorskih lopatica Kaplanove vodne turbine broj 4

Prikaz kavitacijskog oštećenja materijala obloge kućišta na ulazu u izlazni kanal turbine dan je na slici 4. Na slici 4. je vidljivo kavitacijsko oštećenje u obliku dubokih kratera.



Sl. 4. Prikaz kavitacijskog oštećenja obloge kućišta rotorskih lopatica

Približno jednako je kraterasto oštećenje po cijelom obodu obloge rotorskih lopatica na ulazu u izlaznu cijev, tj. kanal. Dubina kavitacijskih kratera iznosila je do 5 mm. Debljina materijala obloge iznosi 8 mm.

Daljnjim napredovanjem kavitacijskog oštećenja došlo bi do mjestimičnog probijanja materijala obloge prstenasto po krugu, što bi moglo uzrokovati njen lom na ulazu u izlazni kanal i težu havariju turbine.

Za daljnji pouzdani rad vodne turbine ovo kavitacijsko oštećenje potrebno je sanirati i poduzeti mjere za sprečavanje ponovnog nastajanja kavitacije.

Opće je poznato da kavitacija tekućine nastaje na mjestima strujnih kanala, gdje se lokalni tlak spusti ispod kritičnog iznosa za isparivanje tekućine. Mjehurići kavitacije razbijaju homogenost struje tekućine, a njihova implozija u području višeg tlaka oštećuje stijenku kanala [2]. Kavitacija je dinamički proces u struji tekućine koji se karakterizira nastajanjem parnih mjehurića i njihovim nestajanjem tj. kondenziranjem. Kad parni mjehurić kondenzira nastaje šupljina jer je volumen kondenzata 1000 puta manji od volumena pare, okolišna voda udari u prazan prostor velikom brzinom i u sredini mjehurića se trenutno zaustavi. Tlak pri tome naraste do nekoliko tisuća bara i ako se ta pojava događa u blizini stijenke metala, nastaje brzo i jako razaranje metala, koje se naziva kavitacija. Naki autori kavitacijsko oštećenje nazivaju kavitacijska erozija.

Iz hidromehanike je poznato da na izgled polja tlaka nekog strujnog sustava utječe oblikovanje tog sustava, kao i geodetska razina kritičnog presjeka prema izlaznoj razini vode u HE. Razmotriti će se kako su ti utjecajni parametri povezani kod Kaplanove vodne turbine. Nastanak kavitacije u uskoj je vezi s uvjetima strujanja i tlakovima koji pri tom vladaju u protočnom dijelu vodne turbine.

Prateći strujanje kroz rotorsko kolo Kaplanove vodne turbine od točke M, u kojoj se pretpostavlja minimalni tlak, do izlaznog brida rotorske lopatice 2, pa sve do izlazne razine A, slika 5., mogu se postaviti slijedeće Bernoullijeve jednadžbe ravnoteže [3, 4]:

$$\frac{p_{M}}{\rho g} + \frac{w_{M}^{2} - u_{M}^{2}}{2 g} = \frac{p}{\rho g} + \frac{w_{2}^{2} - u_{2}^{2}}{2 g} + \frac{1}{2 g$$

Na istom mjestu jednake su obodne brzine (u)

$$u_{M} = u_{2} = u \quad i \quad Z_{M} - Z_{A} = h_{s} - aD,$$

gdje je: p - tlak, w - relativna brzina u turbinskom kolu, c - apsolutna brzina,  $\rho$  - gustoća,  $h_{M-2}$ ,  $h_{2-A}$  - hidraulički gubici duž strujnice od točke M do točke 2 i gubici od točke 2 do A.

Ako se zanemare gubici na izlazu iz turbine  $\Sigma \ h_{M\text{-}2}$  i  $c_A{}^2/2g=0$  , slijedi visina tlaka u kritičnoj točki

$$\frac{p_{M}}{\rho g} = \frac{p_{min}}{\rho g}$$
(3)

sređivanjem dobije se koeficijent kavitacije

$$\frac{p_{\min} - p_i}{\rho g H} = \sigma_c - \sigma_T, \qquad (4)$$

gdje je:  $\sigma_c$  - koeficijent kavitacije instalacije (vanjski koeficijent kavitacije),  $\sigma_T$  - koeficijent kavitacije turbine (unutarnji koeficijent kavitacije), H - tlačna visina, p<sub>i</sub> - tlak ispativanja.



Sl. 5. Shema toka strujnice kroz kolo Kaplanove vodne turbine

Ako je minimalni tlak u točki M jednak tlaku isparivanja  $p_{min} = p_i$ , što je uvjet početka kavitacije, tada je  $\sigma_c = \sigma_T$ .

Vodna turbina će raditi bez kavitacije ako je  $\sigma_c > \sigma_T$ , jer je  $p_{min} > p_i$ , kada je tlačna visina  $\Delta h_c = H_A - H_i - h_s$  dovoljna da pokrije promjene tlaka i gubitke nastale dinamičkim padom tlaka u turbini i dufuzoru. Ako je  $\sigma_c < \sigma_T$  slijedi da je  $p_{min} < p_i$ , što je uvjet nastajanja kavitacije, turbina će raditi s kavitacijom.

Na koeficijent kavitacije turbine (unutarnji koeficijent kavitacije) utječe konstrukcijsko oblikovanje lopatičnog kanala, tj. oblik lopatica. Vanjski koeficijekt kavitacije ovisi o razini izlazne vode u prijelaznim procesima. Na temelju koeficijenta kavitacije određuje se maksimalna visina od izlazne razine vode do lopatica turbine (h<sub>s</sub>, Sl. 5.) kod koje neće doći do kavitacije.

U radu s malim količinama vode kod puštanja turbine u pogon ili s redukcijama opterećenja prigušivanjem količine protoka, uzrokuje se nepravilno strujanje koje dovodi do pojave kavitacije. Zbog toga kao mjera za zaštitu od kavitacije je da treba izbjegavati česta isključivanja i puštanja turbine u pogon. Također treba izbjegavati rad turbine s većim prigušivanjem količine protoka.

## 4. SANACIJA KAVITACIJSKOG OŠTEĆENJA NAVARIVANJEM

Sanacija kavitacijski oštećene površine materijala obloge kućišta rotorskih lopatica vodne turbine izvršena je izbrušivanjem i navarivanjem oštećenja. Budući da materijal oštećene obloge kućišta nije bio poznat, za odabir elektrode i postupka zavarivanja potrebno je bilo odrediti njegov kemijski sastav. Za kemijsku analizu i utvrđivanje materijala izrezan je uzorak obloge, slika 6.



Sl. 6. Prikaz izrezanog uzorka materijala za ispitivanje i obloge kućišta

Ispitivanjem određeni kemijski sastav uzorka obloge je: 0,099 % C; 0,030 % P; 0,42 % S; 0,240 Si; 0,06 % Ni; 0,46 % Mn. Po kemijskom sastavu materijal obloge kućišta odgovara materijalu prema DIN-u C 10 ili CK 10 čiji je kemijski sastav: 0,07- 0,13 % C; max 0,40 % Si; 0,3 - 0,6 % Mn; max 0,045 % P; max 0,045 % S. Prema HN taj čelik bi odgovarao čeliku za cementiranje Č.1120 ili Č.1121. Na temelju utvrđenog materijala obloge kućišta za navarivanje kavitacijskog oštećenja odabrana je elektroda Conarc 60 G, kemijskog sastava: 0,06 % C; 1,0 % Mn; 0,35 % Si; 0,010 % S; 1,6 % Ni; 0,3 % Mo. Bazična elektroda promjera  $\phi$  3,25 mm, 130 A i  $\phi$  4 mm 160 A.

Ručnom brusilicom je izvršeno izbrušivanje kavitacijskog oštećenja materijala obloge. Navarivanje izbrušenog kavitacijskog oštećenja izvodilo se po slojevima i po segmentima u krugu obloge kućišta [5,6]. Na slici 7. dan je prikaz detalja navarenog kavitacijskog oštećenja.



Sl. 7. Prikaz detalja slojevito navarenog kavitacijskog oštećenja

Nakon završenog slojevitog navarivanja oštećenja izvršena je obrada navarenog sloja ručnim brušenjem prema kružnoj pripremi. Zatim je izvršena antikorozijska zaštita bojanjem obloge kućišta. Temeljni premaz se izvršio bojom Leard Dak 12370 crvena, debljina 60 μm. Završni premaz je izvršen bojom Hempalin Enomel 52140 siva, debljine sloja 150 μm. Mjerenje debljine slojeva premaza izvršeno je aparatom za mjerenje debljine slojeva na magnetičnim podlogama: UNO-CHECK FE F3640.

## 5. ZAKLJUČAK

U tijeku remonta agregata Kaplanove vodne turbine broj 4 HE Ozalj 2 uočeno je značajno kavitacijsko oštećenje obloge kućišta na izlazu rotorskih lopatica. Ovo kavitacijsko oštećenje smanjivalo je pouzdani rad i korisnost vodne turbine.

Kavitacijsko oštećenje je sanirano izbrušivanjem oštećenog dijela i slojevitim navarivanjem. Navareni sloj se ručnim brušenjem obradio po krugu obloge kućišta.

Na temelju provedenog istraživanja i analize nastajanja kavitacijskog oštećenja Kaplanove vodne turbine predlaže se kao mjera za zaštitu od kavitacije izbjegavanje čestih isključivanja i puštanja u pogon. Također se predlaže izbjegavanje rada s većim prigušivanjem količine protoka.

#### LITERATURA

[1] Tehnička dokumentacija agregata vodne turbine broj 4 HE Ozalj 2.

- [2] M. Pečornik, "Tehnička mehanika fluida", Školska knjiga, Zagreb, 1985.
- [3] Lj. Pilić-Rabadin, "Vodne turbine i pumpe, vjetroturbine", Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Splitu, Split, 2000.
- [4] M. Benišek, "Hidraulične turbine", Mašinski fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 1998.
- [5] I. Juraga, M. Živčić, M. Gracin, "Reperativno zavarivanje", Vlastita naklada, Zagreb, 1994.
- [6] A. Majstorović, M. Jovanović, "Osnovi zavarivanja, lemljenja i lepljenja", Naučna knjiga, Beograd, 1995.


 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# University of West Bohemia in Pilsen



# COMPARISON OF MECHANICAL PROPERTIES AND BEHAVIOUR OF SELECTED SYSTEMS OF THIN FILM – SUBSTRATE CREATED BY PACVD METHOD

Štěpánek Ivo, Macháčková Kateřina, Jana Palubjaková, Černý František, Hořejš Slavomír, Department of Materials Science and Metallurgy, University of West Bohemia, Univerzitní 22, Pilsen, Czech Republic

Prethodno priopćenje / Preliminary note

**Abstract:** The paper is devoted to evaluation of properties and behaviour of different systems thin film – substrate with the same basic material, but different thin films. Thin films were deposited by the same technological process PA CVD with different deposition parameters [1]. The deposition parameters is not possible to change separately, but some parameters are changed at the same time. Therefore it is very important to use very sensitive method for analysis with possibility to catch smaller differencies [2]. Evaluated properties and behaviour are mechanical properties and mechanical behaviour by indentation measurement with very different normal force acted on surface of material systems. There are measured systems thin film – substrate with small resistivity [3], but by method used here were evaluated differences for other possibility for optimisation of deposition process.

#### Introduction

Thin films have wide possibility of application in this time. PVD methods of deposition are better in some applications namely from point of view of lower temperature of deposition process then CVD methods of deposition. Thin films deposited by CVD methods of deposition have higher adhesion then thin films from PVD because CVD thin films are connected to the substrate mostly by diffusion. Homogeneity of CVD deposition process namely by higher pressure during deposition gives possibility of coating complicated geometry of tools or parts of machines. CVD methods have large problem with temperature of degradation heat treatment steel materials and other problem is nonecological process. This is interesting and important to connect advantages both method by PA CVD low temperature deposition process.

#### Deposition of thin films by PA CVD method

Deposition of thin films was realised on laboratory deposition equipment on Czech Technical University in Prague by PA CVD deposition with precursors TiCl4 and tetrakis dimetylamino titan TDMAT. Thin films were deposited by different deposition parameters on the same substrate. Some parameters was not possible to separate because they are close-knit. The changed parameters were temperature, time of deposition, thickness of thin films, bias voltage, power given to the discharge, preasure of deposition, precursor. Homogeneity of deposition process was analysed by evaluation more samples 2 or 3 from the same deposition cycle. Results show small differences between samples from the same deposition cycle.

#### Evaluation adhesive cohesive behaviour of created systems thin film – substrate

Evaluation of adhesive cohesive properties and behaviour was provided by scratch indentation tests. The conditions of measurement was increased normal force from 0 N to 80 N, standard rate of motion of sample holder and standard rate of increasing of normal force. Diamond indentor with tip radius 0,2 mm – standard Rockwell type indentor was used. Samples for this measurement were with different thickness given by different time of deposition and preasure of deposition. Results for precursor TDMAT are in fig. 1, 2 a nd 3. It is possible to analyse from morphology of surface after scratch indentation tests that with increasing thickness cohesion is decreased. Another type of failures on surface on fig. 3 is given by smaller hardening of scratch test measurement for systems thin film – substrate prepared with precursor TiCl4. The morphology of surface after scratch tests show similar results – higher thickness causes lower cohesion. The results on fig. 5 and 6 are inverted by influence of power given to the discharge. Behaviour during scratch indentation measurements is better for systems with thin films prepared with precursor TDMAT.



Fig.1: Scratches in surface of system thin film (prepared by precursor TDMAT) – substrate – 3 samples with the same conditions of deposition – thickness 1.3  $\mu$ m



Fig.2: Scratches in surface of system thin film (prepared by precursor TDMAT) – substrate – 3 samples with the same conditions of deposition – thickness 0.7  $\mu$ m



Fig.3: Scratches in surface of system thin film (prepared by precursor TDMAT) – substrate – 2 samples with the same conditions of deposition – thickness 0.2  $\mu$ m



Fig.4: Scratches in surface of system thin film (prepared by precursor TiCl4) – substrate – 2 samples with the same conditions of deposition – thickness 2  $\mu$ m, power 150 W



Fig.5: Scratches in surface of system thin film (prepared by precursor TiCl4) – substrate – 2 samples with the same conditions of deposition – thickness 0.8  $\mu$ m, power 300 W



Fig.6: Scratches in surface of system thin film (prepared by precursor TiCl4) – substrate – 2 samples with the same conditions of deposition – thickness 0.6  $\mu$ m , power 150 W

### **Results from static indentation tests**

The same samples were measured by static indentation tests for evaluation of adhesive cohesive behaviour. Measurement was realised by diamond indentor Rockwell type and loading was setup 30 N, 60 N and 90 N. There were evaluated the same systems of thin film – substrate as during scratch tests measurement. The behaviour is similar. The biggest failures are on systems with thin film prepared by deposition with precursor TiCl4 (Fig. 10 - 11). Smaller failures are on systems with thin films prepared with precursor TDMAT (Fig. 7 - 9). With increasing thickness decrease cohesion of thin films. Adhesion is difficult to analyse separately because cohesive failures are very big. From this point of view it is better to analyse adhesive cohesive failures. Higher power given to the discharge enhance cohesion.



Fig.7: Indents by 30 N, 60 N and 90 N in surface of system thin film (prepared by precursor TDMAT) – substrate – 3 samples with the same conditions of deposition – thickness  $1.3 \,\mu m$ 



Fig.8: Indents by 30 N, 60 N and 90 N in surface of system thin film (prepared by precursor TDMAT) – substrate – 3 samples with the same conditions of deposition – thickness 0.7  $\mu$ m



Fig.9: Indents by 30 N, 60 N and 90 N in surface of system thin film (prepared by precursor TDMAT) – substrate – 2 samples with the same conditions of deposition – thickness 0.2  $\mu$ m



Fig.10: Indents by 30 N,  $\overline{60}$  N and 90 N in surface of system thin film (prepared by precursor TiCl4) – substrate – 2 samples with the same conditions of deposition – thickness 2  $\mu$ m, power 300 W



Fig.11: Indents by 30 N, 60 N and 90 N in surface of system thin film (prepared by precursor TiCl4) – substrate – 2 samples with the same conditions of deposition – thickness 0.8  $\mu$ m, power 300 W



Fig.12: Indents by 30 N, 60 N and 90 N in surface of system thin film (prepared by precursor TiCl4) – substrate – 2 samples with the same conditions of deposition – thickness 0.6  $\mu$ m, power 150 W

#### Nanoindentation measurement

The last indentation measurement was nanoindentation evaluation of adhesive cohesive properties and behaviour of above mentioned systems thin film - substrate. Nanoindentation was realised with maximal loading 200 g and 25 g with Vickers type of diamond indentor. The results show fig. 13 - 18. The results are similar as from static and scratch indentation tests. This measurement give information about resistance to brittle failures initiated by pyramidal geometry of indentor. The loading is very small but failures are big and from this point of view it is very big problem for evaluation of microhardness or nanohardness of thin films. The failures around indents in surface with thin films prepared with precursor TiCl4 are very large. Differences is possible to analyse with changing thickness on systems with thin film prepared with precursor TDMAT. Fig. 13 show big failures of brittle character. Here is evident sinking of thin film during loading 200 g (fig. 13) and smaller sinking and brittle cracks during loading 25 g (fig. 14). Fig.15. show that brittle cracks initiate large adhesive failures during loading 200 g. The surface on fig. 17 and fig. 18 is not brittle. Here is not possible to analyse brittle cracks. Here is only sinking of surface of thin films influenced by bad adhesion between thin film and substrate.



Fig.13: Indents by 200 g in surface of system thin film (prepared by precursor TDMAT) - substrate - 3 samples with the same conditions of deposition - thickness 1.7  $\mu$ m



Fig.14: Indents by 25 g in surface of system thin film (prepared by precursor TDMAT) - substrate - 3 samples with the same conditions of deposition - thickness 1.7  $\mu$ m



Fig.15: Indents by 200 g in surface of system thin film (prepared by precursor TDMAT) - substrate - 3 samples with the same conditions of deposition - thickness 0.7  $\mu$ m



Fig.16: Indents by 25 g in surface of system thin film (prepared by precursor TDMAT) - substrate - 3 samples with the same conditions of deposition - thickness 0.7  $\mu$ m



Fig.17: Indents by 200 g in surface of system thin film (prepared by precursor TDMAT) – substrate – 2 samples with the same conditions of deposition – thickness  $0.2 \ \mu m$ 



Fig.18: Indents by 25 g in surface of system thin film (prepared by precursor TDMAT) - substrate -2 samples with the same conditions of deposition - thickness 0.7  $\mu$ m

### Conclusions

All analysed systems have very low resistance to indentation stress. Adhesive cohesive failures are very big and start with low value of normal force. Evaluation methods used in experimantal works give very good possibility to find differences between above mentioned systems thin film – substrate. Reproducibility and homogeneity of process of deposition are not so good. Systems with large thickness of thin films have lower cohesive and adhesive properties. The results show that systems with thin films prepared by deposition with precursor TDMAT are better then systems with thin films prepared with precursor TiCl4. Deposition of thin films with precursor TiCl4 is strongly influenced by power given to the discharge.

The paper is presented in the range of solution project n. FT-TA/075.

### Literature

1. I.Stepanek, Method for complex evaluation of properties and behaviour systems of thin film – substrate, proceedings of conference Matrib 2000 Vela Luka – Croatia 2000

2. I.Stepanek, Evaluation of scratch indentation tests by other usefull operative analytical methods, proceedings of conference Matrib 2004, Croatia – Vela Luka 2004 3. I.Stepanek, M.Kavinova, M.Hrdy, Evaluation of macroindentation statical and scratch tests in cross section in systems thin films - substrate, proceedings of conference Matrib 2004, Croatia – Vela Luka 2004



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# University of West Bohemia in Pilsen



# INFLUENCE OF HARDNESS AND STRUCTURE COMPOSITION OF SUBSTRATE ON BEHAVIOUR OF SYSTEMS THIN FILM – SUBSTRATE DURING INDENTATION TESTS

Štěpánek Ivo, Macháčková Kateřina, Department of Materials Science and Metallurgy, University of West Bohemia, Univerzitní 22, Pilsen, Czech Republic

Prethodno priopćenje / Preliminary note

**Abstract:** The paper is devoted to study of influences of hardness and structure composition of basic materials on behaviour of systems thin film – basic material during indentation tests. The basic materials are steels with different structure composition – fine structure, coarse-grain structure, carbides and other. These structure components influence initiation and expansion of fractures in basic materials. The different structure components have different elastic and plastic deformation. The adhesion can be different on different structure component too. The hardness of basic materials influence process of stress during indentation by elastic and plastic deformation or by brittle failure under thin films. The paper gives attention on different stress during indentation process – deformation, brittle failure, friction. The evaluation is realised by using different kind of indentors – diamond indentors and indentors from sintered carbides.

#### Introduction

The most important properties of thin films or systems thin film – substrate are adhesion between thin film and substrate and cohesion of thin films and substrate. Some different method for evaluation adhesion exist based on different principles of measurement. The scratch test method is very often used for hard coatings on subtrate with high microhardness and with good adhesion [1]. This is macroscratch test method. The evaluation of other systems thin film – substrate is possible providing microscratch tester and nanoscratch tester with different type of indentors [2] and different range of value of normal forces acted on surface of material systems.

#### Scratch indentation test

The scratch indentation test was provided by standard condition of measurement at the first. The standard conditions was Rockwell diamond indentor with tip radius 0,2 mm and normal force was changed from 0 to 80 N. The measurement was performed on surface of substrate without thin films and on surface of systems thin film – substrate too. The material of substrate was steel CSN 14 220 and HSS CSN 19 830 [3]. These two different materials had at first different hardness and hardness influence behaviour of systems thin film – substrate during scratch indentation test. Fig. 1 and 2. show morphology of surface of basic materials and systems thin film – substrate after scratch indentation test. System with HSS steel had scratch with smaller depth of indentation and smaller plastic deformation around scratch. Main stress is friction and deformation is smaller. System with steel CSN 14 220 has depth of indentation higher and here is more important deformation process in and around scratch. This high deformation influence strongly fracturing of surface. Here is main stress given by deformation.



Fig. 1: Morphology of surface after scratch on surface of basic material CSN 14 220 etched and polished



Fig. 2: Morphology of surface after scratch on surface system thin film - basic material CSN 14 220



Fig. 3: Morphology of surface after scratch on surface of basic material HSS etched and polished



Fig. 4: Morphology of surface after scratch on surface systém thin film - HSS

#### **Refinement of scratch indentation test**

Fig. 1 – 2 and Fig. 3 - 4 shows different main stress on different type of material systems, at the first thin film – HSS (mainly friction) and at the second thin film – steel CSN 14 220 (mainly deformation). We need change character of stress for evaluation adhesive cohesive behaviour of both systems of materials. We used different type of indentors. We change tip radius of indentor from 0,2 mm to 0,5 mm. The results are shown on fig. 5 - 8. The condition of scratch indentation test was the same – normal force from 0 N to 80 N and other conditions were same too. The depth of indentation is very small on systém thin film – HSS and on surface of HSS without thin film too. Here is only friction between indentor and surface and very small deformation. The depth of indentation is higher on systém thin film – steel CSN 14 220 but much smaller then during measurement with diamond indentor with tip radius 0,2 mm. Combination of

stress based on practice application is possible to provide by using different type of indentor.



Fig. 5: Morphology of surface after scratch on surface of basic material CSN 14 220 etched and polished – used diamond indentor with tip radius 0.5 mm



Fig. 6: Morphology of surface after scratch on surface system thin film - basic material CSN 14 220 – used diamond indentor with tip radius 0.5 mm



Fig. 7: Morphology of surface after scratch on surface of basic material HSS etched and polished – used diamond indentor with tip radius 0.5 mm



Fig. 8: Morphology of surface after scratch on surface system thin film - basic material HSS – used diamond indentor with tip radius 0.5 mm

#### Influence of hardness and structure composition

The results mentioned above show influence of hardness on behaviour of material systems during scratch indentation test. The hardness influence deformation process of whole systém thin film – substrate because thin film cannot secure surface at higher normal force. Thin film harden surface and partly resist deformation. The deformation stretch thin film and this tension causes failuring of thin film. The failuring is not caused by friction but by this tension. If the hardness is higher the deformation process is smaller and main stress is friction. Fig. 5 and 7 show morphology of surface of basic material without thin film after scratch test. The surface before scratch test measurement was etched for visualisation of structure composition. Structure of steel CSN 14 220 is coarse-grain structure and structure of HSS is fine structure with small carbides. Cohesive properties is different for both type of basic material. The cohesive failures on surface of basic material CSN 14 220 is higher then cohesive failures on surface of HSS basic material. Small fine failures is possible to evaluate on surface of HSS, becasuse microstructure is fine and during scratch test create small brittle failures around scratch. Failures around scratch of the second substrate are caused mainly by plastic deformation of all structure components. The deformation and brittle failures can influence failuring of surface of systems thin film - substrate. Plastic deformation created tension which gave possibility for expansion of adhesive cohesive failures on system with substrate CSN 14 220. Thin film hardens surface and gives resistance to expansion of plastic deformation.

### Conclusions

Deposition of thin films is influenced by very many deposition parameters. The properties of basic material is one of the most important parameters. Basic material influenced not only deposition process but also the evaluation. Parameters for evaluation of systems thin film – substrate must be setup on the base of properties of basic material. Properties of basic material influence deformation in indents and scratches during indentation measurement. Deformation of basic material influences character of failures and its initiation. Structure composition and cohesive properties of basic material influence initiation and expansion of failures of systems thin film – substrate too. Scratch indentation test in dependence on properties of basic material change kind of stress given by deformation and friction. We can change proces deformation by using indentors with different materials and geometry properties.

The paper is presented in the range of solution project n. FT-TA4/082.

### Literature

1. I.Stepanek, Complex analysis properties and behaviour systems of thin film substrate with respect practice application of systems, proceedings of conference Matrib 2000 Vela Luka – Croatia 2000

2. I.Stepanek, Conversion of analytic methods from microindentation evaluation to the nanoindentation evaluation of special materials, proceedings of conference Matrib 2003, Croatia – Vela Luka 2003

3. I.Stepanek, Evaluation of mechanical behaviour very different kind of material and thickness of films, proceedings of conference Matrib 2002, Croatia – Vela Luka 2002



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# University of West Bohemia in Pilsen



# BASIC EVALUATION OF MECHANICAL PROPERTIES AND BEHAVIOUR OF THIN FILMS DEPOSITED ON GLASS BY INDENTATION TESTS

Štěpánek Ivo, Macháčková Kateřina, Department of Materials Science and Metallurgy, University of West Bohemia, Univerzitní 22, Pilsen, Czech Republic

Prethodno priopćenje / Preliminary note

**Abstract:** The paper is devoted to evaluation of mechanical properties and behaviour of thin films on glass. The glass is brittle material and this is important to calculate during setting parameters for measurement. The mechanical properties and behaviour are evaluated by indentation tests – nanoindentation, scratch test and statical indentation on macroscratch tester too. Thin films deposited on glass have very often very small thickness. The paper gives attention on using macroscratch tester for evaluation of this specific systems thin film – substrate. Refinement of measurement for prevention of brittle failure of glass is provided by using different kind of indentors, mainly diamond Rockwell indentor with different tip radius. Larger tip radius give possibility for evaluation systems with thin films with smaller thickness too.

#### Introduction

Mechanical properties are very important for application of thin films on tools, different part of machine which are stressed mechanically. More important is mechanical behaviour of systems thin film – substrate during different mechanical loading because only mechanical properties cannot predict behaviour in real practice conditions [1]. Application of thin film on other type of basic material than steel is very important too. In some applications optical properties are important, in other applications chemical properties are important. Very much applications of thin films need resistance of systems thin film – substrate before combination stress [2]. This is very important not only for coatings on steel but for thin films on glass, ceramics and others too.

### Influence of basic material properties on analysis of properties of thin films

The properties of basic materials strongly influence behaviour of system thin film – substrate during evaluation of mechanical properties namely by indentation method of measurement [3]. If material is brittle then brittle failures can act on surface under thin film and thin film can failure from this reason. If material has low hardness the deformation of surface (Fig. 1) under thin film gives tension. This tension can be initiation of failures of thin film. Thin film can eliminate deformation of surface of basic material under thin film by hardening surface of lower hardness substrate and thin films can increase resistance before expansion of brittle failures of basic material under thin film (Fig. 2). Changing characteristics of indentors can help for evaluation both above mentioned kind of materials. We can use diamond indentors Rockwell type with different tip radius from 0,2 mm to 0,5 mm or 0,8 mm.



Fig. 1: Morphology of surface after scratch on surface of basic material CSN 12 050 (etched and polished) – used diamond indentor with tip radius 0.2 mm – big deformation process



Fig. 2: Morphology of surface after scratch on system thin film - glass – used diamond indentor with tip radius 0.2 mm – brittle failures of basic material are changed by thin films

## Evaluation of adhesive cohesive behaviour of system thin film – glass substrate

We used different type of diamond indentors from the reason mentioned above. The measurement conditions of scratch test was increased normal force from 0 N to 80 N. Diamond indentor with tip radius was 0,5 mm. Here are evaluated some different systems thin film – substrate, where substrate was from glass. Brittle failures of glass without thin films is on Fig. 2. Fig. 3 shows that some thin films can fix brittle failures of glass on surface under thin films at the first but in the second this brittle failures can influence on behaviour of thin films during indentation tests.



Fig. 3: Morphology of surface after scratch on system thin film – glass – used diamond indentor with tip radius 0.5 mm – different thin films fix brittle failures of glass under thin films

### Evaluation of systéms with very thin films on glass

The second problem is that thin films on glass are mostly very thin. Diamond indentors with tip radius 0,5 mm realise refinement of scratches and from this reason this type of indentor is possible to use for evaluation of thin films with thickness about 100 nm too. The second way for refinement of measurement is by linear dilatation of scratches. This is realised by changing of rate of sample holder under indentor during indentation. There is on the fig. 4 morphology of scratch on systém thin film – glass with thickness about 100 nm.



Fig. 4: Morphology of scratch on system thin film – glass – used diamond indentor with tip radius 0.5 mm – different very thin films change surface properties

### Evaluation of systems with thin film not contrasted with glass

The third problem is evaluation of thin films which are not contrasted with glass. Thin films have similar properties as basic material – glass.Color is the same or thin films are trasparented and composition of thin films is similar to substrate too. Fig. 5 show same this type of systems thin film – substrate after scratch indentation test. The measurement show different type of failures on surface without thin films and on surface with thin

films. This analysis answer question if mentioned above thin films is possible to evaluate by scratch indentation tests too.



Fig. 5: Morphology of scratch on system thin film – glass – used diamond indentor with tip radius 0.5 mm – different very thin transparency films

### Evaluation of acoustic emission signal during measurement

Signal of acoustic emission was also recorded during scratch indentation measurement on different systems thin film – substrate above mentioned too. Fig. 6 show some results of this measurement. Here are very big differences between systems thin film – steel substrate and thin film – glass substrate because steel have higher toughness than glass and sometime than thin films but glass has mostly smaller toughness than thin films. Thin films on glass can decrease signal of acoustic emission by elimination of brittle failures by hardening of surface and fixation of expansion brittle failures on surface of glass under thin films. We can characterize thin films on glass from point of view of decreasing acoustic emission signal.



Fig. 6: Dependence of acoustic emission signal on value of normal force acted on surface – red is for glass with thin films with smaller thickness and blue is for systém with large thickness of thin films.

#### Conclusions

Indentation method for evaluation mechanical properties and behaviour is possible with special changing to use not only for evaluation of hard coating with thickness between 1 to 10 micrometers and with good adhesion on steel substrate but also for evaluation of thin films with smaller thickness on basic material glass. We must change geometry of indentor– tip radius of Rockwell diamond indentor from 0,2 mm to 0,5 mm or 0,8 mm. The changing of parameters of indentation test enables to measure thin films on glass substrate, thin films with thickness between 100 nm and in the most sensitive measurements 10 nm, not contrasted thin films – similar composition of basic material and material of thin films, similar color and transparent material. Thin films change surface properties, resististance to brittle failures, change friction coefficient of surface and change character of failuring of surface.

The paper is presented in the range of solution project GA CR n. 106/07/1149.

#### Literature

1. I.Stepanek, Complex analysis properties and behaviour systems of thin film substrate with respect practice application of systems, proceedings of conference Matrib 2000 Vela Luka – Croatia 2000

2. I.Stepanek, Aproximation real stress condition with using laboratory analysis of behaviour systems thin film – substrate during combination stress, proceedings of conference Matrib 2001, Croatia – Vela Luka 2001

3. I.Stepanek, Evaluation of mechanical behaviour very different kind of material and thickness of films, proceedings of conference Matrib 2002, Croatia – Vela Luka 2002



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# UTJECAJ BROJA NODULA NA MIKROSTRUKTURNE ZNAČAJKE I UDARNU ŽILAVOST NODULARNOG LIJEVA

# INFLUENCE OF NODULE COUNT ON MICROSTRUCTURE CHARACTERISTICS AND IMPACT TOUGHNESS OF SPHEROIDAL GRAPHITE CAST IRON

K. Terzić, Z. Glavaš, F. Unkić

Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu Aleja narodnih heroja 3, 44000 Sisak Republika Hrvatska

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Sažetak:** U radu je proučavan utjecaj broja nodula/mm<sup>2</sup> na mikrostrukturu i udarnu žilavost nodularnog lijeva. Utvrđeno je da s porastom broja nodula/mm<sup>2</sup> raste udio ferita u mikrostrukturi i stupanj nodularnosti grafita, što u konačnici rezultira povećanjem udarne žilavosti nodularnog lijeva. Međutim, previsok broj nodula/mm<sup>2</sup> nije poželjan jer grafitne nodule djeluju kao "praznine" u metalnoj osnovi pri uvjetima vlačnog opterećenja. Smanjenje prosječne udaljenosti između grafitnih nodula (visok broj nodula) može utjecati na povezivanje "praznina" (grafitnih nodula) u ranoj fazi deformacije metalne osnove, što rezultira smanjenjem udarne žilavosti nodularnog lijeva i pored postignute visoko deformabilne metalne osnove. Drugim riječima, za postizanje feritne osnove i visokih vrijednosti udarne žilavosti potrebno je optimizirati broj nodula/mm<sup>2</sup>.

**Abstract:** An influence of nodule count on microstructure and impact toughness of spheroidal graphite cast iron has been analyzed in this paper. It has been found that increase of nodule count results in higher ferrite volume fraction in the microstructure and higher graphite nodularity. This results in increase of impact toughness of spheroidal graphite cast iron. Nevertheless, too high nodule count is not desirable because the graphite nodules act as voids in the metal matrix at tensile loading condition. Decrease of the average distance between graphite nodules (high nodule count) may influence on the voids connection (graphite nodules) in the early stage of metal matrix deformation, which results with decrease of impact toughness of spheroidal graphite cast iron, although high deformability of metal matrix was achieved. Therefore, priority is to optimize the nodule count to obtain ferritic metal matrix and high impact toughness.

#### **1.0 Uvod**

Mehanička svojstva nodularnog lijeva određena su primarno njegovom mikrostrukturom [1 - 9]. Mikrostruktura nodularnog lijeva rezultat je jednim dijelom tijeka skrućivanja i jednim dijelom pretvorbe u krutom stanju (eutektoidna pretvorba). Kod uobičajenih kvaliteta nodularnog lijeva, mikrostruktura u lijevanom stanju sastoji se od grafitnih nodula koje su "uronjene" u metalnu osnovu (slika 1), koja se sastoji od ferita i perlita.



Slika 1. Metalografske snimke tipične mikrostrukture feritnog nodularnog lijeva u lijevanom stanju, a) nenagriženo, b) nagriženo, nital

Sadržaj ferita u metalnoj osnovi ima značajan utjecaj na udarnu žilavost nodularnog lijeva. Poželjno je prisustvo elemenata koji promoviraju stvaranje ferita (Si), dok je sadržaj promotora perlita (Cu, Sn) i promotora karbida (Cr, Mn) potrebo održavati što je moguće nižim. Vrlo štetan utjecaj na udarnu žilavost ima P jer stvara vrlo tvrdu i krtu fazu (fosfidni eutektik) [10].

U ovom radu proučavan je utjecaj broja nodula/mm<sup>2</sup> na mikrostrukturne značajke i udarnu žilavost nodularnog lijeva u lijevanom stanju.

#### 2.0 Eksperimentalni dio

Istraživanja su provedena u komercijalnoj ljevaonici u realnim industrijskim uvjetima. Nakon obrade primarne taljevine, uziman je uzorak taljevine za određivanje kemijskog sastava i lijevana Y-proba. Y-probe lijevane su u kalupe izrađene Betaset<sup>®</sup> postupkom. Dimenzije i oblik Y-probe specificirani su prema HRN EN 1563. Kemijski sastav ispitivanih taljevina nodularnog lijeva određen je spektrometrom LECO GDS-400A. Ukupno je ispitano 139 taljevina.

Standardni ispitni uzorci s V-zarezom za određivanje udarne radnje loma, odnosno udarne žilavosti u lijevanom stanju izrađeni su iz Y-proba. Dimenzije i oblik ispitnih uzoraka specificirani su prema HRN EN 10045-1. Udarna radnja loma određena je metodom prema Charpyju pri 20°C prema HRN EN 10045-1.

Metalografska analiza uzoraka pripremljenih standardnom metalografskom tehnikom provedena je nakon određivanja udarne radnje loma pomoću svjetlosnog metalografskog mikroskopa s digitalnom kamerom i sustava za automatsku obradu slike (AnalySIS<sup>®</sup>)

Materials Research Lab). Analiziran je udio ferita i perlita u mikrostrukturi, broj nodula/mm<sup>2</sup> i nodularnost grafita. Na svakom uzorku provedena su tri mjerenja za svako analizirano svojstvo.

#### 3.0 Rezultati i diskusija

Prosječni kemijski sastav ispitivanih taljevina nodularnog lijeva dat je u tablici 1.

Tablica 1. Prosječni kemijski sastav (mas.%) taljevina nodularnog lijeva (kvalitete EN GJS 400 i EN GJS 500)

С	Si	Mn	Р	S	Ni	Cr	Cu	Мо	Ti	Al	Sn	Mg
3,6	2,7	0,2	0,030	0,001	0,04	0,05	0,07	0,004	0,014	0,009	0,005	0,029
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,8	3,2	0,3	0,045	0,010	0,06	0,07	0,12	0,011	0,025	0,017	0,015	0,034

U pogledu utjecaja broja nodula/mm<sup>2</sup> na udio ferita u mikrostrukturi ustanovljeno je da s porastom broja nodula/mm<sup>2</sup> raste udio ferita u mikrostrukturi (slika 2).



Slika 2. Utjecaj broja nodula/mm<sup>2</sup> na udio ferita u mikrostrukturi nodularnog lijeva

Povećanje udjela ferita u mikrostrukturi s povećanjem broja grafitnih čestica ili nodula objašnjava se smanjenjem putova difuzije ugljika pri hlađenju nodularnog lijeva nakon skrućivanja. Naime, što su kraći putovi difuzije, odnosno povećan broj nodula, to će se austenit nastao tijekom eutektičke reakcije brže osiromašiti ugljikom, koji će difundirati na susjedne ili okružujuće nodule. Drugim riječima, što je veći broj eutektičkih ćelija ili kolonija to će se za date toplinske uvjete u kalupu, odnosno odljevku, lakše i jednostavnije doći do feritne metalne osnove.

Analizom rezultata metalografske analize i ispitivanja udarne radnje loma utvrđeno je da udarna žilavost nodularnog lijeva raste s porastom udjela ferita u mikrostrukturi (slika 3), a opada s porastom udjela perlita, jer je ferit meka i duktilna faza koja se za razliku od perlita plastično deformira prije loma, odnosno plastičnom deformacijom nastoji razgraditi nametnuto naprezanje.



Slika 3. Utjecaj udjela ferita u mikrostrukturi na udarnu žilavost nodularnog lijeva

Broj nodula po jedinici volumena značajno utječe i na nodularnost grafita. Ustanovljeno je da se s povećanjem broja nodula smanjuje njihov promjer, što rezultira većom nodularnosti grafita, jer su manje nodule bliže savršenoj kugli (slika 4).



Slika 4. Utjecaj broja nodula na nodularnost grafita u nodularnom lijevu

Nodularnost grafita ima značajan utjecaj na udarnu žilavost nodularnog lijeva (slika 5). Niska nodularnost grafita i prisustvo nesferičnih oblika grafita rezultira padom vrijednosti udarne žilavosti. Što je grafitna čestica bliže savršenom krugu (kugli) to ona za isti volumen zauzima manju površinu u mikrostrukturi, odnosno manje utječe na slabljenje metalne osnove, što rezultira višom udarnom žilavosti nodularnog lijeva.



Slika 5. Utjecaj nodularnosti grafita na udarnu žilavost nodularnog lijeva

Iz prikazanih rezultata može se vidjeti da povećanje broja nodula/mm<sup>2</sup> ima pozitivan učinak u pogledu postizanja feritne mikrostrukture i više nodularnosti grafita, što u konačnici rezultira porastom udarne žilavosti nodularnog lijeva.

Analizom rezultata prikazanih na slikama 2 – 5 može se vidjeti da se za postizanje udarne žilavosti iznad 10J zahtijeva mikrostruktura u kojoj je udio ferita u metalnoj osnovi > 90%, nodularnost grafita > 75%, te broj nodula > 150 nodula/mm<sup>2</sup> iz čega proizlazi važnost cijepljenja taljevine.

Međutim, proučavanjem mehanizma nastajanja i širenja pukotine u nodularnom lijevu ustanovljeno je da pukotina napreduje kroz metalnu osnovu nodularnog lijeva povezivanjem grafitnih nodula, jer su to mjesta smanjene čvrstoće (slika 6). Može se pretpostaviti da će smanjenje prosječne udaljenosti između grafitnih nodula (visok broj nodula) utjecati na povezivanje praznina (grafitnih nodula) u ranoj fazi deformacije metalne osnove, što može rezultirati smanjenjem udarne žilavosti i pored postignute visoko deformabilne metalne osnove.



Slika 6. Metalografska snimka mikrostrukture uzorka taljevine br. 133 u nagriženom stanju (nital) pri povećanje 200x. Pukotina napreduje povezivanjem grafitnih nodula

Stoga, za svaki specifični odljevak potrebno je definirati optimalno područje broja nodula/mm<sup>2</sup> koje će rezultirati povišenjem udjela ferita bez značajnog slabljenja metalne osnove u pogledu otpornosti na širenje pukotine zbog prekomjernog broja nodula.

## 4.0 Zaključak

Na osnovi eksperimentalnog istraživanja utjecaja broja nodula/mm<sup>2</sup> na mikrostrukturne značajke i udarnu žilavost nodularnog lijeva ustanovljeno je slijedeće:

- porast broja nodula/mm<sup>2</sup> rezultira povećanjem udjela ferita u mikrostrukturi i nodularnosti grafita,
- udarna žilavosti nodularnog lijeva raste s povećanje udjela ferita u mikrostrukturi i nodularnosti grafita,
- za postizanje udarne žilavosti nodularnog lijeva iznad 10J potrebno je ostvariti udio ferita u mikrostrukturi > 90%, nodularnost grafita > 75%, te > 150 nodula/mm<sup>2</sup>,
- pukotina u nodularnom lijevu napreduje povezivanjem grafitnih nodula koje predstavljaju mjesta smanjene čvrstoće,
- obzirom na mehanizam širenja pukotine u nodularnom lijevu može se pretpostaviti da neravnomjerna distribucija kao i previsok broj grafitnih nodula po jedinici volumena može imati negativan utjecaj na udarnu žilavost,
- u cilju postizanja feritne osnove i visokih vrijednosti udarne žilavosti nodularnog lijeva zahtjeva se optimizacija broja nodula/mm<sup>2</sup> i cijepljenja taljevine.

## 5.0 Literatura

- [1] E. N. Pan, W. S. Hsu, C. R. Loper, Jr., Effects of Some Variables on the Matrix and Mechanical Properties of Ferritic Ductile Irons, AFS Transactions **96**(1988), 645 660.
- [2] D. Venugopalan, Prediction of Matrix Microstructure in Ductile Iron, AFS Transactions **98**(1990), 465 469.
- [3] D. Venugopalan, A. Alagarsamy, Effects of Alloy Additions on the Microstructure and Mechanical Properties of Commercial Ductile Iron, AFS Transactions 98(1990), 395 -400.
- [4] T. Skaland, Ø. Grong, Nodule Distribution in Ductile Cast Iron, AFS Transactions **99**(1991), 153 157.
- [5] F. Unkić, N. Gavranović, M. Vasilić, Influence of Silicon Content on the Mechanical Properties of As-cast and Heat Treated Samples of Nodular Cast Iron Grade EN-1563-GJS-400-18-LT, Strojarstvo 47(2005) (1-2), 33 - 38.
- [6] P. Mrvar, M. Trbižan, J. Medved, A. Križman, Study of the Eutectoid Transformation in the As-cast Spheroidal Graphite Cast Iron with "in-situ" Dilatation Analysis – Method for Quality Control, Materials Science Forum 508 (February 2006), 287 – 294.
- [7] X. Guo, D. M. Stefanescu, Solid Phase Transformation in Ductile Iron A Benchmark for Computational Simulation of Microstructure, AFS Transactions 105(1997), 533 -543.
- [8] Z. Glavaš, K. Terzić, F. Unkić, Utjecaj mikrostrukture na udarnu žilavost nodularnog lijeva, Proceedings of 7<sup>th</sup> International Foundrymen Conference, Advanced Foundry Materials and Technologies, ur. F. Unkić, Metalurški fakultet, Opatija, 12. – 14. lipnja 2006., CD-ROM izdanje, rad br. 08.

- [9] K. Terzić, Z. Glavaš, F. Unkić, Analiza varijacija mikrostrukture nodularnog lijeva u lijevanom ispitnom uzorku, Zbornik savjetovanja o materijalima, tehnologijama trenju i trošenju, MATRIB 2006, ur. K. Grilec, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 22. - 24. lipnja 2006., 38.
- [10] S. Komatsu, T. Shiota, Influences of Silicon and Phosphorus Contents and Cooling Rate on J<sub>IC</sub> Fracture Toughness of Ferritic Spheroidal Graphite Cast Iron, Proceedings of the Third International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron, The Physical Metallurgy of Cast Iron, ur. H. Fredriksson, M. Hillert, Elsevier Science Publishing Company, Stockholm, Sweden, 29 - 31 August 1984., 517 - 526.

 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# ISPITIVANJE UTJECAJA PROCESNIH PARAMETARA NA VEZANJE OLOVA NA PRIRODNOM ZEOLITU POSTUPKOM U KOLONI

## THE EFFECT OF PROCESS PARAMETERS ON UPTAKE OF LEAD ON NATURAL ZEOLITE USING COLUMN METHOD

#### Marina Trgo, Nediljka Vukojević Medvidović, Jelena Perić

Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V 21000 Split, Croatia

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Abstract:** This study has examined lead removal from aqueous solutions using the column method with a fixed bed of natural and pretreated zeolite clinoptilolite. Eight successive service and regeneration cycles were performed for each sample. Experiments carried out at isothermal conditions in a glass column of specified dimensions and the size of zeolite particles. The effect of zeolite pretreatment on the lead removal capacity has been examined, as well as the effect of the flow rate and lead solution concentration. During the eight cycles, zeolite did not become exhausted in any sample, i.e. its removal capacity does not decrease with the increase of the number of service and regeneration cycles. The quantity of lead removed on the natural zeolite (826 mg/g) and on the pretreated one (824 mg/g) from the second to the eighth cycle differs very slightly, so that it is not necessary to pretreat the sample in the column process. **Keywords:** lead, natural zeolite, clinoptilolite, column method, pretreatment

**Sažetak:** U ovom je radu ispitano uklanjanje olova iz vodenih otopina postupkom u koloni na nepomičnom sloju prirodnog i predobrađenog zeolita klinoptilolita. Za svaki uzorak je provedeno osam naizmjeničnih radnih ciklusa i ciklusa regeneracije. Eksperimenti su provedeni izotermno u staklenoj koloni određenih dimenzija i veličine čestica zeolita. Ispitivan je utjecaj predobrade zeolita, utjecaj protoka i koncentracije otopine olova, te koncentracije sredstva za regeneraciju, na kapacitet vezanja olova. Za oba uzorka zeolita tijekom osam ciklusa ne dolazi do iscrpljenja zeolita, odnosno ne opada kapacitet uklanjanja olova s porastom broja radnih ciklusa i regeneracije. Količina uklonjenog olova na prirodnom (826 mg/g) i predobrađenom zeolitu (824 mg/g) od drugog do osmog ciklusa imaju vrlo bliske vrijednosti, pa predobrada uzorka kod izvedbe u koloni nije potrebna.

Ključne riječi: olovo, prirodni zeolit, klinoptilolit, postupak u koloni, predobrada

#### 1. UVOD

Teški metali su opasni za žive organizme zbog svoje toksičnosti, stabilnosti i sklonosti nakupljanja u okolišu. Industrijske otpadne vode smatraju se najvažnijim izvorom onečišćenja teškim metalima. Stoga je nužno njihovo pročišćavanje i uklanjanje iz otpadnih voda do vrlo niskih koncentracija, a što se može postići postupcima trećeg stupnja obrade. Među njima važnu primjenu imaju procesi ionske izmjene i adsorpcije na prirodnom zeolitu [1,2].

Zeoliti su hidratizirani alumosilikatni minerali koji se odlikuju izrazitom sposobnošću zamjene alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa iz svoje strukture s ionima teških metala iz vodenih otopina. Izmjenjivi kationi Na, K, Ca i Mg iz zeolitne strukture nisu toksični, što čini ove materijale ekološki prihvatljivim [2,3].

Uklanjanje teških metala na prirodnom zeolitu provodi se šaržnim postupkom i kontinuiranim postupkom u koloni. Učinkovitost oba postupka ovisi o vrsti i metodi aktivacije prirodnog zeolita, vrsti i koncentraciji iona koji se izmjenjuje, te o uvjetima provedbe eksperimenta [4,5]. Specifičnost izvedbe postupka u koloni jest mogućnost obnavljanja zeolita regeneracijom, što dopušta njegovo višestruko korištenje. Osim toga, regeneracijom se dobije otopina metalnih iona znatno manjeg volumena u odnosu na volumen obrađene otpadne vode, zbog čega je koncentracija metalnih iona iznimno velika. Iz tako dobivene koncentrirane otopine metalni ioni se mogu ponovo vratiti u proces ili ukloniti klasičnim postupcima kemijskog taloženja [6-8]. Obzirom na velik broj izvora zagađenja olovom, kao na primjer iz proizvodnje naftnih derivata, akumulatora, baterija, bojila [9,10] itd., u ovom radu je ispitano upravo njegovo uklanjanje na prirodnom i predobrađenom zeolitu klinoptilolitu.

#### 2. EKSPERIMENT

#### 2.1. Uzorak zeolita

Uzorak prirodnog zeolita porijeklom je iz nalazišta Vranjska Banja (Srbija). Uzorak je usitnjen i prosijan na veličinu čestica 0.6-0.8 mm, ispran u redestiliranoj vodi kako bi se odstranile eventualne nečistoće i nakon sušenja pri 60 °C pohranjen u eksikatoru, te označen s PZ. Kemijski sastav uzorka prirodnog zeolita određen je klasičnom kemijskom analizom alumosilikata [11], i u mas. % iznosi: SiO<sub>2</sub> – 66.36; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –13.81; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1.69; MgO - 1.03; CaO - 3.65; K<sub>2</sub>O - 0.99; Na<sub>2</sub>O - 1.03; gubitak žarenjem - 13.40. Kvalitativna mineraloška analiza određena je rendgenskom difrakcijom, a izvedena je na difraktometru tipa "Philips-CubiX XRD" (CuK $\alpha$  radiation, 2 $\theta$  = 0-60, 0.03 2 $\theta$  /s) [12,13]. Semikvantitativnom mineraloškom analizom je utvrđeno da uzorak sadrži  $\approx$  80 % klinoptilolita, a ostalo su druge mineralne komponente (nečistoće) kao što su kvarc i feldšpat.

Dio uzorka prirodnog zeolita (PZ) uravnotežen je tijekom pet dana s otopinom NaCl koncentracije 2 mol/l, uz odnos čvrsto/tekuće 1/100, pri 37 °C uz miješanje u inkubatorskoj tresilici brzinom od 230-250 o/min. Nakon uravnoteženja suspenzija je filtrirana, a talog ispiran do negativne reakcije na kloride. Uzorak je sušen u sušioniku pri 60°C, pohranjen u eksikatoru, te označen s NaZ.

#### 2.2. Opis postupka u koloni

Postupak u koloni sastoji se od naizmjeničnog ponavljanja radnog ciklusa i ciklusa regeneracije. Tijekom radnog ciklusa otopina metalnih iona se propušta kroz nepomični sloj zeolita u koloni sve dok se koncentracija metalnih iona u efluentu ne izjednači s koncentracijom u infuentu. Promjena koncentracija tijekom vremena kvantitativno se može prikazati krivuljom proboja (engl. breakthrough curve). Sloj zeolita koji se nalazi u neposrednom kontaktu s vodenom otopinom prvi se zasićuje s metalnim ionima i čini zonu prijenosa tvari (engl. mass transfer zone, MTZ). Kako proces napreduje, MTZ se spušta niz sloj zeolita brzinom koja treba biti znatno manja od linearne brzine protoka otopine kroz kolonu. Kad se MTZ spusti na dno kolone, u efluentu se počinju pojavljivati metalni ioni, i postignuta je točka proboja. Kad se sloj zasiti, koncentracija metalnog iona u efluentu se izjednači s koncentracijom u influentu, i postignuta je točka zasićenja. Promjena koncentracije metalnih iona u efluentu izražava se preko krivulje proboja, tj. grafičke ovisnosti c/c<sub>o</sub> vs. t, V ili BV (engl. bed volume). BV je broj volumena gusto pakovanog sloja zeolita V<sub>S</sub>, izražen preko proteklog volumena otopine. Na Slici 1. dat je shematski prikaz spuštanja zone prijenosa tvari i opis tipične krivulje proboja.



Slika 1. Shematski prikaz spuštanja zone prijenosa tvari MTZ i opis tipične krivulje proboja.

Proces vezanja metalnih iona na nepomičnom sloju zeolita zbiva se u zoni prijenosa tvari visine  $h_z$ , u kojoj se koncentracija metalnog iona mijenja od  $c_B$  do  $c_E$ , pri čemu  $c_B$  predstavlja koncentraciju u točki proboja, a  $c_E$  koncentraciju u točki zasićenja. Integriranjem odgovarajućih površina iznad krivulje proboja može se izračunati kapacitet u točki proboja  $q_B$  i kapacitet u točki zasićenja  $q_E$ . Površina omeđena s dvije koordinatne osi, početnom koncentracijom  $c_0$  i vrijednosti

volumena u točki proboja  $V_B$  odgovara količini metalnih iona koji su se izmijenili do točke proboja i označava kapacitet u točki proboja  $q_B$ , te se može izraziti sljedećom formulom:

$$q_{\rm B} = \frac{\int_{\rm o}^{\rm v_{\rm B}} (c_{\rm o} - c) dV}{\rho \cdot H \cdot A} = \frac{c_{\rm o} \cdot V_{\rm B}}{m}$$
(1)

gdje je:

v

q<sub>B</sub> - kapacitet u točki proboja, mmol/g

 $c_o$  - koncentracija metalnih iona u influentu, mmol/l c - koncentracija metalnih iona u vremenu t, mmol/l V<sub>B</sub> - volumen efluenta do točke proboja, ml m - masa zeolita u koloni, g H - visina sloja zeolita u koloni, cm A - površina poprečnog presjeka sloja u koloni, cm<sup>2</sup>  $\rho$  - gustoća sloja, g/cm<sup>3</sup>.

Površina iznad krivulje proboja, omeđena s dvije koordinatne osi, vrijednošću početne koncentracije  $c_0$  i same krivulje proboja, predstavlja ukupnu količinu metalnih iona koja se vezala u sloju zeolita i odgovara kapacitetu u točki zasićenja  $q_E$ , te se može izraziti sljedećom formulom:

$$q_{\rm E} = \frac{\int_{\rm o}^{\rm v_{\rm E}} (c_{\rm o} - c) dV}{\rho \cdot H \cdot A} = \frac{n_{\rm E}}{m}$$
(2)

gdje je:

- q<sub>E</sub> kapacitet u točki zasićenja, mmol/g
- n<sub>E</sub> ukupna količina metalnih iona vezana na sloju zeolita do točke zasićenja, mmol
- V<sub>E</sub> volumen efluenta do točke zasićenja, ml.

Nakon što se sloj zeolita u koloni zasiti s metalnim ionima, potrebno ga je regenerirati. Visoka koncentracija otopine za regeneraciju preporuča se radi postizanja što bolje reverzibilnosti procesa [6-8].

#### 2.3. Izvedba postupka u koloni

Eksperimenti su provedeni u dvije staklene kolone unutarnjeg promjera 1.2 cm i visine 50 cm. Prva kolona je ispunjena s uzorkom prirodnog zeolita (PZ) visine sloja 11.5 cm, a druga s predobrađenim uzorkom zeolita (NaZ) različitih visina sloja od 11.5, 8 i 4 cm. Uzorak je pažljivo stavljen u kolonu kako među česticama ne bi ostalo zraka, čime se postiže bolja kompaktnost sloja.

Ispitivanje uklanjanja olova na zeolitu provedeno je iz otopina različitih početnih koncentracija pripravljenih otapanjem točno odvagane količine Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u redestiliranoj vodi bez namještanja početne pH vrijednosti. Točne koncentracije olova određene su

kompleksometrijski, korištenjem visokoselektivnog indikatora, metil timol plavo [14,15]. Eksperimenti su provedeni pri izotermnim uvjetima (T= $25 \pm 2^{\circ}$ C), uz mijenjanje početnih koncentracija (c<sub>o</sub> = 1.026 - 2.513 mmol/l) i protoka otopine kroz kolonu (Q = 1, 2, 3 ml/min). Otopina se dovodi na vrh kolone, propušta kroz sloj zeolita, a konstantnost protoka održava se pomoću vakuum pumpe. U odabranim se vremenskim intervalima u izlaznoj otopini (efluentu) određuje koncentracija olova. Postupak se prekida kad se koncentracija Pb u efluentu izjednači s početnom koncentracijom u influentu.

Nakon svakog radnog ciklusa proveden je ciklus regeneracije s otopinom natrijeva nitrata, koncentracije  $c_0(Na) = 176.5 \text{ mmol/l}$  ili 353.0 mmol/l.

SEM i EDX analize uzorka PZ nakon ciklusa regeneracije izvedene su na uređaju "Zeiss DSM 962". Analiza SEM snimaka kombinirana je s elektronskom difrakcijskom analizom na način da se kvalitativna elementarna EDX analiza provede po čitavoj površini slike. Kvalitativna identifikacija elemenata elektronskom difrakcijom izvršena je na osnovu  $K_{\alpha}$  energije zračenja elektrona karakteristične za svaki element.

#### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

Ukupno osam radnih ciklusa i ciklusa regeneracije je provedeno u koloni s uzorkom prirodnog zeolita, uz mijenjanje početne koncentracije i protoka otopine olova i koncentracije sredstva za regeneraciju. Također je provedeno osam radnih ciklusa i ciklusa regeneracije u koloni s uzorkom predobrađenog zeolita, uz mijenjanje protoka otopine olova i visine sloja zeolita. Za sve eksperimente nacrtane su krivulje proboja kao ovisnost  $c/c_0$  s vremenom, te su iz njih izračunate vrijednosti kapaciteta u točki proboja i točki zasićenja koji su zajedno s uvjetima provedbe radnih ciklusa i ciklusa regeneracije prikazani u Tablici 1.

Kapaciteti uklanjanja olova u točki zasićenja za oba uzorka zeolita uspoređeni su na slikama 2 i 3. Kapacitet uzorka PZ u prvom ciklusu (Slika 2) je znatno manji od kapaciteta u sljedećim ciklusima. To je posljedica neostvarene kompaktnosti sloja, nedovoljnog kvašenja koje otvara mogućnost stvaranja kanalića i pora u sloju zbog kojih dio otopine prolazi kroz sloj znatno većom brzinom, bez dovoljnog vremena kontakta zeolit-otopina olova.





U radnom ciklusu II sloj je postigao kompaktnost i zadovoljavajuće kvašenje, što je potvrđeno bliskim vrijednostima kapaciteta za cikluse II i III. Promjena početne koncentracije olova (ciklusi III, IV i V) kao i promjena koncentracije sredstva za regeneraciju (ciklusi VII i VIII) i protoka (ciklusi III, VI i VII) ne utječe značajno na vrijednosti količine vezanog olova po gramu zeolita.

0.11			Ciklus regeneracije							
Br.	c <sub>o</sub> (Pb) mmol/l	γ <sub>o</sub> (Pb) mg/l	Q ml/min	q <sub>B</sub> , mmol/g	q <sub>E</sub> , mmol/g	c <sub>o</sub> (Na), mmol/l	Q ml/min			
				uzorak PZ	L					
visina sloja zeolita H= 11.5 cm										
Ι	1.026	212.5	1.0	0.036	0.182	176.5	1.0			
II	1.026	212.5	1.0	0.517	0.597	176.5	1.0			
III	1.026	212.5	1.0	0.527	0.585	176.5	1.0			
IV	1.759	364.3	1.0	0.573	0.644	176.5	1.0			
V	2.513	520.5	1.0	0.529	0.574	176.5	1.0			
VI	1.026	212.5	2.0	0.523	0.555	176.5	1.0			
VII	1.026	212.5	3.0	0.444	0.527	176.5	1.0			
VIII	1.026	212.5	3.0	0.440	0.505	353.0	1.0			
uzorak NaZ										
visina sloja zeolita H= 11.5 cm										
Ι	1.026	212.5	1.0	0.706	0.768	176.5	1.0			
II	1.026	212.5	1.0	0.513	0.552	176.5	1.0			
III	1.026	212.5	1.0	0.533	0.555	176.5	1.0			
IV	1.026	212.5	1.0	0.526	0.587	176.5	1.0			
visina sloja zeolita H= 8 cm										
V	1.026	212.5	1.0	0.476	0.539	176.5	1.0			
visina sloja zeolita H= 4 cm										
VI	1.026	212.5	1.0	0.433	0.554	176.5	1.0			
VII	1.026	212.5	2.0	0.430	0.597	176.5	1.0			
VIII	1.026	212.5	3.0	0.419	0.594	176.5	1.0			

Tablica 1. Uvjeti provedbe radnih ciklusa i ciklusa regeneracije te izračunate vrijednosti kapaciteta u točki proboja i točki zasićenja za uzorke PZ i NaZ.

Kapacitet uzorka NaZ u radnom ciklusu I (Slika 3) je znatno veći od kapaciteta u sljedećim ciklusima, a što je posljedica predobrade uzorka. Naime, predbradom uzorka su se izmjenjivi ioni iz strukture zeolita pretežno zamijenili s Na<sup>+</sup>, a koji su se tijekom prvog radnog ciklusa zamijenili s Pb<sup>2+</sup>. U radnom ciklusu II kapacitet uzorka NaZ se smanjuje u odnosu na I ciklus. To se može objasniti nepotpunom regeneracijom zeolita, odnosno da se svi vezani Pb<sup>2+</sup> na zeolitu nisu ciklusom regeneracije zamijenili s Na<sup>+</sup>. Razlog tomu je vjerojatno veća selektivnost zeolita prema Pb<sup>2+</sup> u odnosu na Na<sup>+</sup>. Ovu pretpostavku potvrđuju i rezultati SEM i EDX analize uzorka prirodnog zeolita nakon provedene regeneracije gdje je elementarnom analizom po površini SEM snimke zeolitne čestice identificirana prisutnost olova.

Radni ciklusi III i IV su provedeni uz iste uvjete kao i radni ciklus II, a dobivene su iste vrijednosti kapaciteta u točki proboja i točki zasićenja. Smanjenje visine sloja uzorka NaZ sa 11.5 na 8 i 4 cm (ciklusi III, V i VI) kao ni promjena protoka (ciklusi VI, VII i VIII) ne utječe značajno na vrijednosti kapaciteta zeolita  $q_B$  i  $q_E$ .



Slika 3. Usporedba kapaciteta uklanjanja olova na uzorku NaZ za sve provedene radne cikluse.

To znači da su eksperimentalni uvjeti pravilno odabrani, tj. da se za raspon ispitivanih koncentracija otopine olova od 1.026 - 2.513 mmol/l, protoka od 1 - 3 ml/min, visine sloja od 4 - 11.5 cm, te uz odabrani omjer promjera kolone i veličine čestica zeolita, ostvaruje dovoljno vrijeme kontakta zeolit - otopina olova.

Kako tijekom osam radnih ciklusa i ciklusa regeneracije s oba uzorka zeolita nije uočena tendencija pada njihova kapaciteta znači da se isti zeolit još uvijek može koristiti.

Zbrajanjem kapaciteta u točki zasićenja  $q_E$  od drugog do osmog radnog ciklusa na prirodnom zeolitu je ukupno vezano 826 mg Pb/g, a na predobrađenom zeolitu 824 mg Pb/g. Upravo ovaj podatak ukazuje da kod izvedbe procesa u koloni nema potrebe za predobradom, tj. njegovim prevođenjem u homoionski oblik.

#### Literatura:

- [1] R. D. Noble, P. A. Terry, Principles of chemical separation with environmental application, Cambridge University Press, Cambridge (2004) 182-234.
- [2] F. A. Mumpton, Natural zeolites: where have we been, where are we going?, in: C. Colella, F. A. Mumpton (eds.), Natural zeolites for the third millennium, Napoli (2000) 19-32.
- [3] E. Passaglia, R. A. Sheppard, Crystal chemistry of zeolites, in: D. L. Bish, D. W. Ming (eds.), Natural zeolites: Occurrence, properties, application, Reviews in mineralogy and geochemistry, The Mineralogical Society of America, Washington DC (2001) 69-104.
- [4] J. Perić, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, Removal of zinc, copper and lead by natural zeolites-a comparison of adsorption isotherms, Water Res. 38 (2004) 1893-1899.
- [5] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, J Colloid Interface Sci. 280 (2004) 309-314.
- [6] N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, Column performance in lead removal from aqueous solution by fixed bed of natural zeolites-clinoptilolite, Sep. Purif. Technol. 49 (2006) 237-244.
- [7] M. Pansini, Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection, Mineral. Deposita 31 (1996) 563-575.
- [8] L. D. Benefield, J. F. Judkins, B. L. Weand, Process chemistry for water and wastewater treatment, Prentice-Hall Inc., New Jersey (1982) 307 399.
- [9] I. Bogut, Onečišćenje voda teškim metalima i njihovo štetno djelovanje na zdravlje riba i ljudi, Hrvatske vode 5 (1997) 223-229.
- [10] K. Filchak, Lead in and around the home: Identifying and Managing its sources, in: E. Andrews, R. Bosmans, R. Castelnuoro, C. Du Poldt, D. J. Eagan (eds.), Home-A-System: An environmental risk-assessment guide for the home, Natural Resource, Agrocultural Engineering Service (1997) 61-68.
- [11] I. Voinovitch, J. Debrad-Guedon, J. Louvrier, The Analysis of Silicates, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1966) 127-129.
- [12] Databases JCPDS, International Center for Diffraction Data, Philips Analytical (1993).
- [13] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, Collection of Simulated XRD Power Patterns for Zeolites, 4<sup>th</sup> revised ed., Elsevier, Structure Commission of the International Zeolite association, The Netherlands (2001) 182-185, 368.
- [14] Standard methods for examination of water and wastewater, 19<sup>th</sup> ed., A. D Eaton, L. S. Clesceri, A. E. Greenberg (eds.), American Public Health Association, Washington DC (1995) 4-115.
- [15] Complexometric Assay Methods with Triplex, E. Merck (ed.) Darmstadt (1982) 42-43.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# NOVI CEMENTNI KOMPOZITI

# **NEW CEMENT COMPOSITES**

Nevenka Vrbos, Nikolina Kuntarić, Zavod za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20, Zagreb, Hrvatska

#### Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Sažetak:** U pripravljenom brzovezujućem i brzootvrdnjavajućem cementnom materijalu na osnovi aluminatnog cementa (AC), određivano je vrijeme početka vezanja, a praćen je i razvoj temperature kao posljedica napredovanja egzotermnog procesa hidratacije.Vrijeme početka vezanja određeno Vicat testom u dobrom je slaganju s vremenom početka rasta novih kristalnih faza što je vidljivo i iz brzog porasta temperature materijala kao posljedica hidratacije aluminatnog cementa. Produkti hidratacije uz dodatak klorida zemnoalkalijskih kovina karakterizirani su metodama rendgenske difrakcijske analize (XRD) i infracrvene spektroskopije (ATR FTIR). Složen utjecaj klorida zemnoalkalijskih kovina na hidrataciju aluminatnog cementa tumačimo nastankom novih faza slojevitih dvostrukih hidroksida tipa AFm i /ili AFt.

Ključne riječi : aluminatni cement, hidratacija, kloridi zemnoalkalijskih kovina,

brzovezujući i brzootvrdnjavajući cementni materijali

**Abstract:** In the prepared rapid setting and hardening cement materials based on the calcium aluminate cement, the onset of the setting has been determined and the temperature changes had been recorded. The setting time determined by the standard Vicat needle test is in good agreement with the onset of new hydrate phases' growth which can be seen by rapid materials' temperature increase as the consequence of calcium aluminate hydration. The hydration products obtained with the addition of earth alkali metal salts have been characterized by methods of X-ray diffraction analysis (XRD) and infrared spectroscopy (ATR FTIR). The complex influence of earth alkali chlorides on the alumina cement hydration is interpreted by creation of new phases of layered double hydroxides of AFm and/or AFt type.

Keywords: calcium aluminate cement, hydration, earth alkali chlorides, rapid setting and hardening cement materials
#### Uvod

Istraživanja su obavljena sa svrhom razvoja brzovezujućih i brzootvrdnjavajućih cementnih kompozita točno određenog vremena vezanja i visoke čvrstoće, te znanstvenog doprinosa poznavanju mehanizma brzog vezanja aluminatnog cementa. Brzovezujući i brzootvrdnjavajući cementni kompoziti su materijali koji očvršćavaju gotovo trenutno, te u vrlo kratkom vremenu od nekoliko sati postignu tlačnu čvrstoću od više desetaka MPa. Uporabljuju se za brzi popravak oštećenih betonskih konstrukcija. Brzo vezanje cementnog materijala ostvaruje se dodatkom kemijski aktivnih tvari kojima se djeluje na brzinu hidratacije cementa. U prijašnjim ispitivanjima dokazali smo da male količine alkalijskih soli ubrzavaju vezanje aluminatnog cementa (AC). Uz brzo vezanje litijeve soli uzrokuju i rane početne čvrstoće dobivenog materijala<sup>1</sup>. Sadašnje ispitivanje je usmjereno na razjašnjenje utjecaja soli zemnoalkalijskih kovina na vrijeme vezanja, čvrstoće i sam proces hidratacije aluminatnog cementa, koji je još uvijek nedovoljno razjašnjen. Kao posljedica procesa hidratacije javlja se očvršćivanje cementne paste, morta ili betona, pa se hidratacija može indirektno promatrati preko vremena vezanja i razvoja čvrstoća tih materijala tijekom vremena, a jednako tako i praćenjem temperature materijala.

#### Eksperimentalni dio

U istraživanjima je uporabljen aluminatni cement komercijalnog naziva ISTRA 40, proizvođača ISTRA CEMENT iz Pule, Hrvatska, slijedećeg kemijskog sastava: SiO<sub>2</sub> 2-5%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 39-42%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14-17 %; CaO 37-40%; MgO < 1.2% i SO<sub>3</sub>< 0.4%. Glavne mineralne faze su: CA, C<sub>4</sub>AF, C-F-T, C<sub>2</sub>AS, C<sub>6</sub>fA<sub>4</sub>S i C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>. Za pripravu brzovezujućeg i brzootvrdnjavajućeg cementnog materijala uporabljene su vodene otopine slijedećih soli: MgCl<sub>2</sub>x6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>x6H<sub>2</sub>O i BaCl<sub>2</sub>x2H<sub>2</sub>O masenih udjela 0.1%, 0.5%, 1%, 2,5% i 5% mas. Vrijeme početka vezanja određeno je Vicatovim testom kojime se mjeri dubina prodiranja opterećene čelične igle u materijal. Čvrstoća na savijanje određuje se na uzorcima dimenzije 160x40x40 mm na Mihaelisovoj vagi (uzorak je izložen naprezanju savijanjem opterećenjem u tri točke), a čvrstoća na tlak određuje se standardnim tlačnim testom (hidraulična preša) na šest polovina prizmi dobivenih nakon određivanja čvrstoće na Toplina hidratacije uzoraka određena je izoperibolnim-kondukcijskim savijanje. diferencijalnim mikro-kalorimetrom laboratorijske izvedbe. Produkti hidratacije karakterizirani su metodama rendgenske difrakcijske analize (XRD, uređaj za difrakciju rendgenskih zraka na praškastom materijalu projzvođača PHILIPS. PW1830. sa bakrenom anodom,  $\lambda C_{uK\alpha} = 0.15418$  nm) i infracrvene spektroskopije (ATR FTIR, model VERTEX 70 proizviđača Bruker GmbH u području valnih brojeva od 4000-400 cm<sup>-1</sup>).

#### Rezultati i rasprava

U početnim mjerenjima određeno je vrijeme vezanja čistog aluminatnog cementa (vodocementnog faktora v/c = 0.24) kao i aluminatnog cementa uz dodatak klorida zemnoalkalijskih kovina različitih koncentracija (0.1 do 5%). Vremena vezanja mjerena su Vicatovim testom, a rezultati su prikazani u tablici 1.

sol	0.1% mas.	0.5% mas.	1% mas.	2% mas.	5% mas.
MgCl <sub>2</sub> ×6H <sub>2</sub> O	23910 s	12900 s	9780 s	3090 s	1830 s
CaCl <sub>2</sub>	23760 s	17760 s	4170 s	1050 s	M*
SrCl <sub>2</sub> ×6H <sub>2</sub> O	25260 s	18300 s	17220 s	4830 s	M*
BaCl <sub>2</sub> ×2H <sub>2</sub> O	19260 s	13140 s	12900 s	8160 s	1860 s
čisti AC			17910 s		

**Tablica 1**. Vrijeme vezanja čistog aluminatnog cementa, te aluminatnog cementa uz dodatak različitih masenih udjela zemnoalkalijskih klorida

\*M = tijekom miješanja

Na slici 1 grafički je prikazana ovisnost vremena vezanja o masenom udjelu pojedine soli.



Slika 1. Ovisnost vremena vezanja o masenom udjelu dodane soli

Rezultati mjerenja predočeni u tablici 1 ukazuju da kloridi zemnoalkalijskih kovina pri najnižim koncentracijama (0.1% mas.) djeluju kao usporivači vezanja AC, a pri koncentracijama većim od 0.5% mas. djeluju kao ubrzivači vezanja AC. Ovi rezultati pomažu u razjašnjenju literaturnih navoda koji kontradiktorno tumače djelovanje klorida zemnoalkalijskih kovina na vrijeme početka vezanja aluminatnog cementa. Dio istraživača smatra da oni djeluju kao ubrzivači, dok drugi smatraju da djeluju kao usporivači vezanja<sup>2</sup>. Obavljena su istraživanja čvrstoće na savijanje i čvrstoće na tlak čistog aluminatnog cementa i cementa uz dodatak 1% mas. klorida zemnoalkalijskih kovina. Rezultati su prikazani u tablicama 2 i 3.

vrijeme/dani	čvrstoća na savijanje / MPa				
	$AC + MgCl_2$	$AC + CaCl_2$	AC + SrCl <sub>2</sub>	$AC + BaCl_2$	čisti AC
	× 6 H <sub>2</sub> O		× 6 H <sub>2</sub> O	$\times 2 H_2O$	(ref.)
1	6.8	7.0	6.0	5.9	7.9
3	7.6	8.6	8.1	7.5	9.4
7	8.2	9.1	7.9	7.6	10.2
28	10.0	11.0	8.9	9.0	12.0

Tablica 2. Kloridi zemnoalkalijskih kovina: čvrstoća na savijanje (maseni udio soli 1%)

Tablica 3. Kloridi zemnoalkalijskih kovina: čvrstoća na tlak (maseni udio soli 1%)

vrijeme/dani	čvrstoća na tlak / MPa				
	$AC + MgCl_2$	$AC + CaCl_2$	AC + SrCl <sub>2</sub>	$AC + BaCl_2$	čisti AC
	× 6 H <sub>2</sub> O		× 6 H <sub>2</sub> O	× 2 H <sub>2</sub> O	(ref.)
1	52.5	55.0	50.0	50.0	60.0
3	61.0	65.0	58.3	58.3	71.0
7	72.3	76.0	65.9	65.9	82.0
28	78.0	80.0	73.0	73.0	89.0

Iz rezultata je vidljivo da tijekom vremena dolazi do povećanja čvrstoće na tlak i savijanje kako za ispitivani AC tako i za AC uz dodatak 1% mas. klorida zemnoalkalijskih kovina. Isto tako je vidljivo da kloridi zemnoalkalijskih kovina smanjuju čvrstoću materijala u usporedbi s čvrstoćom AC, što je općenito pravilo za sve ubzivače vezanja i javlja se i za druge vrste veziva. Razvoj čvrstoća ovisi o početno dodanoj količini soli. Iz niza mjerenja zaključeno je da se optimalno doziranje soli kao ubrzivača vezanja kreće oko 1-3% mas. Vrijedno je primijetiti da iako je vrijeme vezanja aluminatnog cementa uz dodatak klacijeva klorida najkraće, također dolazi i do najmanje degradacije mehaničkih svojstava pripravljenog materijala (u usporedbi sa ostalim solima i aluminatnim cementom bez dodatka soli). Rezultati pokazuju da kalcijev klorid uz dodatak veći od 0.5% mas. znatnije skraćuje vrijeme vezanja od klorida ostalih zemnoalkalijskih kovina. Pretpostavljamo da se kalcijev klorid veže s aluminatnom i feritnom fazom dajući kalcijeve kloroaluminatne hidrate odnosno kalcijeve kloroferitne hidrate koji pridonose brzom vezanju cementa.

Osim vremena vezanja određivan je i tijek temperature materijala tijekom vezanja. Reakcija između cementa i vode je egzotermna, te oslobođena toplina pridonosi povećanju temperature cementnog materijala. Slika 2 usporedno prikazuje temperaturne profile cementnih pasta različitih starosti.



Slika 2. Temperaturni profili cementnih pasta (v/c = 0.24) s cementom ISTRA 40 različitih starosti i ISTRA 50 (temperatura termostata = 20 °C)

Na ovaj način (slika 2) moguće je kvalitativno uspoređivati različite cemente mjerenjem temperature cementne paste pod istim uvjetima. Osim toga postignuta je dobra podudarnost vremena početka vezanja određenog standardnim Vicat-ovim testom i vremena naglog porasta temperature paste.

Radi razjašnjenja složenog utjecaja klorida zemnoalkalijskih kovina na vrijeme vezanja AC (usporenje pri najnižim ispitivanim koncentracijama, te kasnije ubrzanje procesa hidratacije pri višim koncentracijama) izabran je jednostavniji modelni sustav: CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O+MeCl<sub>2</sub>. Čisti monoklacij aluminat, glavna hidratno aktivna komponenta aluminatnog cementa, pripravljen je sintezom iz kalcita (CaCO<sub>3</sub>) i gibsita (Al(OH)<sub>3</sub>) pri 1440°C. Produkti hidratacije ekvimolarne količine CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i MeCl<sub>2</sub>, nakon 24 h reakcije, odvojeni su filtracijom, te su čuvani pri 100% relativne vlažnosti do trenutka analize rendgenskom difrakcijom (XRD) i infracrvenom spektroskopijom (ATR FTIR)<sup>3</sup>. Rezultati XRD analize pripravljenih taloga u modelnom sustavu CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-MeCl<sub>2</sub> prikazani su na slici 3.



Slika 3. Rezultat rendgenske difrakcijske analize produkata hidratacije monokalcij-aluminata (CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) uz dodatak ekvimolarne količine soli zemnoalkalijskih klorida

Rezultati infracrvene spektroskopije prikazani su na slici 4.



### Slika 4. Rezultat infracrvene spektroskopije (ATR FTIR) produkata hidratacije monokalcijaluminata uz dodatak klorida zemnoalkalijskih kovina

Na osnovi rezultata rendgenske difrakcijske analize i infracrvene spektrometrije<sup>4</sup>, ustanovljeno je da nastaje jedna, potpuno nova kristalinična faza slojevite strukture, a detaljna karakterizacija nije bila moguća zbog nepostojanja publiciranih podataka. Karakteristični elementi strukture su molekule vode (što slijedi na osnovi širokih apsorpcijskih maksimuma pri 3750-2500 cm<sup>-1</sup>), te hidroksid anioni (na osnovi apsorpcijskog maksimuma pri 3470 cm<sup>-1</sup>). Razjašnjenje strukture izlazi iz okvira ovih istraživanja.

# Zaključak

Istraživan je utjecaj klorida zemnoalkalijskih kovina na hidrataciju komercijalnog aluminatnog cementa. Kloridi zemnoalkalijskih kovina djeluju u najmanjim koncentracijama kao usporivači vezanja AC, a pri koncentracijama većim od 0.5 mas.% djeluju kao ubrzivači vezanja AC. Da bi se to objasnilo pripravljen je čisti monokalcij –aluminat, te je studiran jednostavniji modelni sustav CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MeCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Produkti hidratacije istraženi su metodama rendgenske difrakcijske analize (XRD) i infracrvene spektroskopije (ATR FTIR). Uočen je nastanak novih faza slojevitih dvostrukih hidroksida tipa AFm i/ili AFt koji utječu na hidrataciju aluminatnog cementa. Čvrstoća pripravljenog cementnog materijala uz dodatak klorida zemnoalkalijskih kovina manja je od čvrstoće referentnog cementnog materijala pripravljenog bez dodatka soli. Ustanovljeno je da dodatkom CaCl<sub>2</sub> dolazi do najmanje degradacije čvrstoće na tlak i savijanje, od svega cca. 10%. Uočena je dobra podudarnost vremena vezanja određenog standardnim Vicat-ovim testom i naglog porasta temperature cementnog materijala. Mjerenje razvoja temperaturne paste AC omogućuje praćenje razlika između komercijalnih cementnih materijala.

### Literatura

1. T. Matusinović, N. Vrbos and D. Čurlin: Lithium Salts in Rapid Setting High Alumina Cement Materials, *Ind Eng Chem Res* 33 (1994) 2795.

2. N.R. Nilforoushan and J.H. Sharp: The effect of additions of alkaline-earth metal chlorides on the setting behavior of a refractory calcium aluminate cement, *Cem Concr Res* 25 (1995) 523.

3. L. Raki, J.J. Beaudoin and L. Mitchell: Layered double hydroxide-like materials: nanocomposites for use in concrete, *Cem Concr Res* 34 (2004) 1717.

4. N. Ukrainczyk, T. Matusinović, S. Kurajica, B. Zimmermann and J. Šipušić, Thermal dehydration of  $C_2AH_8$ , in press.



 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# EFFICIENCY OF POZZOLANS IN PORTLAND CEMENT COMPOSITES

# UČINKOVITOST PUCOLANA U PORTLAND CEMENTNIM KOMPOZITIMA

Jelica Zelić, Damir Zelić, Ante Vodanović, Draga Krpan-Lisica Faculty of Chemical Technology, Teslina 10/5, HR-21000 Split, Croatia (jelica.zelic@ktf-split.hr)

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

**Abstract:** Pozzolanic materials have long been used as active additions in Portland cement concrete. Among these supplementary cementing materials (SCMs), the industrial wastes produced during various thermal treatments (silica fume, blast-furnace slag and fly ashes) are mainly used to improve the mechanical properties and durability of concrete. In present work, a practical approach to the effect of the SCMs (the silica fume (SF) and the Class F fly ash (FA) from the Croatian plants) on the compressive strength of Portland cement, type CEM IIA-S 42.5N, is presented using the concept of the SCM efficiency factor. The results showed that the calculated efficiency factor (or *k*-value) varied with pozzolan type, replacement level and age. Generally, the *k*-values decreased with higher replacement level of the SCMs, but increased with age. The *k*-values calculated herein are in good agreement with literature data. **Keywords:** Portland cement, silica fume, fly ash, efficiency factor, compressive strength

**Sažetak:** Pucolanski materijali već se dugi niz godina koriste kao aktivni dodaci cementu/betonu. Među ovim zamjenskim dodacima (SCMs), industrijski otpadni materijali kao što su: filtarska SiO<sub>2</sub> prašina ("silica fume"), troska visoke peći i leteći pepeo iz termoelektrane ložene ugljenom, najčešće se koriste za poboljšanje mehaničkih osobina i trajnosti betona. U ovom radu je primijenjen pojam čimbenika učinovitosti, ili k-vrijednosti, kao mjera učinkovitosti zamjenskih dodataka (otpadne filtarske SiO<sub>2</sub> prašine (SF) i letećeg pepela klase F (FA) iz domaćih izvora) na tlačne čvrstoće industrijskog portland cementa CEM IIA-S 42.5N (Dalmacijacement, K. Sućurac). Rezultati istraživanja pokazuju da se izračunate k-vrijednosti mijenjaju ovisno o vrsti pucolana, udjelu zamjenskog dodatka i vremenu hidratacije. Općenito, k-vrijednosti rastu produljenjem vremena hidratacije, a opadaju povećanjem zamjenskog dodataka. Dobiveni rezultati su u suglasju s literaturnim navodima.

Ključne riječi: portland cement, filtarska SiO<sub>2</sub> prašina, leteći pepeo, čimbenik učinkovitosti, tlačna čvrstoća

### **1. INTRODUCTION**

Industrial by-products, such as silica fume (SF) from the metallic silicon or ferrosilicon alloys production, and fly ash (FA) from the coal-fired thermal power plants, may be characterised as supplementary cementing materials, SCMs, as they exhibit cementitious and/or pozzlanic properties and are widely used as a partial replacement in cement or concrete. The contribution of the SCMs to any property of hardened concrete may be expressed in terms of an efficiency factor (or *k*-values), which is defined as the part of the SCM in a pozzolanic concrete that can be considered as equivalent to Portland cement, having the same properties as the concrete without SCM (obviously k=1 for Portland cement)<sup>1</sup>. The quantity of the SCM in the mixture can be multiplied by the *k*-value to estimate the equivalent cement content. Smith<sup>2</sup> was first proposed the efficiency concept for fly ash. This method, developed following the fundamental principle of Abram's strength-water-to-cement ratio rule<sup>3</sup>, calculates efficiency in terms of relative strength and cementitious or pozzalanic materials contents.

Previous studies <sup>4-6</sup> have showed that the efficiency factor (k-values) of the SCM in concrete varied with the replacement level, age, cement type and content, curing conditions and temperature. Usually, the 28-day k-values of 2 and 0.5 for silica fume and a low-CaO fly ash (Class F) respectively were proposed<sup>7</sup>.

The present paper deals with the efficiency of SCMs, such as artificial pozzolanas: silica fume and fly ash, on the compressive strength of Portland cement mortars at the different ages and at different percentage replacement levels. In this study, using cement mortar samples simulated the "model concrete". It is assumed that the results and conclusions obtained here for mortars will be transferable to concretes.

### 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The cement used was the commercial, blended Portland cement, type CEM IIA-S 42.5N (Dalmacijacement Co., K. Sućurac, Croatia). Silica fume (SF) was obtained from filters in production of ferrosilicon (ex the Dalmacija Carbide and Ferroalloys Works, Dugi Rat, Croatia), containing about 90 mass. % SiO<sub>2</sub>, spherical shape and amorphous structure, and having a BET surface area of 18  $m^2/g$ . Fly ash (FA) was sourced from the Plomin 2 Thermal Power Plants, Plomin, Croatia. It consists mainly of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (more than 70 mass%), and CaO (2.81 mass %), and met the requirements for Class F fly ash according to the ASTM C618 Specification. The compressive strength development test was performed on prismatic mortars (4x4x16 cm) in accordance to the Croatian Standard, HRN EN 196-1:2005. Mixtures with the amount of 0, 5, 11 and 15 % replacement by mass of cement with silica fume and fly ash were prepared. Mortar samples containing silica fume and fly ash were designated as: SF0, SF5, SF11 and SF15, and FA0, FA5, FA11 and FA15, respectively. No water-reducing agents were used. The water-to-cement ratio (W/C) varied from 0.50 - 0.67 by increasing the pozzolanic addition, but the mortar samples having been prepared to have the same flow table consistency. The testing age for the compressive strengths development of the SF-mortars and the FA- mortars was after 3, 7, 28 and 90 days.

### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

Compressive strength results are given in Figure 1. It is observed that when SCM replaces cement, the strength was reduced at first, but as time proceeds this gap is gradually

eliminated. Strength loss in the early ages that was proportional to the cement replacement level was probably due to the slow nature of the pozzolanic reaction. Problems are also associated with using fly ash that has a relatively low surface area and accompanying pozzolanic activity. By comparing the pozzolanic activity values of these two pozzolans, a higher pozzolanic activity of the silica fume was confirmed<sup>8,9</sup>. A significant increase in the FA mortar strengths is observed compared with the control, after 90 days of hydration. Both mortars containing 5 mass% of FA and SF showed the highest strengths independent of the curing time.



Figure 1. Compressive strength development for the fly ash-based mortars (FA) and the silica fume-based mortars (SF). The FA0 and the SF0 are the control mortars.

In order to estimate the *k*-values, the following procedure was followed. The compressive strength, fc (MPa) of a control Portland cement concrete/mortar can be estimated by following empirical equation<sup>3</sup>:

$$fc = K \left( \frac{1}{W/C} - a \right) \tag{1}$$

where W is the water content in the initial concrete/mortar mix (kg/m<sup>3</sup>), C is the cement content in the concrete/mortar (kg/m<sup>3</sup>), K is a parameter depending on the cement type (MPa) and "a" is a parameter depending mainly on the time and curing.

For the Portland cement, type CEM IIA-S 42.5N used in this work, *K* was calculated as 28.08 MPa<sup>10,11</sup> according to the Abram's strength-water-to-cement ratio rule. Using the mean measured values of the compressive strength of both the control SF0 and FA0 mortars, the parameter "*a*" was estimated as 1.173, 0.924, 0.488 and 0.345, and 0.976, 0.562, 0.233 and 0.187 for 3, 7, 28 and 90 days, respectively.

In the case of the SCM concrete/mortar, the following expression for compressive strength, fc, can be used which involves the concept of k-value<sup>6</sup>:

$$fc = K \left( \frac{1}{W/(C+kP)} - a \right)$$
<sup>(2)</sup>

where *P* is the SCM content in the concrete/mortar ( $kg/m^3$ ).

Using Eq.(2), the measured values of the compressive strength of the SCM mortar, and the W, C and P contents, which are presented in detail in the previous works<sup>10,11</sup>, the *k*-values for the SCM of the present work were calculated.

Figure 2 presents the changes of k-values in independence of both the SCM percentage replacement and age. Results obtained show that the k-values varied with pozzolan type, replacement level and age. Generally, the k-values increased with age but decreased with higher pozzolanic content. At 28 days, the k-values ranged from 5.37 to 2.91 for SF and 0.812 to 0.700 for FA-based mortars, while at 90 days, the k-values varied from 5.91 to 3.13 for the SF and from 0.881 to 0.7078 FA-based mortars for the SCM percentage replacement varying from 5-15 mass%. The much higher k-values for SF, in comparison with FA, is attributed to its high amorphous silica content, as well as its high surface area and its higher pozzolanic activity.



Figure 2. Variation of the *k*-values with silica fume (SF) and fly ash (FA) replacement and ages.

Based on the obtained results, it was concluded that a single *k*-value for a pozzolan does not exist even for specific cement-pozzolan content although the calculated *k*-factors were found to be similar with values obtained by previous research<sup>3-7</sup>.

To estimate the total equivalent cement content, Ceq (g/dm<sup>3</sup>), the quantity of the SCM (P, g/dm<sup>3</sup>) in the mixture can be multiplied by the *k*-value, and can be added to the cement content<sup>6</sup>:

$$Ceq = C + kP \tag{3}$$

The variations of kP-values with the SCM content (P) are present in Figure 3. The following expression is found:

$$kP = A(P) + const. \tag{4}$$

The *A*-values in Eq. (4) are ranged from 1.62-1.64 and from 0.65-0.66 for the 28-day and 90day old mortars containing up to 15 mass% of silica fume and fly ash, respectively. For k=1(Fig. 3), the pozzolan has the same cementing efficiency as Portland cement does and the one part of the pozzolana replaces one part of cement without changes in strength.



Figure 3. The variations of the *kP*-values with the SCM content (*P*).

The *k*-values calculated herein are in good agreement with literature data. In practice<sup>12</sup>, the concept of an efficiency factor for the SCMs may be applied in order to predict the performance of concrete incorporating SCMs, such as: silica fume and fly ash.

#### 4. CONCLUSION

The concept of an efficiency factor (or *k*-values) is applied as a measure of the relative performance of the artificial pozzolans (or SCMs: silica fume and Class F fly ash) compared with Portland cement in terms of compressive strength contribution.

It was found that *k*-values of the SCMs used are varied with pozzolan type, percentage of replacement and age. At 28 days, the *k*-values ranged from 5.37 to 2.91 for SF and 0.81 to 0.70 for FA-based mortars, while at 90 days, the *k*-values varied from 5.91 to 3.13 for the SF and from 0.88 to 0.71 for the FA-based mortars for replacement level between 5 and 15 mass

%, respectively. Generally, the *k*-values decreased with higher replacement level of the SCMs, but increased with age.

The efficiency factor (or *k*-values) for the 28-day compressive strength is about 1.62 and 0.64 for replacement level of up to 15 mass% of SF and FA used, respectively. The much higher *k*-values for SF, in comparison with FA, is attributed to its high amorphous silica content, as well as its high surface area and its higher pozzolanic activity.

The *k*-values calculated herein are in good agreements with literature data, and can be used to transform a certain amount of pozzolana to an equivalent amount of cement in terms of strength contribution. Knowing these k-values, the mix design for the preparation of the concrete mixture can be easier and more accurate.

### **5. REFERENCES**

<sup>1</sup>E. J. Sellevold, T. Nilsen, in: V. M. Malhotra (Ed.), *Supplementary Cementing Materials for Concrete*, Canadian Government Publishing centre, Ottawa, Canada, 1987, pp.167-243.

<sup>2</sup>I. A. Smith, in: Proceedings of the Institution of Civil Engineers, Vol. **36**, ICE, London, 1967, pp.769-790.

<sup>3</sup>A. M. Neville, in: *Properties of Concrete*, Fourth ed., Addison Wesley Longman, Essex, UK, 1996.

<sup>4</sup>K. G. Babu, P.V. Surya Prakash, *Cem. Concr. Res.*, **25** (1995) 1273-1283.

<sup>5</sup>K. G. Babu, G. S. N. Rao, Cem. Concr. Res., 26 (1996) 465-474.

<sup>6</sup>V. G. Papadakis, S. Tsimas, *Cem. Concr. Res.*, **32** (2002) 1525-1532.

<sup>7</sup>H. S. Wong, H. Abdul Razak, *Cem. Concr. Res.*, **35** (2005) 696-702.

<sup>8</sup>D. Jovanović, *Diploma Thesis*, Faculty of Chemical Technology, Split, 2002.(in Croatian).

<sup>9</sup>D. Mujan, *Diploma Thesis*, Faculty of Chemical Technology, Split, 2002.(in Croatian).

<sup>10</sup>D. Zelić, *Diploma Thesis*, Faculty of Chemical Technology, Split, 2005. (in Croatian).

<sup>11</sup>A. Vodanović, *Diploma Thesis*, Faculty of Chemical Technology, Split, 2005.(in Croatian).

<sup>12</sup>European Standard Specification EN 206:2000: Concrete-specification, performance, production and conformity.

 Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju
 Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB'07, Vela Luka, 21-23.06.2007.

# UTJECAJ OTIRANJA NA KVALITETU TISKA AMBALAŽE THE INFLUENCE OF RUBBING ON THE PRINTING QUALITY OF PACKAGING

#### Igor Zjakić, Sonja Jamnicki, Irena Bertić

GRAFIČKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU, Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia

Stručni članak / Professional paper

**Sažetak:** U zadnjih nekoliko godina, fleksografski tisak postaje sve zastupljenija, a time i konkurentnija tehnika tiska u proizvodnji ambalaže. Ova tehnika visokog tiska sa savitljivom (fleksibilnom) tiskovnom formom daje dobre rezultate u tisku na kartonskoj, polimernoj i metalnoj ambalaži te danas sve više konkurira bakrotisku čak i u tisku zahtjevnijih radova.

Fleksografski tisak koristi tekuće boje male viskoznosti koje se s obzirom na kratak put prijenosa boje od bojanika do tiskovne podloge moraju brzo osušiti. Te kompleksne disperzije obično sadrže 25-35% krute tvari koju čine pigmenti dispergirani u polimernoj smoli. Otapala koja otapaju smolu u ovakvim sustavima temelje se na vodi ili su organskog porijekla. Otapalo inicira brzo sušenje otisnutog sloja boje uslijed kojeg polimerna smola formira film na otisku i veže pigment za tiskovnu podlogu.

Svaki kvalitetan tisak, a posebno onaj koji se odnosi na ambalažu, podrazumijeva otiske koji trebaju imati zadovoljavajuću otpornost na otiranje, savijanje i sljepljivanje. Takvi otisci trebaju dobro prijanjati uz tiskovnu podlogu i biti fleksibilni, svjetlostalni, kemijski stabilni, otporni na toplinu, duboko smrzavanje, lakiranje, laminiranje itd.

Otiranje je, dakle, jedan od faktora koji može bitno utjecati na kvalitetu i izgled finalnog proizvoda (otiska). Do otiranja može doći još za vrijeme samog tiska, na primjer mehaničkim djelovanjem prilikom prijenosa otiska između tiskovnih agregata ili prilikom savijanja na stroju za savijanje.

U tom smislu su u ovom radu istraživane promjene fleksografskih otisaka nakon izlaganja otiranju kako bi se u što većoj mjeri definirala kvaliteta tiska.

Ključne riječi: otiranje otisaka, fleksografski tisak, fleksografska boja, ambalaža

**Abstract:** In the last few years, flexographic printing has become more and more represented and more competitive printing technique in packaging production. This relief printing technique with its flexible printing form gives good results in printing on board packaging, polymer packaging and metal packaging. It even competes with photogravure in printing more demanding products.

Flexographic printing uses liquid inks of low viscosity, which must dry quickly in regard to the short way of ink transfer from the container to the printing substrate. These complex dispersions usually contain 25-35% of solids consisting of pigments dispersed in polymer resin. Solvents which dissolute the resin in such systems are water based or of organic origin. Solvent initiates quick drying of the printed ink layer because of which the polymer resin forms a film on the impression and binds the pigment on the printing substrate.

Each qualitative printing technique, especially the one referring to the packaging, implies the prints which must have satisfactory resistance to rubbing, bending and sticking together. Such prints should good adhere to the printing substrate and they have to be flexible, light permanent, chemical stabile, resistant to heat, deep freezing, coating, laminating etc.

Rubbing is also one of the factors which can essentially influence the quality and outlook of the final product (print). Rubbing can appear during printing itself, caused by mechanical activity during the print transfer among the printing units or during the folding on the folder. In this sense, the changes of the flexographic prints after exposing to rubbing have been researched in this work, in order to define the print quality to the maximum degree.

Key words: print rubbing, flexographic printing, flexographic ink, packaging

# 1. UVOD

Fleksografski tisak se prvenstveno razvila kao metoda tiska na valovitu ljepenku, odnosno primjenjivala se na tiskovnim podlogama s hrapavom površinom. Kontakt između tiskovne forme i valovite ljepenke nužno zahtjeva visoku fleksibilnost što omogućuje savitljiva, elastična tiskovna forma izrađena od fotopolimera ili gume. [1]

Danas se fleksografski tisak može primijeniti na vrlo širokom rasponu materijala (polimerne folije, valovita ljepenka, papir, karton, metalne površine itd.) te je primjena ove tehnike pri samom vrhu u tisku fleksibilne ambalaže. Razvojem nove vrste fotopolimernih tiskovnih formi, izrađenih digitalnom CtP tehnologijom, kvaliteta otiska se značajno povećala, a time su se omogućile i reprodukcije više kvalitete.

Smatra se da je otprilike 40% sveukupne svjetske ambalaže otisnuto fleksografskim tiskom uz godišnji prirast od cca. 5%. Taj podatak nije isti za sva područja, on varira od zemlje do zemlje, pa je tako u SAD-u 70% savitljive ambalaže otisnuto fleksografskim tiskom dok se u Japanu, gdje još uvijek kao metoda dominira bakrotisak, samo 2-3% ambalaže otisne u toj tehnici.



Slika 1. Zastupljenost fleksografskog tiska po pojedinim proizvodima u svijetu (%)

Današnji trend izrazitog potrošačkog ponašanja uzrokom je umnožavanja velikih trgovačkih centara u koje se svakodnevno transportira velika količina robe pa se, s tim u vezi, postavljaju sve veći zahtjevi za kvalitetnijom transportnom ambalažom. Otisci na ambalaži zahtijevaju kvalitetu u smislu reprodukcije te moraju biti otporni na mehanička oštećenja.

Valovita ljepenka vrlo je čest materijal za izradu transportne ambalaže odnosno transportnih kutija većih dimenzija. Takva se ljepenka sastoji od naizmjenično slijepljenih ravnih i valovitih slojeva papira. Slojevi se međusobno sljepljuju samo na mjestima dodira. Sirovina za ravne slojeve valovite ljepenke su mekana drvna vlakanaca crnogorice proizvedena sulfatnim ili kraft postupkom i odlikuju se velikom čvrstoćom, dok su sirovine za valoviti sloj najčešće poluceluloza i stari papir što zadovoljava svjetske ekološke kriterije.

Oko 80% valovitih ljepenki tiska se "direktno", odnosno nakon što je ljepenka formirana. Međutim takvi su otisci niže kvalitete nego kad se gornji bijeli sloj najprije otisne, a onda zalijepi za ostale slojeve. Isto tako u 60% slučajeva "direktnog tiska" koristi se samo jedna boja, u 30 % "direktnog tiska" rabe se dvije boje, a samo u 10 % slučajeva koriste se tri ili četiri boje. [2]



Slika 2. Troslojna, peteroslojna i sedmeroslojna valovita ljepenka

Fleksografske boje su rijetke, tekuće (fluidne) boje male viskoznosti (0.05-0.5 Pa·s), koje se zbog kratkog puta prijenosa boje od bojanika do tiskovne podloge moraju brzo osušiti. Uobičajena debljina sloja fleksografske boje na tiskovnoj podlozi iznosi oko 1 µm. [1]

Osnovna formulacija fleksografske boje obuhvaća pigmente i/ili bojila (kolorante), veziva (smole), dodatke i otapalo. Pravilnom kombinacijom ovih sastavnica mogu se dobiti boje prihvatljive na gotovo svaku tiskovnu podlogu. Upravo zbog niza različitih vrsta tiskovnih podloga, u fleksografskom tisku nije moguće proizvesti jedinstven tip boje koja bi se prihvatila za svaku podlogu. Kada se govori o podjeli fleksografskih boja iste dijelimo na boje na osnovi otapala, boje na osnovi vode te UV i EB fleksografske boje (koje suše pomoću UV zraka odnosno snopom elektrona). Boje na osnovi vodenog otapala, UV boje i EB boje poboljšavaju ekološku prihvatljivost ove tehnike tiska naspram relativno ekološki problematičnih boja na bazi alkoholnih otapala. [2]

Ispitivanja u ovome radu rađena su s bojama temeljenima na vodi koje imaju vrlo široku primjenu. Boje temeljene na vodenom otapalu rabe se isključivo za tisak na papirnatim tiskovnim podlogama (valovita ljepenka, kartoni, papirnate vrećice), a svojstvo im je da se gotovo trenutačno osuše na izrazito upojnoj podlozi.

Te boje su jače pigmentirane (30% i više) od boja temeljenih na otapalima pa se mogu tiskati otisci zadovoljavajuće gustoće obojenja s manjim količinama boje, a time se smanjuje i količina vode koja se, sušenjem, mora eliminirati. [3]

Formulacija boja na osnovi vode temeljno se razlikuje od boja na osnovi otapala. Sastav tipične fleksografske "vodene" boje uključuje: akrilnu smolu, akrilnu emulziju, vodu, otapalo (u maloj koncentraciji), tvar za neutralizaciju, pigment i dodatke.

Glavni mehanizam sušenja vodene fleksografske boje na upojnoj tiskovnoj podlozi jest penetracija, odnosno prodiranje veziva u tiskovnu podlogu, pri čemu veći dio veziva prodire u papir, a manji dio ostaje na površini i veže pigment za tiskovnu podlogu. Kako je mehanizam sušenja uglavnom fizikalni proces, dobiveni otisci su male otpornosti i lako se otiru jer je otisak zaštićen samo strukturom vlakanaca podloge. [4,5]

Budući da su otisci dobiveni uporabom boja na osnovi vode osjetljiviji na površinsku obradu, moguće je da će doći do pojave abrazivnog trošenja odnosno otiranja za vrijeme samog tiska; primjerice mehaničkim djelovanjem prilikom prijenosa otiska između tiskovnih agregata. Otiranje se može pojaviti i tijekom transporta ambalaže od tiskare do krajnjeg korisnika i prilikom manipulacije ambalažom.

U ovom radu ispitane su promjene u kvaliteti i izgledu fleksografskih otisaka nakon izlaganja otiranju.

# 2. EKSPERIMENTALNI DIO

U sklopu ovog rada ispitana je otpornost prema otiranju fleksografskih boja otisnutih na valovitoj ljepenci. Za eksperiment su korišteni otisci punog tona 5 miješanih boja (žute, svijetlo plave, svijetlo zelene, crvene i crne) otisnutih pod istim uvjetima na BOBST SPO-Flexo stroju. Prije samog izlaganja otiranju određena su osnovna svojstva tiskovne podloge: debljina, gramatura, hrapavost te upojnost uobičajenim standardnim metodama. Karakteristike tiskovne podloge predočene su u sljedećoj tablici:

Tablica 1. Osnovna svojstva tiskovne podlog
---------------------------------------------

debljina	gramatura	upojnost/Cobb 120	hrapavost/Bendtsen
2,7 mm	$400 \text{ g m}^{-2}$	$35 \text{ g m}^{-2}$	$601 \text{ ml min}^{-1}$

Test za određivanje otpornosti prema otiranju izvodi se na uređaju Pira Wallace (slika 3.), a to je tribometar koncipiran na način da dva diska različitih promjera, koji su položeni ekscentrično jedan prema drugome, rotiraju istom kutnom brzinom, pri čemu su u kontaktu cijelom dodirnom površinom. Na donji, veći disk, pričvršćuje se bijeli nepremazani papir kojim će se izvršiti otiranje. Pod gornji, manji disk polaže se ispitivani otisak. Tijekom rada uređaja otisci se jednakomjerno trljaju po cijeloj dodirnoj površini pod pritiskom mase utega od 0,5; 1,0; 2,0 LBPSI što odgovara tlakovima od 107,15 Pa; 214,3 Pa; 428,6 Pa uz točno definirani broj otiranja (40 okretaja).



Slika 3. Pira Wallace uređaj za ispitivanje otpornosti prema otiranju

## 3. REZULTATI

Nakon otiranja dobiveni su rezultati istraživanja na osnovu objektivnih i subjektivnih mjerenja. Objektivni rezultati dobiveni su uz izračun razlike boja  $\Delta E$ , dok je vizualna procjena kvalitete tiska obavljena usporedbom prijenosa fleksografske boje s ispitivanog uzorka na neotisnutu valovitu ljepenku.

Rezultati objektivnih mjerenja prikazani su slikama 4-9 dok je rezultat subjektivne procjene otiranja prikazan slikom 10. Razlika boja  $\Delta E$  izračunata je uz pomoć spektrofotometra X-rite Swatch Book, s pripadajućim software-om ColorShop 2.6.

Kako bi se mogla izračunati razlika boja  $\Delta E$ , kolorimetrijske vrijednosti boja izmjerene prije i nakon otiranja izračunate su i prikazane CIE L\*C\*h\* sustavom boja koji je namijenjen prikazivanju karakteristika boje kao što su svjetlina (L\*), kromatičnost boje (C\*) te ton boje (h<sup>0</sup>) koji je definiran preko kuta u rasponu od 0<sup>°</sup> do 360<sup>°</sup>, s tim da kut od 0<sup>°</sup> označava crvenu boju, 90<sup>°</sup> žutu boju, 180<sup>°</sup> zelenu boju i kut od 270<sup>°</sup> ljubičasto-plavu boju.

Rezultati istraživanja razlike kolorimetrijskih vrijednosti boja prikazani su slikama 4-8 i to kao CIE a\*b\* dijagram (s lijeve strane) te kao CIE L\* dijagram (s desne strane).



Slika 4. Kolorimetrijske vrijednosti žutog uzorka prikazani u CIE L\*a\*b\* dijagramu



Slika 5. Kolorimetrijske vrijednosti svijetlo plavog uzorka prikazani u CIE L\*a\*b\* dijagramu



Slika 6. Kolorimetrijske vrijednosti svijetlo zelenog uzorka prikazani u CIE L\*a\*b\* dijagramu



Slika 7. Kolorimetrijske vrijednosti crvenog uzorka prikazani u CIE L\*a\*b\* dijagramu



Slika 8. Kolorimetrijske vrijednosti crnog uzorka prikazani u CIE L\*a\*b\* dijagramu

S obzirom da razlika boja  $\Delta E$  ovisi o tonu, svjetlini i zasićenosti istu je moguće izračunati između uzoraka prije i poslije otiranja kao:  $\Delta E = (\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2})^{1/2}$ 

Nakon otiranja dobivene su vrijednosti  $\Delta E$  koje su prikazane na sljedećoj slici:



Slika 9. Rezultati mjerenja razlike boja ( $\Delta E$ ) s gradacijom tlaka otiranja

Kod vizualne procjene otiranja uspoređivao se prijenos fleksografske boje s ispitivanog uzorka na neotisnutu valovitu ljepenku. Uzorku/otisku najveće otpornosti na otiranje dodijeljena je ocjena 0, a uzorku/otisku najmanje otpornosti na otiranje ocjena 5.

Rezultati vizualnog ocjenjivanja prijenosa boje s uzorka na neotisnutu valovitu ljepenku prikazani su sljedećom slikom:



Slika 10. Rezultati vizualne procjene otiranja

Vrednovanje uzoraka bodovima: 5 - vrlo jako otiranje, 4 - jako otiranje, 3 - srednje otiranje, 2 - slabo otiranje, 1 - neznatno otiranje, 0 - nema otiranja [6]

# 4. DISKUSIJA

Pri mjerenju otpornosti otisaka na otiranje javljaju se veća, ili manja oštećenja otiska. Mehaničkim trošenjem otiska slabe adhezijske sile između boje i tiskovne podloge. Ako su sile koje se javljaju pri adhezijskom trošenju jače od kohezijskih sila - doći će do trošenja odnosno do prijelaza materijala (boje, čestica pigmenata) s jedne tarne plohe na drugu pri relativnom gibanju. Ovdje veliku ulogu imaju adhezivna svojstva tiskovne podloge i boje, ali i svojstva same podloge.

Promatrajući CIE L\*C\*h\* vrijednosti otisaka uz različite uvjete otiranja može se vidjeti da se s povećanjem tlaka otiranja mijenjaju kolorimetrijske vrijednosti otisaka.

Ako se promatra žuti uzorak (slika 4.) primjećuje se korelacija između povećanja svjetline i povećanja tlaka otiranja. Isto tako promijenjene su vrijednosti kromatičnosti i tona boje, tako da je kromatičnost s povećanjem tlaka otiranja postala veća dok je ton neznatno promijenjen.

Promatrajući svijetlo plavi otisak (slika 5.) dobivaju se drugačiji rezultati nego kod žutog otiska. Naime, povećanjem tlaka otiranja dolazi također do promjene svjetline ali u obrnutom smjeru što znači da otisak postaje tamniji. Kod promjene tona i zasićenosti primjećuje se

podjednak pomak obje vrijednosti i to tako da povećanjem tlaka otiranja zasićenost raste, a svijetlo plava boja promjenom tona postaje zelenija.

Kod svijetlo zelenog uzorka (slika 6.) također dolazi do korelacije između povećanja svjetline i povećanja tlaka otiranja. Pri promjeni tona i kromatičnosti svijetlo zelena boja porastom tlaka otiranja postaje zasićenija, a svijetlo zeleni ton postaje žućkasti.

Porastom tlaka otiranja kod crvenog uzorka (slika 7.) svjetlina se povećava pri čemu je pomak svjetline poprilično veći u odnosu na druge boje. Promjenom tlaka otiranja ton dobiva žutu nijansu odnosno postaje žućkasti dok se zasićenost s povećanjem tlaka otiranja neznatno mijenja.

Promatranjem crnog uzorka (slika 8.) primjećuju se očekivani rezultati, odnosno s povećanjem tlaka otiranja proporcionalno raste i pomak svjetline. Promjenom tlaka otiranja vidljiva je promjena tona boje prema crvenom tonu, a promjene u kromatičnosti su vrlo male.

Analizom ukupne razlike boja  $\Delta E$  najveće razlike boja u otiranju primijećene su kod najvećih tlakova za sve ispitivane uzorke. Kod nekih uzoraka primijećene su zanemarive razlike boja kod tlakova 0.5 LB i 1 LB (svijetlo plavi uzorak, svijetlo zeleni uzorak), dok su kod nekih uzoraka razlike izrazito velike (crvena boja). Kod tlaka otiranja od 2 LB na svim uzorcima primijećene su veće razlike boja osim kod svjetlo plave gdje je razlika boja između tlaka 1 LB i 2 LB vrlo velika.

Analizom subjektivne procjene najveći pad kvalitete tiska primjećuje se kod crvene boje, dok je najmanja razlika u kvaliteti primijećena kod svijetlo plave boje. Kod svih ostalih uzoraka promjena kvalitete tiska vrlo je slična.

# 5. ZAKLJUČAK

Rezultatima istraživanja ustanovljeno je da se s povećanjem otiranja mijenjaju kolorimetrijske vrijednosti boja na otisku. Kolorimetrijske promjene vrijednosti koje se događaju uslijed otiranja imaju neželjen utjecaj na finalni proizvod tako da ambalaža mijenja boju i samim time smanjuje se tražena kvaliteta proizvoda.

Kolorimetrijska metoda ispitivanja uzoraka nije u potpunosti potvrdila rezultate vizualne procjene efekata otiranja. To se odnosi na uzorke otisnute žutom i crnom bojom koji se prema vizualnoj procjeni jako otiru dok je kolorimetrijskom metodom utvrđena mala promjena u boji.

Može se pretpostaviti da je do ovih rezultata došlo uporabom različite vrste i količine punila te uporabom različitih količina aditiva za povećanje otpornosti prema otiranju (voskovi) u formulaciji samih boja. Ako su čestice punila grublje one će djelovati abrazivnije u odnosu na finije čestice te će se jače otirati s površine otiska.

Isto tako vizualnom metodom procjene otiranja primijećeno je najveće otiranje kod crvenog uzorka. Ovakav rezultat može se pripisati tromosti oka koje je najizraženije u velikim valnim dužinama.

Postoje različite metode povećanja otpornosti otisaka prema otiranju. Primjenjuje se lakiranje, laminiranje ili plastificiranje otisaka kako bi se oni zaštitili od eventualnih mehaničkih oštećenja. S jednakom namjerom mogu se u boju dodavati odgovarajuće količine aditiva (voskovi) koje će se zadržavati na površini otiska i na taj način ga zaštititi. [7]

Ispitivanje otpornosti prema otiranju i analiziranje promjene boje može poslužiti kao metoda za određivanje optimalne formulacije fleksografske boje te kao novi način promatranja promjena otiska nakon izlaganja otiranju.

## LITERATURA:

1. Helmut Kipphan: Handbook of Print Media : Technologies and Production Methods, Berlin : Springer ; 2001.

2. Anthony White, High Quality Flexography : a literature review , 2nd. ed., Leatherhead : Pira International ; 1998.

3. V. Kropar-Vančina, S. Bjelovučić-Kopilović, V. Domović: Fleksografske boje za tisak ambalaže, zbornik radova Međunarodni simpoziji "Tisak na ambalaži", Zagreb 2001, str.83

4. C. H. Williams: The Printer s Ink Handbook, Maclean Hunter Ltd, Hertfordshire, 1992.

5. N. R. Eldred: What the Printer Should Know about Ink, GATF; Pittsburgh 2001.

6. B. Lozo, Z. Bolanča: Tribološka ispitivanja otisaka s modelnim bojama, Zbornik radova 7. savjetovanja o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju MATRIB '02, Vela Luka 2002, str.107

7. Ronald E. Todd: Printing inks : Formulation Principles, Manufacture and Quality Control Testing Procedures; Surrey : Pira International ; 1994.