ZBORNIK RADOVA CONFERENCE PROCEEDINGS

MATRIB 2010

Vela Luka

Otok / island Korčula, Hrvatska / Croatia

23-25. lipnja / June 2010.

ORGANIZATORI / ORGANIZED BY:

HRVATSKO DRUŠTVO ZA MATERIJALE I TRIBOLOGIJU, Croatia

INSTITUTE OF MATERIALS AND MACHINE MECHANICS (SLOVAK ACADEMY OF SCIENCES), Slovakia

DUBLIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Ireland

SUORGANIZATORI / CO-ORGANIZERS:

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE SVEUČILIŠTA U ZAGREB GRAFIČKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREB

SPONZORI / SPONSORS:

MINISTARSTVO ZNANOSTI OBRAZOVANJA I ŠPORTA HIVIA d.o.o. IDEF d.o.o. za industrijsku defektoskopiju – ZAGREB ROBERT BOSCH d.o.o. – ZAGREB PLINOSERVIS Kuzman IZDAVAČ / PUBLISHER:Hrvatsko društvo za materijale i tribologijuCroatian Society for Materials and Tribologyc/o FSB, Ivana Lučića 5, 10000 Zagrebtel.: +385 1 61 68 400; fax: +385 1 61 57 126e-mail: hdmt@fsb.hr, http://www.fsb.hr/hdmt

UREDNICI / EDITORS:

Zdravko Schauperl, Mateja Šnajdar

CIP zapis dostupan u računalnom katalogu Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu pod brojem 741208.

ISBN 978-953-7040-18-5

NAKLADA / ISSUE:

120

ORGANIZACIJSKI ODBOR / ORGANIZING COMMITTEE:

Krešimir Grilec (Zagreb) – predsjednik / president Dario Karlovčan (Zagreb) Darko Andreis (Vela Luka) Denis Andreis (Vela Luka) Zoran Hlede (Zagreb) Vinko Ivušić (Zagreb) Suzana Jakovljević (Zagreb) Josip Lovričević (Vela Luka) Igor Majnarić (Zagreb) Željko Maričić (Vela Luka) Gojko Marić (Zagreb) Gorki Miletić (Vela Luka) Želimir Oršanić (Zagreb) Dinko Prižmić (Vela Luka) Denis Prusac (Zadar) Zdravko Schauperl (Zagreb) Mateja Šnajdar (Zagreb) Danko Žuvela (Vela Luka) Krešo Žuvela (Vela Luka)

PROGRAMSKI i RECENZENTSKI ODBOR / PROGRAMME and REVIEW COMMITTEE:

Vinko Ivušić (Zagreb) – predsjednik / president Vesna Alar (Zagreb) Branko Bauer (Zagreb) Danko Ćorić (Zagreb) Maurice Grech (Msida, Malta) Krešimir Grilec (Zagreb) Hrvoje Ivanković (Zagreb) Marica Ivanković (Zagreb) Jaroslav Jerz (Bratislava, Slovak Republic) David Kennedy (Dublin, Ireland) Frankica Kapor (Zagreb) Jelena Macan (Zagreb) Igor Majnarić (Zagreb) Gojko Marić (Zagreb) Jan Meneve (Mol, Belgium) Diana Milčić (Zagreb) Ljiljana Pedišić (Zagreb) Zdravko Schauperl (Zagreb) František Simančik (Bratislava, Slovak Republic) Juraj Šipušić (Zagreb) Dražen Živković (Split)

SADRŽAJ

Ž. Alar. I. Kamerla. M. Videc:	
UNCERTAINTY EVALUATION OF THE REFERENCE HARDNESS STANDARD 5030 TKV AND	
INTERCOMPARISON MEASUREMENTS	1
M. Balog, M. Cavoisky, F. Simancik, K. Izdinsky, P. Svec, D. Janickovic, E. Illekova:	-
RAPIDLY SOLIDIFIED ALCR4,4FE0,9 BULK PROFILES	10
D. Barbir, P. Dabić, P. Krolo:	
POSSIBILITY OF STABILIZATION OF INDUSTRIAL MUD FROM A ZINC PLATING PLANT AND WASTE ZEOLITE	
IN CEMENT MATRIX AND ASSESSMENT OF ACCEPTABLE SHARE	18
A. Begić Hadžipašić, J. Malina, Š. Nižnik:	
THE INFLUENCE OF MICROSTRUCTURE ON HYDROGEN DIFFUSION AND EMBRITTLEMENT OF DUAL PHASE	
STEEL	24
H. Cajner, A. Babić, N. Šakić:	
EXPERIMENTS WITH MIXTURES - OPTIMIZING THE MATERIAL PROPERTIES	34
T. Cigula, S. Mahović Poljaček, M. Gojo, D. Novaković:	
ROUGHNESS OF NONPRINTING SURFACES OF THE OFFSET PRINTING PLATE DEPENDING ON PROCESSING	
SOLUTION CONCENTRATION	44
D.Ćurčija, I. Mamuzić, M. Buršák:	
THE LUBRICATING LAYER MODELLING AND SIMULATING AT BAND DRESSING	51
S. Curran, D. Vather, P. Duffy, M. Wylie, J. Keegan:	
DEVELOPING A CARBON FIBRE, TELESCOPIC BOOM FOR THE TELESCOBE REXUS PROJECT	53
D. Ćorić, M. Franz, Z. Schauperl:	
INVESTIGATION OF BALL VALVE FRACTURE	62
L. Ćurković, S. Šegota, D. Ljubas, V. Svetličić:	
PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SOL-GEL TIO ₂ FILMS BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY	69
K. D. Delaney, D. Kennedy, G. Bissacco:	
A STUDY OF FRICTION TESTING METHODS APPLICABLE TO DEMOULDING FORCE PREDICTION FOR MICRO	
REPLICATED PARTS	77
H. Đukić, M. Nožić:	
HARDENING OF MATERIALS AS RESTRICTION IN APPLICATION OF CERTAIN TECHNOLOGIES	89
T.Filetin, S. Šolić, S. Jakovljević:	
MICROHARDNESS OF THE NACREOUS AND PRISMATIC SEASHELL'S STRUCTURES	95
R.Florek, M.Nosko, F. Simancik, J. Harnuskova:	
EFFECT OF CHEMICAL COMPOSITION OF FOAMABLE PRECURSOR ON THE FOAMING KINETICS OF	
ALUMINIUM FOAM ALULIGHT	104
B. Gavranović, J. Stepanić:	
DYNAMIC CHARACTERISTIC OF AIRCRAFT'S VERTICAL SPEED INDICATOR	109
Z. Glavaš, F. Unkić, K. Terzić:	
THE ANALYSIS OF DEFECTS ON THE DUCTILE IRON CASTINGS	115
M. Gojić, S. Kožuh, L. Kosec, T. Holjevac Grgurić:	
THE EFFECT OF SOLUTION HEAT TREATMENT ON MICROSTRUCTURE, FRACTURE RESISTANCE AND	
HARDNESS OF AISI 310S STEEL	123
K. Grilec, Z. Krapinec:	
COMPRESSION TESTING OF ALUMINIUM FOAMS WITH DIFFERENT DISPLACEMENT RATE	130
S. Gudić, I. Smoljko, M. Tomelić :	
OXIDE FILMS GROWTH ON AI, AI-In AND AI-In-Sn ALLOYS IN A BORATE BUFFER SOLUTION IN	
CONDITIONS OF GALVANOSTATIC ANODISING	137
J. Harnuskova, M. Nosko, R. Florek, P. Krizik, F. Simancik:	
DESCRIPTION OF FOAMING KINETICS	144

T. Holjevac Grgurić, M. Marenić, V. Rek, T. Matković, I. Brnardić:	
MODIFICATION OF POLYPROPYLENE/POLYSTYRENE BLENDS WITH SEBS-g-MA BLOCK COPOLYMER	149
M. Ivanković, E. Ferk:	
MONITORING OF CURE OF EPOXY RESIN AND CARBON/EPOXY PREPREG BY RHEOMETRY AND DYNAMIC	
MECHANICAL ANALYSIS	157
M. Jakopčić, K. Grilec:	
INFLUENCE OF ARTILLERY WEAPON BARREL SUPERHEAT ON ABRASION WEAR RESISTANCE OF	
MATERIAL	165
T. Jeličić, I. Zjakić, J. Kasum:	
USABILITY OF NAUTICAL CHARTS AFTER MECHANICAL EFFECTS ON THE PRINTING SURFACE	172
Z. Katančić, N. Dimitrov, Z. Hrnjak-Murgić:	
THE PYROLYSIS - GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY STUDY OF FLAME-RETARDED	
HIGH-IMPACT POLYSTYRENE	180
D. M. Kennedy:	
SURFACE ENGINEERING AND INDUSTRIAL APPLICATIONS FOR PVD MAGNETRON SPUTTERING	188
M. Kliškić, L. Vrsalović, D. Bušić:	200
CORROSION INHIBITION OF THE CUNIFE ALLOY IN NaCI SOLUTION BY SALVIA OFFICINALIS L. HONEY	198
M. Kostanievac. Đ. Španiček:	190
USE OF POLYPROPYLENE PIPES FOR CHIMNEY IMPROVEMENT	206
D. Kranželić, S. Jakovliević, T. Igniatić Zokić, H. Ivanković:	200
FORMATION OF BONE-LIKE APATITE LAYER ON HYDROXYAPATITE/GELATIN SCAFFOLD	210
P. Krížik. M. Čavoiský. M. Balog . P.Švec. D. Janičkovič :	210
MECHANICAL PROPERTIES OF PARTICULATE AL - SICP COMPOSITE PREPARED BY DIRECT EXTRUSION	217
I. Kumić, K. Grilec, L. Ćurković:	
SOLID PARTICLE EROSION OF ALUMINA CERAMICS AT DIFFERENT IMPACT ANGLES	224
D. Kumpar, I. Zjakić, S. Bolanča:	
TRIBOLOGICAL CHARACTERISTIC OF PRINT IN NEWSPAPER PRESS	231
S. Kurajica, T. Očko and V. Mandić:	
SILVER NANOPARTICLES / CELLULOSE FABRIC / POLYSILOXANE COMPOSITE	239
M. Lalić, L. Ćurković:	
INFLUENCE OF DARVAN AMOUNT ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF 70% ALUMINA SUSPENSION	245
D. Landek, F. Cajner, S. Kovačić, I. Peharec:	
THE EFFECT OF POST OXIDIZING OF NITROCARBURIZED STEEL ON ITS WEAR AND CORROSION	
RESISTANCE	253
D. Ljubas, L. Ćurković, H. Juretić, S. Dobrović, M. Šimara:	
PHOTOCATALYTIC BEHAVIOR OF SOL-GEL TIO ₂ FILMS	261
I. Majnarić , K. Golubović, S. Bolanča, D. Modrić :	
ANALYSIS OF COLUOR REPRODUCTION CREATED BY APPLYING MULTIPLE LAYERS OF WHITE INK ON PVC	
FOIL	269
J. Malina, A. Rađenović, A. Štrkalj:	
ADSORPTION KINETICS OF CATIONIC DYE ON BLAST FURNACE SLUDGE	281
K. Petric Maretić, D. Modrić, I. Majnarić:	
MODELING SUBSTRATE SURFACE WITHIN MONTE CARLO METHOD DESCRIPTION OF RADIATION	
SCATTERING IN THE PRINTING SUBSTRATE	289
G. Marić, M. Jančić:	
INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON BENDING RESISTANCE OF ALUMINIUM FOAM	297
V. Marušić, P. Todorić, Ž. Rosandić:	
RESEARCH OPPORTUNITIES FOR REDUCING INDIRECT TRIBOLOGY LOSSES OF WORM PRESSES BIG	
CAPACITY	306

M. Mikota, M. Matijević, I. Pavlović:	
INFLUENCE OF COLORIMETRIC VALUE OF SUBSTRATE ON ELECTROPHOTOGRAPHIC REPROCUCTION	
DIGITAL PORTRAIT PHOTOGRAPHS	314
S. J. Montgomery, D. M. Kennedy, N. O'Dowd:	
PVD AND CVD COATINGS FOR THE METAL FORMING INDUSTRY	319
M. Nosko, F. Simancik, R. Florek, J. Harnuskova:	
EFFECT OF HEATING UNIFORMITY ON THE FOAMING KINETICS AND POROUS STRUCTURE	332
V. Novosel – Radović, J. Krajcar, N. Radović, + B. Krajcar, + K. Dužić:	
CHARACTERIZATION OF CONTAMINATION OF A INGOT SURFACE CASTED WITH CASTED POWDER	337
EXPERIMENTAL RESEARCH OF HEAT TRANSFER FLUID FLOW IN THERMOPLATES	349
I. Pavlović, M. Mikota, N. Mrvac:	
INFLUENCE OF SUBSTRATE FINISHING ON THE CHARACTERISTICS OF COLOR HI FI PIEZOELECTRIC DIGITAL	
PHOTO PRINTS	356
M. Periša, M. Mikota, I.Pavlović, T. Kranjčić:	
POSSIBILITY OF USING AUTO WHITE BALANCE WITH DIFFERENT LIGHTING TEMPERATURE	363
M. Premec, M. Tomiša, M. Matijević:	
FLASH PLATFORM IN WEB DESIGN	368
A. Ptiček Siročić, Z. Katančić, Z. Hrnjak-Murgić, J. Jelenčić:	
THERMAL STABILITY OF NANO AND MICRO COMPOSITES OF LDPE USED IN FOOD PACKAGING	377
A. Rogina, N. Ukrainczyk:	
MECHANICAL PROPERTIES OF SBR LATEX MODIFIED MORTAR	385
L. Senčeková, K. Iždinský, N. Beronská:	
MOLYBDENUM SILICIDES – MATERIALS FOR HIGH TEMPERATURE APPLICATIONS	393
Lj. Slokar, T. Matković, P. Matković, B. Kosec:	
MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERSTICS OF BIOMEDICAL TI-Cr ALLOYS WITH 5 AND 10	
at.% OF COBALT	402
I. Smoljko, S. Gudic, N. Kuzmanic, M. Minaljevic:	
INFLUENCE OF INDIUM ON ANODIC DISSOLUTION OF ALUMINIUM IN CHLORIDE SOLUTION	409
B. Stanisa, L. Curkovic, Z. Schauperi:	
ANALYSIS OF DEPOSITED SALTS IN THE THROUGH-FLOW AREA OF A 210 MW STEAM TURBINE	41/
K. SIMUNOVIC, IVI. STEFANAC, I. SARIC, G. SIMUNOVIC, I. SVAIINA:	
MATERIALS MANAGEMENT IN INFORMATION SYSTEM MP2 ENTERPRISE	426
S. SOIIC, F. CAJNER, V. LESKOVSEK, H. RATAEI:	
INFLUENCE OF HEAT TREATMENT PARAMETERS ON PM 5390 MC HIGH SPEED STEEL PROPERTIES	436
I. STEPANEK:	
DEPENDENCE MECHANICAL BEHAVIOUR OF SYSTEMS THIN FILM – SUBSTRATE ON ROUGHNESS AND	
GEOMETRY OF SURFACE AND INHOMOGENEITY OF THICKNESS	444
I. Stepanek:	
EVALUATION OF CHANGING OF PROPERTIES AND BEHAVIOUR OF SYSTEMS THIN FILM - SUBSTRATE	
AFTER TEMPERATURE AND CORROSION STRESS	453
I. Stepanek:	
BUNES LESTING BY NANUINDENTATION	461
IN. STIPAREIOV VRANCECIC, IVI. JAKIC, I. KIARIC, I. LEKO:	
CHARACTERIZATION OF POLY(VINYL CHLORIDE) AND POLY(ETHYLENE OXIDE) BLENDS	470
A. STRAIJ, A. RAGENOVIC, J. MAIINA:	
ADSORPTION KINETICS OF CC (VI) IONS FROM BINARY MIXTURE OF IONS IN AQUEOUS SOLUTION	481
CONTRIBUTION TO STUDIES IN GRINDING MACHINING TIALLOYS	487

191
512
199
521
529



MATRIB 2010 Međunarodno savjetovanje o materijalima, tribologiji, recikliranju International conference on materials, tribology, recycling Vela Luka, 23 – 25 / 6 / 2010

MJERNA NESIGURNOST REFERENTNOG ETALONSKOG TVRDOMJERA 5030 TKV I INTERKOMPARACIJSKA MJERENJA

UNCERTAINTY EVALUATION OF THE REFERENCE HARDNESS STANDARD 5030 TKV AND INTERCOMPARISON MEASUREMENTS

Željko Alar, Igor Kamerla, Mia Videc

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb E-mail: <u>zeljko.alar@fsb.hr;</u>

Sažetak

Referentni etalonski tvrdomjer mjernog područja HV 1 do HV 50 instaliran je u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava (LIMS) Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu krajem 2007. godine s namjerom kontinuiranog unapređenja mjeriteljske infrastrukture u Hrvatskoj. Procjena mjerne nesigurnosti jedna je od najbitnijih zadaća za uspostavljanje referentnog tvrdomjera. Stoga su određene utjecajne veličine na mjernu nesigurnost te je provedeno umjeravanje referentnog tvrdomjera direktnom i indirektnom metodom. Za potvrdu mjerne sposobnosti referentnog etalonskog tvrdomjera provedena su interkomparacijska mjerenja za mjerne metode HV 10 i HV 30. Ova mjerenja su provedena u suradnji s akreditiranim laboratorijima INDENTEC, Velika Britanija i Physikalische Technische Bundesanstalt (PTB), Njemačka. U radu su predstavljeni i objašnjeni rezultati provedenih mjerenja.

Ključne riječi: tvrdoća, referentni etalonski tvrdomjer, mjerna nesigurnost, interkomparacijska mjerenja

Abstract

Reference hardness standard with measuring range HV1 – HV50 was installed in Laboratory for testing mechanical properties (LIMS) at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in Zagreb at the end of 2007 with the intent of continuous improvement of the metrology infrastructure of Croatia. The evaluation of measurement uncertainty is one of the most important tasks for establishing this reference standard. Therefore the influence quantities contributing to the uncertainty are determined and the calibration of the machine by direct and indirect method is carried out. To verify measurement capability of the reference hardness standard, intercomparison measurements for methods HV10 and HV30 are carried out. These measurements are carried out in cooperation with accredited laboratories: INDENTEC, United Kingdom, and Physikalische Technische Bundesanstalt (PTB), Germany. In this paper the results of measurements are presented and discussed.

Keywords: hardness, reference hardness standard, measurement uncertainty, intercomparison measurements

1. UVOD

Po definiciji tvrdoća je otpornost materijala prema prodiranju drugog, znatnije tvrđeg tijela. Ispitivanje tvrdoće je vjerojatno najčešće uporabljeno ispitivanje nekog mehaničkog svojstva, unatoč tome što mehanička svojstva utvrđena ispitivanjem tvrdoće nisu fizikalno jednoznačne veličine. Tvrdoća je primjer fizikalnog pojma koji se ne može kvantificirati bez referencijske ljestvice za mjernu metodu, odnosno ona nema jedinicu koja je neovisna o takvoj metodi. Jedan od najvećih problema postizanja mjerne sljedivosti kod metoda za mjerenje tvrdoća je ostvarenje etalonskog uređaja.

Jedan takav referentni etalonski tvrdomjer 5030TKV za metodu Vickers (slika 1) je instaliran u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Odgovarajuće opterećenje ostvaruje se utezima preko polužnog sustava. No kako je po definiciji sila $F = m \cdot g$, da bi se postiglo odgovarajuće opterećenje masom utega, provedena su gravimetrijska mjerenja (ubrzanje sile teže) na mjestu instalacije etalonskog tvrdomjera 5030TKV i na temelju tih vrijednosti provedena je izrada utega odgovarajuće mase. Za provedbu gravimetrijskih mjerenja primjenjen je relativni gravimetar CG-3M AutoGrav kanadske tvrtke Scintrex. Niveliranjem je dobivena nadmorska visina na mjestu instalacije tvrdomjera **114,267 m** koja je kasnije korištena pri obveznim redukcijama gravimetrijskih mjerenja. Obradom i izjednačenjem dobivena je vrijednost ubrzanja sile teže od: g $= 9,80663337 \text{ ms}^{-2} \pm 4,7 10^{-8} \text{ ms}^{-2}$. Ova vrijednost ubrzanja sile teže korištena je za proračun mase utega.



Slika 1: Referentni etalonski tvrdomjer 5030 TKV

2. PRORAČUN MJERNE NESIGURNOSTI

Procjena i proračun mjerne nesigurnosti su osnova koja je definirana normama te dogovorima između nacionalnih laboratorija. Proračun mjerne nesigurnosti etalonskog tvrdomjera sastoji se od slijedećih segmenata: procjena i proračun mjerne nesigurnosti umjeravanja direktnom metodom te procjena i proračun mjerne nesigurnosti umjeravanja indirektnom metodom. Procjena i proračun mjerne nesigurnosti provedeni su u skladu s normama EN ISO 6507-2 [1], EN ISO 6507-3 [2] te dokumentom EURAMET/cg-16/v.01 [3].

2.1. Provjera sila opterećivanja

Provjera sila opterećivanja provedena je prijenosnim etalonima sile koji su klase 00 sukladno normi EN ISO 376. Njihovo umjeravanje je provedeno u PTB-u (Pysikalische-Technische Bundesanstalt), Njemačka, na nacionalnim etalonima sile (deadweight machines) mjerne sposobnosti $\leq 0,002$ %. Proširena mjerna nesigurnost njihova umjeravanja bila je $\leq 0,03$ %. Za svako opterećenje su primjenjena po dva različita prijenosna etalona sile[4].

Mjerna nesigurnost primijenjene sile opterećivanja procijenjuje se u dva koraka [3]:

određivanje kombinirane relativne standardne nesigurnosti referentnih vrijednosti prijenosnog etalona:

$$u_{\rm FRS} = \sqrt{u_{\rm TS}^2 + u_{\rm T}^2 + u_{\rm S}^2 + u_{\rm D}^2}$$
(1)

 $u_{\rm TS}$ - relativna mjerna nesigurnost posredničkog etalona sile;

 $u_{\rm T}$ - relativna nesigurnost zbog promjene temperature;

*u*_S - relativna dugoročna stabilnost;

*u*_D - relativno interpolacijsko odstupanje.

- određivanje mjerne nesigurnosti svake primijenjene sile.

Mjerna nesigurnost primijenjene sile opterećivanja računa se prema sljedećem izrazu:

$$u_{\rm F} = \sqrt{u_{\rm FRS}^2 + u_{\rm FHTM}^2 + u_{\rm main}^2} \tag{2}$$

*u*_{FHTM} - mjerna nesigurnost primijenjene sile opterećenja – normalna razdioba
 *u*_{main} - nesigurnost održavanja primijenjene sile opterećenja – pravokutna razdioba

Proširena mjerna nesigurnost:

$$U_{\rm F} = k \times u_{\rm F} \tag{3}$$

Svaka sila izmjerena je tri puta na tri različite pozicije prodiranja indentora. Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 1.

 $F_{\rm sr}$, *F*, ΔF rel, $U_{\rm F}$, Ν Ν % % 98.07 98,107 0.038 0.061 294.2 0,053 294,410 0,071

Tablica 1. Rezultati mjerne nesigurnosti za silu [4]

 $F_{\rm sr}$ - srednja vrijednost izmjerenih sila $\Delta F_{\rm rel}$ – relativna devijacija primijenjene sile $U_{\rm F}$ – proširena relativna nesigurnost primijenjene sile opterećivanja; k=2

2.2. Provjera sustava za očitanje veličine otiska

Vickersov otisak se mjeri pomoću duljine. optičkog mjernog sustava Primjenjena su dva takva sustava i to optoelektrični sustav CCD-LFSB-a kao zasebna jedinica i I/G-258-LIMS sustav koji je sastavni dio referentnog etalonskog tvrdomjera. Opto-električni sustav CCD-LFSB-a se sastoji od mikroskopa s ugrađenom visokokvalitetnom i preciznom CCD kamerom koja je spojena na računalo s prikladnim programskim paketom (Slika 2). Proces obrade slike je statičan, što znači da je neophodno obrađivati slike, a nije moguće obrađivati "živi" signal prikaza koji daje CCD kamera.



Slika 2: Opto-električni sustav CCD-LFSB za mjerenje duljine

Umjeravanje oba sustava provedeno referentnom mjernom skalom (transfer standard) koja je umjerena u PTB-u, Njemačka a mjerna nesigurnost dana je izrazom:

$$U_{\rm LRS} = \sqrt{(10nm + (0.18 \bullet L)^2)}$$
(4)

uz k=2 i P=95 % gdje je U_{LRS} izraženo u nm a L u mm.

Mjerna nesigurnost mjerenja duljine računa se prema sljedećem izrazu:

$$u_{\rm L} = \sqrt{u_{\rm LRS}^2 + u_{\rm ms}^2 + u_{\rm LHTM}^2}$$
 (5)

 u_{LRS} – relativna mjerna nesigurnost objektmikrometra; u_{ms} – relativna mjerna nesigurnost uslijed rezolucije mjernog sustava; u_{LHTM} – relativna standardna mjerna nesigurnost etalonskog tvrdomjera.

Proširena mjerna nesigurnost:

$$U_{\rm L} = k \times u_{\rm L} \tag{6}$$

Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Rezultati mjerne nesigurnosti za duljinu

Mjerni sustav	Duljina,	$\Delta L_{\rm rel}$,	$U_{ m L}$
	mm	%	%
CCD-LFSB	0,05 - 0,8	0,2	0,24
I/G-258-LIMS	0,05 - 0,8	0,4	0,50

 ΔL_{rel} – maksimalna relativna devijacija duljine U_{L} –proširena mjerna nesigurnost duljine; k=2

2.3. Provjera indentora

Indentor oznake 05281 je provjeren u Industrial Tools Ltd., Engleska. Brojčane vrijednosti provjere indentora prikazane su u tablici 3 gdje su dane i zahtijevane vrijednosti u skladu s normom EN ISO 6507-3.

Tablica 3. Rezultati provjere indentora 05281

Mjerna veličina	Dozvoljeno	Izmjerena	Mjerna nesigurnost
,	odstupanje	vrijednost	k=2
	A1–B1 90°±0,4°	89°98′	
Kut između osi indentora	B1–C1 90°±0,4°	90°00′	5 lučnih minuta
i pojedinačnih bridova	C1–D1 90°±0,4°	90°01′	5 Iucinii innuta
	D1-A1 90°±0,4°	90°01′	
	A ±0,30 °	68°03′	
Odstupanje osi piramide	B ±0,30 °	68°02′	5 lučnih minuta
od seating površine	C ±0,30 °	68°00′	5 Iucinii innuta
	D ±0,30 °	68°00′	
Kut između nasuprotnih	A-C 136 $^{\circ} \pm 0,1 ^{\circ}$	136°03′	5 lučnih minuto
stranica indentora	B-D 136 $^{\circ} \pm 0,1 ^{\circ}$	136°02′	

Linija sjecišta stranica	Normal 0,001 mm	0.00002 mm	0,5 μm
	Micro 0,00025mm	0,00092 11111	

2.4. Provjera mjernog ciklusa

Sve faze mjernog ciklusa mogu se kontrolirati preko upravljačke jedinice uređaja te zadovoljavaju zahtjevane granice propisane normom EN ISO 6507.

2.5 Proračun mjerne nesigurnosti indirektnog umjeravanja

Indirektno umjeravanje provedeno je pomoću visokokvalitetno izrađenih etalonskih pločica tvrdoće proizvođača Indentec. Nesigurnost indirektnog umjeravanja referentnog tvrdomjera računa se prema izrazu:

$$u_{\rm CM} = \sqrt{u_{\rm CRM-P}^2 + u_{\rm xCRM-1}^2 + u_{\rm CRM-D}^2 + u_{\rm ms}^2}$$
(7)

 $u_{\text{CRM-P}}$ – mjerna nesigurnost primarnih etalonskih pločica (uz k=1),

 u_{xCRM-1} – standardna nesigurnost ponovljivosti etalonskog tvrdomjera,

- u_{xCRM-D} nesigurnost proizašla iz promjene vrijednosti tvrdoće primarnih etalonskih pločica kroz duže vremensko razdoblje,
- $u_{\rm ms}$ standardna mjerna nesigurnost proizašla iz rezolucije sustava za očitanje etalonskog tvrdomjera.

$$u_{\rm xCRM-1} = \frac{t \times s_{\rm xCRM_1}}{\sqrt{n}} \tag{8}$$

 s_{xCRM-1} – standardna devijacija izmjerenih rezultata; t = 1,15 - varijabla studentove razdiobe (t=1,14 za n=5) n = 5 – broj mjerenja

Proširena mjerna nesigurnost:

$$U_{\rm CM} = k \times u_{\rm CM} \tag{9}$$

Rezultati umjeravanja za metode HV 10 i HV 30 su prikazani u tablici 4.

Tablica 4. Rezultati indirektnog umjeravanja za metode HV 10 i HV 30

	Vrijednost tvrdoće	$\frac{\overline{HV}}{HV}$	U _{HTM} HV (k=2)	$\left \overline{b} \right $ HV	$\Delta H_{ m HTMmax}$ HV
	272,2 HV10	273,10	1,66	0,90	2,56
HV10	457,4 HV10	456,32	2,97	1,08	4,05
	807,9HV10	806,17	5,65	1,73	7,39
HV30	275,0 HV10	274,52	1,76	0,48	2,24

470,7 HV10	469,20	3,03	1,50	4,53
802,0 HV10	800,07	5,20	1,93	7,13

3. INTERKOMPARACIJSKA MJERENJA

Interkomparacijska mjerenja su provedena zajedno s akreditiranim laboratorijima INDENTEC, Velika Britanija i PTB, Njemačka.

Laboratorij tvrtke INDENTEC ima najbolju mjernu sposobnost koja iznosi 1 % HV uz k=2, P=95 %. Radi se o međunarodno priznatom laboratoriju koji je akreditiran po UKAS-u s oznakom UKAS CALIBRATION 0232.

Nacionalni laboratorij za tvrdoću u Njemačkoj nalazi se u PTB-u, Braunschweig pod oznakom Arbeitsgruppe 5.12 Härtemesstechnik. Mjerenja su provedena na primarnim etalonima tvrdoće gdje je opterećenje ostvareno direktno utezima. Mjerna nesigurnost djelovanja sila je $\leq 0,002$ % uz k=2, P=95 %, što je u današnjim tehničkim uvjetima maksimalno moguće ostvariti. U tablici 5 su prikazane mjerne sposobnosti.

Mjerna veličina	Mjerno područje	Mjerna nesigurnost U (k=2; P=95 %)
HV10	30 HV10 do 3000 HV10	$4 \cdot 10^{-6} \cdot HV^2 + 0,0081 \cdot HV - 0,13$
HV30	30 HV30 do 3000 HV30	$1 \cdot 10^{-6} \cdot HV^2 + 0,0080 \cdot HV - 0,22$

Tablica 5: Mjerne sposobnosti Nacionalnog laboratorija Njemačke za tvrdoću

Interkomparacijska mjerenja u LIMS-u su provedena tako da je utiskivanje otisaka na etalonskim pločicama provedeno na sustavu za opterećivanje 5030TKV a mjerenje veličine otiska na dva različita sustava za očitanje:

- na optičkom mjernom mikroskopu I/G-258-LIMS;
- na opto-električnom sustavu CCD- LFSB.

Analizirana su odstupanja srednjih vrijednosti između svih laboratorija te rasipanje proširenih mjernih nesigurnosti umjeravanja za svaku pojedinu etalonsku pločicu.

U tablici 6 su prikazani dobiveni rezultati mjerenja za sve laboratorije.

	Oznaka	INDEN	TEC	PTI	3	LIM	IS	LFS	В
Metoda	etalonske pločice	HV _{sr} , HV	U, %						
111/10	IN40211G	414,74	4,77	412,54	4,16	414,02	6,88	416,82	3,77
Πν10	IN60115G	808,36	8,29	809,99	9,19	801,51	9,49	807,46	6,04
HV30	IN40219G	417,30	4,88	420,38	4,13	416,75	4,51	422,30	4,50
11 V 50	IN60161G	801,50	8,11	798,05	7,31	801,26	10,51	800,16	8,13

Tablica 6: Rezultati interlaboratorijskih mjerenja za metode HV 10 i HV 30

Dijagramski su ta rasipanja za metodu HV 10 ilustrirana na slikama 3 i 4. Iz oba dijagrama je jasno vidljivo da sustavi 5030TKV i I/G-258-LIMS kao etalonski tvrdomjer daju veće rasipanje rezultata umjeravanja etalonskih pločica. Već iz analize rezultata umjeravanja indirektnom metodom na opterećenjima HV 10 i HV 30 uočeno je da samo kombinacija sustava 5030TKV i CCD-LFSB kao etalonski tvrdomjer mogu biti na razini mjerne sposobnosti etalonskih tvrdomjera INDENTEC-a i PTB-a.



Slika 3: Dijagramski prikaz rasipanja rezultata umjeravanja etalonske pločice IN40211G za metodu HV10 pri međulaboratorijskim usporednim mjerenjima



Slika 4: Dijagramski prikaz rasipanja rezultata umjeravanja etalonske pločice IN60115G za metodu HV10 pri međulaboratorijskim usporednim mjerenjima

Kod obje etalonske pločice za metodu HV10 rasipanje srednjih vrijednosti tvrdoća za sva četiri laboratorija se nalazi unutar $\pm 1\%$ HV ili na samom rubu. To rasipanje je manje ako se izostave rezultati mjerenja sustavom I/G-258. Uzimajući u obzir nesigurnosti umjeravanja tog sustava, nesigurnosti kod indirektnog umjeravanja etalonskog tvrdomjera pri primjeni ovog sustava te rasipanja vrijednosti kod usporednih mjerenja, očito da ovaj sustav nema sposobnosti ispunjavanja kriterija maksimalnog odstupanja do $\pm 1\%$ HV.

Potpuno sličnost zamijećena je i kod analize rasipanja vrijednosti za metodu HV30.

4. ZAKLJUČAK

Provjere svih dijelova sustava referentnog etalonskog tvrdomjera 5030 TKV direktnom i indirektnom motodom pokazuju da su svi zahtijevani parametri unutar granica propisanih normama i uputama. Na temelju provedenih ispitivanja za metode HV 10 i HV 30 te analiziranih mjernih sposobnosti sustava za opterećivanje 5030TKV i sustava za očitanje veličine otiska CCD-LFSB, može se dati konačni zaključak da mjerna sposobnost etalonskog tvrdomjera s ovim sustavima iznosi ≤ 1 % HV. Provedena interkomparacijska mjerenja su potvrdila dobivenu mjerenu sposobnost.

5. LITERATURA

- [1] DIN EN ISO 6507-2 Metallic materials Vickers hardness test Part 2: Verification and calibration of testing machines (ISO 6507-2:2005)
- [2] DIN EN ISO 6507-3: Metallic materials Vickers hardness test Part 3: Calibration of reference blocks (ISO 6507-3:2005)

- [3] EURAMET/cg-16/v.01, Guidelines on the Estimation of Uncertainty in Hardness Measurements, July 2007.
- [4] Igor Kamerla: Utjecaj sila opterećivanja na vrijednost izmjerene tvrdoće kod metode Vickers, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2008.

Rapidly solidified AlCr4,4Fe0,9 bulk profiles.

M. Balog^{1*}, M. Cavojsky¹, F. Simancik¹, K. Izdinsky¹, P. Svec², D. Janickovic², E. Illekova²

¹ The Institute of Materials and Machine Mechanics, The Slovak Academy of Sciences, Racianska 75, 83102 Bratislava, Slovakia.

² The Institute of Physics, The Slovak Academy of Sciences, Dubravska cesta 9, 84100 Bratislava, Slovakia.

*corresponding author: e-mail address: ummsbama@savba.sk, tel.:+421/259309414, fax: +421/244253301

Abstract

We present the study on the rapidly solidified AlCr4,4Fe0,9 (at.%) alloy produced by rapid solidification and consolidated by powder metallurgy route. Microstructure of as-spun ribbons consisted of α -Al grains with embedded nano-metric quasicrystalline Al_{84,6}Cr_{15,4} and Al₇Cr crystalline phases. Hot-extrusion at 450°C yielded sound compacts and accommodated no major structural changes in comparison to as-spun ribbons. Long-term structural stability of compacts at 300°C, with no major structural changes and changes in mechanical properties, was proved. Thermal stability was accompanied with high mechanical properties of compacts tested at 300°C, where ultimate tensile strength of 302MPa, yield strength of 266MPa and ductility of 3% were confirmed. Found features of presented AlCr4,4Fe0,9 predetermine this material for service at elevated temperatures, with superior performance to any conventional Al alloy.

Key words:

Aluminium; Mechanical properties; Melt-spinning; Powder metallurgy; Quasicrystals; Thermal stability

1. Introduction

Aluminium alloys are widely applied in transport industry mainly due to their high specific strength. High strength Al alloys of 2XXX and 7XXX groups, based on precipitation hardening, show strengths up to ~700 MPa. One of the main drawbacks of high strength Al alloys is distinctive loss of their strength at relatively low temperatures ~150 °C due to overaging effects. Unwanted overaging is governed by high diffusivity of main strengthening elements (Zn, Mg, Cu) in Al. That limits the further spread out of high strength Al alloys into potential applications with service at elevated temperatures, typically engine parts as pistons, liners etc. Improvement of thermal stability of Al alloys can be achieved by introduction of alloying elements with low diffusivity in Al as Ni, Cr, Mn, Fe transition metals (TM) [6]. However, very limited solubility of these TM in Al restricts their maximum applicable concentration in Al alloys. Thus, service temperature limit of the reference high strength Al alloy AA 2618 T6 piston alloy (Al2,3Cu1,6Mg1Ni) for application at elevated temperatures is still below 200°C.

This can be overcome by use of rapid solidification (RS) from liquid state which yields high supersaturation of solid solutions with alloying TM elements [10]. Furthermore RS results in favorable presence of fine metastable (quasi)crystalline phases, profound structural refinement and even formation of amorphous phases. Those features ensure high strength of

RS Al alloys accompanied with excellent thermal stability. Associated heat flow limits at least one dimension of RS structure, thus consolidation of discrete RS particles needs to be applied if bulk products are to be produced. To maintain desired RS microstructures and establish good metallurgical bonding between particles the consolidation is basically circumscribed to compaction routes based on introduction of shear deformation (mostly extrusion) at moderate temperatures (~ 450°C). However, RS structures feature generally poor workability at extrusion temperatures as a result of their high strength and low ductility [[9]. This leads either to improper consolidation or to the lost of mechanical properties (i.e. desired microstructures) if compaction at high temperature is used. Thus, the consolidation of highstrength RS Al based alloys is one of the most challenging technological tasks nowadays.

In this respect Cr represents an ideal relatively inexpensive alloying element with one of the lowest diffusion coefficient in solid Al [6] and with high supersaturation of 6 at.% after RS [5]. Al-Cr alloys tend to form microstructures based on supersaturated solid solution strengthened with nano-scale quasycrystalline phases [2], [7]. Standard industrial method of gas powder atomization (i.e. standard powder fractions) was found to be sufficient in order to prepare desired RS structures of Al-Cr alloys. Furthermore, structures of supersaturated solid solution show good formability and thermal stability at extrusion temperatures what are the key requirements for successful consolidation. However, in this respect presence of crystalline $Al_{13}Cr_2$, $AlCr_7$ phases deteriorate formability needed for consolidation as well as mechanical properties of subsequent compacts [3], [4], [8]. Additional alloying with other low diffusion elements (X = Fe, Ti, Si) brings up synergic effect in stabilization and precipitation hardening by fine stabile AlX and AlCrX precipitates.

Inspired by work done at the Royal Aircraft Establishment on vapour-deposited Al-Cr-Fe alloys [2] and other [3], [4], [7] we present in this study RS AlCr5Fe0,85 (at.%) alloy prepared by melt-spinning and consolidated by direct extrusion.

2. Experimental

The rapidly solidified AlCr4,4Fe0,9 at.% feedstock alloy (**Tab. 1**) was prepared by meltspinning (i.e. planar flow casting) from temperature of 1290 °C and at Cu chiller rotation speed of 43m.s⁻¹. Width of as-spun ribbons was 10 mm with average thickness of 25 μ m. Asspun ribbons were fragmented using special cryo chopping approach, maintaining plasticity of as-spun ribbons. Size fraction below 500 μ m was sieved away and used for further work. For transportation and handling sakes chopped ribbons were cold isostaticaly pressed (CIP) at 200 MPa prior consolidation. CIP preforms were compacted by direct extrusion (DE) into the rods with diameter of Ø 6mm and length of about 300mm. CIPed performs were heated and stabilized at T_{ext} for 30 min prior DE was committed. DE featured flat faced die shape and was performed at extrusion temperature T_{ext} = 450 °C, average ram speed ~1 mm.s⁻¹ using extrusion ratio R = 11:1.

Crystallization behavior, thermal stability and microstructure characterization were studied using TEM (Jeol JEM 200CX), XRD (Philips X`Pert) and DTA (Perkin-Elmer DTA7). The mechanical properties in tension were measured on specimens with the gauge of \emptyset 3–30 mm using ZWICK testing machine at the cross ram speed of 6.10⁻⁴ min⁻¹. HB hardness measurements were carried out using 150 kp load and 10 sec dwell.

Al	Cr	Fe	Si	Mg	Cu	Mn	Р
94,58	4,43	0,91	0,05	0,02	0,005	0,003	0,001

Tab. 1 Chemical composition of as-spun ribbons (at. %)

3. Results and discussion

Direct extrusion yielded sound compacts with densities >99,7% THD. Light microscopy of extruded compacts revealed well compacted microstructures of ribbons flakes arrayed into the extrusion direction. Blocky morphology of relatively large intermetallic precipitates could be resolved even by light microscopy. This is in agreement with other work [1].



Fig. 1 Light micrograph of extruded ribbons in longitudinal cross-section (the arrow indicates extrusion direction)

XRD results showed that microstructure of as-spun ribbons consisted of α -Al, quasicrystalline Al_{84,6}Cr_{15,4} and crystalline Al₇Cr phases (**Fig. 2**). DTA and XRD analyses confirmed the excellent thermal stability of RS AlCr4,4Fe0,9 alloy with no major structural changes determined after 24 hours annealing up to 300°C (**Fig. 2, Fig. 4**). First determined transformation given by small exothermic reaction with onset at ~400°C was attributed to formation of Al₇Cr phase on expense of decomposing Al_{84,6}Cr_{15,4} phase (**Fig. 4**). Second massive peak of endothermic reaction with onset at ~660°C was linked with melting of α -Al phase. Short exposures to extrusion temperature during consolidation accommodated no major structural changes in comparison to as-spun ribbons and ribbons annealed at 300°C for 24 hours (**Fig. 3**). Extreme 24 hours annealing at 400°C and higher led again to formation of crystalline Al₇Cr phase in the structure. The excellent thermal stability of Cr and Fe in solid Al.

Fig. 5 show BF and DF TEM micrographs and SAED corresponding to quasicrystalline nanoscale phase $Al_{84,6}Cr_{15,4}$ of 10-fold symmetry. In **Fig. 6** presence of ultra-fine crystalline Al₇Cr phase is confirmed in ribbons as well as compact samples annealed for 24 hours at 400°C and higher. In spite of XRD results we could not find Al₇Cr phase in as-spun ribbons, in as-extruded compacts and even after annealings up to $300^{\circ}C / 24$ hours.



Fig. 2 XRD traces of ribbons in as-spun state and after 24 hours annealings



Fig. 3 XRD traces of compacts in as-extruded state and after 24 hours annealings



Fig. 4 DTA curves of as-spun ribbons in as-received state and after 24 hours annealings (a) and of compacts in as-extruded state and after 24 hours annealings (b)



Fig. 5 TEM micrographs of quasicrystalline phase in as-extruded compacts: bright field image (a), dark field image (b) and selected area electron diffraction pattern corresponding to quasicrystalline with 10-fold symmetry

(c)



Fig. 6 TEM micrographs of crystalline CrAl₇ phase in extruded compacts after annealing at 450°C for 24 hours: bright field image (a) and selected area electron diffraction pattern corresponding to [433] zone of CrAl₇ (b)

Long-term structural stability of compacts at 300°C was also proved by hardness measurements (**Fig. 7**). Herein, only minor changes in obtained HB were detected even after prolonged exposures for 120 hours to 300°C. Thermal stability limit was found between 300 and 350°C where HB decline already took place.



Fig. 7 HB hardness of compacts in as-extruded state and after 24 hours annealings at different temperatures and hardness of compacts after 300°C annealing held for different time dwells

Compacts showed room temperature ultimate tensile strength up to 555 MPa accompanied with reasonable ductility of 2% (**Tab. 2**). Annealing at 450°C for 24 hours associated with formation of crystalline AlCr₇ phase yielded slight deterioration of compacts strength as well as ductility. Excellent thermal stability of alloy was accompanied with high mechanical strength of compacts tested at 300°C, where ultimate tensile strength of 302MPa, yield strength of 266MPa and ductility of 3% were confirmed. High strength along with reasonable ductility of compacts was given by supersaturation of α -Al, fine nature of α -Al grains, small fraction of ultra-fine Al₇Cr crystalline phase and strengthening effect of nano-metric homogenously distributed quasicrystalline phase.

	at room temperature			at 300°C		
	YS, MPa	UTS, MPa	A ₁₀ , %	YS, MPa	UTS, MPa	A ₁₀ , %
as-extruded	497	533	0,5	262	297	2,2
300°C/24hours	447	555	2	266	302	2,7
450°C/24hours	487	498	0,1	275	300	2,5

Tab. 2 Results from tensile tests of extruded ribbons performed at room temperature and at 300°C in as-extruded state and after 24 hours annealings at temperatures 300 and 450°C

In order to evaluate potential up-scaling of presented approach nitrogen atomized powders ($<125\mu$ m) of Al4,8Fe1,1Si0,3 composition were prepared. Repeated study on atomized powder compacts revealed consolidation behaviour, microstructural features, thermal stability and mechanical properties very similar to melt-spun ribbons counterparts.

4. Conclusions

We examined the possibility of rapidly solidified AlCr4,4Fe0,9 alloy preparation in the form of bulk extruded profiles. "Blocky" microstructure of sound extruded compacts consisted of saturated α -Al phase with presence of nanoscale quasicrystalline phases. Extruded compacts exhibited excellent long term thermal stability up to 300°C and exceptionally high mechanical strength at elevated temperatures. Found features predetermine this material for service at elevated temperatures, with superior performance to any conventional Al alloy. Furthermore, good formability along with short-term structural stability of RS feedstock material at used extrusion temperature enables consolidation of melt-spun ribbons at low extrusion pressures. It was confirmed that if RS melt-spun ribbons were replaced with conventional atomized powders profiles with very similar features were obtained. That makes potential up-scaling of presented procedure feasible.

5. Literature

- [1] P. S. GOODWIN, P. TSAKIROPOULOS and N. SAUNDERS, Materials Science and Engineering, 98 (1988) 61-64
- [2] R. Bickerdike, D. Clark, J. N. Eastabrook, G. Hughes, W.N. Mair, P. G. Partridge and H. C. Ransom Int. J. Rapid Solidification, 2 (1986) 1.
- [3] D. Vojtech, J. Verner, J. Serak, F. Simancik, M. Balog, J. Nagy, Materials Science and Engineering: A, Vol. 458, Issues 1-2, 371-380 (2007)
- [4] P. Jurci, M. Domankova, B. Sustarsic, M. Balog, Powder Metallurgy Progress, Vol.8 (2008), No 3
- [5] Inoue, A., Kimura, H., Masumoto, T.: J. Mater. Sci., vol. 24, 1989, p. 2437
- [6] W.F.Gale, T.C.Totemeier: Smithells Metals Reference Book, Eighth Edition, Elsevier, Oxford, 2004
- [7] H.M. Kimura, K. Sasamori, A. Inoue, Materials Science and Engineering 294–296 (2000) 168–172
- [8] Selke, H., Ryder, PL.: Mater. Sci. Engng. A, vol. 165, 1993, p. 81
- [9] M. Balog, J. Nagy, F. Simancik, K. Izdinsky, P. Svec, D. Janickovic, Kovove Mater. 44 2006 341–349
- [10] Inoue, A.: Prog. Mat. Sci., 43, 1998, p. 365.

Acknowledgment

This study was elaborated within the project "ITMS 26240120006 - Establishment of the Centre for the Research on Composite Materials for Structural, Engineering and Medical Applications - CEKOMAT" supported from the R&D program of ERDF.

MOGUĆNOST STABILIZACIJE INDUSTRIJSKOG MULJA IZ POGONA POCINČAVANJA I OTPADNOG ZEOLITA U CEMENTNOM MATRIKSU I PROCJENA PRIHVATLJIVOG UDJELA

POSSIBILITY OF STABILIZATION OF INDUSTRIAL MUD FROM A ZINC PLATING PLANT AND WASTE ZEOLITE IN CEMENT MATRIX AND ASSESSMENT OF ACCEPTABLE SHARE

Damir Barbir, Pero Dabić, Petar Krolo

Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21000 Split E-mail: dbarbir@ktf-split.hr

Sažetak: U radu su vršena konduktometrijska mjerenja uzoraka portland cementa uz različite dodatke mulja i zeolita. Također je provedeno ispiranje uzoraka prema testu za ispiranje EN 12457. Određivanje specifične provodnosti provedeno je na uzorcima portland cementa uz dodatak mulja od 0 - 7 mas. %, te smjese mulja i zeolita od 0 - 20 mas. $\frac{1}{9}$ pri temperaturi 20 ^oC i voda/kruto omjeru V/K = 0,5. Mjerenja su vršena pomoću digitalnog konduktometra i elektrode od nehrđajućeg čelika. Ispiranje je provedeno na uzorcima portland cementa uz dodatak otpadnog mulja od 0 - 10 mas. %, te smjese mulja i zeolita od 0 - 20 mas. %. Uzorci su hidratizirani 28 dana pri temperaturi od 20 °C. Uspješnost procesa stabilizacije nakon očvršćavanja ispitana je određivanjem udjela cinka u otopinama i krutim uzorcima nakon procesa ispiranja pomoću EDXRF uređaja. Konduktometrijski rezultati mjerenja pokazuju da dodatak mulja do iznosa od 3 mas. % (s obzirom na početak vezivanja prema HRN EN 197-1 i HRN EN 197-2) blago usporava hidratacijske procese, dok povećani udjeli značajno odgađaju početak vezivanja i za sustav cement-voda nisu prihvatljivi. Koncentracija cinka u otopinama nakon ispiranja i u krutim uzorcima ovisi o dodatku mulja i zeolita u sustavu i vremenu ispiranja. Prema primjenjenom testu prihvatljivi udjeli mulja i zeolita su oni kada koncentracija cinka u otopinama ne prelazi zakonski propisane granice (2 mg/l).

Ključne riječi: stabilizacija/očvršćavanje, ispiranje, specifična provodnost, EDXRF, mulj iz pogona pocinčavanja, otpadni zeolit, hidratacija cementa

Abstract: The paper carried conductometrical measurement of portland cement samples with various additions of mud and zeolite. It also carried out the leaching of samples with leaching test EN 12457. Determination of the specific conductivity was carried out on portland cement samples with the addition of mud from 0 to 7 wt. % and the mixture of mud and zeolite from 0 to 20 wt. % at a temperature of 20 $^{\circ}$ C and water / solid ratio of V / S = 0,5. Measurements were performed using a digital conductometar and stainless steel electrode. Leaching was carried out on portland cement samples with the addition of mud from 0 to 10 wt. %, and the mixture of mud and zeolite from 0 to 20 wt. %. Samples were cured 28 days of hydration at a temperature of 20 °C. The success of the stabilization process after solidification was examined by determining the zinc concentration in solutions and solid samples after the leaching process using EDXRF. Conductometrical results show that the addition of mud to the amount of 3 wt. % (with respect to the beginning of binding according toHRN EN 197-1 and HRN EN 197-2) slightly slower hydration process, while increasing concentrations significantly delay the beginning of bonding and for cement-water system are not acceptable. The concentration of zinc in the rinsing solutions and solid samples depends on the addition of mud and zeolite into the system and leaching time. According to the applied test mud and zeolite shares are acceptable when zinc concentration in the solution does not exceed the limits prescribed by law (2 mg/l).

Keywords: stabilization/solidification, leaching, specific conductivity, EDXRF, mud from a zinc plating plant, waste zeolite, cement hydration

UVOD

Procesi stabilizacije i solidifikacije (S/S procesi) pogodni su i po okoliš prihvatljivi postupci zbrinjavanja industrijskog otpada. U industrijski otpad najčešće spada anorganski kruti otpad i muljevi koji sadrže značajne koncentracije teških metala kao što su: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn. S/S procesima nastoji se imobilizirati teške metale pomoću hidrauličnih veziva. Najčešće se kao vezivno sredstvo koristi portland cement, sam ili u kombinaciji sa dodatcima (leteći pepeo, troska, otpadni zeolit). Tijekom stabilizacije odvija se pretvaranje štetne tvari u manje štetan i/ili manje topljiv oblik, dok se procesom solidifikacije (očvršćavanja) stvara trajni čvrsti matriks koji veže štetne tvari u svoju strukturu. S/S procesi se temelje na procesima hidratacije, tj. reakcije klinker minerala s vodom, gdje uvođenjem novih tvari, kompleksan sustav postaje još složeniji. Nastali produkti značajno utječu na hidratacijske procese i konačna svojstva cementog kompozita. Procjena dugoročnog ponašanja teških metala u cementnom matriksu i procjena prihvatljivog udjela presudni su za primjenjivost S/S procesa u zbrinjavanju, a provode se ispitivanjem fizikalno-kemijskih svojstava cementnog kompozita tijekom perioda rane hidratacije (48 sati) te pomoću testova za ispiranje (leaching testovi).

U ovom radu vršena su konduktometrijska mjerenja cementnih pasti uz različite dodatke mulja iz pogona pocinčavanja i otpadnog zeolita portland cementu tipa CEM I. Također su određivane koncentracije cinka prije i poslije procesa ispiranja u otopinama za ispiranje i krutim uzorcima prema testu za ispiranje EN 12457¹⁻⁸.

EKSPERIMENTALNI DIO

Materijali

Portland cement (prema europskoj normi EN 197⁹ CEM I) komercijalni je proizvod cementare CEMEX Hrvatska iz Kaštel Sućurca. Pokazuje visoku ranu i konačnu čvrstoću s kratkim periodom početka vezivanja i optimalnom obradljivošću.

Kao zamjenski dodatak cementu koristio se prirodni zeolit (nalazište Donje Jesenje) zasićen cinkovim ionima. Zasićivanje je vršeno otopinom koja sadrži 9,0 mmol/dm³ ZnSO₄. Zeolit uz glavni mineral klinoptilolit sadrži i primjese: muskovit, ilit, feldspat, sepiolit i kvarc. U tablici 1. prikazan je kemijski sastav CEM I i prirodnog zeolita.

Kemijski sastav (%)	CEM I	Prirodni zeolit
	22.95	
S 1 O ₂	22,85	64,93
Al_2O_3	4,81	13,66
Fe_2O_3	2,79	2,03
K_2O	1,79	1,88
Na ₂ O	0,18	3,66
CaO	65,23	2,99
MgO	1,61	1,10
Gubitak žarenjem		9,84

Tablica 1. Kemijski sastav CEM I i prirodnog zeolita

Otpadni mulj dobiven je taloženjem iz otpadnih voda pogona pocinčavanja ADRIACINK. Sivo-smeđe je boje, sitnozrnat i vlažan. Udio vlage određen je sušenjem pri 105 °C i iznosi 19,25 %. Izmjerena pH vrijednost iznosi 6,58. Sastav mulja nije konstantan te najvećim dijelom prevladavaju cinkov, željezov i kalcijev hidroksid, kao i nečistoće (prašina, zemlja, detergenti).

Priprema uzoraka

Otpadni zeolit i mulj potrebno je osušiti pri 105 °C, usitniti i prosijati kroz standardno sito od 4900 očica/cm² tako da veličina čestica bude približna veličini čestica cementa.

Uzorci za konduktometrijska mjerenja pripremljeni su miješanjem cementa s različitim udjelima mulja (0 – 7 mas. %) i smjese mulja i zasićenog zeolita (0 – 30 mas. %, uz konstantan udio mulja u smjesi od 3 mas. %). Masa uzorka bila je konstantna i iznosila je 100 grama. Mjerenja su provedena pri 20 °C i voda/kruto omjeru V/K = 0,5.

Uzorci za određivanje cinka u eluatu pripremljeni su miješanjem cementa s različitim dodacima mulja (2 - 10 mas. %) te smjese mulja i zeolita (5 - 30 mas. %) uz dodatak 20 mas. % mulja u smjesu). Uzorci su hidratizirani 28 dana u termostatu pri temperaturi od 20 °C. Nakon toga stavljeni su u automatsku treskalicu gdje se vršilo ispiranje prema europskom testu za ispiranje EN 12457. Nastala otopina ispitivana je na sadržaj cinka nakon 18, 24, 72 i 168 sati ispiranja.

Aparature

Konduktometrijska mjerenja vršena su pomoću mikroprocesorskog konduktometra¹⁰ ISKRA i elektrode od nehrđajućeg čelika s konstantom ćelije $C = 0,2850 \text{ cm}^{-1}$. Konduktometar je preko RS 232 C digitalnog priključka spojen na računalo.

Za određivanje koncentracije cinka korišten je EDXRF uređaj. Koncentracija cinka određivana je u otopini za ispiranje i u krutom uzorku prije i nakon ispiranja.

REZULTATI I RASPRAVA

Konduktometrijska mjerenja vršena su s ciljem određivanja vremena početka vezivanja cementnog kompozita, kao parametra za prosudbu uspješnosti solidifikacije i stabilizacije štetnog otpada, a što se na krivuljama specifične provodnosti očituje pojavom maksimuma. Na slici 1. prikazane su krivulje specifične provodnosti za različite dodatke mulja u sustav cement-voda.



Slika 1. Specifična provodnost za različite dodatke mulja

Matematičkom obradom rezultata iz krivulja specifične provodnosti moguće je odrediti optimalni dodatak mulja u reakcijski sustav kao sjecište tangenti na krivulji koja opisuje vrijeme do pojave maksimuma specifične provodnosti (slika 2.). Određivanje se vrši tako da se u funkcionalnu ovisnost postavi vrijeme potrebno da se postigne maksimum na krivulji specifične provodnosti $f(\kappa_{max}/t)$ u ovisnosti o udjelu dodanog otpadnog mulja u reakcijski sustav, čime se dobije krivulja $f(\tau) = f(maseni udio, w)$. Zatim se grafički odredi presjecište

tangenti na funkcionalnoj krivulji, a što onda predstavlja optimalni dodatak mulja koji reakcijski sustav podnosi bez posljedica na ispitivano svojstvo prema standardu.



Slika 2. Grafički prikaz ovisnosti vremena do pojave maksimuma specifične provodnosti o dodatku mulja

Dodatak mulja u cementni sustav utječe na hidratacijske procese na način da odgađa pojavu maksimuma i snižava vrijednosti specifične provodnosti kao kinetičke parametre, ali ne mijenja osnovni mehanizam hidratacije. Matematičkom obradom određen je optimalni dodatak mulja s iznosom od 3 mas. % (s obzirom na početak vezivanja propisan standardom⁹).

Zbog izuzetno jakog utjecaja na hidratacijske procese uz dodatak mulja taj utjecaj se nastojao ublažiti uvođenjem zeolita u kompozitni sustav (slika 3.).



Slika 3. Specifična provodnost za različite udjele zasićenog zeolita uz konstantan udio mulja od 3 mas. %

Povećanjem udjela zeolita u smjesi mulja i zeolita povećava se i vrijeme do pojave maksimalne specifične provodnosti uz nešto manje intenzitete. Utvrđeno je da je dodatak smjese otpadnog mulja iz pogona pocinčavanja i zasićenog zeolita u cementnom sustavu prihvatljiv do iznosa od 20 mas. %. Pomoću matematičkog modela moguće je za bilo koji dodatak smjese zeolita i mulja predvidjeti početak vezivanja (slika 4.).



Slika 4. Vrijeme do pojave maksimuma specifične provodnosti u ovisnosti o dodatku smjese mulja i zeolita

Određivanjem cinka u otopinama i krutim uzorcima nakon ispiranja nastoji se utvrditi mogućnost stabilizacije teških metala u cementnom matriksu. S tim da je stabilizacija uspješna ako koncentracija cinka ne prelazi zakonski propisanu granicu¹¹ (2 mg/l). Na slikama 5a. i 5b. prikazane su koncentracije cinka za različite dodatke mulja, M i smjese mulja i zeolita, K (uz 20 mas. % mulja u smjesi) određene u otopinama za ispiranje.



Slika 5. Koncentracija cinka za različite dodatke mulja (a) i smjese mulja i zeolita (b)



Udio cinka u obliku ZnO određen je na krutim uzorcima prije i nakon ispiranja (slika 6.).

Slika 6. Udio cinka u krutom uzorku prije i nakon ispiranja za različite dodatke mulja (a)) i smjese (b))

Povećanjem udjela mulja i smjese mulja i zeolita povećava se i koncentracija cinka u otopinama nakon ispiranja. Prema zakonu RH i primjenjenom testu za ispiranje (kontrolna točka nakon 24 sata) iz rezultata je vidljivo da je moguće koristiti dodatak mulja do 5 mas. % te smjese do 10 mas. %. U krutim uzorcima nakon ispiranja određen je smanjen udio cinka, što je i očekivano.

ZAKLJUČAK

Određivanjem specifične provodnosti u cementnim pastama s dodatkom otpadnog mulja iz pogona pocinčavanja i smjese mulja i zeolita može se odrediti utjecaj takvog dodatka na hidratacijske procese. Povećanje udjela mulja i smjese u cementnim kompozitima odgađa vrijeme vezivanja cementne paste.

Pomoću matematičkih modela, grafički je određen prihvatljiv udio otpadnog mulja koji iznosi w = 3,0 mas. % i w = 20 mas. % za smjesu. Iz rezultata ispiranja vidljivo je da se dodatkom mulja i smjese mulja i zeolita te dužim vremenom ispiranja povećava maseni udio cinka u otopinama nakon ispiranja i smanjuje udio cinka u krutim uzorcima. Prema zakonskim propisima i korištenom testu za ispiranje moguće je koristiti do 5 mas. % mulja i 10 mas. % smjese mulja i zeolita (uz dodatak 20 mas. % mulja u smjesi).

LITERATURA

- [1] H. F. Taylor, Cement Chemistry, 2nd edition, Thomas Telford Publishing, London, 1997, 199-241.
- [2] A. Đureković, Cement, cementni kompoziti i dodaci za beton, IGH i Školska knjiga, Zagreb, 1996.
- [3] S. Kamali, B. Gerard, M. Moranville, "Modeling the leaching kinetics of cement-based materials – influence of materials and environment", Cement and Concrete Composites 25 (2003) 451-458.
- [4] P. Dabić, P. Krolo, and D. Barbir, "The hydration kinetics in industrial cements with Addition of waste zeolite and mud from zinc-plating plant", in Proceedings of the International Symposium Non-Traditional Cement & Concrete III, Brno, 2008, 155-162.
- [5] P. Krolo, R. Krstulović, P. Dabić and A. Bubić, "Hydration and leaching of the cement zeolite composite", Ceramics-Silikaty 2005, **49**, 213-219
- [6] C. S. Poon, L. Lam, S. C. Kou, Z. S. Lin, "A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes", in Costruction and Building Materials, 1999, 13, 427-432.
- [7] J. Viguri, A. Andres, C. Ruiz, A. Irabien, F. Castro, "Cement-waste and clay-waste derived products from metal hydroxides wastes", Trans IchemE, **79** (2001) 38-44
- [8] X. D. Li et al., "Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials", Journal of Hazardous Material A82 (2001) 215-230.
- [9] Standardi za portland cement, HRN EN 197-1 i HRN EN 197-2, 2002.
- [10] C. Vernet and G. Noworyta, "Conductometric test for cement-admixture system" in 9th Inter. Congress of the Chemistry of Cement, New Delhy, 1992, Vol. 4, 627-634.
- [11] Zakon o zaštiti voda NN 107/95

UTJECAJ MIKROSTRUKTURE NA DIFUZIJU VODIKA I KRHKOST DVOFAZNOG ČELIKA

THE INFLUENCE OF MICROSTRUCTURE ON HYDROGEN DIFFUSION AND EMBRITTLEMENT OF DUAL PHASE STEEL

Anita Begić Hadžipašić, Jadranka Malina, Štefan Nižnik*

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Hrvatska *Tehničko sveučilište Košice Metalurški fakultet, Slovačka

Sažetak: Pouzdanost konstrukcija ne ovisi samo o primijenjenom opterećenju, već i o uvjetima u kojima se nalaze. To bi mogao biti neki korozijski okoliš koji dovodi do narušavanja mehaničkih svojstava i preuranjenog loma. Postoje različiti oblici degradacije, a jedan od opasnijih je lom materijala uzrokovan vodikom, poznat pod imenom vodikova krhkost HE (Hydrogen Embrittlement).

Permeacijskim ispitivanjima pokazalo se da elektrokemijska korozija dvofaznog čelika rezultira razvijanjem atomarnog vodika koji se apsorbira u materijalu u tzv. vodikovim zamkama te na taj način slabi vezu između mikrokonstituenata i dovodi do vodikove krhkosti i iznenadnih lomova konstrukcija. Međutim, metalografska i SEM analiza su pokazale vrlo povoljnu mikrostrukturu DP-čelika, s malo globularnih uključaka, dok izduženi MnS uključci nisu registrirani, što ukazuje na činjenicu da je prisutno vrlo malo ireverzibilnih zamki.

Ključne riječi: dvofazni čelik, difuzija vodika, vodikova krhkost, mikrostruktura

Abstract: Reliability of constructions depends not only on the applied stress, but also depends on the conditions in which they are in service. That could be some corrosion environment which leads to deterioration of mechanical properties and premature failure. There are different types of degradation, but the most interesting is the fracture caused by hydrogen and known as hydrogen embrittlement HE.

The permeation experiments have shown that electrochemical corrosion of dual phase steel results in evolution and absorption of hydrogen in the material in so called hydrogen traps and in that way it weakens the relationship between microconstituents with consequences of hydrogen embrittlement and sudden fracture of constructions. However, metallographic and SEM analyses have shown the good combination of microconstituents with presence of small number of globular inclusions, while long MnS inclusions have not registered, which indicates the fact that very small number of irreversible traps is present.

Key words: dual phase steel, hydrogen diffusion, hydrogen embrittlement, microstructure

1. Uvod

Vodik je jedan od najnepoželjnijih elemenata koji se tijekom proizvodnje, prerade i/ili primjene može apsorbirati u metalima i njihovim slitinama. Apsorpcija atomarnog vodika u visokočvrstim niskolegiranim čelicima uzrokuje značajan gubitak nekih mehaničkih svojstava, kao što su sposobnost deformacije i koeficijent intenziteta naprezanja [1].

Jedan od najčešćih oštećenja uzrokovanih apsorpcijom atomarnog vodika u metalima je poznat kao HIC (hydrogen induced cracking)-vodikom potaknuti lom ili HE (hydrogen embrittlement)-vodikova krhkost. Osim promjene mehaničkih svojstava čelika, HE uzrokuje i strukturne promjene kao što su unutrašnje pukotine, površinski blisteri, praznine itd. [2].

Poznato je da sumporovodik, anorganski spojevi arsena, antimona i selena ubrzavaju apsorpciju vodika [3]. S druge strane, različite nepravilnosti u materijalu (dislokacije, granice zrna, nemetalni uključci) ponašaju se kao vodikove zamke pa je vodik na tim mjestima čvršće vezan u metalu i pokazuje manju pokretljivost [4].

Da bi predvidjeli pogoršanje svojstava materijala uslijed djelovanja vodika, potrebno je odrediti koeficijent difuzije i koncentraciju vodika i vodikovih zamki. To se može postići pomoću različitih ekperimentalnih metoda [5], a najčešće se primjenjuje metoda permeacije vodika koju su razvili Devanathan i Stachurski [6]. Princip elektrokemijskog navodičenja sastoji se u tome da se uslijed katodne polarizacije otopine (kisela ili alkalna) hidratizirani kationi transportiraju prema katodnoj strani uzorka na ulaznoj strani elektrolitičke ćelije. Ovaj efekt hidratiziranja omogućuje redukciju i transport vodika kroz membranu putem difuzije. Difundirani vodikovi atomi oksidiraju se u vodikove ione u anodnoj ćeliji, pri čemu se troši električna struja iz otopine koja se može izračunati.

Zbog sve većih zahtjeva automobilske industrije za smanjenjem težine automobila, kao i smanjenjem potrošnje goriva, razvijena je nova generacija čelika, tzv. napredni visokočvrsti niskolegirani čelici, koja uključuje DP- (dual phase), TRIP- (transformation induced plasticity), FB- (ferrite-bainite), CP- (complex phase) i TWIP-(twinning induced plasticity) čelike [7]. Ovi višefazni čelici posjeduju visoku čvrstoću uz istovremeno povećanu sposobnost deformacije i mogućnost apsorbiranja visoke udarne energije [8].

Oni se dobivaju suvremenim metalurškim tehnologijama i svoju su primjenu našli naročito tamo gdje je potrebno smanjenje težine (konstrukcije, automobili). Uspješna primjena konstrukcijskih čelika povezana je s dobrom kombinacijom čvrstoće, duktilnosti i jednostavne proizvodnje. Osnovni zadatak proizvodnje ovih čelika je dobiti veliku čvrstoću, a da se istovremeno ne naruši duktilnost. To se upravo postiže njihovom višefaznom mikrostrukturom, jer se može kombinirati visoka čvrstoća jedne faze s velikom plastičnošću druge faze («mikrostrukturni inženjering»)[9].

Stoga je u ovom radu proučavan utjecaj mikrostrukture na difuziju i krhkost visokočvrstog niskolegiranog dvofaznog konstrukcijskog čelika.

2. Eksperimentalni dio

Uzorak

Eksperimentalni dio rada proveden je u Laboratoriju za Fizikalnu kemiju i koroziju metala Metalurškog fakulteta u Sisku. Uzorak je pripremljen iz niskougljične visokočvrste toplovaljane trake dvofaznog DP-čelika (EN 10336).

Radi preglednosti uvida u kvalitetu ispitanog materijala, u tablici 1 dan je prikaz njegovog kemijskog sastava i pripadajući ekvivalent ugljika CE, izračunat prema jednadžbi Međunarodnog Instituta za zavarivanje (IIW):

$$CE(IIW) = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr + Mo + V}{5} + \frac{Cu + Ni}{15}$$
(1)

Tablica 1. Kemijski sastav ispitanog dvofaznog DP-čelika oznake A.

Oznaka uzorka	Α
С	0.073
Mn	1.85
Si	0.013
Р	0.015
S	0.004
Al	0.047
Ν	0.0060
Cu	0.014
Nb	0.002
Ti	0.001
V	0.003
Cr	0.221
CE/%	0.43

Iz tablice 1 je vidljivo da se radi o materijalu s niskim udjelom sumpora i fosfora, što osigurava visoku čistoću i kvalitetu materijala, zbog smanjenja mogućnosti stvaranja sulfida i drugih uključaka.

Metode ispitivanja

U svrhu ispitivanja sklonosti vodikovoj krhkosti, potrebno je uzorke «napuniti» vodikom, tj. navodičiti ih. Permeaciju atoma vodika u čelične materijale moguće je ubrzati jednostavnim laboratorijskim postupkom elektrokemijskog ispitivanja difuzije vodika u željeznim materijalima. U svrhu permeacijskih ispitivanja uzorak je izrezan u obliku pločice dimenzija 5×8×0.165cm. Anodna strana uzorka podvrgnuta je postupku niklanja jer se uvjeti eksperimenta (medij i elektrodni potencijal) kontroliraju tako da je na oksidacijskoj strani membrane površina metala ili pasivna ili otporna na koroziju. Niklanje se izvodilo pri sobnoj temperaturi tijekom 55 minuta i uz gustoću struje od 0.5 Adm⁻². Prije svakog mjerenja katodna strana uzorka brušena je brusnim papirima No. 100, 220, 320, 400, 500 i 600, nakon čega je uzorak ispran u destiliranoj vodi i odmašćen u etanolu.

Eksperimentalni uređaj za praćenje difuzije vodika kroz membranu sastoji se od ćelije za punjenje vodikom (katodni dio) i oksidacijske ćelije (anodni dio), koje su odvojene jedna od druge tankom čeličnom pločicom (uzorak), slika 1.

Katodna strana uzorka se navodičava pa je ona okrenuta ka katodnom dijelu uređaja ispunjenom 2M H_2SO_4 , a anodna strana je okrenuta anodnom prostoru ispunjenom 1M NaOH. U katodnom dijelu uređaja reakcijom čelika i 2M H_2SO_4 razvija se vodik, koji se jednim dijelom rekombinira u molekulu vodika i oslobađa kao plinoviti vodik, a jednim dijelom difundira kroz čeličnu membranu, gdje se onda taj pristigli «nezarobljeni» atomarni vodik u anodnom prostoru oksidira u H⁺-ione.



Slika 1. Aparatura za praćenje difuzije vodika

U anodnom prostoru se nalaze zasićena kalomel elektroda i Pt-elektroda, a potencijal čelične membrane održava se s pomoću PARSTAT 2273 potenciostata/galvanostata/FRA (Princeton Applied Research, USA) u području pasivnosti i to + 200 mV prema zasićenoj kalomel elektrodi-ZKE. Struja koja teče između čelične membrane (radna elektroda) i protuelektrode (Pt-lim) registrira se na potenciostatu i mjera je za količinu prodifundiranog vodika.

U svrhu metalografskih ispitivanja izrezan je uzorak uzdužno na smjer valjanja te uložen u konduktivnu masu pomoću SimpliMet[®] 1000 uređaja za vruće prešanje uzoraka. Nakon toga, uzorak je strojno brušen (No. 400, 500,600 i 800) i poliran (suspenzija Al₂O₃ u vodi) na Buehler automatskom uređaju za brušenje i poliranje. Tako pripremljen uzorak promatran je na svjetlosnom mikroskopu s digitalnom kamerom (Olympus GX 51) i sustavom za automatsku obradu slike (AnalySIS[®] Materials Research Lab) u svrhu pronalaženja uključaka. Nakon promatranja uključaka, uzorak je nagrižen u nitalu u cilju dobivanja mikrostrukture ispitanog materijala.

Zabilježeni uključci i mikrostruktura ispitanog materijala promatrani su i na pretražnom elektronskom mikroskopu Tescan Vega LSH (Češka).

3. Rezultati i rasprava

Uzimajući u obzir očitanu struju $I/\mu A$ i radnu površinu A/cm^2 , može se izračunati gustoća struje permeacije atomarnog vodika u određenom vremenu prema sljedećoj jednadžbi:

$$i = \frac{I}{A} \qquad [\mu A \text{ cm}^{-2}] \tag{2}$$

Iz dijagrama i = f (t) određuje se gustoća struje permeacije atomarnog vodika u stacionarnom stanju i_{ss} i vrijeme t_{lag} , definirano kao vrijeme potrebno da se dostigne 63 % od gustoće struje permeacije atomarnog vodika u stacionarnom stanju.

Iz dobivenih podataka i debljine membrane L, računa se difuzijski koeficijent D prema jednadžbi [10]:

$$D = \frac{L^2}{6 \cdot t_{lag}} \qquad [\rm{cm}^2 \, \rm{s}^{-1}] \tag{3}$$

Količina prodifundiranog vodika u stacionarnom stanju računa se prema Faradayevu zakonu:

$$n(H_2) = \frac{I \cdot t}{z \cdot F \cdot A} \qquad [\text{mol cm}^{-2}] \tag{4}$$

gdje je:

I = struja, A t = vrijeme, s z = broj izmjenjenih elektrona $\rightarrow 2$ F = Faradayeva konstanta $\rightarrow 96490$ A s mol⁻¹ A = površina čelične membrane u dodiru s otopinom NaOH $\rightarrow 3,14$ cm²

Iz količine prodifundiranog vodika i standardnog molarnog volumena dobije se volumen prodifundiranog vodika:

$$V(H_2) = V^0(H_2) \times n(H_2) \qquad [\text{cm}^3 \text{H}_2 \text{ cm}^{-2}]$$
(5)

Protok atomarnog vodika u stacionarnom stanju računa se kao:

$$J_{ss} = \frac{I/A}{F} = \frac{i_{ss}}{F} \qquad [mol \ cm^{-2} \ s^{-1}]$$
(6)

Iz svega toga proizlazi da je topljivost vodika:

$$C_0 = \frac{J_{ss} \times L}{D} \qquad [\text{molH cm}^{-3}] \tag{7}$$

Ukupan broj vodikovih zamki [11] računa se kao:

$$N_T = N_{Fe} \times \left(\frac{D_{Fe}}{D} - 1\right) \times e^{-\frac{E_b}{RT}} \qquad [\text{cm}^{-3}]$$
(8)

gdje je: $N_{Fe} =$ ukupan broj vodikovih zamki u čistom željezu $\rightarrow 7.52 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ $D_{Fe} =$ koeficijent difuzije u čistom željezu $\rightarrow 1.28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ D = koeficijent difuzije ispitanog materijala, cm² s⁻¹ $E_b =$ energija veze $\rightarrow 0.3 \text{ eV}$ R = opća plinska konstanta $\rightarrow 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ T = termodinamička temperatura, K

Navedeni difuzijski parametri izračunati su za sva četiri mjerenja, tj. odziva, te prikazani u tablici 2, a ovisnost gustoće struje permeacije atomarnog vodika o vremenu difuzije t i ovisnost normiranog protoka atomarnog vodika o normiranom vremenu prikazane su na slikama 2 i 3.
Odziv	i _{ss}	t _{lag}	$n(H_2) \times 10^7$	V(H ₂)×10 ³	D×10 ⁷	$J_{ss} \times 10^{11}$	$C_0 \times 10^6$	$N_{T} \times 10^{-25}$
Ouziv	$\mu A \text{ cm}^{-2}$	S	mol cm ⁻²	$\mathrm{cm}^{3}\mathrm{H}_{2}\mathrm{cm}^{-2}$	$\mathrm{cm}^2\mathrm{s}^{-1}$	mol cm ⁻² s ⁻¹	molH cm ⁻³	cm ⁻³
1.	1.62	16002	1.85	4,15	2.84	1.68	9.76	3.38
2.	1.77	12666	1.92	4,29	3.58	1.83	8.43	2.68
3.	1.92	11610	1.96	4,39	3.91	1.99	8.40	2.45
4.	2.02	10560	1.96	4,39	4.30	2.09	8.02	2.23

Tablica 2. Parametri difuzije vodika za ispitani DP-čelik oznake A.



Slika 2. Ovisnost gustoće struje permeacije atomarnog vodika kroz membranu DP-čelika oznake A o vremenu difuzije t



Slika 3. Ovisnost normiranog protoka atomarnog vodika o normiranom vremenu za uzorak DP-čelika oznake A

Na slici 2 i 3 prikazane su četiri krivulje: prva se odnosi na transport vodika kroz membranu koja nije nikad bila u kontaktu s korozivnim medijem, dok se drugi odzivi razlikuju od prvog po tome što je membrana već bila u kontaktu s medijem i stoga u nekoj mjeri već navodičena. Iz slike 2 je vidljivo da vodik apsorbiran na ulaznoj strani uzorka DP-čelika kod prvog odziva treba čak 180 minuta da počne proboj na suprotnu stranu membrane. Kad se sve zamke popune, na izlaznoj strani uspostavlja se stacionarni protok vodika. To se na krivulji permeacije zapaža kao J_{ss} nakon 368 minuta. Svaki sljedeći odziv treba manje vremena da započne proboj vodika na suprotnu stranu membrane, jer transport vodika usporavaju samo reverzibilne zamke [10].

Naime, kod ireverzibilnih zamki vodikovi atomi su čvrsto vezani i mogu se iz materijala istjerati samo pri temperaturama od 305-750 °C, dok kod reverzibilnih zamki vodikovi atomi su «labavo» vezani te se mogu difuzijom kretati kroz rešetku dugo vremena, dok ne prođu na suprotnu stranu membrane [12]. Takav vodik naziva se pokretljivi vodik, a sastoji se od vodika zarobljenog u reverzibilnim zamkama i vodika koji je u metalu zaostao nakon proizvodnje. Vodik zarobljen u reverzibilnim zamkama izlazi već pri sobnoj temperaturi, a potpuno se može istjerati zagrijavanjem na 112-270 °C.

Iz podataka u tablici 2 može se uočiti da je koeficijent difuzije D manji za tri reda veličine od onog u rešetki α -Fe (D_{Fe} =1.28 ×10⁻⁴ cm² s⁻¹) [11], što znači da je prisutno dosta zamki koje usporavaju transport H-atoma kroz membranu. Broj vodikovih zamki pri svakom odzivu je izračunat i reda je veličine 10²⁵, što potvrđuje navedenu činjenicu. Naime, poznato je da smanjenje koeficijenta difuzije D i povećanje topljivosti vodika C₀ snažno ovise o zarobljavanju vodika u zamkama, a zamke su najčešće različite greške u materijalu poput dislokacija, granica zrna itd. [13].

Međutim, razlike u izračunatim parametrima difuzije između prvog i ostalih odziva nisu veoma velike, što dovodi do zaključka da DP-čelik nema velik broj ireverzibilnih zamki. Naime, iako prvom permeacijskom odzivu treba duže vremena (slika 2 i 3), što ukazuje na prisustvo ireverzibilnih zamki, njih je veoma malo, što dokazuje i strmija krivulja prvog permeacijskog odziva (slika 3) [10].

Ovu tvrdnju dokazuju i promatranja na svjetlosnom mikroskopu i skenirajućem elektronskom mikroskopu, slike 4-6.



- Slika 4. a) Metalografski snimak globularnog uključka u DP-čeliku oznake A, povećanje 500x
 - b) SEM snimka globularnog uključka u uzorku DP-čelika oznake A,

povećanje 5000x



Slika 5. Metalografski snimak mikrostrukture DP-čelika oznake A dobiven nagrizanjem u nitalu, povećanje 1000x



Slika 6. Mikrostruktura DP-čelika oznake A nagrizanog u nitalu (povećanje 5000x): a) SEM snimka i b) BSE snimka

Uvažavajući činjenicu da ireverzibilne zamke mogu biti različiti karbidi i uključci (naročito MnS), one su ovdje zastupljene u neznatnoj mjeri, budući da ovaj materijal u svom sastavu i ima veoma nizak sadržaj ugljika i sumpora [13,14]. Naime, pretraživanjem površine ispitivanog DP-čelika pronađeno je vrlo malo globularnih uključaka dimenzija od 2-7 µm (slika 4), dok izduženi MnS-uključci nisu registrirani.

Nasuprot tome, analiziranjem mikrostrukture ispitivanog materijala koja se sastoji iz ferita i martenzita (slike 5 i 6), može se zaključiti da prevladavaju reverzibilne zamke tipa dislokacija i granica zrna, budući je mikrostruktura izrazito sitnozrnata (veličina zrna 13). Visoka gustoća dislokacija i mnogobrojne granice zrna omogućavaju duže putovanje atomarnog vodika kroz rešetku ispitivanog materijala te time i sporiji prolazak vodika na suprotnu stranu membrane.

4. Zaključak

- Elektrokemijskom metodom difuzije vodika određeni su parametri difuzije za visokočvrsti konstrukcijski dvofazni DP-čelik oznake A.
- Nizak difuzijski koeficijent atomarnog vodika upućuje na prisustvo većeg broja reverzibilnih zamki koje zarobljavaju vodikove atome i usporavaju njihov proboj na suprotnu stranu membrane.
- Mikrostruktura ispitanog materijala je izrazito sitnozrnata i sastoji se iz ferita i martenzita. Mnogobrojnost granica zrna također ukazuje na činjenicu da je prisutno mnogo reverzibilnih zamki, koje imaju dominantan utjecaj na difuzijski koeficijent D i tiopljivost vodika C₀.
- Metalografskom i SEM analizom ispitanog DP-čelika pronađeno je vrlo malo globularnih uključaka, dok izduženi MnS-uključci nisu registrirani. To upućuje na činjenicu da je prisutno vrlo malo ireverzibilnih zamki, na što ukazuje i nizak sadržaj ugljika i sumpora u kemijskom sastavu ispitanog DP-čelika te strmiji prvi permeacijski odziv u odnosu na ostale odzive.
- Dobiveni rezultati upućuju na zaključak da je kod ispitanog DP-čelika oznake A, sklonost vodikovoj krhkosti smanjena, zbog čega se on može smatrati konkurentnim materijalom u odnosu na konvencionalne konstrukcijske čelike.

ZAHVALA

Ovaj je rad izrađen u okviru projekta 124-1241565-1524, financiranog sredstvima Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

5. Literatura

[1] U. Hadam, T. Zakroczymski, Absorption of hydrogen in tensile strained iron and highcarbon steel studied by electrochemical permeation and desorption techniques, International Journal of Hydrogen Energy **34** (2009) 2449-2459.

[2] R. K. Dayal, N. Parvathavarthini, Hydrogen embrittlement in power plant steels, Sadhana **28** (2003) 431-451.

[3] J. Malina, G. Vručinić, M. Malina, Evaluation of Welded TMCP Steel for Resistance to HIC and SSC, Welding in the World **51** (2007) 537-546.

[4] L. Vehovar, Mehanizmi delovanja vodika v kovinah in vodikova krhkost, Železarski zbornik **25** (1991) 1-13.

[5] M. Wang, E. Akiyama, K. Tsuzaki, Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test, Corrosion Science **49** (2007) 4081-4097.

[6] M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski, The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determination of permeation rates, J. Electrochem. Soc. **111** (1964) 5, 619-623.

[7] J. Zrnik, I. Mamuzić, S. V. Dobatkin, Recent progress in high strength low carbon steels, Metalurgija **45** (2006) 323-331.

[8] K. Hensger, G. Fleming, Recent developments in compact strip production of Nbmicroalloyed steels, Intern. Confer. «Niobium 2001», Orlando, Florida, USA, 2001.

[9] J. Malina, M. Malina, K. E. Hensger, Vodikom izazvana krhkost vara na CSP čeliku u morskoj vodi, 3. Međunarodno savjetovanje «Zavarivanje u pomorstvu», Hvar, 2004., str. 173-181.

[10] HRN EN ISO 17081:2008, Metode mjerenja zasićenosti vodikom i određivanja unosa i prijenosa vodika u metale elektrokemijskim postupkom.

[11] G. A. Park, S. U. Koh, H. G. Jung, K. Y. Kim, Effect of microstructure on hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel, Corrosion Science **50** (008) 341-347.

[12] M. Pitrun, The effect of welding parameters on levels on diffusible hydrogen in weld metal deposited using gas shielded rutile flux cored wires, Doctoral Thesis, University of Wollongong, 2004.

[13] S. K. Albert, V. Ramasubbu, N. Parvathavarthini, T. P. S. Gill, Influence of alloying on hydrogen-assisted cracking and diffusible hydrogen content in Cr-Mo steel welds, Sadhana **28** (2003) 383-393.

[14] J. Malina, A. Begić Hadžipašić, M. Malina, Utjecaj mikrostrukture DP čelika na difuziju vodika, 4. Međunarodno savjetovanje «Zavarivanje u pomorstvu», Bol, Brač, 2009., str. 173-182.

EXPERIMENTS WITH MIXTURES - OPTIMIZING THE MATERIAL PROPERTIES

POKUSI SA SMJESAMA – PRIMJENA PRI OPTIMIRANJU SVOJSTAVA MATERIJALA

Hrvoje Cajner, Anita Babić, Nikola Šakić

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, Ivana Lučića 1, 10000 Zagreb

Sažetak:

Pokusi sa smjesama (mješavinama) predstavljaju racionalnu širokoprihvaćenu metodologiju iz područja planiranja i analize pokusa (Design of Experiments), osobito pri rješavanju problema ispitivanja utjecaja pojedine od komponenti smjese na svojstva i značajke materijala.

U radu će se iznijeti osnovne teorijske postavke pokusa sa smjesama (Experiments with Mixtures), te na primjerima izvedenih pokusa ilustrirati vlastita eksperimentalna istraživanja pri procesu lijevanja aluminijskih legura, s posebnim osvrtom na mogućnost višekriterijalnog optimiranja sastava šarže (uloška) pri optimiranju svojstava legura.

Ključne riječi: pokusi sa smjesama, planovi pokusa, lijevanje, optimizacija, lijevanje aluminijskih legura

Abstract:

Experiments with mixtures is a common used methodology in area of design and analysis of experiments (DOE) especially for identifying the phenomena of influence of the components ratio on the properties of material. This methodology is mostly used for determining the optimal mixture in process of casting regarding desirable properties.

This paper will present the theoretical basics of experiments with mixtures and appliance in real situation problems. There will be presented some examples from own research related to the processes of production of aluminum alloy casting and ductile iron. Moreover the results of analysis for the process of casting will be described from aspect of multicriteria optimization of batch structure as appropriate property optimizing technique.

Key words: experiments with mixtures, design of experiments, casting, optimization, aluminum casting

1. UVOD

Optimizacija je u inženjerskom smislu postupak 'maksimiziranja' ili 'minimiziranja' nekog cilja (ili ciljeva) u okvirima raspoloživih resursa uz zadovoljavanje ograničenja koja objektivno postoje. Proces inženjerskog optimiranja podrazumijeva sustavno traženje optimalnog rješenja zadanog inženjerskog problema s obzirom na definirane kriterije optimalnosti, a u uvjetima zadovoljavanja zadanih ograničenja. Pretpostavka je pri tome, naravno, da problem ima dovoljan 'višak' internih stupnjeva slobode (onih o kojima može odlučiti projektant jer nisu determinirani fizikalnim zakonitostima problema) koji postaju varijablama postupka optimizacije.

Za razliku od klasičnih primjena numeričkih postupaka u analizi, kod optimizacije je riječ o sintezi koja u svakoj iteraciji uključuje nužnost provedbe analize (simulacije odziva) promatranog sustava. Kod numeričke optimizacije, sinteza se ne radi iskušavanjem svih mogućih rješenja niti na bazi iskustva, nego preko novih postupaka koji nova rješenja generiraju sustavno i učinkovito sa ciljem da se do optimalnog rješenja dođe uz što manji utrošak računalnih resursa. Kako je svaka sinteza vrlo kompleksna i numerički zahtjevna, a razmatrani fizikalni modeli često vrlo složeni, proces optimiranja je numerički vrlo intenzivan.

Globalizacija te posljedični porast kompetitivnosti na sve aktivnosti postavlja vrlo stroge dugoročne i kratkoročne uvjete za opstanak u smislu nužne izvrsnosti proizvoda, usluga i procesa, koja se postiže optimizacijom u najširem značenju tog termina. Iskustvena ili intuitivna optimizacija, te naslanjanje isključivo na postojeće 'najbolje prakse' danas više nije dovoljno, jer ne osigurava dovoljnu 'kompetitivnu prednost', a time ni profitabilnost odnosno opstanak [1].

Procesi i postupci optimizacije imaju stoga sve veću važnost i sve širi prostor primjene. Današnja logika kod razvoja proizvoda, usluga i procesa više nije odrediti neko odgovarajuće



Slika 1. Sistematizacija i tijek procesa optimiranja

rješenje koje zadovoljava sve uvjete. U današnje vrijeme potrebno je odrediti rješenje koje zadovoljava sve uvjete te istovremeno minimizira utrošak svih resursa. odnosno maksimira postavljene ciljeve (kriterije izvrsnosti rješenja). U tom smislu je proces optimizacije znatno širi od skupine metoda ili numeričkih alata. Riječ je u stvari o novom inženjerskoj pristupu sintezi u odnosno razvoju proizvoda ili bazi procesa na koncepta 'optimalnosti'. Optimizacija se stoga istovremeno može shvatiti i kao postavljanja način inženjerskog zadatka, ali i kao specijalizirani alat odnosno način potpore odlučivanju ('decision support') u najširem smislu.

Podjela procesa optimiranja je zasnovana na činjenici da kod eksperimentalnog optimiranja funkcija cilja nije unaprijed poznata, već se do nje dolazi planiranjem i izvođenjem pokusa. Kod matematičkog programiranja funkcija cilja je unaprijed poznata, te ju je potrebno samo ispravno matematički modelirati koristeći jednu od metoda matematičkog programiranja (slika 1). U problemima koji se pojavljuju u proizvodnim procesima vezanih za strojarstvo najčešće pristupamo procesu eksperimentalnog optimiranja.

Iz perspektive istraživanja smjesa, često postoji razlog za proučavanje funkcionalnih veza između svojstva ili praćenog odziva i kontrolirane varijable kako bi se pokušalo utvrditi da li se neka kombinacija sastojaka u nekom smislu može smatrati najboljom. Za primjer najbolja kombinacija sastojaka kod lijevanja neke legure bi bila ona kod koje je udio legirnih elemenata optimalan tj. koji donosi ciljanu vrijednost odabrane značajke konačnog odljevka. Pri pokušaju određivanja najbolje kombinacije sastojaka smjese često se koristi postupak pokušaja i pogrešaka pri čemu se provjerava veliki broj kombinacija sastojaka. Ta metoda može zahtijevati velike troškove u smislu vremena i novca, stoga su se problemi sa smjesama počeli istraživati koristeći statističku metodologiju.

2. PRISTUPI ISTRAŽIVANJU POJAVA VEZANIH ZA SMJESE (MJEŠAVINE)

Kako bi se optimizacija mogla provesti potrebno je definirati vezu između promatrane pojave ili procesa i utjecajnih faktora. Dva osnovna načina pristupa istraživanju procesa i pojava kod problema mješavina su pristup upotrebom planiranih pokusa i pristup upotrebom 'historijskih' podataka.

1. Pristup upotrebom planiranih pokusa:

Prvi pristup rješavanju problema sa smjesama (mješavinama) jest planiranje pokusa. Koncept planiranja pokusa je baziran na mogućnosti kontrole faktora u procesu te oblikovanje modela po stohastičkom principu radi eliminacije utjecaja nekontroliranih faktora (slika 2). Planiranje pokusa sa mješavinama se svodi na odabir adekvatnog modela pokusa sa smjesama iz već postojećeg kataloga pokusa. U ovisnosti o odzivu koji se želi dobiti može se odabrati tip pokusa koji se dodatno oblikuje odabirom ili modifikacijom željenih stanja pokusa (točaka).



Slika 2. Opći model procesa

Početni korak jest formiranje elementarne rešetke mogućih stanja pokusa [2]. Ovisno o broju komponenata q smjese moguće je postaviti elementarnu q-1 (dimenzionalnu) rešetku plana pokusa. U tablici 1 su dane elementarne dvodimenzionalne rešetke koja opisuju plan

pokusa sa tri komponente i definiraju najviši mogući stupanj polinoma odziva obzirom na odabir broja stanja [3].

Naziv polinoma	polinom	Simpleks rešetka
linearni	$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3$	\bigtriangleup
kvadratni	$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{25} x_2 x_3$	\triangle
posebni kubni	$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \\\beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_1 x_3 + \gamma_{13} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \\\gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \\\beta_{123} x_1 x_3 x_3$	\triangle
puni kubni	$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3$	\bigtriangleup

Tablica 1. Osnovni oblici polinoma i pripadajuće elementarne rešetke

Osnovna značajka pokusa sa smjesama jest da komponente zadovoljavaju uvjete:

$$x_i \ge 0$$

•
$$\sum_{i}^{q} x_i = 1$$

Svaki udio komponente može poprimiti vrijednosti između 0 i 1, te su sve kombinacije miješanja komponenata u smjesi moguće. Budući da u praksi analiziranje cijele elementarne rešetke nema ekonomsku opravdanost ili jednostavno nije moguće analiziranje cijele rešetke zbog tehnoloških ograničenja uvode se ograničenja na omjere sastojaka smjese. Potrebno je izvršiti transformaciju iz elementarne rešetke u pseudoelementarnu rešetku (slika 3). preko

izraza:

$$x'_{i} = \frac{x_{i} - a_{i}}{1 - L_{i}},$$

gdje je: $a_i - \text{donja granica udjela za komponentu } x_i$ $L_d - \text{zbroj donjih granica udjela za sve komponente}$



Slika 3. Prikaz pseudoelementarne rešetke

2. Pristup upotrebom 'historijskih' podataka:

Drugi pristup rješavanju problema smjesa jest upotreba empirijskih (historijskih) podataka. Ovaj pristup je pogodan kada ne postoji mogućnost kontrole faktora u procesu zbog raznih ograničenja vezanih za kontinuiranost procesa (proizvodnju) ili visok trošak klasičnog

ispitivanja. Tipična situacija jest nemogućnost zaustavljanja proizvodnje i izvođenje pokusa po planu jer povlači ne samo dodatne troškove već zahtijeva drugačije postavke promatranih kontroliranih faktora. U sljedećem odlomku je na primjeru detaljnije obrazložen razlog korištenja ovakvog pristupa.

3. PRIMJERI IZ PRAKSE

Primjer 1. Siluminski odljevci

Silumin je jedna od legura aluminija (Al). Nastaje tako da se aluminij legira sa silicijem (Si). Da bi se dobile podvrste silumina s različitim značajkama osnovnu Al – Si leguru moguće je legirati s još nekim dodatnim elementima. Promatrati ćemo samo sedam glavnih legirnih elemenata a to su: Fe, Si, Cu, Mn, Mg, Zn i Ti. U leguri postoje i ostali legirni elementi koji su u slučaju lijevanja silumina u tragovima i zanemariti ćemo ih radi pojednostavljenja modela no pazeći da uvjet $\sum x_i = 1$ bude zadovoljen.

Konkretan problem optimizacije sastava siluminskog lijeva se odnosio na siluminske glave i prirubnice koje se montiraju na provodnike visokoenergetskih transformatora [4]. Prema QA-TDU¹⁴ to su odljevci aluminija (AlMgSi7 wa) otporni na koroziju, otporni na SF₆ te plinsko i uljno nepropusni. Bitna značajka odljevaka jest zadovoljavanje norme koja propisuje interval udjela glavnih komponenti te interval tvrdoće koji je od 75–110 HB.

U ovom primjeru je korišten pristup uporabom ranije prikupljenih podataka ('historijski podaci'). Budući da poduzeće već godinama u izradi transformatora koristi siluminske odljevke dostupni su podaci o mješavini. Sakupljeno je ukupno podataka za 75 odljevaka (37 glava i 38 prirubnica) u razdoblju od 2003. do 2009. godine. Za svaki odljevak navedeni su udjeli pojedinih komponenata i izmjerena je funkcija odziva (tvrdoća), stoga se smjese silumina od kojih su izrađeni odljevci mogu smatrati točkama pokusa. Na taj način ne mora se formirati plan pokusa (niti može zbog proizvodnih i tehnoloških ograničenja) te trošiti dragocjene resurse kao što je vrijeme koje je potrebno da se taline izliju i naprave mjerenja. Budući da se smjesa silumina sastoji od osam glavnih komponenata nije moguće skicirati elementarnu rešetku koja je 7-dimenzionalna tako da će svi prikazi biti parcijalno izraženi.

Model je na temelju ulaznih podataka formiran i analiziran u programskom paketu Design Expert [5]. Analiza značajnosti je pokazala da su uz linearnu komponentu značajne i interakcije nekih legirnih elemenata što pokazuje da karakteristika odziva ne ovisi samo o glavnim efektima. Zbog te činjenice i činjenice da je prilagođen model višeg reda regresijska funkcija je kompleksna te se neće posebno navoditi u ovom radu. Ono što se može jest prikazati rezultate nad elementarnom rešetkom.

Napomena jest da se prikazuje varijacija samo tri komponente dok su druge na konstantnim vrijednostima zbog 7-dimenzionalnog problema. Jedan dio rezultata u obliku konturnog dijagrama dan je na slici 4.



Slika 4. Dvodimenzionalni prikaz pseudoelementarnog prostora rešetke silumina

Budući da je model definiran i analiziran moguće je pristupiti procesu optimizacije. Optimizacija se također izvodi uz upotrebu već gotovog programskog paketa gdje je postavljajući ograničenja i posebne zahtjeve moguće dobiti optimalno područje. Optimalno područje u konkretnom primjeru jest ono koje zadovoljava uvjete navedene u tablici 2.

Komponente smjese	Raspon	Objašnjenje	Dodatni uvjet
Si, %	6,75-7,31		
Fe, %	0,082-0,15		
Cu, %	0,001-0,02	raspon između minimalne i	
Mn, %	0,0001-0,09	maksimalne izmjerene vrijednosti	
Mg, % 0,30883-0,44		(raspon zadovoljava normu DIN	
Zn, %	0-0,04	1725)	
Ti, %	0,11-0,16		
Al, %	92,034-92,587		
Mjereni odziv	Raspon	Objašnjenje	Dodatni uvjet
Tvrdoća 90-95 HB		Tijekom godina smanjivalo se rasipanje tvrdoća te je 2008. i 2009. to rasipanje u intervalu 90-95NB	93HB

Tablica 2. Kriteriji za optimizaciju siluminskih odljevaka

Nakon optimizacije dobiveno je više optimalnih rješenja te je jedno od njih grafički prikazano na slici 5. Pojam "poželjnosti" je relativna mjera optimalnosti. "Poželjnost" se kreće u rasponu 0–1. Kada je "Poželjnost" jednaka 1 to znači da su zadovoljeni sva ograničenja i uvjeti po kojima se vrši optimizacija. Područje optimalnog rješenja je moguće dodatno suziti uzimajući u obzir i dodatne kriterije kao na primjer cijena po jedinici mase svakog legirnog elementa. Time je moguće dobiti optimalna rješenja uz minimalne troškove vezane za legiranje.



Slika 5. 'Ramp' prikaz jednog optimalnog rješenja

Primjer 2. Nodularni lijev

Nodularni lijev je vrsta željeznog lijeva čije je osnovno obilježje izlučivanje grafita u nodularnom, odnosno kuglastom (sferičnom) obliku. Nodularni lijev se još naziva i žilavi lijev. Smjesa u lijevu se sastoji od tri komponente u zadanim udjelima:

- čelik 10% 80%
- sirovo sivo željezo (sorel) 10% 60%
- povrat 10% 50%

Problem je bio vezan za sastav lijeva i njegov utjecaj na mehanička svojstva odljevka [4]. Eksperimenti su provedeni u ljevaonici Duga Resa d.o.o. koja se bavi izradom odljevaka od nodularnog lijeva.

Nakon definicije problema i cilja optimizacije pristupilo se oblikovanju pokusa. Za razliku od prethodnog primjera, u ovom slučaju smo imali mogućnost istraživanja pojave upotrebom plana pokusa.

Budući da se radi o tri komponente vrlo je jednostavno prikazati početnu (elementarnu) rešetku u obliku jednakostraničnog trokuta. Uz uvjet koji je ranije naveden određen je prostor mogućih stanja pokusa.



Slika 6. Prostor mogućih stanja u elementarnoj rešetki

Nakon što je određen prostor mogućih stanja pokusa vrši se izbor točaka za pokus. Važno je da se na temelju izabranih točaka može dobro odrediti odzivna ploha prostora mogućih stanja pokusa. Odabrano je ukupno 14 točaka – 6 osnovnih točaka modela, 4 točke za procjenu koliko dobro model pristaje podacima i 4 točke koje se ponavljaju, radi određivanja greške pokusa (slika 6). Uvijek se uzimaju vrhovi polinoma, a za unutrašnje točke je važno da su raspoređene po cijeloj površini.



Slika 7. Odzivna površina za odziv vlačna čvrstoća

Iz analize različitih vrsta modela proizlazi da je matematički model vlačne čvrstoće R_m (u N/mm²) kvadratni i ima oblik:

$R_m = 403, 21 \cdot A + 151, 73 \cdot B + 697, 48 \cdot C + 896, 05 \cdot AB - 485, 05 \cdot AC + 337, 11 \cdot BC$

Model je analiziran na značajnost te je funkcija grafički prikazana na slici 7. Nakon analize model je pripremljen za optimizaciju. Primjera radi pokazati će se samo dio vezan za optimizaciju po nekim kriterijima vezanim za udio komponenata te kriterijima odziva. U kriterije optimiranja su uključeni i kriteriji cijene svake od komponenti. Iz tablice 3 je vidljivo da je cilj dobiti željenu strukturu nodularnog lijeva (u granicama propisanim standardima) uz prihvatljiva mehanička svojstva.

Komponente smjese	Raspon	Objašnjenje	Dodatni uvjet
Udio čelika, %	0,1 - 0,8	zadani uvjeti na početku	
Udio sorela, %	0,1 - 0,6	zadani uvjeti na početku	uvjet minimizacije jer je to najskuplja komponenta smjese
Udio povrata, %	0,1 - 0,5	zadani uvjeti na početku	uvjet maksimizacije jer je to najjeftinija komponenta smjese
Mjereni odziv	Raspon	Objašnjenje	Dodatni uvjet
Granica razvlačenja, N/mm ²	288,5 - 412	raspon između minimalne i maksimalne	
Vlačna čvrstoća, N/mm ²	434 - 536	izmjerene vrijednosti	
Istezljivost, %	7,1 - 12		optimalna vrijednost iz tog intervala je 10
Nodularnost, %	47 - 73,5		
Udio ferita, %	62,83 - 99,05	raspon minimalnih i maksimalnih	
Udio perlita, % 0,95 - 37,17		izmjerenih vrijednosti	
Broj nodula, %	47 - 262		

Tablica 3. Kriteriji optimizacije smjese nodularnog lijeva

Rezultat optimizacije u ovome slučaju je izražen u nekoliko točaka. Gotovo maksimalna "poželjnost" je zadovoljena samo u jednom slučaju što znači da imamo jedinstveno optimalno rješenje:

Poželjnost	Čelik	Sorel	Povrat	R _{p0,2}	R _m	Α	Nodularnost	Ferit	Perlit
-	[%]	[%]	[%]	$[N/mm^2]$	$[N/mm^2]$	[%]	[%]	[%]	[%]
0,990	0,412	0,100	0,488	372,95	477,630	10	63,139	76,858	23,142

S obzirom da ni jedna od smjesa koje su korištene u istraživanju ne pada na tu plohu, potrebno je pripraviti smjesu novog sastava. Za recept se može uzeti bilo koje od ponuđenih rješenja koja se nalazi na plohi optimalnih smjesa za koju se jednostavno iz grafičkog prikaza (slika 8) očitaju udjeli komponenata.



Slika 8. Područje više optimalnih rješenja za smjesu nodularnog lijeva

4. ZAKLJUČAK

Pronalaženje optimalne smjese upotrebom planiranih pokusa ili upotrebom 'historijskih' podataka postaje uobičajen postupak u suvremenom proizvodnom sustavu. Kod odabira pristupa problemu optimiranja potrebno je razmišljati o tome da se što više kontroliranih parametara iskoristi, tj. da se upotrebi plan pokusa. Kada to nije moguće zbog povećanih troškova i utroška vremena tada treba pristupiti regresijskoj analizi koristeći 'historijske' podatke. Time se izbjegava pristup pronalaženju optimalnog sastava smjese metodom pokušaja i pogrešaka koji redovito u konačnici predstavlja visoki trošak uz visoki stupanj rizika. Upotrebom matematičke formulacije ovisnosti određenih karakteristika o sastavu smjese lako se dobiva rješenje koje je dobar temelj poboljšavanju proizvodnih procesa uz poštovanje svih standarda (normi). Uza sve navedeno treba spomenuti i izuzetnu fleksibilnost proizvodnih procesa s obzirom na mogućnost brzog izračuna promjene udjela kako bi se zadovoljili novi zahtjevi.

Ovaj rad objašnjava razloge važnosti upotrebe takve metodologije kroz neke od primjera vezanih za tipične proizvodne sustave. Svaki proizvodni proces ili općenito pojava koju želimo optimirati, a u sebi sadrži udjele nekih komponenata treba rješavati na što efikasniji način tj. odabirom metodologije pokusa sa smjesama.

5. LITERATURA

- [1] N. Šakić, Six sigma Program upravljanja poslovanjem i kvalitetom, Zagreb, 2009.H.
- [2] Sheffe, 'The Analysis of Variance', New York, John Wiley & Sons, London, 1963.
- [3] J. A. Cornell, Experiments with mixtures, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1981.
- [4] Anita Babić, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, 2010.
- [5] Programski paket, Design Expert 7, Stat Ease, 2005. Minneapolis, 55413-9827, USA

Roughness of nonprinting surfaces of the offset printing plate depending on processing solution concentration

Utjecaj koncentracije razvijača na parametre hrapavosti slobodnih površina ofsetne tiskovne forme

T. Cigula, S. Mahović Poljaček, M. Gojo, D. Novaković* University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts * University of Novi Sad, Graphic Engineering and Design, Faculty of Technical Sciences

Summary

The plate making process is composed of two main processes: exposure of the photoactive layer and its chemical processing. The conventional diazo positive as well as most of the CtP lithographic plates has to be developed in a high alkaline solution (pH \approx 12). During this processing, exposed areas of the photoactive layer are being removed from the nonimage surfaces of the printing plate. It is possible that processing solution dissolves a part of the aluminium-oxide layer too. The aluminium –oxide layer has porous structure with high specific surface which enables it to adsorb optimal amount of the fountain solution sufficient for achieving high quality prints.

The aim of this paper was to determine relation between surface roughness parameters measured on aluminium-oxide surfaces and concentration of processing solution.

The changes of the roughness of the aluminium-oxide are caused by his as well as aluminium's amphoteric properties (soluble in acid and alkali solutions) which makes it soluble in processing solution during developing process.

For the purpose of this research a conventional diazo positive lithographic printing plate was developed in a processing solution with various concentration of sodium base.

Obtained results showed that alkali concentration in the processing solution has significant influence on roughness parameters of the nonimage surfaces of the lithographic printing plates.

One must take these results into account before plate making process starts. It is important to determine all explored process parameters which are significant for achieving printing plates of high quality.

Key words: chemical developing, printing plate, surface roughness,

Sažetak

Klasične monometalne tiskovne forme izrađuju se kemijskim otapanjem osvijetljenih dijelova kopirnog sloja u izrazito lužnatim otopinama. Pri tom procesu neminovno dolazi i do otapanja sloja Al₂O₃ koji se nalazi ispod kopirnog sloja i koji čini slobodne površine na tiskovnoj formi.

Sloj Al_2O_3 kao slobodna površina tiskovne forme dobiven je anodnom oksidacijom aluminija uvjetima da konačno ima izrazito poroznu strukturu, velike specifične površine kako bi mogao brzo adsorbirati dovoljnu količinu otopine za vlaženje tijekom procesa tiska te na taj način onemogućiti prihvaćanje tiskarske boje na te površine.

U radu su ispitivane promjene parametara mikrohrapavosti sloja Al_2O_3 u zavisnosti o koncentraciji razvijač. Do promjena parametara hrapavosti dolazi uslijed djelovanja lužine kao komponente razvijača na oksidni sloj na aluminiju. Aluminij, kao i njegov oksid imaju amfoterni karakter, te procesom razvijanja u izrazito lužnatoj otopini dolazi do njegovog djelomičnog otapanja.

Dobiveni rezultati ukazuju da koncentracija lužine značajno utječe na otapanje samog anodnog sloja, a time i na promjenu mikrohrapavosti.

Ključne riječi: kemijsko razvijanje, površinska hrapavost, tiskovna forma

1. Introduction

Offset printing process is based on the different physical-chemical properties of the printing and nonprinting areas on the lithographic printing plate [1]. The printing areas are made of organic compounds which during printing process adsorb attract substances with oil solvent – printing ink. The nonprinting areas are built from aluminium-oxide and in the printing process they attract water based solutions – fountain solution. The aluminium-oxide layer must have defined surface characteristics to ensure the adsorption of optimal amount of fountain solution. For that purpose, aluminium sheet has to be mechanically, chemically and electrochemically processed. The main role of processing is to form a surface with high adsorption rate which would then give this kind of surface high adsorption level [2].

The aim of this paper was to determine the influence of processing solution on roughness of the nonprinting areas on lithographic printing plate.

2. Theory

Roughness is a measure of the surface texture. It is quantified by the vertical deviations of a real surface from its ideal one. Higher level of deviations characterizes a rough surface; lower values characterize smooth surfaces. Roughness is typically considered to be of high frequency and short wavelength component of a measured surface.

Roughness has an important role in determining how a real object will interact with its environment. Roughness is often a good predictor of the performance of a mechanical component, since irregularities in the surface may form nucleation sites for cracks or corrosion. On the other hand roughness has an important influence on adsorption which is one of essential factors in lithography. During the printing process nonprinting areas must be quickly and completely covered with fountain solution to disable adsorption of printing ink on those areas [1].

There are many roughness parameters and their usage depends on the surface appliance.



Figure 1. Roughness parameters

Some of the used roughness parameters [3, 4] are listed below (Figure 1):

- Arithmetical mean deviation of profile, R_a

$$R_{\alpha} = \frac{1}{l} \int_0^1 |y(x)| dx$$

- Root-mean-square deviation of profile, R_q

$$R_q = \frac{1}{l} \int_0^1 |y^2(x)| dx$$

- Height of the highest profile peak, R_p
- Depth of the deepest profile valley, R_v
- total peak to valley height, R_t

Beside roughness parameters for defining of the texture of the surface Material ratio or Abbott – Firestone curve [5] is often used (Figure 2).



Figure 2. Abbott – Firestone curve

3. Experimental

In this research printing plates were made in different processing conditions. The goal of the research was to determine influence of molar concentration of the processing solution and developing time on surface characteristics of the investigated samples.

For this research, conventional printing plates with positive diazo layer were used. The samples were all equally exposed in a Plural EXPO exposure unit equipped with metal-halide lamp for a period of 60 pulses (the unit is equipped with photo cell which measures amount of the energy). After exposure the printing plates are immersed in defined alkaline solution to remove soluble part of the photoactive layer [2].

The samples were immersed in NaOH solutions of various molar concentrations; 0.2 (Solution 1), 0.45 (Solution 2) and 0.7 (Solution 3) moldm⁻³. The developing process was conducted at a temperature of 25° C in volume of 90 ml of freshly prepared solution to avoid influence of solution saturation. To investigate influence of developing time on the printing plate, a developing was conducted in periods of 5, 7.5, 10, 12.5 and 15 seconds. After developing process all samples were washed in distilled water. On the samples, surface roughness was measured by TR200 roughness tester. The profilometric parameters were

measured with the Portable Surface Roughness Tester TR200 [C] provided with a diamond tip with 2 μ m radius. The TR200 is capable of evaluating different roughness parameters: *Ra*, *Rz*, *Ry*, *Rq*, *Rt*, *Rp*, *Rmax*, *Rm*, *R3z*, *S*, *Sm*, *Sk*, *tp*, and hybrid parameters: primary profile (*P*), roughness profile (*R*), tp curve (material ratio *Mr* or Abbott's curve) defined according to pertinent ISO standards.

3. Results and discussion

As written before, there are many different surface roughness parameters which are used to determine surface characteristics. In this paper for comparison between samples was made by comparing roughness parameters R_a , R_v and R_y . In addition, analysis of the material ratio curves was made.



Figure 3. R_a of the investigated samples

Results of the measurement of roughness parameter R_a can be seen in Figure 3. R_a values of the samples developed in Solution 1 have been increased value with increase of the developing time. This behaviour is probably caused by time needed to completely remove exposed photoactive layer. At lower developing time particles of the photoactive layer has stayed in the valleys of the aluminium-oxide layer and makes surface roughness lower then defined before plate making process started.

Similar behaviour can be noticed by observing results of samples immersed in Solution 2. It can be seen that higher concentration of processing solution causes faster complete removal of the exposed photoactive layer (maximum value of R_a is achieved by developing time 10 seconds) in comparison to the samples developed in Solution 1.

Results obtained by measurement of samples processed with third processing solution (Solution 3) show continuous decreasing of the R_a value through entire examined developing time which could probably mean that Solution 3, highest concentration solution, is capable to

quickly remove exposed photoactive layer (within 5 seconds). Decreasing of R_a is probably caused by amphoteric properties of the aluminium-oxide layer which makes it soluble in alkaline solution. Probably, in the first stage of processing the exposed photoactive layer has been dissolved and afterwards, in the next stage, starts the dissolution of aluminium-oxide. This behaviour can be also noticed by other samples where after reaching the maximum value, R_a parameter has been is decreased with the increase of the developing time.



Figure 4. R_v of the investigated samples

As said before, R_v parameter says about maximal valley depth of the investigated sample. In Figure 4 the results of the R_v parameter of the samples processed with Solution 1 are shown. One can see that R_v parameter of higher values for longer developing time. That implies that at shorter developing time valleys of the aluminium-oxide layer are still partly filled with photoactive layer.

Results of the measurement of the samples processed with Solution 2 show that increase of the developing time causes increase of the R_v value to maximum at 10 seconds followed by decreasing at longer developing time. With dissolution of the aluminium-oxide peaks the position of the mean line is partly changed (decreased) and consequently the value of maximal depth of the valleys have decreased.

In Figure 5 one can see behaviour of the R_y parameter as a function of developing time and molar concentration of NaOH in processing solution. Samples developed in Solution 1 are showing increase of the R_y value throughout whole experiment. Developing of the printing plate samples in Solution 2 causes smaller changes of the R_y , but it can be seen that the maximum is achieved at developing time of 10 seconds. By developing in Solution 3, the value of R_y has decreased to the lowest point at 12.5 seconds and at final examined developing time, value is highest. By observing all results of the R_y one could say that peaks of the aluminium-oxide layer are dissolving in processing solutions and that causes degradation of roughness of the nonprinting areas.



Figure 5. R_y of the investigated samples





In Figures 6 and 7 are shown material ratio curves of investigated samples at two developing times, 10 second where R_a of samples are nearly equal and 12.5 seconds where difference between developing with Sample 2 and Sample 3 processing solution is largest.

The material ration of peaks are of lowest value at printing plate samples developed in Solution 1 and the surface of the valleys is highest at printing plate samples developed in Sample 3. In Figure 6 it can be seen that the difference between printing plates developed in Solution 1 and other two can be seen in the material ratio of peaks. According to the curves presented in Figures 6 and 7 one can say that the material ratio of valleys is largest on printing plates developed in Solution 2.



(1 - Sample 1, 2 - Sample 2 and 3 - Sample 3)

4. Conclusion

The results have shown that both molar concentration of the NaOH in processing solution and developing time have significant influence on the roughness of the aluminium-oxide layer. Results have also proved that in characterisation of roughness of the nonprinting areas of the printing plate is essential to observe more than one roughness parameter.

Further, it could be beneficial to expand investigation by widening of the developing time. It is concluded according to the results of processing with Solution 1 where maximal value of R_v and R_y is achieved by developing time 15 seconds. Further, it can be concluded that influence of the developing time is minimal when conducting developing process with Solution 2 (molar concentration of NaOH 0.45 moldm⁻³). Longer developing time causes degradation of the surface roughness with Solution 1 and 2.

This paper showed that surface roughness is an important parameter in defining the adsorption ability of the printing plate. Therefore it has to be considered in detail to determine optimal processing settings of the lithographic printing plate. This will lead lad to better standardization of the printing plate making process in order to attain the printing plate of highest quality.

5. References

- 1. MacPhee J., Fundamentals of Lithographic Printing, Volume I, Mechanics of Printing, GATFPress, Pittsburg, 1998
- Mahović Poljaček, S.; Cigula, T.; Gojo, M. (2008). Formation and Defining the Different Aluminum Oxide Microstructures in Alkaline Solutions, International Journal of Material Forming, Vol 1, Suplement 1, (January 2008.), 463-466, ISSN 1960-6214
- 3. ISO 4287:1997 Geometric Product Specification (GPS). Surface texture: profile method—terms, definitions and surface texture parameters.
- 4. ISO 4288:1996 Geometric Product Specification (GPS). Surface texture: profile method—rules and procedures for the assessment of surface texture
- 5. E.J. Abbott, F.A. Firestone: Specifying surface quality. Mech. Eng. 1933, 55, 569-725

Developing a Carbon Fibre, Telescopic Boom for the Telescobe REXUS Project

Stephen Curran, Dinesh Vather, Paul Duffy, Mark Wylie, Johnalan Keegan

Dublin Institute of Technology (D.I.T) Dublin 1, Ireland

Abstract

Telescobe is an experiment module for a REXUS (Rocket EXperiment for University Students) sounding rocket being developed by a group of five postgraduate engineering students at D.I.T. It involves the design, build and testing of a novel telescopic boom system which can be used to deploy probes from a sounding rocket for atmospheric research. Current booms require a large amount of storage space in rockets. The amount of space required can be greatly reduced through the development of a telescopic boom system. An experiment control system and a data acquisition system to verify the performance of the boom during the flight are also being developed. The Telescobe experiment will be launched on the REXUS 9 rocket from Esrange space centre in northern Sweden in March 2011.

The objective of this paper is to verify the suitability of commercially available, off the shelf carbon fibre as a material from which to construct the telescopic boom. The telescopic boom is made from tapered carbon fibre sections, which are commonly used, for example, in fishing equipment. From a retracted length of 230mm, the boom deploys to a length of 1600mm within a tolerance of ± 1 mm. An interference fit between the carbon fibre sections holds the boom in position once it has been deployed. A mock probe is fitted to the end of the boom. A cable passes through the hollow carbon fibre sections and connects to electronic devices in the mock probe. Inside the rocket, the boom is mounted in a housing made from aluminium alloy and polyether ether ketone (PEEK). Spring based systems have been developed to deploy the boom at an altitude of 70km and then to jettison it before landing. During its flight, the REXUS 9 rocket is expected to reach an altitude of approximately 95km and have a total flight time of about 10 minutes. During this time the carbon fibre boom will be subjected to vacuum, low gravity and harsh thermal conditions. It will also experience large acceleration forces as well as strong vibrations from the rocket. This paper will present the results of tests to determine the ability of a carbon fibre boom to withstand these conditions and perform within the desired specifications.

The REXUS programme is realised under a bilateral Agency Agreement between the German Aerospace Centre (DLR) and the Swedish National Space Board (SNSB). The Swedish share of the payload has been made available to students from other European countries through collaboration with the European Space Agency (ESA). Funding to develop the Telescobe REXUS experiment has been provided by D.I.T and Enterprise Ireland.

Keywords: Telescopic boom, sounding rocket, carbon fibre

Introduction

This paper outlines the development process of the Telescobe telescopic boom and the results of testing to date. The aim of the Telescobe project is to develop and then fly a novel carbon fibre, telescopic boom system for sounding rockets. Booms are commonly used for upper atmosphere research for probes such as electromagnetic field probes and Langmuir probes. However, most of the booms being used presently are relatively heavy and take up a lot of valuable space inside the rocket. By developing a carbon fibre, telescopic boom system from commercially available components the mass of the boom as well as the space it occupies inside the rocket can be potentially significantly reduced, leaving more space for other equipment and experiments on board the rocket, resulting in more cost effective flights. The Telescobe experiment is being developed by five post-graduate students in DIT as part of

the DIT space research group. Advice on developing the project is being provided by Lars Helge who works at the Andoya rocket range in Norway. Funding to develop the experiment has been provided by DIT, Enterprise Ireland and ACRA Control ltd.

Overview of the REXUS/BEXUS project

The REXUS/BEXUS project allows students from universities across Europe an opportunity to carry out scientific and technological experiments on sounding rockets and high altitude balloons. Two rockets and two balloons are launched each year from the Esrange space centre in northern Sweden, carrying a total of up to twenty experiments. The Telescobe experiment will fly onboard the REXUS 9 sounding rocket which is due to be launched in March 2011.



Figure 1: REXUS standard configuration

The REXUS vehicle is an unguided, spin-stabilized, solid-propellant single stage rocket. The total mass of the rocket is around 515 Kg comprising a propellant mass of 290 Kg, motor and vehicle hardware of around 125 Kg and a payload mass of around 100 kg. The total rocket vehicle has a length of approximately 5.6 m and the diameter is 356 mm. The standard configuration of the payload comprises the recovery module, the service system, an ejectable nosecone and two or three experiment modules. After liftoff, the motor will burn out at an altitude of about 25 Km. The motor will then separate from the payload, with the payload

continuing up to an altitude of approximately 100 Km before descending again. A parachute then deploys from the recovery module before the payload hits the ground.



Figure 2: Graph of experiment altitude against flight time showing major flight events.

(1 = lift off, 2 = motor burnout, 3 = nose cone ejection, 4 = motor separation, 5 = apogee, 6 = max. deceleration, 7 = stabilising parachute deployment, 8 = main parachute deployment)

The REXUS/BEXUS programme is realised under a bilateral Agency Agreement between the German Aerospace Centre (DLR) and the Swedish National Space Board (SNSB). The Swedish share of the payload has been made available to students from other European countries through collaboration with the European Space Agency (ESA).

Boom Systems - Technical Background

Upper atmospheric research provides many valuable insights to scientists. Information on the composition of the atmosphere and magnetosphere can be studied. In doing so, the effects of both solar weather and pollution on our atmosphere can be better understood. Upper atmospheric research can be carried out using a number of methods, such as, high altitude balloons, sounding rockets and satellites. High altitude balloons offer a relatively cheap and simple method of conducting this research. Experimental payload design and testing is also relatively quick but the maximum attainable altitude is usually no more than 45km. Sounding rockets provide a method for conducting upper atmospheric research at much greater altitudes, typically between an altitude of 45km and 160km. However, some sounding rockets can reach altitudes of over 1500 km. The minimum altitude for satellite research is about 160km. The advantage of satellite experiments is that they can take measurements in the space environment for much longer periods of time. Satellites can also conduct similar

research on other celestial bodies. However, payload design and testing takes much longer and overall costs are much higher than for the other options.

The Earth's magnetic field and atmospheric plasma electron density are typically measured by Electric Field and Langmuir probes. Electric field, or E-Field, probes as their name suggests, are used to measure the magnitude of electric fields in the atmosphere. They can be split into two main classifications: active or passive probes and are usually deployed in pairs. Langmuir probes are used to measure the ionisation energy and electron temperature of plasma. Measurements can be made using one probe however as many as five probes have been used with certain configurations. In order to take their measurements these probes have to be extended out from the balloon/rocket/satellite payload bay. The altitude of the probes must be known at all times for accurate measurements. It is also necessary to extend the measurement probes clear of any wake turbulence or electromagnetic fields created by the main vehicle. As such, a number of different boom systems have been developed to deploy these probes.

Probes extended from the spacecraft by wires are compact; however the vehicle must be spinning in order to take advantage of centrifugal forces which are used to deploy the probes. These probes are prone to oscillation (as they lack rigidity) in turn effecting measurement accuracy. Single rigid booms can support larger probes and are less prone to oscillation than is the case for wire deployment. However, they require a large amount of storage space in the main vehicle. Folding booms may require less storage space than single rigid booms but typically weigh more due to the extra joints in their design.



Figure 3: Typical folded E-Field boom configuration

Screw driven telescopic booms can require less storage space than either folding or rigid booms. However they can take time to deploy and cannot take advantage of the centrifugal force generated by spin stabilized craft to deploy. It is clear from the above descriptions that each boom system has both advantages and disadvantages. Figure 4 below shows some of the different systems mentioned above. In this case the probes are deployed from a sounding rocket (left) and a satellite (right).



Figure 4: Various sounding rocket and satellite boom systems

A spring loaded telescopic boom system offers storage advantages (similar to screw driven telescopic boom). It can also take advantage of the centrifugal force generated by spin stabilized spacecraft to deploy. The lack of a mechanical drive system in its design also results in both mass and cost savings compared to a screw driven boom. The quick deployment time of a spring loaded boom system means that it is suited to sounding rocket flights where data acquisition times may be limited to a short period of time due to the flight plan in place. A spring loaded telescopic boom would have potential applications in other ways too. This type of boom could be used to deploy antennae, solar panels or other types of measurement probes.

Overview of the Telescobe Experiment

The aim of the Telescobe project is to develop and fly a novel, carbon fibre, telescopic boom system on a sounding rocket. While the carbon fibre boom is being tested extensively on the ground, the aim of the flight is to verify the performance of the boom when it is subjected to the harsh conditions that will be experienced during the flight. These harsh conditions include acceleration forces of up to 21g, high vibration levels, vacuum, low gravity and harsh thermal conditions.

At lift-off, the boom will be stowed in the rocket in a non-extended state. It will be retained in position using pins and open cell foam will be used to stop the smaller sections rattling. It is intended to deploy the telescopic boom at an altitude of approximately 70 Km. A hatch in the skin of the rocket will open and the boom will deploy out through it to a total length of 1600mm. The boom will then be jettisoned during descent to ensure that it doesn't become entangled in the parachute that deploys from the REXUS rockets recovery module. The rocket will be de-spun prior to the boom being deployed so centrifugal force will be

unavailable to assist in boom deployment. As a result, spring based boom deployment and jettison systems have been developed.

Data will be gathered to determine the performance of the boom during the flight. Two cameras will look out through windows in the skin of the rocket. These cameras will be used to determine the exact position of the mock probe fitted to the end of the boom. These cameras will allow the deployment length of the boom to be measured to an accuracy of 1mm. These cameras will also be used to measure the magnitude of any boom deflection. An accelerometer will also be placed in the mock probe fitted to the end of the boom. This accelerometer will provide data on the frequency of vibration of the mock probe.

All of this data will be sent to an onboard computer which will save it to a flash memory card. After the rocket payload lands and is recovered, the memory card will be removed. The data stored on it will then be analysed to determine if the telescopic boom performed appropriately.



Figure 5: Provisional Schematic of the Telescobe experiment

Telescobe: Carbon Fibre, Telescopic Boom

The telescopic boom used in the Telescobe experiment is made from commercially available carbon fibre fishing poles made by Shimano Inc. Fishing poles are used because they provide an affordable and readily available source of tapered carbon fibre sections. The fishing pole can then be cut into a series of 230mm long sections. It has been found that the best way to do this is using a Dremel saw with a flexible chuck, clamped to a lathe. The cutting disk of the Dremel saw cuts into the carbon fibre and then the lathe is manually turned very slowly, cutting the carbon fibre cleanly, without any splinters. The quality of the cut is extremely important as carbon fibre is quite brittle and tends to crack if there are imperfections on any of the edges.



Figure 6: Manufacturing the boom sections

Eight sections are cut in this way, with the maximum diameter of the largest section being 45mm and the minimum diameter of the smallest section being 20mm. When the sections are placed one inside the other the length of this non-extended boom is 230mm. Then, when the boom is extended, all of the sections lock into each other, with a 30mm overlap between the sections, giving a total extended boom length of 1600mm.

A precise specification of the type of carbon fibre that the fishing poles were made from was unavailable. As such, various tests were carried out to the carbon fibre to prove its suitability for use in the experiment. First, the carbon fibre was submitted to a vacuum test. It was placed in a vacuum chamber and the pressure inside was lowered to below that which is expected during flight. The carbon fibre was then examined under a microscope and found to have no ill effects. A tensile test was also carried out on sections of the carbon fibre which determined that the tensile strength of the carbon is suitable for use on the experiment. Tests were also carried out to determine the strength of the interference fit between the sections and the rigidity of the boom. The results of all these tests were acceptable.

The most important performance characteristic of the boom is that it deploys to its designed deployment length during the flight within a tolerance (currently ± 1 mm). To test this, a prototype of the boom deployment system that will be used on board the experiment during the flight has been built. For this, a PEEK (Polyether ether ketone) sleeve and an aluminium base plate were bonded to the largest section of the boom. The PEEK sleeve sits inside an aluminium housing where it can move up and down but is well supported so that there is no lateral movement. The base plate is then pushed back against a spring inside the aluminium housing and held in position using a retaining pin. When this pin is pulled, the entire boom is accelerated forward until the sleeve impacts against another pin in the aluminium housing. With this impact, the momentum of all of the other sections, with the mock probe attached to the smallest section, keeps them travelling forward, deploying the boom. Extensive testing has been carried out on this deployment system and it has been shown to accurately deploy the boom as long as the deployment spring is sufficiently large to ensure a good interference lock between the carbon fibre sections.

It is necessary that a cable passes through the carbon fibre boom to the mock probe. For the Telescobe experiment this cable will provide power to the LED array and accelerometer in the mock probe and well as carry data signals from the accelerometer back to the experiment computer. For this purpose, four core shielded cable is required. However, if measurement probes such as E-field probes or Langmuir probes were fitted to the end of the boom a co-axial cable would have to be used. As such, the cable that will be used with the Telescobe experiment has been selected such that it diameter and bend radius are similar to the diameter and bend radius of the high-flex co-axial cable that would typically be used with these measurement probes.



Figure 7: The non-extended boom inside its housing

Conclusion

The commercially available tapered carbon fibre sections being used to construct the telescopic boom for the Telescobe experiment are fit for purpose. The prototype boom has performed well in tests to date. However, all laboratory testing can, at best, only an approximate the environmental conditions that will be experienced during the REXUS rocket flight, where the experiment will be subjected to high g-forces, high vibration levels, low gravity, vacuum and extreme thermal conditions. The final test of this approach to sounding rocket boom development will therefore only come from the satisfactory performance of this telescopic boom during the REXUS flight.

The Telescobe experiment is expected to fly on board the REXUS 9 sounding rocket which will take off from the Esrange space centre in Northern Sweden in March 2011.

Bibliography

- Pedersen A. and Lybekk B. "*From Langmuir probes to electric field double probes*." Available at: www.fys.uio.no/plasma/star/pdf/IntroEfield.pdf
- Helge, L. Hansen, G. "*New flight qualified payload by Andoya Rocket Range*". ESA-PAC 19th Symposium, Bad Reichenhall, Germany, June 2009
- REXUS-BEXUS website. Available from www.rexusbexus.net
- NASA sounding rocket launch log. Available from http://fuseurop.univperp.fr/a/nasa.htm

ISTRAŽIVANJE UZROKA LOMA KUGLASTE SLAVINE

Danko Ćorić, Mladen Franz, Zdravko Schauperl

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zavod za materijale Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb

Sažetak:

Redovitim ispitivanjem plinovoda utvrđena je prevelika propusnost te je pritezanje vijaka na slavini uzrokovalo puknuće prirubnice na manjem dijelu kućišta slavine. Uzroci loma analizirani su na temelju fraktografskog ispitivanja prijelomne površine, analize kemijskog sastava, mikrostrukturne analize i ispitivanja mikrotvrdoće.

Rezultati ispitivanja su pokazali da slavina nije izrađena od čeličnog lijeva već krhkog sivog lijeva općenito niže mehaničke otpornosti posebice u uvjetima vlačnog naprezanja. Lom prirubnice u trenutku pritezanja vijaka uzrokovan je superponiranjem uvedenih naprezanja s već postojećim eksploatacijskim naprezanjima čijem porastu su pogodovali koncentratori naprezanja konstrukcijskog porijekla te mikrostrukturni koncentratori u obliku lamelama grafita kao i već postojeće pukotine kroz koje je istjecao plin, zbog porasta naprezanja u korijenu pukotina i dakako manje nosive površine stjenke slavine. Međusobna interakcija navedenih čimbenika dovela je do nestabilnog širenja pukotine i pojave trenutnog loma.

Ključne riječi: plinovod, slavina, lom, koncentratori naprezanja

INVESTIGATION OF BALL VALVE FRACTURE

Abstract:

During the testing of gas pipe very large leak on the ball valve was found. When the screws on valve were tightened the rupture of the lower flange of the ball valve occurred. The causes of failure were analyzed. Therefore analysis of chemical composition, micro structural analysis and micro hardness testing were performed.

Test results showed that the valve is not made of the steel but of the fragile cast iron with generally lower mechanical resistance especially in terms of tensile stress.

Keywords: gas pipe, ball valve, fracture, tensile stress

1. UVOD

Danas, kada su potrebe za energijom sve veće plin je prepoznat kao energent sa izrazito velikim potencijalom. Zalihe su dovoljno velike da se može koristiti još dugi niz godina, a primjena je prilagođena potrošaču, pa se kao i električna energija dostavlja direktno u domove ili proizvodne pogone. Od električne energije je znatno jeftiniji, pa je posljednjih godina u Hrvatskoj u tijeku velika plinofikacija. Nedostatak plina predstavljaju relativno udaljena nalazišta, te ga je do potrošača potrebno transportirati magistralnim i distributivnim plinovodima.

Sukladno međunarodnim propisima koji definiraju plinsko područje poznate su tri skupine materijala za izgradnju plinovoda na komercijalnoj osnovi, a to su čelik, polietilen i kompoziti.

Međutim, iako postoje brojni propisi o primjeni materijala, a njihovo provođenje se vrlo temeljito kontrolira, još uvijek su moguće pojave lomova plinskih instalacija pa i havarija. Uzroci loma mogu biti različiti i od velike je važnosti utvrditi njihovo porijeklo i uzrok, kako bi se spriječile slične nesreće u budućnosti.

Materijal od kojeg se izrađuju plinovodi i pripadajući konstrukcijski elementi kao što su slavine i ventili općenito treba biti zadovoljavajuće mehaničke otpornosti da bi mogao podnijeti nametnuta eksploatacijska opterećenja te mora biti otporan na utjecaj vanjskih čimbenika kao što su korozija, niska temperatura i sl. Stoga plinovodi moraju zadovoljiti određene kriterije ovisno o eksploatacijskim uvjetima kako bi se izbjegla pojava pukotina i u konačnici loma što može dovesti do nesagledivih posljedica. Mehaničku otpornost materijala u najvećoj mjeri određuju njegova mehanička svojstva, ali u obzir treba uzeti i oblik (geometriju) konstrukcijskog elementa. Kada je riječ o mehaničkim svojstvima ona su kao i sva ostala svojstva rezultat strukturnog stanja materijala odnosno njegove mikrostrukture, a ona je opet determinirana kemijskim sastavom materijala i tehnološkim postupkom obrade. S druge strane različiti zarezi, utori, prelazni radijusi i sl. bitno smanjuju mehaničku otpornost jer djeluju kao koncentratori naprezanja koji uzrokuju višestruko lokalno povećanje naprezanja.

U ovom radu istraživani su uzroci loma prirubničke kuglaste slavine koja je bila u uporabi 4 godine, slika 1.



Slika 1. Kuglasta slavina LK-370

Lom je nastupio nakon vrlo kratkog vremenskog perioda eksploatacije kada je tijekom redovitog ispitivanja trase plinovoda utvrđena propusnost iznad dozvoljene te je uslijed pritezanja vijaka na slavini došlo do puknuća manjeg dijela kućišta na mjestu prirubnice. Iz dokumentacije koja je pratila slavinu vidljivo je da je ista izrađena od čeličnog lijeva oznake GS-C25 (stara oznaka prema HRN-u: ČL1330).

Uzroci loma istraživani su na temelju fraktografskog ispitivanja prijelomne površine, analize kemijskog sastava, mikrostrukture analize materijala i ispitivanja mikrotvrdoće strukturnih konstituenata.

2. FRAKTOGRAFSKA ANALIZA

Fraktografsko ispitivanje prijelomne površine jedna je od primijenjenih ispitnih metoda kojom se pokušalo objasniti uzrok loma, a time i možebitne havarije plinovoda. Fraktografija u užem smislu podrazumijeva analizu oblika, položaja i hrapavosti lomne površine.

Slika 2 prikazuje mjesto loma prirubnice na manjem dijelu kućišta slavine. Lom je nastao na mjestu prelaznog radijusa između kućišta i prirubnice pri čemu je odlomljeno gotovo dvije trećine prirubnice.



Slika 2. Mjesto loma

Debljina stjenke kućišta na tom mjestu iznosi 22 mm. Pažljivim pregledom mjesta loma uočene su pukotine koje su vjerojatno ranije nastale i uzrok su istjecanja plina, slika 3.



Slika 3. Pukotine na mjestu loma



Slika 4. Širenje pukotine kroz stjenku

Neke od pukotina propagiraju kroz cijelu debljinu stjenke kućišta i izbijaju neposredno ispod prirubnice na mjestu prijelaznog radijusa, slika 4.

Pregledom lomne površine utvrđeno je da se radi o krhkom lomu, bez makroskopski vidljive plastične deformacije materijala u neposrednoj blizini loma. Pojava ravninskog (razdvojnog) loma, s prijelomnom površinom smještenom pod kutom od 90° s obzirom na stjenku, upravo je karakteristična za dijelove većih debljina. Lomna površina je zagasita i hrapava i na pojedinim dijelovima tamnije boje, slike 5 i 6. Moguće je pretpostaviti da je na tim mjestima već ranije istjecao plin kroz postojeće pukotine uslijed čega je došlo do kemijskih reakcija između metala i plina.



Slika 5. Lomna površina



Slika 6. Detalj A lomne površine

3. ANALIZA KEMIJSKOG SASTAVA

Slika 7 prikazuje prirubnicu i mjesta uzimanja uzoraka za kemijsku i metalografsku analizu.



Slika 7. Prirubnica s mjestima uzimanja uzoraka

Oba uzorka odrezana su na mjestu prirubnice gdje se nalaze pukotine (vidi sliku 3) i sadrže lomnu površinu.

Kemijska analiza obavljena je spektrometrijskom metodom na uređaju SPECTROMETAR GDS 850A čiji je proizvođač: Leco, SAD. Ispitivanje je provedeno na uzorku dimenzija 25x50x5 mm. Kvantitativnom kemijskom analizom dobiveni su sljedeći udjeli elemenata, tablica 1:

С	Si	Mn	Р	S	Cu	Ni	Cr	Мо		
%										
3,63	2,02	0,73	0,271	0,093	0,14	0,05	0,12	0,01		

Tablica 1. Kemijski sastav materijala slavine

4. ANALIZA MIKROSTRUKTURE MATERIJALA

Mikrostruktura materijala slavine analizirana je na uzorku dimenzija cca. 25x37x15 mm uzetom iz prirubnice (vidi sliku 7). Uzorak je izrezan tako da sadrži lomnu površinu i postojeće pukotine, slika 8.


Slika 8. Uzorak za metalografsku analizu

Nakon rezanja uzorak je odgovarajuće metalografski pripremljen: grubo i fino brušen, poliran te nagrižen nitalom. Analizirana je mikrostruktura na mjestu pukotine te na udaljenosti 10 mm od pukotine. Slike 9 i 10 prikazuju mikrostrukturu analiziranog uzoraka snimljenu uz različita povećanja.



Slika 9. Mikrostruktura na udaljenosti 10 mm od pukotine



Slika 10. Mikrostruktura na mjestu pukotine

Prisutna je mikrostruktura koja se sastoji od listića grafita, željezne osnove koja je uglavnom perlitna (tamnija zrna) uz mali udio ferita (svjetlija zrna) te izvjesnu količinu steadita (bijela zrna). Steadit je ternani fosfidni eutektikum sastava: $Fe_3C + Fe_3P + Fe$. Prema raspodjeli lamela grafita u strukturi radi se o jednoličnom tipu grafita. Položaj pukotine upućuje na njeno širenje duž lamela grafita.

5. ISPITIVANJE MIKROTVRDOĆE

Nakon mikrostrukturne analize na istom uzorku je provedeno mjerenje mikrotvrdoće strukturnih dijelova. Tvrdoća je ispitana metodom po Vickersu s opterećenjem 0,2·9,81 N (HV

0,2). Mjerenje tvrdoće mikrostrukturnih konstituenata provedeno je na pet mjesta na poprečnom presjeku prirubnice.

Ispitivanje je obavljeno na tvrdomjeru čiji je proizvođač Zwick, Njemačka, vrsta: 3212001. Postupak mjerenja sukladan je normi HRN EN ISO 6507-1.

Rezultati mjerenja mikrotvrdoće strukturnih konstituenata prikazani su u tablici 2.

Mikrostrukturni		HV _{sr.}				
konstituent	1	2	3	4	5	
steadit	707	689	672	689	672	686
perlit	264	264	238	278	238	256

Tablica 2. Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće po Vickersu

Rezultati ispitivanja pokazuju nešto više vrijednosti tvrdoće od uobičajenih zbog primijenjene relativno male sile utiskivanja indentora.

6. ANALIZA REZULTATA I ZAKLJUČAK

Iz provedenih ispitivanja proizlazi da slavina nije izrađena od čeličnog lijeva već sivog lijeva približno eutektičkog sastava stupnja zasićenja $S_z=1,04$. Za razliku od čeličnog lijeva sivi lijev je općenito niže mehaničke otpornosti posebice u uvjetima vlačnog naprezanja, vrlo niske istezljivosti, slabe žilavosti, osjetljiv na postojanje pukotina i mikrostrukturnih pogrešaka pri vlačnom naprezanju.

Analiza kemijskog sastava je pokazala da udio ugljika, silicija i mangana odgovara uobičajenom za tu vrstu lijeva uz prihvatljiv sadržaj sumpora i fosfora. Dodatak fosfora omogućio je stvaranje ternarnog fosfidnog eutektikuma – steadita.

Mikrografska analiza i mjerenje tvrdoće su pokazali da je sivi lijev uglavnom perlitne mikrostrukture. Lamele grafita jednolično su raspoređene u višefaznoj željeznoj osnovi koja je pretežno perlitna uz vrlo mali udio ferita i izvjesnu količinu steadita. Steadit je tvrd i krhak fosfidni eutektikum što je doprinijelo sveukupnoj krhkosti materijala. Mikrostrukturnom analizom na mjestu pukotina utvrđeno je njihovo širenje duž lamela grafita čemu je pogodovala koncentracija naprezanja na rubovima lamela.

Na osnovi rezultata ispitivanja moguće je zaključiti da je do pucanja slavine prvenstveno došlo zbog uporabe pogrešnog materijala čime su bitno oslabljena mehanička svojstva. Lom prirubnice u trenutku pritezanja vijaka nastao je superponiranjem uvedenih naprezanja s već postojećim eksploatacijskim naprezanjima u plinovodu pri čemu je ukupno naprezanje premašilo vrijednost vlačne čvrstoće materijala. Lom je djelomično potpomognut koncentracijom naprezanja na mjestu prelaznog radijusa između kućišta i prirubnice, ali i porastom naprezanja na rubovima lamelama grafita koje su djelovale kao mikrostrukturni koncentratori naprezanja. Osim toga, postojeće pukotine kroz koje je istjecao plin dodatno su olakšale lom zbog porasta naprezanja u korijenu pukotina i dakako manje nosive površine stjenke. Uzajamnim djelovanjem navedenih čimbenika, a u prvom redu zbog niske mehaničke otpornosti materijala i velike krhkosti došlo je do nestabilnog širenja pukotine i njenog napredovanja velikom brzinom što je u trenutku pritezanja vijaka dovelo do pojave trenutnog loma.

MODELIRANJE I SIMULACIJA MAZIVOGA SLOJA KOD DRESIRANJA TRAKE

THE LUBRICATING LAYER MODELLING AND SIMULATING AT BAND DRESSING

D.Ćurčija, I. Mamuzić^{*}, M. Buršák^{**}, Sisak, Croatia,

^{*}Faculty of Metallurgy, University of Zagreb, Sisak, Croatia, ^{**}Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Košice, Slovakia

Ključne riječi: dresiranje trake , hrapavost površina , maziva , Reynoldsova diferencijalna jednadžba, Gaussov zakon raspodjele, Fourierovi redovi,Monte-Carlo metoda , animacija.

Key words: band dressing, roughness of surfaces, lubricants, Reynolds differential equation, Gauss law of distribution, Fourier series, Monte-Carlo method, animation

Sažetak: Prezentirani animirani film sadrži pet poglavlja:

- 1. Predstavlja se tehnološka shema dresiranja trake, 3D prikaz procesa, primjena diferencijalne jednadžbe O.Reynoldsa, površinska hrapavost trake i valjaka, Gaussov zakon raspodijele i Fourierovi redovi.
- 2. Daju se proračuni mazivoga sloja na ulaznome presijeku zone deformacije, za glatku površinu valjaka i poprečnu hrapavost trake.Izlazni rezultati se modeliraju za primjer nedovoljno okvašenih površina.
- 3. Uzima se u proračunu u obzir i hrapavost valjaka koja je uzduž analiziranoga profila trake kongruentna.Riješenja dobivena numeričkom metodom Monte-Carlo se modeliraju po istom ključu kao u poglavlju 2.
- 4. Modelira se mazivi sloj kada je hrapavost valjaka linearno pomaknuta za ¼ profila trake.Daju se ciljani snimci matematičkih izračunavanja usmijerena ka razotkrivanju " otoka stabilnosti" i "sedla stabilnosti" mazivoga sloja. Dobiveni rezultati se kompariraju s rezultatima u poglavlju 3.
- 5. Simulira se površinska hrapavost trake u odnosu na glatke površine valjaka , s dvije funkcije:
 - a) U eksponentu prirodnoga logaritma je sinusna funkcija
 - b) Hrapavost trake simulira se iracionalnom funkcijom

Abstract: The presented animated film consists of five parts.

1 Technological scheme of banddressing is shown, 3D presentation of the process, applying O.Reynold's differential equation, surface roughness of the band and rollers, Gauss's law of distribution and Fourier series.

2 Calculations of the lubricating layer at the input crosscut of deformation area are given for the smooth surface of the rollers and transverse band roughness. The output results are modelled for the case of insufficiently wetted surfaces.

3 In the calculation, the roughness of rollers, which is congruent along the analysed band profile, is also taken into account.Solutions got by Monte-Carlo numerical method are modelled in the same way as in Part 2.

4 The lubricating layer, when the roughness of rollers is linearly moved by ¹/₄ of the band profile, is modelled. Targeted pictures of mathematical calculations aimed at disclosing 'islands of stability' and 'saddes of stability' of the greasing layer are given. The results got are compared to the results in Part 3.

5 The surface band roughness in relation to smooth surfaces of rollers is simulated by two functions:

- a) In the exponent of natural logarithm is the sine function
- b) Band roughness is simulated by the irrational function

Preparation and characterization of sol-gel TiO₂ films by Atomic Force Microscopy

Lidija Ćurković¹, Suzana Šegota², Davor Ljubas¹, Vesna Svetličić² ¹Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, Zagreb, ²Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, Zagreb,

Abstract

Nanostructured titania (TiO₂) films were deposited on the borosilicate glass substrate by sol-gel process using dip-coating method. For the preparation of TiO₂ sols, the following components were used: titanium (IV) isopropoxide as the titanium precursor, ethanol as a solvent, acetic acid as a catalyst, acetylacetone for peptization, distilled water for gelation. Starting TiO₂ solutions were prepared with and without the addition of polyethylene glycol (PEG) as organic/polymer additive. The surface morphology and the nanoscale roughness of TiO₂ films were studied using the atomic force microscopy (AFM). AFM analysis confirmed the presence of nano-structured sol-gel titania films on the glass substrate. Roughness parameters (R_a , R_{max} , R_q , R_z and Z_{max}) of a sol-gel TiO₂ film with the addition of PEG are higher than the values for the sol-gel TiO₂ film without the addition of PEG.

Key words: Sol-gel Process, Transmittance, Scanning Electron Microscopy, Atomic Force Microscopy.

1. INTRODUCTION

Titanium dioxide or titania (TiO_2) occurs in three different crystal structre): anatase (tetragonal), rutile (tetragonal) and brookite (orthorhombic). The most common forms are anatase and rutile (Figure 1). Brookite is uncommon and unstable.



Figure 1. The crystal structure of (a) rutile and (b) anatase TiO_2 crystal structure, • – titanium, \circ – oxigen [1]

 TiO_2 films can be deposited on the various substrates and by different expensive methods such as pulsed laser deposition, reactive evaporation, physical vapor deposition (PVD) and chemical vapor deposition (CVD) [2-5]. Among these techniques, sol-gel has the advantage of relatively low cost, low processing temperature, easy to deposition, easy control of composition, possibility of various forming processes, ability to nano-sized preparation TiO_2 thin films and to produce fine structures. The sol-gel films can be generally deposited by two methods: as dip coating and spin coating techniques [6]. The sol-gel process depends on many parameters, such as compositions and concentrations of alkoxides and solvents, catalysts, sequence in which the components are added, and calcination temperatures.

 TiO_2 has a wide range of applications in many fields of chemical engineering and materials engineering including environmental purification, pigment and the paint industry, optics industry, self cleaning purposes, catalysis, photocatalysis, inorganic membranes technology, ceramics, solar cells, integrated circuits, gas sensors, cosmetics, and so on. [7-11].

Atomic Force Microscopy (AFM) is a very important tool for the examination of the thin film surface morphology. The AFM is widely used in materials science because of its unique ability to obtain high-resolution 3D images of the surface at different scales: from truly atomic (1 Å) to several tens of microns with the vertical resolution even in the sub-Ångström range. The AFM methodology is based on a common principle: a scanning probe is approached to the surface and the information is gathered by the piezoelectric elements that facilitate tiny movements on (electronic) command that enable very precise scanning. During the last decade, a large interest was expressed regarding the AFM application for structural studies of different materials [12,13].

The aim of this study was preparation and characterization of the titania films, with and without the addition of PEG. TiO_2 films were deposited on a borosilicate glass substrate by the sol-gel dip-coating method. The films were characterized by atomic force microscopy (AFM).

2. EXPERIMENT

2.1. Preparation of sol-gel TiO₂ films

TiO₂ films were deposited on two types of borosilicate glass plates with dimensions of $25 \times 30 \times 2$ mm. Four borosilicate glass plates were used for the characterization of films by means of AFM. The substrates were carefully cleaned prior to the process of deposition. First, the substrates were ultrasonically cleaned in detergent and rinsed with water. Then, they were ultrasonically cleaned in acetone and ethanol for 10 min, respectively. Finally, they were thoroughly rinsed with deionized water and dried.

For the preparation of solutions (TiO₂ sols), the following components were used: titanium (IV) isopropoxide (Ti(C₃H₇O)₄, M_r=284.25, purity>98 %) as the titanium precursor; ethanol (C₂H₅OH, M_r=46.07) as a solvent; acetic acid (CH₃COOH, M_r=60.05) as a catalyst; acetylacetone (CH₃(CO)CH₂(CO)CH₃, M_r=100.12) for peptization; distilled water (H₂O, M_r=18.02) for gelation; polyethylene glycol, PEG (HO(C₂H₄O)_nH, M_r=5000-7000) as organic/polymer additive. In the present study, two sols (solutions) were prepared: sol 1 and sol 2. Sol 1 was prepared by dissolving titanium isopropoxide in ethanol. A magnetic stirrer was used to continuously stir the liquid. Then, acetylacetone, acetic acid and distilled water were added successively. Sol 1 was stirred vigorously for 2 h and after that it was sonicated for 30 min. Sol 2 was prepared using the same procedure as the one described for sol 1 with an exception, i.e. the addition of 2 g of polymer-polyethylene glycol (PEG). The molar ratios of components used to prepare both titania coating solutions are shown in Table 1.

	Components, molar ratio					
Sol	$Ti(OC_3H_7)_4$	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COOH	CH ₃ (CO)CH ₂ (CO)CH ₃	H ₂ O	PEG
Sol 1	1	40	0.9	1.3	12.5	0 g
Sol 2	1	40	0.9	1.3	12.5	2 g

Table 1. The composition of coating solutions (sol 1 and sol 2) and molar ratios.

Borosilicate glass plates were dipped into sol 1 and sol 2 by a home-made, electrically-driven pulley system. Substrates were dipped into the sols at a rate of 10 mm/min, kept there for 10 min, and then removed at the same rate. Then, both substrates were dried, first at 100 °C for 60 min, then at 500°C for 4 h. The dipping process was repeated three times for both solutions.

2.2. Characterization of sol-gel TiO₂ films

The surface topography and the roughness of the TiO2 films were determined using a Multimode AFM with the Nanoscope IIIa controller (Veeco Instruments Santa Barbara, CA) with a vertical engagement (JV) 125 μ m scanner. Contact mode imaging was performed under ambient conditions in air using silicon tips (NP, Nom. Freq. 18 kHz, Nom. Spring constant of 0.06 N/m) and scan resolution of 512 samples per line. The linear scanning rate was optimized between 1.0 and 2.0 Hz at a scan angle of 0°. Images were processed and analyzed using the offline AFM NanoScope software, version 5.12r5. All images presented are raw data except for first order two-dimensional flattening. The particle dimensions of the granular microstructure of the TiO2

thin film were determined using Particle Analysis option within the AFM software. The scanned area was presented by topographic images using the height data. The summary table (Table 2) contains the number of analyzed particles, the minimum and maximum particle size, the mean value and the standard deviation.

A scan area of $2 \times 2 \mu m^2$ was measured for each sol-gel TiO₂ film. Results are presented as the R_a , R_q , R_z , R_{max} and the Z range values.

 $R_{\rm a}$ is the arithmetic average of absolute values of the surface height deviations measured from the mean plane:

 $R_{\rm ms}$ is the root mean square average of height deviations taken from the mean data plane:

$$R_{ms}(R_q) = \sqrt{\frac{\sum (Z_i)^2}{N}}$$
 (2)

 R_z is the average difference in height between five highest peaks and five lowest valleys relative to the mean plane, the Z range is the maximum vertical distance between the highest and lowest data point within the analyzed region and the mean plane is the plane for which the summation of the square of distances from all points on the true profile to the plane is a minimum.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The surface morphologies and the roughness of a single-layer and a three-layer sol-gel TiO₂ film without PEG (film 1) and with the addition of PEG (film 2) are obviously different. The well-defined crystallinity and particle size of TiO₂ were confirmed by the good correlation of AFM parameters of roughness and the particle analysis. Figure 2 and 3 show a 3D-view of height, a topographic image of height data and the characteristic vertical profile ("section analysis") of single nano-particles of the samples (film 1 and film 2), each with a single-layer and a three-layer sol-gel TiO₂ film. As shown in Figures 2 and 3, the films reveal a homogeneous granular surface. It was found that the single-layer and the three-layer TiO₂ film prepared from sol 1 without the addition of PEG show a granular microstructure which is composed of regular particles with heights within a range of 1 - 8.1 nm and 1.0 - 5.4 nm, respectively (Table 2).

Table 2.	The	summary	table	containing	the	Particle	Analysis	Parameters
----------	-----	---------	-------	------------	-----	----------	----------	------------

Sol-gel TiO ₂ film	Particle Number	Mean Height, nm	Minimum, nm	Maximum, nm	Stand. Deviation
film 1, three-layer	695	1.3	1.0	5.4	0.4
film 2, three-layer	258	21.5	6.9	54.0	15.1

On the other hand, the single-layer and the three-layer TiO_2 film prepared from sol 2 with the addition of PEG show a granular microstructure which is composed of irregular particles with heights within a range of 2.1-27.3 nm and of 6.9-54.0 nm, respectively. Results indicate that there is a mesoporous structure between the almost monodispersed TiO_2 particles. In addition to particle height, the AFM Roughness Analysis also gives the values of the surface roughness parameters. The values of roughness parameters of both investigated films are presented in

Figure 4. The R_a values of single-layer and three-layer sol-gel TiO₂ films without PEG are 1.61 nm and 1.00 nm, respectively. The R_a values were lower than those reported (2 - 4 nm) in the literature [14-17] indicating a possibility that the films are optically smooth [14]. The lower roughness value presents the good homogeneity of the TiO₂ particles on the surface [18].



Figure 2. AFM analysis of film 1 with single-layer and three-layer sol-gel TiO₂ film. Surface topography is presented as a 3D-view of height data and as a height profile along the indicated lines ("Section analysis"). (A) Surface topography of a single-layer film (scan size 1μ m×1 μ m, vertical scale 30 nm) and (B) corresponding section analysis. (C) Surface topography of a three-layer film (scan size 2μ m×2 μ m, vertical scale 20 nm) and (D) corresponding section analysis.



Figure 3. AFM analysis of film 2 with single-layer and three-layer sol-gel TiO₂ film. Surface topography is presented as a 3D-view of height data and as a height profile along the indicated lines ("Section analysis"). (A) Surface topography of a single-layer film (scan size $2\mu m \times 2\mu m$, vertical scale 50 nm) and (B) corresponding section analysis. (C) Surface topography of a three-layer film (scan size $2\mu m \times 2\mu m$, vertical scale 250 nm) and (D) corresponding section analysis.

The addition of layer number to the TiO_2 film without PEG changes of the surface morphology by smoothing what can be seen by results of the roughness parameters (Figures 4). These results are in accordance with the results obtained by section analysis, as presented in Figure 2.

The addition of a small amount of PEG to a TiO₂ film drastically changes its surface morphology, as well as the roughness parameters. Films with the addition of PEG become rougher in all the cases. Roughness parameters (R_a , R_{max} , R_q , R_z and Z_{max}) are higher in comparison to the values in a sol-gel TiO₂ film without the addition of PEG, which is in agreement with the results obtained by [19]. Grain boundaries become less sharp and the matrix shows a smother appearance. These results could be explained by assuming that the PEG adsorbed on the surface of TiO₂ particles produces stabilization by steric effects and leads to the formation of more compact and higher aggregates. Similar roughness surfaces were reported in [20,21].



Figure 4. Roughness parameters of film 1 and film 2 with single-layer and three-layer sol-gel TiO_2 films.

4. CONCLUSIONS

For preparation of the sol-gel TiO_2 films following components were used: titanium (IV) isopropoxide as a Ti precursor, ethanol as solvent, acetic acid as catalyst, acetylacetone for peptization, distilled water for gelation and polyethylene glycol as organic/polymer additive.

The results of AFM analysis confirmed the presence of nano-structured sol-gel titania films on the glass substrate.

Roughness parameters (R_a , R_{max} , R_q , R_z and Z_{max}) of a sol-gel TiO₂ film with the addition of PEG are higher than the values for the sol-gel TiO₂ film without the addition of PEG.

The obtained results indicated that the surface morphology of sol-gel TiO_2 films could be significantly changed with the addition of PEG to the initial sol.

Acknowledgements

This study was supported by the Ministry of Science, Education and Sports of the Republic of Croatia within the framework of the Projects no. 120-1253092-3021, 120-1201833-1789 and 098-0982934-2744.

5. REFERENCES

- [1] A. L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr., Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, Mechanisms and selected results, Chem. Rev., 95 (1995) 735-758.
- [2] W. Yang, C.A. Wolden, Plasma-enhanced chemical vapor deposition of TiO₂ thin films for dielectric applications, Thin Solid Films, 515 (2006) 1708-1713.
- [3] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. García-López, V. Loddo, G. Marcì, L. Palmisano, Photocatalytic thin films of TiO₂ formed by a sol–gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor, Thin Solid Films, 516 (2008) 3802–3807.
- [4] D. Bhattacharyya, N.K. Sahoo, S. Thakur, N.C. Das, Spectroscopic ellipsometry of TiO₂ layers prepared by ion-assisted electron-beam evaporation, Thin Solid Films 360 (2000) 96-102.
- [5] H. Sun, C. Wang, S. Pang, X. Li, Y. Tao, H. Tang, M. Liu, Photocatalytic TiO₂ films prepared by chemical vapor deposition at atmosphere pressure, J. Non-Cryst. Solids, 354 (2008) 1440-1443.
- [6] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. García-López, V. Loddo, G. Marcì, L. Palmisano, Photocatalytic thin films of TiO₂ formed by a sol–gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor, Thin Solid Films, 516 (2008) 3802–3807.
- [7] C. Euvananont, C. Junin, K. Inpor, P. Limthongkul, C. Thanachayanont, TiO₂ optical coating layers for self-cleaning applications, Ceramics International, 34 (2008) 1067-1071.
- [8] C.J. Tavares, J. Vieira, L. Rebouta, G. Hungerford, P. Coutinho, V. Teixeira, J.O. Carneiro, A.J. Fernandes, Reactive sputtering deposition of photocatalytic TiO₂ thin films on glass substrates, Mater. Sci. Eng., B, 138 (2007) 139-143.
- [9] L. Ćurković, D. Ljubas, H. Juretić, Photocatalytic decolorization kinetics of diazo dye Congo Red aqueous solution by UV/TiO₂ nanoparticles, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 99 (2010) 201-208
- [10] Y.M. Sung, H.J. Kim, Sputter deposition and surface treatment of TiO2 films for dye-sensitized solar cells using reactive RF plasma, Thin Solid Films, 515 (2007) 4996-4999.
- [11] D. Ljubas, L. Ćurković, S. Dobrović, Photocatalytic degradation of an azo dye by UV irradiation at 254 and 365 nm, Transactions of FAMENA. 34 (2010) 19-28.
- [12] E.J. Kontturi, P.C. Thüne, A. Alekseev, J.W. Niemantsverdriet, Introducing open films of nanosized cellulose-atomic force microscopy and quantification of morphology, Polymer 46 (2005) 3307-3317.
- [13] A.A. Baker, W. Helbert, J. Sugiyama, and M.J. Miles, New insight into cellulose structure by atomic force microscopy shows the Iα crystal phase at near-atomic resolution. Biophysical Journal 79 (2000) 1139- 1145.
- [14] P. Chrysicopolou, D. Davazoglou, Chr. Trapalis, G. Kordas, Optical properties of very thin (<100 nm) sol-gel TiO₂ films, Thin Solid Films 323(1-2) (1998) 188-193.
- [15] M. Zaharescu, M. Crisan, Atomic Force Microscopy Study of TiO₂ films obtained by the Sol-Gel Method, Journal of Sol-gel Science and Technology 13 (1998) 769-773.
- [16] M.A. Hamid, I. Ab. Rahman, Preparation of Titanium Dioxide (TiO₂) thin films by sol gel dip coating method, Malaysian Journal of Chemistry 5 (1) (2003) 086-091.
- [17] K. Jungsuwattananon, S. Saesoo, N. Pimpha, N. Negishi, Characterization and Bactericidal Activity of Thin-film TiO₂ Photocatalyst CMU. J. Nat. Sci. Special Issue on nanotechnology 7 (2008) 25-31.
- [18] M. Bernardi, E. J. H. Lee, P. N. Lisboa-Filho, E.R. Leite. E. Longo, J.A. Varela, TiO₂ thin film growth using the MOCVD method, Material Research 4 (3) (2001) 223-226
- [19] P. Alphonse, R. Bleta, R. Soules, Journal of Colloid and Interface Science 337 (2009) 81-87.

- [20] J.C. Yu, W. Ho, J. Yu, S.K. Hark K. Iu, Effects of Trifluoroacetic Acid Modification on the Surface Microstructures and Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO₂ Thin Films, Langmuir 19 (9) (2003) 3889-3896.
- [21] J.M. Valtierra, M. Sanchez-Cardenas, C. Frausto-reyes, S. Calixto, Formation of smooth and rough TiO₂ thin films on fiberglass by sol-gel method, Journal of the Mexican Chemical Society 50 (2006) 8-13.

A STUDY OF FRICTION TESTING METHODS APPLICABLE TO DEMOULDING FORCE PREDICTION FOR MICRO REPLICATED PARTS

K. D. Delaney and D. Kennedy, Dublin Institute of Technology, Dublin, Ireland G. Bissacco, Department of Innovation in Mechanics and Management, University of Padova, Italy

ABSTRACT

For replication processes to be deemed successful it must be possible to remove the replicated parts from the tool after processing. With decreasing part and feature size the challenge of demoulding replicated parts increases since the resulting parts and replication tooling used are more delicate and can be easily damaged. Predictive demoulding force models can be used to optimise the part, tool and process parameters to maximise the likelihood of success. Developing accurate models for this process requires knowledge of the dominant interfacial contributions to friction and knowledge of the size scale at which the dominant contributions operate together with an understanding of how these might change as process parameters vary. This paper explains the dominant contributors to friction at the micro scale and reviews test methods which are available to isolate and quantify each of these contributors.

KEYWORDS

Micro replication, friction, demoulding force modelling.

<u>1. Introduction</u>

Replication technologies have a key role to play in producing components consistently in large volumes at a relatively low cost. Such technologies use a die or a mould to generate the desired structures. A broad range of micro replication technologies have been developed in recent years, allowing the realization of parts with features from hundreds of μ m to tens of nm (10⁻⁴ m to 10⁻⁸ m) in different materials such as polymers and ceramics. When a replicated part reaches a condition that it will remain stable outside of the tool it is forcibly demoulded or ejected from the replication tool. This force, typically applied via a series of ejector pins, is needed to overcome retarding forces which develop at the component and tool interface.

With conventional-sized moulded parts quite large ejection areas can be used and the parts themselves are suitably rigid so that they are unlikely to be damaged by activation of the ejector pins. However as part size reduces, the potential sites where ejection pins can act are reduced and the parts themselves become weaker and more prone to damage when mechanically stripped from tool cores. Examples of parts with such micro features, together with an image of a replication tool surface and sectional profile created using SPIP software [1] are shown in Figure 1.



Figure 1: Typical micro products and the surface of a micro replication tool.

For both micro and conventionally-sized parts demoulding failure results from shear stress due to friction and thermally-induced stress due to cooling. Examples of part deformation caused during demoulding by the shrinkage differences between tool and polymer are shown in Figure 2 [3].



Figure 2: Example of micro structure deformation caused by demoulding process [3].

This paper defines "demoulding force" as that necessary to initiate the ejection movement of the part only, thereby not including frictional effects from the actual ejection mechanism. An ability to quantify such demoulding forces prior to tool fabrication helps designers, particularly designers of smaller components, to optimize replication tools to minimize the demoulding force and resultant stress on replicated parts.

A number of models have been proposed to predict the demoulding force of replicated parts from replication tools, all assuming the existence of an accurate coefficient of friction. This paper describes the importance of such coefficients for existing demoulding force models and summarises the dominant contributors to friction at the micro scale. This is followed by a review of the suitability of standardised test methods to measure friction at the micro scale together with a review of the testing methods developed specifically to measure friction coefficients in the context of replication processes.

2. Demoulding force and friction in the context of demoulding force models

During the cooling phase of a replication process, parts shrink onto and are constrained by the replication tool. This shrinkage causes stress to build up in the cross section of the part [4] and results in the generation of forces normal to the surfaces restrained from shrinking. The stresses which develop are strongly related to normal pressure and therefore to shrinkage, part stiffness and mould packing. These forces are those resulting from contact pressure between the tool and core. If atmospheric pressure doesn't exist between the part and core during demoulding a suction force may be generated. This is the product of atmospheric pressure and surface area on the top of the core. These primary demoulding force components are illustrated in Figure 3.



Figure 3: Primary contributors to demoulding force.

A tangential force is required to overcome the effect of these frictional forces and create relative motion between the part and tool during part demoulding. Most mathematical models to quantify the force needed to demould parts from replication tools derive from the empirical law of Coulomb friction [4]. For parts which shrink onto cores, such as sleeves or box-shaped parts, the release force F_R is given as:

$$F_{\rm R} = \mu \ x \ P_{\rm A} \ x \ A_{\rm C} \tag{1}$$

Where μ is the coefficient of friction P_A is the contact pressure and A_C the area of contact. An outline of demoulding force models based on Coulomb's law is shown in Figure 4.



Figure 4: Outline of demoulding force models.

While the nominal contact area can be measured relatively easily the friction coefficient and contact pressure can have various interpretations. For simple geometries, such as cylindrical parts which shrink onto a core, thick-walled cylinder theory can be used to predict the contact pressure between the replicating tool and the replicated part assuming the material properties and part geometry details are known. For more complex geometries Finite Element Analysis has been applied to predict the contact pressure [5]. However the magnitude of μ depends upon several factors such as the materials concerned, mould surface roughness, moulding pressures, demoulding velocity, and mould temperatures. The approach typically followed, effectively treating the effects of friction as a "black-box" produces a single number which can mask the contribution made by different friction mechanisms. To more clearly understand the situation at the micro scale the specific contributors to friction at this scale are briefly discussed.

3. Dominant contributors to friction at the micro scale

Interpreting the friction of organic polymers to describe part demoulding is complex since there are many influencing factors. Building upon Bowden and Tabor's [6] friction law Briscoe [7] presented an interpretation of organic polymer friction based on a two-term non-interacting model where the frictional work is dissipated in two distinct regions; an interface zone and a subsurface zone as shown in Figure 5. The overall friction force F is assumed to consist of two components; one relating to adhesion, $F_{adhesion}$, and the other to deformation or hysteresis, $F_{deformation}$:

$$F = F_{adhesion} + F_{deformation} \tag{2}$$

The adhesion term is a surface effect, regarded as occurring to a depth in either surface which does not exceed molecular dimensions (Angstroms), whereas the deformation term is a bulk phenomenon. This deformation component of friction, which results from delayed recovery of the elastomer after indentation by a particular asperity, is a bulk effect governed by the relative velocity of the surfaces as well as the overall pressure distribution. Each term of this non-interacting model includes contributions from different interface phenomena.



Figure 5: Separation of friction into deformation and adhesion components.

3.1 Adhesion component of friction

Adhesion is a surface effect for which various definitions have been proposed. Wu [8], states that: Adhesion refers to the state in which two dissimilar bodies are held together by intimate interfacial contact such that mechanical forces can be transferred across the interface. Mechanical strength of the system is determined not only by the interfacial forces, but also by the mechanical properties of the interfacial zone and the two bulk phases.

For the purposes of this review adhesion mechanisms have been categorized as consisting of thermodynamic/chemical adhesion, electrical / electrostatic adhesion and capillary attraction as shown in Figure 6 (adapted from Garbassi et al [9]).



Figure 6: Fundamental adhesion mechanisms.

In the case of thermodynamics / chemical / kinetic adhesion some materials may merge at the joint by diffusion or inter-diffusion of chains if the molecules of both materials are mobile and soluble in each other. This is particularly effective with polymer chains where one end of the molecule diffuses into the other material. During sintering, when metal or ceramic powders are compacted and heated, this mechanism causes atoms to diffuse from one particle to the next joining the particles together. Wake [10] has reported that attempts to extend this diffusion theory to polymer/metal systems were not successful.

Electrostatic adhesion arises from charge generation (triboelectrification) or charge transfer during contact. Some conducting materials may pass electrons to form a difference in electrical charge at the joint resulting in a structure similar to a capacitor and creating an attractive electrostatic force between the materials which accounts for

the resistance to separation. Ebnesajjad [11] described the electrostatic mechanism as a plausible explanation for polymer-metal adhesion bonds. In this case the metal will be the electron donor and when the contact is broken the polymer surface will get a negative charge.

When surfaces have a micro-roughness the gaps between contacting asperities can become filled with water resulting in the development of a meniscus force (capillary attraction). This is particularly likely to happen in high humidity environments where a liquid film develops between the replicating tool and the replicating part. Adsorption of moisture at the narrow gap can lead to the formation of a liquid bridge resulting in surface tension.

3.2 Deformation component of friction

The deformation component of friction can be further divided into ploughing and hysteresis contributions. Ploughing friction models assume that the dominant contribution to friction is the energy required to displace material ahead of a rigid protuberance (or protuberances) moving along a surface. Ploughing deformation in replication processes results from the sliding of replicated parts across features such as asperities and burrs which may remain from the tool fabrication process. Hysteresis is dependent on the viscoelastic properties of the elastomer and occurs due to delayed recovery after indentation by a particular asperity. It is governed by the relative velocity of the surfaces, the demoulding rate, as well as the overall pressure distribution.

4. Determining a suitable coefficient of friction

The coefficient of friction is defined as the ratio of the tangential force required to slide a body along a surface and weight of the actual body itself. The static coefficient of friction is typically higher than the dynamic coefficient of friction. To ascertain realistic friction coefficients Bataineh and Klamecki performed actual demoulding experiments of ring shaped geometries and these values were then used to predict the demoulding force [12]. This approach assumes that the coefficient will be the same for the geometry tested and the geometry being modelled. For convenience and speed it is desirable to evaluate friction coefficients using dedicated, standardised tests.

4.1 Standardised friction test equipment and methods

Equipment for such testing must support the two bodies being studied, move the bodies relative to each other in a controlled fashion, apply a normal force and measure the magnitude of the tangential friction force opposing relative motion. Several different designs of friction testing rigs, or tribometers, have been developed for commercial applications. Two of the simplest tribometers are the sled and inclined plane types as shown in Figure 7.



Figure 7: Tribometers for commercial application [13, 14].

A key issue in friction testing is the repeatability of the results (within the same laboratory) and the reproducibility of the results (between one laboratory and another). According to Blau, with the proper care friction test results can be extremely repeatable and, to a lesser degree, reproducible [15]. To address this problem standards have been developed by several organisations. Specific test standards, describing sled-type tests, include JIS K 7125, ISO 8295 and ASTM D1894.

Maldonado [16] measured the coefficient of friction for polymers sliding across steel and aluminium surfaces using a modified form of ASTM D 1894. Results reported show that the coefficient of friction varies significantly with increased load. However the experiments were not performed at temperatures or pressures representative of conditions within a replication tool. This is important for replication processes, particularly at the micro scale, where quite high replication pressures can be found.

If larger normal forces are needed to generate the increased normal pressure then the sled-type friction tribometer is not suitable and a friction tester of different construction is typically used. An example of such a device is the pin-on-disk test rig as shown in Figure 8. The axial hydraulic actuator allows the application of a higher normal pressure.



Figure 8: Tribometer concept for higher normal force values [13].

The equipment described is not suitable for measuring a representative coefficient of friction which can be used in demoulding force models. Burke and Malloy [17] described the difficulties in defining such coefficients since it depends on processing, material, product and mould design variables. Experimental work to determine

suitable values using simulated replication trials has led researchers to develop friction testing devices which specifically simulate replication processes.

4.2 Replication-style friction testing

The requirements for such equipment include being able to test specimen with varying surface roughness under a defined, adjustable, normal force (effectively replication pressure). The influence of replication process parameters such as replication pressure, replication temperature, demoulding temperature, and demoulding rate, on the demoulding force has been studied using such equipment and the results are discussed below.

Ferreira et al [18] developed an apparatus to study the effect of different parameters on the coefficient of friction relevant for the ejection of plastic parts from moulds. The effects of tool polish direction, surface roughness and test temperature on the coefficient of friction were studied. Results showed that testing temperature and surface roughness had a significant effect on the coefficient of friction for PC. No parameters studied had a significant effect on the coefficient of friction for PP, although the polish direction and roughness did have some effect. In general the coefficients of static friction observed for PC and PP were larger than previously published data.

Pouzada et al [19] studied the static coefficient of friction under moulding conditions. The equipment developed enabled the determination of an optimal surface roughness that corresponds to the minimum coefficient of static friction. The test data obtained was sensitive to temperature, the surface roughness and the pressure between the contacting surfaces.

Worgull et al [20, 21] observed that demoulding forces may vary by several factors depending on the process parameters selected and the quality of the tool. A test apparatus designed for mounting in a tensile testing machine was described and results presented based on varying parameters. These friction test results show the static coefficient of friction increases as the velocity decreases. Worgull et al [20] have published results of simulated replication trials where various demoulding rates were studied. Static coefficients of friction at 1mm/min were substantially higher than those at 5mm/min.



Figure 9: Friction test devices created to simulate replication conditions [20, 21].

The process parameters varied during these trials together with additional results of friction testing trials presented by Kinsella et al [22] are summarised in Table 1. Ejection force is a function of: normal force (pressure/shrinkage), surface roughness,

surface finishing direction, material (of both tool and component), temperature (mould temp at ejection and processing temperature) and the demoulding rate.

		Paramete	Parameters/conditions varied during <u>simulated</u> tests					
Authors	Year	Temperature	Surface roughness	Moulding force	Tensile velocity	Other	Process	Material
Worgull, Hetu, Kabanemi, Heckle	2006, 2008(a)	110-170°C	Ground; parallel & perp, 200nm. Polished surface; 22nm	1-3 kN(Force) =>2.5- 7.5N/mm^2	1mm/min and 5mm/min	Release agent (No details)	Embossing style friction tester	PMMA
Pontes, Pouzada, Ferreira, etc		(Testing temperature) PP:26-50; PC:26-80	0.5-1 umRa	N/A (controlled but not varied)	N/A (controlled but not varied)	Polishing direction (L & T)	Embossing style friction tester	PP, PC
Kinsella, Lilly, Gardner, Jacobs	2005	(Testing temperature) 22/50/55	0.2, 0.7, 3.6 umRa	0.9kg mass was only used (temporarily) at elevated temperature.	25mm/min	N/A	Friction tester	HIPS, HDPE

Table 1: Friction process parameters varied during simulated replication trials.

The test equipment described used material and surface roughness values typical of microstructured tools.

5. Discussion

By measuring the actual demoulding force for a series of injection moulded parts Sasaki et al [23] confirmed an optimum roughness for the core which minimizes the ejection force. This is consistent with experimental results by Grosch [24] who concluded that friction on smooth and rough surfaces is from different mechanisms. That on smooth surfaces is attributed to "adhesion" and that on rough surfaces to "deformation".



Figure 10: Dominant mechanisms contributing to ejection force.

In terms of the deformation component of friction, asperities or other surface roughness features physically slide across each other during the demoulding process.

Any damage to the surface of the replicated part can be viscoelastic, or hysterectic, without any physical scratching, or it can be plastic, with resulting physical scratching or ploughing. Such damage to the replicated surface after demoulding has been reported by Sasaki et al [23].

With the possible exception of thermodynamic/chemical or kinetic adhesion, which is unlikely to occur due to the timescale of a typical replication process such as injection moulding or hot embossing, it is difficult to isolate specific friction mechanisms during physical testing. However attempts have been made to reduce the impact of specific mechanisms during such experimentation. Examples include optimizing the choice of materials (both replication tool and replication material) and the selection of optimum process conditions (such as ensuring that the polymer is dried correctly and that the actual test is conducted in a controlled humidity environment). Specific coatings and lubricants have also been applied in order to isolate the effects of specific friction mechanisms.

Another issue is that the tool surface condition may change during processing as noted by Packham who highlighted a number of problems associated with mould sticking and fouling [25]. Mould fouling relates to the build-up of deposits on the mould surface after a number of moulding cycles. The use of release agents can be suitable for larger components but may not be suitable for micro replication processes since replication dimensions may be affected. Yamamoto et al [26] proposed a chemically adsorbed fluorocarbon nano-release film on the mould surface to facilitate demoulding without any loss in mould precision. Moulding trials showed that initial resistance to ejection was high and then it dropped suddenly. The coating was shown to be effective up to 20k shots. A washing process was performed at 10k cycles when a contact angle measurement showed that the coating had lost its effectiveness. After the washing process the demoulding force was again found to increase before settling down to a lower level. These results suggest that mould fouling will actually tend to reduce the demoulding force.



Figure 11: Demoulding force as a function of the number of moulding shots [26].

6. Conclusion

An accurate coefficient of friction is critical to predict demoulding forces using existing models. Challenges associated with finding accurate values for these coefficients have been described. Blau has highlighted that the conditions used to obtain friction coefficients must be clearly stated and understood to ensure that they represent the planned application [15]. Due to the conditions to be found in a replication process this precludes the use of existing friction coefficient data, commonly presented by material suppliers and used by design engineers, in demoulding force models.

To help in efforts to reduce the overall demoulding force it is desirable to be able to isolate the contribution of each friction mechanism to the overall demoulding force. To date successful attempts in this respect have not been reported in the context of quantifying demoulding force. Efforts towards the development of an improved demoulding force model which examines the fundamental contributions to demoulding friction are ongoing at the authors' institutions.

Acknowledgements

Financial support from DIT's Directorate of Research and Enterprise is acknowledged.

References

[1] SPIPTM The Scanning Probe Image Processor, Image Metrology A/S, <u>www.imagemet.com</u>.

[2] Image by Sansyu. Retrieved from <u>http://www.sansyu-pr.co.jp</u>

[3] Worgull, M., Heckele, M., Hetu, J.F., Kabanemi, K.K. Journal of Microlithography, Microfabrication, and Microsystems, 5(2006) S.011005/1-13

[4] Menges G. and Mohren P., *How to Make Injection Moulds*, Hanser, New York, 1986.

[5] Fu G, Tor SB, Loh NH, Tay BY and Hardt DE, *Journal of Micromechanical Microengineering*, 18, (2008) 075024

[6] Bowden, F.P. and Tabor, D, *The friction and Lubrication of Solids*, Clarendon Press, Oxford, (1986).

[7] Briscoe, B.J. "Friction of Organic Polymers", In I.L. Singer and H.M. Pollock, (eds.), *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes*, 167-182, (1992).

[8] Wu, S., *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker Inc., (1982), ISBN: 978-0824715335.

[9] Garbassi, F. Morra, M. and Occhiello, E., *Polymer surfaces: from Physics to Technology*, John Wiley & Sons Inc., (1998), ISBN: 978-0471971009.

[10] Wake, W., *Adhesion and the Formulation of Adhesives*, Applied Science Pubs., (1982), ISBN: 978-0853341345

[11] Ebnesajjad, C., *Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding*, William Andrew (2007), 978-0815515234.

[12] Bataineh, O.M., and Klamecki, B.E., *ASME journal of Manufacturing Science and Engineering*, 127, pp. 598-604 (2005).

[13] Retrieved from: <u>http://www.axelproducts.com/pages/friction.html</u> Accessed 10 March 2010.

[14] Retrieved from: www.hanatekinstruments.com/ Accessed 10 March 2010.

[15] Blau P.J., Friction Science and Technology, Mercel Dekker Inc., (1995), ISBN: 0-8247-9576-8

[16] Maldonado, J.E. (1998), ANTEC '98, 3431, (1998).

[17] Burke, C. and Malloy, R., ANTEC '91, 1781-7, (1991).

[18] Ferreira, E.C., Neves, N.M., Muschalle, R. and Pouzada, A.S., SPE ANTEC, (2001).

[19] Pouzada, A.S., Ferreira, E.C. and Pontes, A.J., *Polymer Testing* 25, 1017-1023, (2006).

[20] Worgull, M., Hétu, J.F., Kabanemi, K.K. and Heckele, M., *Microsystem Technologies*, 14, 767-773, (2008).

[21] Worgull, M., Hétu, J.F., Kabanemi, K.K., and Heckele, M., "Characterization of Friction during the Demolding of Microstructures Molded by Hot Embossing", *DTIP of MEMS and MOEMS*, Stresa, Italy, (2006).

[22] Kinsella, M.E., Lilly, B., Gardner, B.E. and Jacobs, N.J., *Rapid Prototyping Journal*, 11, Number 3, pp167-173, (2005).

[23] Sasaki, T., Koga, N., Shirai, K., Kobayashi, Y. and Toyoshima, A., Precision Engineering, 24, 270-273, (2000).

[24] Grosch, KA, Proc. Roy. Soc. London, A 274 (1963) 21-39.

[25] Packham D, "Mould Sticking, Fouling and Cleaning", Smithers Rapra Technology, (2002).

[26] Yamamoto, H., Ohkubo, Y., Ogawa, K. and Utsumi, K., *Precision Engineering*, 33, 3, 229-234, (2009).

OČVRŠĆAVANJE MATERIJALA KAO OGRANIČENJE U PRIMJENI POJEDINIH TEHNOLOGIJA

HARDENING OF MATERIALS AS RESTRICTION IN APPLICATION OF CERTAIN TECHNOLOGIES

prof.dr. Himzo Đukić

Fakultet strojarstva i računarstva, Sveučilište u Mostaru, Matice Hrvatske bb, 88 000 Mostar, BiH

doc.dr.Mirna Nožić

Mašinski fakultet ,Univerzitet ,,Džemal Bijedić", Maršala Tita bb, 88 000 Mostar, BiH

Sažetak:

Efekat očvršćavanja materijala dolazi do punog izražaja kod procesa obrade deformiranjem u hladnom stanju. Intenzitet deformacionog očvršćavanja u pojedinim zonama različitih operacija obrade je različit i uglavnom prati stupanj deformacije. U ovom radu izvršena je analiza uticaja eksponenta krive očvršćavanja trećeg reda na porast specifičnog deformacionog otpora za različite materijale. Vrijednost eksponenta je varirana u rasponu od 0,1 do 0,5, što u praksi pokriva skoro sve vrste materijala , koji se koriste u svim procesima obrade deformiranjem.

Ključne riječi: očvršćavanje materijala, eksponent krive očvršćavanja, maksimalna deformacija

Abstract:

An effect of hardening material is emphasised in processes of deformation in the cold condition. The intensity of strain hardening in certain zones of various processing operations is different and generally follows the degree of deformation. This paper analyzes the impact of the third order hardening curve exponent to increasing of the specific deformation resistance for different materials. The value of the exponent was varied in the range from 0.1 to 0.5, which in practice covers all types of materials used in all processes of deformation processing.

Key words: work- hardening, hardening coefficient, maximum strain

1. UVOD

Procesi obrade deformiranjem, generalno uzevši, mogu se odvijati u hladnom, polutoplom ili toplom stanju. Koji će se od ovih procesa primjeniti, u prvom redu zavisi od vrste materijala, stupnja deformacije i naponske sheme procesa.

Efekat očvršćavanja materijala dolazi do punog izražaja kod obrade u hladnom stanju. Pri izvođenju različitih operacija obrade deformiranjem, intenzitet deformacionog očvršćavanja u pojedinim zonama je različit i uglavnom prati izvršeni stupanj deformacije.

Očvršćavanje svih materijala u hladnom stanju može se pratiti preko eksponenta krive očvršćavanja trećeg reda n.

2. GRANIČNE VRIJEDNOSTI OČVRŠĆAVANJA MATERIJALA

U literaturi se za efekat očvršćavanja najčešće koristi kriva očvršćavanja trećeg reda u obliku:

$$k = C \cdot \varphi^n$$

(1)

gdje su:

C- konstanta koja zavisi od vrste i stanja materijala;

n – eksponent krive očvršćavanja trećeg reda.

Eksponent krive očvršćavanja trećeg reda je istovremeno i pokazatelj plastičnih svojstava materijala. Vrijednosti eksponenta kreću se u granicama od 0,1-0,5.

U Tablici 1 su date vrijednosti konstante C i eksponenta n za nekoliko različitih materijala, čije se vrijednosti eksponenta n kreću u pomenutim granicama.

Materijal	C (MPa)	n
St 38	730	0,10
St 60	890	0,15
Al 99,5	150	0,22
CuZn 40	800	0,33
CuZn 28	720	0,49

Tablica 1:

Teoretske granice maksimalnog stupnja deformacije, koji se može izvršiti u jednoj operaciji izvlačenja sa redukcijom debljine zida mogu se dobiti iz uvjeta jednakosti napona izvlačenja i moći nošenja u zoni prenosa sile [1].

Teoretske granice mogu se izračunati samo za izvlačenje na jednom prstenu i one za idealne uvjete izvlačenja (bez trenja) iznose:

$$\varphi = 1 \quad i \quad m_s = 0,4 \tag{2}$$

gdje je: $\varphi = \ln A_0 / A_1$ logaritamski stupanj deformacije, $m_s = s_1 / s_0$ odnos redukcije debljine zida.

Uzimajući u obzir teoretske vrijednosti maksimalnog stupnja deformacije, u Tablici 2 su sračunate sve vrijednosti φ^n za materijale sa eksponentom krive očvršćavanja $n = 0,1 \div 0,5$ i vrijednosti logaritamskog stupnja deformacije $\varphi = 0,2 \div 1$.

Tablica 2:

Izračunate vrijednosti φ^n								
n		φ						
	0,20	0,35	0,50	0,65	0,80	1,0		
0,10	0,85	0,90	0,93	0,96	0,98	1		
0,20	0,72	0,81	0,87	0,92	0,96	1		
0,30	0,61	0,73	0,81	0,88	0,94	1		
0,40	0,53	0,66	0,76	0,84	0,91	1		
0,50	0,44	0,59	0,70	0,81	0,89	1		

Na osnovu podataka datih u Tablici 2, nacrtan je dijagram zavisnosti φ^n od logaritamskog stupnja deformacije φ .



Vrijednost φ^n za maksimalni stupanj deformacije $\varphi = 1$ za sve vrste materijala iznosi 1 i to treba posmatrati samo kao teoretsku vrijednost. U realnim procesima svih vrsta obrade deformiranjem vrijednosti logaritamskog stupnja deformacije kreću se u granicama od 0,5 do 0,8. Analizirajući očvršćavanje različitih materijala, datih na Slici 1, u rasponu od $\varphi = 0,2$ do $\varphi = 0,8$ može se zaključiti da najlošiji materijal (n = 0,1) ima porast vrijednosti $\Delta \varphi^n$ od 1,15, a materijal sa najboljim plastičnim svojstvima (n = 0,5) ima porast vrijednosti $\Delta \varphi^n$ od 2,02 (Tablica 3).

n	$\Delta arphi^n$			
	za $\varphi = 0.5 / \varphi = 0.2$	za $\varphi = 0.8 / \varphi = 0.2$		
0,1	1,09	1,15		
0,2	1,20	1,33		
0,3	1,32	1,54		
0,4	1,43	1,71		
0,5	1,59	2,02		

3. TEORETSKE VRIJEDNOSTI NAPONA I SPECIFIČNOG DEFORMACIONOG RADA

U literaturi postoji više različitih pristupa za izračunavanje graničnih vrijednosti napona i specifičnog deformacionog rada (metoda deformacionog rada, metoda integracije približnih diferencijalnih jednačina ravnoteže i plastičnosti, metoda gornje procjene, metoda linija klizanja). Na osnovu provedene naponske analize procesa dubokog izvlačenja sa redukcijom debljine zida i vučenja žice, po navedenim metodama, nakon modificiranja i uprošćavanja krajnjih izraza dobiven je zajednički opći model iz koga se mogu uočiti utjecajni parametri tog procesa [2].

Izraz za napon izvlačenja, dobiven po metodi deformacionog rada, glasi:

$$\sigma_{i} = k \cdot \varphi \left[1 + \frac{\mu}{\alpha} \left(1 - \frac{3}{4} \varphi \right) + \frac{1}{2} \frac{\alpha}{\varphi} \right]$$
(3)

gdje su:

k – specifični deformacioni otpor;

 φ - logaritamski stupanj deformacije;

 μ - koeficijent trenja i

 α - kut matrice za izvlačenje.

Izraz za napon izvlačenja, dobiven po metodi integracije približnih diferencijalnih jednačina ravnoteže i plastičnosti je:

$$\sigma_i = 1,15 \cdot k_{sr} \cdot \varphi \cdot \left(1 + \frac{n-1}{n} \frac{\mu}{\alpha}\right) \tag{4}$$

Izraz za napon vučenja, dobiven po metodi integracije približnih diferencijalnih jednačina ravnoteže i plastičnosti je:

$$\sigma_i = k \cdot \varphi \cdot \left(1 + \frac{\mu}{\alpha}\right) \tag{5}$$

Tablica 3:

Za idealne uvjete deformiranja ($\mu = 0$), svi izrazi za napone svode se na oblik:

$$\sigma_i = k \cdot \varphi \tag{6}$$

Uzimajući u obzir krivu očvršćavanja, datu izrazom (1), izraz za napon pri idealnim uvjetima deformiranja može se napisati u obliku:

$$\sigma_i = C \cdot \varphi^{n+1} \tag{7}$$

U Tablici 4 su sračunate sve vrijednosti φ^{n+1} za različite vrste materijala i izvršenog logaritamskog stupnja deformacije u rasponu od $\varphi = 0,2$ do teoretske granice $\varphi = 1$.

Tablica 4:

Izračunate vrijednosti $arphi^{n+1}$								
n	φ							
	0,20	0,35	0,50	0,65	0,80	1,0		
0,10	0,17	0,32	0,47	0,62	0,78	1		
0,20	0,14	0,28	0,44	0,60	0,77	1		
0,30	0,12	0,26	0,41	0,57	0,75	1		
0,40	0,11	0,23	0,38	0,55	0,73	1		
0,50	0,09	0,21	0,35	0,52	0,72	1		

Na osnovu podataka datih u Tablici 4 nacrtan je dijagram dat na Slici 2. Vrijednost φ^{n+1} za maksimalni stupanj deformacije $\varphi = 1$ za sve vrste materijala iznosi 1 i to treba posmatrati samo kao teoretsku vrijednost.



Slika 2 Vrijednosti φ^{n+1} *za različite materijale*

Analizirajući utjecaj umnoška logaritamskog stupnja deformacije φ i očvršćavanja različitih materijala (φ^n), datih na Slici 2, u rasponu od $\varphi = 0,2$ do $\varphi = 0,8$ može se zaključiti da najlošiji materijal (n = 0,1) ima porast vrijednosti $\Delta \varphi^{n+1}$ od 4,59, a materijal sa najboljim plastičnim svojstvima (n = 0,5) ima porast vrijednosti $\Delta \varphi^{n+1}$ od 8,0 (Tablica 4).

Tablica 4:

n	$\Delta {oldsymbol arphi}^{n+1}$				
	za $\varphi = 0.5 / \varphi = 0.2$	za $\varphi = 0.8 / \varphi = 0.2$			
0,1	2,76	4,59			
0,2	3,14	5,50			
0,3	3,42	6,25			
0,4	3,45	6,64			
0,5	3,89	8,0			

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu izvršene analize utjecaja eksponenta očvršćavanja različitih materijala na ukupnu vrijednost φ^n (Slika 1), može se zaključiti da materijal sa najboljim plastičnim svojstvima (n = 0,5) u odnosu na materijal sa najlošijim plastičnim svojstvima (n = 0,1) za maksimalnu vrijednost logaritamskog stupnja deformacije $\varphi = 0,8$ ima za 75 % veći porast utjecaja očvršćavanja.

Koristeći izraz (7) za napon pri idealnim uvjetima deformiranja, sa Slike 2 može se uočiti da se taj napon za materijale sa najboljim plastičnim svojstvima (n = 0,5) i stupanj deformacije od $\varphi = 0,2$ do $\varphi = 0,8$ kreće u granicama od $\sigma_i = 0,09 \cdot C$ do $\sigma_i = 0,72 \cdot C$, a za najlošiji materijal (n = 0,1) u granicama od $\sigma_i = 0,17 \cdot C$ do $\sigma_i = 0,78 \cdot C$ (vrijednosti C odgovaraju vrijednostima datim u Tablici 1 za odgovarajuće materijale).

5. LITERATURA:

[1] H.Đukić, M.Nožić: Determining maximal deformation level for multi-stage tools, 9th International Research/Expert Conference"Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2005, Antalya, Turkey 26.- 30.septembar 2005.

[2] H.Đukić, M.Nožić: "Model za dimenzionisanje višestepenih alata", 5.Međunarodni naučno-stručni skup "Tendencije u razvoju mašinskih konstrukcija i tehnologija"TMT 2000, Zenica 2000.

[3] M.Nožić: Prilog istraživanju pojedinačnog i ukupnog opterećenja višestepenih alata za izvlačenje sa redukcijom debljine zida, Doktorska disertacija, Mostar 2005.

MICROHARDNESS OF THE NACREOUS AND PRISMATIC SEASHELL'S STRUCTURES

Tomislav Filetin, Sanja Šolić, Suzana Jakovljević

University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture; Department of Materials, I. Lučića 5, HR-10000 Zagreb, Croatia <u>tfiletin@fsb.hr</u>

Abstract

The engineering cellular and composite materials (biomimetic) draw the inspiration for new development or improvement of properties. The nacreous, cross-lamellar and prismatic structures of seashells are especially interesting for analysis.

The inner layer has a nacreous structure composed of aragonite platelets surrounded with an organic phase and in the outer layer a polygonal prismatic structure with very high ratio length/width has been determined.

Nano- and micro-indentation gives valuable information about mechanical response particularly by compression, but also by tensile and shear load.

The Vickers microhardness of *Pinna Pectinata* (*Pinnidae*) Adriatic Sea mollusc shells structure has been determined as a function of the indentation load and loading direction. The load dependence of microhardness is analyzed by using the known Meyer Law and modified proportional specimen resistance (PSR) model. The best correlation between measured values and used models is achieved by using the modified PSR model.

The results show that the measured microhardness depends on the load for the nacreous and prismatic structures, except for the prismatic ones indented perpendicularly to the outer surface.

Key words: microhardness, indentation size effect, seashell structures

INTRODUCTION

The seashells are composed of ductile organic and brittle inorganic phases and they are hierarchically structured at nano-, micro-, meso-levels [1,2]. These complex structures are inspiring materials scientists in the design of mimicric processes for synthesis of advanced multilayer nano-laminate and other particle composite materials [3-10].

Nano- and micro-indentation is simple to be carried out and gives valuable information about mechanical response under compression but also under tensile and shear load. A lot of results for the indentation size effect (ISE) for ceramic materials [19-23] exist, but not for such kind of biological organic/inorganic composites. From the nano-indentation testing [15,24] for different seashell structures it could be assumed that in micro-scale a similar effect exists.

In this investigation the Vickers microhardness of species *Pinna Pectinata* from the Adriatic Sea (Class: *Bivalvia*, Order: *Mytiloida*, Family: *Pinnidae*) mollusc shells structures at inner and outer surface has been determined as a function of the indentation load and loading direction. This mollusc shell is a large (30-48 cm long), triangular, thin, brittle shell tapering to a point (Fig. 1). Fan-mussels live with their pointed end embedded in sediment, attached by abundant fine byssal threads to pebbles and shell fragments. Inside of the shell it is glossy, partly nacreous in bottom part where the mussel lives.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF SEA MOLLUSC SHELLS

All of the mollusc seashell structures have the typical biological composite structures with various distributions and organizations of hard and soft components. The possible types of mollusc shell materials and structures are: prismatic, nacreous, crossed-lamellar, foliated and homogeneous. An adequate combination of strength and ductility results in high energy absorption prior to failure. The most common mineral components are calcium carbonate, calcium phosphate, and amorphous silica, altogether more than 20 minerals. These minerals are embedded in a complex assemblage of organic macromolecules of keratin, collagen, and chitin that are hierarchically organized. The values of mechanical properties of various structures are quite dependent on the mode of loading due to structural anisotropies.

The surfaces of dry shell samples (Fig. 1a) have been analysed by the scanning electron microscope (Fig. 1b and Fig. 2). The analyses have shown that the structure of the inner layer is nacreous (aragonite platelets) surrounded with the organic phase, but the outer layer consists of regularly arranged pentagonal or hexagonal prisms surrounded by the organic phase as well. The depth of each platelet is about up to 5 μ m and the whole layer has an average thickness of 60 to 200 μ m. The pentagonal or hexagonal forms of prismatic crystals have the width of up to 50 μ m and an average length of 700 to 900 μ m. For this crystal form a very high ratio length/width is characteristic and it has a maximum ratio between surrounding areas of each prism and their cross-section area. This could indicate that the great surrounding areas consist the organic phase which is responsible for elastic behaviour of such types of structures. That duplex structure at the cross-section indicates the functionally gradient properties of the composite. The mechanical resistance by compression perpendicular to the inner and outer surface should be quite different.



Fig. 1. The appearance of the inner shell side and the position where the samples were taken from (a); SEM image (503x) of the broken cross-section surface (b)

Fig. 2 shows the appearance of outer surface after grinding and polishing. Regular arrangement of polygonal prisms is clearly visible.



Fig. 2. SEM images of the top view of the outer surface after grinding and polishing (a) and magnified view of the indentations perpendicular to the outer surface (b)

HARDNESS MEASUREMENTS

The size indentation effect (ISE) can schematically represent the dependence between hardness and indentation load (Fig. 3).

The testings of ceramics or single crystals have confirmed that the hardness is usually dependent [19-23] on the increase in the applied load.



Fig. 3. Schematic dependence between hardness and indentation load (ISE) [26]

The Meyer law [18] is simply an empirical expression to describe the relationship between the indentation load (F) and the resultant indentation size (d).

$$F = \mathbf{k}d^{\mathbf{n}} \tag{1}$$

where \mathbf{k} is a constant for a given material or structure and \mathbf{n} is Meyer's index, which is a measure of the ISE. Index \mathbf{n} is for metals roughly related to the strain-hardening coefficient in the exponential equation for the true stress-strain curve.

An alternative analysis of the ISE to the Meyer's law is a proportional specimen resistance (PSR) model and recently a number of researches have explained the ISE with this model. Li and Bradt [24] have been introduced the proportional specimen resistance (PSR) model: In this model, the applied test load (F), and the resulting indentation diameter size (d), were found to follow the relationship:

$$F = \mathbf{a}_1 \cdot d + \mathbf{a}_2 \cdot d^2 \tag{2}$$

where $\mathbf{a_1}$ and $\mathbf{a_2}$ were considered as constants and can be related to elastic and/or plastic properties of the tested materials, respectively. Coefficient $\mathbf{a_2}$ (N/mm²) should be a measure of load-independent hardness, or so-called "true" hardness. Equation (2) can be transformed into

$$F/d = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 \cdot d \tag{3}$$

The parameters \mathbf{a}_1 and \mathbf{a}_2 from equation (3) are evaluated through the linear regression of F/d versus d. Figure 5 shows the plot F/d versus d with a straight line with a slope equal to the \mathbf{a}_2 value and an intercept equal to the \mathbf{a}_1 value.

The modified PSR model has been from Gong et al. [25] designed on the basis of the consideration of the effect of a machining-induced, residually stressed surface on the hardness measurements, giving

$$F = F_0 + a_1 \cdot d + a_2 \cdot d^2 \tag{4}$$

where F_0 is a constant related to the surface residual stresses associated with the surface machining and polishing and \mathbf{a}_1 and \mathbf{a}_2 are the same parameters as the ones given in equation (2).

The Vickers microhardness values of two different seashells structures, at the cross section of inner and outer layer, have been determined as a function of the indentation load and indentation direction.

The cross-sections of the samples were prepared by the standard ceramographic technique: cutting by ceramic plate, cold casting in resin at ambient temperature, progressive grinding, polishing by diamond particles suspension and lubricant blue. The small relative flat samples have additionally been only cold cast. These samples have been used for hardness indentation perpendicular to the inner and outer surface. Vickers hardness measurements HV0.1, HV0.2, HV0.5 and HV1 were performed using indentation loads of 0.9807N, 1.961N, 4.903N and 9,81N with loading duration of 15 s. Indentation tests were carried out under ambient laboratory conditions on a micro Vickers tester Instron, Wilson-Wolpert Tukon 2100B. The eight indentations for each load were performed at all prepared samples and the average values of these have been calculated for further statistical analysis.

RESULTS AND DISCUSSION

Determination of the parameters according to Mayer's law gives the results stated in Tab. 1. For all samples the Meyer's index **n** is between 1.44 and 1.85, except for the outer layer by indentation applied perpendicularly to the surface, where it is more than 2, which means that hardness is independent from applied load. The values of **k** indicate the different response of structures at indentation directions. Correlation coefficients of Mayer's law are very high for all tested samples.

Sample	Layer	n	k, N/mm ⁿ	Correlation coeff. R ²
S1	inner-parallel	1.845	868.36	0.9991
	outer-parallel	1.618	374.02	0.9961
S2	inner-perp	1.443	299.43	0.9978
S3	outer-perp	2.062	1416.77	0.9995

Table 1. Regression analysis results of experimental data according to equation (1)

The relationships between the microhardness of the different structures and applied loads are drawn in Fig. 4. Results show that microhardness decreases with the increasing indentation test load according to the power laws with very high regression coefficients, except for the outer layer by indentation applied perpendicularly where the hardness is load-independent.

When the indentation was applied normally to the cross section, i.e. indentation parallel to the inner surface, the nacreous structure has had the higher hardness values than the prismatic one. Applying the indentation perpendicularly to the inner surface, the nacreous structure resulted with significant higher hardness values than in the case of loading in normal direction to the cross-section.

Fig. 5 and 6 illustrate the relationships between load F and indentation diameter size d for the tested seashell samples, according to the modified PSR model. The lines in these plots are obtained by conventional polynomial laws, with very high correlation coefficients.



Fig. 4. Measured hardness in dependence to the applied load for the nacreous and prismatic structures and for two loading directions



Fig. 5. The applied load vs. indentation size according to the modified PSR model for normal indentation to the cross section (parallel to the outer surface)


Fig. 6. The applied load vs. indentation size according to the modified PSR model for perpendicular indentation to the inner and outer surface

The load-independent hardness has also been referred to as the "true" hardness (HV_0) in some literature. The true Vickers hardness could be calculated by the following equation from [23]:

$$HV_0 = 1.8544 \cdot a_2$$
 (5)

where a_2 is the coefficient from the equation (3).

PSR model gives the following coefficients (a_1, a_2) from the equation (3) and the true hardness values (HV₀) according to the equation (5) – Table 2:

Sample	a 1	a ₂	HV₀, GPa
S1-inner	11.89	1125.5	2.09
S1-outer	20.21	730.24	1.35
S2-inner,	40.33	719.67	1.33
perpendic.			
S3-outer,	5.19	1286.50	2.39
perpendic.			

Table 2. The coefficients from the PSR model and true hardnesses

The highest true hardness value gives the prismatic structure after indentation perpendicular to the outer surface – normal to the cross-section of the long polygonal crystal prisms.

CONCLUSION

The nacreous and prismatic seashell structures show the indentation microsize effect in two indentation directions, with exception of prismatic crystals by indentation perpendicular to the outer surface. In this case the hardness is load-independent in the range from 0.981 to 9.81N. Meyer's law has proved to be satisfactory for the description of experimental data with the very high correlation coefficients.

The best correlation between the indentation load and the resulted diameter (hardness) values has been achieved by using the modified PSR model.

The hardness in perpendicular direction to the inner surface (nacreous structure) is higher than by loading normal at the cross section (parallel to the inner surface). In the perpendicular direction the harder aragonite platelets crushed under prevailing normal stress without the larger inter-lamellar sliding/plastic deformations, in distinction to loading at the cross section parallel to the inner surface, where the organic phase gives certain plasticity and in such a way the platelets slide more before the cracking.

The prismatic structure shows a specific behaviour when compressed in longitudinal direction, what needs a future explanation based on mechanics of similar forms in composite structures.

The forthcoming investigations will be directed to the design, manufacturing and testing of such composite structures that have the similar forms of constituents like those observed in seashells.

Acknowledgment

The presented investigations were achieved within the project "*Modelling of material and process parameters*" supported by the Ministry of Science, Education and Sports of the Republic of Croatia.

REFERENCES

- [1] J.D. Currey: Mechanical Properties of Mollusc Shell; Symposia of the Society for Experimental Biology, Cambridge University Press, 1980.
- [2] G. Mayer, M. Sarikaya: Rigid Biological Composite Materials: Structural Examples for Biomimetic Design, *Experimental Mechanics*, Vol. 42 (No4), Dec. 2002. 395-403.
- [3] M. Sarikaya, H. Fong, J.M. Sopp, K.S. Katti, G. Mayer: Biomimetics: Nanomechanical Design of Materials through Biology; 2002, in the Proc. of the 15th ASCE Eng. Mechanics Conf. Columbia University, New York
- [4] P. Calvert, J. Cesarano, H. Chandra, H. Denhim, S. Kasichainula, R. Vaidyanathan: Toughness in Synthetic and Biological Multilayered Systems; *Phil. Trans.* R. Soc. London A360, (2002) 199-209.
- [5] A.A. Abdala, D.L. Milius, D.H. Adamson, I.A. Aksay, R.K. Prud'homme: Inspired by Abalone Shell: Strengthening of Porous Ceramics with Polymers; *Science and Eng.* 90, (2004) 384-385.
- [6] K.S. Vecchio: Synthetic Multifunctional Metallic-Intermetallic Laminate Composites, *JOM*, 2005 (3), 57.
- [7] F.A. Burgman, X.L. Xaio, D.G. McCulloch, D.R. McKenzie, M.M.M. Bilek, B.K. Gan, L. Ryves: Relationship Between Microstructure, Stress and Hardness in Multilayer Coatings, *Micros Microanal* 11 (Suppl 2), 2005.
- [8] G. Mayer: New classes of tough composite materials Lessons from natural rigid biological systems, *Materials Science and Engineering C* 26 (2006) 1261-1268.
- [9] P. Podsiadlo, Z. Liu, D. Paterson, P.B. Messersmith, N.A. Kotov: Fusion of Seashell Nacre and Marine Bioadhesive Analogs: High-Strength Nanocomposite by Layer-by-Layer Assembly of Clay and L-3,4-Dihydroxyphenylalanine Polymer, *Adv. Mater*. 2007, 19, 949–955, DOI: 10.1002/adma.200602706.
- [10] R. Narayanan, S. Dutta, S.K. Seshadri: Hydroxy apatite coatings on Ti-6Al-4V from seashell, Surface & Coatings Technology 200 (2006) 4720-4730

- [11] M.A. Meyers, A.Y.M. Lin, Y. Seki, P. Chen, B.K. Kad, S. Bodde: Structural Biological Composites: An Overview, *JOM*, 2006.
- [12] R.Z. Wang et al.: Deformation Mechanisms in Nacre, J. Mater. Res., 16, (2001) 2485-2493.
- [13] A.G. Evans et al.: Model for the Robust Mechanical Behavior of Nacre, *J. Mater. Res.*, 16, (2001) 2475-2484.
- [14] F. Barthelat, H. Tanga, P.D. Zavattieri, C.-M. Li, H.D. Espinosa: On the mechanics of mother-of-pearl: A key feature in the material hierarchical structure, *J. of the Mechanics* and Physics of Solids 55 (2007) 306–337.
- [15] F. D. Fleischli, M. Dietiker, C. Borgia, R. Spolenak: The influence of internal length scales on mechanical properties in natural nanocomposites: A comparative study on inner layers of seashells, *Acta Biomineralia* Vol.4, Issue 6, p. 1694-1706, Nov. 2008.
- [16] F. Barthelat, H.D. Espinosa: An Experimental Investigation of Deformation and Fracture of Nacre-Mother of Pearl, *Exp. Mechanics* (2007)47, 311-324, DOI 10.1007/s11340-007-9040-1
- [17] D.R. Katti, K.S. Katti, J.M. Sopp, M. Sarikaya: 3D finite element modeling of mechanical response in nacre-based hybrid nanocomposites, *Computational and Theoretical Polymer Science* 11 (2001) 397-404.
- [18] D. Tabor: The Hardness of Metals, Oxford University Press, Oxford, 1951.
- [19] J. Gong, Z. Guan: Load dependence of low-load Knoop hardness in ceramics: a modified PRS model, *Mater. Lett.*, 47 (2001) 140-144.
- [20] X. J. Ren, R. M. Hooper, C. Griffiths, J. L. Henshall: Indentation size effect in ceramics: correlation with H/E, *J. Mater. Sci. Let.*, 22 (2003) 1105-1106.
- [21] J. Gong, J. Wu, Z. Guan: Examination of the indentation size effect in low-load Vickers Hardness testing of ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 2625–2631.
- [22] M. Lalić, L. Ćurković: Analysis of the ISE on hardness of CIP-Al₂O₃ ceramics using different models, in Proc. of the 3rd Inter. Conf. on Modeling, Simulation and Applied Optimization, Sharjah, U.A.E, Jan. 20-22. 2009.
- [23] J. Andrejovska, J. Dusza: Hardness and Indentation Load/Size Effect in Silicon based Ceramics, in Proc. of the NANOCON 2009, Rožnov pod Radhoštem, Chech Rep., 6p.
- [24] H.M. Leung, Sujeet K. Sinha: Scratch and indentation test on seashells, *Tribology Inter*. 42(2009) 40-49.
- [24] H. Li; R.C. Bradt: The microhardness indentation load/size effect in rutile and cassiterite single crystals, in: J. Mater. Sci. 28 (1993) 917-926
- [25] J. Gong; J. Wu; Z. Guan: Examination of the indentation size effect in low-load Vickers hardness testing of ceramics, in: J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 2625–2631
- [26] S. Sebastian; M. A. Khadar: Microhardness indentation size effect studies in 60B₂O₃-(40-x)PbO-xMCl₂ and 50B₂O₃-(50-x)PbO-xMCl₂ (M=Pb, Cd) glasses, in: J. Mater. Sci. 40 (2205) 1655-1659
- [27] J. Šubarić, T. Filetin: Structure and Properties of Mollusc Shells, MATRIB 08, Vela Luka, 26-28.06 2008, (abstract, full text on CD s. 362-367)

Effect of chemical composition of foamable precursor on the foaming kinetics of aluminium foam ALULIGHT

R.Florek*, M.Nosko, F. Simancik, J. Harnuskova

Institute of Materials and Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences, Racianska 75, 83102 Bratislava, Slovakia.

**corresponding author: e-mail: ummsflor@savba.sk, tel.:*+421/254772909

Abstract

A sort of aluminium foam; also marked as ALULIGHT foam; of two different chemical compositions was studied with regard to its foaming kinetics. Generally, the foamable precursor for this sort of foam is manufactured through the powder metallurgy route which allows very flexible changes of the final alloy composition. For this study, the foamable precursors of final alloy composition AlSi10 and AlMgSi0,6 with 0,8wt% foaming agent TiH₂ were prepared. The foaming kinetics of the both precursors was observed through the experimental device "expandometer", whereas the expansion and temperature curves in dependence on the foaming time were recorded. The performed experiments showed significant differences in the foaming kinetics between the studied compositions. These differences were mainly caused by different melting points of the studied precursors and also by the fact that the decomposing of the foaming agent used starts always at the same temperature regardless of alloy composition.

Key words: foaming kinetics, ALULIGHT foam, foamable precursor, foaming agent

Introduction

The porous structure of the foam is created by a stochastic nucleation and growth of gas pores in liquid metal or in foamable precursor. Structure of the foam therefore contains pores of variable size and shapes, which are unevenly distributed in the foam volume. The nucleation of the pores, as well as, the whole foaming process is significantly affected by chemical composition and manufacturing parameters of the foamable precursor [1]. In this study, the effect of the material composition of the precursor on the foaming kinetics is revealed. Moreover, reproducibility of the foaming process is discussed, too.

Experimental

An experimental device "expandometer" designed at IMMM SAS (Figure 1) was used for study of the expansion kinetics and development of foam structure on heating of precursor material. The precursors were prepared of powder mixtures with two final chemical compositions; AlSi10 and AlMgSi0,6; both with 0,8wt% TiH₂. The final mixtures were cold isostatic compacted to a billet and subsequently extruded to a bulky profile with cross-section 20x5 mm. Afterwards, samples of diameter 20 mm and height 5 mm were manufactured, inserted into the "expandometer" and heated by infrared lamps. At about 400°C the TiH₂ in the precursor decomposes and evolves hydrogen, which remains under high pressure until metal softens (above its solidus) and the pores are created in semi-liquid matrix.



Figure 1. The experimental expandometer designed at IMMM SAS

Results and discussion

According to [5] the foaming process consists of the four stages. The foaming stages of AlSi10 are presented on Figure 2.



Figure 2. Expansion curve for AlSi10+0.8wt% TiH₂ precursor [5].

The evolution of the foam structure during expansion starts after softening of metallic matrix (close to solidus temperature) and continues with increasing temperature as viscosity of material decreases. Expansion is completed when all matrix material is fully melted. If the heating is stopped earlier, various stages of foam expansion can be studied, e.g. from bubble nucleation up to maximum expansion. Pore structure in different foaming stages is presented in Figure 3.



Figure 3. Evolution of the foam structure during expansion; (a) no foaming, (b) nucleation of pores (c) pore growth stage (d) final pore structure; the structures are obtained from 4 different foaming experiment stopped at different expansion ratio.

The presented foaming stages can be observed in case of any chemical composition of foamable precursor. However, the length of the individual stages can vary due to difference in melting point, grain size of powders as well as due to chemical composition of elementary powders which the precursor is made of. The final chemical composition of the precursor in wt% is calculated from the chemical composition of the elementary powders. In our case, the both studied precursors differ significantly in melting point (580°C for AlSi10 and 670°C for AlMgSi0,6) and in thermal conductivity, which is also important during the foaming. The measured thermal conductivity (TC) of such AlMgSi0,6 precursor was 218 W/m.K, which is 22 % more than in previous case of AlSi10 precursor (TC = 171 W/m.K). Due to higher thermal conductivity of the AlMgSi0,6 alloy, no gradient foaming was observed. The pore nucleation starts rather uniformly in entire precursor volume independently on precursor layout in the mould (structures (a) in Figure 4). However, in the case of free laid precursor (foaming without mould), significantly lower maximum expansion was attained than in the case of constrained foaming. It can be explained by larger free surface, which causes an enhanced oxidation than if foamed in the mould. The surface oxides are stable up to higher temperatures and thus create a resistance against foaming.



Figure 4. Foam evolution; (foaming in the mould); composition of precursor is AlMgSi0.6+0.8wt% TiH₂.



Figure 5. Effect of material composition on the foam evolution for free laid precursor in the mould (only bottom precursor surface has contact with the mould). Upper row – AlSi10 and bottom row AlMgSi0.6 precursor alloy.

The comparison of foam evolution for AlSi10 and AlMgSi0.6 precursor alloys is given in Figure 5. As can be seen, the main difference is only in first stage of foaming where the thermal conductivity of precursor alloy plays the main role in heat transfer from mould into precursor. With increasing porosity, TC of foam drastically decreases and the conductivity of cell wall material becomes negligible.

Reproducibility of the foaming process was investigated for both precursor alloys (AlSi10 and AlMgSi0.6) using variety of precursors manufactured by the same way (powder mixing, CIP, extrusion). The aim was to investigate the effect of random defects in precursor material which always appear after compaction on the foaming process. Expansion curves after the foaming and solidification are shown in Figure 6. The ability of the precursors to be foamed is almost identical in all foaming stages independently on the precursor piece. The pore structures obtained for the same alloy (AlSi10 or AlMgSi0.6) are very similar.



Figure 6. Expansion curves for AlSi10 precursor (a) and AlMgSi0,6 precursor (b)

Conclusion

In case of precursor with higher thermal conductivity, the homogenous pore nucleation in 1-th foaming stage was observed.

Differences in melting points of the foamable precursors caused also the differences in their expansion curves, whereas; in case of higher melting point; mainly the second foaming stage was significantly lengthen.

Very good reproducibility of foaming process was observed for both chemical compositions.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contracts No. APVV-0736-07 "LOWCOSTFOAM" and No. VMSP-0153-09 "WALFOAM".

LITERATURE

- [1] Duartre, I. Banhart, J.: A study of aluminium foam formation-kinetics and microstructure. Acta Materialia 48 (2000), 2349-2362.
- [2] Ashby, M.F. Evans, A.G. Gibson, L.J. Hutchinson, J.W. Wadley, H.N.G.: Metal Foam: A Design Guide, 2000, Butterworth-Heineman.
- [3] 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.
- [4] Degisher, H.P. Kriszt, B.: Handbook of Cellular Metals, Production, Processing, Applications. 2002, Wiley-WCH.

- [5] Harnuskova, J. Nosko, M. Simancik, F. Florek, R.: Matrib 10, Vela Luka, 23-26 jun, 2010.
- [6] Moreno, F. G. Babscan, N. Banhart, J.: X-ray radioscopy of liquid metalfoams: influence of heating profile, atmosphere and pressure. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 263 (2005), 290-294.
- [7] 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 16 (2000), 781-784.

DINAMIČKE KARAKTERISTIKE AVIONSKOG VARIOMETRA

Barbara Gavranović, Josip Stepanić

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 1, 10000 Zagreb, Hrvatska E-mail: josip.j.stepanic@fsb.hr

SAŽETAK

U radu je opisan princip rada uređaja za mjerenje vertikalne brzine aviona – variometra. Odabir materijala komponenti variometra presudan je za njegov optimalni rad, tj. pouzdano indiciranje vertikalne brzine, određene na temelju odziva komponenti variometra na tranzientnu promjenu tlaka.

Postavljen je model za numeričku simulaciju rada standardnog variometra. Model omogućava *in silico* usporedbu karakteristika uređaja odnosno pojedinih komponenti čime postaje moguće izdvojiti optimalnu kombinaciju materijala za pojedine komponente avionskog variometra.

KLJUČNE RIJEČI variometar, histereza

DYNAMIC CHARACTERISTIC OF AIRCRAFT'S VERTICAL SPEED INDICATOR

ABSTRACT

This article describes working principle of aircraft's vertical speed indicator. Determination of materials for variometer's components is crucial for is optimal performance, i.e. for reliable indication of vertical speed, which is derived out of response of variometer's components onto transient pressure change.

The model is set for numerical simulation of operation of standard variometer. The model makes possible *in silico* comparison of characteristics of a device, or its components. In that way, it brings about the possibility to extract optimal combination of materials for given components of an aircraft's vertical speed indicator.

KEY WORDS

vertical speed indicator, hysteresis

1. UVOD

Uređaj za mjerenje vertikalne brzine aviona, variometar, neizostavni je dio insturmentarija suvremenih aviona, potreban za upravljanje letom u nizu letnih operacija. Zbog visoke razine postavljenih zahtjeva na sigurnost leta, optimalno je u avionu imati više uređaja koji primjenjuju različite principe za svoj rad. To, između ostalog, uključuje i standardni, barometarski variometar.

Variometar, uređaj za mjerenje vertikalne brzine zrakoplova, naziva se prema *International Civil Aviation Organisation* Rate-of-Climb and Decent Indicator, a često se naziva *Vertical Speed Indicator* je uređaj za mjerenje brzine zrakoplova pri penjanju ili spuštanju, slika 1. Koristi se za održavanje preciznog leta po izobari , održavanje konstantne brzine spuštanja pri slijetanju i dr. Radi na principu mjerenja brzine promjene statičkog tlaka pomoću mjernog osjetila, a jedan je od tri primarna pilotska instrumenta pitot-statičkog sustava zrakoplova. Pitot – statički sustav zrakoplova je sustav koji mjeri ukupni tlak uzrokovan gibanjem zrakoplova te statički tlak atmosfere u kojoj se zrakoplov.



Slika 1. Uređaj za mjerenje vertikalne brzine zrakoplova linearne mjerne skale raspona do 4000 ft/min (~ 20 m/s).

Postoje različite vrste uređaja za mjerenje vertikalne brzine [1]. Dijelimo ih na mehaničke variometre (koji mogu biti standardni variometar, variometar s krilcem), električne variometre (variometar s piezokeramikom odnosno variometar s termistorima spojenim u Wheatstoneov most) te grupu instantanih variometara.

Svi navedeni uređaji za mjerenje vertikalne brzine zrakoplova u načelu se sastoje od tri osnovna elementa: mjerni osjetnik (membrana, kapsula) mjernog uređaja i prikaznika koji su smješteni u zatvorenom kućištu opskrbljenim priključkom za statički tlak [2].

Variometar se uobičajeno nalazi u kabini na komandnoj ploči, a koristi dovod zraka iz Pitotstatičkog sustava, tj. fluida koji je po sastavu jednak atmosferi, a varijabilne temperature. Variometar je materijalizirani derivator, jer određuje razliku tlaka u dva bliska trenutka, povezuje tu razliku s razlikama u visinama, a zaključno s vertikalnom brzinom kao derivacijom visine. Bitna njegova karateristika je vrijeme odziva [3]. S jedne strane ono mora biti što kraće kako bi indicirana vertikalna brzina bila što vjernija reprezentacija stvarne vertikalne brzine. S druge strane vrijeme odziva mora biti dovoljno dugo kako bi se uklonili tranzienti uzrokovani fluktuacijama u toku fluida u variometar. Dodatno, odziv komponenti variometra traje određeno vrijeme zbog njihove inercije. Naposljetku, variometar mora sadržavati određene komponente koje osiguravaju njegovu dugoročnu stabilnost, dakle otpornost na promjene sastava atmosfere koja statičkom komponentom Pitot-statičkog sustava ulazi u variometar, kao i otpornost na promjene temperature tog fluida ili drugih komponenti aviona koje mogu izmjenjivati toplinu s variometrom odnosno pojedinom njegovom komponentom [4].

U radu se pristupilo analizi utjecaja svojstava materijala od kojih su izrađeni dijelovi standardnog tipa mehaničke vrste variometra. Analiza je temeljena na modelu variometra prilagođenom za numeričku simulaciju njegovog rada. Postavljen je model rada variometra i opisani su utjecaji uvjeta okoline variometra na njegov rad.

2. MODEL RADA VARIOMETRA

Polazište za postavljanje modela je standardni tip mehaničke vrste variometra, slika 2. Kod njega, ovisno o pojavi penjanja ili spuštanja zrakoplova kazaljka prikaznika se otklanja iz nultog položaja za određeni iznos jednoznačno povezano s brzinom penjanja ili spuštanja.



Slika 2. Shematski prikaz rada standardnog variometra [4].

Restriktor, slika 2, omogućuje izravno uvođenje statičkog tlaka u komoru. Restriktor stvara trenutnu razliku tlakova s unutarnje i vanjske strane membrane. Izvodi se kao kapilara ili pločica od porozne keramike ili sinteriranog pijeska. Restriktor uzrokuje tromost u prikazivanju tj. omogućuje pojavu kašnjenja. Vremenska konstanta variometra je vrijeme potrebno da instrument prikaže pravu vertikalnu brzinu zrakoplova nakon penjanja ili spuštanja. Mjerna pogreška variometra kompenzira se izborom restriktora, potankosti čega se raspravlja u sljedećem poglavlju. Dopuštena granična pogreška iznosi 200 ft/min (~1 m/s). Mjerna pogreška [1] može biti sustavna (tromost u prikazivanju, pogreške uzrokovane promjenom temperature, nelinearnost krivulje tlaka s visinom) odnosno slučajna (trenje, zračnost prijenosnog mehanizma i dr.).

Značajan dio variometra, po utjecaju na završnu točnost, predstavljaju aneroidna kapsula i spojni element izveden u obliku bimetalne trake radi integrirane temperaturne kompenzacije, slika 3.



Slika 3. Dvije aneroidne kapsule s bimetalnim spojnim elementom.

Model rada standardnog variometra detaljno je obrazložen u literaturi [3] i formuliran je u obliku sljedeće diferencijalne jednadžbe

$$\lambda \dot{x} + x = av \,, \tag{1}$$

u kojoj je *x* prikazivana veličina (npr. kut zakreta kazaljke na indikatoru variometra u pilotskoj kabini), dok je značenje parametara λ i *a* sljedeće:

$$\lambda = \frac{V\alpha\alpha}{\kappa p_a}, \quad a = \frac{g}{\kappa R} k V \alpha \frac{\eta}{T_a}.$$
 (2)

Pritom je V volumen komore variometra, α geometrijska karakteristika restriktora, κ Poissonov omjer, p_a atmosferski tlak, g ubrzanje sile teže, R opća plinska konstanta, k koeficijent pretvorbe između tlaka i prikazivane veličine x, η viskoznost atmosfere te T_a termodinamička temperatura atmosferskog fluida.

Jednadžba (1) napisana je za slučaj stalne brzine uspinjanja (v = konst.) i pripadno je rješenje

$$\mathbf{x}(t) = a\mathbf{v}\left(1 - \mathrm{e}^{-t/\lambda}\right),\tag{3}$$

gdje je *t* vrijeme proteklo od početka penjanja.

Prema (2) λ je vremenska konstanta koja definira odziv variometra. Što je manja λ odziv variometra je brži i prikazana brzina vjerodostojnija mjera stvarne brzine penjanja. Zbog (2) je vidljivo kako je λ to manja što je manji volumen komore variometra V, te što je kraća i šira kapilara. Veličine koje se odnose na svojstva zraka se ne mogu mijenjati. Međutim, zbog pretpostavki na svojstva toka nije moguće po volji smanjivati volumen komore instrumenta i geometriju kapilare. Nakon niza provedenih numeričkih simulacija za različite dimenzije kapilare i volumena komore, odabrane su vrijednosti koje su rezultirale iznosom vremenske konstante u rasponu 2-9 s. Tijekom verifikacije modela treba paziti da tok u kapilari bude laminaran. Pretpostavljeno je da volumen komore zauzima 50 % volumena kućišta instrumenta.

3. REZULTATI

Vremenska ovisnost indicirane brzine prikazana je na sl. 4 za nekoliko stvarnih, konstantnih vertikalnih brzina. Prikazani rezultati podrazumijevaju defleksiju aneroidne kapsule (sl. 3) od nekoliko milimetara,

što bi bio i red veličine raspona njenog pomaka u radnim uvjetima za slučaj odsustva temperaturne kompenzacije. U slučaju temperaturne kompenzacije navedeni se raspon znatno smanjuje, slika 5. Navedeni izvodi ne uključuju nelinearne pojave kod materijala, posebno histerezu komponenti variometra. U slučaju variometara u kojima se iznos vremenske konstante λ (2) kreće u rasponu od nekoliko sekundi navedeni utjecaji nisu presudni. Međutim, u slučaju standardnog variometra kojemu je vrijeme odziva za red veličine manje niz je dodatnih efekata koje treba uzeti u obzir, čime se dobiva kompleksniji model kao zamjena za (1 – 2). Česti odabir materijala komponenti variometra podrazumijeva mjed za aneroidnu kapsulu i slične, po temperaturnim koeficijentima bliske materijale, za prijenosni mehanizam. Nelinearne pojave kod tih materijala bit će predmet daljnjeg rada na problematici osmišljavanja variometra smanjenog iznosa vremenske konstante λ (2).



Slika 4. Prikaz indicirane brzine x(t) za različite v, na početnoj visini od 1000 m.



Slika 5. Dijagram pomaka vrha poluge aneroidne kapsule prije temperaturne kompenzacije (zelena) i nakon nje (crvena) [4].

4. ZAKLJUČAK

Standardni variometar, koji koristi promjenu tlaka kao temelj za određivanje vertikalne brzine, neizostavni je avionski uređaj, ali karakteriziran relativno velikim vremenom odziva. Model koji reproducira vrijeme odziva i pravilno uzima u obzir relativno je kompleksan, a njegova kompleksnost izrazito raste ako se uključe svi efekti koji dolaze do izražaja kod hipotetskog, smanjenog vremena odziva. Posebnu klasu utjecaja čine utjecaji svojstava materijala koje treba pažljivo uzeti u obzir.

ZAHVALA

Ovaj rad izrađen je u okviru projekta MZOŠ "Pouzdanost metoda nerazornih ispitivanja", br. 120-1201767-1763.

5. LITERATURA

- 1. Bucak, T.: Zrakoplovni instrumenti 1, Fakultet prometnih znanosti Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1998.,
- 2. Pallett, E.H.J.: Aircraft Instruments: principles and applications, Sir Isaac Pitman & Sons, London 1978.,
- 3. Gavranović, B.: Simulacija rada uređaja za mjerenje vertikalne brzine zrakoplova diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2009.,
- 4. Balić, F.: Konstrukcijska kompenzacija temperaturnih učinaka u avionskom barometarskom visinomjeru završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2010.

ANALIZA GREŠAKA NA ODLJEVCIMA OD NODULARNOG LIJEVA

Z. Glavaš¹⁾, F. Unkić¹⁾, K. Terzić¹⁾

¹⁾ Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu Aleja narodnih heroja 3, 44000 Sisak Republika Hrvatska

SAŽETAK

U radu je prikazana analiza grešaka u obliku trakastih nehomogenosti na površini strojno obrađenog odljevka od nodularnog lijeva. Na poprečnom presjeku odljevka i mjestima gdje su prisutne greške provedena je metalografska analiza i analiza kemijskog sastava. Na osnovi dobivenih rezultata utvrđeno je da trakaste nehomogenosti na površini strojno obrađenog odljevka predstavljaju područja u kojima je došlo do izlučivanja listićavog grafita. Zbog kemijskih reakcija između taljevine nodularnog lijeva i kalupne mješavine ostvaren je prenizak udio magnezija u taljevini. Prenizak udio magnezija je rezultirao izlučivanjem listićavog umjesto nodularnog grafita.

Ključne riječi: nodularni lijev, ljevarske greške, metalografska analiza

THE ANALYSIS OF DEFECTS ON THE DUCTILE IRON CASTINGS

Z. Glavaš¹⁾, F. Unkić¹⁾, K. Terzić¹⁾

 ¹⁾ University of Zagreb Faculty of Metallurgy Aleja narodnih heroja 3, 44000 Sisak Croatia

ABSTRACT

The paper shows the analysis of defects in the form of striped unhomogeneity on the surface of machined ductile iron casting. Metallographic analysis and analysis of chemical composition were performed on the section of casting and in places where defects are present. On the basis of obtained results it was found that the striped unhomogeneity on the surface of machined ductile iron casting represent the areas in which the precipitation of lamellar graphite was occurred. Chemical reactions between ductile iron melt and molding medium resulted in too low content of magnesium. Too low content of magnesium resulted in the precipitation of lamellar instead of nodular graphite.

Key words: ductile iron, casting defects, metallographic analysis

1. UVOD

Nodularni lijev pripada skupini željeznih ljevova kod kojih je ugljik izlučen u obliku grafita [1, 2]. Zbog specifičnog nodularnog (kuglastog) oblika grafita, nodularni lijev ima povoljnu kombinaciju svojstava – relativno visoku vlačnu čvrstoću uz zadržavanje povoljne žilavosti. Ova kombinacija svojstava nije prisutna kod ostalih željeznih ljevova.

U odnosu na sivi i vermikularni lijev, nodularni lijev je superiorniji u pogledu vlačne čvrstoće, granice razvlačenja, tvrdoće, istezanja, žilavosti, modula elastičnosti i otpornosti na trošenje, dok su sivi i vermikularni lijev superiorniji u pogledu toplinske vodljivosti, sposobnosti prigušenja vibracija, livljivosti, strojne obradivosti i troškova proizvodnje [3].

U odnosu na ugljični čelični lijev, nodularni lijev ima bolju livljivost, otpornost na koroziju, strojnu obradivost, sposobnost prigušenja vibracija i niže troškove proizvodnje, a ugljični čelični lijev superiorniji je u pogledu istezanja, žilavosti i modula elastičnosti [3]. Vlačna čvrstoća i granica razvlačenja nodularnog lijeva na nivou su vrijednosti vlačne čvrstoće i granice razvlačenja ugljičnog čeličnog lijeva. Vrijednosti vlačne čvrstoće nodularnog lijeva kreću se od 350 do >1500 N/mm² ovisno o legiranju i primijenjenoj toplinskoj obradi, što u osnovi rezultira različitim strukturama metalne osnove (feritna, perlitna, feritno-perlitna, martenzitna, bainitna, austenitna).

Danas postoji više postupaka za proizvodnju nodularnog lijeva. Karakteristika svih postupaka je da se nodularni lijev proizvodi modifikacijom oblika izlučenog grafita primarne (polazne, bazne) taljevine modifikatorima (predlegurama), pri čemu se dobiva karakteristični kuglasti oblik grafita [1 - 5]. Najčešće primjenjivani modifikatori su legure koje sadrže magnezij.

Zbog povoljne kombinacije svojstava nodularni lijev je zamijenio u mnogim aplikacijama sivi, čelični i temperirani lijev. Najčešće se upotrebljava za izradu cijevi, ventila i elemenata cjevovoda, odljevaka za automobilsku industriju te raznih konstrukcijskih odljevaka [2].

Proizvodnja odljevaka je vrlo složen proces koji obuhvaća veliki broj faza. Pogreške u bilo kojoj fazi procesa proizvodnje odljevaka, npr. pri izradi kalupa ili taljevine, pri konstruiranju i dimenzioniranju uljevnih sustava i sustava napajanja itd. mogu rezultirati greškama na odljevcima [6 – 10]. Osim pri lijevanju i skrućivanju odljevaka, greške na odljevcima mogu nastati i pri manipulaciji i strojnoj obradi.

Greške na odljevcima zahtijevaju određenu doradu odljevaka, a u krajnjem slučaju mogu rezultirati odbacivanjem, odnosno škartiranjem odljevaka, što je svakako najnepovoljniji slučaj gledano s ekonomskog stajališta. Potrebno je naglasiti da se određene nesavršenosti i greške na odljevcima mogu prihvatiti ako ne utječu na funkcionalnost odljevka, što ovisi o primjeni odljevka i zahtjevima kupca. Međutim, greške koje mogu dovesti do loma odljevka u radu ili mogu ugroziti njegovu funkcionalnost ne mogu se tolerirati.

Da bi se izbjeglo ili smanjilo pojavljivanje grešaka na odljevcima, potrebno je pažljivo kontrolirati sve faze u procesu proizvodnje odljevaka. Ako se greške unatoč tome pojave, potrebno ih je pažljivo analizirati i utvrdi uzroke njihova nastanka te uvesti određene promjene u proizvodni proces [10]. Međutim, često isprepletanje više faktora koji utječu na nastanak greške otežavaju sigurno prepoznavanje i sprječavanje uzroka njenog nastajanja.

U okviru ovog rada provedena je metalografska analiza i analiza kemijskog sastava u području površinskih grešaka na odljevku od nodularnog lijeva. Na osnovi dobivenih rezultata utvrđen je uzrok nastanka greške.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Na slici 1 je prikazan dio odljevka od nodularnog lijeva na kojem se jasno mogu vidjeti površinske greške u obliku trakastih nehomogenosti koje su otkrivene nakon strojne obrade odljevka.



Slika 1. Dio odljevka od nodularnog lijeva nakon strojne obrade s vidljivim površinskim greškama

Iz odljevka je izrezan jedan segment po čitavoj visini u području greške (slika 2a). Iz izrezanog segmenta odljevka uzeti su ispitni uzorci prema slici 2b.



Slika 2. a) Analizirani odljevak od nodularnog lijeva nakon izrezivanja ispitnog segmenta, b) shema uzimanja ispitnih uzoraka iz izrezanog segmenta odljevka

Metalografska analiza je provedena na ispitnim uzorcima koji su dobiveni iz izrezanog segmenta odljevka (slika 2b). Uzorci su pripremljeni klasičnim metalografskim postupkom. Metalografska analiza je provedena na svjetlosnom metalografskom mikroskopu s digitalnom kamerom. Analiza izlučenog grafita je provedena pomoću specijaliziranog programskog paketa za automatsku obradu metalografskih snimki.

U cilju utvrđivanja uzroka nastale greške ispitan je i udio magnezija u određenim dijelovima odljevka: na poprečnom presjeku i čeonoj površini (slika 3).



Slika 3. Mjesta na kojima je provedena analiza udjela magnezija

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na slikama 4 do 8 prikazane su metalografske snimke mikrostrukture ispitnih uzoraka u unutrašnjosti i na površini.



Slika 4. Metalografske snimke mikrostrukture uzorka br. 1 u unutrašnjosti i na površini



Slika 5. Metalografske snimke mikrostrukture uzorka br. 2 u unutrašnjosti i na površini



Slika 6. Metalografske snimke mikrostrukture uzorka br. 3 u unutrašnjosti i na površini



Slika 7. Metalografske snimke mikrostrukture uzorka br. 4 u unutrašnjosti i na površini



Slika 8. Metalografske snimke mikrostrukture uzorka br. 5 u unutrašnjosti i na površini

Sa slika 4 do 8 može se vidjeti da je u površinskom dijelu svih ispitnih uzoraka tijekom skrućivanja došlo do izlučivanja listićavog umjesto nodularnog grafita zbog reakcije taljevine sa kalupnom mješavinom. To je posebno izraženo kod ispitnog uzorka br. 5. U

unutrašnjosti ispitnih uzoraka prisutan je relativno mali udio nodularnog grafita te relativno velik udio vermikularnog i nepravilnih oblika grafita što ukazuje na nizak udio magnezija.

U tablici 1 prikazani su rezultati određivanja udjela magnezija. Mjesta na kojima je provedena analiza prikazana su na slici 3.

Tablica 1. Rezultati određivanja udjela magnezija u ispitivanom odljevku

Mg	Sredina odljevka	Površina odljevka
Udio, mas. %	0,016	0,009

Iz tablice 1 može se vidjeti da je udio magnezija u sredini odljevka ispod u praksi uobičajenih vrijednosti od 0,030 do 0,040 mas. % što ukazuje na nepravilno provedenu obradu taljevine. U površinskom sloju udio magnezija je vrlo nizak zbog reakcije taljevine s kalupnom mješavinom.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovi rezultata metalografske analize mikrostrukture i analize udjela magnezija u odljevku od nodularnog lijeva kod kojeg su prisutne površinske greške u obliku trakastih nehomogenosti može se zaključiti slijedeće:

- trakaste nehomogenosti na površini analiziranog strojno obrađenog odljevka od nodularnog lijeva predstavljaju područja u kojima se tijekom skrućivanja odvijalo izlučivanja listićavog umjesto nodularnog grafita,
- u površinskom sloju odljevka došlo je do izlučivanja listićavog grafita zbog reakcije taljevine s kalupnom mješavinom, što je rezultiralo niskim udjelom magnezija (0,009 mas. %). Udio magnezija je ispod minimalno dopuštene vrijednosti od 0,025 mas. %. Očito je da je i polazni udio magnezija u taljevini (prije reakcije s kalupnom mješavinom) bio nizak,
- u unutrašnjosti analiziranog odljevka prisutan je velik udio vermikularnog i nepravilnih oblika grafita zbog niskog udjela magnezija (0,016 mas.%). Udio magnezija je ispod minimalno dopuštene vrijednosti od 0,025 %.
- uzrok preniskog udjela magnezija u unutrašnjosti odljevka treba tražiti ili u neadekvatnoj obradi taljevine ili predugom čekanju s taljevinom prije samog lijevanja te reakciji magnezija s kisikom iz zraka (odgor magnezija s vremenom).

5. LITERATURA

- [1] I. C. H. Hughes, Ductile Iron, in Metals Handbook, Ninth Edition, Volume 15, Casting, ASM International, Metals Park Ohio, 1988., 647 666.
- [2] ..., The Sorelmetal Book of Ductile Iron, Rio Tinto Iron & Titanium, Montreal, Canada, 2004.
- [3] ..., Ductile Iron Data for Design Engineers, Rio Tinto Iron & Titanium, Montreal, Canada, 1998.
- [4] S. I. Karsay, Ductile Iron, Production, Practices, American Foundrymen's Society, USA, 1985.
- [5] R. Elliott, Cast Iron Technology, Butterwort & Co, London, 1988.
- [6] M. T. Rowley, International Atlas of Casting Defects, AFS, 2007.
- [7] S. Hasse, Pogrješke na odljevcima, prijevod: D. Palijan, M. Galić, Hrvatsko udruženje za ljevarstvo, Zagreb, 2003. (naslov originala: Guß- und Gefügefehler - Erkennung, Deutung und Vermeidung von Guß- und Gefügefehler bei der Erzeugung von Gegossenen Komponenten, Schiele & Schön, Berlin).
- [8] G. Goodrich, Casting Defects Handbook: Iron β Steel, American Foundry Society, Illinois, 2008.
- [9] R. DasGupta, Common Defects in Various Casting Processes, in Metals Handbook, Volume 15, Casting, ASM International, Metals Park, Ohio, 2008., 1192 – 1202.
- [10] K. Terzić, F. Unkić, Z. Glavaš, T. Marjanović, Analiza površinskih grešaka na odljevcima nodularnog lijeva kvalitete HRN EN GJS 500-7, Zbornik radova Savjetovanja o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju, MATRIB 2005, ur. K. Grilec, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 23 – 25 lipnja 2005., 231-235.

THE EFFECT OF SOLUTION HEAT TREATMENT ON MICROSTRUCTURE, FRACTURE RESISTANCE AND HARDNESS OF AISI 310S STEEL

UTJECAJ OTAPAJUĆEG ŽARENJA NA MIKROSTRUKTURU, PRIJELOM I TVRDOĆU ČELIKA AISI 310S

Mirko Gojić¹, Stjepan Kožuh¹, Ladislav Kosec², Tamara Holjevac-Grgurić¹

¹ Faculty of Metallurgy, University of Zagreb, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia

² Faculty of Natural Sciences and Engineering, University of Ljubljana, Aškerčeva 12, 1000 Slovenia

Abstract

In present work, the hardness, fracture mode and microstructure of heat resistant stainless steel AISI 310S before and after solution heat treatment were investigated. Temperature of solution heat treatment was 1100°C/30 minutes and after solution heat treatment the samples were quenched in water (15°C). Microstructure and fracture surface analysis were carried out with scanning electron microsope (SEM) and energy dispersive X-ray spectrometer (EDX). Microstructure of steel before heat treatment consisted of austenite and δ -ferrite. Also, microstructure of steel after solution heat treatment and quenching was heterogeneous and consisted of austenite and δ -ferrite. Sigma phase particles were not observed. Solution heat treatment a slight influence on the hardness decreasing (from 203 to 170 HV). Fracture surface before and after solution heat treatment characterized by a ductile fracture mode.

Key words: heat resistant steel, microstructure, hardness, fractography **1. INTRODUCTION**

Austenitic stainless steels are the most widely used group of stainless steels. The fully austenitic material is unstable, and exposure to elevated temperatures can cause sigma phase to forms within it. In stainless steels which an predominantly austenitic but which contain some δ -ferrite formation of sigma phase occurs preferentially within the δ -ferrite.

More than half of the austenitic stainless steels used are types AISI 304 and AISI 316. However, types AISI 310 and AISI 310S are also often employed. Type AISI 310 is designed for high temperature service. Despite that it combines excellent high temperature properties with good ductility and weldability [1]. It resists oxidation in continuous service at temperatures up to 1150℃. Like other austenitic steels these have excellent toughness. Type AISI 310S is used when the application environment involves moist corrodents and in dry environments [2]. The lower carbon content (max. 0.08 wt%) of AISI 310S does reduce its high temperature strength compared to AISI 310 (max. 0.025 wt% of carbon).

Because of its high chromium and medium nickel contents, AISI 310S steel may be used in heat exchanger and recuperator tubing, molten salt applications and sulphur bearing gas atmospheres [3]. The oxidation resistance of austenitic stainless steels can be approximated by the chromium content of the alloy. True heat resistant alloys generally contain at last 20 wt% chromium. Steel AISI 310S is highly alloyed material and is, therefore, very resistant to oxidation.

Metallurgical instability, or the formation of precipitates during high temperatures exposures, can adversely affect mechanical properties and reduce corrosion resistance. When heated at temperatures between 600-1000°C for long periods of time, AISI 310S steel can exhibit decreased ductility at room temperatures due to grain boundaries precipitation of brittle second phase particles – sigma phase [4, 5]. Character of grain boundaries can play an important role in the corrosion process due to structural and resultant compositional differences among grain boundaries. Therefore, in the present work the microstructure and fracture mode of AISI 310S steel after solution heat treatment and quenching were investigated.

2. EXPERIMENTAL WORK

Heat resistant austenitic stainless steel AISI 310S was investigated (Table 1). Solution heat treatment of steel was carried out in electroarc furnace with air atmosphere. Temperature of solution heat treatment was 1100°C/30 minutes. After solution heat treatment the samples were quenched in water (15°C).

Table 1. Chemical composition of heat resistant austenitic stainless steel AISI 310S

С	Si	Mn	Р	S	Cr	Мо	Ni	Cu	Ti	AI	Fe
0.08	0.67	1.8	0.02	0.009	24.3	0.21	19.3	0.17	0.01	0.06	rest

Quenched samples were cut to dimensions 25x12x5 mm. Testing of fracture surfaces and hardness were carried out before solution heat treatment and after quenching. Samples for testing the hardness and microstructure analysis were ground with paper gradations 220-1200, and then mechanical polished with diamante paste (3 μ m) and oxide. Vickers hardness (HV0.3) were measured on SHIMATZU device.

Samples for microstructural analysis were etched electrolitically in 10% oxalic acid in H_2O solution at 20°C. Etching lasted 3 second at 2.5V and current density 1.69 mA/cm², approximately. Microstructure and fracture surface analysis were

carried out with scanning electron microsope (SEM) JEOL JSM-5610 and energy dispersive X-ray spectrometer (EDX).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Microstructure of the investigated AISI 310S steel before heat treatment consisted of austenite matrix and δ -ferrite, which was elongated in the rolling direction of the pipes (Figure 1a). Particles of δ -ferrite were large with irregular shape. Figure 1b shows fracture surface with dimples. Steel AISI 310S before the heat treatment had a hardness from 186 to 203 HV.



Figure 1. SEM micrograph (a) and fracture surface (b) of AISI 310S steel before heat treatment

EDX analysis showed inhomogenity in austenite matrix chemistry with local variations in the content of chromium, iron and nickel (Figures 2a and 2b). Particles of δ -ferrite were enriched with chromium and iron (Figure 2c).



Rdt.	Line	Intensity (cs)	Error 2-sig	Atomi: %	Conc	
C	Ka	0.20	0.201	0.189	0.041	wt.%
Q	Xa	0.00	0.000	0.000	0.000	wt.%
Si	Ka	6.72	1.359	0.693	0.353	wt.%
Cr	Xa	4:1.74	9.105	27.672	26,132	wt.%
Fe	Ka	585.00	10.816	51.916	52.655	wt.%
Ni	Xa	1:6.91	5.602	19.530	29.813	wt.%
				100.000	100.000	vrt.%



EL.	Lipe	htaisity (:/s)	Ence 2-sig	Atomic %	Conc	
C	Ka	0.88	0.421	0.818	0.179	wt.%
0	Ka	0.00	0.000	0.000	0.000	wt.%
Si	Ka	5.32	1.031	0.545	0.279	wt.%
Ст	Ka	417.42	9.136	25.050	33.741	wt.%
Fe	Ka	t37.71	11.292	56.279	57.285	wt.%
Ni	Ka	I39.14	5.275	17.308	18.516	wt. $\%$
				100.000	100.000	VIT %



Ett.	Line	Intersity	Enor	Atomic	Canc	
		(c/s)	2-sig	%		
0	Ea	1.43	0.588	0.307	0.093	vnt.%
51	F.a	1.00	0.009	0.152	0.081	WL.X6
Ст	Fa	1,049.37	14.487	74.329	73.021	vnt.%
Fe	Ea	208.60	6.459	21.437	22.619	vrt.%
Ni	Ea	28.86	2.403	3.775	4.186	vnt.%
				100.000	100.000	vnt.%

Figure 2. Results of EDX analysis of AISI 310S steel
a) dark region of austenite matrix
b) brighter region of austenite matrix
c) δ-ferrite

Figure 3 shows the microstructure and fracture surface of AISI 310S steel after solution heat treatment and quenching. Microstructure of steel was heterogeneous and consisted of austenite and δ -ferrite (Figures 3 and 4). Fractographic analysis can describe the fracture process and provide valuable evidence for the cause of failure. Examination of the fractured specimen demonstrated that the fracture surface characterized by a ductile fracture mode (Figure 3c). After solution heat treatment the hardness value decreased to 165-170 HV. The ductile fracture was characterized by void nucleation, growth and coalescence [6].





Figure 3. SEM micrographies (a, b) and microfractographies (c) of AISI 310S steel after solution heat treatment and quenching





- b) light area of austenite matrix
 - c, d) area of δ -ferrite

4. CONCLUSION

On the basis of the research the influence of solution heat treatment on microstructure, fracture mode and hardness of stainless steel AISI 310S can conclude the following:

- Microstructure of steel before heat treatment consisted of austenite and δ -ferrite which was elongated in the rolling direction of pipes. The concentrations of chromium, iron and nickel were changed locally in austenite matrix.
- Fracture surface mode before solution heat treatment was ductile with dimples.
- Hardness values before the solution heat treatment were 186 to 203 HV0,3.
- Microstructure of steel after solution heat treatment and quenching was heterogeneous and consisted of austenite and δ -ferrite.
- Fracture surface after solution heat treatment characterized by a ductile fracture mode and the hardness value decreased to 165-170 HV0,3.

REFERENCES

1. H. Naffakh, M. Shamanian, F. Ashrafizadeh, Journal of Materials Processing Technology **209** (2009) 7, 3628-3639.

2. M. Z. Yang, Q. Yang, J. L. Luo, Corrosion Science 41 (1999) 4, 741-745.

3. W. T. Tsai, K. E. Huang, Thin Solid Films 366 (2000) 1-2, 164-168.

4. S. S. M. Tavares, V. Moura, V. C. Da Costa, M. L. R. Ferreira, J. M. Pardal, Materials Characterization **60** (2009) 6, 573-578.

5. J. L. Garin, R. L. Mannheim, Journal of Materials Processing Technology **209** (2009) 7, 3143-3148.

6. S. Kožuh, M. Gojić, L. Kosec, Kovové Materiály 47 (2009) 4, 253-262.

TLAČNO ISPITIVANJE ALUMINIJSKIH PJENA RAZLIČITIM BRZINAMA TLAČENJA

COMPRESSION TESTING OF ALUMINIUM FOAMS WITH DIFFERENT DISPLACEMENT RATE

Krešimir Grilec, Zvonimir Krapinec

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

Sažetak: Pjene općenito, kao i aluminijske pjene imaju mnoga povoljna svojstva zahvaljujući njihovoj poroznoj strukturi što ih čini pogodnima za mnoge primjene. Mogućnost apsorpcije energije je jedno od najzanimljivijih uporabnih svojstava pjena. Primjena lakih poroznih materijala visoke čvrstoće u transportnoj industriji je sve zanimljivija u pogledu povećanja sigurnosti. Aluminijske pjene se sve češće koriste kao različiti apsorberi kinetičke energije (odbojnici automobila, vlakova, tramvaja). U ovom radu istraživan je utjecaj gustoće metalne pjene i brzine tlačenja na ponašanje pri tlačnom opterećenju.

Ključne riječi: aluminijska pjena, tlačno ispitivanje, apsorpcija energije

Abstract: Foamed materials in general, and aluminium foams in particular, demonstrate a number of interesting properties due to their porous structure, which makes them usable in a wide range of applications. Possibility of absorbing the energy is one of the most interesting properties of foams. The use of lightweight porous materials with high specific strength has attracted much interest in the transportation industry in order to improve safety. Recently, foamed aluminium is frequently used in various absorbers of kinetic energy (buffers of automobiles, trains, trams). This paper studies the influence of density and displacement rate on compression behaviour of aluminium foams.

Keywords: aluminium foam, compression test, absorption of energy

1. UVOD

U svakodnevnom životu je široko rasprostranjena upotreba ćelijastih materijala i oni se koriste za, izolaciju, konstruiranje, filtriranje i mnoge druge primjene. Za visoko porozne materijale je poznato da imaju visoku krutost kombiniranu s vrlo niskom specifičnom težinom. To je razlog što se često materijali koji se nalaze u prirodi (npr. drvo i kosti) koriste kao konstrukcijski materijali, [1].

Činjenica da se čak i metali i metalne legure mogu proizvoditi kao čvrste ćelije ili metalne pjene nije tako dobro poznata kao mogućnost pjenjenja tradicionalnijih konstrukcijskih materijala kao što su polimeri, keramike ili staklo. Metalne pjene nude interesantnu perspektivu zbog kombinacije osobina koje su povezane s osobinama metala s jedne strane i poroznom strukturom s druge strane. U posljednjih 40 godina izvode se brojni pokušaji pjenjenja metala ili proizvodnje porozne metalne strukture, ali metode su trpjele zbog relativno visoke cijene i proizvodnje pjenastog materijala loše kvalitete, [2].

Metalne pjene mogu se proizvesti iz gotovo svih vrsta metala koji postoje u obliku praha, no zbog ranog stadija istraživanja komercijalno su danas najčešće dostupne metalne pjene na bazi aluminija (Al) i nikla (Ni). Po posebnoj narudžbi proizvode se i pjene na bazi magnezija, olova, cinka, bakra, bronce, titana, čelika pa čak i zlata, [3].

Osnovna svojstva metalnih pjena su:

- niska gustoća (masa),
- relativno visoka krutost,
- dobra izolacijska svojstva (zvuk, toplina),
- negorivost,
- odlična apsorpcija energije udara itd.

2. APSORPCIJA ENERGIJE UDARA

Primjena lakih poroznih materijala visoke čvrstoće u transportnoj industriji je sve zanimljivija u pogledu povećanja sigurnosti, [4]. Aluminijske pjene se sve češće koriste kao različiti apsorberi kinetičke energije (odbojnici automobila, vlakova, tramvaja), [5].

Način na koji su ćelije oblikovane u metalnim pjenama omogućava apsorpciju energije udara u svim smjerovima. Oblik ćelije približno je definiran matematičkim modelom poliedra tetreakaidekahedrona i to je čini neosjetljivom na smjer naprezanja, tj. izotropnom. Ta geometrija omogućava metalnim pjenama da apsorbiraju udarnu energiju iz bilo kojeg smjera i omogućava prijenos topline, toplinsku otpornost i protjecanje fluida također u svim smjerovima. Važno je naglasiti da se pjene s jednakom veličinom i periodičnom raspodjelom ćelija i porozitetom mogu idealizirano smatrati izotropnim; doduše prilikom obrade i proizvodnje, nepravilnosti se uvijek jave kod raspodjele ćelija te se ćelije same orijentiraju u određenom smjeru (obično je to smjer agensa za pjenjenje), povećava im se volumen i to rezultira nejednakim veličinama ćelija, [6]. Apsorpcija energije udara po jedinici volumena (W) može se prikazati sljedećom relacijom:

$$W = \int_{0}^{\varepsilon} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon$$

Gdje je:

W – apsorbirana energija udara po jedinici volumena (MJ/mm³) ili (N/mm²) σ – tlačno naprezanje (N/mm²) ε – deformacija (%)

Tu je bitno da granica stlačivanja (R_{et}) bude tek nešto manja od naprezanja pri kojem dolazi do loma materijala, odnosno do dosizanja kritične deformacije zgušnjavanja (ε_D). Površina ispod krivulje $R_{et} - \varepsilon_D$ pokazuje kolika se količina energije udara može apsorbirati (slika 1).



Slika 1 - Krivulje koje prikazuju apsorpciju energije pri savijanju a) i tlaku b), [3]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U radu su ispitivani uzorci aluminijske pjene dobivene iz prekursora oznake Alulight AlMgSi 0,6 TiH₂ - 0,4. Prekursor je poluproizvod koji se proizvodi na način da se prah metalne legure, pomiješan s agensom koji omogućava pjenjenje, ekstrudira u profile pravokutnog presjeka. Materijal od kojeg je prekursor izrađen sastoji se od praha AlMgSi 0,6 pomiješan sa 0,4% TiH₂. Uzorci su izrađeni u Laboratoriju za nemetale Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, a korištena je elektrootporna zvonasta peć sa zračnom atmosferom snage 7,5 kW.

Slika 2 prikazuje uzorke proizvedenih aluminijskih pjena.



Slika 2 - Uzorci aluminijskih pjena

U tablici 1 navedeni su masa, relativna gustoća i dimenzije uzoraka kao i brzina tlačenja koja je varirana pri ispitivanju.

	1200MAT1m	1200MAT1v	1430MAT1m	1430MAT1v	
Oznake uzoraka	1200MAT1m	1200MAT1v	1430MAT1m	1430MAT1v	
	1200MAT1m	1200MAT1v	1430MAT1m	1430MAT1v	
masa, g	12	00	1430		
relativna gustoća	0,	25	0,30		
apsolutna gustoća, kg/m ³	67	75	810		
dimenzije, mm	94 x 94 x 200				
brzina tlačenja, mm/min	6 mm/min	60 mm/min	6 mm/min 60 mm/		

Tablica 1 - Uzorci aluminijskih pjena i brzine tlačenja

Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstva na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Za ispitivanje se koristila kidalica maksimalne tlačne sila od 400 kN. Brzina ispitivanja iznosila je 6 mm/min odnosno 60 mm/min. Na slici 3 prikazan je tijek ispitivanja uzorka.



Slika 3 – Tlačno ispitivanje uzoraka aluminijskih pjena

Rezultati ispitivanja uzoraka prikazani su na slici 4 i 5.



Slika 4 – Dijagram "sila – skraćenje" za uzorke tlačene brzinom od 6 mm/min



Slika 5 – Dijagram "sila – skraćenje" za uzorke tlačene brzinom od 60 mm/min

Na slikama 4 i 5 vidljivo je da je oblik dijagrama uzoraka manje relativne gustoće sličniji obliku krivulje materijala koji posjeduje idealnu apsorpciju energije odnosno postojanju konstantne sile tlačenja koja aktivira značajno skraćenje pri čemu se postiže velika apsorpcija energije. Isti učinak se postiže i povećanjem brzine tlačenja.

Kako bi se usporedila količina apsorbirane energije koja se aktivira kod različitih razina sile tlačenja izračunata je površina ispod krivulje "sila – skraćenje" svih uzoraka do vrijednosti sile od 100 kN, 150 kN i 200kN. Srednje vrijednosti rezultata su prikazane na slici 7.



Slika 6 - Histogramski prikaz srednje količine apsorbirane energije pri zadanim silama

Slika 6 pokazuje se da je kod uzoraka manje relativne gustoće i manje brzine (1200MATm) količina apsorbirane energije manja nego kod uzoraka koji imaju istu relativnu gustoću, ali mnogo veću brzinu izvođenja ispitivanja (1200MATv). Drugim riječima, ako "rjeđe" pjene tlačimo većim brzinama one apsorbiraju veću količinu energije. Drugačiji se rezultati dobivaju kada se promatra ponašanje pjena relativne gustoće 0,3 (1430MATm i 1430MATv), gdje podaci za te uzorke prikazuju osjetno manju količinu apsorbirane energije kod karakterističnih sila (100kN, 150kN, 200kN). Što se brzine izvođenja tlačnog pokusa za spomenute uzorke tiče, opaža se da je manja brzina ($v_1 = 6$ mm/min) pogodnija za apsorpciju energije udara nego veća brzina ($v_2 = 60$ mm/min). Drugim riječima, ako "gušće" pjene tlačimo manjim brzinama one apsorbiraju nešto veće količine energije, nego kad ih podvrgnemo većim brzinama tlačenja.

4. ZAKLJUČAK

Tlačnim pokusom utvrđeno je različito ponašanje aluminijskih pjene pri tlačnom opterećenju u ovisnosti o njihovoj gustoći i brzini tlačenja. Prema obliku krivulja sila – skraćenje ustanovljeno je da pjene niže gustoće pri jednakom naprezanju mogu apsorbirati više energije uz veće relativno skraćenje. Prema dobivenim rezultatima brzina tlačenja utječe na apsorbiranu energiju pri čemu se povoljniji oblik dijagrama "sila – skraćenje" ostvaruje pri većim brzinam tlačenja.

Zahvala

Prikazani rezultati su nastali u okviru projekta "Prototip uređaja za zaštitu od stražnjeg i bočnog podlijetanja na teretnim vozilima" programa TEST – Tehnologijski istraživačko-razvojni projekti. Zahvaljujemo na potpori Ministarstvu znanosti, obrazovanja i športa.

LITERATURA

[1] <u>http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/364/1838/5.full.pdf+html</u>

[2] D. Prusac, "Otpornost na trošenje keramičkih prevlaka na aluminijskim pjenama", magisterski rad, Zagreb, 2007.

[3] T. Filetin, I. Kramer, G Marić: "Metalne pjene", Hrvatsko Društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2003.

[4] S:Y: Kim, B.Y. Hur, K.C. Kwon, S.H. Cho, C.Y. Lim, Y.M. Yoo, M.H. Lee: "Mechanical and sound absorption properties of closed cell Al foam by pot furnace method", International Conference on Cellular Metals and Metal Foaming Technology METFOAM 2003, Berlin

[5] V.I. Lebedev, V.I. Komov, D.A. Andreev: "Ability of constructions from foamed aluminium to absorb different konds of energy", International Conference on Cellular Metals and Metal Foaming Technology METFOAM 2003, Berlin

[6] http://www.lib.ncsu.edu/theses/available/etd-11282004-014635/unrestricted/etd.pdf
RAST OKSIDNIH FILMOVA NA Al, Al-In I Al-In-Sn SLITINAMA U OTOPINI BORATNOG PUFERA U UVJETIMA GALVANOSTATSKE ANODIZACIJE

OXIDE FILMS GROWTH ON AI, AI-IN AND AI-IN-SN ALLOYS IN A BORATE BUFFER SOLUTION IN CONDITIONS OF GALVANOSTATIC ANODISING

Senka Gudić, Ivana Smoljko, Milijana Tomelić

Zavod za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

Sažetak: U radu su ispitani mehanizam i kinetika rasta oksidnih filmova na Al te na Al-Sn i Al-In slitinama u otopini boratnog pufera (pH 7.8) u uvjetima galvanostatske anodizacije kod različitih gustoća struje $20 - 100 \ \mu A \ cm^{-2}$. Dobiveni potencijal-vrijeme odgovori ukazuju da se rast oksidnih filmova na ispitivanim uzorcima zbiva aktivacijski kontroliranom ionskom vodljivošću pod utjecajem jakog električnog polja kroz oksidni film, prema eksponencijalnom zakonu za ventilne metale. Elektrolitički parametri rasta oksida, konstante A i B, kao i ionska vodljivost kroz oksidni film opadaju redom: Al > Al-Sn > Al-In. Dobiveni iznosi širina energetskih barijera Al i njegovih slitina ukazuju na nesmetan prijenos iona između susjednih mjesta pod djelovanjem visokog električnog polja. Određena je jakost električnog polja kroz okside, a dobivena vrijednost reda veličine MV cm⁻¹ opravdava primjenu mehanizma "aproksimacije visokog polja".

Ključne riječi: aluminij, aluminijske slitine, galvanostatska anodizacija, oksidni film.

Abstract: Anodic oxide films have been formed galvanostatically on Al, Al-Sn and Al-In alloys in a borate buffer solution (pH 7.8) at different current densities $(20 - 100 \ \mu A \ cm^{-2})$. The mechanism and kinetics of growth of oxide films have been investigated. The study of charge curves suggests that the growth of oxide films on examined samples occurs by an activation-controlled ionic conduction under the influence of the high electric field through the oxide film according to an exponential law, like on valve metals. The constants of the exponential law (*A* and *B*) as well as ionic conductivity through the film decrease in the order: Al > Al-Sn > Al-In. The magnitudes obtained for widths of energy barriers for Al and its alloys indicate unhindered ion transfer between adjacent locations under the effect of high electric fields. The strength of the electric field through oxides has been determined, and the obtained value of the order of magnitude of MV cm⁻¹ justifies the application of the "high field approximation" mechanism.

Key words: aluminium, aluminium alloys, galvanostatic anodization, oxide film.

1. UVOD

U najširoj upotrebi, izraz aluminij koristi se za široku porodicu metala od superčistog aluminija do slitina aluminija koje sadrže do oko 20 % ostalih metala. Zbog svojih vrijednih osobina za kratko je vrijeme po proizvedenoj količini aluminij zauzeo drugo mjesto među tehnički važnim metalima. Ima malu gustoću, lako se oblikuje, relativno je jeftin, otporan je na koroziju, ima dobru električnu i toplinsku vodljivost, zatim dobru moć refleksije, a mogućnost obrade površine je raznovrsna. Izuzetne mehaničke osobine i dobra otpornost na koroziju omogućili su primjenu aluminija u različitim poljima tehnologije (građevinarstvu, metalurgiji, strojogradnji, industriji transportnih vozila, od automobila do zrakoplova, zatim u prehrambenoj industriji za izradu ambalaže itd.).

Dobru otpornost na koroziju aluminij postiže vrlo stabilnim zaštitnim oksidnim filmom koji je gotovo uvijek prisutan na njegovoj površini. Oksidni film na površini metala može nastati i procesom anodizacije. Odabirom uvjeta vođenja anodnog procesa, a naročito sastava elektrolita, moguće je dobiti oksidne filmove različite po strukturi, tvrdoći, kemijskom sastavu [1-18]. U elektrolitima koji ne otapaju novonastali oksidni film (otopine borata i tartarata te limunske, maleinske i glikonske kiseline) nastaju tzv. zaporni oksidni filmovi koji su tanki, kompaktni i dobro prianjaju uz površinu metala. U elektrolitima koji slabo otapaju novonastali oksidni film (otopine sumporne, fosforne i kromne kiseline) nastaje tzv. porozni tip oksidnog filma čija debljina višestruko nadmašuje maksimalnu debljinu zapornog filma. Porozni oksidni film se sastoji iz unutrašnjeg tankog zapornog filma i vanjskog debelog poroznog filma.

Rast anodnih oksidnih filmova odvija se ionskom vodljivošću pod djelovanjem električnog polja, pri čemu Al³⁺ ioni migriraju prema granici faza film/elektrolit, a O²⁻ ioni prema granici faza metal/film. Ovisno o iznosu električkog polja mogu se uspostaviti sljedeći uvjeti:

- uvjeti niskog polja koji su u literaturi poznati kao "*aproksimacija niskog polja*" ionska struja direktno je proporcionalna jakosti električnog polja,
- uvjeti visokog polja poznati kao "*aproksimacija visokog polja*" ionska struja eksponencijalna je funkcija jakosti eklektičnog polja.

Rast oksidnih filmova na površini ventilnih metala uglavnom se odvija mehanizmom aproksimacije visokog polja.

U ovom radu ispitan je utjecaj indija i kositra na mehanizam i kinetiku rasta oksidnih filmova na aluminiju u uvjetima galvanostatske anodizacije u otopini boratnog pufera. Određeni su elektrolitički parametri rasta oksida, ionska vodljivost oksida, poluširina barijere te jakost električnog polja kroz oksidne filmove.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Mjerenja su provedena na Al (čistoće 99.8 %) te Al-0.2%Sn i Al-0.1%In slitinama. Radna površina elektrode je prije svakog mjerenja mehanički i kemijski obrađena. Mjerenja su provedena u otopini boratnog pufera (pH 7.8) kod 25 °C, pri čemu je korištena protuelektroda od Pt, dok je zasićena kalomel elektroda (ZKE) služila kao referentna elektroda.

Galvanostaskom pulsnom metodom ispitani su mehanizam i kinetika rasta oksidnih filmova na aluminiju i navedenim slitinama. U tu svrhu elektrode su polarizirane različitim anodnim gustoćama struje (20, 40, 60, 80 i 100 μ A cm⁻²) kroz vrijeme od 5 minuta. Tijekom galvanostatske anodizacije registrirani su potencijal - vrijeme odgovori.

Neposredno prije izvođenja navedenih mjerenja na svim uzorcima snimljeni su ciklički voltamogrami. Mjerenja su provedena u području potencijala od potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OCP}) u rasponu od 1.2 V do –1.7 V i natrag do potencijala otvorenog strujnog kruga ($E_{\text{OCP}}/1.2 \text{ V/}-1.7 \text{ V/}E_{\text{OCP}}$) uz brzinu promjene potencijala od 50 mV s⁻¹.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Ciklička voltametrija

Na slici 1 prikazani su ciklički voltamogrami snimljeni na Al te Al-Sn i Al-In slitinama u otopini boratnog pufera. Pri promjeni potencijala u anodnom smjeru, svi promatrani uzorci pokazuju porast struje uz pojavu strujnog maksimuma, nakon čega struja ostaje konstantna te formira tzv. "strujni plato". Anodni strujni maksimum je posljedica nukleacije oksidnog filma i njegovog rasta do potpunog prekrivanja površine metala. Vrijednosti strujnih maksimuma navedeni su u tablici 1.

Gustoća struje strujnog platoa, i_{pl} (tj. neovisnost struje o potencijalu u potenciodinamičkim uvjetima eksperimenta) odgovara rastu oksidnog filma kod konstantne jakosti električnog polja. Uočeno je spuštanje strujnog platoa prema nižim gustoćama struje sljedećim redom: Al > Al-Sn > Al-In (tablica 1).

Za sve ispitane elektrode, pri povratku potencijala u katodnom smjeru dolazi do naglog pada struje. Kod potencijala od \approx -1.3 V primijećen je porast katodne struje zbog reakcije izlučivanja vodika na oksidom prekrivenoj površini uzorka. Dobiveni ciklički voltamogrami pokazuju da je formiranje oksidnih filmova na površinama Al te Al-Sn i Al-In slitina tipično ireverzibilan proces.



E (V vs. ZKE)

Slika 1. Ciklički voltamogrami snimljeni na Al, Al-Sn i Al-In elektrodama u otopini boratnog pufera, uz brzinu promjene potencijala od 50 mV s⁻¹.

Tablica 1. Potencijali strujnog maksimuma, E_{pik} , i gustoće struje strujnog platoa, i_{pl} , određeni iz cikličkih voltamograma snimljenih na Al te Al-Sn i Al-In slitinama u otopini boratnog pufera

Uzorak	E _{pik} (V vs. ZKE)	$i_{\rm pl}$ ($\mu A \ \rm cm^{-2}$)
Al	-0.17	238.51
Al-Sn	-0.22	200.00
Al-In	-0.27	100.50

3.2. Galvanostatska anodizacija

Potencijal-vrijeme odgovori snimljeni pri galvanostatskoj anodizaciji Al i njegovih slitina u otopini boratnog pufera prikazani su na slici 2. Uočavaju se dva karakteristična područja:

- područje u kojem potencijal, a time i debljina oksida linearno rastu s vremenom,
- područje u kojem se potencijal ne mijenja s vremenom te dolazi do otapanja oksida.

Za vrijeme formiranja oksidnog filma pri konstantnoj gustoći struje, svaki novonastali dio oksidnog filma, d*d*, zahtijeva povećanje napona, d*E*, da bi električno polje unutar oksida, a samim tim i struja anodizacije, ostali konstantni. Ako se pad napona na već stvorenom oksidnom filmu ne mijenja za vrijeme anodizacije, veličina dE/dd će biti točno određena rastućim dijelom filma. Stoga, rast potencijala s vremenom (u prvom dijelu *E-t* odgovora) kod svake primijenjene anodne gustoće struje, predstavlja brzinu formiranja oksida (dE/dt)_i. Kao što se može vidjeti iz tablice 2, brzina formiranja oksidnog filma na svakom pojedinom uzorku raste s porastom anodne gustoće struje. Pri tome je brzina formiranja oksida na Al-In slitini najveća, a na Al najmanja.



Slika 2. Potencijal-vrijeme odgovori snimljeni na Al, Al-Sn i Al-In elektrodama u otopini boratnog pufera kod različitih anodnih gustoća struje.

Tablica 2. Vrijednosti brzine rasta oksida $(dE/dt)_i$ za Al, Al-Sn i Al-In elektrode u otopini boratnog pufera kod različitih anodnih gustoća struje

<i>i</i> (µA cm ⁻²)	$(\mathbf{d}\mathbf{E}/\mathbf{d}t)_{\mathbf{i}}$ $(\mathbf{m}\mathbf{V}\ \mathbf{s}^{-1})$				
	Al	Al-Sn	Al-In		
20	1.43	1.47	1.70		
40	3.86	3.93	4.58		
60	6.44	6.61	7.33		
80	9.40	9.69	11.00		
100	12.52	12.74	14.66		

Prema teoriji galvanostatske anodizacije i modelu "aproksimacije visokog polja" veza između brzine rasta oksidnog filma $(dE/dt)_i$ i gustoće struje (*i*) dana je izrazom [14-16]:

$$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{i}} = \frac{ri}{\sigma B} \ln\left(\frac{i}{A}\right) \tag{1}$$

gdje je *r* volumen oksida koji se formira uz utrošak naboja od 1 C, σ je faktor hrapavosti površine, a *A* i *B* su elektrolitički parametri rasta oksidnog filma. Volumen oksida se može odrediti korištenjem izraza:

$$r = \frac{M}{\rho z F} \tag{2}$$

M je molarna masa oksida, ρ je njegova gustoća, a *z* je broj Faradaya potreban za nastajanje jednog mola oksida.

Ako se obje strane jednadžbe (1) podijele s gustoćom struje, *i*, dobiva se izraz za recipročni kapacitet (1/*C*) ili jediničnu brzinu nastajanja filma (R_i) [14-16]:

$$R_{i} = \frac{1}{C} = \frac{1}{i} \left(\frac{dE}{dt} \right)_{i} = \frac{r}{\sigma B} \ln \left(\frac{i}{A} \right) = \frac{2.303r}{\sigma B} \log \left(\frac{i}{A} \right)$$
(3)

 R_i je vrlo važan parametar koji može poslužiti kao kriterij pri određivanju mehanizma rasta oksidnih filmova na metalima i slitinama (tj. da li se rast oksida opisuje mehanizmom "aproksimacije niskog polja" ili mehanizmom "aproksimacije visokog polja"). Po zakonima rasta u visokom polju ova veličina pokazuje linearnu ovisnost o log *i* (jednadžba (3)). Slika 3 prikazuje ovisnost R_i o gustoći struje za ispitivane uzorke.



Slika 3. Ovisnost jedinične brzine nastajanja oksida, R_i , o gustoći struje, *i*, za Al, Al-Sn i Al-In elektrode u otopini boratnog pufera.

Tablica 3. Elektrolitički parametri rasta oksidnih filmova na Al, Al-Sn i Al-In slitinama u otopini boratnog pufera

Uzorak	A ·10 ⁶ (A cm ⁻²)	$\frac{\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{B}\cdot10^{6}}{(\mathrm{cm}\mathrm{V}^{-1})}$	$(\sigma AB) \cdot 10^{12}$ (S cm ⁻¹)
Al	2.26	1.67	3.77
Al-Sn	2.20	1.64	3.61
Al-In	1.98	1.49	2.93

Rezultati na slici 3 pokazuju da je jedinična brzina rasta oksidnog filma linearna funkcija logaritma gustoće struje.

Stoga se kod proučavanja rasta oksidnih filmova na Al te Al-Sn i Al-In slitinama, u otopini boratnog pufera pri galvanostatskim uvjetima anodizacije, može primijeniti mehanizam "aproksimacije visokog polja". Prema ovom mehanizmu, kojem se pokorava većina ventilnih metala, gustoća struje kroz oksidni film eksponencijalna je funkcija jakosti električnog polja, *H*:

$$i = A \exp(BH) \tag{4}$$

Konstante eksponencijalnog zakona rasta, A i B, mogu se odrediti iz odsječka i nagiba dobivenih pravaca sa slike 3:

$$\log A = -\frac{\text{odsj.}}{\text{nagib}} \tag{5}$$

$$\operatorname{nagib} = \frac{2.303r}{\sigma B} \rightarrow \sigma B = \frac{2.303r}{\operatorname{nagib}}$$
(6)

Određivanje parametra *B* zahtijeva poznavanje veličine *r*, koja ovisi o kemijskoj prirodi anodno formiranog filma.

Pretpostavljajući da se oksidni film, formiran galvanostatskom anodizacijom na svim uzorcima, uglavnom sastoji od aluminijeva oksida (sadržaj Sn $\leq 0.2\%$ i In $\leq 0.1\%$), kod računanja konstanti A i B korišteni su podaci za Al (M = 102 g mol⁻¹, $\rho = 3.2$ g cm⁻³; $r = 5.5 \ 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$).

Dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 3. Zbog nepoznavanja hrapavosti površine parametar rasta oksida, *B*, određen je kao σB . Prema dobivenim rezultatima vidi se da su elektrolitički parametri rasta oksida, *A* i *B*, reda veličine 10^{-6} , što se dobro slaže s podacima danim u literaturi za Al [8].

Umnožak veličina A i σB , (σAB), predstavlja ionsku vodljivosti kroz oksidni sloj, čije su vrijednosti također prikazane u tablici 3. Elektrolitički parametri rasta oksida, kao i ionska vodljivost kroz oksid smanjuju se redom: Al > Al-Sn > Al-In. Prema teoriji prijenosa iona pod utjecajem jakog električnog polja, širina energetske barijere povezana je s kinetičkim parametrom rasta oksida, tj. parametrom B [17]:

$$B = \left(\frac{nFa^*}{RT}\right) \tag{7}$$

U gornjem izrazu a^* je poluširina barijere, *n* je valencija iona, *R* opća plinska konstanta, a *T* temperatura. Podrazumijevajući da samo kationi sudjeluju u ionskom prijenosu i koristeći vrijednosti za Al (*n* = 3), određene su vrijednosti poluširina barijera, a rezultati su prikazani u tablici 4.

Tablica 4. Poluširina barijere i jakost električnog polja za Al te Al-Sn i Al-In slitine u otopini boratnog pufera

Uzorak	<i>o</i> u* (nm)	(<i>H / o</i>) ·10 ⁻⁶ (V cm ⁻¹)
Al	0.14	2.28
Al-Sn	0.14	2.32
Al-In	0.13	2.67

Dobiveni rezultati ukazuju na činjenicu da parametar a^* ne ovisi o sadržaju legirnog elementa u slitini. Za sve uzorke dobivene su skoro iste vrijednosti za σa^* od ≈ 0.14 nm. Vrijednosti poluširina barijera za Al i promatrane slitine su istog reda veličine kao i vrijednosti navedene u literaturi, kako za Al tako i za ostale ventilne metale (Mo, Ta, Ti, Sb, Hf, Nb, Bi, Zr, V, W) [8, 15-18], te ukazuju na nesmetan prijenos iona između susjednih mjesta pod djelovanjem visokog električnog polja.

Kombiniranjem jednadžbe (1) s jednadžbom (3) dobiva se relacija:

$$\frac{H}{\sigma} = \frac{R_{\rm i}}{r} = \frac{1}{rC} \tag{8}$$

prema kojoj se jakost električnog polja može direktno izračunati iz podataka za brzinu rasta oksida, tj. podataka za recipročnu vrijednost kapaciteta. Jakost električnog polja, *H*, računata je kod gustoće struje od 100 μ A cm⁻², a dobiveni rezultati za Al te Al-Sn i Al-In slitine, prikazani kao *H*/ σ dani su u tablici 4.

Dobivene vrijednosti električnog polja, reda veličine MV cm⁻¹, ujedno opravdavaju primjenu modela "aproksimacije visokog polja" pri opisivanju rasta oksidnih filmova na Al i promatranim slitinama u otopini boratnog pufera. Jakost električnog polja za promatrane uzorke raste redom: Al < Al-Sn < Al-In.

4. ZAKLJUČCI

Rezultati ispitivanja rasta oksidnih filmova na Al te Al-Sn i Al-In slitinama u uvjetima galvanostatske anodizacije u otopini boratnog pufera pokazali su da:

- Brzina formiranja oksida na Al te na Al-Sn i Al-In slitinama raste linearno s porastom anodne gustoće struje. Brzina formiranja oksida je najveća na Al-In slitini, dok je na tehničkom aluminiju najmanja.
- Rast oksidnih filmova na ispitivanim uzorcima odvija se aktivacijski kontroliranom ionskom vodljivošću pod utjecajem jakog električnog polja kroz oksidni film, prema

eksponencijalnom zakonu za ventilne metale (mehanizam "aproksimacije visokog polja").

- Elektrolitički parametri rasta oksida, konstante *A* i *B*, kao i ionska vodljivost kroz oksidni film opadaju redom: Al > Al-Sn > Al-In.
- Dobiveni iznosi poluširina energetskih barijera za Al i ispitivane slitine ukazuju na nesmetan prijenos iona između susjednih mjesta pod djelovanjem visokog električnog polja.
- Određene vrijednosti električnog polja, reda veličine 10⁶ V cm⁻¹, opravdavaju primjenu modela "aproksimacije visokog polja" pri opisivanju rasta oksidnih filmova na Al i promatranim slitinama u otopini boratnog pufera.
- Jakost električnog polja za promatrane uzorke raste redom: Al < Al-Sn < Al-In.

LITERATURA

- [1] H. Takahashi, M. Nagayama, Electrochim. Acta 23 (1978) 279.
- [2] J. Bessone, C. Mayer, K. Jüttner, W.J. Lorenz, Electrochim. Acta 28 (1983) 171.
- [3] T. Hurlen, A.T. Haug, Electrochim. Acta 29 (1984) 1133.
- [4] W. Wilhelmsen, T. Hurlen, Electrochim. Acta 32 (1987) 95.
- [5] A. Despić, V.P. Parkhutik, in: J.O.'M. Bockris, R.E. White, B.E.S. Conway (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, vol. 20, Plenum Press, New York, 1989.
- [6] S.E. Frers, M.M. Stefenel, C. Mayer, T. Chierchie, J. Appl. Electrochem. 20 (1990) 996.
- [7] J.B. Bessone, D.R. Salinas, C.E. Mayer, M. Ebert, W.J. Lorenz, Electrochim. Acta 37 (1992) 2283.
- [8] M.M. Lohrengel, Mat. Sci. Eng. R11 (1993) 243.
- [9] S. Rüße, M.M. Lohrengel, W.J. Schultze, Solid State Ionics, 72 (1994) 29.
- [10] A.W. Hassel, M.M. Lohrengel, Materials Science Forum 185-188 (1995) 581.
- [11] F.M. Al-Kharafi, W.A. Badawy, Electrochim. Acta 40 (1995) 1811.
- [12] S. Gudić, J. Radošević, M. Kliškić, J. Appl. Electrochem. 26 (1996) 1027.
- [13] S. Gudić, J. Radošević, D. Krpan-Lisica, M. Kliškić, Electrochim. Acta 46 (2001) 2515.
- [14] G.B. Adams, P. van Rysselberghe, M. Maraghini, J. Electrochem. Soc. 102 (1955) 502.
- [15] I.A. Ammar, M.W. Khalil, Electrochim. Acta 16 (1971) 1379.
- [16] I.A. Ammar, A. Saad, J. Electroanal. Chem. 30 (1971) 395.
- [17] J. Yahalom, T.P. Hoar, Electrochim. Acta 15 (1970) 877.
- [18] S. Omanović, M. Metikoš-Huković, Solid State Ionics 78 (1995) 69.

Description of foaming kinetics

J. Harnuskova, M. Nosko, R. Florek, P. Krizik, F. Simancik

Institute of Materials and Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences, Racianska 75, 83102 Bratislava, Slovakia.

*corresponding author: e-mail: ummsjaha@savba.sk, tel.:+421/254772909

Abstract

In this study the kinetics of the foaming process is described. Based on plenty of performed experiments on different foamable precursors it was shown that it is possible to divide the foaming process into certain stages. Generally, there were following stages observed; pore nucleation, expansion in semi-solid state and in liquid state and cooling/shrinking of the foam structure. The character of the porous structure undergoes several changes during the whole foaming process. These changes in hand with description of the foaming process are presented in this paper.

Keywords: Aluminium Foam, Foaming kinetics, Expansion, Pore structure

Introduction

The creation of Alulight[®] foam is principally based on in-situ expansion of the pressurised gas (hydrogen) developed from decomposed TiH₂ on heating in partially melted pre-compacted aluminium alloy powder mixture (i.e. precursor). It is required to understand and to describe the foaming process regarding of the factors, which affect the development of the foam structure. It is also well known that the foaming process depends on parameters of the precursor as i.e. chemical composition, grain size of the powders, amount of foaming agent and foaming parameter as heating rate and temperature conditions in the mould [1-6].

Experimental

An experimental device "expandometer" (Figure 1a) was used in order to study the expansion kinetics and development of the foam structure. A typical record of the foaming process is presented in Figure 1b. Foamable precursor was manufactured through direct extrusion of pre-compacted powders (also known as ALULIGHT process). Final chemical composition of the precursor was AlSiwt% 10. As foaming agent, titanium hydride in amount 0,8wt% was added. All experiments were performed on samples with diameter 20 mm and height 5 mm.



Figure 1. The experimental expandometer designed at IMMM SAS (a), data set obtained from experimental expandometer (b).

Results and discussion

The kinetics of the foaming can be described by expansion curve and foam structure, as shown in Figure 2 and Figure 3. Four main characteristic areas are presented on the expansion curve during foaming:

- Heating Area I,
- Foaming Area II and III,
- Cooling Area IV.



Figure 2. Illustration of expanding foam (a) and expansion curve (b) for AlSi10+0.8% TiH₂ precursor..



Figure 3. Evolution of the foam from the foam-able precursor; composition of the foamable precursor is AlSi10+0.8% TiH₂.

Area I: Driving force for the foam creation is pressure developed from evolved hydrogen during decomposition of the blowing agent (TiH₂). However, the pressure of the evolved hydrogen in precursor below melting temperature (solidus) is not sufficient enough to allow any expansion of the solid precursor - structure "a" in Figure 3. Slight expansion height increase in area "I" is caused by thermal expansion of the experimental unit.

Nevertheless, some slight expansion at microstructural level can be observed also below solidus temperature of used alloy. As the decomposition temperature of TiH_2 is approximately 460°C, nucleation of small pores at microstructural level may start, especially if defects in precursor microstructure from compacting process are present, as shown in Figure 4a - c. The pores nuclei are created on the places of agglomerates of TiH_2 particles Figure 4a, evolved hydrogen can diffuse into existing cracks or micro-pores and open them (Figure 4b, c). The larger crack thus may result in formation of extremely large pore in the final structure of foam.



(c) 560°C

(d) 575°C

Figure 4. Early stage of bubble nucleation in AlSi10+0.8 TiH₂ precursor materials using existing microstructural defects. Images are taken perpendicular to the extrusion direction.

Area II: When temperature of the foam-able precursor reaches solidus, pressure of evolved hydrogen is higher than the resistance of the softened matrix which results significant expansion (Figure 3(b-d)). The nucleation of the pores is rather uniform due to the entire surface contact of the precursor with mould (Figure 2(a)). Rate of the expansion is affected by matrix composition, which influences the softening kinetics of the metal on melting (between solidus and liquidus).

Area III: Intensive and fast expansion of the precursor on its maximum value is observed just above liquidus temperature (structure "e" in Figure 3), at which, whole precursor material is entirely melted and the resistance against the pore growth is negligible.

Area IV: Large and horizontally orientated pores in the top part of the foam structure (structure "f" in Figure 3) results from partial rupture of the outer surface skin, which leads to the release of gas into the atmosphere and decrease of foam height. This stage is called collapse of the foam and should be always avoided. Cooling of the foam turns liquid foam into solid without significant changes of expansion values.

Conclusions

Size and shape of the pores undergo several changes during foam expansion and cooling as seen in Figure 3. At early foaming, pore nuclei are acicular (b) due to diffusion of the evolved hydrogen into cracks presented within precursor and their subsequent expansion. The cracks in precursor results from extrusion process of the powder mixture. As nuclei grow due to matrix softening (between solidus and liquidus), the acicular shape changes into polygonal (b - c). Sizes and shapes of the pores vary due to variable crack sizes, variable size of TiH₂ particles, agglomerates of particles or their alignment during extrusion. The growth of the pores is attributed to the pore expansion itself or to the pore coalescence. The size of the pores continuously increases between solidus and liquidus and shape remains polygonal (d). They can not grow into most energetically favourable spherical shape, because they are constrained by the mould walls. However, the pores close to surface are smaller than those in the middle area of the foam. It is probably caused by enhanced friction between foam and mould, which may suppress vertical expansion of pores adjacent to mould wall. As pores are getting larger by subsequent expansion, their number decreases (compare d and e). Collapsed pore structure (top part of structure f) is characteristic for overheated foam and enhanced hydrogen release.

Acknowledgement

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contracts No. APVV-0736-07 "LOWCOSTFOAM" and No. VMSP-0153-09 "WALFOAM".

LITERATURE

- [1] Duartre, I. Banhart, J.: A study of aluminium foam formation-kinetics and microstructure. Acta Materialia 48 (2000), 2349-2362.
- [2] Ashby, M.F. Evans, A.G. Gibson, L.J. Hutchinson, J.W. Wadley, H.N.G.: Metal Foam: A Design Guide, 2000, Butterworth-Heineman.
- [3] 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.
- [4] Degisher, H.P. Kriszt, B.: Handbook of Cellular Metals, Production, Processing, Applications. 2002, Wiley-WCH.

- [5] Moreno, F. G. Babscan, N. Banhart, J.: X-ray radioscopy of liquid metalfoams: influence of heating profile, atmosphere and pressure. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 263 (2005), 290-294.
- [6] 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 16 (2000), 781-784.

MODIFICATION OF POLYPROPYLENE/POLYSTYRENE BLENDS WITH SEBS-g-MA BLOCK COPOLYMER

MODIFICIRANJE MJEŠAVINA POLIPROPILENA I POLISTIRENA SA SEBS-g-MA BLOK KOPOLIMEROM

Tamara Holjevac Grgurić^a, Marina Marenić^b, Vesna Rek^b, Tanja Matković^a, Ivan Brnardić^a

^a University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Avenija narodnih heroja 3, HR-44132 Sisak, Croatia

^b University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, HR-10001 Zagreb, Croatia

Abstract: Most of polymer blends are immiscible, so the addition of suitable chosen compatibilizer can results in modified interfacial characteristics through locating at the interface of two immiscible polymer components. In an immiscible polymer blend of isotactic polypropylene/atactic polystyrene, (iPP/aPS), the adhesion between phases is very week what results in poor stress transfer from polymer matrix to the dispersed phase. With the proper interfacial modification by compatibilizer it is possible to design useful polymer material with stable morphology and desirable final properties. In this work, the compatibilizing effect of styrene-ethylene/butylene-styrene block copolymer grafted with maleic anhydride (SEBS-g-MA) in polypropylene/polystyrene blends (PP/PS) was investigated. Uncompatibilized and compatibilized blends were prepared by twin-screw extruder in the whole range of polymer component compositions. Mechanical properties, tensile strength, elongation at break and impact strength were determined. Scanning electron microscope (SEM) was used to obtain the morphological structure of investigated systems as well as the effect of SEBS-g-MA block copolymer on the reduction of domain size and particle dispersion in polymer blends. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to follow changes in supramolecular structure of PP/PS blends. SEBS-g-MA block copolymer was found as a good compatibilizer of PP/PS blends as it decreased particle size of dispersed phase and caused finer morphology, as well as better mechanical properties of investigated blends.

Keywords: compatibilization, polymer blends, morphological structure

Sažetak: Dodatkom odgovarajućeg kompatibilizatora i lociranjem kompatibilizatora na međufazi, moguće je modificirati međufazne karakteristike nekompatibilnih polimernih mješavina. Nekompatibilnost polimernih komponenata izotaktnog polipropilena i ataktnog polistirena, (iPP/aPS), uzrok je slabe adhezije između faza u PP/PS mješavinama, što rezultira slabim prijenosom naprezanja i lošim mehaničkim svojstvima materijala. Odgovarajućom modifikacijom međufaznih karakteristika, moguće je dizajnirati polimerni materijal stabilne morfološke strukture i željenih primjenskih svojstava. Stoga će se u ovom radu ispitati utjecaj stiren-etilen/butilen-stiren blok kopolimera graftiranog maleinskim anhidridom, kao kompatibilizatora u mješavinama polipropilena i polistirena (PP/PS). PP/PS mješavine pripremljene su dvopužnim ekstruderom, u cijelom području sastava polimernih komponenata. Određena su mehanička svojstva materijala; prekidna rastezna čvrstoća, prekidno istezanje i savojna žilavost. Pretražnom elektronskom mikroskopijom istražena je morfološka struktura ispitivanih sustava te utjecaj SEBS-g-MA blok kopolimera na smanjenje veličine čestica disperzne faze. Promjene nadmolekulne strukture polimernih mješavina praćene su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Dobiveni rezultati pokazuju da je SEBS-g-MA blok kopolimer efikasan kompatibilizator u PP/PS mješavinama. Ključne riječi: kompatibilizacija, polimerne mješavine, morfološka struktura

Introduction

Polymer blending is a well recognized method for the design of macromolecular materials with properties defined for specific applications. In the majority of cases, it is an economic alternative to the synthesis of new polymer materials, so there is a great deal of interest in the industrial development of blended polymer systems.

Since many of polymer blends are immiscible, compatibilization is required to modify interfacial characteristics and improve phase morphology of polymer blends. The addition of suitable compatibilizer can results in reduced coalescence, lowered interfacial tensions between polymer components and improved adhesion. The proper interfacial modification of polymer blends leads to stable and reproducible morphology, as well as desired final properties of polymer material.¹⁻³ As discussed by several authors, block and graft copolymers enhanced interfacial interaction in binary polymer blends.⁴⁻⁶ These copolymers usually contain segments that are chemically identical or similar to homopolymers used in binary polymer blend. Compatibilizer effectivness is dependent on different structural characteristics like chemical structure of blocks, number of blocks in copolymer, molecular weights of each homopolymer as well as molecular weight of individual blocks.⁷⁻⁹

In recent years, some authors reported about compatibilizing effectiveness of styrenic/rubber block copolymers in PP/PS blends, such as SBS, SEBS and SEP.^{10,11} The aim of present work is to examine the effect of styrene-ethylene/butylene-styrene block copolymer grafted with maleic anhydride (SEBS-g-MA) as compatibilizer in polypropylene/polystyrene blends (PP/PS).

Experimental

Materials

Materials used in this study were homopolymers polypropylene, PP, Moplen HP 500N, Basell, polystyrene, PS-E678, DIOKI, and their blends. The compatibilizing agent used was styrene-ethylene/butylene-styrene block copolymer grafted with maleic anhydride, SEBS-g-MA, Kraton FG-1901X, Kraton Polymers, Germany, with the content of polystyrene 28 % weight and maleic anhydride 2 % weight. Material characteristics are shown in Table 1.

POLYMER	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	MFI (g/10min)	ρ (g/cm ³)
PS	284 284	131 768	11	1,05
PP	-	-	12	0,90
SEBS-g-MA	57 000	46 000	-	0,91

Table 1.	Characteristi	cs of u	used i	materials

Specimen preparation

Neat polymers and their blends were prepared by twin-screw extruder Rondol 21 mm Twin Lab, with following temperatures in zone 150/170/200/200/200/210 °C and screw speed of 80 rpm. PP/PS blends were prepared in the whole range of compositions, with 7 % weight of compatibilizer SEBS-g-MA block copolymer. Specimens were prepared by injection moulding at 230 °C.

Measurements

Differential scanning calorimetry

Thermal properties of PP/PS blends were followed by differential scanning calorimeter, Metller Toledo, DSC 822e. Investigations were done through two heating/cooling cycles, in the temperature range from -100°C to 190°C, with heating rate of 10 °C/min, in inert atmosphere. Parameters of melting and crystallization were determined from the second heating/cooling cycle.

Mechanical properties

Mechanical measurements were performed on an Instron Testing Machine 1185, in uniaxial tension mode at 25 °C and at a crosshead speed of 50 mm/min. At least five test specimens of 170 mm x 10 mm x 4 mm were tested for each blend, according to standards ISO-527-1 and ISO-527-2. Impact strength was determined at Frank tester according to Izod, ISO-180.

Scanning electron microscopy

The morphology of blends was observed with a scanning electron microscope, SEM JOEL 5800. Samples were fractured in liquid nitrogen. The fractured surface was observed after gold coating, at magnification of 500x and 2000x. Some of samples were etched with xylene for 1 hour.

RESULTS AND DISSCUSION

Phase morphology

SEM micrograph of the fractured surface of binary blend PP/PS 90/10 shown in Figure 1a) demonstrates a two-phase morphology, with spherical polystyrene (PS) particles dispersed in polypropylene (PP) matrix, as a result of high interfacial tension between components. SEM micrograph also shows holes formed during stretching of PS dispersed phase from matrix, what indicates poor adhesion between polypropylene and polystyrene phases. Such morphology, observed polidispersity and poor adhesion cause low efficiency of stress transfer between phases, what is result of PP and PS incompatibility and leads to poor mechanical properties of binary blend. Figure 1c) shows SEM micrograph of binary PP/PS 80/20 blend, which is etched with xylene to obtain better insight into blend morphology. Holes formed after etching are related to size of PS particles dispersed in matrix. It can be seen that increasing amount of PS phase in binary PP/PS blend results in bigger and coarser blend morphology (Figures 1a, 1c). Figures 1b) and 1d) show SEM micrographs of PP/PS blends compatibilized with 7 % weight of compatibilizer, SEBS-g-MA block copolymer. It can be seen more uniform morphology, with better dispersion of PS particles through PP matrix in both blends, PP/PS 90/10 and PP/PS 80/20. The addition of compatibilizer reduces size of PS particles in both PP/PS blends, but higher reduction is observed in blend PP/PS/SEBS-g-MA 90/10/7 (Figures 1b, 1d). Better penetration of PS particles in the PP matrix indicates better adhesion between polystyrene and polypropylene components in compatibilized blends.

SEM micrograph for binary blend with higher content of polystyrene, PP/PS 20/80, (Figure 1e) shows co-continuous morphology, what is in accordance with some morphological models that predict occurence of continuous morphology in polymer blends on the basis of viscosity ratio of components.⁷ It is obvious that PS particles change their shape from spherical to more elongated. Addition of 7 % weight of compatibilizer, SEBS-g-MA block copolymer, provides a complete new morphology, with PP particles strongly embedded in matrix (Figure 1f).



Figure 1. Scanning electron micrographs of phase morphologies of PP/PS blends: a) PP/PS 90/10; b) PP/PS/SEBS-g-MA 90/10/7; c) PP/PS 80/20; d) PP/PS/SEBS-g-MA 80/20/7; e) PP/PS 20/80; f) PP/PS/SEBS-g-MA 20/80/7. Samples at figures 1c)-1f) were etched with xylene. Magnification 2000x.

Mechanical properties

Results of mechanical tests are reported on Figure 2. Polypropylene is a ductile polymer and incorporation of other polymer often results in decreasing of elongation at break.⁷ Increasing of polystyrene in uncompatibilized binary PP/PS blends results in increasing stress at break (Figure 2a). Elongation at break decreases with an increasing content of PS phase (Figure 2b). Poor tensile properties and low elongation of binary PP/PS blends are due to incompatibility

of PP and PS components. Addition of compatibilizer, SEBS-g-MA block copolymer, causes decreasing of stress at break for all investigated PP/PS blends (Figure 2a). Elongation at break is increased most evidently when compatibilizer is added in all compositions of polymer components (Figure 2b). This improvement of elongation with the addition of SEBS-g-MA block copolymer can be attributed to the reduction of the particle size and improved interfacial adhesion in blends. Although blend PP/PS/SEBS-g-MA 90/10/7 shows the highest value of elongation at break, the effect of compatibilizing agent according to elongation of uncompatibilized PP/PS blends, is the most pronounced in blend PP/PS/SEBS-g-MA 20/80/7. Impact strength is also improved in all investigated PP/PS blends with addition of SEBS-g-MA block copolymer (Figure 2c).









153



c)

Figure 2. Mechanical properties of homopolymers and PP/PS blends; a) stress at break, b) elongation at break, c) impact strength

The highest impact properties shows blend PP/PS/SEBS-g-MA 90/10/7. Presented results of mechanical testing are in accordance with morphology observations, better interfacial adhesion and finer morphology obtained in compatibilized PP/PS blends (Figure 1, Figure 2).

Thermal analysis

Figure 3a) shows crystallization exothermic DSC curves for uncompatibilized PP/PS blends. Increasing content of polystyrene in blends reduces the intensity and width of crystallization peaks due to higher content of the amorphous PS phase.

Table 2. Results of DSC analysis; Fusion enthalpy, Δ Hm, Crystallization enthalpy, Δ Hc, Melting temperature, T_m, Crystallization temperature, T_c and Degree of crystallinity, χ .

SAMPLE	ΔHm (J/g)	T _m (°C)	ΔHc (J/g)	T _c (°C)	χ (%)
PP/PS 90/10	59,98	165,28	62,38	111,66	37,35
PP/PS/ SEBS-g-MA 90/10/7	53,6	165,03	55,21	112,28	33,06
PP/PS 80/20	47,74	163,89	48,61	109,38	29,11
PP/PS/ SEBS-g-MA 80/20/7	45,41	164,21	46,68	110,84	27,95
PP/PS 20/80	9,4	161,61	9,8	109,42	5,87
PP/PS/ SEBS-g-MA 20/80/7	9,3	162,78	10,96	104,08	6,56

DSC curve of PP/PS 20/80 blend shows disruption of the supramolecular structure of semi crystalline polypropylene phase in polymer blend (Figure 3a). The enthalpy of crystallization decrease with higher content of PS phase, what indicates reduction of crystallinity in uncompatibilized PP/PS blends (Table 2.) Reduction of cristallinity is also confirmed through decreasing of degree of crystallinity, χ , with an increasing content of polystyrene (Table 2). Addition of compatibilizer further reduces cristallinity of polypropylene phase in blends PP/PS 90/10 and PP/PS 80/20, what is not observed for blend PP/PS 20/80 (Figure 3b, Table 2.).



Figure 3. DSC curves for: a) binary PP/PS blends b) uncompatibilized and compatibilized PP/PS blends

Conclusion

Results presented in this work show that SEBS-g-MA block copolymer acts as an efficient compatibilizer of PP/PS blends. Location of compatibilizer at the interface causes finer morphology, reduction of average particle size and better adhesion between components. As a result of SEBS-g-MA block copolymer interlayer activity, elongation at break and impact strength of ternary PP/PS/SEBS-g-MA blends are improved in comparation to binary PP/PS blends. The addition of compatibilizing agent decreases crystallinity of PP/PS blends.

References:

- 1. S. K. Chattopadhyay, R. K. Khandal, R. Uppaluri, A. K. Ghoshal, Journal of Applied Polymer Science, 117, 3, 2010, 1731-1740
- 2. R. Li, X. Zhang, L. Zhou, J. Dong, D. Wang, Journal of Applied Polymer Science, 111, 2, 2009, 826-832
- Y. Li, Y. Wang, W. Li, J. Sheng, Journal of Applied Polymer Science, 103, 1, 2007, 365-370
- 4. G. Radonjić, V. Musil, Angewandte Makromolekulare Chemie, 251,1, 1997, 141-156
- 5. S. J. S. Mustafa, M. R. N. Azlan, M. Y. A. Fuad, Z. A. M. Ishak, Journal of Applied Polymer Science, 82, 2, 2001, 428-434
- 6. W. Brostow, T. H. Grgurić, O. Olea-Mejia, V. Rek, J. Unni, e-polymers, 033, 2008.
- 7. G. Radonjić, Journal of Applied Polymer Science, 72, 2, 1999, 291-307
- 8. W. Brostow, T.H. Grgurić, V. Rek, D. Pietkiewiczs, e-polymers, 034, 2008.

- 9. J. Pionteck, P. Pötschke, N. Proske, H. Zhao, H. Malz, D. Beyerlein, U. Schulze, B. Voit, Macromolecular Symposia, 198, 1, 2003, 209-220
- 10. M. Slouf, G. Radonjić, D. Hlavata, A. Sikora, Journal of Applied Polymer Science, 101, 4, 2006, 2236-2249
- 11. G. Radonjić, V. Musil, I. Šmit, Journal of Applied Polymer Science, 69, 13, 1998, 2625-2639

MONITORING OF CURE OF EPOXY RESIN AND CARBON/EPOXY PREPREG BY RHEOMETRY AND DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS

PRAĆENJE OČVRŠĆIVANJA EPOKSIDNE SMOLE I PREPREGA REOLOŠKIM I DINAMIČKO-MEHANIČKIM MJERENJIMA

Marica Ivanković, Elvira Ferk

University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb, Croatia e-mail: mivank@fkit.hr

Abstract: The curing behavior of commercially formulated epoxy systems based on Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane (TGDDM) and the primary amine curing agent 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS), in the form of neat resin and carbon fiber prepreg, is characterized by parallel plate rheometry and dynamic mechanical analysis, DMA. The measurements were performed in isothermal conditions at several temperatures and in non-isothermal conditions at several constant heating rates. Based on the changes in the storage and loss moduli important transitions in the cure process such as gelation and vitrification were detected.

Key words: epoxy resin, prepreg, cure, rheometry, dynamic mechanical analysis

Sažetak: Istraživano je očvršćivanje komercijalnog epoksidnog sustava na temelju i tetraglicidil-4,4'-diaminodifenilmetana (TGDDM) i primarnog amina 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS), u obliku čiste smole i preprega (lamine ugljikovih vlakana impregnirane smolom), pomoću reoloških i dinamičko-mehaničkih (DMA) mjerenja. Karakterizacija je provedena u izotermnim uvjetima pri nekoliko temperatura i u neizotermnim uvjetima uz različite konstantne brzine zagrijavanja. Na temelju promjena modula gubitaka i modula pohranjivosti detektirani su važni prijelazi za proces očvršćivanja kao što je geliranje i prijelaz u staklasto stanje.

Ključne riječi: epoksidna smola, prepreg, očvršćivanje, reometrija, dinamičko-mehanička analiza

1. Introduction

Many advanced polymer composites are constructed from thin laminating sheets known as prepregs. Prepreg consists of reinforcing fibers preimpregnated with a polymer matrix resin. The excellent adhesion to carbon fibres and the low shrinkage on curing provide epoxy resins advantages over other resin systems for being used as the matrix materials for advanced composites. Epoxy based prepreg systems have been widely used in aerospace, construction and automotive industries.

As it is well known the cure of thermoset resins involves conversion of liquid monomers or prepolymers into threedimensional networks. The mechanism and kinetics of cure determine the network morphology, which, in turn dictates the physical and mechanical properties of the cured product. Chemical reactions that take place during cure are quite complex, and the cure kinetics are not always easily elucidated. Phenomenon such as autocatalysis at early stages and effects of diffusion control at later stages of cure reaction can further complicate the analysis.

The isothermal cure of thermosetting resins is usually characterized by gelation and vitrification. Gelation corresponds to the incipient formation of an infinite network of crosslinked polymer molecules. From the processing standpoint, it is critical because the polymer no longer flows after the gel point. Vitrification occurs when the glass transition temperature increases to the temperature of cure and marks the transformation from a liquid or a rubbery state to a glassy state.

The concept of a state diagram has been developed [1] in an attempt to understand cure phenomena. A time-temperature-transformation (TTT) cure diagram (Fig.1) is a plot of the times required to reach gelation and vitrification, respectively, during isothermal cure as a function of cure temperature,



Fig.1. Generalized time-temperature-transformation (TTT) cure diagram [1].

Viscosity control during processing of thermosets is particularly critical because the viscosity varies not only with temperature and flow conditions but also with time because of polymerization reactions. Therefore, in order to control the curing effectively and to optimize the processing schedules and the properties of the finished product it is important to understand the relationship between the curing kinetics and rheological behavior.

In our previous studies [2], the curing kinetics of epoxy systems was studied by means of differential scanning calorimetry, DSC.

In this work, the cure process of the epoxy system in the form of neat resin and carbon fiber prepreg was studied by means of parallel plate rheometry and dynamic mechanical analysis, DMA.

2. Experimental

2.1. Materials

The materials studied were commercial epoxy systems based on Tetraglycidyl-4,4'diaminodiphenylmethane (TGDDM) and the primary amine curing agent 4,4'diaminodiphenylsulfone (DDS). The samples were obtained from Hercules Inc., in the form of neat resin (Hercules 8552) and carbon fiber prepreg. The prepreg contained unidirectional carbon-fiber reinforcement impregnated with Hercules 8552 resin to a nominal resin content of 35% by weight. The resin is reported to be toughened by thermoplastic additives at about 30 % by volume. The materials were used as received.

2.3. Characterization

The rheological characterization of the system was carried out using a Rheometrics model RDS-II dynamic viscosity spectrometer. Disposable parallel plates with a diameter of 12.5 mm were used throughout. The oscillatory shear flow measurements were conducted under isothermal (160, 170,180 and 190°C) and dynamic conditions. Preliminary frequency and strain sweeps were carried out to determine the optimum experimental conditions. The test fixture was preheated to the isothermal cure temperature and the plate spacing was zeroed. The chamber was then opened, the plates separated, and the resin sample rapidly inserted. The plates were then brought back together to a gap of approximately 0.5 mm. The chamber surrounding the plates was closed and the experiment initiated when the chamber returned to the set temperature (-2 min). An angular frequency (m) of 1 rad/s and an initial strain of 10% were applied. As the cure proceeded, the strain was automatically adjusted to maintain the torque response within the range of the transducer. The viscoelastic properties of the sample during cure, including the complex dynamic viscosity (1^*) , shear storage modulus (G'), and shear loss modulus (G''), were monitored. Several dynamic curing experiments at different heating rates were done as well. Steady shear flow measurements were performed on samples at 160°C over a range of shear rates between 0.1 and 10 s⁻¹. In the investigated range of shear rates, the viscosity was found to be independent of the shear rate up to the gel point.

The DMA measurements were carried out on a DuPont dynamic mechanical analyzer using rectangular ($60 \times 10 \times 2 \pm 0.5 \text{ mm}^3$) samples of two-plies unidirectional laminates, at a constant oscillation frequency of 1 Hz. The displacement amplitude was 0.2 mm. The sample was heated to the isothermal cure temperature (160, 170,180 and 190°C) at a rate of 20°C/min and held there until the storage modulus attained a constant value. The dynamic storage

modulus and loss modulus were scanned over the temperature range of 30° C to 300° C as well, using heating rates of 3 and 5° C/min.

3. Results and Discussion

Fig.2 shows typical variations of the shear storage modulus and the shear loss modulus of neat resin with time at 160° C.



Fig. 2. Plot of shear storage modulus, G', and the shear loss modulus, G'' of neat resin vs. time at 160°C.

During the initial cure period the loss modulus is greater than storage modulus. The viscous character of the epoxy system dominates its elasticity. In the final cure stage, the storage modulus is much greater than loss modulus and the epoxy system becomes mostly an elastic solid. Under isothermal conditions, the storage modulus increases with the advancement of the cure process, and it finally reaches a plateau value. In contrast, the loss modulus increases due to the increment of the molecular weight through polymerization, reaches a maximum, and then decreases rapidly due to the solidification of the epoxy system when it approaches the gelled glass region.

The isothermal complex viscosity (\P^*) as a function of the reaction time at different cure temperatures is plotted in Fig. 3.



Fig.3. Complex viscosity of neat resin as a function of time for isothermal cure at four different temperature: (O- 160° C; -170° C; \diamond - 180° C; Δ - 190° C)

At the beginning of the cure, the viscosity slowly increases with time. Then, at a certain point a very rapid increase of the viscosity is observed. Gelation occurs during this stage. The following plateau in the complex viscosity with time is caused by the contribution from the dynamic modulus. In this region the material is no longer viscous.

Determination of gel point

The gel point, which is characterized by an infinitive value of the steady shear viscosity, is not easy to discern from the oscillatory shear flow measurements. Different criteria have been proposed in the literature such as the crossover point between the G and G curves [3], the peak of the loss modulus curve [4], or the point where the loss tangent (tan δ) becomes independent of the frequency [5]. In this work gelation was assumed to occur when the rate of viscosity increase reached a maximum (when the second derivative of the curve showed a peak). The complex viscosity and divergence of the steady shear viscosity were found to be closely related for this case. The values for the gel time, t_g, are listed in table 1. As the isothermal cure temperature increases, the gel time decreases.

Table 1. Time of characteristic transitions during isothermal cure of investigated systems

Temperature (°C)	t _g /min (rheometry, neat resin)	time/ min (G'=G'', rheometry, neat resin)	time /min (1 st peak in E'', DMA, prepreg)	time /min (2 nd peak in E'', DMA, prepreg)
160	22	20	31	59
170	13	11	22	45
180	8	6	16	34
190	5	4	11	26

The complex viscosity (\P^*) as a function of temperature at a constant heating rate is presented in Fig.4. It is seen that the viscosity initially decreases as the temperature increases and the reactions are still not activated, it reaches its minimum and then begins to increase because of the occurrence of the polymerization reactions.



Fig.4. The complex viscosity of neat resin as a function of temperature at constant heating rate of 5° C/min.

Fig. 5 shows the DMA results: the storage (E') and loss modulus (E") of the carbon fiber prepreg as a function of time, during isothermal cures at different temperatures. In Fig. 6 the storage modulus and loss modulus scanned over the temperature range of 30° C to 270° C, using heating rate of 5° C/min is presented.



Fig.5. DMA plot of the storage (E') and loss modulus (E'') of the carbon fiber prepreg as a function of time, during isothermal cures at different temperatures. ($-160^{\circ}C$; $-170^{\circ}C$; $-170^{\circ}C$; $-190^{\circ}C$).



Fig.6. DMA plot of the storage (E') and loss modulus (E'') of the carbon fiber prepreg as a function of temperature, during non-isothermal cure at heating rate of 5° C/min.

For isothermal cure, the storage modulus curve displays a sigmoidal shape while the loss modulus exhibits two peaks (Fig.5). The first peak is attributed to the liquid-to-rubber transformation (gelation) and the second peak to the rubber-to glass transformation (vitrification). The "leveling off" of the storage modulus, indicating the completion of any detectable reaction. Summary of characteristic peak times is given in table 1 as well.

For non-isothermal cure at a constant heating rate the storage modulus follows the same trend as the complex viscosity shown in Fig.4 indicating that the presence of the carbon fibers has a very small effect on the epoxy cure kinetics.

4. Conclusion

The cure of a commercial epoxy-amine system, in the form of neat resin and carbon fiber prepreg, was monitored using the technique of parallel plate rheometry and dynamic mechanical analysis. An attempt has been made to identify the onset of gelation and vitrification in investigated systems.

Acknowledgments

This study is a part of the research project: « Bioceramic, Polymer and Composite Nanostructured Materials», 125-1252970-3005, supported by the Ministry of Science, Education and Sports in the Republic of Croatia. The author is grateful for this support.

References

- [1] J.B.Enns, J.K.Gillham, Time Temperature Transformation (TTT) Cure Diagram Modeling the Cure Behavior of Thermosets, *Journal of Applied Polymer Science* 28 (8) (1983) 2567-2591.
- [2] M.Opalički, J.M.Kenny and L.Nicolais, Cure Kinetics of Neat and Carbon-Fiber-Reinforced TGDDM/DDS Epoxy Systems, *Journal of Applied Polymer Science* 61 (6) (1996) 1025-1037.
- [3] C.Y.M. Tung, P.J. Dynes, Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems, *Journal of Applied Polymer Science* 27 (2) (1982) 569-574.
- [4] C.Y.Yap, H.L.Williams, A Dynamic Mechanical Study of the Curing Reaction of an Unsaturated Polyester, *Polymer Engineering and Science* 22 (4) (1982) 254-259.
- [5] H.H. Winter, Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the G'-G'' crossover?, *Polymer Engineering and Science* 27 (22) (1987) 1698 1702.

INFLUENCE OF ARTILLERY WEAPON BARREL SUPERHEAT ON ABRASION WEAR RESISTANCE OF MATERIAL

doc. dr. sc. Mirko Jakopčić	Croatian Defence Academy "Petar Zrinski" Ilica 256 B, 10000 Zagreb, Croatia e-mail: <u>mjakopc@yahoo.com</u>
doc. dr. sc. Krešimir Grilec	Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Croatia e-mail: <u>kgrilec@fsb.hr</u>

Keywords: weapon barrel, fire rate, superheat, abrasion

ABSTRACT

This paper researches the influence of the artillery weapon barrel superheat on the change of abrasion wear resistance of material.

A great quantity of the powder gasses evolves by the weapon firing in the weapon barrel. The temperature of these gasses reaches up to 3800 K, and their maximum pressure is up to 6000 bar. The powder gasses have a compound chemical composition, so they make a very aggressive atmosphere in relation to the barrel material. At the same time, the powder gasses contain the solid particles too: the soot particles and the unburned powder grains. These particles are moving by great speed in the strong turbulent streaming of the powder gasses.

At the same time, the contact pressure on the rotating band and the barrel bore surfaces appears. It results with normal force effect on the contact surfaces, so a strong sliding friction force is generated on those surfaces. The sliding friction energy transforms to the heat energy too, so the barrel material heating is very intensive in such firing conditions. Therefore, the rate of fire is determined for every artillery weapon to keep the barrel heating on the allowed level.

The test samples production was based on the previous analysis of some weapon barrel materials. So, the abrasion test samples are made of heat treated steel 42CrMo4. This steel has the similar chemical, metallographic and mechanical properties as the analysed weapon barrel steel.

The test samples were tempered at 600 °C, 700 °C, 800 °C and 900 °C, over a period of one hour, and then air cooled. It's the similar way of heating and cooling as the superheating and cooling of the barrel by intensive firing.

The wear resistance is represented by the sample mass loss after 100, 500 and 1000 rotations of rubber wheel. The test results represent that unheated samples have got the best wear resistance in comparison with the heated samples.

The wear resistance increases as many as 5,6 % if material was previously heated at 600 °C. The heating of material at 700 °C causes 9,8 % and the heating at 800 °C causes 15,1 % more intensive material wear. The significant material wear increase is shown in the samples which were heated at the 900 °C. The samples heated in this way represent as many as 58 % bigger material loss than unheated samples.

The test results show that adhering to the determined fire rate is very important: the exceeded fire causes the weapon barrel superheat, as well as the significant decrease of the material wear resistance.

1. INTRODUCTION

The firing process is a strong and dynamic process which takes place in the weapon barrel. During this process the powder burns intensively and a great quantity of the hot powder gasses evolves. The high pressure of the powder gasses enables the projectile movement to the barrel mouth. The projectile movement time through the barrel lasts about 0,01 second and in this time the projectile reaches the maximum muzzle velocity (v₀) of up to 1800 m/s [1].

The big heat quantity is developed by the powder burning, and both the powder gasses and the barrel material are heated by this heat energy. The powder gasses may be heated up to 3800 K, and their maximum pressure is up to 6000 bar [1], [2]. The powder gasses have a compound chemical composition: they contain CO, CO_2 , H_2O , H_2 and N_2 , so they make a very aggressive atmosphere in relation to the barrel material [2].

At the same time, the powder gasses contain the solid particles too: the soot particles and the unburned powder grains. Because of the strong turbulent streaming of the pressed powder gasses, these particles are moving by the high speed in the barrel bore and hit the bore surface.

At the same time, the contact pressure between the both centring and rotating band of the projectile and the bore surface appears. The rotating band is cut into the grooved barrel profile. So, the high contact pressure as well as the strong sliding force appears on the contact surfaces between the projectile bands and the bore surface. The sliding friction energy transforms to the significant quantity of the heat energy too.

Total amount of heat developed by the powder burning and the projectile movement through the barrel bore heats the barrel material, from the bore surface layers to the barrel's outer surface. Because of high quantity of heat energy, the temperature of bore surface layers may reach up to several hundreds degrees Celsius and even up 1200°C [1], [2]. This superheat may cause the change of the barrel material microstructure, as well as of its mechanical properties.

The barrel heating is not uniform during the transverse section: the bore surface is heated the most, but the material layers in the direction of the barrel's outer surface are colder. In this way, the outer layers of material don't enable the thermal dilatation of the inside warmer layers. So, thermal stress increases in the direction of the barrel bore surface [3]. Finally, this stress may cause the appearance of surface micro cracks [4].

In accordance with all above mentioned, the firing process has a compound tribological effect on the weapon barrel: the mechanical, thermal and chemical processes affect the barrel. It is obvious that many wear mechanisms exist in the barrel in these conditions at the same time: the abrasion, the erosion, the adhesion, the fatigue and the tribocorrosion [5], so that the increase of the barrel heat level probably changes the wear resistance of material.

This paper presents the procedure and the results of the abrasion wear experiment. The barrel material of chosen artillery weapon was tested. A portion of test samples wasn't tempered previously, but the others were tempered at 600°C, 700°C°, 800°C and 900°C and air cooled. It is similar to the superheating and cooling of the barrel by intensive firing.

The influence of the weapon barrel superheat on the abrasion wear resistance of material will be shown by the analysis of the obtained experiment results.

2. TEST SAMPLES PREPARATION

The chemical composition analysis and the hardness measurement of material were done for barrel of some artillery weapons: the field gun, the antiaircraft gun and the mortar. It was established that the material of each barrel is one of quenched and tempered steels [5]. The abrasion test samples used for the research in this paper were made of soft annealed 42CrMo4 steel (Figure 1).



Figure 1. Test sample for abrasion wear

The chemical composition of test samples is shown in Table 1.

Table 1. Chemical	composition	of test sam	ples ((42CrMo4)
			(

Chemical composition (%)	С	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
	0,41	0,20	0,75	1,05	-	0,23

The samples' surfaces have previously been ground and they have got N6 quality because the bore surface has the same machining quality [6]. The hardness of 32 ± 2 HRC was measured on the weapon barrel bore [5]. To obtain this hardness, the samples were oil quenched at 860°C and tempered at 600°C for two hours [5], [7].

One of test samples was subsequently cross-sectioned and prepared for the metallographic recording. The cross-section surfaces were ground and polished previous to etching by NITAL. The metallographic recording of the quenched and tempered sample cross-section is shown in Figure 2.



Figure 2. Metallographic recording of quenched and tempered sample and tempered sample (42CrMo4)

The homogeneous structure of the tempered martensite is seen in above figure.

The test samples were heated before the abrasion wear by the solid particles. Therefore, four by four samples were tempered at 600°C, 700°C, 800°C and 900°C over a period of one hour and air cooled. These are the possible heating temperatures of the barrel bore surface which evolve by the intensive firing process, respectively when the allowed rate of fire is exceeded.

One sample of every tempered group was cold cross cut and prepared for the metallographic recording. The cross-sections of the samples were ground and polished and subsequently corroded by NITAL. The metallographic recordings of sample cross sections are shown in Figure 3.



Figure 3. Metallographic recordings of tempered and air cooled test samples a-sample tempered at 600°C, b-sample tempered at 700°C, c-sample tempered at 800°C, dsample tempered at 900°C

The hardness was measured on the samples' surfaces and the means of the measuring results are shown in Table 2.

Table 2. Surface hardness of tes	t samples
----------------------------------	-----------

Temperature of previously heating (°C)	600	700	800	900
Mean hardness (HV1)	495	476	397	412

In accordance with the metallographic recordings (Fig. 3) and the values of measured hardness (Table 2), as well in accordance with CCT diagram of 42CrMo4 steel (Fig. 4), the structure of tempered martensite is kept by the material heating at 600°C and 700°C and air cooling.

The samples tempered at 800°C and 900°C maintain the uniform small-grained structure. However, with obtained hardness of about 400 HV1, the bainite may appear in the micro structure of the test steel, as well as the ferrite-pearlite structure, along with the basic structure of martensite.



Figure 4. CCT diagram of 42CrMo4 steel [7]

Test samples were heat treated in the Laboratory for heat treating at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in Zagreb. Also, the samples were prepared for the metallographic recording and recorded in the Laboratory for Metallographic, and the tribological tests were performed in the Laboratory for Tribology at the same Faculty.

3. TESTING OF ABRASIVE WEAR AND TEST RESULTS

The abrasive wear of barrel material was tested. The testing was made by modified "dry sand/rubber wheel" method, in accordance with the ASTM G 65-94 standard. The modification means that the sample mass loss is measured at the force load F=130 N, after 100; 500 and 1000 rotations of the rubber wheel.

The macro picture of the final worn surface is shown in Figure 5.



Figure 5. Sample surface after abrasive wear

The wear track is well marked on the Figure 5.

Four wear cycles were done for every level of previous sample tempering. The mean values of the measured mass loss are represented in Table 3.

Previous sample	Mass loss (gr) after wheel rotation number						
heating (°C)	100		500		1000		
	0,0099; 0,0137;		0,0647; 0,618;		0,1149; 0,1102;		
Unheated sample	0,0131; 0,0117		0,0667; 0,0629		0,1088; 0,1127		
	mean value	0,0121	mean value	0,0640	mean value	0,1116	
	0,0180; 0,0171;		0,0715; 0,0653;		0,1307; 0,1094;		
600	0,0124; 0,0148		0,0702; 0,0662		0,1261; 0,1055		
	mean value	0,0156	mean value	0,0683	mean value	0,1179	
700	0,0154; 0,0112;		0,0773; 0,0702;		0,1322; 0,1283;		
	0,0129; 0,0177		0,0694; 0,0676		0,1159; 0,1136		
	mean value	0,0143	mean value	0,0711	mean value	0,1225	
	0,0182; 0,0204;		0,0652; 0,0676;		0,1353; 0,1316;		
800	0,0129; 0,0141		0,0712; 0,0728		0,1188; 0,1284		
	mean value	0,0164	mean value	0,0692	mean value	0,1285	
900	0,0224; 0,0220;		0,0925; 0,0939;		0,1637; 0,1572;		
	0,0195; 0,0197		0,0834; 0,0838		0,1662; 0,1520		
	mean value	0,0209	mean value	0,0884	mean value	0,1598	

Table 3. Mass loss (gr) in the abrasion wear

The distribution of the samples' mass loss is represented in Figure 6.



Figure 6. Distribution of samples' mass loss

The significant influence of the barrel superheat on the material wear increase is seen in Figure 6. Therefore, adhering to the determined firing rate is very important to prevent the barrel superheat and its consequent intensive wear.

4. CONCLUSIONS

This paper researches the influence of the weapon barrel superheat on the change of the material abrasion wear intensity. The test samples were made of 42CrMo4 steel and quenched and tempered, to obtain the similar metallographic and mechanical properties as the weapon barrel steel. Before the testing, the samples were heated at 600°C, 700°C, 800°C and 900°C over a period of one hour and then air cooled. One group of previously unheated samples was also tested there.

The uniform structure of the tempered martensite was presented on the metallographic recordings of the samples. The measured hardness on the samples' cross-section surfaces is higher in the test samples which were tempered at 600°C and 700°C (495 HV1 and 476 HV1). Also, the hardness is lower in the samples tempered at 800°C and 900°C (397 HV1 and 412 HV1). In accordance with CTT diagram of 42CrMo4 steel, the portion of the bainite, as well as the portion of the ferite-perlite may be contained in the microstructure with the basic martensite.

The test results represent that unheated samples have got the best wear resistance in comparison with the heated samples. In comparison with the material loss of unheated samples, the material loss increases from 5,6 % if the samples were previously heated at 600°C, up to as many as 58 % if the heating level was 900°C.

These results have shown that the determined fire rate is very important to adhere to: the fire rate must not be exceeded, because it causes the weapon barrel superheat and significant decrease of the material wear resistance.

REFERENCES

- [1] Jakopčić, M., 1999, "Temeljne značajke tribološkog procesa u cijevi topničkog oružja", Zbornik MATRIB '99, Trogir, p. 111-118.
- [2] Lawton, B. 2001, "Thermo-chemical erosion in gun barrels", Wear 251, p. 827-838.
- [3] Wu, B., Chen, G., Xia, W., 2008., "Heat transfer in a 155 mm compound gun barrel with full length integral midwall cooling channels", Applied Thermal Engineering 28, p. 881-888.
- [4] Underwood, J. H., Vigilante, G. N., Mulligan, C. P., 2007., Wear 263, p. 1616-1621.
- [5] Jakopčić, M., 2002, "Otpornost na trošenje cijevi topničkih oružja", disertacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
- [6] Pavelić, V., "Specifične tehnologije u proizvodnji oružja", MORH, Zagreb.
- [7] <u>www.F:\Ravne\steels\vcmo135.html</u>.

UPOTREBLJIVOST POMORSKIH KARATA NAKON MEHANIČKIH DJELOVANJA NA POVRŠINI TISKOVNE PODLOGE USABILITY OF NAUTICAL CHARTS AFTER MECHANICAL EFFECTS ON THE PRINTING SURFACE

Tonći Jeličić1, Igor Zjakić2, Josip Kasum1

1Hrvatski hidrografski institut, Zrinsko-Frankopanska 161, 21000 Split 2Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb

SAŽETAK

Razvoj tehnologije digitalnog tiska postavlja nove kvalitativne norme sukladne zahtjevima korisnika. Primjena novih tehnologija osim svojih prednosti, može dovesti i do neželjenih pojava koje mogu, u slučaju nepravodobnog otkrivanja, uzrokovati različite probleme i posljedice.

Službene pomorske karte moraju biti proizvedene tako da budu pouzdano sredstvo za navigaciju, a temeljnim zahtjevom se drži njihova točnost. Primjena digitalnog tiska u odnosu na konvencionalni ofsetni tisak u proizvodnji pomorskih karata ima brojne prednosti, ali može uzrokovati posljedice koje mogu dovesti čak i do ugroze ljudskih života na moru. Pritom se misli na otiranje boje s otiska i samim time na gubitak sigurnosnih pomorskih informacija, što posljedično može utjecati na sigurnost plovidbe.

Stoga se u ovom radu pružaju rezultati istraživanja triboloških svojstva površine papira za pomorske karte. Istraživanje se provodi u uvjetima kontakta s bojama konvencionalnih i digitalnih tehnika tiska korištenih u izradi pomorskih karata. Također će se prikazati usporedba njihovih uporabnih vrijednosti.

KLJUČNE RIJEČI:

Pomorske karte, tisak, otiranje, kvaliteta

ABSTRACT

Technological development of digital press sets new qualitative standards to conform with users' requirements. The use of new technologies, besides its advantages, may result in undesirable developments which, if late discovered, might cause various problems and consequences.

Official nautical chart must be produced so as to provide a reliable aid to navigation, and therefore accuracy is considered to be its basic requirement. The use of digital press in the production of nautical charts has many advantages as compared to the conventional offset press, but it can have consequences which may even endanger human life at sea. This implies colour rubbing from the print, and consequently the loss of maritime safety information, which may endanger the safety of navigation.

This paper deals with the results of investigation into tribological characteristics of the surface of paper used for nautical charts. Investigation is conducted under conditions of the contact with colours used in conventional and digital press techniques for the production of nautical charts. A comparison between their usable values is also presented.

KEYWORDS:
Nautical Charts, Printing, Rubbing, Quality

1. UVOD

U prošlom stoljeću razvio se konvencionalni (klasični) postupak izrade pomorske karte obilježen pronalaskom i prihvaćanjem ofsetnog tiska kao glavne tehnike reprodukcije i praćen vrlo zahtjevnom kartografskom pripremom. Danas je suvremeni ofsetni tisak, sa svojim tehničko-tehnološkim mogućnostima, glavni postupak umnožavanja u kartografskoj reprodukciji.

Ipak, razvoj tehnologije digitalnog tiska omogućio je primjenu ink-jet pisača i u području izrade i održavanja pomorskih karata. Nakon izuma litografije i kasnijeg razvoja ofsetnog tiska, digitalni tisak odnosno konkretno ploterski ink-jet ispis, označen je kao nova prekretnica u reprodukciji pomorskih karata.

Naime, tisak većih naklada koje duže vrijeme ostaju na skladištu (više mjeseci ili godina) pokazao se nepraktičnim radi potrebe i obaveze ažuriranja (održavanja pomorske karte točnom) prije prodaje. Suprotno tome, ploterska ink-jet tehnologija omogućava ispis potrebnog broja karata tek po narudžbi, to jest po zahtjevu (*Print On Demand - POD*). Osim toga, ploteri su ušli u primjenu i kod ažuriranja pomorskih karata, koja se ranije provodila isključivo ručno.

Osim svojih nesumnjivih praktičnih prednosti, primjena nove tehnologije može dovesti i do pojava koje mogu uzrokovati različite probleme. Neželjene pojave u slučaju nepravodobnog otkrivanja kod službenih pomorskih karata, mogu uzrokovati posljedice u pogledu sigurnosti plovidbe, u smislu materijalne štete, ali u krajnjem slučaju i ugrozu ljudskih života na moru.

2. POMORSKE KARTE I NAVIGACIJSKE PUBLIKACIJE

Službene pomorske karte i navigacijske publikacije su temeljni tiskani proizvodi hidrografskih organizacija. Pomorska karta je umanjeni grafički prikaz određenog plovidbenog područja, a sadrži sve potrebne elemente za orijentaciju i sigurnost plovidbe. Klasičnom pomorskom kartom se smatra karta otisnuta u tehnici ofseta na posebnom kartografskom papiru.

Upotreba računalne tehnologije u kartografiji dovela je do pojave i razvoja elektroničkih (rasterskih i vektorskih) pomorskih karata, te se danas karte dijele na papirnate i elektroničke.

Informacijski sadržaj papirnatih pomorskih karata tiskanih tehnikom ofsetnog tiska u većim nakladama, koje se duže skladište (npr. više mjeseci ili godina) u pogledu točnosti opada radi promjena u stvarnosti. Stoga se one ispravljaju i održavaju u ažurnom stanju ispravcima objavljenima u mjesečnom izdanju "Oglas za pomorce - OZP". Ispravci se mogu unositi ručno, ploterom ili u slučaju veće naklade za ispravljanje strojno, u ofsetnom tisku.

U cilju povećanja stupnja točnosti informacijskog sadržaja pomorskih karata, mogu se primjeniti nove tehnologije grafičke pripreme i tiska odosno ispisa. Pomorska karta izrađena na računalu može služiti za pripremu reprodukcijskih originala (*Comuputer To Film - CTF* i *Comuputer To Plate - CTP*) i tisak klasičnim načinom, ili jednostavno može biti digitalno tiskana odnosno isprintana na ink-jet ploteru.

Upotrebom plotera u izradi papirnatih pomorskih karata omogućuje se tzv. ispis po narudžbi odnosno ispis na zahtjev (*POD*). Dakle, nakon primljene narudžbe i integriranih promjena, karta se proizvodi samo u naručenom broju primjeraka. Kupac dobiva kartu ažuriranu sa datumom kupnje, što se drži važnim za sigurnost plovidbe.

Pojavom *POD* postupka izrade, papirnate pomorske karte dijele se na klasične (tiskane u tehnici ofseta) i *POD* karte.

3. TEHNOLOGIJA I MATERIJALI

3.1. Konvencionalna tehnologija

U klasičnoj metodi izrade pomorskih karata odnosno kartografske reprodukcije, koja je uključivala vrlo zahtjevnu kartografsku pripremu, za umnožavanje se koristila isključivo tehnika ofsetnog tiska. Ofsetni strojevi mogu biti različitih izvedbi i broja agregata, a zajednička karakteristika za tisak pomorskih karata im je veliki format.

Za strojeve velikog formata i mala dimenzionalna nestabilnost tiskovne podloge može prouzrokovati veće probleme s paserom. Nepravilnosti u ofsetnom tisku mogu izazvati i druge smetnje koje ponekad loše utječu na kvalitetu tiska. Ipak, suvremeni ofsetni tisak omogućava da se problemi u tisku svedu na minimum, te je pouzdana tehnika reprodukcije pomorskih karata.

Od tiskarskih boja za tisak pomorskih karata koriste se standardizirane boje: crna, žuta, plava, sepija i ljubičasta, određenih karakteristika. Boje moraju biti postojane na otiranje, svjetlo, netopive u vodi, određene viskoznosti i strukture, te neutralnog pigmenta.

Kartografski papir predviđen za tisak pomorskih karata spada u specijalne papire i mora ispunjavati određene upotrebne zahtjeve. Obično je blago toniran u šamoa tonu zbog manje refleksije svjetla na komandnom mostu u noćnim uvjetima plovidbe.

3.2. Suvremena tehnologija

Upotreba računala u pripremi karte omogućila je razvoj suvremene metode izrade karte i isključila neke klasične kartografske i grafičke postupke. Konkretno, umjesto reprofotografskih postupaka priprema karte izvodi se na računalu, a u reprodukcijske odjele više ne dolazi karta na montažnoj foliji (sastavljački original) nego kao digitalna datoteka koju se korištenjem fotoosvjetljivača (*CTF*) reproducira na film (reprodukcijski original).

To znači da se udio grafičke struke i ljudskog faktora u kartografskoj reprodukciji reducira samo na izradu tiskavne forme i tisak. Upotrebom *CTP* tehnologije, isključuje se i klasična izrada ofsetne ploče, te preostaje samo tisak.

Međutim, upotreba računala u kartografskoj pripremi karte, osim korištenja *CTF* i *CTP* tehnologije, omogućila je da karta jednostavno može biti ispisana na ploteru.

3.3. Digitalni tisak

Tehnologija za digitalni tisak odnosno ink-jet ispis je već od ranije na raspolaganju. Kolor ploteri širokih ispisnih formata proizvode se sa nekoliko različitih tehnologija (termal ink-jet, elektrostatski, solid-ink, piezoelektrični, itd.).

Ink-jet ploteri se najčešće koriste zbog niskih cijena, jednostavnosti upotrebe i mogućnosti ispisa na različitim podlogama i sa posebnim bojama, te prihvatljivoj kvaliteti ispisa. Takvi ploteri nude veliki raspon rezolucija i dobru kontrolu boje. Glavni nedostatak im je relativna sporost ispisa u odnosu na ostale tehnologije.

Pomorske karte proizvedene POD postupkom na takvom papiru mogu biti naknadno laminirane ili odmah ispisane na specijalni vodootporni papir. Međutim, valja znati da je mogućnost pisanja i brisanja na papirnatoj pomorskoj karti vrlo važna za korisnike. Zato se za ispis pomorskih karata koristi kartografski papir u roli, karakteristika sličnih kartografskom papiru za ofsetni tisak u arcima.

Boje za plotere su također na raspolaganju sa raznim karakteristikama, kao npr. otpornost na vodu, otpornost na UV zrake, mogu biti na bazi otapala i na bazi vode.

4. ISTRAŽIVANJE

Karte proizvedene *POD* postupkom kvalitetom ne smiju zaostajati za klasičnom pomorskom kartom proizvedenom u tehnici ofseta na kartografskom papiru. U tom smislu potrebno je istražiti njihove karakteristike, koje se odnose na trajnost, specifične uporabne zahtjeve i otpornost različite vanjske utjecaje. U ovom radu se istražuje upotrebljivost pomorskih karata nakon mehaničkih djelovanja na površini tiskovne podloge. Pritom se misli na otiranje boje s otiska i samim time na gubitak sigurnosnih pomorskih informacija, što posljedično može utjecati na sigurnost plovidbe.

Istraživanje je provedeno u uvjetima kontakta s otiscima odnosno bojama konvencionalnih i digitalnih tehnika tiska koje se koriste u izradi pomorskih karata, te će se prikazati usporedba njihovih uporabnih vrijednosti. Za istraživanje su se koristile 3 različite serije uzoraka karata. Svi su uzorci pripremljeni na istoj tiskovnoj podlozi, kartografskom papiru proizvođača Fabriano, gramature 150 g/m2.

Prve dvije serije uzoraka su digitalno tiskani uzorci odnosno ploterski ispis. U oba slučaja korišteni su Hewlett-Packard ploteri, sa termal ink-jet tehnologijom ispisa.

Prva serija uzoraka je dobivena na ploteru HP Designjet Z2100 Photo, sa HP Vivera pimentnim bojama. Ploter koristi sustav sa 8 glava odnosno boja: C-cyan, lC-light cyan, M-magenta, lM-light magenta, Y-yellow, mK-matte black, lK-light black i lG-light gray. Vivera boje naglašavaju kvalitetu slike i povećane su otpornosti na izbljeđivanje.

Druga serija uzoraka je dobivena na ploteru HP Designjet L25500, koji koristi Latex boje na bazi vode. Sustav je baziran na 6 ispisnih glava i koristi slijedeće boje: C-cyan, lC-light Cyan, M-magenta, lM-light Magenta, Y-yellow i K-black.

Latex je posljednja inovacija iz HP-a na području tehnologije odnosno boja za plotere. To su pigmentirane boje na bazi vode, koje koriste vodo-disperzivnu polimernu tehnologiju. Njihove prednosti su dobra adhezija na sve podloge, dobra kolor reprodukcija te trajnost i postojanost otiska. Iako imaju sva pozitivna svojstva boja na bazi otapala, ne sadrže isparljivu organsku smjesu (*volatile organic compounds - VOC*) te imaju bitno smanjeni utjecaj na okolinu. Pokazale su se zadovoljavajućim za unutarnju i vanjsku upotrebu, na različitim vrstama podloga.

Treća serija su uzorci karata tiskanih u ofsetnom tisku, na jednobojnom ofsetnom stroju Roland RU V, pri čemu su korištene ofsetne boje Sun Chemicals.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

Istraživanje u radu provelo se na tri vrste otisaka na uređaju za laboratorijsko istraživanje otiranja PiraWalac. Upotrebljene su tri sile pritiska na materijal (0,5; 1 i 2 lb), te pet različitih intervala otiranja (20, 40, 60, 80 i 100 taktova). Testiranje je provedeno tako da je na pomorsku kartu stavljen papir koji je pritisnut i različito tretiran. Ocjena kvalitete i jačine otiranja rađena je vizualno s 50 ispitanika kako bi se dobili rezultati koji su ispitani od "standardnog promatrača".

Međutim, kako je percepcija ljudskog oka različita, nakon provedenih istraživanja ustanovljeno je da neki promatrači jednostavno ne vide razlike u otiranju. Oni koji ne vide razlike u otiranju

nisu uzeti u obzir za ispitivanje. Otisci su nakon tretiranja različitim silama pritiska dani promatračima na ocjenu da odluče koji otisci su više ili manje otirani, odnosno na kojim otiscima je trag otiranja veći ili manji.

U slijedećim tablicama dan je pregled koliko ljudi nije vidjelo otiranje bez obzira o kojoj tehnici i kojoj sili otiranja se radilo:

	Ink-jet tehnologija		Ink-jet Latex		Ofsetna te	ehnologija
	sa Vivera		tehnologija sa		sa ofsetni	m bojama
0.5.16	pigmentnim bojama		bojama na bazi vode		na bazi otapala	
0,3 10	Vidljivo	Nije vidlijvo	Vidljivo	Nije vidlijvo	Vidljivo	Nije vidlijvo
	38	12	30	20	28	22

Tablica 1: Broj ljudi koji je odnosno nije vidio otiranje kod pritiska 0,5 lb

Tablica 2: Broj ljudi koji je/nije vidio otiranje kod pritiska 1 lb

	Ink-jet tehnologija		Ink-jet Latex		Ofsetna te	ehnologija
	sa Vivera		tehnologija sa		sa ofsetni i	m bojama
1.0.1b	pigmentnim bojama		bojama na bazi vode		na bazi otapala	
1,010	Vidljivo	Nije vidljivo	Vidljivo	Nije vidljivo	Vidljivo	V
	44	6	42	8	43	7

Tablica 3: Broj ljudi koji je/nije vidio otiranje kod pritiska 2 lb

	Ink-jet tehnologija		Ink-jet Latex		Ofsetna tehnologija	
	sa Vivera		tehnologija sa		sa ofsetnim bojama	
2.0.1h	pigmentnim		bojama na bazi vode		na bazi otapala	
2,016 Vidljiv	Vidljivo	Nije vidljivo	Vidljivo	Nije vidljivo	Vidljivo	Nije vidljivo
	47	3	45	5	46	4

Kako kod opterećenja od 0,5 i 1,0 lb relativno veliki broj ljudi nije vidio razlike kod otisaka tretiranih i netretiranih na otiranje, smatra se da su rezultati nevažeći. Kod opterećenja od 2,0 lb bilo je vrlo malo ljudi koji nisu vidjeli otiranje.

Svaka tehnologija se promatrala odvojeno na slijedeći način: Od 5 otisaka koji su tretirani različito, ispitanici su trebali poredati otiske po kvaliteti od najboljeg prema najlošijem. Ako bi npr. otisak koji je tretiran s 20 okretaja (najmanje otiranje) sortirali kao najbolji onda bi mu se dalo 3 boda. Ako bi taj otisak stavio na drugo mjesto onda bi mu se dalo 2 boda. Ako bi zamijenio mjesto za 2 mjesta onda 1 bod. Ako bi prvi i zadnji bili zamijenjeni, onda se to nije bodovalo jer se smatra da ispitanik ne vidi razlike.

Bodovanje je rađeno prema slijedećoj tablici:

Tablica 4: Bodovi dodijeljeni prema grupi u koju su uzorci smješteni

Uzorci	Ι	II	III	IV	V
Grupa	1	2	3	4	5
Ι	3 boda	2 boda	1 bod	0 bodova	
II	2 boda	3 boda	2 boda	1 bod	0 bodova
III	1 bod	2 boda	3 boda	2 boda	1 bod
IV	0 bodova	1 bod	2 boda	3 boda	2 boda
V		0 bodova	1 bod	2 boda	3 boda

Nakon obrade podataka, bodovi su zbrojeni i izračunate su prosječne vrijednosti. Rezultati su prikazani na **Slici 1.**



Iz rezultata istraživanja otiranja vizualnom subjektivnom ocjenom, vidljivo je da su rezultati različiti kod različitih tehnologija otiskivanja. Vizualna ocjena otiranja na pomorskim kartama rađena je tako da su ispitanici na poleđini papira s kojim se otiranje radilo ocjenjivali količinu boje koja se skinula s pomorske karte te ostala na pozadini tog papira. Ukoliko je količina boje manja, smatra se da je otisak kvalitetniji, odnosno da je otiranje manje.

Rezultati istraživanja pokazuju da je otiranje kod nekih tehnika veće bez obzira o kojoj se sili pritiska na materijal radi. Rezultatima vizualne procjene otiranja može se ustanoviti koje pomorske karte, odnosno, koja je tehnika reprodukcije bolja za korištenje na pomorskim kartama kako bi sigurnost plovidbe bila veća.

6. ZAKLJUČCI

Istraživanjima u ovome radu ustanovljeno je da se otiranje na pomorskim kartama događa bez obzira na tehniku tiska. Otiranje je različito kod svih tehnika tiska.

Može se zaključiti da je najmanje otiranje ustanovljeno kod otisaka dobivenih korištenjem inkjet Latex tehnologije. Kod navedenih otisaka vidljivo je da je i kod najdužih opterećenja kao i najveće sile pritiska otiranje bilo vrlo malo. Kod manjih sila pritiska kao i manjih intervala otiranja, može se reći da je otiranje na takvim otiscima gotovo zanemarivo. Kod ostale dvije tehnike reprodukcije primjećeno je da je ink-jet tehnologija sa Vivera bojama pokazala najlošije rezultate, odosno otiranje je na navedenim otiscima najveće. Kod ofsetne tehnologije otiranje je manje nego kod otisaka napravljenih s Vivera bojama, ali je lošije od otisaka napravljenih na ink-jet Latex-u.

Iz provedenih istraživanja može se zaključiti da je za upotrebu pomorskih karata u odnosu na otiranje boja najbolje koristiti karte koje su proizvedene ink-jet Latex tehnologijom. S tom tehnologijom otiskivanja vjerojatnost da će podaci na kartama uslijed mehaničkih djelovanja biti mehanički odstranjeni je najmanja.

Zato se zaključuje da se obzirom na svoje praktične prednosti, za reprodukciju pomorskih karata može se s velikim stupnjem pouzdanosti, preporučuje korištenje ink-jet Latex tehnologije.

6. LITERATURA

- 1. Basic documents of the International Hydrographic Organization, IHO, Monaco, 1996.
- 2. Berns R. S., Principles of Color technology, third ed., John Wiley & Sons, New York, 2000.
- 3. Bolanca S., Suvremeni ofsetni tisak, Skolska knjiga, 1991.
- 4. Braun K. M., Fairchild M. D. & Alesi P. J., Viewing Techniques for Cross- Media Image Comparisons, Color Research and Application, 1996, 6-17
- 5. Jeličić, T., *Ispis pomorskih karata po narudžbi*, 9. međunarodno savjetovanje tiskarstva, dizajna i grafičkih komunikacija "Blaž Baromić", Zbornik radova, Lovran, 2005.
- 6. Jeličić, T., Doprinos razvoju optimalizacije modela korištenja tiskarskih sustava hidrografskih organizacija, Magistarski rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2003.
- Judd D. B., Wyszecki G., *Color in Business, Science and Industry*, Second edition, John Wiley and Sons, 1963. (New York: Dover, 1954). New edition, translated by L. Seymour, Light and color in the outdoors, New York, Springer, 1995.
- 8. Kasum, J., Bićanić, Z., Karamarko, A., *Predvidivi razvoj tehnologije izrade pomorskih karata i publikacija*. Naše more : znanstveni časopis za more i pomorstvo. 52 (2005), 1-2; 50-56
- 9. Kasum, J., Gržetić, Z., Vladislavić, K., Primjena internet-a za automatsku reambulaciju, MELECON 2004: proceedings of the 12th Mediterranean Electrotechnical Conference
- 10. Kipphan H., *Handbook of Print Media*, Technologies and production Methods, first ed., Springer, Heidelberg, 2001.
- Pei-Li S., Morovic J., What Differences Do Observers See in Color Image Reproduction Experiments, Proceedings of First Conference on Color in Graphics, Image and Vision, IS&T, Poitiere, 2002. 181-186
- 12. Pomorska enciklopedija, Sv. 2, Ch Hy i Sv. 3, I Ko, Jugoslavenski leksikografski zavod, Zagreb, 1976.
- 13. Solomon S., Lennie P., The machinery of colour vision, Nature Reviews. Neuroscience. 8, 2007. 276-286.
- 14. Zjakić I., Upravljanje kvalitetom ofsetnog tiska, HSN, Zagreb, 2007.
- 15. Wyszecki G., Stiles W.S., *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae,* Wiley-Interscience Publication, 1982.
- 16. Yoder L., Relative absorption model of color vision, Color Research and Application. 30, 2005, 252-264.
- 17. Zakon o hidrografskoj djelatnosti, NN 68/98 i NN 110/98, 1998.

Web-stranice:

www.hhi.hr www.hp.com www.iho.shom.fr www.imo.org www.hp.com www.noaa.com www.oceangrafix.co

THE PYROLYSIS - GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY STUDY OF FLAME-RETARDED HIGH-IMPACT POLYSTYRENE

ISTRAŽIVANJE POLISTIRENA VISOKE ŽILAVOSTI OTPORNOG NA GORENJE S PIROLITIČKOM -PLINSKOM KROMATOGRAFIJOM / MASENOM SPEKTROMETRIJOM

Zvonimir Katančić, Nino Dimitrov*, Zlata Hrnjak-Murgić Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb, P.O.Box 177 HR-10000 Zagreb, Croatia, <u>zhrnjak@fkit.hr</u> *Croatian National Institute of Public Health, Object of Common Use and Medical Device Department Rockefellerova 7, HR-10000 Zagreb, Croatia

Abstract

High-impact polystyrene (HIPS) is widely used for electrical appliances, electronic instruments and building materials. Recently, the degradation of flame retarded plastics got into the focus of interest due to the increasing role of recycling of plastic waste. It is well known that polybrominated flame retardant that were mostly used may produce brominated dioxins during combustion. The oxidative degradation behaviour of brominated flame retardants is of interest since flame retarded plastics may be disposed in municipal waste incinerators or may be involved in accidental fires. It has been demonstrated that various analytical pyrolysis techniques are suitable for the analysis of organic products from flame retarded polymers. The pyrolysis - gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) finds excellent use in the analysis of thermal degradation products of polymers. In the case of flame retarded polymers, such a study is of great importance in understanding the mechanism of flame retardancy.

To study the mechanism of thermal degradation of flame retarded HIPS polymer the phosphate and anhydrophobic fumed silica (Aerosil) were added into the samples. The thermal decomposition temperatures of HIPS samples were measured from the thermogravimetric analysis (TGA) carried out under inert atmosphere from ambient to 550 °C at different heating rates. For the characterization of the studied samples the pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry was used and carried out at 550 °C. In Py-GC/MS analysis the pyrolysis temperature is essential factor because by rising the depolymerisation temperature of HIPS higher percentage of low molecular weight substances is obtained. The results indicate that thermal decomposition of HIPS samples are affected by the presence of flame retardant additives.

Key words: flammability of polymers, pyrolysis decomposition, polystyrene, flame retardants

Sažetak

Polistiren visoke udarne žilavosti (HIPS) ima široku upotrebu u električnim i elektroničkim uređajima te građevini. Zbog rastuće količine recikliranog plastičnog otpada u centar pažnje dolazi plastika koja sadrži usporivače gorenja. Poznato je da su se kao usporivači gorenja koristili polibromirani spojevi koji tijekom gorenja proizvode bromirane dioksine. Termo-oksidativna degradacija bromiranih spojeva je od posebnog interesa jer takva plastika može završiti u spalionicama komunalnog otpada ili može biti zahvaćena slučajnim požarom. Pokazalo se da su različite analitičko-pirolitičke tehnike vrlo pogodne za analizu organskih produkata nastalih toplinskom razgradnjom polimera koji sadrže usporivače gorenja. Jedna od takvih pogodnih metoda je i pirolitička - plinska kromatografija/masena spektrometrija (Py-GC/MS). Ova metoda naročito je pogodna za razumijevanje mehanizma djelovanja polimernih usporivača gorenja..

U ovom radu istraživanja je toplinska razgradnja uzoraka HIPS polimera pripremljenih s usporivačima gorenja, dodan je fosfatni usporivač gorenja uz nanopunilo siliku (Aerosil). Zatim, temperature toplinske razgradnje HIPS uzoraka određene su termogravimetrijskom analizom (TGA) u inertnoj atmosferi u temperaturnom intervalu od 25°C – 550°C pri različitim brzinama zagrijavanja. Ispitivani uzorci karakterizirani su pirolitičko -plinskom kromatografija/ masenim spektrometrom na temperaturi od 550°C. Kod Py-GC/MS analize temperatura pirolize je od iznimnog značaja budući se porastom temperature pirolize povećava udio depolimeriziranog HIPS-a u obliku niskomolekularnih tvari. Rezultati pokazuju da na toplinsku razgradnju uzoraka HIPS-a znatno utječu prisutni usporivači gorenja.

Ključne riječi: gorivost polimera, pirolitička razgradnja, polistiren, usporivači gorenja.

1. Introduction

In recent years, much attention has been paid to the possibility of recycling plastics by pyrolysis because of high amount of the Waste Electronic and Electrical Equipment (WEEE). Unfortunately, WEEE plastics often contain toxic brominated flame retardants, which make them particularly problematic to recycle [1]. Pyrolysis of plastic wastes is a proven process whereby polymers are converted into gas, oil, and char products that can then either be used as chemical feedstocks or as fuels. Knowledge of the thermal behaviour and the reactivity of polymers and their mixtures with flame retardants during pyrolysis, is very important for the effective design of flame retarded polymers, and the solid devolatilization is always a fundamental step. Thermal behaviour of plastics can be improved by knowing thermal degradation products obtained on pyrolysis. Looking at the large number of available flame retardant compounds on the market, it is important to understand differences in the performance of materials due to the chemical structure of the flame retardant [2]. In addition to halogen-containing organic types, flame retardants (FR) are based on inorganic minerals and nitrogen compounds among others, as well as products now available that are based on phosphorus [3]. A variety of phosphorous based chemicals with different physical and chemical properties can be used like: triaryl phospates, resorcinol bis(diphenylphosphate) (RDP), tris(chlorpropyl)phosphate (TCPP), phosphinic acid derivates, ammonium polyphosphate (APP), red phosphorus, diphenyl 2-ethiylhexyl-phosphate (DPO). The flame retardant effect of the P-products cannot be described by a single mechanism. Typically, a P-based FR is designed to develop its activity in combination with the starting decomposition of the specific polymer it is used for. Phosphorusbased flame retardants are generally believed to act in the condensed phase, though a few of them have been found to act in the gas phase as well [4]. The classes of phosphorus-based FRs quoted above are mainly used in polyamides, polyesters, polyolefins and styrenics. The main area of application for the compounded materials is injection-moulded electrical and electronic (E& E) parts [5].

The aim of this study was to examine the effect of phosphorous flame retardant and its combination with silica nanofiller on the thermal decomposition reactions of HIPS polymers, in order to observe changes in thermal stability and in the composition of pyrolysis.

2. Experimental

Materials

Studied samples were prepared with high-impact polystyrene (HIPS, Doki 472, Dioki), melt flow rate 3.5 g/10min, content of butadiene rubber 8.5 mass-%, and with addition of diphenyl 2-ethiylhexylphosphate (disflamoll DPO, Lanxess), phosphorus content of 8.6 mass-%, as flame retardant, and fumed silica (Aerosil R7200, Degussa) with 99.8 mass % SiO₂, structure modified with a methacrylsilane, was used as nanofiller.

Sample Preparation

The samples of HIPS with phosphate based flame retardant and anhydrophobic fumed silica were prepared by extrusion. The process was carried out on a Haake Rheorcord System 9000 twin-screw extruder (Haake, Karlsruhe, Germany), a co-rotating extruder with standard, non-intensive screw characteristics. Temperature profile in extruder was set to 190/200/210/220°C (from hopper to die) and screws rotation speed was set to 60 rpm.

The fractions of DPO flame retardant in HIPS were: 4 and 8 mass-% and Aerosil 4 mass-%, samples are denoted as PS, PS-8P and PS-4A-4P and were further characterized.

Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out on ca. 10 mg HIPS samples using a TA Instruments SDT-2960 thermogravimetric analyzer under a flowing N₂ atmosphere from 25°C to 550°C at the heating rate of 5°C, 10°C, 15°C and 20°C / min.

Pyrolysis - Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Py-GC/MS)

The pyrolysis of the studied samples was carried out in a Frontier Lab double-shot pyrolyzer PY-2010 iD. About 0.2 mg samples was pyrolyzed at 550 °C for 1 min in a quartz tube using helium as a carrier gas. Analysis of the volatile products was accomplished online with a GC/MS (Shimadzu GCMS-QP2010 plus) using Ultra ALLOY⁺-5 (5% diphenyldimethyl polysiloxane) metal capillary separation column (length 30m x 0.25mm i.d. x 0.25 mm film thickness). The pyrolysis interface and the GC injector were kept at 320 °C. GC Injection port was in constant pressure mode at 140kPa with split ratio 1/50. GC oven was programmed at 70°C with heating rate 20°C /min up to 320°C and then held for 3 min. The mass spectrometer operated at 1.06 kV in the EI mode. The mass range of 25-350 Da was scanned at scan speed 666. Peak identification was performed using a quadrupole mass-spectrometer.

3. Results and Discussion

3.1. Effect of flame retardants on the thermal stability

The TG analysis was used to examine the changes in the overall thermal decomposition of pure HIPS polymer and HIPS samples with phosphorous flame retardants. The thermal decomposition first evolved formation of phosphate species and phosphoric acid that can stabilize polymer macroradicals resulting in a cross-linked phosphate structure [6]. The maximum degradation temperatures (DTG_{max}) of all studied samples are summarized in Table 1. It is shown, as the heating rate is increased (5,10,15,20°C/min) that T_{max} is shifted to higher temperatures and the thermal stability of HIPS increases and particularly significant increase is observed for the sample in the presence of phosphorous flame retardant (DPO) and silica nanofiller (Aerosil). On the other hand the presence of phosphorous flame retardants alone does not modify the thermal stability as compared to pure HIPS polymer.

Samples	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min	Char
		DTG	_{max} °C		mass-%
PS	414.5	423.4	432.0	436.0	1.3
PS-8P	411.1	423.2	429.9	435.7	0.5
PS-4A-4P	422.9	434.8	437.9	446.2	6.7&3.2

Table 1 - Temperatures of the maximum rate of decomposition (DTG_{max}) of HIPS polymer and flame retarded HIPS samples

The mass loss (TG) and the rate of mass change (DTG) of pure and flame retarded HIPS samples are shown in Figures 1 a)-c). The mass losses stared at 300°C and 350 °C and are almost complete at approximately 450 °C. The weight losses show that degradation of HIPS polymer occurs almost totally in one-step process as can be concluded by the presence of only one peak in DTG. Although, in Figures 1b) and c) it can be observed thermal degradation starts for the samples PS-8P and PS-4A-4P at 378°C and 314°C, respectively and that indicate different mechanism of degradation due to presence of additives and their different chemical bonds and formation of low molecular structured products during the pyrolysis . The DTG curves of PS-4A-4P sample show shift from 5 to 11 °C higher temperature with increase of heating rate. Similar effect was observed in case of char formation (Table 1), increase of char formation was found with lower heating rate (5°C/min) of 6.7 mass-% and for the higher heating rate is 3.2 mass-%. Note the DTG peak of PS -8P sample have lower content of formed char due to presence of phosphorous flame retardant also indicating different decomposition process.



Figure 1 -TG curves and corresponding DTG curves of: a) pure PS, b) PS-8P and c) PS-4A-4P recorded at different heating rate.

3.2. Pyrolysis - Gas Chromatography/Mass Spectrometry Analysis

In order to explain the stabilizing effect of phosphorous flame retardants on HIPS polymer we have to consider the structure and composition of flame retarded HIPS samples and the interaction of various products; macro- and micro-radicals produced from the studied samples, which may give rise to different cross-products and thus play an important role in stabilization. HIPS thermally degrade mainly to monomer with some dimer and trimer that is initiated by a random scission of the polymer main chains at elevated temperatures to give primary and secondary macroradicals. Both macroradicals depolymerize to the monomer.



The effect of phosphorous flame retardant (DPO) on the product distribution of HIPS was studied by Py-GC/MS. The volatile products were separated by GC and different ions produced were detected by MS that are presented at mass spectra in Figure 2. The intensity of peaks in pure HIPS can be compared with flame retarded HIPS samples, which were pyrolyzed at 550 °C. In the case of flame retarded samples some new peaks appear with different intensities. The variations of intensities with additives (DPO, Aerosil) for some major pyrolysis products of HIPS i.e., benzene, toluene, styrene, a-methyl styrene, diphenyl propane, styrene-dimer and -trimer, compositions are given in Table 2. Higher intensities of the main degradation products like styrene- dimmer and trimer from PS-4A-4P sample are observed and indicate reduction of their decomposition into simpler products. This show that yields of styrene related to polymer mass was affected by the additives examined. The yields of

styrene dimer and trimer decomposition result in formation of benzene, toluene, ethylbenzene, alpha-methylstyrene and other minor decomposition products. It can be concluded that allyl cleavage of vinyl terminated polymer chains can be prevented by formation of the more stable macroradicals. Further on, it has been reported [7] that small amounts of C1–C4 hydrocarbons are also produced during the pyrolysis of HIPS that increased thermal stability by reduced monomer, dimer, trimer by enhancing hydrogenates like 1,3-Butadiene that were detected in the present work. Styrene produces are formed in a free radical process which proceeds by elimination from the secondary macroradical of HIPS. Styrene oligomers are thought to form by a backbiting radical mechanism of the secondary macroradical [8]. Alternative or additional reaction path promoted by some additives may alter the pyrolysis product distribution.

Peak no	Compounds name	T= 550 °C	Retention time	PS	PS-8P	PS 4A-4P
		MS ion	t _R (min)		Intensity	
	1,3-Butadiene	54 <u>.</u> 39.28	1.03	-	10	9
1	Benzene	78.28	1.21	1	1	1
2	Toluene	92.91. 65	1.63	3	8	12
3	Ethylbenzene	106.91.28	1.91	1	1	2
4	Stiren monomer	104.103. 78	2.16	72	99	99
5	2-Phenylpropene	118.117.28	2.63	1	2	6
6	α -methylstyrene	118.117. 103	2.70	-	-	4
7	Indane	116.115	7.28	1	1	1
8	1-Buthyl benzene	28.91	7.48	1	1	1
9	Stiren dimer	208.104.91	7.90	21	26	36
10	Benzene,(1-methyl-3- butenyl)	105. 91.77	7.94	-	2	-
11	Aromatic polyphosphate	106.91. 77	7.96	-	-	2
12	H-Indene, 1-methyl	130.115 .91	8.90	-	2	2
13	Isomer of phosphoric acid, tri(2-isopropylphenyl)ester	28.91.118	9.11	-	1	1
14	1-Butenyl benzene	28.91	9.53	2	1	1
15	Stiren trimer	312. 117 . 91	11.68	63	54	63
16	Cresyl diphenylphosphate	340. 77.65	11.77	-	10	5

Table 2 - Relative area of Py-GC/MS peaks of the pyrolysis products from HIPS and samples with DPO(PS-8P) and with DPO plus Aerosil (PS-4A-8P)

In addition, indenes appear in small amounts among the pyrolysis products. The indenes are a flammable polycyclic hydrocarbon composed of a benzene ring fused with a cyclopentene ring. The alteration of decomposition mechanism of polystyrene macroradicals can be explained by the interaction of radical sites with ionic species of flame retardants resulting in indene formation. During this process hydrogen elimination was initiated by phosphoric acid where it is obviously facilitate hydrogen shift leading to cyclization and aromatization of the aliphatic chain segments forming indene compounds. The facilitated formation of a macromolecule containing a phenylindane segment as a chain end group (in present work, 2-Phenylpropene) could be the source of the increased formation of indene derivatives. The formation of methylphenylindene is observed in the presence of phosphorous flame retardants, Table 2.



Figure 2 -Pyrolysis total ion chromatograms of the studied samples: PS-8P(red), PS-4A-4P (blue) in comparison with pure PS (black) and corresponding mass spectra: a) pure PS, (b) PS-8P and c) PS-4A-4P sample, respecively, pyrolyzed at 550 °C.

Conclusions

The T_{max} for HIPS and flame retarded HIPS samples increases with higher heating rates which is due to less exposure to heat as degradation time is reduced in the case of higher heating rates. The T_{max} of he studied samples has been calculated from the DTGA curves and from results it can be conceded that sample PS-4A-4P show increased thermal stability due to presence of additives, phosphorous flame retardant in combination with silica nanofiller.

The results of Py-GC/MS analysis show that HIPS samples giving mainly styrene monomer, benzene, toluene, some dimers and trimers as volatile products and some phosphorous co-products but also show that in flame retarded samples some new peaks appear with different intensities and that yields of styrene related to polymer mass was affected by the additives examined.

References

- [1] T. Bhaskar, W.J. Hall, N.M.M. Mitan, A. Muto, P.T. Williams, Y. Sakata, *Polym. Degrad. Stabil.* 92 (2007) 211–221.
- [2] E. Schmitt, Plastics Additives & Compounding, May/June (2007) 26-30.
- [3] A. R. Horrocks and D. Price (Eds.): *Fire Retardant Materials*, Cambridge, Woodhead Publishing, 2001.
- [4] K. S. Annakutty, K. Kishore, Makromol. Chem. 192 (1991) 11-20.
- [5] E. Jakab, Md. A. Uddin, T. Bhaskar, Y. Sakata, J. Anal. Appl. Pyrolysis 68-69 (2003) 83-99.
- [6] Z.Czégény, M. Blazso, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 81 (2008) 218-224.
- [7] A. Karaduman, E.H. Simsek, B. Cicek, A.Y. Bilgesu, J. Anal. Appl. Pyrol. 60 (2001)179–186.
- [8] T.M. Kruse, O.S. Woo, H.-W. Wong, S.S. Khan, L.J. Broadbelt, *Macromolecules*, **35** (2002) 7830-42.

Acknowledgements

This work was financially supported by Croatian Ministry of Science, Education and Sport through the Research Project.

Surface Engineering and Industrial Applications for PVD Magnetron Sputtering

David M. Kennedy Mechanical Engineering Dublin Institute of Technology Ireland

Abstract

Surface engineering involves the modification, treatment and/or coating of surfaces to enhance their performance. Surface shape design can result in redistribution of stresses and reduced fatigue and more recently, applications include the manufacture of stand alone near net shaped components. Through the deposition of coatings using plasmas, properties such as hardness, friction, wear and decorative appearance can be improved. Physical Vapour Deposition (PVD) generates a plasma of energetic ions that bombard a substrate. PVD can deposit an array of compositions, some being metastable compounds impossible to get by CVD. Atoms arrive with greater kinetic energy. Deposition temperatures are lower than with CVD. Finer grains reduce the chances of cracking and leave a smoother finish. PVD is also an environmentally cleaner and faster process. This work describes research on the deposition of coatings using the magnetron sputtering technique. Magnetron sputtering is a line of sight deposition technique; therefore almost all components have to be rotated in front of the electrodes in order to obtain a homogeneous coating. A range of metal, metal nitride and carbide coatings can be deposited with thickness in the nanometre to micron range, on metal and polymeric components. Coatings can be selected or tailored for specific applications including hardness, low friction, high wear, corrosion and tribological characteristics.

Keywords: PVD, Magnetron Sputtering, Ion Beam, Coatings

1.1 Introduction

PVD sources include thermal evaporation, electron beam, cathodic arc and magnetron sputtering. In these processes, material is physically removed from a source by evaporation or sputtering, where the vaporized material moves through a vacuum or partial vacuum by acquired kinetic energy. The vapour then condenses as a film on surfaces. PVD is the predominant means of coating HSS tools because of the low temperatures (150 to 500° C) employed, and the heat cycle does not change the performance of uncoated carbides. The process produces finer grain size coatings than CVD and duplicates the surface finishes of the substrates. For PVD, two evaporation modes exist, depending on whether the vapour emanates from a liquid or solid source. Melting will be required if the element does not achieve a vapour pressure greater than 10^{-3} torr at its melting point. Most metals fall into this category and therefore film deposition takes place when the source is heated into a liquid phase. Elements such as Cr, Ti, Mo, Fe, and Si reach high vapour pressures below their melting point. Coatings do not build up on the edges in this process and sharp corners are permitted as opposed to the CVD process. PVD's lower temperatures allow temperature-sensitive materials to be used as a substrate. CVD's high temperatures soften steels, so suppliers heat-treat them afterward to restore their hardness. This extra step can distort tool geometry. High temperature may generate a fatigue mechanism that limits CVD-coatings' success in milling and other interrupted cutting. Small surface cracks within the coating propagate into the tool by repeated mechanical loadings. In PVD, there are no such thermal cracks initially, which delays fatigue cracking. PVD coating is directional because the process depends on an electric field to extract ions from a plasma. Another limitation to PVD is that it cannot lay some insulating oxide coatings, such as aluminium oxide (Al₂O₃), an important CVD coating. This has been partly overcome by developing a hybrid coating process, (PACVD), which uses a plasma to lower CVD temperatures. Plasma treatments for the deposition of coatings can be sub-divided into two groups, namely plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) and physical vapour deposition (PVD). With PECVD, the coating is deposited from gaseous precursors, while in the case of PVD the coating is deposited from a solid target material. Figure 1. shows a schematic of a Balzers PVD system.



Figure 1. Schematic of a Balzers PVD system

2.1 Magnetron sputtering

Sputtering is the process by which the surface of a solid material is ejected by a momentum exchange process, due to high energy bombardment of its surface [1]. The magnetically assisted glow-discharge sputtering process is magnetron sputtering. This process provides relatively high deposition rates, large deposition areas and low substrate heating. A plasma is formed using a cathode of the material to be sputtered as illustrated in Figure 2. A wide range of nitrides, metal carbides, and oxides can be deposited by reactive magnetron sputtering. Mixed metal ceramic composite coatings (e.g. TiAIN) can also be formed through the use of a combination of different targets in the same deposition process.



Figure 2. Schematic of the sputtering PVD process

In the sputtering process, coating material is dislodged and ejected from a solid surface due to the momentum exchange associated with surface bombardment by energetic particles and these high energy particles are usually positive ions (and energetic neutrals) of a heavy inert or reactive gas or species of coating material. The material is ejected in atomic form from the source of the coating material, or target. The substrate is positioned in front of the target so as to intercept the flux of sputtered atoms. The sputtering momentum exchange occurs within a region extending only about 1nm below the surface. During the process, electrons, which are involved in collisions in the plasma, are ejected outward from the target due to the negative charge. To minimise electron losses and to increase the ionising effect of electrons, magnets are placed behind the target. A closed field unbalanced magnetron system (CFUBMS) is typical of this. The unbalanced magnetron refers to differences in the relative strengths of the magnets mounted behind the target. In this arrangement the outer magnets are made stronger than the central magnet. While this arrangement still causes magnetic confinement of electrons close to the target, the reduction in the strength of the central magnet allows some of the secondary electrons to escape. These electrons are trapped between the target and biased substrate. These can collide with atoms in the plasma, increasing the overall level of ionisation. The closed field system, first described by D.G. Teer, is made of a series of unbalanced magnetrons, which operate simultaneously to create a localised magnetic trap around a central substrate holder. Fewer electrons are therefore lost to the wall of the chamber [2].

2.2 Magnetrons

The plasma is initiated between the cathode and the anode at pressure in the mtorr range by the application of a high voltage, which is either d.c. or r.f. The most widely used is the planar magnetron, because of its simplicity of target construction. The planar

magnetron is the classis d.c or r.f. diode sputtering arrangement consisting of a planar

(cathode) and its surrounding field with the essential addition of permanent magnets directly behind the cathode. Magnet arrangements can be varied, all have in common a closed path or region where the magnetic field lines are parallel to the cathode surface. For instance, the paths may be single or multiple circles or ovals, etc. Permanent magnets, electromagnets, or a combination of both can be used. A magnetic field parallel to the cathode surface can restrain the primary electron motion and thereby increase the ionisation efficiency. The disadvantage of the planar magnetron is that the target erodes only in the transverse magnetic field region, which leads to a V-shaped track erosion profile. This reduces the life of the target. To overcome this, various means have been tried, such as targets of higher thickness, oscillating magnetic field, mechanical movement of magnets.

The main disadvantages associated with magnetron sputtering and their rectifications are:

- 1. The strong decrease of the substrate ion current with increasing distance of substrates from the magnetron target. This can be rectified by additional gas ionisation e.g. by use of a hot cathode electron beam or a hollow cathode arc electron source or by the magnetic confinement of the plasma, using an unbalanced magnetron.
- 2. It has relatively poor throwing power as it is fundamentally a line-of-sight type deposition process. This can be rectified on a microscopic scale by increasing the substrate temperature, applying a bias to the substrate or increasing the system pressure and on a macroscopic scale by utilization of more than one target, rotating the substrate, increasing the system pressure or confining the plasma between the substrate and target by using unbalanced magnetrons.

A wide range of metal carbides, nitrides and oxides can be deposited by reactive magnetron sputtering. E.g. TiN, CrN, TiC, DLC, TiAlN, MoS_2 . The imbalance in the magnetic field strength can be achieved by either making the outer ring or inner ring of magnets stronger. Normally the outer ring is made the stronger of the two so that the magnetic field lines emanating from the edges of the magnetron are directed towards the substrate. The increased plasma ionisation caused by the unbalanced magnetrons increase the sputter yield at a specific area between the two rings of magnets called the racetrack".

3.1 Glow discharge and Plasmas

A schematic of a Glow discharge system is shown in Figure 3.[4]. The target, a plate of the materials to be deposited is connected to the negative terminal of a d.c. or r.f. power supply (cathode). Several kilovolts are applied to it. Initial vacuum of 10^{-7} to 10^{-5} torr is generated and then backfilled with a working gas, such as Argon, to a pressure $(5x10^{-3} to 10^{-1} torr)$ adequate to sustain a plasma discharge. Argon serves as the medium in which a discharge is initiated and sustained. After a visible glow discharge is maintained between the electrodes, a current flows and a film condenses on the substrate(anode). Positive ions in the discharge strike the cathode plate and eject target atoms which pass through the discharge region to deposit on the substrate. In the electric field the negatively charged ions are accelerated towards the substrate to bombard the growing film. In magnetron sputtering, the efficiency of the available electrons is increased by a magnetic field, which allows sputtering at a lower pressure or provides greater current for a given applied voltage and pressure.



Figure 3. Schematic of a DC glow discharge sputtering system.

Material	Minimum ^a	State of	Recommended	e-beam ^b
	Evap. Temp	Evaporation	Crucible	Deposition Power
			Material	Rate (Å/s) (kW)
Aluminum	1010	Melts	BN	20 5
Aluminum				
Oxide	1325	Semimelts		10 0.5
Boron	1800	Melts	Graphite, WC	10 1.5
Boron				
Carbide		Semimelts		35 1.0
Carbon	2140	Sublimes		30 1.0
Chromium	1157	Sublimes	W	15 0.3
Cobalt	1200	Melts	A1 ² 0 ³ Be0	20 2.0
Iron	1180	Melts	A1 ² 0 ³ BeO	50 2.5
Molybdenum	2117	Melts		40 4.0
Nickle	1262	Melts	A1203	25 2.0
Platinum	1747	Melts	Graphite	20 4.0
Silicon	1337	Melts	BeO	15 0.15
Tantalum	2590	Semimelts		100 5.0
Tin	997	Melts	A1 ² 0 ³ , graphite	10 2.0
Titanium	1453	Melts		20 1.5
Titanium				
Dioxide	1300	Melts	W	10 1.0
Tungsten	2757	Melts		20 5.5
Zirconium	1987	Melts	W	20 5.0

Evaporation Characteristics of Materials are shown in Table 1 as summarised from the literature [3].

Table 1. Evaporation Characteristics of Materials

^aTemperature (°C) at which vapour pressure is 10⁻²torr. ^bFor 10 kV, copper hearth, source-substrate distance of 40cm.

3.2 Film Densification and Microstructure

Film densification can be obtained in many ways. The electrons and negative ions in the

plasma accelerate towards the substrate causing ion and electron bombardment of the film. Biasing of the substrate at a small negative potential (-20 to 200V) can enhance further bombardment. The amount of ion bombardment depends on the plasma density and the bias on the substrate. The more negative the substrate bias, the greater the bombardment. In the use of unbalanced magnetrons, the biasing of the substrate above – 50V has no great advantage since the ion current saturates at this voltage. The properties of the coating are highly dependent on the film microstructure, which in magnetron sputtering is interdependent on the substrate bias, the target power, the total pressure and the substrate temperature. TiN films deposited by magnetron sputtering at low substrate bias are matt black and possess a porous microstructure, low microhardness and contain a high content of carbon impurities. Films deposited at higher substrate bias and hence increased levels of ion bombardment produce TiN coatings of a dense compact goldencolour, which possesses low levels of carbon impurities. The effect of substrate temperature increases the densification of the TiN coating while at low temperatures, coatings are more porous.

3.3 Ion Bombardment

The action of ion bombardment on the substrate prior to deposition has the effect of removing physically and chemically adsorbed layers which may hinder adhesion. This sputter etching can also produce a rough surface on the substrate which aids mechanical bonding of the coating to the sample. Ion bombardment during deposition can produce graded interfaces which provides true metallurgical bonding and reduces the effects of interfacial stress due to differences in the mechanical and thermal properties of the coating and substrate.

3.4 Internal Stress

Levels of internal stress in coatings varies with position. Close to the coating-substrate interface, the fine grained crystallites can support high elastic stresses which indicates that yield strength is high and drops off as the coating gets thicker due to the larger grain size and reduced internal stresses. Porosity increases as the coating gets thicker and stress relaxation occurs at the open columnar boundaries. The physical properties of the PVD coatings is directly dependent on the increased strength of grain boundaries, as defined by the increase in deposition temperature and application of a substrate bias to promote ion bombardment of the growing film and the correct choice of the substrate material i.e. the coefficient of thermal expansion of the substrate should be greater than that of the film. Observations by other authors include the following:

- 1. Stress in the coating sputtered at the lowest pressures is compressive and becomes tensile at higher pressures due to thermalization of sputtering atoms and reflected energetic neutrals in collisions.
- 2. Compressive stress in the film and its density increase with increasing ion bombardment.

PVD coatings are significantly harder when tested parallel to their growth direction compared with values derived from orthogonal directions.

4.1 Applications of magnetron sputtering:

Applications include the following:

vii.

- i. sensitive medical devices
- iii. Magnetics
- ii. **Electronics industry**
- iv. **Optical applications**

viii.

- coated tools for dry machining v.
- vi.
- injection and extrusion moulding
- abrasion resistant coatings on the liners of cylinders used in automobile engines ix.

textile components

decorative finish.

4.2 Magnetron Sputtered coatings:

TiN is generally a multilayer coating that has titanium carbonitride (TiCN), titanium carbide (TiC), or both in the under layers. The coating has TiN's lubricity at the surface and TiC and TiCN's greater wear resistance below. TiN resists wear, offers good lubricity and resists chemical attack and cratering. They provide low coefficient of friction, good thermal barrier and a solid lubricant. Titanium carbide is superior to titanium nitride in resisting nose and flank wear but if TiN is applied over TiC, the tool obtained provides high resistance to nose and flank wear and to cratering. TiN is good for adhesive wear because it has low coefficient of friction and good lubricity. TiCN is harder than TiN and addresses abrasive wear. Chromium Nitride (CrN) on the other hand is a tougher coating than TiN and it is particularly durable for drilling applications. Both PVD deposited TiN and TiC coatings improve the material characteristics of HSS-substrate drills. With HSS drills in the 65 Rc range, the TiN coating results in a three-fold increase in drill hardness. Another feature of refractory Ti Coatings is that they withstand the heat created in the cutting process as heat build-up in the base material of the drill is a major cause of tool failure, chips do not react with TiN-coated drills as easily as with uncoated types; thus, chips from the work piece are less likely to weld to the drill cutting edges during the operation.

TiC coating involves the evaporation of titanium tetrachloride from a retort containing hydrogen and methane. The gas mixture produced flows through a thermostatically controlled cooler, where the mixture is perfected. The mixture is then directed over layers of components in another retort. It is then deposited on the surface of the inserts from the gas mixture to produce a hard consistently uniform layer that is 0.005 to 0.010-mm thick. They give lower friction and higher hardness compared to TiN, giving increased flankwear resistance, reduced power requirements, and higher machining speeds.

TiCN: PVD TiCN is deposited on both carbide and HSS tools and is used on abrasive materials like cast iron and certain aluminum alloys; difficult-to-machine metals like nickel-bearing super alloys; and interrupted cutting like high-speed milling and gear cutting. TiCN is multilayer, but the under layer is TiN. These coatings adhere to most press working materials, including steel, aluminum, and copper alloys. TiCN is harder and tougher than TiN. Multilayer TiCN, reduces cracking further and interacts less with coolants in high speed milling. The coating resists shock as well as abrasion. Because TiCN is harder and tougher, it generally runs at higher speeds and feeds than TiN. As it contains carbon, its heat resistance is lower than TiN's. It provides good machining results in nickel-based alloys, such as Inconel and Monel. TiCN performs well when cutting abrasive cast iron, an application on which TiN offers marginal results. TiCN is also harder than TiN and that makes it attractive for piercing and stamping abrasive, high-temperature alloys like Inconel and stainless steel. It often outperforms TiN in high-speed presses however TiCN has limited use in press working. Its oxidation threshold is low, so dwell time on the metal must be short to keep the tool relatively cool.

TiAlN: Exhibits very high wear resistance and durability and is widely used as a tool coating. TiAlN based coatings are used in metal cutting, and press working jobs, mostly hot working. Although its oxidation threshold in hot air is high, CrN has a nearly equivalent oxidation threshold and is smoother than TiAlN. If TiAlN has the appropriate concentration of aluminium, it forms an amorphous aluminium oxide at the surface during cutting, creating a hard, inert protective film at the chip-tool interface. Al₂O₃ is also a poor conductor, so heat flows into the chip. PVD TiAlN is much more effective than PVD TiN in continuous high-speed turning. TiAlN coatings are also effective at machining titanium and its alloys, nickel and its alloys, and 300 and 400 series stainless

steels. TiAlN outperforms TiN three or four to one in machining of aerospace alloys. Aluminium oxides are now coming to the fore as coatings for tungsten carbide substrates. The principal problem associated with an Al_2O_3 coating is that of coating adherence to the substrate. The coating tends to fracture when subjected to high impact loading. These coatings are largely ineffective in the lower speed range, 3048 mm/sec being the approximate dividing line. An aluminium oxide coating can perform effectively in the higher speed ranges where TiC and TiN are ineffective due to their tendency to oxidise. In contrast, alumina is already an oxide with exceptionally high thermal stability.

Metal – **Diamond-like carbon** (**M-DLC**) – This consists of a range of metal–carbon coatings. The coatings are formed by sputtering metals such as Ti, Cr or W in the presence of carbon, the source of the latter being either a carbon target or a reactant gas such as C_2H_2 . These coatings have high hardness, wear resistance and low friction.[4]

Molybdenum Disulfide (MoS_2) – This coating exhibits low friction and is used in space applications. The friction increases in the presence of moisture thus applications on earth are limited to sealed components. A more durable type of moisture resistant coating has been developed by co-sputtering Ti with the MoS_2 to form a titanium- MoS_2 coating.

Boron Carbide: After diamond, boron carbide (B_4C) is one of the hardest known coatings and is suitable for press working. It has a 93 RC, yet remains tough enough to resist chipping and cracking when stressed. The coating is also smooth, lubricous when wetted, and chemically inert. Such coatings control pickup when working with galvanized sheets. In a series of tests to resist pick-up, TiN did not pick up the galvanizing, but B_4C outlasted TiN by two coating cycles because it is harder. The coating does not distort tool dimension. A low-temperature PVD process leaves a thin coating of about 2 microns \pm 15%. Since the process applies the coating at less than 120°C (250°F), it will not anneal or warp precision tools. It applies in an amorphous state (non crystalline, no grain boundaries), which prevents rounding of sharp edges. B₄C is effective when the work does not generate tremendous heat but requires hardness and lubricity, which is typically for forming. The operating zone cannot exceed the material's 1200°C (2200°F) oxidation temperature, and differences in substrate and coating expansion rates can cause problems at high temperature. Since B_4C expands at the same rate as carbide it can be used on carbide to prevent cracking and flaking on tools that see large temperature gradients. B_4C coats most low vapor pressure ferrous and nonferrous materials, including aluminum, stainless steel, and carbide. Metals that contain lead, brass, copper, zinc, and cadmium should be avoided as they are not vacuum compatible. B_4C can coat solid surfaces without air pockets but not those that have been plasma-sprayed and ground.

Zirconium nitride:Zirconium nitride is a hard, corrosion-resistant coating that many suppliers propose for protecting cutting tools. Its chief advantage is it is considerably harder than TiN., ZrN measures roughly 3100 on the Vickers scale while TiN is 2300.

Hafnium Nitrides: Hafnium nitrides were introduced to industry at the IMTS 76 exposition in Chicago. Hafnium nitride and tungsten carbide have the same coefficients of expansion and therefore the danger of chipping due to differential expansion is eliminated. So also is the eta phase, which forms as a compound of cobalt, tungsten and carbon. Additional benefits of hafnium nitride include a greater degree of stability than most hard, high-melting temperature materials. At the temperatures induced by cutting, hafnium nitride exhibits greater hardness than competitive materials. As a result, it has better resistance to nose and flank wear and to cratering. Hafnium nitride may have up to three times the life of TiC–coated inserts in certain applications.

Ti-DLC: This coating is thermally stable up to 250°C, however at 350°C extensive delamination occurs when Rockwell indentations are conducted. The Knoop hardness ranged from 1089 HK before thermal treatment to 1073 HK after thermal treatment to 350°C. The lower thermal stability of this coating is associated with the enhanced level of carbon compared with the TiCN and TiN coatings.

Gaphit-iC Carbon: This coating is deposited using 1 chromium and 3 carbon targets. The coating exhibits a particularly low friction (0.1) and very high wear resistance. The enhanced thermal stability of this coating compared with Ti-DLC which decomposes above 250°C, may be due to the absence of hydrogen in the coating.

5.1 Coating evaluation for PVD:

A sample of test methods for evaluating PVD coatings are given in Table 2.

Characterisation	Methods	Notes
Thickness	SEM	
	Optical Profilometry	
	X-ray diffraction (XRD)	
	Ball and cratering.	
Adhesion	Scratch tester	5 to 50 N, at a loading
		rate of 10 N/mm Critical
		load (Lc)
	Rockwell indentation method	Diamond(100N).
		cracking pattern HF1 to
		HF6
Thermal stability	Controlled atmosphere	Coated coupons in a
	furnace	controlled atmosphere
		tube furnace. Mechanical
		tests performed before
		and after the firing
		treatment.
Hardness	Nano and microhardness	Hardness taken from the
	tester	average of 5 readings.
	Vickers and Knoop diamonds	
Crystal structure	glancing angle X-ray	
	diffraction (XRD)	
Wear resistance	Reciprocating wear test	Wear rates are
	Taber Abraser	proportional to the depth
	Erosion tester	wear track after a number
		of revolutions.
friction	pin-on-disc wear tester	

Table 2. Test methods for PVD coatings

6.1 Conclusions:

Magnetron Sputtering processes and coatings offer many advantages including low temperature, energy efficient deposition, thin films and smooth coatings. In its application to cutting tools, the biggest mistake engineers make when specifying coatings is not matching the coating properties to failure mechanisms. Coatings and surface treatments cannot cover up substrate problems. If it's too soft or the wrong toughness, the coating will not help. Start with an optimised tool for the application, and then use the coating or surface treatment to augment the tool's wear and corrosion resistance. One way is to

match the coating with the tool's failure mode. Before selecting a particular coating the following factors may be considered:

- (i) What are the objectives of the coating?
- (ii) Can the material be applied to the substrate?
- (iii) What effects will the coating and process have on the substrate?
- (iv) Can the coating be applied economically?
- (v) How will the coating be applied?
- (vi) Can the coating be renewed at a later date if necessary?
- (vii) Can the substrate or bulk material withstand the processing steps required to deposit the coating.
- (viii) Will the coating impair the properties of the bulk material?
- (ix) Will the shape of the component restrict the application of a coating?

For PVD coatings a carefully selected optimum coating thickness exists for the specific machining conditions. Coated WC cutting tools significantly outperform uncoated WC cutting tools during dry machining. Tool performance is however dependent on coating thickness and best results lie in a thickness value of 3.5 µm thick coating for TiN.

References

- 1. D.G. Teer, Surface and Coatings Technology, 1988, 36, 901.
- 2. RD. Arnell, Surface and Coatings Technology, 1993, 59, 105.
- 3. Milton Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, 1992 pp103-108
- 4. Denis P. Dowling, Industrial applications of PVD coatings deposited by magnetron sputtering, 2003

INHIBICIJA KOROZIJE CuNiFe SLITINE U NaCl OTOPINI POMOĆU MEDA OD KADULJE

CORROSION INHIBITION OF THE CUNIFE ALLOY IN NaCl SOLUTION BY SALVIA OFFICINALIS L. HONEY

Maja Kliškić, Ladislav Vrsalović, Dubravka Bušić

Kemijsko-tehnološki fakultet, Zavod za elektrokemiju i zaštitu materijala, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

Sažetak: U radu je ispitana mogućnost inhibicije korozije CuNiFe slitine pomoću meda od kadulje u 0.5 mol dm⁻³ NaCl otopini pri temperaturama 20 °C, 30 °C, 40 °C i 50 °C.

Primjenom metode linearne polarizacije dobivene su vrijednosti polarizacijskih otpora CuNiFe slitine u 0.5 mol dm⁻³ NaCl otopini, bez i u prisustvu 400, 600, 800, 1000 i 1200 ppm meda. Iz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja određeni su korozijski parametri. Na temelju dobivenih rezultata određena je pokrivenost površine molekulama inhibitora i djelotvornost meda kao inhibitora korozije CuNiFe slitine. Ustanovljeno je da med djeluje kao miješani inhibitor korozije CuNiFe slitine, a njegovo ponašanje se može opisati Langmuirovom adsorpcijskom izotermom. Izračunata vrijednost standardne slobodne energije adsorpcije ukazuje na fizikalnu adsorpciju organskih spojeva na površini ispitivane slitine. Povećanjem temperature elektrolita dolazi do intenzivnije korozije CuNiFe slitine, te smanjenja inhibicijskog djelovanja meda.

Ključne riječi: CuNiFe slitina, korozija, med

Abstract: This study examined the possibility of corrosion inhibition of CuNife alloy with *Salvia officinalis* L. honey in 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution at 20 °C, 30 °C, 40 °C i 50 °C.

The values of polarization resistance of CuNiFe alloy in 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution in the absence and presence of 400, 600, 800, 1000 and 1200 ppm of honey was determined by using the linear polarization method. Potentiodynamic polarization curves were used to determination of corrosion parameters. Surface coverage and efficiency of honey as corrosion inhibitor of CuNiFe alloy were determined from electrochemical measurements. Honey act as mixed corrosion inhibitor of CuNiFe alloy, and its behaviour can be described with Langmuir adsorption isotherm. Calculated value of free adsorption energies showed physical adsorption of organic compounds on investigated alloy surface.

Increasing in temperature of electrolyte leads to intensively corrosion attack on CuNiFe alloy and to lowering the inhibitor efficiency of honey.

Keywords: CuNiFe alloy, corrosion, honey

1. UVOD

Zbog velikog broja dobrih osobina CuNiFe slitine nalaze veoma široku primjenu. Koriste se kao konstrukcijski materijali u morskoj vodi, u izradi kondenzatorskih cijevi, brodskih cjevovoda, postrojenja za desalinaciju, rezervoara za morsku vodu i vodu za piće, pneumatskih i hidrauličkih kontrolnih cijevi, postrojenja koja rade pod visokim tlakom, itd. [1-3]. CuNiFe slitine imaju dobru otpornost prema koroziji zbog postojanja zaštitnog filma koji se formira na površini slitine. Otpornost CuNiFe slitina može se dodatno povećati primjenom adekvatnih inhibitora korozije, koji se adsorbiraju na njihovoj površini ili s metalnim ionima stvaraju teško topljive komplekse koji djeluju kao zaštitni površinski filmovi. Mnogi inhibitori koji se danas koriste su anorganske soli ili organski spojevi s toksičnim svojstvima i ograničenom primjenom. U novije vrijeme, velika je pozornost usmjerena na zaštitu zdravlja i okoliša te smanjenje ekonomskih gubitaka izazvanih različitim vrstama korozijskog napada. To je bilo poticaj brojnim ispitivanjima mogućnosti primjene novih, netoksičnih tvari, kao npr. prirodnog meda kao mogućeg inhibitora korozije [4-6].

U ovom radu provedena su istraživanja i prikazani rezultati elektrokemijskih mjerenja kojima je ispitano inhibicijsko djelovanje prirodnog meda od kadulje na koroziju CuNiFe slitine u 0.5 mol dm⁻³ otopini NaCl.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Mjerenja su provedena na CuNiFe slitini sastava Cu 87.62 %, Ni 10.89 % i Fe 2.40%. Prije svakog mjerenja površina radne elektrode mehanički je polirana, odmašćena u etanolu i isprana redestiliranom vodom.

Za ispitivanje ponašanja CuNiFe slitine u 0.5 mol dm⁻³ NaC otopini te za određivanje korozijskih parametara koji ukazuju na djelotvornost meda kao inhibitora korozije CuNiFe slitine praćena je vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga te su provedena ispitivanja metodom linearne polarizacije i potenciodinamičkom polarizacijskom metodom, korištenjem potenciostata (PAR model 273A).

U ovim ispitivanjima korišten je standardni elektrokemijski reaktor s protuelektrodom od platine i zasićenom kalomel elektrodom kao referentnom, koja je preko Lugginove kapilare bila u kontaktu s radnom elektrodom. Dvostruke stjenke reaktora omogućavale su termostatiranje otopine na zadanim temperaturama.

Osnovni elektrolit korišten u ovom radu bila je 0.5 mol dm⁻³ NaCl otopina koja je pripremljena otapanjem krute soli NaCl u redestiliranoj vodi. U slučaju ispitivanja inhibicije korozije CuNIFe slitine pomoću meda, otopine su pripremljene otapanjem izvagane mase meda u 0.5 mol dm⁻³ NaCl otopini. Ispitivanja su provedena u NaCl otopini u kojoj je koncentracija meda bila 400, 600, 800, 1000 i 1200 ppm.

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga (OCP) CuNiFe slitine u 0.5 mol dm⁻³ NaCl otopini bez i s dodatkom inhibitora praćena je pri temperaturi T = 20 °C u vremenu od 240 minuta.

Potenciodinamička polarizacijska mjerenja provodila su se u području potencijala od vrijednosti -200 mV od potencijala otvorenog strujnog kruga u katodnom smjeru do +150 mV u anodnom smjeru. Brzina promjene potencijala bila je $0.2 \text{ mV} \text{ s}^{-1}$.

Mjerenja polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije provodila su se promjenom potencijala u katodnom smjeru od vrijednosti -15 mV od potencijala otvorenog strujnog kruga, pa do +15 mV od potencijala otvorenog strujnog kruga u anodnom smjeru. Brzina promjene potencijala bila je 0.2 mV s⁻¹.

3. REZULTATI ISPITIVANJA

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga CuNiFe slitine u 0.5 mol dm⁻³ NaCl otopini bez i u prisustvu različitih koncentracija meda, prikazana je na slici 1. Ispitivanja su provedena bilježenjem vrijednosti potencijala svake minute u vremenskom periodu od 240 min.



Slika 1. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za slitinu CuNiFe u 0.5 mol dm⁻³ otopini bez (-) i u prisustvu 400 ppm meda (-), 600 ppm (-), 800 ppm (-), 1000 ppm (-) i 1200 ppm meda (-), pri T = 20 °C.

Iz prikazanog dijagrama može se vidjeti da na samom početku ispitivanja dolazi do promjene potencijala otvorenog strujnog kruga u negativnom smjeru, a zatim se potencijal elektrode pozitivira, najvjerojatnije zbog nastanka oksidnog filma na površini elektrode. Stabilna vrijednost potencijala uspostavlja se za otprilike 60 minuta. Dodatak meda nema značajniji utjecaj na vrijeme uspostavljanja, ali utječe na vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga. Već pri najnižoj ispitivanoj koncentraciji meda potencijal otvorenog strujnog kruga pomaknut je prema pozitivnijim vrijednostima za oko 45 mV. Povećanjem koncentracije meda dolazi do daljnjeg pozitiviranja potencijala otvorenog strujnog kruga CuNiFe slitine.

Na slici 2. prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuNiFe slitinu u 0.5 mol dm⁻³ NaCl otopini bez i u prisustvu različitih koncentracija meda.



Slika 2. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuNiFe slitinu u 0.5 mol dm⁻³ NaCl otopini, bez (•) i u prisustvu meda koncentracija 400 ppm (•), 600 ppm (•), 800 ppm (•) 1000 ppm (•) i 1200 ppm (•).

Iz slike se može vidjeti da dodatak meda izaziva smanjenje katodnih i anodnih gustoća struje, a također dovodi i do pozitiviranja korozijskog potencijala CuNiFe slitine. Promjene u polarizacijskim krivuljama nastale dodatkom meda ukazuju da med djeluje kao miješani inhibitor korozije CuNiFe slitine.

Utjecaj povišenja temperature elektrolita na potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuNiFe slitinu u 0.5 mol dm⁻³ NaCl otopini u prisustvu meda, koncentracije 1200 ppm, prikazan je na slici 3.



Slika 3. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuNiFe slitinu u 0.5 mol dm⁻³ NaCl otopini u prisustvu meda koncentracije 1200 ppm, pri temperaturama elektrolita 20 °C (•), 30 °C (•), 40 °C (•) i 50 °C (•).

Iz slike se može vidjeti da povišenje temperature elektrolita dovodi do povećanja katodnih i anodnih gustoća struje te do pomicanja korozijskog potencijala ka negativnijim vrijednostima, što ukazuje na slabljenje inhibicijskog djelovanja meda.

U tablicama 1 i 2 prikazane su vrijednosti korozijskih parametara određenih iz polarizacijskih krivulja, kao i vrijednosti prekrivenosti površine, (Θ), i djelotvornosti inhibitora, (η), koje su izračunate prema jednadžbama (1) i (2):

$$\Theta = \frac{i_{kor} - (i_{kor})_{inh}}{i_{kor}} \tag{1}$$

$$\eta = \Theta \times 100 \tag{2}$$

gdje je i_{kor} gustoća korozijske struje u neinhibiranoj otopini, a $(i_{kor})_{inh}$ u inhibiranoj otopini.

Tablica 1. Vrijednosti korozijskih parametara određenih iz potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja za CuNiFe slitinu u 0.5M NaCl otopini bez i u prisustvu različitih koncentracija meda

с	i_{kor}	E_{kor}	Θ	η
ppm	$\mu A \text{ cm}^{-2}$	V		%
0	1.57	-0.262	-	-
400	0.92	-0.243	0.3949	41.40
600	0.76	-0.238	0.5159	51.59
800	0.64	-0.236	0.5924	59.24
1000	0.53	-0.229	0.6624	66.24
1200	0.47	-0.223	0.7006	70.06

Tablica 2. Vrijednosti korozijskih parametara određenih iz potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja za CuNiFe slitinu u 0.5M NaCl otopini u prisustvu 1200 ppm meda, pri različitim temperaturama elektrolita

Т	i_{kor}	E_{kor}	Θ	η
°C	$\mu A \text{ cm}^{-2}$	V		%
20	0.47	-0.223	0.7006	70.06
30	1.07	-0.251	0.6656	66.56
40	2.18	-0.268	0.5963	59.63
50	4.81	-0.282	0.3629	36.29

Iz prikazanih tablica se može vidjeti da povećanjem koncentracije meda dolazi do smanjenja vrijednosti gustoće korozijskih struja te povećanja prekrivenosti površine i djelotvornosti inhibicije korozije CuNiFe slitine. Porast temperature elektrolita dovodi do povećanja korozije CuNiFe slitine tj. smanjenja djelotvornosti meda kao inhibitora korozije navedene slitine.

Budući se proces inhibicije korozije organskim inhibitorima odvija putem adsorpcije organskih spojeva na površini metala, korisne informacije o adsorpciji mogu se dobiti određivanjem odgovarajuće adsorpcijske izoterme. Nađeno je da se dobiveni rezultati mogu opisati Langmuirovom adsorpcijskom izotermom koja je dana jednadžbom (3):

$$Kc = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \tag{3}$$

gdje je c koncentracija inhibitora, Θ je prekrivenost površine, a K konstanta adsorpcijske ravnoteže.

Preuređenjem jednadžbe (3) dobiva se sljedeći izraz:

$$\frac{c}{\Theta} = \frac{1}{K} + c \tag{4}$$

Izraz (4) predstavlja jednadžbu pravca pa se linearna ovisnost može dobiti grafičkim prikazom ovisnosti c/ Θ o koncentraciji inhibitora c. Odsječak na ordinati predstavlja recipročnu vrijednost konstante adsorpcijske ravnoteže, 1/K. Na slici 4. prikazana je Langmuirova adsorpcijska izoterma za CuNiFe slitinu u 0.5 mol dm⁻³ NaCl otopini u prisustvu meda, pri 20 °C.



Slika 4. Langmuirova adsorpcijska izoterma.

Dobivena je linearna ovisnost s koeficijentom regresije r = 0.9989. Nagib pravca iznosio je 0.9217, a odsječak 0.6041. Vrijednost konstante adsorpcijske ravnoteže, koja je određena iz odsječka pravca, iznosila je K = 1.655.

Pomoću jednadžbe (5) određena je standardna slobodna energija adsorpcije ΔG_{ads}° :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right)$$
(5)

gdje vrijednost 55.5 predstavlja koncentraciju vode u otopini.

Dobivena vrijednost ΔG_{ads}° iznosila je –11.017 kJ mol⁻¹ što ukazuje na fizikalnu adsorpciju organskih spojeva iz meda na površini CuNiFe slitine.

Na slici 5. prikazani su "linearni" dijelovi polarizacijskih krivulja dobivenih mjerenjima metodom linearne polarizacije za CuNiFe slitinu u NaCl otopini bez i prisustvu različitih koncentracija meda. Iz slike se može vidjeti da povećanjem sadržaja otopljenog meda dolazi do povećanja nagiba linearnih dijelova krivulja, tj. do povećanja vrijednosti polarizacijskog otpora.



Slika 5. Linearni dijelovi polarizacijskih krivulja za CuNiFe slitinu u 0.5 mol dm⁻³ NaCl otopini bez (•) i u prisustvu meda koncentracije 400 ppm (•), 600 ppm (•), 800 ppm (•), 1000 ppm (•) i 1200 ppm (•).

Djelotvornost inhibicije izračunata je iz vrijednosti polarizacijskih otpora prema jednadžbi:

$$\eta = \left(\frac{R_{pi} - R_p}{R_{pi}}\right) \times 100 \tag{6}$$

gdje R_p i R_{pi} predstavljaju vrijednosti polarizacijskog otpora bez i u prisustvu inhibitora.

Vrijednosti polarizacijskih otpora određene iz mjerenja metodom linearne polarizacije, kao i vrijednosti djelotvornosti inhibicije izračunate prema jednadžbi (6) dane su u tablici 3 i 4.

Tablica 3. Vrijednosti polarizacijskih otpora i djelotvornosti inhibitora određene mjerenjima metodom linearne polarizacije, za različite koncentracije otopljenog meda

с	R_p	η
ppm	$k\Omega \text{ cm}^2$	%
0	5.034	-
400	7.958	36.74
600	9.918	49.24
800	11.833	57.46
1000	14.023	64.10
1200	16.272	69.06

Tablica 4 Vrijednosti polarizacijskih otpora i djelotvornosti inhibitora određene mjerenjima metodom linearne polarizacije pri različitim temperaturama elektrolita

Т	R_p	η
°C	$k\Omega \text{ cm}^2$	%
20	16.272	69.06
30	8.937	65.02
40	4.355	58.62
50	2.019	39.13

Vrijednosti djelotvornosti inhibicije korozije dobro se slažu s vrijednostima izračunatim iz gustoća korozijskih struja dobivenih potenciodinamičkim polarizacijskim mjerenjima.

Rezultati ispitivanja su pokazali da prisustvo otopljenog meda u otopini NaCl dovodi do smanjenja korozije CuNiFe slitine. Slični rezultati dobiveni su ispitivanjima na bakru [4,7], čeliku [5], i kositru [6]. Inhibicijsko djelovanje meda zasniva se na adsorpciji organskih spojeva na površinu CuNiFe slitine. Poznato je da prirodni med sadrži velik broj organskih spojeva, pa je tako analizom hlapljivih spojeva meda od kadulje identificirano 54 različita organska spoja [8]. Organski spojevi u svojim molekulama često sadrže elemente kao što su kisik (polifenoli), dušik i sumpor (glukozinolati) [6]. Veliki broj ovih spojeva može se adsorbirati na površini metala pa je teško procijeniti koji je od spojeva odgovoran za inhibiciju korozije, te da li dolazi do njihovog sinergističkog djelovanja. Za utvrđivanje točnog mehanizma inhibicije korozije ispitivane slitine provest će se iscrpna istraživanja u kojima će se ispitati moguće inhibicijsko djelovanje pojedinačnih organskih spojeva koji se nalaze u među, uz primjenu različitih mjernih tehnika.

4. ZAKLJUČCI

Rezultati polarizacijskih mjerenja pokazali su da med od kadulje djeluje kao miješani inhibitor korozije CuNiFe slitine u 0.5 mol dm⁻³ NaCl otopini.

Povišenje temperature elektrolita dovodi do povećanja katodnih i anodnih gustoća struja te do smanjenja vrijednosti polarizacijskih otpora, što ukazuje na slabljenje inhibicijskog djelovanja meda.

Inhibicijsko djelovanje meda od kadulje može se objasniti fizikalnom adsorpcijom organskih spojeva prisutnih u medu na površinu CuNiFe slitine. Adsorpcijsko ponašanje može se opisati Langmuirovom adsorpcijskom izotermom.

ZAHVALA

Autori se zahvaljuju dr. sc. Igoru Jerkoviću, izv. prof. i Zvonimiru Marijanoviću dipl. ing. na ustupanju uzorka meda i stručnoj pomoći vezanoj uz monoflorni med od kadulje.

LITERATURA

- [1] Lj. Alijnović, S. Gudić, M. Šmith, J. Appl. Electrochem. **30** (2000) 973.
- [2] P.T. Gilbert, in L.L. Shreir, R.A. Jarman and G.T. Burstein (Eds.), Corrosion: Metal/Environment Reaction', 3rd edn. (Butterworth-Heinemann Ltd, Linacre House, Jorden Hill, Oxford, reprinted 1995), p. 4:38 and 4:58.
- [3] P.R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, 1999, 650–659.
- [4] A.Y. El-Etre, Corros. Sci., 40 (1998) 1845.
- [5] A.Y. El-Etre, M. Abdallah, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 730.
- [6] I. Radojčić, K. Berković, S. Kovač, J. Vorkapić-Furač, *Corros. Sci.*, **50** (2008) 1498.
- [7] Y. J. Yee, Green Inhibitors for Corrosion Control A Study of the Inhibitive Effects of Extracts of Honey and Rosemarinus Officinalis L. (Rosemary), Thesis, University of Manchester, Institute of Science and Technology, 2004.
- [8] I. Jerković, J. Mastelić, Z. Marijanović, *Chemistry & Biodiversity*, **3** (2006) 1307.

PRIMJENA POLIPROPILENSKIH CIJEVI ZA SANACIJU DIMNJAKA

Marija Kostanjevac, Đurđica Španiček

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lucića 5, Zagreb, Hrvatska

Sažetak

U starijim zgradama vrlo je često potrebna sanacija ili rekonstrukcija dimnjaka. Uz uobičajene materijale, čelik i keramiku, danas se u tu svrhu rabe i neke polimerne cijevi, ali samo za niskotemperaturne i kondenzacijske plinske i uljne uređaje, kod koji je temperatura dimnih plinova znatno niža. U odnosu na čelik polimeri imaju bolju korozijsku postojanost a od keramike su bolji u pogledu savitljivosti. Na kraju uporabnog vijeka mogu se u potpunosti reciklirati. Od nekoliko za tu svrhu pogodnih polimernih materijala ispitivan je polipropilen smanjene gorivosti (PPs). Određena su neka karakteristična fizikalnih i mehaničkih svojstava, važna za primjenu.

Ključne riječi: polipropilen, sanacija dimnjaka

USE OF POLYPROPYLENE PIPES FOR CHIMNEY IMPROVEMENT

Abstract

Chimneys in old houses very often require improvement or reconstruction. In addition to conventional materials, steel and ceramics, today some polymeric pipes can be used for this purpose but in low temperature and condensation gas and oil appliances only where temperature of flue gases is much lower. Compared to steel, polymers have higher corrosion resistance, and they show better flexibility than ceramics. At the end of their lifecycle they can be completely recycled. From several polymers, suitable for this purpose, flame retardant polypropylene (PPs) was investigated by determining some of its characteristic physical and mechanical properties.

Keywords: Polypropylene, chimney improvement

Uvod

Sanacija dimnjaka potrebna je vrlo često kod starijih zgrada kada dimnjak više ne ispunjava radne i sigurnosne uvjete rada ili kad se prelazi na novi tip goriva za grijanje. U tu svrhu su se dosad uglavnom rabile čelične cijevi, ali se u novije vrijeme sve češće primjenjuju polipropilenski cijevi, koje su prihvatljive za kondenzacijske uređaje za grijanje. Temperature dimnih plinova takvih uređaja su znatno niže, bolja je iskoristivost energenata, a prihvatljiviji su i s ekološkog stajališta zbog manjeg udjela štetnih sastojaka u dimnim plinovima u odnosu na uređaje koji rade na loživo ulje ili ugljen.

Pri odabiru materijala za sanaciju dimnjaka treba voditi računa o njegovim mehaničkim svojstvima i kemijskoj postojanosti. Materijali koji zadovoljavaju tražena svojstva su keramika, staklo, šamot, legirani čelik i neki polimerni materijali. Zbog potrebe uvlačenja cijevi u dimnjak pri njegovoj sanaciji, staklo i šamot se upotrebljavaju iznimno.

Do sada su se u sanaciji koristile uglavnom cijevi od nehrđajućeg čelika; austenitni nehrđajući čelik AISI 316 L za unutarnji plašt a AISI 304 BA za vanjski plašt dimovodne cijevi, koja se uvlači u dotrajali dimnjak od cigle. Problem s krutim cijevima od nehrđajućeg čelika javlja se ako je dimnjak visok ili neravan. Tada se montaža može ostvariti samo uz razaranje zida.

Kemijska postojanost takvih cijevi garantirana je samo 10 godina. Kod fleksibilnijih cijevi stijenka je tanja pa može brže doći do korozijskih promjena.

Keramika se isto koristi za sanaciju, ali je takav način dosta rijedak u našim područjima. Prednost keramike je njihova postojanost pri visokim temperaturama i kemijska postojanost, ali im je veliko ograničenje krhkost, pa se koriste za sanaciju izrazito ravnih i kratkih dimnjaka. Nedostatak je i to što na spojnim dijelovima nisu potpuno plinonepropusne.

Pri uporabi niskotemperaturnih i kondenzacijskih kotlova, temperature dimnih plinova se kreću od 35⁰ do 65⁰, što je prihvatljiv temperaturni raspon za polimerne materijale. Od polimera za sanaciju dimnjaka pogodni su sljedeći: polipropilen, PP, polietilen visoke gustoće, PEHD, poli(viniliden-fluorid), PVDF, bez dodataka omekšavala i stabilizatora, te kruti poli(vinil-klorid), PVC.

Iako HDPE i kruti PVC imaju izvrsnu kemijsku postojanost niže su im temperature granične primjene, pa su češći PVDF i PP, iako je i njihova primjena još uvijek mala.

PVDF ima jako dobru kemijsku postojanost, postojana je na starenje, UV zračenje, djelovanje ozona. Temperaturni raspon primjene je od -40° c do 160° C, pa je prikladan za izvedbe ložišta na ulje i plin.

PP je kristalasti masovni plastomer s dobro uravnoteženim kemijskim, mehaničkim, toplinskim i električnim svojstvima te lako preradljiv. Obzirom na primijenjene katalizatore pri sintezi moguće je dobiti PP različitih stupnjeva uređenosti strukture; sindiotaktne, izotaktne i ataktne.

Vatrootporan polipropilen, koji se koristi za izradu cijevi pogodnih za sanaciju dimnjaka, je izotaktni PP homopolimer. Vatrootpornost se postiže dodatkom relativno male količine sredstava za smanjenje gorivosti, kao npr. organskih spojeva broma u kombinaciji s antimonskim trioksidima, jer se na taj način postiže sinergističko djelovanje tih dodataka. Tako modificirani polipropilen ima oznaku PPs i spada u skupinu B1 vatrootpornih materijala. Takav PPs pokazuje zbog molekulne strukture i dodataka izuzetnu krutost pri povišenim temperaturama, ne apsorbira vodu, ne bubri, ali nije pogodan za vanjsku uporabu zbog osjetljivosti na kombiniranu djelovanje atmosferskog kisika i UV-zračenja. Ne reagira s produktima izgaranja plina, pa ne stvara štetne tvari koji bi s kondenzatom odlazile u okoliš.

Ispitivani materijal

U svrhu procjene svojstava važnih za primjenu PPs u sanaciji dimnjaka određena su sljedeća svojstva;

- Temperatura mekšanja po Vicatu kao osnova za određivanje granične temperature primjene (HRN EN ISO 306)
- temperaturni interval taljenja (HRN EN ISO 3146)
- entalpija taljenja pomoću DSC (ISO 11357-3)
- stupanj kristalnosti –DSC relativna metoda (ISO 11357-3)
- udarni rad loma na nezarezanim i zarezanim epruvetama (HRN EN ISO 179-9)
- rastezni modul elastičnosti, E, (HRN EN ISO 527-1)

Ispitivanja su provedena na ispitnim tijelima(epruvetama) izrezanim iz gotovog proizvoda (SIMONA AG, Kirn, Njemačka). Ispitivane su 2 vrste cijevi; bijela promjera 80 mm i siva promjera 110 mm. Obje se mogu koristiti pri sanaciji dimnjaka a odabir ovisi o promjeru i visini dimnjaka, te broju i snazi priključenih uređaja. Obje su izrađene od PPs istog proizvođača (SABIC, Geelen, Nizozemska, trgovački naziv Vestolen P) uz dodatak organskog spoja broma, antimonovog trioksida i kalcijevog karbonata proizvođača ARGUS Additive Plastics GmbH; Njemačka.

Rezultati i diskusija

Temperature omekšavanja po Vicatu za obje ispitivane cijevi razlikuju se svega za 1⁰C, što se može pripisati prisutnosti pigmenta u sivoj cijevi i pogrješci metode.

Tablica 1: Temperatura mekšanja po Vicat-u

PPs	Temperatura ⁰ C
bijeli	88,1
sivi	89,1

Temperaturni interval taljenja određen je za obje cijevi grijanjem na stoliću s mikroskopom uz stalni porast temperature od 4⁰ C/minuti. Dobiveni su sljedeći temperaturni intervali (srednja vrijednost od tri mjerenja):

Tablica 2. Temperaturni interval taljenja (HRN EN ISO 3146)

PPs	Temperaturni interval		
	taljenja		
	0 C		
bijeli	175 -179,3		
sivi	171,3 -178,6		

Nešto niži temperaturni interval taljenja dobiven za sivu cijev može se pripisati prisutnosti pigmenta, ali su obje vrijednosti unutar intervala taljenja uobičajenog za izotaktni polipropilen. Vrijednosti temperature taljenja, entalpija taljenja i stupanj kristalnosti određene su na osnovi termograma dobivenih pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije (Differential Scanning Calorimetry, DSC) uređaj DSC uređaj NETSCH 200, uz brzinu grijanja od 10 ^oC/min u inertnoj atmosferi

Tablica 3:	Rezultati	dobiveni DSC i	njerenjem
------------	-----------	----------------	-----------

PPs	Talište	Entalpija taljenja	Stupanj kristalnosti
	T_m	ΔH_{m}	χ
	${}^{0}C$	Jg^{-1}	%
bijeli	172,2	96,2	48
sivi	169,8	95,5	46,5
Podaci proizvođača	166	93	45

Razlike između rezultati dobivenih mjerenjem na dostavljenim cijevima i onih proizvođača mogu potjecati od različitih tipova DSC uređaja (uređaj proizvođača nepoznat), dok se male razlike između bijele i sive cijevi mogu pripisati, uz pogrješke mjerenja, jedino prisutnom pigmentu.
Zbog toga što cijevi za sanaciju dimnjaka moraju posjedovati dobru žilavost i krutost i pri povišenim temperaturama, određeni su savojna žilavost i rastezni modul elastičnosti pri sobnoj i povišenoj temperaturi. Temperature dimnih plinova u dimnjacima pri uporabi niskotemperaturnih i kondenzacijskih uređaja je u rasponu od 35^oC do 65^oC, pa su navedena mehanička svojstva određena pri 80^oC, dakle nešto višoj od maksimalno predviđene za dimne plinove. Rezultati su prikazani u tablici 4.

PPs	Savojn	a žilavost	Rastezni modul elastičnosti, E		
	kJm ⁻²		MPa		
	$23^{0}C$ $80^{0}C$		$23^{0}C$	80^{0} C	
bijeli	6,76	-	601	579	
sivi	8,5	45	596	572	
Podaci proizvođača			616	-	

Tablica 4. Savojna žilavost i rastezni modul elastičnosti

Zbog potrebe sanacije neravnih starih dimnjaka žilavost je dosta važno svojstvo. Kako žilavost raste s porastom temperature za sivu cijev evidentan je znatni porast vrijednosti od gotovo 5 puta u odnosu na vrijednost pri sobnoj temperaturi. Kod bijele je cijevi pri 80⁰C došlo samo do savijanja ispitnog tijela, ali ne i do loma, što ukazuje na jako dobru žilavost. Proizvođač nema podatke o žilavosti.

Vrijednost modula elastičnosti proizvođač je odredio na ispitnim tijelima izrezanim iz ravnih ploča, dok su podaci za cijevi dobivene na ispitnim tijelima izrezanim iz cijevi u uzdužnom smjeru, pa se razlike mogu pripisati i tome što je postojala mala zakrivljenosti materijala. No bitno je da module elastičnosti kao mjera za krutost materijala pokazuje tek mali pad pri 80⁰C, što potvrđuje upotrebljivost polipropilenskih cijevi za opisanu namjenu.

Zaključak

Sanacija dimnjaka potrebna je ili kod starih zgrada, kada dimnjak više ne zadovoljava radne i sigurnosne uvjete, ili kada se prelazi na novi tip goriva za grijanje. U odnosu na dosad korištene čelične i keramičke cijevi, polimeri, zbog dobre korozijske postojanosti i savitljivosti, imaju znatne prednosti, ali samo kod kondenzacijskih uređaja zbog nižih temperatura dimnih plinova. Ispitivane polipropilenske cijevi u tom pogledu u potpunosti zadovoljavaju.

Literatura:

- 1. M.Kostanjevac, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.
- 2. http://energetika-net.hr/skola/kgv/instalacije/dimovodni-sustavi
- 3. <u>http://www.schiedel.rs/fileadmin/data/general/tehnickaknjiga/009_sanacije_</u> 2007_Q.pdf
- 4. <u>http://www.furanflex-original.com/index2.php</u>
- 5. J.E.Mark, Polymer data Handbook, Oxford University Press, 1999.

FORMATION OF BONE-LIKE APATITE LAYER ON HYDROXYAPATITE/GELATIN SCAFFOLD

Dajana Kranželić, Suzana Jakovljević^{*}, Tatjana Ignjatić Zokić, Hrvoje Ivanković

University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19 *University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5 Zagreb, Croatia e-mail: dkranzel@fkit.hr

Abstract

A composite of hydroxyapatite (HAp) and gelatin (G) was prepared by the biomimetic approach. In the first stage, complete conversion of aragonitic cuttlefish bone to highly porous hydroxyapatite was achieved. In the second stage, different concentration of gelatin solution (5, 10, 20 wt. %) was impregnated into the HAp scaffolds and cross-linked with glutaraldehyde. *In vitro* testing was performed in Hank's balanced salt solution (HBSS) for period up to 28 days at 37°C. The surface of composite samples was investigated using scanning electron microscopy (SEM) attached with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The SEM-EDX analysis of the composite surface showed the precipitation of calcium deficient hydroxyapatite (CDHA) and amorphous calcium phosphate (ACP) depending on the nature of precipitation substrate. The chemical analysis of HBSS solution, performed after in vitro testings by ionic chromatography method, also indicated calcium phosphate precipitation on the composite surface. These materials are of great interest for bone regeneration applications due their ability to form bonelike apatite when implanted *in vivo*.

Keywords: cuttlefish bone, hydroxyapatite, gelatin, bioactivity

1. Introduction

Bone tissue is a composite material constituted of a mineral phase, which represents about 60-70% of hydroxyapatite (HAp, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) and of an organic matrix rich in collagen fibrils. Due to its similarity to the mineral phase of bone HAp has been used for a variety of biomedical applications as a filling material for bone defects [1], artificial bone graft material [2], and a matrix for drug release control [3].

The use of natural raw materials for the synthesis of HAp enables it to be accepted better by the organism, without immunorejection, because of its similar physical-chemical characteristics [4]. In this work HAp was produced via hydrothermal (HT) transformation of aragonite obtained from cuttlefish bone. Cuttlefish bone has a natural architecture of interconnective pores, which serves as an osteoconductive structure promoting tissue growth and vascularization [5].

Gelatin closely matches the chemistry of the collagen in natural bone and is more conveniently available than collagen itself. It has been extensively studied due its biocompatibility and biodegradability along with a total absence of toxicity or allergic problems [6]. Gelatin-based biomaterials have found numerous applications in drug delivery, tissue engineering and gene therapy [7]. Hydroxyapatite/gelatin composites have been developed into a good candidate material for hard tissue repairs because of their similar composition to the natural bone, good biocompatibility and high osteoconductive activity. Very recently, they have been also used as a drug delivery system for the treatment of bone infections and defects [8].

Hydroxyapatite as a bioactive material can directly bond with the living bone tissues by precipitation of biologically active bonelike calcium phosphate layer. This in vivo apatite formation can be reproduced in an electrolyte solutions with ion concentrations and a pH value similar to those of human blood plasma, such as Hank's balanced salt solution (HBSS) [9,10] and Kokubo's simulated body fluid (SBF) [11,12]. Ionic concentration in HBSS is more or less equal to that of human blood plasma as given in Table 1. [12]. We choosed HBSS over SBF because the buffering agent TRIS, present in conventional SBF formulations, was reported to form soluble complexes with several

cations, including Ca^{2+} , which reduces the concentration of free Ca^{2+} ions available for calcium phosphate precipitation [13].

Ion concentration / mM								
Ion	Na ⁺	\mathbf{K}^+	Mg^{2+}	Ca ²⁺	Cl	HCO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
Human blood plasma	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5
HBSS	141.7	5.8	0.8	1.3	144.7	4.2	0.8	0.8

Table 1. Ion concentrations of HBSS, SBF and human blood plasma

The aim of this study is to investigate the ability of the composite material designed from biodegradable gelatin and porous hydroxyapatite derived from cuttlefish bone to induce a bonelike Ca-P layer on its surface when exposed to HBSS solution.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of composite samples and characterization methods

Gelatin (Type B) and glutaraldehyde solution (GTA) were purchased from Sigma-Aldrich. Cuttlefish bones (*Sepia Officinalis L.* from Adriatic sea) were cut in small pieces (2 cm³) and pretreated with 13 wt. % NaClO in order to remove the organic component. The samples were then sealed with aqueous solution of 0.6M $NH_4H_2PO_4$ in teflon lined stainless steel pressure vessel at 200 °C for 72 hours. The converted bones into HAp was washed with boiling water and dried at 105 °C.

Various concentrations of gelatin solutions were prepared by stirring the apropriate amount of gelatin powder in distilled water at 50°C until dissolved with pH adjustment (~ 8.0) using NaOH and HCl. The converted bones were then immersed in the gelatin solution and crosslinked with 10 wt. % GTA solution for 30 min. Finally, the scaffolds were removed, washed continuously with distilled water to eliminate the residual GTA and then dried at 50°C. Different concentrations of gelatin 5, 10, 20 w/v % were used for samples HG5, HG10 and HG20, respectively.

The conversion of aragonite into HAp was examined by X-ray diffraction analysis (Philips PW 1820 counter diffractometer with monochromatized CuK_{α} radiation). The microstructure of the hydrothermally treated cuttlefish bones and composite scaffolds were examined by scanning electron microscopy (SEM ISIDS-130). Fourier transform infrared spectra (FTIR) were performed by attenuated total reflectance (ATR) spectroscopy for solids with a diamond crystal. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed by Perkin Elmer thermobalance TGS-2, air gas flow of 150 cm³ min⁻¹, at the heating rate of 10 K min⁻¹.

2.2. Evaluation of in vitro testing

Hank's balanced salt solution (Sigma-Aldrich, H1387) with an ionic composition similar to that of human blood plasma was used as the immersion solution for in vitro assessment of the bioactivity. This solution consisted of 0.1396 g CaCl₂, 0.09767 g MgSO₄, 0.4 g KCl, 0.06 g KH₂PO₄, 8.0 g NaCl, 0.04788 g Na₂HPO₄, 1.0 g D-Glucose and 0.35 g NaHCO₃ in 1L distilled H₂O and had an initial pH of 7.4. HAp and composite samples (HG5, HG10, HG20) were soaked in HBSS at (37 \pm 0.5 °C) in an orbital shaker at 100 rpm for 3, 7, 14 and 28 days with a solid/liquid ratio of 2 mg/mL without solution renewal. The specimens were kept in vertical position inside closed plastic flasks containing HBSS and stirred continuously. After the immersion period the samples were filtered and carefully washed with distilled water to remove residual HBSS and dried at room temperature. The concentration of calcium and phosphate ions in HBSS after the immersion period was determined by ionic chromatography system (Dionex ICS 3000, IonPac AS22, IonPac CS12A). The microstructure of the immersed composite scaffolds was examined by scanning electron microscopy (SEM ISIDS-130).

3. Results and discussion

3.1. X-ray analysis



Fig.1. XRD patterns of cuttlefish bone before (a) and after hydrothermal treatment (b).

3.2. FTIR studies

The powder X-ray diffraction patterns of cuttlefish bone before and after HT treatment (Fig.1.) show well-resolved peaks in agreement with a high degree of crystalinity of the inorganic material. The diffraction spectrum cuttlefish bone before HT of treatment correspond to mineral aragonite, CaCO₃ (JCPDS; 41-1475. However, after the HT treatment the diffraction spectrum of the bone was identified as spectrum of HAp mineral (JCPDS; 09-0432).

FTIR spectra of HAp and composite samples of HAp and gelatin are shown in Fig.2. The spectrum of HAp shows typical bands for PO_4^{3-} at 473 cm⁻¹ for v_2 mode, 559 cm⁻¹ and 600 cm⁻¹ for v_4 mode, 960 cm⁻¹ for v_1 mode, 1016 and 1086 cm⁻¹ for v_3 mode. Stretching and vibrational modes of OH⁻ groups appear at 3572 cm⁻¹ and 630 cm⁻¹, respectively. High intensity of the CO_3^{2-} derived bands at 872 cm⁻¹ for v_2 mode, 1413 cm⁻¹ and 1456 cm⁻¹ for v_3 mode, indicate that B-type substitution occurred during HAp synthesis, meaning that CO_3^{2-} groups occupy tetrahedral PO_4^{3-} sites in the HAp lattice. Also, the presence of the A-type substitution is suggested by $v_2CO_3^{2-}$ band at 879 cm⁻¹ and very weak $v_3CO_3^{2-}$ band at 1549 cm⁻¹, therefore CO_3^{2-} groups also substitute OH sites in the HAp lattice [14,15]. The absence of the C-O absorption doublet bands at 713 and 700 cm⁻¹ indicates that there is no detectable residual aragonite in the HAp sample.

FTIR spectra of the composite samples contain all the characteristic apsorption peaks of HAp and gelatin. The presence of adsorbed water is detected in the broad region from $3100-3600 \text{ cm}^{-1}$ as stretching mode coupled with amid A at 3285 cm⁻¹ for N-H stretching. The amide B band arising from C-H stretching was distributed at 3073 and 2930 cm⁻¹ in the spectra of gelatin and composite samples.



Fig.2. FTIR spectra for gelatin, HAp and HG composites from a) 2000-400 cm⁻¹, b) 3600-1200 cm⁻¹.

The amide I band region at 1640 cm⁻¹ consists of amide carbonyl C=O stretching with contributions from in-phase bending of the N–H bond and stretching of the C–N bond [16]. The amide II at 1520 cm⁻¹ band involves N-H bending and amide III band region at 1240 cm⁻¹ includes the N–H deformation. The absorption intensity of gelatin bands increase with gelatin content while

characteristic peaks of apatite decrease. Since there are no significant shifts of absorption peaks in HG composites it is evident that the interaction between gelatin and hydroxyapatite is mechanical in nature.

3.3. TG analysis

Thermal stability of the HAp sample is evident from the TGA curve up to 1000°C (Fig.3.). The total weight loss of HAp sample (4.4 wt. %) could be attributed to the loss of physically and chemically absorbed water and CO₂ elimination as a result of the decarbonation process in the range 600-800°C. TGA curve for pure gelatin shows three different decomposition steps.



Fig.3.TGA curves of HAp, HG composites and pure gelatin.

First, continous reduction of mass ~23 wt. % until 160°C is associated due to evaporation adsorbed water and residual of glutaraldehyde. Second, a sharp reduction of mass around 34 wt. % was observed at 300°C, which might be attributed to the elimination of fragments of amino acids, usually proline. The last decomposition step is probably associated to the oxidation of glycine at 520°C and terminates at 700°C. The weight loss for composite HG samples depends on the concentration of used gelatin coating solution. Therefore, HG5 shows minimal weight loss of ~25%, HG10 with a weight loss of ~40% and HG20 shows maximum weight loss of ~49%.

3.4. Bioactivity assay

The changes in the concentration of the calcium and phosphate ions in the HBSS solution as well as changes in the surface of the immersed material samples were studied.



Fig.4. Concentration of calcium ions in the HBSS solution as a function of immersion time.

The change in concentration of calcium ions in HBSS solution during the immersion period is shown in Fig.4. The concentration of calcium ions rapidly decreased for HG10 and HG20 after 7 days from 54.4 mg/L to 11.0 mg/L and almost reached a constant value. HAp and HG5 showed quite similar behavior with some difference in decreasing trend after 7 days with regard to HG10 and HG20. Calcium content continued to decrease and after 14 days reached almost a constant value about 6.0 mg/L for HG5, but for HAp there has been some increase from 6.76 to 8.1 mg/L after 28 days of immersion, inidicating the dissolution process.

Similar concentration trend as for calcium ions is evident for the phosphate ions in HBSS shown in Fig.5. Concentration of phosphate ions rapidly decreased for HG10 and HG20 after 7 days from 63.8



Fig.5. Concentration of phosphate ions in the HBSS solution as a function of immersion time.

mg/L to about 6.0 mg/L and almost reached a steady state value after 14 days. The Concentration of phosphate ions for the HAp sample after 7 days of immersion increased from 24.2 to 27.3 mg/L and again decreased after 14 days to an almost constant value at 5.28 mg/L. An almost continous descend in concentration of both calcium and phosphate ions in HBSS solution during the immersion time probably involves calcium phosphate precipitation as well as dissolution which is evident from the partial concentration increasement.

3.4. Scanning electron microscopy

Representative scanning electron micrographs of the HAp and HG composite are shown in Fig.6. SEM micrograph shows the interconnected structure of cuttlefish bone which is maintained after the hydrothermal conversion into hydroxyapatite (Fig.6a) and the appearance of ragged microspheres of plate-like HAp crystals deposited on the original microstructure (Fig.6b).

From the SEM micrographs of the composite samples (Fig.6c.) it is evident that the HAp microspheres on the lamellae and pillars are covered with a thin film of gelatin.



Fig.6. SEM micrograph of cuttlefish bone after HT conversion into HAp (a) and microspheres of plate-like HAp crystals (b), gelatin coated hydroxyapatite scaffold (c).

The mineralization behavior of the composite samples was investigated by immersion in HBSS solution. SEM micrographs of the composite surface confirmed the precipitation of calcium phosphate, namely calcium deficient hydroxyapatite (CDHA) and amorphous calcium phosphate (ACP) depending on the nature of precipitation substrate.

It is evident that regular spherical particles of hydroxyapatite deposit on the area with no gelatin film (Fig.7.). The EDX analysis of the precipitated particles showed Ca/P molar ratio of 1.58, which is close to the stoichiometric HAp ratio of 1.67.



Fig.7. SEM micrograph of the surfaces of the HG20 after soaking in HBSS for 28 days a) on HAp substrate, b) on gelatin substrate.

Also, EDX found a small fraction of Na⁺, Mg^{2+} and K^+ ions (substitute for Ca²⁺ ions in apatite), CO_3^{2-} (for PO_4^{3-} or OH⁻) and Cl⁻ (for OH⁻), which is in agreement with the composition of natural apatites from human bone [17,18]. This suggests that precipitated hydroxyapatite is calcium deficient hydroxyapatite (CDHA). CDHA is formed with no difficulty from aqueous reactions between calcium

and phosphate ions and/or by conversion from other calcium orthophosphates in water [19]. Calcium phosphate also precipitates as an amorphous phase (ACP), with Ca/P molar ratio of 1.2-2.2, but only on gelatin substrate (Fig.7b). ACP is often encountered as a transient phase during the formation of hydroxyapatite in aqueous systems due to a lower surface energy [20].

Recently, a number of studies have reported the mechanism of HAp precipitation and dissolution behavior exposed in simulated body solutions for various periods. Kokubo et al. [21] reported that the formation of bone-like apatite is induced by functional groups such as Si–OH, Ti–OH, Zr-OH and – COOH. In the body environment these functional groups assume a negative charge, and induce apatite formation via the formation of amorphous calcium compound and the subsequent formation of an amorphous calcium phosphate that finally transforms into bone mineral-like apatite. Khor et al. [22] found that the dissolution of TCP, TTCP, or ACP phases at the coating surface accelerated the precipitation of the dense apatite. According to Kim et al. [23] the HAp exhibits negative surface charge due to the surface hydroxyl and phosphate groups. When soaked in HBSS HAp will interact with the positive calcium ions to form the Ca-rich layer. Then, the Ca-rich layer formed on the HAp surface interacts with the negative phosphate ions in the fluid to form Ca-poor ACP. This type of Capoor ACP has been observed as a precursor which eventually crystallizes into bonelike apatite.

4. Conclusions

In this study the ability of the composite material designed from biodegradable gelatin and porous hydroxyapatite converted from cuttlefish bone to induce bone-like Ca-P layer on its surface when exposed to HBSS solution was investigated. The changes in the concentration of the calcium and phosphate ions in the HBSS solution as well as changes in the surface of the immersed material samples are studied. The almost continous decrease in concentration of both calcium and phosphate ions in HBSS solution during the immersion time involves calcium phosphate precipitation as well as dissolution. SEM micrographs of the composite surface confirmed the precipitation of calcium phosphate (ACP) depending on the nature of precipitation substrate. In the area with no gelatin, the EDX detected Ca/P molar ratio of 1.58, which is close to stoichiometric HAp ratio of 1.67. Also, EDX found a small fraction of Na⁺, Mg²⁺, K⁺, CO₃²⁻ and Cl⁻ ions. Calcium phosphate also precipitates as an amorphous phase (ACP), with Ca/P molar ratio of 1.2-2.2, but only on gelatin substrate. Thus, the prepared HAp/gelatin biocomposites can be considered promising materials as bone-resembling substitutes.

5. References

- R.V. Silva, J.A. Camilli, C.A. Bertran, N.H. Moreira, International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery, 34 (2005) 178-184
- 2. Y. Ohbayashi, M. Miyake, S. Nagahata, Biomaterials, 21 (2000) 501-509
- 3. D.J.A. Netz, P.Sepulveda, V. C. Pandolfelli, A.C.C. Spadaro, J.B. Alencastre, M.V.L.B. Bentley, J.M. Marchetti, International Journal of Pharmaceutics, 213 (2001) 117-125
- F. Kusmanto, G. Walker, Q. Gana, P. Walsh, F. Buchanan, G. Dickson, M. McCaigued, C. Maggse, M. Dring, Chemical Engineering Journal 139 (2008) 398–407
- 5. J.H.G. Rocha, A.F. Lemos, S. Agathopoulos, P. Valério, S. Kannan, F.N. Oktar, J.M.F. Ferreira, Bone 37 (2005) 850-857
- 6. R. Dinarvand, S. Mahmoodi, E. Farboud, M. Salehi, F. Atyabi, Acta Pharm. 55 (2005) 57-67
- 7. E. Landi, F. Valentini, A. Tampieri, Acta Biomaterialia 4 (2008) 1620-1626
- 8. A. Tampieri, G. Celotti, E. Landi, M. Montevecchi, N. Roveri, A. Bigi, S. Panzavolta, M.C. Sidoti, Journal of Materials Science: Materials in Medicine 14 (2003) 623-627
- 9. P.A.A.P. Marquesa, A.P. Serroc, B.J. Saramagoc, A.C. Fernandesc, M.C.F. Magalh, R.N. Correia, Biomaterials 24 (2003) 451–460
- L. Frauchiger, M. Taborelli, B.O. Aronsson, P. Descouts, Applied Surface Science 143 (1999) 67–77
- 11. X. Lu, Y. Leng, Biomaterials 26 (2005) 1097-1108
- 12. T. Kokubo, H. Takadama, Biomaterials 27 (2006) 2907-2915
- 13. A.P. Serro, B. Saramago, Biomaterials 24 (2003) 4749-4760
- 14. H. Ivankovic, G. Gallego Ferrer, E. Tkalcec, S. Orlic, M. Ivankovic, J Mater Sci: Mater Med DOI 10.1007/s10856-008-3674-0
- 15. M. E. Fleet, X. Liu, Biomaterials 28 (2007) 916-926
- D.M. Hashim, Y.B. Che Man, R. Norakasha, M. Shuhaimi, Y. Salmah, Z.A. Syahariza, Food Chemistry 118 (2010) 856-860
- 17. E. Pecheva, T.Petrov, C. Lungu, P. Montgomery, L. Pramatarova, Chemical Engineering Journal 137 (2008) 144-153
- 18. L. Muller, F.A. Muller, Acta Biomaterialia 2 (2006) 181-189
- 19. K. Byrappa, T. Ohachi, Crystal growth technology
- 20. Sergey V. Dorozhkin, Biology and Medicine Materials, 2 (2009) 399-498; doi:10.3390/ma2020399
- 21. T. Kokubo, H. M. Kim, M. Kawashita, Biomaterials 24 (2003) 2161-2175
- 22. K.A. Khor, H. Li, P. Cheang, Biomaterials 24 (2003) 769-775
- 23. H. M. Kim, T. Himeno, T. Kokubo, T. Nakamura, Biomaterials 26 (2005) 4366-4373

Mechanical properties of particulate Al - SiC_p composite prepared by direct extrusion.

Peter Krížik,¹ Čavojský Miroslav¹, Balog Martin^{1*} Švec Peter²,Janičkovič Dušan² ¹Institute of materials and machine mechanics, SAS, Bratislava, SLOVAK REP. ²Institute of physics, SAS, Bratislava, SLOVAK REP. *corresponding author: ummsbama@savba.sk

Abstract

Mixture of Al99,5 atomized powder (<200 μ m) and SiC particles were used to produce composite materials using conventional hot direct extrusion. The effect of different SiC particle size on processing parameters and obtained mechanical properties (strength, ductility, Young's modulus) of subsequent composite materials is presented. Microstructural characterization of compacts is presented.

Key words: metal matrix composite, powder metallurgy, hot extrusion, mechanical properties

1. Introduction

Aluminium matrix composites reinforced with ceramic particles posses good combination of properties such as high strength, low coefficient of thermal expansion, good wear resistant, high specific stiffness. High strength and improve stiffness causes reduction of ductility [3,4], what is the main disadvantage of particulate AMC. The most frequently used ways for production Al based MMC are the liquid state techniques [1,2] and the powder metallurgy approach. The advantage of PM technique is uniform distribution of ceramic particles, lower processing temperature than by casting technique, fine-grained structure of matrix, lower residual stresses, no interfacial reaction between Al matrix and reinforcements, possibility to use wide range of Al alloys.

In the field of aluminium (Al) PM consolidation via induced plastic deformation is widely used to obtain sound compacts (profiles) out of Al based discrete powders particles. In order to attain sufficient ductility and toughness of compacts only plastic deformation based on shear is to be introduced. Shearing leads to particle surface enlargement what significantly promotes break-up of naturally formed Al_2O_3 present on the surface of Al particles. From above-mentioned group of techniques hot direct extrusion (DE) is the most used and established one. It is due to the following advantages: (i) high productivity, (ii) high dimensional preciseness of final 2D profiles shape, (iii) highly established technique, (iv) very small residual porosity, (v) broad range of Al alloys and reinforcements can be extruded (unlike sintering), (vi) relatively low processing temperature (i.e. undesired reactions and coarsening are easily avoided), (vii) induced intensive shear deformation refines and (viii) homogenizes final structures (i.e. homogenous dispersion of reinforcing faces). DE is conventionally used as a final procedure to obtain more uniform microstructures, to disperse or crash brittle intermetallic phases formed in the alloys with large size, shape or poor distribution which damage the mechanical properties (e.g. after hot isostatic pressing, squeeze

casting,...). Moreover extrusion is near net-shape processing, what is very important by material with poor machinability. Particle size and volume fraction affect the mechanical properties of composites as well as extrusion processing parameters [5].

The purpose of the present paper is characterization of extrusion parameters and mechanical properties of the PM composite Al/SiC_P produced by direct hot extrusion.

2. Experimental

Commercial nitrogen atomized Al powder <200 μ m of technical purity 99.5 wt.% (trade name ECKA AS 81) was supplied by company *Mepura G.m.b.H.*. CUMI black SiC particles were supplied by *Carborundum Universal LTD*. SiC particles of 3±0,5 μ m (abrasive grade F 1200), 9,3±1 μ m, (F 600) 29,2±1,5 μ m (F 320) and 82 μ m (F 150) were chosen for this study. 9, 18 and 27 vol.% of SiC particles of each size were admixed into Al powder and blended in 0,5 liter volume Turbula shaker for 30 min. Al+SiC mixtures were consolidated by means of direct extrusion using flat face die, container diameter 20 mm and extrusion ratio 11:1. 35 g of each powders mixture was filled in loose state into the extrusion container and heated up for 30 min prior extrusion. Extrusion temperature of 400 °C and ram speed 0,9 mm.s⁻¹ were set up during extrusion. Extrusion force using strain gauges was monitored during extrusion.

Structures of as-extruded compacts were examined by means of light microscopy. The mechanical properties at room temperature were measured on tensile specimens with the gauge of Ø3-30 mm using ZWICK testing machine at the cross ram speed of 1 mm.min⁻¹. 3-point bending dynamic mechanical analysis (DMA) experiments were performed on 2980 DMA ver. 1.7B machine at Technical University of Vienna. Dimensions of DMA specimens were 4x2x50 mm³. Temperature 25 °C, frequency of 1 Hz and amplitude of 40 µm were set up for DMA tests. All, tensile tests, DMA specimens were machined out of extruded bars longitudinally to extrusion direction.

3. Results and discussion

3.1 Extrusion

In generally, higher SiC content and smaller SiC particle size resulted in higher breakthrough extrusion pressures (Fig. 1). This can be explained by increase of absolute surface area of introduced SiC particles which undergone rearrangement into extrusion direction during pressing. As well it might be promoted by stacking of smaller SiC particles between plunger and container walls, followed by friction increase (there is ~ 50 μ m dimensional gap between plunger and container diameters). That may answer rather large discrepancy in extrusion pressures when 82 μ m SiC particles mixtures are compared to all other smaller SiC particle mixtures.



Fig.1 Breakthrough pressures present during extrusion of Al+SiC mixtures.

3.2 Microstructural characterization

SEM (SE) images (Fig.2) of loose nitrogen atomized Al99,5 % powder show irregular surface morphology. Some, mainly large particles were formed as conglomerates of smaller particles. A few particles show protruded shape with at least one dimension higher than 200 μ m. SEM (SE) images (Fig.3) of SiC particulates show characteristic sharp edge cubic like morphology. Narrow size distribution of each particles grade was confirmed with no significant morphological changes between particulates of different grades.



Fig. 2 SEM (SE) image of loose gas atomized Al 99,5% powder.





Fig. 3 SEM (SE) images of SiC particulates, (a) 3 µm, (b) 9,3 µm, (c) 29,2 µm and (d) 82 µm.grade

In Fig. 4 longitudinal cross-section micrographs of extruded Al+SiC composites are shown. Apart of composites comprising 3 μ m SiC particles, homogenous distribution of SiC particles within Al structure was obtained in all extrudants. No SiC clustering was confirmed neither in longitudinal nor transversal cross-sections of composites. No fracture of introduced SiC particles during extrusion is seen, neither in case of largest 82 μ m SiC particles. It appears that either used blending method or extrusion ratio were not sufficient in order to introduce homogenously finest 3 μ m SiC particles with quantities higher than 9 vol.%. Following compacts showed significant SiC conglomeration within composites structures. All as-extruded compacts showed densification higher than 98,3 % of their respective theoretical density.



Fig. 4 Light micrographs of longitudinal cross-sections of extruded Al+27 vol.% SiC composites (not etched) (a) 3 μm, (b) 9,3 μm, (c) 29,2 μm and (d) 82 μm

3.3 Mechanical properties

Tab. 1 summarizes mechanical properties of as-extruded mixture compacts obtained from room temperature tensile and DMA tests. Machining of composites containing 82 μ m SiC particles led to extremely high tool wear what made preparation of tensile specimens very difficult. Subjectively no problems were determined during machining of all other composites with SiC of smaller particle size. Gradual increase of composites strengths (UTS, YS) with increasing SiC content and with decreasing SiC particle size was confirmed. However, in case of composites with 82 μ m SiC particles inverse UTS course with increased SiC particles content was determined. Strengths of composite when compared to unreinforced Al powder compact increased only marginally. Ductility of compacts decreased with increasing SiC content and with increasing SiC particle size. Even at high 27 vol.% SiC relatively high ductility of 6,6 % and 7,1 % were achieved for 9,3 μ m and 29,2 μ m, respectively.

As expected significant increase of Young modulus (E) was attained with prepared Al+SiC composites (Tab.1, Fig.5). E values of composites gradually increased with increasing SiC vol.% amount. Heterogeneous distribution of 3 μ m SiC particles beyond 9 vol.% (cluster formations) resulted in inferior E values with no benefit of higher SiC volumes. Tendency in E evolution for 9,3 μ m SiC particles composites started to decrease for 27 vol.% SiC content. Apart of composites with 18 vol.% and 27 vol.% of 3 μ m SiC, E of all other composites was found a little above values calculated for particulate reinforced composites according to (1). That can be explained by positive effect of whisker like SiC particles present among equiaxial particles aligned along extrusion (testing) direction.

$$1/E_c = v_m/E_m + v_p/E_p$$
 (1) [6]

$$E_c = E_m V_m + E_p V_p \tag{2}$$

Table 1 Room temperature mechanical properties of Al+SiC extruded composites determined from tensile tests.* Young modulus were determinated from dynamic mechanical analyze (DMA).

mixture	YS [MPa]	UTS [MPa]	A [%]	E* [GPa]
plain Al99,7	106	148	17,7	68,3
9 vol.% SiC, 3 μm	114	160	11,2	80
18 vol.% SiC, 3 µm	115	161	7,1	79,3
27 vol.% SiC, 3 µm	118	166	4	80,9
9 vol.% SiC, 9,3 μm	119	156	12,7	81,4
18 vol.% SiC, 9,3 µm	126	162	9,4	92,2
27 vol.% SiC, 9,3 µm	128	164	6,6	97,4
9 vol.% SiC, 29,2 µm	112	151	10,1	81,9
18 vol.% SiC, 29,2 µm	115	153	11,7	87,2
27 vol.% SiC, 29,2 µm	121	156	7,1	99,5
9 vol.% SiC, 82 µm	100	145	9,5	79,2
18 vol.% SiC, 82 µm	116	140	5,6	84,5
27 vol.% SiC, 82 µm	122	137	2,2	95,7



Fig. 5 Young modulus of Al+SiC composites and calculated theoretical values according equations (1) and (2).

4. Conclusions

- (1) Extrusion breakthrough pressure increased with increasing SiC particles content and with smaller SiC particle size.
- (2) Machinability of composites was deteriorated for coarsest SiC particles.
- (3) Microstructure showed uniform distribution SiC particles with size 82 μ m, 29,2 μ m and 9,3 μ m.
- (4) Gradual increase of composites strengths (UTS, YS) with increasing SiC content and with decreasing SiC particle size was confirmed.
- (5) Ductility of compacts decreased with increasing SiC content and with increasing SiC particle size.
- (6) Young's modulus was found to depend on uniformity of particles distribution, what was not met in case of poorly redistributed 3 μm SiC particles.

Acknowledgements

This study was elaborated within the project "ITMS 26240120006 - Establishment of the Centre for the Research on Composite Materials for Structural, Engineering and Medical Applications - CEKOMAT" supported from the R&D program of ERDF.

References

- [1] FEVZI, B.: Materials & Design, 28, 2007, p.1238-1244
- [2] GIROT, A. F.-QUENISSET, J.M.-NASLAIN, R.: Composites Science and Technology, 30, 1987, p.155
- [3] CÖCEN, Ü.-ÖNEL, K.: Composites science and technology, 62, 2002, p.275

- [4] SPOWART, J.E.-MIRACLE, D.B.: Materials science & engineering, A357, 2003, p.111
- [5] LIEBLICH, M.- GONZALEZ-DONCEL, G.-ADEVA, P.-IBANEZ, J.- TORRALBA, M. CARUANA, G.: Journal of materials science letters 16, 1997, p.726
- [6] RUESS, A. ANGREW, Z.: Math. Mech. 9, 1929, p. 49
- [7] VOIGT, W.: Ann. Phys. 38, 1928 p.573.

SOLID PARTICLE EROSION OF ALUMINA CERAMICS AT DIFFERENT IMPACT ANGLES

Ivan Kumić, Krešimir Grilec, Lidija Ćurković

Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb

Abstract:

In this paper the solid particle erosion behavior of a high purity cold isostatically pressed CIP- Al_2O_3 ceramics is studied. The influence of particle properties, such as hardness and shape, on erosion is examined, as well as the effect of varying the impingement angle of the erodent stream on the weight loss of alumina ceramics testing samples. Therefore, the erosive wear behaviour was studied at five different impact angles (30°, 45°, 60°, 75° and 90°), using SiC and SiO₂ particles as erodents.

The results indicate that hard, angular SiC particles cause more damage than softer, more rounded SiO₂ particles. It was found that maximum erosion by both types of particles takes place at impact angle of 90° .

Key words: wear resistance, alumina ceramics, solid particle erosion

1. Introduction

Alumina (Al_2O_3) ceramics is the most important technical oxide ceramic material and has the widest range of applications. Alumina (Al_2O_3) ceramics are characterized by high strength and hardness, low density, temperature stability, high wear and corrosion resistance. These properties make ceramics useful in anti-wear applications, especially where metallic and polymeric components have proved to be inadequate. Among the engineering ceramics, alumina and alumina-based ceramics are probably the most commonly used materials in applications requiring wear resistance [1,2].

Wear is one of the most commonly encountered industrial problems, leading to frequent replacement of components [3].

Solid particle erosion can be defined as degradation of material that results from repeated impacts of small solid particles. In some cases, it is a useful phenomenon, as in sandblasting and high-speed abrasive waterjet cutting, but it is a serious problem in many engineering systems, including steam and jet turbines, pipelines and valves carrying particulate matter, and fluidized bed combustion systems. Solid particle erosion can occur in a gaseous or liquid medium containing solid particles. In both cases, particles can be accelerated or decelerated, and their directions of motion can be changed by the fluid [4].

When the impact angle is low (between 0° and 30°), occuring erosion is called the abrasive erosion. On the other side, if the impact angle is between 60° and 90° , the erosion is regarded as impact erosion [5].

Erosive wear occurs by plastic deformation and/or brittle fracture, dependent upon the material being eroded away and upon operating parameters. Ductile materials will undergo wear by a process of plastic deformation in which the material is removed by the displacing or cutting action of the eroded particle. In a brittle material, on the other hand, material will be removed by the formation and intersection of cracks that cause grain ejection from the surface of tested material. The shape of abrasive particles affects the pattern of plastic deformation around each indentation and, consequently, the proportion of the material displaced from each impact. In the case of brittle materials, the degree and severity of cracking will be affected by the shape of abrasive particles. Compared with more rounded particles, sharper particles would lead to more localized deformation and subsequent wear [6].

Material removal during erosion is dependent on many interrelated factors that include properties and structure of target material, exposure conditions, physical and chemical characteristics of erodent particles [7-13]. These factors are not independent and the system must be examined as a whole.

Therefore, this paper investigates influence of particle properties as well as impact angles on the erosive wear of alumina ceramics.

2. Experimental

2.1. Characterization of alumina ceramics

The solid particle erosion experiments were performed on a cold isostatically pressed CIP- Al_2O_3 with a purity of 99.8 %, and the Archimedes density of 3.91 g/cm³, supplied by Applied Ceramics, Inc., Fremont, California, U.S.A. Chemical composition of investigated alumina ceramics, according to the manufacturer's declaration is given in Table 1. Al_2O_3 ceramics contains MgO as a sintering aid and the usual impurities, i.e. SiO_2 , CaO, Na₂O and Fe₂O₃.

Table 1.	Chemical	composition	of the tested	Al ₂ O ₃ ceramics
----------	----------	-------------	---------------	---

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

Alumina ceramics disks were sintered in gas furnace at 1650 °C. After sintering, discs were cut into rectangular $20\times20\times18$ mm specimens, suitable for erosion testing. Prior to erosion testing, the flexural strength (σ_{fs}), flexural modulus (E_f), hardness (HV1), fracture toughness (K_{IC}) and grain size of alumina ceramics was determined. For the flexural strength (σ_{fs}) and flexural modulus (E_f), alumina ceramics disk was cut into thirty-three rods, each with a radius of 5 mm and a length of 50 mm. The flexural strength (σ_{fs}) and flexural modulus (E_f) were determined by the three-point bend test. Results of flexural strength (σ_{fs}) and flexural modulus (E_f) are presented in Table 2. In Vickers hardness method, a diamond indenter is applied to the surface of the specimen to be tested. Thirty Vickers impressions have been made throughout the surface of the sample, using load of 1 × 9.81 N (HV1) during fifteen seconds. Cracks associated with Vickers hardness impression is used for the fracture toughness (K_{IC}) determination. Fracture toughness was determined using the indentation method developed by Anstis [14]. Results of hardness (HV1) and fracture toughness (K_{IC}) measurements are, as well, presented in Table 2. Prior to hardness measurements all specimens were prepared by the standard ceramographic technique [15].

Table 2. Results for the measured hardness (*HV1*), fracture toughness (K_{IC}) and flexural strength (σ_{fs}) and flexural modulus (E_f) of the Al₂O₃ ceramics.

sample	<i>E_f</i> , GPa	σ _{fs} , MPa	HV1	K _{IC} , MPa \sqrt{m}
CIP-Al ₂ O ₃	254.3±18.9	306.9±21.4	1800	2.69

Microstructure of investigated alumina ceramics was observed by means of optical microscopy on the polished and thermally etched surfaces (Figure 1). Average grain size of investigated alumina ceramics is $9.10 \,\mu$ m.



Figure 1. Optical microscopy image of alumina ceramics microstructure after thermal etching.

2.2. Erosion wear testing

Each surface of Al₂O₃ specimens was polished in order to have a smooth surface finish. After polishing specimens were thoroughly ultrasonically cleaned with alcohol and dried in a sterilizer (Instrumentaria, Zagreb, Croatia) at 150 ± 5 °C for 4 hours. The specimens were then annealed at 1200 °C for 360 min in order to eliminate residual stresses that may have occurred during machining.

Erosion test was carried out using an erosion testing apparatus (Figure 2) where samples were subjected to erosive wear of SiC and SiO₂ particles as erodents of an average grain size of about 350 μ m and 600 μ m.



Figure 2. Erosion testing with sand.

Detail shown in Figure 2 is a sample supporter within an erosion testing apparatus. When placed in supporters, and after a protective drum is in place, samples are span at about 1440 rpm through the seeping beam of erodent powder. Two samples are tested (eroded) simultaneously, colliding with particles within the beam at about 24,5 m/s. Used erodent powder is then taken away by means of gravity, and stored. No subsidiary medium nor pressure is used in this testing method. Each testing was timed to 13 minutes and 53 seconds (in order to achieve, roughly, 20000 impacts per sample), and carried out at room temperature. For each of two abrasives (SiO₂ and SiC) and each impact angle test was repeated three times. Properties of abrasive particles are presented in Table 3 and SEM micrographs of used erodents are shown in Figure 3. The SiO₂ particles were smooth, softer, more rounded while the SiC particles were sharp and angular, as seen from Figure 3A and 3B.

Erodent	Hardness, HV	Density, kg/m ³	Fracture toughness, K_{IC} , MPam ^{1/2}
SiC	2800	3300	3.52
SiO ₂	1150	2150	1.6

Figure 3. SEM micrographs of erodent particles: A) SiO₂, B) SiC.

Before and after the erosion experiments, cleaned and dried samples of alumina ceramics were weighed in an analytical balance to an accuracy of ± 0.01 mg using an electronic balance. Amount of wear was determined by measuring weight loss of alumina samples.

3. Results and discussion

Figure 4 illustrates the erosion rates of alumina ceramics plotted against the angle of impact. The erosion rate is defined as the alumina mass loss: the difference between the specimen weights before and after the erosion experiments. Tests were repeated three times for each experimental condition.

 Table 3. Properties of erodent particles.



Figure 4. Weight loss (mean value and standard deviation) for alumina ceramics after erosion tests with SiO_2 and SiC particles for different angles of impingement.

Wear resistance, is not an intrinsic property of the material but it depends upon the set tribological system. Properties of materials tested, abrasive grit size, test conditions, equipment, and environment determine wear mechanisms[3]. In the literature on erosion, materials are broadly classified as ductile or brittle, based on the dependence of their erosion rate. Ductile materials, such as pure metals, have a maximum erosion rate at low angles of incidence (typically 15° to 30°), while for brittle materials, such as ceramics, the maximum is at or near 90° [4].

From results presented in Figure 4 it is obveous that the erosion rates on alumina ceramic, for both erodents, increase with increasing impact angle, and thus maximum erosion rate occurs at 90° impact angle. Furthermore, alumina samples, at all impact angles, show higher rate of material loss when eroded by SiC particles (approximately by the factor of between 15 and 30). For SiO₂ and SiC particles, the erosion rates at 90° impact angle are approximately six and seven times greater, respectively, than those at 30° incidence angle. It means that erosion rate depends on properties of erodent and angle of impact. This observation is in corelation with behaviour of brittle ceramic materials.

4. Conclusions

Erodent particles of different material can cause different erosion rate and mechanisms. Based on the solid particle erosion studies of alumina ceramics, the following conclusions have been drawn:

- The erosive wear performance of alumina ceramics is dependent on the impingement angle. The general observation is that erosion rate increases with the increase in the impact angle. It was found that maximum erosion by both particles takes place at impact angle of 90° .
- It is shown that angular SiC particles cause more damage than more rounded SiO_2 particles.

Acknowledgements

This study was supported by Ministry of Science, Education and Sports of Republic of Croatia within the framework of the Project no. 120-1201833-1789.

Refereces

- [1] J. S. Reed, Principles of Ceramics Processing, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995.
- [2] H. Gitzen, Alumina as a ceramic material, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, USA, 1970.
- [3] Y. Sahin, O. Durak, Abrasive wear behaviour of austempered ductile iron, Materials and Design 28(2007) 1844-1850.
- [4] ASM Handbook, Vol. 18: Friction, lubrication, and wear technology, ASM International, 1992.
- [5] Glossary of terms and definitions in the field of friction, wear and lubrication tribology, OECD Publications, Paris, 1969.
- [6] B. Bhushan, Introduction to Tribology, John Wiley and Sons, 2002.
- [7] L. Murugesh, R.O. Scattergoog, Effect of erodent properties on the erosion of alumina, J.Mater.Sci. 26 (1991) 5456-5466
- [8] S. Srinivasan, R.O. Scattergood, Effect of erodent hardness on erosion of brittle materials, Wear 128 (2) (1988) 139-152.
- [9] P.H. Shipway, I.M. Hutchings, The role of particle properties in the erosion of brittle materials, Wear 193 (1996) 105-113.
- [10]J.R. Zhou, S. Bahadura, The effect of material composition and operational variables on the erosion of alumina ceramics, Wear 150 (1-2) (1991) 343-354.
- [11]S. Lathabai, D.C. Pender, Microstructural influence in slurry erosion of ceramics, Wear 189 (1-2) (1995) 122-135.
- [12] F. Xiong, R.R. Manory, L. Ward, M. Terheci, S. Lathabai, Efect of grain size and test configuration on the wear behavior of alumina, Journal of the American Ceramic Society 80(5) (1997)1310-1312.
- [13]S. Lathabai, Erosion of ceramics, Materials Forum 19 (1995) 101-116.
- [14]G.R. Anstis, P. Chantiklul, B.R. Lawn, 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.
- [15]R.E. Chinn, Ceramography Preparation and Analysis of Cearmic Microstructures, ASM Interantional, USA, 2002.

TRIBOLOŠKE KARAKTERISTIKE OTISAKA U NOVINSKOM TISKU TRIBOLOGICAL CHARACTERISTIC OF PRINT IN NEWSPAPER PRESS

D. Kumpar, I. Zjakić, S. Bolanča

Faculty of Graphic Arts - Zagreb; 10000 Zagreb, Getaldićeva 2

SAŽETAK:

Globalne krize utjecala je na smanjenje kupovne moći građana, te posljedično na prodaju svih tiskovina uključujući dnevne novine. Novinske kuće primorene su tražiti načine za smanjenje proizvodnih troškova uporabom jeftinijh materijala, dok su zahtjevi za kvalitetom otisnutog proizvoda postali sve veći zbog dobivanja tržišne prednosti. Takve uštede se prvenstveno odnose na papir i boje, koje su prema svojim karakteristikama na granicama mogućnosti otiskivanja kvalitetnog proizvoda.

Zbog toga se sve više pojavljuju problem otiranja koji direktno smanjuje kvalitetu gotovog proizvoda, a samim time utječu i na pad prodaje. Ispitivanja u ovom radu provest će se na otiscima tiskanim ofsetnim tiskom na rotacijskim strojevima za novinski tisak te će se pokušati definirati tribološke karakteristike otisaka.

Ključne riječi: tribologija, tisak, otiranje, kvaliteta

ABSTRACT

Global crisis impacted the reduction of citizen's purchasing power, and as consequence the reduction of newspaper sale including daily newspapers. Newspaper companies are forced to find a way of reducing costs by using cheaper materials for print production, while the required quality of printed product becomes more and more demanding for getting the market advantage. Primarily this applies to paper and paint, which by its characteristics are at the very edge for getting acceptable quality of printed product. That is why more and more problems are appearing which can be seen also as rub-off that reduces the quality of products. Tests will be carried out on printing machines for newspaper production and we will try to define the tribological characteristics of print product.

Key words: tribology, print, attrition, quality

1. UVOD

Novine su danas jedan od važnijih masovnih medija. Kvaliteta tiska novina je vrlo važan čimbenik u tržišnom pozicioniranju. Kako bi se zadovoljili zahtjevi tržišta, proizvođači grafičkih materijala ulažu ogromne napore i sredstva u razvoj materijala koji bi povećali kvalitetu i konstantu tiskovnih materijala. Glavna zapreka i ograničenje pri povećavanju kvalitete tiska i njenih materijala su zahtjevi tržišta za što prihvatljivijim (jeftinijim) materijalima. U Hrvatskoj je još do sredine prošle godine standardna debljina tiskovne podloge za novinski tisak bila 45 g/m², dok danas se danas u gotovo svim dnevnim novinama koristi papir debljine 42,5g/m².

Jedan od bitnih faktora pri poboljšanju kvalitete tiska je i nemogućnost (kritična debljina) kvalitetnog prihvačanja bojila za tiskovnu podlogu, koja ne može adekvatno prihvatiti boju (upojnost), a time dolazi do većeg otiranja i prljanja novina.

Otisci moraju imati zadovoljavajuću otpornost na otiranje, savijanje, sljepljivanje, fleksibilnost, kemijska stabilnost itd.

Ispitivanja u ovom radu provedena su objektivno na testnim poljima za određivanje prirasta, pomoću kojih se radio test otiranja boje. Rezultati mjerenja prikazani su tabelarno i dijagramom. Cilj ovog istraživanja je ustanoviti kvantitativne tribuloške promjene nastale otiranjem boje s tiskovne podloge.

2. TEORETSKI DIO

Ofsetni tisak je podijeljen u tri osnovne tehnike tiska: tisak iz arka, tisak iz role i novinski tisak. Bazira se na kemijskim reakcijama primanja bojila na tiskovne elemente i odbijanja istih na slobodnim površinama u ovisnosti o kemijskim karakteristikama površine tiskovne forme. Karakteristika ofsetnog tiska je da količina tekućeg bojila koje se nanosi na papir stalno varira tijekom tiska. Zbog ove činjenice je kontrola tiska neophodna kroz cijeli proces kako bi se kvaliteta otisaka mogla zadržati unutar zadanih parametara standarda.

Kontrola tiska se najvećim dijelom obavlja spektrofotometrima i denzitometrima te upotrebom kontrolno-signalnih stripova. Parametre kvalitete najlakše možemo određivati mjerenjem punog tona gustoće obojenja, mjerenjem spektralnih karakteristika punog tona ili mjerenjem spektralnih karakteristika sivog balansa.

Neki od problema koji mogu uzrokovati otiranje boje su: promjenjiva viskoznost bojila tijekom tiska, nekonstantna temperatura valjaka za obojenje, temperatura unutar tiskarskog pogona, povećanje rasterskih elemenata, različita količina otopine za vlaženje i nekonstantna temperatura, promjenjiva kiselost otopine za vlaženje, promjena koncentracije razvijača za razvijanje tiskovnih formi, različiti proizvođači papira, bojila, kemikalija itd.

Sve ove promjene u tisku mogu dovesti direktno ili indirektno do utjecaja otiranja boje s tiskovne podloge, kao i drugih faktora koja su neophodnih za postizanje kvalitetnog otiska.

Tribološke pojave koje se javljaju na otisku uveliko ovise i o kvaliteti papira strukturnoj površini i ostalim svojstvima papira. Papir se prema svojoj klasifikaciji može podijeliti na svojstva koja ga

određuju: gramaturu papira, debljinu papira, volumen, dvostranost papira, na površinska i strukturalna svojstva, upojnost, otpornost prema kidanju i savijanju itd.

Jedno od bitnijih svojstava koje utječe na otiranje boje je površinsko svojstvo papira. Određeno je glatkoćom površine papira, čupanjem i prašenjem papira, smjerom vlakanaca u papiru, upojnošću i dimenzionalnom stabilnošću, otpornošću prema kidanju i savijanju.

Drugi bitan čimbenik koji utječe na ostvarivanje kvalitetnog tiska je količina vlage u papiru. Vlaga može uvjetovati neugodne pojave prilikom tiska, kao što su nabiranje papira ili problemi s paserom.

Upojnost papira je također jedna od bitnijih svojstava kojae utječe na otiranje boje s površine papira. Premala upojnost papira tijekom tiska uzrokuje probleme vezane uz nedovoljno sušenje otisaka dok će prevelika upojnost papira u tisku rezultirati prebrzim prodiranjem veziva tiskarskog bojila u papir.

Otisak na previše upojnom papiru ili razrijeđenim bojama dovodi do prevelikog prodiranja veziva u površinu papira, dok čestice pigmenta ostaju djelomično vezane vezivom na površini papira. Takav način dovodi do otiranja boje već slabijim trljanjem.

Ovakve pojave su česte u novinskom tisku jer papir za novinsku rotaciju je preupojan i slabo keljen. Mehanizam sušenja tiskarskih boja u novinskom tisku je više fizikalni, pri čemu je temelj penetracija veziva u površinu papira, gdje manji dio ostaje na površini i veže pigment na papir. Pri sušenju boje u novinskom tisku nema kemijskih reakcija, zato su dobiveni otisci slabe otpornosti i lako se otiru jer je otisak zaštićen samo strukturom vlakanaca.

Boje za ofsetni tisak su izrađene na bazi ulja, od vezivnih komponenti koje omogućuju dobru interakciju s vodom za vlaženje. Boje moraju imati takva svojstva da se komponente koje daju obojenje u boji prilikom tiska na valjcima ne uništavaju i da se kvalitetno mogu prenijeti s temeljnog na ofsetni i tiskovni cilindar.

Važno svojstvo tiskarskih boja je sposobnost boje da se ne miješa i kemijski reagira s otopinom za vlaženje prilikom kontakta s tiskovnom formom. Tako se osigurava ravnoteža bojila i otopine za vlaženje.

Boje za novinski tisak se gotovo isključivo suše penetriranjem boje u površinu. Ove boje izrađene su na bazi veziva koje ne suši. Vezivo je takve konzistencije da lagano prodire u papir i veže se na vlakanca u papiru, no bitno je da se pritom ne odvoji pigment.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Testni uzorci su napravljeni na testnim stripovima. Testni stripovi sastavljeni su od elemenata s kojima se može izračunati dot gain. Izračunavanje dot gain-a rađeno je na deset polja koja su se u svojim rasterskim vrijednostima razlikovale od polja do polja za 10% screen value.

Istraživanje u ovom radu rađeno je na papiru Norske skog 42,5 gm⁻². Za tisak su se koristile boje Sunchemical lowertack. Testni uzorci napravljeni su na stroju Manroland Geoman. Istraživanje otiranja rađeno je na uređaju Pira Wallace.

Uređaj za otiranje Pira Wallace sastoji se od dva diska različitih polumjera koji su cijelom površinom u dodiru. Diskovi rotiraju istim kutnim brzinama. Ispitivani uzorak i neotisnuti ofsetni papir nalaze se u kontaktu pri ćemu rotiranjem diskova otiru boju (testni uzorak) o površinu papira (neotisnuti offsetni papir). Pritisak među njima regulira se postavljenim utegom različitih masa. Opterećenja koja su se koristila za ispitivanje su: 0,5lb, 1lb i 2 lb (1lb = 0,45kg)

Dobiveni uzorci nakon otiranja mjereni su spektralnimi fotometrom X-Rite DT41. Mjerenje gustoće obojenja rađeno je s izvorom svjetlosti A, uz geometriju promatranja od 2^0 . Dot gain je izračunat kao razlika stvarne vrijednosti rasterskog polja F(V) i zadane vrijednosti rasterskog polja F(A).

DG % = F(V) - F(A)

Stvarna vrijednosti rasterskog polja F(V) dobijena je uz pomoć Murray-Daviesove formule.

$$F(V) = \frac{1 - 10^{-(D_R - D_0)}}{1 - 10^{-(D_{PP} - D_0)}} \times 100\%$$

 D_R - gustoća obojenja mjerenog polja, D_{PP} - gustoća obojenja punog polja a D_0 - bjelina papira.

REZULTATI I DISKUSIJA

Nakon otiskivanja i provedenog otiranja dobiveni su rezultati dot gaina prikazani u slijedećim tablicama i grafovima.

ublicu 1. Rozultuli isplutuliju olituliju uz plutbuk od 0,5 lo								
O,5 lb	ISO	bez	10	20	30	40		
	12647-3:2004	otiranja	okretaja	okretaja	okretaja	okretaja		
0	0	0	0	0	0	0		
10	11,1	12	11	10	10	9		
20	19	22	18	16	15	13		
30	24	25	22	21	21	17		
40	26,1	28	24	23	22,5	18		
50	26	27	24	23,5	22,5	16		
60	23,9	25	22	20,5	20	19		
70	19,8	21	18,5	17	16	14		
80	14,3	14	13	12,5	10	9		
90	7,6	8	6	6	6	5		
100	0	0	0	0	0	0		

Tablica 1: Rezultati ispitivanja otiranja uz pritisak od 0,5 lb





Slika 1. Krivulje dot gaina nakon provedenog otiranja za silu pritiska 0,5 lb

Krivulje dot gaina pokazuju da je dot gain kod otiranja sa najmanjom silom pritiska od 0,5 lb ujednačen i da krivulje prate karakterističan oblik definiran međunarodnim ISO standardom 12647-3:2007.

Tek manja nepravilnost u obliku krivulje (*slika 1*) primijećena je kad su otisci tretirani otiranjem s 40 okretaja, što pokazuje da s navedenim opterećenjem (0,5 lb), osim male deformacije rasterskih elemenata na 40 okretaja, nije došlo do otiranja koje bi moglo smanjiti kvalitetu tiska novina.

1 lb	ISO	bez	10	20	30	40
	12647-3:2004	otiranja	okretaja	okretaja	okretaja	okretaja
0	0	0	0	0	0	0
10	11,1	12	10,5	8	14	2
20	19	22	17,5	14	26	22
30	24	25	21	18	24	28
40	26,1	28	23	21	14	23
50	26	27	24	18	18	21
60	23,9	25	21	18	19	7
70	19,8	21	17,5	14	26	13
80	14,3	14	12	9	3	13
90	7,6	8	5,5	4	10	9
100	0	0	0	0	0	0

Tablica 2: Rezultati ispitivanja otiranja uz pritisak 1 lb



Slika 2. Krivulje dot gaina nakon provedenog otiranja za silu pritiska 1 lb

Slika 2. prikazuje rezultate otiranja kada su otisci opterećeni silom pritiska od 1 lb. Iz krivulje dot gaina vidljivo je da na 10 okretaja nije bilo značajnijeg utjecaja na pad kvalitete tiska novine. Na 20 okretaja primjećuje se da dolazi do postupnog pada kvalitete s obzirom da krivulja dot gaina u potpunosti ne prati karakterističan oblik definiran međunarodnim standardima.

Na 30 okretaja dolazi do nepravilnosti koje se događaju u cijelom rasponu tonova od 1-100%, što pokazuje da je otiranjem došlo do većeg pada kvalitete tiska, kod kojeg nema nikakvih zakonitosti u obliku krivulje dot gaina.

2 lb	ISO	bez	10	20	30	40
	12647-3:2004	otiranja	okretaja	okretaja	okretaja	okretaja
0	0	0	0	0	0	0
10	11,1	12	16	22	17	20
20	19	22	26	8	26	16
30	24	25	21	6	28	13
40	26,1	28	14	22	2	19
50	26	27	17	23	1	28
60	23,9	25	28	28	1,5	3
70	19,8	21	16	27	22	4
80	14,3	14	20	5	17	15
90	7,6	8	21	19	19	23
100	0	0	0	0	0	0

Tablica 3: Rezultati ispitivanja otiranja uz pritisak 2 lb

Sila pritiska 2,0 lb



Slika 3. Krivulje dot gaina nakon provedenog otiranja za silu pritiska 2 lb

Tretiranjem testnih otisaka s 2 lb vidljivo je da krivulje dot gaina nemaju karakterističan oblik niti kod najkraćeg vremena otiranja od 10 okretaja, što znači da je došlo do takvog otiranja da je kvalitetu tiska praktično nemoguće kontrolirati.

5. ZAKLJUČCI

Kvaliteta novinskog tiska definirana je različitim parametrima. Jedan od najvažnijih parametara je vrijednost dot gaina koja se može prikazati krivuljama koje moraju imati karakterističan oblik definiran međunarodnim standardima ISO 12647-3:2007.

Radom je dokazano da je dot gain različit s obzirom na jačinu otiranja.

Određenom jačinom otiranja dolazi do pada kvalitete tiska na način da otisci nemaju pravilnu vrijednost obojenja te je time i krivulja dot gaina različita.

Radom je dokazano da otiranjem otisaka s 0,5 lb nema pada kvalitete tiska, dok je s otiranjem od 1 lb došlo do pada kvalitete tiska tek kad su otisci tretirani s 30 okretaja.

Tretiranjem novina sa silom pritiska od 2 lb dokazana je nesposobnost boje da se kvalitetno prihvati za tiskovnu podlogu, odnosno da je došlo do skidanja boje s otiska.

Istraživanjima u radu je dokazano da je prilikom otiskivanja novina potrebno obratiti veću pažnju na otiranje koje može dovesti do skidanja boje prilikom konzumiranja novina, što ni jednom proizvođaču novine nije prihvatljivo. Smanjenjem otiranja, kvaliteta tiska i novine povećavaju se u cijelosti.

6. LITERATURA:

D. Ricards, P. James: "New age solutions", Digital Demand (2001) 38, 66-69.

J. MacPheem: "Fundamentals of lithographic printing", GATFPress, Sewickley (PA) 1998.

I. Zjakić: "Upravljanje kvalitetom ofsetnog tiska", HSN, Zagreb, 2007.

J. R. Franck: "GATF Encyclopedia of Graphic Communications", GATFPress, Pittsburgh 1998.

M. Wedin, B. Cruse: "Mechanical and Optical Dot Gain in Halftone Colour Prints", IS&T 11th International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technology, Conference Proceedings, New York, 1995.

N. Mrvac, S. Bolanča, I. Zjakić: "Influence of Register Error of Particular Colour on the Visual Evaluation of the Print Quality", GATFPress, Pittsburgh 2001.

H. Kiphhan: handbook of Print Media, Springer, Heidelberg, 2001. ISO 12647-2:2007.

SILVER NANOPARTICLES / CELLULOSE FABRIC / POLYSILOXANE COMPOSITE

KOMPOZIT NANOČESTICA SREBRA, CELULOZNE TKANINE I POLISILOKSANA

S. Kurajica, T. Očko and V. Mandić

University of Zagreb, Faculty of chemical engineering and technology, Zagreb, Croatia

Abstract

The process of deposition of silver nanoparticles on cellulose fabric followed by coating with γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS), as well as the properties of obtained nanocomposites have been investigated. Silver nanoparticles were prepared through the reduction of silver nitrate with sodium borohydrate. The cellulose fabric samples treated with colloidal silver were additionally treated with MPS. The concentration of Ag in the fabric samples was determined by inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS), the thermal behavior of samples was characterized by Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermo-Gravimetric Analysis (TGA) and the character of obtained polysiloxane coating was examined using Fourier transform infrared spectrometry. It was determined that process yield satisfactory concentrations and uniform distribution of silver nanoparticles throughout the fabric surface and MPS provided surface modification and alteration of thermal properties.

Keywords: silver nanoparticles, γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, nanocomposite

Sažetak

Istraživan je proces depozicije nano-čestica srebra na celuloznu tkaninu na koju je potom nanesen sloj γ -metakriloksipropiltrimetoksisilana (MPS), te svojstva pripravljenog nano-kompozita. Nano-čestic srebra pripravljene su redukcijom srebrenog nitrata s natrijevim borhidridom. Uzorci celulozne tkanine na koje je nanešeno koloidno srebro dodatno su obrađeni s MPS. Koncentracija Ag u uzorcima tkanine određena je induktivno spregnutom plazma – masenom spektrometrijom (ICP-MS), termička svojstva uzoraka karakterizirana su diferencijalnom termičkom analizom (DTA) i termo-gravimetrijskom analizom (TGA) a karakter dobivenog polisiloksanskog sloja ispitan je Fourier transformiranom infra-crvenom spektroskopijom. Utvrđeno je da proces rezultira zadovoljavajućim koncentracijama i ravnomjernom distribucijom nano-čestica srebra po površini tkanine dok MPS modificira površinu i mijenja termička svojstva tkanine.

Ključne riječi: nano-čestice srebra, γ-metakriloksipropiltrimetoksisilan, nanokompozit

Introduction

The development of new medical products based on the immobilization of nanoparticles on textile fibers has recently received a growing interest from both the academic and industrial sectors [1]. The use of nanoparticles, especially silver nanoparticles has shown advantageous due to its ability to exert a bactericidal effect and low toxicity to human cells [2]. Silver bactericidal properties have been proven against a broad range of microorganisms, even at low concentrations [2]. The use of silver nanoparticles yields increasing number of particles per unit area and, thus, maximized antibacterial effects [3].

Cotton fibers are particularly suitable for manufacturing of medical non-implantable (different bandages, plasters, gauze dressings, lint, wadding, adsorbent pads) and healthcare products. [4] Therefore, the application of silver nanoparticles to cotton fabrics received a great deal of attention. Dressings and bandages embedded or coated with silver nanoparticles are used for prevention of sepsis of skin wounds like burns and ulcers. [5]

In order to control the activity of such products uniform dispersion and gradual and persistent release of silver ions from the textile into the surroundings should be provided. [6] The problems related to uniform dispersion and gradual release of silver from the fiber surface into its surroundings is occasionally achieved by nanometallic particles incorporation into organic polymers. Sol–gel produced polysiloxane coatings are a good alternative to organic networks, enabling the uniform dispersion, embedment and controlled release of antibacterial agents such as silver nanoparticles. [7] Polysiloxanes hold particular position for biomedical materials and have a diversity of applications due to its biocompatibility, hydrophobicity and air permeability. [8] Understandably, their properties are close related to the unique character of the molecules: one hand, polysiloxane is made up of the polar Si–O linkages and non-polar R-Si groups [8].

The intention of this investigation was to explore a new method for stabilizing nanostructures on textile surfaces in order to achieve permanent antibacterial activity as well properties. Organic alkoxysilane, achieve improved textile as to γmethacryloxypropyltrimethoxysilane was used to treat fabric surface in simple and industrially adjustable manner in order to stabilize silver nanoparticles on the fabric surfaces. Coatings were prepared at room temperature and normal pressure using conventional coating procedure for textile fabric finishing and the properties of polysiloxane coating have been investigated.

Experimental

Plain-weave 100% cotton woven fabric with a mass of 164 g/m^2 was used in the experiments. In a pre-treatment process the fabric samples of 100 cm² (~1.46 g) were washed in a detergent distilled water solution with a concentration of 5 g/l, heated to 40°C. After washing, the samples were rinsed four times in cold distilled water and dried at room temperature.

Silver nanoparticles were prepared through the reduction of silver nitrate, $AgNO_{3,}$ (Kemika) with sodium borohydrate, NaBH₄ (Fluka). A 10 mL volume of 0.001 M silver nitrate was added dropwise (about 1 drop per second) to 90 mL of 0.003 M sodium borohydride distilled water solution that had been chilled in an ice bath. The reaction mixture was stirred vigorously on a magnetic stir plate. The entire addition took about three minutes, after which the stirring was stopped. The obtained clear yellow 100 ppm colloidal silver was stable at room temperature for at least one month. Silver nanoparticles were applied to cotton fabric by immersion of fabric samples into colloid for 15 min, followed by drying at room temperature for 5 h and curing at 105°C for 1 h.

Polysiloxane sol was prepared by dissolving of 23.5 ml of γ – methacryloxypropyltrimethoxysilane, CH₂=C(CH₃)COOCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, (ABCR) in 58.3 ml of absolute ethanol (Kemika) under stirring. Also under stirring 18.2 ml of 0.01M HNO₃ was added to the mixture which was further kept for 1 h at room temperature. Polysiloxane sol was then adsorbed onto cotton fabric substrate by immersion of fabric sample into sol for 15 min. The fabric was dried at room temperature for 5 h and cured at 105°C for 1 h in order to create permanent bonding of the coupling agent at their surface.

A Varian Cary 100 spectrophotometer was used for the characterization of UV–vis absorption spectra of nanosized colloidal silver by irradiation at the wavelength from 200 to 800 nm. The concentration of Ag in the fabric samples was determined by inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) on a Perkin Elmer, Elan DRC spectrophotometer. A sample of 50 mg was burned and dissolved in 65% nitric acid, HNO3 (Kemika, p.a.) and diluted to 25 ml. For each specimen, three samples were taken from different positions, and for each sample three measurements were made. The Ag concentrations were given as a mean value. The thermal behavior of powder precursors was characterized by Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermo-Gravimetric Analysis (TGA) using simultaneous DTA/TGA analyzer Netzsch STA 409. For the thermal analysis ~50 mg of material were placed in Pt crucibles and heated at a rate of 10 °C min⁻¹. IR spectra of the samples were acquired using the Fourier transform infrared spectrometer Bruker Vertex 70 in ATR (attenuated total reflectance) mode. The samples were pressed on a diamond and the absorbance data were collected between 400 and 4000 cm⁻¹ with spectral resolution of 0.5 cm⁻¹ and 128 scans.

Results and discussion





Immediately after addition of sodium borohydrate to silver nitrate the solution appeared light yellow. The distinctive color of colloidal silver is due to a phenomenon known as plasmon absorbance. Incident light creates oscillations in conduction electrons on the surface of the nanoparticles and electromagnetic radiation is absorbed.

Owing to the appearance of surface plasmon absorption band the UV–vis spectroscopy method has proven appropriate to monitor the formation of silver colloids. The spectrum of the clear yellow colloidal silver obtained from the synthesis is shown in Figure 1. UV-vis spectroscopic characterization of colloidal sample yield absorption band centered at 395 nm hawing full width at half maxima approximately 60 nm. After the fabric dipping the color turned to darker yellow and absorption band shifted to 406 nm while full width at half maxima increased to approximately 100 nm (Fig. 1).

The wavelength of the plasmon absorption maximum can be used to indicate particle size. In general, as the particles become larger, the plasmon peak shifts to longer wavelengths [9]. Also, the increase of absorption band width, points out to the widening of the particle size distribution. According to literature data [10] the plasmon maxima at 395 nm and 405

nm match silver nanoparticles size of ~ 10 nm and 14 nm, respectively. Therefore, the agglomeration in the course of dipping process is minimal, far from impairing the nano character of silver nanoparticles. The increase of particle size and the widening of the particle size distribution could be explained in terms of slight destabilization of borohydride layer around nanoparticles providing a particle surface charge [10].



Fig. 2. The amount of silver loaded on fabrics FA and polysiloxane treated fabric FAS. The numbers denote sample numbers.

Treatment with MPS compensated for some adverse effects of nanosilver treatment such as decreasing softness.

The amount of silver deposited on fabric was quantitatively evaluated by inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS). The amounts of silver in fabric samples expressed in ppm are shown in Fig. 2. As can be seen reasonably uniform distribution of nanoparticles throughout the fabric has been attained. The amount of silver in samples treated with MPS appears smaller but this is a consequence of presence of a considerable amount of MPS in samples. As the samples were taken to have constant weight they contain less fabric and consequently less silver. The concentration of deposited silver higher than 60 ppm could be evaluated as sufficient to provide required bactericidal and fungicidal activity. [11]



Fig. 3. DTA/TGA/DTG curves of the Ag deposited fabric FA and MPS treated Ag deposited fabric FAS.

Fig. 3 shows the DTA/TGA results for the nanoparticles / fabric as well as nanoparticles / fabric / polysiloxane composite. The first endothermic effect in the DTA curve of nanoparticles/fabric composite occurring between room temperature and ~100°C, accompanied with small weight loss is a consequence of the elimination of moisture. The second endothermic effect centered at 350°C and intense mass loss are attributed to thermal degradation of cellulose fabric and release of the volatiles.

Similar to nanoparticles / fabric DTA curve the first endothermic effect on DTA curve of nanoparticles / fabric / polysiloxane sample is attributed to the elimination of moisture, but in this case together with the remained organics. The exothermic effect in the DTA curve at ~185°C is attributed to oxidation of the starting silane [12] and the endothermic one at ~330°C to the decomposition of organic groups. [13] Another exothermal effect between 400 and 500°C, also accompanied with considerable mass loss is attributed to the additional thermal degradation process of cellulose fabric. Instead one step degradation process as for pure fabric, the two-step degradation process has been observed. The deposited material brings about interfacial interaction, partially protected fabric and induced two-step degradation process.



Fig. 4. FTIR spectra of the Ag deposited fabric FA and MPS treated Ag deposited fabric FAS.

The FTIR spectra of the samples are shown in Fig. 4. The spectra of silver/cellulose composite show typical features of cellulose, e.g. strong bands typical for cotton in the 1150–900 cm⁻¹ spectral regions [7]. Silver exhibit peak at ~1600 cm⁻¹ but since the amount of silver is extremely small the broad band in spectra of silver/cellulose composite centered at 1600 cm⁻¹ couldn't be attributed to silver with certainty. The broad absorption band at 3400 cm⁻¹ (Fig. 5a) indicates the presence of –OH groups and the absorption bands in the region 2800–3000 cm⁻¹ correspond to the stretching vibrations of C–H bonds in alkyl (2945) and methoxy groups (2841 cm⁻¹) groups of MPS [14].

Inspection of the coated sample spectra in Fig. 1 revealed no clear bands at 1170, 1080 and 960 cm⁻¹, characteristic for Si–O–C in MPS [15] nor the bands typical for of Si-O-Si linkages at 1130, 1075 and 1025 cm⁻¹ [15] (indicating that the silica network was formed during the MPS condensation process) due to an overlapping with far stronger cellulose bands. Instead, multiple bands in this area are slightly enhanced, especially the band at ~900 cm⁻¹. The greatest difference of the spectra of silver / cellulose / polysiloxane composite compared to spectra of silver/cellulose composite is the appearance of bands at 1650 and 1700 cm⁻¹. The first is associated with C-O and the second one is associated with C=O bond, both being a part of MPS molecule. The band between 830 and 950 cm⁻¹ could be associated to Si–O–Si link vibration indicating that certain condensation of the silane chains has taken place. [14]

Conclusion

The process of deposition of silver nanoparticles on cellulose fabric followed by coating with MPS has been accomplished and the obtained nanocomposite has been investigated. It was determined that process doesn't impair nano character of silver particles and yield uniform distribution throughout the fabric. The average deposited amounts of nanoparticles were 63 ppm and 48 ppm for samples without and with MPS, respectively. Considerable amount of MPS has been deposited on fabric providing surface modification and alteration of thermal properties. It was indicated that certain condensation of silane chains occurs. The simple and industrially adjustable deposition and coating process has been demonstrated. Using this method various natural and synthetic fabric and fibers could be coated in order to achieve number of antimicrobial applications.

Acknowledgement

The financial support of the Ministry of Science, Education and Sports of Republic of Croatia within the framework of the project No. 125-1252970-2981 "Ceramic nanocomposites obtained by sol-gel process" is gratefully acknowledged. The authors would like to thank Prof. Dr. L. Sipos for performing ICP-MS measurements.

References

1. S. T. Dubas, P. Kumlangdudsana, P. Potiyaraj, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 289 (2006) 105–109.

2. N. Durán, P.D. Marcato, G.I.H.D. Souza, O.L. Alves, E. Esposito, Journal of Biomedical Nanotechnology 3 (2007) 203–208.

3. S.Y. Yeo, S.H. Jeong, Polymer-International 52 (2003) 1053–1057.

4. Y. Gao, R. Cranston, Textile Research Journal 78 (2008) 60–72.

5. X. Chen, H.J. Schluesener, Toxicology Letters 176 (2008) 1-12.

6. M. A. A. O'Neill, G. J. Vine, A. E. Beezer, A. H. Bishop, J. Hadgraft, C. Labetoulle, M. Walker, P. G. Bowler, International Journal of Pharmaceutics 263 (2003) 61–68.

7. B. Tomšič, B. Simončič, B. Orel, M. Žerjav, H. Schroers, A. Simončič, Z. Samardžija, Carbohydrate Polymers 75 (2009) 618–626.

8. B. Liu, S, Cao, X. Deng, S. Li, R. Luo, Applied Surface Science 252 (2006) 7830–7836.

9. J.J. Mock, M. Barbic, D.R. Smith, D.A. Schultz, S. Schultz, Journal of Chemical Physics 116 (2002) 6755–6759.

10. S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. A. Rutkowsky, C. Boritz, Journal of Chemical Education 84 (2007) 322-325.

11. V. Ilić, Z. Šaponjić, V. Vodnik, B. Potkonjak, P. Jovančić, J. Nedeljković, M. Radetić, Carbohydrate Polymers 78 (2009) 564–569.

12. M. Abboud, M. Turner, E. Duguet, M. Fontanille, Journal of Materials Chemistry 7 (1997) 1527-1532.

13. M. Garcia-Heras, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J.C. Galvan, S. Radzki, M.A. Villegas, Journal of Alloys and Compounds 380 (2004) 219–224

14. M. Pantoja, B. Díaz-Benito, F. Velasco, J. Abenojar, J.C. del Real, Applied Surface Science 255 (2009) 6386–6390.

15. E. Tang, H. Liu, L. Sun, E. Zheng, G. Cheng, European Polymer Journal 43 (2007) 4210–4218
UTJECAJ SADRŽAJA DARVANA NA REOLOŠKE KARAKTERISTIKE 70%-TNE Al₂O₃ SUSPENZIJE

Marijo Lalić, Lidija Ćurković

Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, Croatia

Sažetak

U radu je prikazan utjecaj Darvana, kao disperzanta, na reološke parametre Al_2O_3 suspenzije. Pripravljene su 70 %-tne Al_2O_3 suspenzije sa sadržajem Darvana od 0,2, 0,3 i 0,4%. Povećanjem udjela Darvana smanjuje se viskoznost. Reološki dijagrami ukazuju da se promatrane suspenzije ponašaju pseudoplastično. Za procjenu eksperimentalnih podataka uspješno su primijenjeni Potencijski model, Binghamov plastični model te Herschel-Bulklejev model. Na osnovu reoloških mjerenja može se zaključiti da je Darvan dobar disperzant za visokokoncentriranu Al_2O_3 suspenziju.

Ključne riječi: Al₂O₃ suspenzija, visokznost, dijagrami tečenja.

INFLUENCE OF DARVAN AMOUNT ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF 70% ALUMINA SUSPENSION

Abstract

The aim of this paper is to investigate the rheological behavior of highly concentrated (70 wt.%) sub-micron Al_2O_3 aqueous suspension containing different amounts of Darvan as disperzant. Suspension with 0.2, 0.3 and 0.4% of Darvane were examined. With higher amount of Darvan lower values of viscosity are achieved. The flow curves of alumina suspensions indicate on typical shear-thinning behaviour and were fitted satisfactorily to the Power law, Herschel-Bulkley and Bigham model. The results obtained from rheological measurements indicated that Darvan is great and efficient dispersant for high concetrated Al_2O_3 suspensions.

Keywords: Al₂O₃ aqueous suspension, viscosity, flow curves.

1. UVOD

Posljednih godina velika se pažnja posvećuje razumijevanju koloidnih otopina (suspenzija) jer upravo razumjevanje koloidnih otopina, u tehnologijama kao što su lijevanje suspenzija (*slip casting*), lijevanje folija (*tape casting*), centrifugalno lijevanjem (*centrifugal casting*), injekcijsko lijevanje (*injection moulding*) i prevlačenje uranjanjem (*dip coating*), igra ključnu ulogu u proizvodnji keramičkih proizvoda sa poboljšanim svojstvima. U svim spomenutim tehnologijama poznavanje i razumijevanje reoloških karakteristika suspenzija je izuzetno bitno u procesu oblikovanja keramičkih proizvoda odnosno procesu optimiranja svojstava sirovca [1,2].

Svojstva keramičkih proizvoda ovise o veličini čestica keramičkog praha. Što su čestice manje to se postiže veći stupanj sinteriranja a time i bolja svojstva keramičkog proizvoda. S druge strane visoka koncentracija suspenzije kao i čestice malih dimenzija (<1 μ m) znantno doprinose porastu viskoznosti kao posljedica pojačanih interakcija među česticama [3]. Riječ je o van der Walsovim privlačim silama koje vladaju među česticama usljed kojih dolazi do aglomeracije čestica što ima negativan učinak na proces lijevanja u kalup.

Povišena viskoznost suspenzija podrazumjeva otežano lijevanja u kalup. Da bi se viskoznost smanjila, a time olakšalo lijevanje u kalup, suspenzijama se dodaju određeni aditivi, disperzanti, koji mogu značajno utjecati na sniženje viskoznosti. Djelovanje disperzanata temelji se na principu da se onemoguće interakcije među keramičkim česticama, elektrostatičkom stabilizacijom i, ili steričkom stabilizacijom [4].

Keramička industrija ima veliku potrebu za novim i učinkovitijim disperzantima te se velik broj istraživanje provodi u smjeru ispitivanja utjecaja pojedinih vrsta i količine aditiva na viskoznost pojedinih vrsta keramičkih suspenzija [5,6]. Osim anorganskih disperzanata, koji su se donedavno u velikoj mjeri koristili, sve veću primjenu imaju polielektroliti koji osim što su stabilniji, efikasniji, bolji su i u kontroli tiksotropnosti. Njihovo djelovanje temelji se i na elektrostatičkoj i na steričkoj stabilizaciji [7-9]. Mehanizam djelovanja polielektrolita već je duže vrijeme poznat i bio je predmet istraživanja brojnih radova [10]. Do sada je ispitan utjecaj različitih vrsta polielektrolita kao što su PAA, PMAA itd. na stabilizaciju alumij oksidnih, titan oksidnih, cirkonij oksidnih suspenzija [11-13]. Međutim, utjecaj APMA-a (amonij polimetakrilat) nije ispitan za 70 %-tnu aluminij oksidnu suspenziju i predmet istraživanja je u ovom radu.

Da bi se u potpunosti mogla kontrolirati stabilnost i reološke karakteristike suspenzije, potrebno je ispravno procjeniti stabilnost suspenzije [14,15]. Sedimentacijski testovi i mjerenje prividne viskoznosti pri točno određenim brzinama smicanja često se koristi u procjeni stabilnosti suspenzija, ali za procjenu stabilnosti koncentriranih suspenzija postoje određena ograničenja spomenutih metoda te se koriste reološki dijagrami tečenja[16]. Reološki dijagrami tečenja prikazuju ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja te je na osnovu te ovisnosti moguće dobiti informacije o interakcijama među česticama u suspenziji [17]. Potencijski model, Binghamov plastični model, Herschel-Bulklejev model i Cassonov model koriste se za opisivanje nenewtonskih fluida te se koriste za objašnjavanja, karakterizaciju i predviđanje tečenja i pseudoplastičnog ponašanja visokokoncentriranih aluminij oksidnih suspenzija [16].

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj Darvana kao disperzanta na stabilnost, odnosno viskoznost, 70%-tne aluminij oksidne suspenzije na osnovu provedenih reoloških mjerenja. Iz dobivenih rezultata moguće je utvrditi dali suspenzija pokazuje pseudoplastično ponašanje te koji reološki model najbolje opisuje ponašanje pojedine suspenzije.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Za pripravu suspenzije korišten je α -Al₂O₃ prah (visoke čistoće, C90, Alcan Chemicals, Ohio). Prema deklaraciji proizvođača prosječna raspodjela veličine čestica korištenog α -Al₂O₃ praha je 0,9 μ m.

Kao disperzant korišten je amonij polimetakrilat, pod trgovačkim nazivom Darvan. Al₂O₃ suspenzijama variran je maseni udio Darvana koji je izražen preko ukupne mase α -Al₂O₃ praha. Sastav ispitivanih suspenzija prikazan je u tablici 1.

Za miješanje, odnosno homogenizaciju Al_2O_3 suspenzija korišten je planetarni kuglični mlin (Pulverisette 6, Fritsch, Germany) sa keramičkim kuglicama. Suspenzije su priređene dodavanjem deionizirane vode, Darvana i na kraju α - Al_2O_3 praha u planetarni kuglični mlin (gdje se nalaze 10 keramičkih α - Al_2O_3 kuglica, a posuda za homogenizaciju je također sačinjena od α - Al_2O_3 keramike). Suspenzije su homogenizirane tijekom 90 min pri 300 okr/min. Nakon homogenizacije mjehurići zraka uklonjeni su u eksikatoru tijekom 5 min, potom u ultrazvučnoj kupelji tijekom 5 min te ponovo u eksikatoru tijekom 5 min. Svi ovi koraci provode se u cilju postizanja što homogenije suspenzije bez prisustva mjehurića zraka kako bi rezultati reoloških mjerenja bili što pouzdaniji. Nakon homogenizacije izmjerena je pH vrijednost suspenzija koja je varirala u intervalu od 8 do 9.

Suspenzija	w, %					
	H ₂ O	α -Al ₂ O ₃	Darvan [*]			
1	30	70	0,2			
2	30	70	0,3			
3	30	70	0,4			

Tablica 1. Sastav pripravljenih suspenzija iskazan u masenim udjelima (w, %)

^{*}preračunato na masu α -Al₂O₃ praha

Nakon što su pripremljene 70%-tne suspenzije s različitim udjelima disperzanta i nakon što su homogenizirane, 14 mL suspenzije se prenese u cilindar rotacijskog viskozimetra (Brookfield DV-III Ultra, U.S.A.). Temperatura je održavana na vrijednosti od 21 C° \pm 1C°. Da bi se poništila "povijest uzorka" koja može utjecati na rezultate mjerenja viskoznosti svaka pojednina suspenzija izlaže se djelovanju brzine smicanja od 100 s⁻¹ u vremenu od 2 min. nakon čega slijedi snimanje reoloških krivulja. Snima se, odnosno određuje se smično naprezanje u ovisnosti o brzini smicanja. Brzina smicanja se povećava od 0 s⁻¹ pa sve do 200 s⁻¹ u 50 jednakih vremenskih intervala u ukupnom trajanju od 2 min., a da bi se odredilo da li je suspenzija tiksotropna ili ne, brzina smicanja se s vrijednosti 200 s⁻¹ vraća ponovo na brzinu smicanja od 0 s⁻¹.

Utjecaj Darvana na viskoznost i smično naprezanje, 70% -tne Al_2O_3 suspenzije, proučen je primjenom različitih reoloških modela odnosno reoloških dijagrama. Reološki dijagrami prikazuju sljedeće ovisnosti:

- ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja i

- ovisnost viskoznosti o brzini smicanja.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj istraživanja bio je utvrditi dali, i ukoliko je u kojoj mjeri, Darvan utječe na viskoznost odnosno smično naprezanje 70%-tne Al_2O_3 suspenzije. Sastav ispitivanih suspenzija prikazani su u tablici 1. Na slici 1. prikazana je krivulja tečenja, odnos smičnog naprezanja o brzini smicanja. Brzina smicanja se povećavala od 0 s⁻¹ pa sve do 200 s⁻¹ u 50 jednakih vremenskih intervala u ukupnom trajanju od 2 min., potom se brzina smicanja s vrijednosti 200 s⁻¹ vratila ponovo na brzinu smicanja od 0 s⁻¹. Dobiveni rezultati ukazuju da je 70%-tna Al_2O_3 suspenzija sa udjelom Darvana od 0,3% tiksotropna.



Slika 1. Krivulja tečenja 70%-tne Al₂O₃ suspenziju koja sadži 0,3% Darvana. Odnos smičnog naprezanja i brzine smicanja.

Na slici 2. prikazan je utjecaj Darvana na ovisnost viskoznosti o brzini smicanja, odnosno utjecaj Darvana na ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja. Vidljivo je da se porastom udjela Darvana smanjuje viskoznost odnosno smično naprezanje. Znatno smanjenje viskoznosti uočava se kod suspenzije koja sadrži 0,3% Darvana u odnosu na suspenziju koja sadrži 0,2 % Darvana. Daljnjim povečanjem udjela Darvana ne dolazi do znatnije promjene viskoznosti odnosno smičnog naprezanja (viskoznost se neznatno smanjuje), u odnosu na suspenziju sa 0,3% Darvana. Promatrajući sliku 3. može se zaključiti da se viskoznost snižava porastom brzine smicanja. S druge strane smično naprezanje raste porastom brzine smicanja za promatrane suspenzije sa različitim udjelima Darvana. Suspenija koja sadrži 0,4 % Darvana najniže je viskoznosti te je upravo ona pogodna za lijevanje suspenzija.



Slika 2. Krivulje trečenja. (A) Ovisnost viskoznosti o brzini smicanja pri različitim masenim udjelima Darvana; (B) Ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja pri različitim udjelima Darvana.



Slika 3. Utjecaj brzine smicanja na (A) viskoznost pri različitim udjelima Darvana i na (B) smično naprezanje pri različitim udjelima Darvana.

Iz slike 2. da se zaključiti da ispitivane suspenzije pokazuju, manje više, pseudoplastično ponašanje (karakterizira ga bolja tečljivost djelovanjem naprezanja). Za procjenu eksperimentalnih podataka (ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja) primjenjena su tri modela:

- Potencijski model: $\tau = k\gamma^n$ (1)
- Herschel-Bulkleyev model: $\tau = \tau_0 + k\gamma^n$ (2)
- Binghamov model: $\tau = \tau_0 + \rho \gamma$ (3)

Gdje je:

- τ (Pa) smično naprezanje,
- k koeficient konzistencije-pokazatelj viskoznosti,
- γ (s⁻¹) je smična brzina,
- *n* indeks tečenja,
- τ_0 (Pa) granica tečenja koja označava minimalno smično naprezanje da bi došlo do tečenja fluida,
- ρ oznaka za plastičnu viskoznost.

Dobivene vrijednosti reoloških parametara70%-tnih Al₂O₃ suspenzija za prethodno navedene primijenjene modele prikazani su u tablici 2.

70%-tna Al_2O_3 suspenzija koja sadrži 0,2 % Darvana podjednako dobro opisuju i Potencijski i Herschel-Bulkleyev model (promatrajući vrijednosti koeficijenta korelacije, *R*, iz tablice 2 dok suspenzije sa sadržajem Darvana od 0,3 i 0,4% podjednako dobro opisuju i Herschel-Bulkleyev i Binghamov model.

w (Darvan), %	Visk η, n	oznost nPa s	Potencijski model $\tau = k\gamma^n$		Herschel-Bulkleyev model $\tau = \tau_0 + k\gamma^n$			Binghamov model $\tau = \tau_0 + \rho \gamma$				
	γ=50 s ⁻¹	γ=100 s ⁻¹	k	n	R	$ au_0$	k	n	R	$ au_0$	ρ	R
0,2	49,9	32,84	0,34	0,48	0,997	0,16	0,272	0,51	0,998	1,14	0,018	0,955
0,3	9,6	7,86	0,03	0,70	0,975	0,20	0,005	1,04	0,994	0,19	0,006	0,994
0,4	8,02	6,94	0,01	0,86	0,975	0,16	0,002	1,18	0,993	0,10	0,006	0,989

Tablica 2. Reološki parametri 70%-tnih Al₂O₃ suspenzija za primijenjene modele.

Promatranjem parametara Potencijskog modela vidljivo je da porastom udjela Darvana u suspenzijama raste vrijednost indeksa tečenja (n). Vrijednost indeksa tečenja (n) je manja od 1 za sve ispitivane suspenzije što znači da se ispitane suspenzije prema potencijskom modelu ponašaju pseudoplastično. Važno je uočiti da se porastom udjela Darvana u suspenzijama smanjuje pouzdanost potencijskog modela za procjenu eksperimentalnih podataka, vrijednosti koeficijenta korelacije (R) se smanjuje porastom udjela Darvana.

Kod primjene Herschel-Bulkleyevog modela ne dolazi do značajnije promjene vrijednosti τ_0 (granica tečenja) ovisno o promjeni koncentracije suspenzije. Suspenzija sa udjelom Darvana od 0,2 %, prema indeksu tečenja (*n*) ponaša se pseudoplastično. Suspenzija sa 0,3 % Darvana ima vrijednost indeksa tečenja (*n*) praktički jednaku 1 te Herschel-Bulkleyev model praktički postaje Binghamov model. Konačno za suspenziju sa 0,4% Darvana vrijednost indeksa tečenja (*n*) je jednaka 1,18 te suspenzija pokazuje diletanto ponašanje.

Bingamov model nije pogodan za procjenu eksperimentalnih podataka suspenzije sa 0,2% Darvana dok je primjenjiv za opisivanje suspenzija sa 0,3 i 0,4% Darvana. Vidljivo je da porastom udjela Darvana u suspenzijama dolazi do smanjenja vrijednosti τ_0 što znaći da je potrebno manje smično naprezanje za početak tečenja ispitivanih suspenzija porastom udjela Darvana.

Smična brzina od 50 s⁻¹ odgovara brzini smicanja koja se javlja prilikom gravitacijskog lijevanja suspenzije te je vidljivo da 70%-tna Al_2O_3 suspenzija sa 0,4 % Darvana ima najmanju viskoznost te će upravo suspenzija tog sastva biti pogodna za lijevanje.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenih reololoških ispitivanja 70%-tnih Al₂O₃ suspenzija koje sadrže 0,2, 0,3 i 0,4% Darvana može se zaključiti sljedeće:

- 70%-tna Al₂O₃ suspenzija koja sadrži 0,4% Darvana ima najmanju viskoznost. Pri brzini smicanja od 50 s⁻¹ (odgovara smičnoj brzini prilikom gravitacijskog lijevanja) i temperaturi od 21 C^o± 1C^o viskoznost suspenzije iznosi 8,02 mPa s. Pri navedenoj viskoznosti suspenzija je dobro dispergirana te je pogodna za lijevanje.
- Prema dijagramima tečenja suspenzije pokazuju pseudoplastično ponašanje. Za procjenu eksperimentalnih podataka primjenjena su 3 modela: Potencijski model, Binghamov plastični model i Herschel-Bulklejev model.
- Povišenjem udjela Darvana u 70 %-tnoj Al₂O₃ suspenziji dolazi do smanjenja viskoznosti. Pad viskoznosti je značajniji pri povećanju udjela Darvana sa 0,2 na 0,3% nego sa 0,3 na 0,4%
- Darvan je prema svim reološkim pokazateljima dobar disperzant.

5. LITERATURA

- Chang, J. C., Velamakanni, B. V., Lange, F. F., Pearson, D. S.: Centrifugal Consolidation of Al₂O₃ and Al₂O₃/ZrO₂ Composite Slurries vs Interparticle Potentials: Particle Packing and Mass Segregation, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 2201-2204 (1991).
- [2] Bergstrom, L., Schilling, C. H., Aksay, I. A.: Consolidation Behavior of Flocculated Alumina Suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 3305-3314 (1992).
- [3] McCauley, R. A.: Rheology, In Ceramic Monographs Hand-book of Ceramics, Verlag Schmid GmbH, Freiburg, 1-7 (1983).
- [4] Horn, R. G., Surface forces and their action in ceramic materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1117-1135, (1990).
- [5] Sheppard, L. M., The changing demand for ceramic additives, *Cer. Bull.*, 69, 802-806 (1990).
- [6] Moreno, R., The role of slip additives in tape-casting technology: part I solvents and dispersants, *Am. Ceram. Soc. Bull.*,71, 1521-1531 (1992).
- [7] McHale, A. E. Processing additives, In Engineered Materials Hand-book, Ceramics and Glasses, American Technical Publishers, Herts, 4, 115-121, (1991).
- [8] Brinker, C. and Scherer, G., Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, (1990).
- [9] Pugh, R. J. and Bergstrom, L., Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramic Processing, Surfactant Science Series, Marcell Dekker, New York, (1994).
- [10] Alston, E.: Dispersing Agents Suitable for the Deflocculation of Casting, *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 74, 279-285 (1975).
- [11] Cesarano III, J., Aksay, I. A., Bleier, A.: Stability of Aqueous -Al₂O₃ Suspensions with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolyte *J.Am.Ceram.Soc.*, 71, 250-255 (1988).
- [12] Foissy, A., Attar, A. E., Lamarche, J.M.: Adsorption of polyacrylic acid on titanium dioxide, *J.Colloid Interface Sci.*, 96, 275-287 (1983).

- [13] Guo, L., Zhang, Y., Uchida, N., Uematsu, K.: Adsorption effects on the rheological properties of aqueus alumina suspensions with polyelectrolyte, *J.Eur. Ceram.Soc.* 17, 345-352 (1997).
- [14] Pugh, R. J.: Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing, Edited by R. J. Pugh and L. Bergstrom, Marcel Dekker, New York, 127-130 (1994).
- [15] Lange, F. F.: Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability, *J. Am. Ceram.Soc.* 72, 3-15 (1989).
- [16] Bell, S. H., Crowl, V. T.: Dispersion of Powders in Liquids, Edited by G. D. Parfitt, Applied Science, London, 291-305 (1973).
- [17] Darby, R.: Encyclopedia of Fluid Mechanics, Slurry Flow Technology, Edited by N. P. Cheremisinoff, Gulf Publishing, Houston, 5, 49-65 (1986).

UTJECAJ NAKNADNE OKSIDACIJE NA OTPORNOST TROŠENJU I KOROZIJSKU POSTOJANOST NITROKARBURIRANOG ČELIKA

THE EFFECT OF POST OXIDIZING OF NITROCARBURIZED STEEL ON ITS WEAR AND CORROSION RESISTANCE

Darko Landek, Franjo Cajner, Saša Kovačić, Ivan Peharec

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 1, 10000 Zagreb, Hrvatska E-mails: <u>darko.landek@fsb.hr</u>, <u>franjo.cajner@fsb.hr</u>

SAŽETAK

U cilju poboljšanja otpornosti na trošenje i korozijske postojanosti skupine čelika EN C45, površina čelika podvrgnuta je postupku nitrokarburiranja u solnoj kupki, sa ili bez naknadne oksidacije. Značajno poboljšanje u svojstvima čelika osobito je vidljivo nakon nitrokarburiranja te još značajnije tijekom naknadne obrade u oksidacijskoj kupki. Za evaluaciju utjecaja parametara naknadne oksidacije na površinsku tvrdoću i otpornost na koroziju i trošenje, ispitni uzorci podvrgnuti su ispitivanju otpornosti na elektrokemijsku koroziju i ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje. Dobiveni rezultati potvrđuju povoljan učinak naknadne oksidacije nitrkokarburiranog sloja na otpornost prema adhezijskom trošenju i otpronost prema elektrokemijskoj koroziji. Isti učinak nije zabilježen u slučaju bez naknadne oksidacije.

KLJUČNE RIJEČI

Nitrokarburiranje postupkom TENIFER, nitrokarburiranje s naknadnom oksidacijom postupkom TENIFER QPQ, otpornost adhezijskom trošenju, otpornost na elektrokemijsku koroziju

ABSTRACT

In order to improve corrosion and wear resistance of steel grade EN Ck45, the surface of the steel was subjected to the thermochemical modification by salt bath nitrocarburizing, with or without post-oxidation. A marked improvement in the steel properties is noted especially after after nitrocarburizing and even more during the subsequent treatment in the oxidizing bath. For the evaluation of the effect of post-oxidation parameters on the surface hardness and on the resistance to corrosion and wear, test samples were subjected to electrochemical corrosion investigations and adhesion wear tests. The obtained results confirm favourable effects of the post-oxidation of nitrocarburized layer on the resistance to adhesion wear and to electrochemical corrosion. The same effect was not observed in non-oxidized steel.

KEY WORDS

Nitrocarburizing by TENIFER process, nitrocarburizing with post-oxidation by TENIFER QPQ process, adhesion wear resistance, electrochemical corrosion resistance

1. UVOD

Nitrokarburiranje se danas često primjenjuje u izradi strojnih dijelova i alata jer se uz minimalne deformacije, povisuje površinska tvrdoća, dinamička izdržljivost, postojanost prema povišenim temperaturama te otpornost na trošenje što značajno produljuje eksploatacijski vijek strojnih dijelova i alata. Osim toga, zahvaljujući zoni spojeva, korozijski neotporni čelici postižu razmjerno dobru

korozijsku postojanost /1-6/. Naknadnom oksidacijom nitrokarburiranog dijela moguće je postići značajno povišenje korozijske postojanosti i sniženje faktora trenja u odnosu na samo nitrokarburirane dijelove i alate /7-10/. Ta činjenica ukazuje na mogućnost proširenja uporabe ovoga postupka za razne strojne dijelove i alate koji su u radu, osim na trošenje izloženi i koroziji. Jedan od najpoznatijih postupaka nitrokarburiranja u solnoj kupki s naknadnom oksidacijom je TENIFER QPQ postupak (poznat još i pod nazivima TUFFTRIDE QPQ postupak, MELONITE postupak) /1, 4, 10/. Provedba nitrokarburiranja s naknadnom oksidacijom u solnim kupkama jednostavnija je i ekonomičnija od sličnih postupaka u plinskim atmosferama, a posebno je prikladna za predmete od čelika za cementiranje i poboljšavanje, alatnih čelika za topli rad i brzoreznih čelike [5, 9-11].

Spomenuti postupak nastao je razvojem i usavršavanjem nitrokarburiranja u cijanidno-cijanatnoj kupki TENIFER. U usavršenom postupku, dijelovi se nakon nitrokarburiranja pri 580 °C ohlađuju u hidroksidnoj kupki AB1 na temperaturi 350 do 420 °C, a potom u zraku ili u vodi do sobne temperature. Takvo sporije hlađenje povoljno utječe na sniženje zaostalih naprezanja i smanjenje deformacija. Budući da se u kupki AB1 odvija oksidacija cijanida i njihovo uklanjanje s obradka, otpadne vode od hlađenja i čišćenja obradaka ne treba neutralizirati prije ispuštanja u kanalizaciju. Time je bitno smanjen štetan utjecaj na okoliš u odnosu na uobičajeni TENIFER postupak, kod kojeg je neutralizacija otpadnih voda bila obvezna [8, 9]. Daljnjim razvojem postupka nitrokarburiranja nakon ohlađivanja u kupki AB1 i na zraku (ili u vodi) dodano je poliranje dijelova, te ponovo oksidiranje u istoj kupki AB1, što je nazvano TENIFER QPQ postupak.

U cilju određivanja utjecaja naknadne oksidacije na svojstva nitrokarburiranog nelegiranog čelika EN Ck45 provedena su ispitivanja tvrdoće površinskog sloja, mikrostrukture, korozijskih i triboloških svojstava ovog čelika obrađenog postupcima TENIFER odnosno TENIFER QPQ.

2. PRIPREMA I PROVEDBA ISPITIVANJA

Ispitivanja su provedena na uzorcima od čelika EN Ck45 kemijskog sastava navedenog tablicom I. U cilju usporedbe svojstava koja se dobivaju nitrokarburiranjem sa i bez naknadne oksidacije površine planirana su i provedena ispitivanja prema slici 1. Prije nitrokarburiranja u svrhu postizanja jednake hrapavosti površine, svi su ispitni uzorci bili završno brušeni na kvalitetu površine N5 i kemijski odmašćeni. Potom su svi bili jednako predgrijavani pri temperaturi 370 °C tijekom 30 min (u zraku), a nakon toga nitrokarburirani u solnoj kupki TENIFER pri 580 °C tijekom 2 h. Daljni tijek obradbe uzoraka (ohlađivanje na različite načine i naknadna oksidacija ili ne) omogućio je postizanje pet različitih stanja čelika (slika 1). Radi usporedbe svojstava provedeno je i ispitivanje pokusnih uzorka u polaznom stanju (označenih s "1").

Pokusni uzorci oznaka "3.A", "3.B" i "3.C" nakon nitrokarburiranja i hlađenja u solnoj kupci AB1 bili su polirani najprije 60 s brusnim papirom zrnatosti 1000 (uz lagani pritisak i ispiranje vodom), a potom dodatnih 60 s primjenom pamučne tkanine natopljene pastom za poliranje sa zrncima Al₂O₃. Na tako obrađenim pokusnim uzorcima provedena je naknadna oksidacija na 420 °C u u trajanju od 15 do 45 min prema planu pokusa na slici 1.

Tablica I	. Kemijski	sastav odabrand	og čelika	EN Ck45
-----------	------------	-----------------	-----------	---------

%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Mo	%Cr	%Ni
0.45	0.64	0.012	0.016	0.22	0,013	0,09	0,066

Hrapavost površine ispitivana je po tri puta na duljini 4,8 mm za svaki uzorak pomoću elektromehaničkog uređaja "Mitutoyo SJ – 201" s RC filtrom valne duljine $\lambda c = 0,8$ mm, što je ujedno i referentna duljina. Iz ispitanih vrijednosti određene su srednja dubina hrapavosti R_z (µm), najveća dubina hrapavosti R_{max} (µm) i srednja vrijednost hrapavosti R_a (µm).



Slika 1. Dijagram postupka toplinske obrada pokusnih uzoraka od čelika EN Ck45

Ispitivanja otpornosti na koroziju provedena su metodom linearne polarizacije. na uređaju "Potenciostat/Galvanostat Model 273 A". Mjerenja su vođena računalom preko programskog paketa "SoftCORR III". Kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda sa standardnim elektrodnim potencijalom + 0,241V, a kao prouelektrode korištene su grafitne elektrode (slika 2). U ispitivanjulinearne polarizacije mjeri se mirujući potencijal u odnosu na grafitne protuelektrode uz referentnu kalomel elektrodu poznatog potencijala. Ispitni uzorak je bila radna elektroda promjera 16 mm, tj. površine 1 cm². Korozijski medij korišten u ispitivanjima bila je 5 % -tna vodena otopina NaCl. Otpornost ispitnih uzoraka na elektrokemijsku koroziju određena je na temelju usporedbi izmjerenog električnog potencijala (E_{kor}).



Slika 2. Standardna ćelija za ispitivanje elektrokemijske korozije

Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje provedeno je na uređaju s kliznim kontaktom ispitnog uzorka i poliranog tarnog prstena (slika 3). Tarni prsten izrađen je od čelika za valjne ležajeve i poliran je brusnim papirom zrnatosti 600 prije početka pojedinog ispitivanja. Klizni kontakt trajao je jednu minutu uz vrlo malu brzinu klizanja ispitnog uzorka po prstenu od 0,003 m/s. Tijekom ispitivanja ispitni uzorak pritiskan je silom od F_N =98,1 N okomito na smjer klizanja, a tangencijalna sila (F_t) određena je posredno preko elastičnog produljenja opruge. Prije početka ispitivanja provedeno je

ispitivanje elastičnog produljenja opruge u cilju određivanja zavisnosti $F_t = f(\Delta l)$. Faktor trenja određen je prema jednadžbi (1) u zavisnosti od puta trošenja (s):

$$\mu(s) = \frac{F_t(s)}{F_n} \tag{1}$$



Slika. 3. Uređaj za ispitivanje faktora tenja i shematski prikaz ispitnog uzorka i prstena

3 REZULTATI ISPITIVANJA I DISKUSIJA REZULTATA

Iz rezultata ispitivanja hrapavosti površine nitrokarburiranih i nitrokarburiranih i oksidiranih ispitnih uzoraka (slika 4) zaključuje se slijedeće:

- Početna mala hrapavost površine povećava se primjenom postupka nitrokarburiranja TENIFER kao posljedica stvaranja zone spojeva. Zbog ove pojave nužno je naknadno poliranje preciznih strojnih dijelova i alata (npr. alata za obradu polimera ili tlačni lijev). Kratkotrajna naknadna oksidacija u solnoj kupci AB1 (390°C/15 min) ne utječe značajno na površinsku hrapavost.
- Poliranjem se smanjuje površinska hrapavost, do iznosa određenih namjenom strojnog dijela ili alata. Naknadna oksidacija ispitnih nitrokarburiranih i poliranih ispitnih uzoraka u solnoj kupci AB1 ne mijenja značajno površinsku hrapavost, čak niti pri dugotrajnom držanju u kupci od 45 min.

Ispitivanja mikrotvrdoće i analiza mikrostrukture u rubnom sloju (slika 5) provedena je na nitrokarburiranom ispitnom uzorku oznake "2.A" i ispitnom uzorku obrađenom postupkom TENIFER QPQ oznake "3.C". Iz provedenih ispitivanja proizlazi slijedeće:

- Nitrokarburiranjem s i bez naknadne oksidacije postignuta je ista efektivna dubina sloja Nht = 0,25 mm na svim ispitnim uzorcima.
- Kod ispitnih uzoraka obrađenih postupkom TENIFER QPQ pojavljuje se sniženje tvrdoće (oko 20 HV0,5) neposredno uz zonu spojeva u odnosu na ispitne uzorke obrađene postupkom TENIFER. Ova pojava posljedica je različitog načina hlađenja nakon nitrokarburiranja. Ispitni uzorci obrađeni postupkom TENIFER ohlađuju se brzo (u vodi) s temperature nitrokarburiranja, dok se ispitni uzorci namijenjeni naknadnoj oksidaciji ohlađuju sporije, držanjem u solnoj kupci AB1 na 390 °C /15 min. Uslijed sporijeg hlađenja i naknadnog oksidiranja u difuzijskoj zoni ispitnih uzoraka obrađenih postupkom TENIFER QPQ izlučuju se igličasti željezni nitridi (vidi sliku 5). Izlučivanje željenih nitrida utječe na sniženje tvrdoće i u manjoj mjeri na sniženje dinamičke izdržljivosti dijelova obrađenih postupkom TENIFER QPQ.
- Ispitni uzorci obrađeni postupkom TENIFER QPQ imaju nešto tanju zonu spojeva (15 μm) u odnosu na ispitne uzorke obrađene postupkom TENIFER (18 μm), što posljedica među obrade poliranjem.



Slika.4 Vrijednosti parametara hrapavosti površine (R_{max}, R_a) na ispitnim uzorcima od čelika EN Ck45 u polaznom, nitrokarburiranom, odnosno nitrokarburiranom i oksidiranom stanju



Slika 5. Raspored mikrotvrdoće i mikrostruktura rubnog sloja na na ispitnim uzorcima od čelika EN Ck45 u polaznom, nitrokarburiranom, odnosno nitrokarburiranom i oksidiranom stanju

Ispitivanja otpornosti na koroziju provedena su mjerenjem električnog potencijala korozijskog članka grafitna elektroda – ispitni uzorak. Rezultati ispitivanja navedeni su u tablici II iz koje se može zaključiti slijedeće:

- Najnegativniji iznos električnog potencijala i najmanju otpornost na elekrokemijsku koroziju pokazao je toplinski neobrađeni uzorak.

- Nitrokarburiranjem postupkom TENIFER s brzim hlađenjem u vodi, kao i s kraćim držanjem u oksidativnoj kupci AB1 (postupak TENIFER Q) postižu se slični iznosi električnog potencijala i značajno bolja otpornost na koroziju u odnosu na polazno stanje i na samo nitrokarburuirano stanje.
- Primjenom postupka TENIFER QPQ otpornost na koroziju bitno se povećava u odnosu na nitrokarburiranje postupcima TENIFER i TENIFER Q, što pokazuju i više vrijednosti električnog potencijala. Međutim treba upozoriti da dugotrajno držanje u oksidativnoj kupci AB1 420 °C/45 min može uzrokovati slabljenje otpornosti na koroziju u odnosu na optimalno trajanje oksidacije 30 minuta.

Oznaka ispitnog uzorka	Toplinska ol	orada	Vrijednost električnog potencijala korozijskog članka, mV
0,.,	Po (toplinski neobrađeno)	stanje	-632
"2.A"	Nitrokarburirano postupk	om TENIFER	-195
"2.B"	Nitrokarburirano postupk oksidirano u kupci AB1 3	om TENIFER i 90 °C /15 min	-205
"3.A"	Obrađeno postupkom TENIFER QPQ uz	15 min	-53
"3.B"	naknadnu oksidaciju u solnoj kupci AB1 na	30 min	+5
"3.C"	420 °C u trajanju:	45 min	-77

Tablica II . Električni potencijal galvanskog članka ispitni uzorak – grafitna elektroda u elektrolitu 5%-tne vodene otopine NaCl

Ispitivanja faktora trenja provedena su s vrlo malom brzinom klizanja, tako da su postignute vrijednosti faktora trenja sličnije statičkom negoli kinematičkom trenju. Iz dobivenih rezultata (slika 6) zaključuje se slijedeće:

- Faktor trenja tribo para "nitrokarburirani uzorak (obrađen postupkom TENIFER) čelični prsten" pokazao je vrijednosti između 0,25 do 0,28.
- Ispitni uzorci obrađeni postupkom TENIFER Q pokazali su nešto niži faktor trenja između 0,22 do 0,25.
- Ispitni uzorci obrađeni postupkom TENIFER QPQ pokazali su najniže vrijednosti faktora trenja između 0,10 do 0,18. Pri tome duže držanje ispitnih uzoraka u oksidativnoj kupci AB1 daje niže vrijednosti faktora trenja. Sniženje faktora trenja posljedica na uzorcima obrađenim postupkom TENIFER QPQ posljedica je primjene poliranja površine i stvaranja tankog oksidnog sloja na zoni spojeva.



Slika 6. Faktor trenja u ovisnosti o putu adhezijskog trošenja ispitnih uzorcaka od čelika EN Ck45 u nitrokarburiranom i nitrokarburiranom i oksidiranom stanju. Uvjeti ispitivanja: tribo par: "ispitni uzorak – prsten valjnog ležaja", F_N =98,1 N, v =0,003 m/s.

4 ZAKLJUČAK

Nitrokarburiranjem postupkom TENIFER se značajno povisuje otpornost na trošenje i koroziju strojnih dijelova i alata. Naknom oksidacijom nitrokarburiranim dijelovima postupkom TENIFER QPQ dodatno se povisuje otpornost na koroziju i trošenje. Iz provedenih istraživanja na čeliku EN Ck45 zaključuje se slijedeće:

- Postupkom TENIFER QPQ početna kvaliteta površine će se zadržati ili će eventualno doći do manjeg (beznačajnog) porasta hrapavosti uzrokovanog nastankom pora u rubnom sloju zone spojeva. Uvijek treba težiti što finijoj površini prije nitrokarburiranja (primjenom brušenja i poliranja).
- Primjenom naknadne oksidacije nitrokarburiranih nelegiranih čelika u solnoj kupki dolazi do manjeg sniženja tvrdoće u difuzijskoj zoni, neposredno ispod zone spojeva. Rezultat je to precipitacije nitrida tijekom držanja u solnoj kupki AB1, odnosno sporog hlađenja s temperature nitrokarburiranja. Ova pojava nepovoljno utječe na dinamičku izdržljivost dijela.
- Naknadnom oksidacijom nitrokarburiranog čelika postupkom TENIFER QPQ postignuto je značajno povišenje otpornosti na adhezijsko trošenje i sniženje faktora trenja u odnosu na samo nitrokarburiranje što je posljedica nastajanja oksidnog sloja Fe_3O_4 na zoni spojeva.
- Oksidirana zona spojeva (postupkom TENIFER QPQ) značajno povisuje krozijsku postojanost čelika. Na stupanj otpornosti na koroziju utječu temperatura i vrijeme držanja predmeta u oksidativnoj kupki AB1. Za predmete kod kojih se traži visoka otpornost na adhezijsko trošenje i istovremeno što bolja otpornost na koroziju može se preporučiti nitrokarburiranje s naknadnom oksidacijom (TENIFER QPQ) uz gornju preporučljivu radnu temperature oksidativne kupke AB1 od 420 °C u trajanju od najmanje 30 min.

ZAHVALA

Istraživanja u radu provedena su uz financijsku potporu znanstveno istraživačkih projekata financiranih od MZOŠ R. Hrvatske : "Modeliranje svojstava materijala i parametara procesa (120-1201780-1779)" i "Inženjerstvo površina u proizvodnji konstrukcijskih dijelova i alata (120-1201833-1791)". Autori zahvaljuju navedenim projektima na pruženoj potpori, a, Laboratoriju za površinsku zaštitu, Laboratoriju za tribologiju, Laboratoriju materijalografiju i Laboratoriju za toplinsku obradu autori zahvaljuju na sudjelovanju u istraživanjima.

5 LITERATURA

- /1/ Baudis, U., Kreutz, M:"The technology of salt melts", Verlag Moderne Industrie, Landsberg, Germany, 2001
- /2/ E.V. Pereloma, A.W. Conn, R.W. Reynoldson: "Comparison of ferritic nitrocarburising technologies", Surface and Coatings Technology 145(2001) 44-50
- /3/ Pye, D.: "Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing", ASM International, Metals Park, Ohio, 2003
- /4/ Mainka, M., Bosslet, J: "New developments in salt bath nitrocarburizing", Proceeding of the 9th International seminar IFHTSE - Nitriding Technology, Warsaw, Poland, 23.-25. 09. 2003., 269-275
- /5/ Funatani, K.:" Low-temperature salt bath nitriding of steels", Metal Science and Heat Treatment, Vol. 46, Nos. 7 – 8, 2004, 277-281
- /6/ Totten, G. E. (editor): "Steel heat treatment: metallurgy and technologies", CRC Press, Boca raton, USA, 2nd edition, 2007
- /7/ Cajner, F, Landek, D: Influence of oxidation of nitrocarburized steel upon the resistance to wear and corrosion", Proceeding of the 9th International seminar IFHTSE - Nitriding Technology, Warsaw, Poland, 23.-25. 09. 2003., 371-378
- /8/ Michalski, J. et al.: "Anti-corrosion nitriding with post-oxidation and inhibitor impregnation, and its industrial applications", Heat treatment of metals, 2004.2, 31-35
- /9/ Marušić, K., Otmačić, H., Landek, D., Cajner, F., Stupnišek-Lisac, E.: "Modification of carbon steel surface by the Tenifer process of nitrocarburizing and post-oxidation", Surface & Coatings Technology 201 (2006) 3415–3421
- /10/ Boβlet, J, Kreutz, M. "TUFFTRIDE QPQ Process-", HEF Durferrit-Technical Information, Durferrit GmbH, 2010.
- /11/ Cajner, F., Žagar-Maričić A.,: "Improvement of Chemical Resistance of Mould Cavity by Nitrocarburation", 14 to Savjetovanje primjena i preradba plastike i gume, Zagreb, 18.-19. lipanj 1996., 49-54.

PHOTOCATALYTIC BEHAVIOR OF SOL-GEL TiO₂ FILMS

Davor Ljubas, Lidija Ćurković, Hrvoje Juretić, Slaven Dobrović, Matija Šimara Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb

Abstract

Sol-gel TiO₂ films were prepared and investigated as a catalyst in the photocatalytic degradation of diazo Congo red dye in aqueous solution. TiO₂ solutions were prepared with and without the addition of polyethylene glycol (PEG). The morphology and composition of the films were determined by the scanning electron microscopy (SEM) equipped with EDS detector. Crystal structures of TiO₂ were identified by the X-ray diffraction (XRD) method. The addition of PEG to the TiO₂ solution resulted in the change of the ratio of anatase-rutile crystal structures of TiO₂. The TiO₂ film prepared with PEG is characterized by a lower amount of rutile phase and a higher amount of anatase phase of TiO₂. Photocatalytic activities of TiO₂ films, irradiated by UVA radiation, in the process of degradation of the commercial diazo textile dye Congo red (CR), used as a model pollutant, were monitored by UV/Vis spectrophotometry. The kinetics of the degradation of the CR dye were described by the Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetic model.

Key words: Sol-gel Process, Photocatalytic degradation, Congo Red dye, UVA radiation, SEM-EDX, XRD.

1. INTRODUCTION

Azo dyes contain one or more azo bonds (-N=N-), and other functional groups, such as -NH₂, -OH, -COOH, -SO₃H. They are used in various industries, such as textile industry, leather tanning industry, paper production, hair dye production, etc. Wastewaters containing these dyes may be harmful to the environment and living organisms. Therefore, it is very important to remove or degrade these dyes prior to discharging into the environment. In the past few decades several new specific technologies, the so-called Advanced Oxidation Processes (AOPs), have been developed to degrade or remove problematic compounds from polluted waters. Heterogeneous photocatalysis, as one of the AOPs, could be effective in the oxidation/degradation of organic dyes [1-5]. A major advantage of using heterogeneous photocatalysis for this purpose is the possibility to reach the total degradation, i.e. mineralization of organic dyes, resulting in CO₂, H₂O and corresponding mineral acids. The initial interest in the heterogeneous photocatalysis started with pioneering research of Fujishima and Honda in 1972: they reported the photochemical splitting of water into hydrogen and oxygen by the UV irradiated TiO₂ [6]. After that, research on the heterogeneous photocatalysis are shown in Figure 1 [9].



Figure 1. Possibilities of use of titanium dioxide photocatalysis.

In water purification process a photocatalyst may be used as a suspension in an aqueous solution or it can be immobilized onto a supporting substrate. The use of TiO_2 films immobilized onto the walls of the photocatalytic reactor is more suitable method for the practical use since the main problem in the usage of TiO_2 suspended in an aqueous solution is the separation of TiO_2 nanopartices/agglomerates after the photocatalytic treatment. Among several deposition techniques, the sol-gel dip-coating method is known to produce films with good photocatalytic properties and large area coatings [10, 11]. The crystal structure and the surface morphology of the films influence the photocatalytic efficiency of TiO_2 .

In this paper, thin films of immobilized TiO_2 photocatalyst was used for the photocatalytic decolorization of diazo Congo red dye. Sol-gel TiO_2 films were prepared with and without the addition of PEG, characterized and used for the process of CR decolorization. TiO_2 films were

deposited on a borosilicate glass substrate by the sol-gel dip-coating method. The films were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD).

2. EXPERIMENT

2.1. Preparation of sol-gel TiO₂ films

TiO₂ films were deposited on two types of borosilicate glass substrates: borosilicate glass tubes (200 mm in height and 30 mm in diameter) and borosilicate glass plates with dimensions of $25 \times 30 \times 2$ mm. Two borosilicate glass tubes were used as photoreactors and two borosilicate glass plates were used for the characterization of films by means of SEM-EDX. The substrates were carefully cleaned prior to the process of deposition. First, the substrates were ultrasonically cleaned in a detergent and rinsed with water. Then, they were ultrasonically cleaned in acetone and ethanol for 10 min, respectively. Finally, they were thoroughly rinsed with deionized water and dried.

Titanium(IV) isopropoxide $(Ti(C_3H_7O)_4)$ -TIP, ethanol (C_2H_5OH) -ETOH, acetic acid (CH_3COOH) -AC, acetylacetone $(CH_3(CO)CH_2(CO)CH_3)$ -AA, distilled water (H_2O) and polyethylene glycol, PEG $(HO(C_2H_4O)_nH)$ were used as a Ti precursor, solvent, catalyst, for peptization, for gelation and as a organic/polymer additive, respectively. All used chemicals were of analytical grade.

In this investigation two sols (solutions) were prepared: sol 1 and sol 2. Sol 1 was prepared by dissolving of titanium isopropoxide in ethanol. A magnetic stirrer was used to continuously stir the liquid. Then, acetylacetone, acetic acid and distilled water were added successively. Sol 1 was stirred vigorously for 2 h and after that it was sonicated for 30 min. Sol 2 was prepared using the same procedure as the one described for sol 1 with an exception, i.e. the addition of 2 g of polymer-polyethylene glycol (PEG).

The molar ratio of these reactants was: TIP:ETOH: AC:AA:H₂O=1:40:0.9:1.3:12.5.

Borosilicate glass plates were dipped into sol 1 and sol 2 by a home-made, electrically-driven pulley system. Substrates were dipped into the sols at a rate of 10 mm/min, kept there for 10 min, and then removed at the same rate. Then all the substrates were dried, first at 100 °C for 60 min, and after that at 500 °C for 4 h. The dipping process was repeated three times for both solutions.

2.2. Characterization of sol-gel TiO₂ films

After the deposition of the sol-gel TiO₂ films onto the glass substrates, the rest of solutions (sol 1 and sol 2) were dried at 60 °C for 24 h in order to produce dried gels. These gels then were calcined at 500 °C for 4 h and prepared in the form of powder. These synthesized powders were characterized in terms of phase compositions of titania by means of X-ray diffraction (XRD) using a Philips PW 3040/60 X'Pert PRO powder diffractometer (Philips, Almelo, The Netherlands) with CuK α radiation ($\lambda = 1.54055$ Å) at 45 kV and 40 mA.

The morphology and chemical compositions of the TiO_2 films on glass plates were determined by means of the scanning electron microscopy (Tescan Vega TS5136LS) equipped with an EDS detector.

2.3. Photocatalytic experiments

All experiments were carried out in 0.11 L borosilicate glass tubes as reactors with 200 mm in height and 30 mm in diameter: (I) reactor 1 - with a sol-gel TiO_2 film 1 without the addition of PEG, (II) reactor 2 - with a sol-gel TiO_2 film 2 with the addition of PEG and (III) a borosilicate glass tube without coating. An UV-radiation lamp was placed in the middle of each reactor. The

UV radiation was reaching the TiO₂ photocatalyst through the CR solution, causing the start of the photocatalytic oxidation process. The radiation source was a mercury UV lamp, model Pen-Ray 90-0019-04, with $\lambda_{max} = 365$ nm, manufactured by UVP. The UV lamp was placed in the center of the reactor.

The CR dye was supplied by ACROS, as a high purity biological stain, and was used as a model compound without further purification.

The removal of CR was investigated at a temperature of 25 ± 0.2 °C, with continuous purging with air (O₂), using three different conditions: (i) under UV illumination in the absence of sol-gel TiO₂ film (photolysis), (ii) in the dark with sol-gel TiO₂ film (adsorption) and (iii) under UV illumination in the presence of sol-gel TiO₂ film (photocatalysis). The reaction temperature was controlled by the circulation of cooling water. The initial concentration of CR was 17.5 mg L⁻¹. Before turning the UV lamp on, the solution was placed in the dark and covered with aluminum foil. The samples were taken from the reactor for analysis at certain reaction intervals (15, 30, 45, 60, 90 and 120 min) and the remaining dye concentration was analyzed with a UV-Vis spectrophotometer (HEWLETT PACKARD, Model HP 8430) at 498 nm using a 1 cm quartz cell. For each condition, repetition tests were done to ensure reproducibility.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Results of the XRD analysis of TiO₂ nanoparticles

The crystalline structure of calcined TiO_2 samples was studied by XRD. Figure 2A and 2B present the X-ray diffractograms of the TiO_2 samples produced by the sol-gel technique with and without the addition of polyethylene glycol (PEG) to the initial sol, respectively. XRD patterns show that titania samples contain two crystalline structures: anatase (as a main phase) and rutile (as a secondary phase). The sample with the initial sol content of 2 g of PEG has a higher amount of the anatase phase and a lower amount of the rutile phase than the sample without PEG.



Figure 2. X-ray diffraction pattern of TiO_2 sample prepared from (A) sol 1- without the addition of PEG and (B) sol 2- with the addition of 2 g of PEG to sol 2.

3.2. Results of the SEM-EDX analysis of TiO₂ films

Figure 3 shows the scanning electron micrographs of the surface of TiO_2 film 1 with three-layer (Figure 3A) and the surface of TiO_2 film 2 with three-layer (Figure 3B). It is clear that the obtained films were free from the cracks and pinholes (Figure 3A and 3B). Results of EDX spectra as well as quantitative analyses of the surface of film 1 and film 2 are shown in Figure 3C and 3D, respectively. This analysis confirms the TiO_2 films formation.



Figure 3. (A) SEM images of the surfaces of film 1 three-layer sol-gel TiO₂ film (A) and the surfaces of film 2 three-layer sol-gel TiO₂ film (B), EDX measurements of TiO₂ thin film 1 (C) and EDX measurements of TiO₂ thin film 2 (D).

3.3. Decolorization kinetics

The results of decolorization of the CR dye by two reactors with the sol-gel film under UVA irradiation are shown in Figure 4. Also, experiments were performed in both reactors without UVA radiation as well as in a reactor without the sol-gel TiO₂ film under UVA irradiation. Under the latter conditions, the decolorization and adsorption effects were negligible. For the presence of both the sol-gel TiO₂ film and UVA radiation, the decolorization process is progressing proportionally with the irradiation time and, for these conditions, the pseudo-first order rate constant k` was determined (Figure 4, Table 1). Obtained results show that the addition of PEG to the initial sol improves the photocatalytic decolorization of the CR dye. For each experimental condition, three tests were performed simultaneously to confirm the repeatability. Test results confirmed that the used immobilized photocatalyst retained its constant photocatalytic activity.



Figure 4 Photocatalytic decolorization of Congo Red dye (the initial concentration of CR dye is 17.5 mg L^{-1}) under the control conditions (sol-gel TiO₂ film 1-reactor 1, sol-gel TiO₂ film 2-reactor 2 only and UV only). Inset: Kinetics of CR dye decolorization in both reactors, linear transform of ln (c/c₀) vs. t.

The photocatalytic decolorization of the CR dye follows the Langmuir–Hinshelwood kinetics model given by the following equation [12]:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{kKc}{1+Kc} \tag{1}$$

where c is the CR concentration (mg L⁻¹) at a time t (min), k is the reaction rate constant (mg L⁻¹ min⁻¹), and K is the adsorption coefficient of CR (L mg⁻¹). After integration, Eq. (1) is transformed into:

$$t = \frac{1}{Kk} \ln\left(\frac{c_0}{c}\right) + \frac{1}{k} \left(c_0 - c\right) \tag{2}$$

As the initial concentration (c_0) is a millimolar solution ($c_0 < 0.1 \text{ mmol } \text{L}^{-1}$), the second term on the right-hand side of Eq. (2) is relatively negligible [12,13]. Therefore, Eq. (2) can be further simplified to give an apparent first-order equation:

$$-\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) \cong kKt = k^{\star}t \tag{3}$$

where k is the pseudo-first order rate constant in min⁻¹.

The pseudo-first order rate constant k from Eq. 35) is evaluated through the linear regression of $ln (c/c_0)$ versus t (Fig. 3) and is in compliance with other research data [13-15]. The results show

that the photocatalytic decolorization of the CR dye can be described by the pseudo-first order kinetic model.

The plots of ln (c/c_0) versus *t* gave a straight line and the correlation constant for the fitted line was calculated to be $R^2 = 0.9942$ and 0.9877 for the CR decolorization process performed in the reactor A and the reactor B, respectively. The obtained values of the correlation coefficient R^2 (Table 1) indicate that the pseudo-first order rate is suitable for describing the photodegradation process of CR photocatalytic degradation with sol-gel TiO₂ coatings as the photocatalyst.

The rate constants were calculated to be 8.1×10^{-3} and 12.8×10^{-3} for experiments performed in reactor 1 and reactor 2, respectively. The values of the pseudo-first order rate constants of photocatalytic decolorization are higher for the experiments performed by the sol-gel TiO₂ coating prepared from a sol which contains PEG than for the experiments performed by the sol-gel TiO₂ coating prepared without the addition of PEG (Table 1).

Table 1. The pseudo-first order rate constant (k') for the decolorization process of CR aqueous solution in reactor 1 (sol-gel TiO2 film 1 without the addition of PEG to sol 1) and reactor 2 (sol-gel TiO₂ film 2 with the addition of PEG to sol 2).

reactor	$k' \cdot 10^{-3}, \min^{-1}$	R^2
reactor 1	8.1	0.9942
reactor 2	12.8	0.9877

4. CONCLUSIONS

This paper presents the results of the photodegradation process of a diazo Congo Red dye (CR) aqueous solution in the presence of UVA radiation, oxygen and different sol-gel TiO_2 ceramics films.

The sol-gel TiO_2 film with the addition of polyethylene glycol (PEG) has a higher ratio of the anatase/rutile crystal phases than the sol-gel TiO_2 films without the addition of PEG.

The sol-gel TiO_2 film prepared from the sol with the addition of PEG was found to be more photocatalyticly efficient than the sol-gel TiO_2 film prepared from the sol without the addition of PEG.

These results indicate that the photocatalytic properties of sol-gel TiO_2 films depend on the ratio of two crystalline phases, anatase (as a main phase) and rutile (as a secondary phase).

The mechanisms of photocatalytic oxidation of Congo Red dye by sol-gel TiO₂ coatings were described by a pseudo-first order kinetic model. The value of the pseudo-first order rate constant of CR dye photocatalytic decolorization is higher for the sol-gel TiO₂ film prepared from the sol which contained PEG ($k'=12.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) than for the sol-gel TiO₂ coating prepared without the addition of PEG ($k'=8.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

Acknowledgements

This study was supported by the Ministry of Science, Education and Sports of the Republic of Croatia within the framework of the Projects No. 120-1253092-3021 and 120-1201833-1789.

5. REFERENCES

- C.A. Martiez-Huitle, E. Brillas, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, Applied Catalysis B: Environmental 87 (2009) 105–145.
- [2] Z. Yi, J. Liu, W. Wei, J. Wang, S.W. Lee, Photocatalytic performance and microstructure of thermal-sprayed nanostructured TiO₂ coatings, Ceramics International 34 (2008) 351–357.
- [3] Z. Bouberka, S. Kacha, M. Kameche, S. Elmaleh, Z. Derriche, Sorption study of an acid dye from aqueous solutions using modified clays, Journal of Hazardous Materials B 119 (2005) 117-124.
- [4] S.A. Alem, H. Sarpoolaky, M. Keshmiri, Sol–gel preparation of titania multilayer membrane for photocatalytic applications, Ceramics International 35 (2009) 1837–1843.
- [5] J.P. Scott, D.F. Ollis, Integration of chemical and biological oxidation process for water treatment: Review and recommendation, Environmental Progress 14 (2) (1995) 88-103.
- [6] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode Nature 238 (1972) 251-260.
- [7] A.L. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, Photocatalysis on surfaces: Principles, mecanisms, and selected results, Chemical Reviews 95 (1995) 735-758.
- [8] L. Ćurković, D. Ljubas, H. Juretić, Photocatalytic decolorization kinetics of diazo dye Congo Red aqueous solution by UV/TiO₂ nanoparticles, Reaction kinetics, mechanisms and catalysis 99 (1) (2010) 201-208.
- [9] M. Stamate, G. Lazar, Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning materials, MOCM 3 (2007) 280-285.
- [10] C.M. Ling, A.R. Mohamed, S. Bhatia, Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO₂ film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream, Chemosphere 57 (2004) 547–554.
- [11] M. Zaharescu, M. Crisan, Atomic Force Microscopy Study of TiO₂ films obtained by the Sol-Gel Method, Journal of Sol-gel Science and Technology 13 (1998) 769-773.
- [12] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review, Applied Catalysis B: Environmental 49 (1) (2004) 1-14.
- [13] W.J. Jung, B.H. Noh, S.H. Baek, G.D. Lee, S.S Park, S.S. Hong, Photocatalytic decomposition of orange II over TiO₂-loaded on SBA-15 prepared using a microwave process, Reaction Kinetics and Catalysis Letters 91 (2007) 223-231.
- [14] P. Calza, V.A. Sakkas, C. Medana, C. Baiocchi, A. Dimou, E. Pelizzetti, T. Albanis, Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions, Applied Catalysis B: Environmental 67 (2006) 197-205.
- [15] I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts, Applied Catalysis B: Environmental 26 (2000) 193-206.

ANALYSIS OF COLUOR REPRODUCTION CREATED BY APPLYING MULTIPLE LAYERS OF WHITE INK ON PVC FOIL

Majnarić Igor, Golubović Kristijan, Bolanča Stanislav, Modrić Damir

University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Getaldićeva 2, 10 000 Zagreb

Sažetak: Direktno nanašanje pigmentiranih procesnih bojila (CMYK) na prozirne tiskovne podloge (PVC, polikarbonat, staklo) neće dati zadovoljavajuću kolornu vrijednost. U odnosu na refleksijske tiskovne podloge (papir, karton, metal, koža...), prozirni tiskarski materijali će zbog svoje visoke transparencije izgledati blijedo i slabo uočljivo. Rješenje tog problema je u dodatnom otiskivanju bijelog bojila koje će poslužiti kao podložna maska, sve u cilju smanjenja trasparencije. U ovom radu napravljena je kolorimetrijska analiza utjecaja različitog broja nanosa bijelog bojila (bojilo je pigmentirano sa TiO₂) na kolornu reprodukciju. Pritom će se konstruirati gamuti koji predstavljaju krajnji tonski opseg. Stvarna promjena karakterističnih tonova (CMYK) dobivena je izračunom razlike u obojenju (CIE LAB ΔE_{2000}) koja će direktno pokazati utjecaj apliciranja bijelog bojila na kolornu reprodukciju transparentnih grafičkih proizvoda. Međusobna ovisnost opaciteta o broju otisnutih slojeva opisana je logaritamskom funkcijom. Cilj ovog rada je da se osim devijacije tonskih vrijednosti, pokuša ustanoviti i optimalni broj apliciranih bijelih slojeva. Time će se otisak približiti referenci (otisku na papiru za umjetnički tisak otisnutom u istoj tehnici) uz ekonomski prihvatljive troškove otiskivanja.

Ključne riječi: Ink Jet, gamut, PVC tiskovna podloga, tisak bijele boje

Abstract: Direct application of the pigmented process inks (CMYK) on transparent printing foils (PVC, polycarbonate, glass) does not give the satisfactory colour value. In regard to the reflective printing substrates (paper, board, metal, leather...), the prints on transparent printing materials look pale and not noticeable enough because of their high transparency. The solution of this problem is the additional printing with white ink which serves as the under mask with the aim to reduce the transparency. The colorimetric analysis of the influence of different number of white ink layers (the ink was pigmented with TiO₂) on the colour reproduction was done in this paper. The gamuts were constructed which represented the final tonal range. The real change of the characteristic tones (CMYK) was obtained by calculation of inking difference (CIE LAB ΔE_{2000}) which directly showed the influence of application of the white ink on the colour quality of the transparent printed products. The mutual dependence of opacity and the number of the printed layers was described by the logarithmic function. The aim of this work is except the deviations of the tonal values, to find the optimal number of the applied white layers. In this way the print nears the referent value (print on fine art paper printed with the process colour inks) with the economically acceptable printing costs.

Key words: DoD Ink Jet, gamut, PVC printing substrate, increasing layer of white ink

1. Teoretski dio

Jedna od trenutno najvažnijih tehnika digitalnog otiskivanja je Ink Jet, koji radi principom formiranja kapljica na zahtjev (DoD otiskivanje = Drop on Demand printing). U odnosu na kontinuirani Ink Jet (CIJ= Continious Ink Jet), DoD otiskivanje je ujedno najrasprostranjeniji Ink Jet princip, što se može isto reći i za bojilo. Brzina otiskivanja DoD printera je nešto manja u odnosu na CIJ i direktno je ovisna o primjenjenom principu DoD otiskivanja. Pritom udaljenost od mlaznica do tiskovne podloge nije identična. Da ne dođe do smanjenja ispisne kvalitete, DoD ispisni princip primjenjuje manji razmak (od 1 mm), dok će CIJ primjenjivati veći razmak od 1 cm.(1)

DoD printeri u ispisnoj glavi imaju niz mlaznica koje izbacuju svaku pojedinačnu kapljicu u paralelnoj putanji, izvodeći tako nanašanje male količine bojila u točno danom trenutku. Tiskovni elementi nastaju brojnim udarima kapljica o tiskovnu podlogu (svaka kapljica pogađa svoju poziciju), za razliku od CIJ gdje u tiskovnu podlogu udara veći broj kapljica koje su prethodno skrenute sa putanje (jedna po jedna kapljica se skreće, tvoreći tako jedan veliki udar sačinjen od većeg broja kapljica).(2)

Pri formiranju kapljica u DoD ispisnoj glavi mogu se primjeniti različiti principi. Trenutno se primjenjuju: Piezo impuls, termalno štrcanje, štrcanje uslijed otvaranja mikro ventila te princip baziran na taljenju bojila slika 1.



Slika 1. Principi rada DoD Ink Jeta: a) Piezo Ink jet, b) Termalni Ink Jet c) ink jet na principu otvaranja mikro ventila d) Ink jet na principu taljivih boja

Piezo impulsni Ink Jet jedan je od najjednostavnijih DoD principa. On sadrži ispisnu glavu sa otvorenim mlaznicama i otvorenim kapilarnim kanalima. Kapljice bojila unutar kapilarnog kanala se izbacuju djelovanjem titrajućeg piezo kristala. (3)

U slučaju termalnog Ink Jeta (Bubble Jet) piezo kristal zamjenjen je mikro grijačim elementom koji je smješten u stjenku kučišta kapilarnog kanala. Grijač se aktivira dolaskom električnog signala, čime obojena tekućina biva izložena povišenoj temperaturi energijom što dovodi do formiranja mjehura. Mjehur raste velikom brzinom, što dovodi do istiskivanja bojila iz kanala i formiranja kapljice. (4)

Ventilni DoD Ink Jet primjenjuje mikro ventil koji je smješten na mlaznicama gdje zatvara (brtvi) bojilo u kapilarnom kanalu. Bojilo pritom zadržava svoj stalni tlak. Kad se električki upravljiva brtva otvori dolazi do izbacivanja razmjerno velike kapljice bojila.(5)

Sistem koji radi na principu taljenja sinhronizirano mijenja agregatno stanje bojila, te se kao takav može se primjenjivati u većini sistema (ponajviše u kombinaciji sa Piezo kristalom). Pri tom principu bojilo se zagrijava unutar ispisne glave na temperaturu iznad točke taljenja (100-150°C). Kad se na piezo kristalu (smještenom u stjenci kapilarnog kanala) generira jedan električni impuls, doći će do deformacije kanala i formiranja kapljice na otvoru mlaznice.(6)

Bojila primjenjena u DoD printerima

Od DoD ispisne tehnologije, najzastupljeniji su Piezo i Termalni Ink Jet. Najčešće su u uporabi pri uredskom i DTP ispisivanju, pri čemu bojila moraju zadovoljiti tri ključna zahtjeva:

1. bojilo unutar kapilarnog kanala i otvorenih mlaznica mora ostati tekuće i neosušeno;

2. drugi zahtjev je u potpunoj koliziji od prvog tj. bojilo se mora brzo osušiti na tiskovnoj podlozi

3. bojilo mora biti takvo da omogući dobru ispisnu rezoluciju na što većem broju tiskovnih podloga.

Bojilo za termalni Ink Jet mora se brzo mijenjati (zagrijavanjem mora brzo proključati te pritom stvariti obojeni mjehurić). Bojila pritom moraju ostati stabilna, te odoljevati stalnim promjenama temperature (grijanje – hlađenje). U Ink Jet bojilima na bazi vode, sušenje bojila na mlaznicama se sprečava dodatkom glikola i polimerni glikola. Glikoli i polimerni glikoli učinkoviti su zbog apsorbiranja vlage iz atmosfere, čime se sprečava čepljenje mlaznica tjekom procesa sušenja bojila.

Razumno vrijeme sušenja može se postići različitim odabirom sastojaka otapala, pritom nije moguće primjeniti otapala koja prebrzo suše (npr. MEK = Metil Etil Keton). Pravilnim odabirom otapala povečati će se apsorpcija, te time spriječiti izbjeljivanje bojila na poroznim i premazanim tiskovnim podlogama.

U praksi ravnoteža između primjenjene tiskovne podloge i bojila postignut je modernom konstrukcijom ispisne glave. Takvu printere moguće je automatski čistiti, te je kontrolirano vođenje papira (kontroliranom brzinom ispisa sprečava se mrljanje bojila na otisnutom papiru).

Da bi se omogućilo otiskivanje na veliki broj tiskovnih podloga, sušenje Ink Jet bojila mora maksimalno trajati 30 sekundi, dok se sa trenutno najboljom formulacijom bojila suši brzinom od 10 sekundi. Visoka kvaliteta tiska postignuta je formiranjem bojila sa visokom viskoznošću (20 cP) i površinskom napetošću od 45 N/m.

Kod većine Ink Jet sistema postojanost na vlagu je limitirana. Takva bojila trebaju biti blago lužnata (od pH 8 do pH 9). U nekim slučajevima blaga lužnastost iskorištena je i za povećavanje otpornosti na starenje, posebice pri upotrebi kiselih papira koji pri većoj vlazi započinju degradacijski proces u papiru.

Kromatski najkvalitetnija Dye bojila zahtjevaju poseban tretman kako bi se osiguralo dugotrajnije korištenje otisaka. To je posebno slučaj kod termalnog Ink Jet-a. Da bi se postigla nešto veća kvaliteta uredskih printera, dye bojila potrebno je pročistiti. Pritom se primjenjuju različite procesi za pročišćavanje i otklanjanje neželjenih soli. Uglavnom to su: ultrafiltracija, ultracentrifuga i postupak reverzne osmoze.

Dobar primjer za to je termalni Ink Jet koji ponavljanjem procesa grijanje-hlađenje (grijačeg elementa zagrijava se na 350°C) može prouzrokovati raspadanje dye te stvaranje taloga. S vremenom taloženi materijal stvara čvrste čestice koje mogu blokirati kapilarni kanal, ali i smanjiti prijenos topline u bojilu. Efekat pod nazivom "koagulacija" pokazuje da su dye-vi osjetljivi na to ponašanje zbog sadržavanja anorganskih nečistoča. Trenutno postoji vrlo malo komercijalno dostupnih dye-va koji mogu zadovoljiti takva svojstva za termalni Ink Jet. (7)

Printeri koji rade na principu brtvljenja primjenjuju bojila čije je isparavanje vrlo veliko (primjenjuje se obično MEK koji se koristi za sprečavanje sušenja mlaznica). Time je omogućeno da bojila budu pogodna za tisak na različitim tiskovnim podlogama (od papira do folija za pakiranje). Sastav bojila je relativno jednostavan. Pri tom je optimalna viskoznost niska (2 cP), dok površinska napetost mora biti veća od 23 N/m. Upravo se tim parametrima sprječava vlažnost mlaznica, te je vrijeme sušenja bojila kraće od 10 sekundi. Rezultat toga je niska kvaliteta tiska, zbog dužeg vremenskog perioda korištenog za otvaranje i zatvaranje ventila.(8)

Piezo taljiva bojila mjenjaju svoje agregatno stanje tjekom tiska. Pri sobnoj temperaturi bojilo je krutina, koja zagrijavanjem (T=150°C) postaje tekućina identičnih fizičkih svojstava kao i ostala DoD bojila. Kao i kod drugih ispisnih sistema ne smije se desiti isparavanje unutar kapilarnog kanala ili mlaznice (može dovesti do začepljenja mlaznice). Dobre karakteristike takvog bojila postignute su sastavom čija je površinska napetost 40 N/m, dok je viskozitet 40 cP. Stabilnost sistema na višim temperaturama vrlo je važna i sastojci bojila moraju biti zaštićeni od oksidacije, korozije i kolornog izbjeljivanja. Na kvalitetu konačnog otiska utjeće proces hlađenja tekućeg bojila. Pritom bojilo postaje krutina tvoreći tako otiske visoke ispisne kvalitete, osjetnog reljefa, što je moguć razlog jačeg oštećenja uslijed abrazivnog djelovanja na otisak.

Pri formiranju taljivih bojila briga je posvećena sastavu te kontroliranom hlađenju na tiskovnoj podlozi. Takvom kontrolom omogućava se bojililu da bude više ili manje apsorbirano. Pritom prevelikom apsorpcijom bojila može doći do velikog pada u kvaliteti, što je izazvano direktnim udarom bojila o papirnu tiskovnu podlogu. Kao i kod većine DoD Ink Jet sistema bojila su limitirana za upojne materijale. Pisači koji primjenjuju taljiva bojila koriste se za industrijske aplikacije posebice za tisak na ne upojnim materijalima.

U sastavu taljivih bojila neće biti organska otapala. Time se postiže nezapaljivost pri upotrebi. Osnovu bojila čine dvije komponente: kolorant i vezivo. Veziva često sadrže polimere za regulaciju temperaturne viskoznosti, koji moraju biti u skladu sa karakteristikama ispisnih glava i tiskovnih podloga. Korišteni polimeri trebaju biti na bazi masnih kiselina, prirodnih i sintetičkih smola. Molekularna težina polimera je osobito važna, te se njome određuje talište. To je definirano niskom rastaljenom vrijednošću masnih kiselina koja će u kombinaciji sa tankim nanosom bojila omogućiti izvrsnu kvalitetu otiska. (9)

Piezo Ink Jet UV bojila pogodna su za otiskivanje na različite neupojne i djelomično upojne tiskovne podloge, koje karakterizira dobra adhezija i sjaj. Na neupojne podloge (plastike, ljepenke, metal, staklo, laminati...) vrlo je teško nanjeti tekuće Ink jet bojilo, te je potrebno primjeniti specijalnu formulaciju bojila koja suše pod UV svjetlom.

Najčešće korišten izvor UV zračenja je lampa ispunjena sa živinim parama. Ovisno o tlaku u lampi odnosno udjelom živinih para u lampi (1 Torr = 1mm Hg) razlikujemo 3 kategorije: niskog tlaka ($10^{-3} - 10^{-2}$ Torr), srednjeg tlaka (ca 10^{2} Torr) i visokog tlaka (10^{3} Torr).

Standardnu konstrukciju čini ravna cijev od kvarcnog stakla sa elektrodama na svakom kraju. Unutar staklene ovojnice lampe nalazi se inertni plin (argon) kojim se zadržava tlak para žive. Kada se primjenjeni vanjska energija dolazi do ioniziranja žive. Sudaranjem atoma žive i živinih iona oslobađaju se elektroni koji će posjedovati visoku kinetičku energiju koja će u konačnici rezultirati populacijskom inverzijom. Prekid i povratak nazad na početno stanje izazvati će emisiju fotona.

Zbog malih dimenzija u tehnici Ink Jeta primjenjuju se visoko tlačne živine lampe koje emitiraju kontinuirano zračenje počevši od UV područja, okom vidljivog područja sve do IR područja. (10)

UV bojila ne sadržavaju lakohlapiva otapala već se baziraju na kemiji slobodnih radikala. Najvažnija komponenta za početak promjene agregatnog stanja je foto inicijator (Benzofenon). Djelovanje UV zračenja (valnim duljinama od 10 do 400 nm) formirati će slobodne radikale koji će započeti proces vezivanja unutar veziva, odnosno pokreće proces polimerizacije.

Dobiveni otisci posjeduju dobru svjetlostalnost i otpornost na visoke temperature. Osim prilagođenosti neupojnim tiskovnim podlogama, UV bojilo mora biti prilagođeno i Ink Jet ispisnoj glavi. Bojilo tako mora imati točni viskozitet (podešen radu ispisne glave), te nekompatibilno bojilo može uzrokovati začepljenje mlaznica. Zbog primjene likvidnih bojila (kapljice se formiraju prolaskom kroz mlaznice promjera manjih od 20 μ m), proces sušenja mora biti trenutan, zbog izbjegavanja razljevanja. (11)

UV Ink Jet bojilo tako sadržava: 15-20% pigmenata, 20-35% prepolimera, 10-25% monomera i oligomera, 5-10% fotoinicijatora i 1-5% dodataka.

Za potrebe vanjskog oglašavanja sve češće se primjenjuju PVC podloge. U odnosu na standardne (neprozirne) tiskovne podloge, tisak na transparetnom PVC-u mnogo je veći problem. Osim apliciranja osnovnih procesnih bojila (CMYK) zbog bolje uočljivosti potrebno je otisnuti i pozadinsku bijelu masku. Pritom se otikuje 100% bijelo pigmentirano bojilo. (12)

U ovom radu cilj je kolorimetrijskim metodama utvrditi učinkovitost apliciranja različitog nanosa UV bijelog Ink Jet bojila (sa pigmentom na bazi TiO₂), te njegovo djelovanje na konačanu reproduciju. Pritom će se kreirati prostorni gamuti reprodukcije (mjerenjem ECI tiskovne forme) kao i odstupanje karakterističnih tonova CIE ΔE_{2000} .(13)

2. Eksperimentalni dio

Za eksperimentalni dio istraživanja primjenjena je digitalizirana ECI forma koja sadrži 378 različitih CMYK polja. Da bi se postiglo kolorimetrijski kontrolirano otiskivanje tiskovne forme potrebno je rastrirati. Pritom je korišten softwerski rip "Wersa work" unutar kojeg je primjenjen Color management (tisak sa ICC Profilom Euroscale Coated).

Za otiskivanje je korišten piezo UV Ink jet Printer Cutter Roland Versa UV LEC 300 koji koristi set od 5 pigmentrianih bojila (C, M, Y, K, W) + dodatni lak. Prilikom otiskivanja primjenjena je ispisna rezolucija od 1440 x 720 dpi koja omogućava postizanje kapljica velićina 6 pl. Eksperimentalno otiskivanje izvršeno je na transparentnoj PVC foliji HI PRINT debljine 0,50 mm (tablica 1), te na 300 g/m² papiru za umjetnički tisak. CMYK otisci na transparentnoj foliji naknadno su otiskivani bijelom bojilom formirajući tako pozadinsku masku sa jednim, dva, i tri nanosa.

Konačni otisci izmjereni su spektrofotometrom X-rite DTP41 (geometrija optike $0/45^{\circ}$, sa standardnim promatračem 10° i crna standardna podloga). Pritom su dobiveni CIE Lab rezultati. Pomoću programa Monaco Profiler formiran je gamut kolorne reprodukcije, iz kojeg su detaljno analizirane promjene unutar osnovnih procesnih boja CMYK. Matematičkim izračunom razlike u obojenju (CIE Δ E 2000) prikazan je utjecaj debljine bijele boje na kvalitetu kolornog obojenja.



Svojstva	Standard	Jedinice	Vrijednost
Debljina	DIN 53370 / ISO 4593	μm	500
Tolerancija debljine	DIN 53370 / ISO 4593	%	-4 4
Gustoća	DIN ES ISO 1183-2	g/cm ³	1,311,35
Minimalna snaga istezanja	DIN ES ISO 527 test brzine V 50 mm/min (duža strana)	MPa	42
Minimalna udarna čvrstoća	DIN ES ISO 8256 (duža strana)	kJ/m ²	600
VICAT točka omekšavanja	DIN ES ISO 306 (mjereno u ulju metoda A/50)	°C	72 - 76
uzdužno produljenje	DIN 53377 (pri 140°C /10 min)	%	-4 0
poprečno produljenje	DIN 53377 (pri 140°C /10 min)	%	-2 2
Maksimalna radna temperatura	bez promjene u veličini	°C	55
Temperatura hladnog pucanja	DIN EN 1876-2 (metodom čekića))	°C	-25
Površinska napetost	DIN ISO 8296 (test za bojila)	mN/m	34
Sjaj površine	kut 20°	GE	100 130

Tablica 1. Katarkteristike PVC folije HI PRINT

3. Rezultati i diskusija

Kvaliteta reprodukcije izražava se uspješnošću reproduciranja što većeg broja tonova. Pritom se standardno koristi ECI tiskovna forma s 378 polja. Njihovom matematičkom obradom stvoreno je 3D tijelo (gamut) koje u CIE LAB prostoru pokazuje maksimalno reproducirane tonove. Na slici 4 prikazana je razlika u prostornom obojenju referentne tiskovne podloge (papir za umjetnički tisak) i transparentne podloge (PVC), koja je završno otisnuta sa različitim nanosom bijele boje (jednan sloj, dva sloja i tri sloja pokrivne bijele, mjereno kroz foliju). Analizom gamuta reprodukcije na papiru i na transparentnoj PVC foliji, može se uočiti veliki utjecaj završnog otiskivanja bijele boje. U odnosnu na referentnu bijelu podlogu (V_{papir} =556,460 prostornih jedinica), tisak na transparentni PVC dati će znatno lošiju reprodukciju. Bez otiskivanja bijele boje formirati će se gamut koji sadrži samo akromatska tamna područja (utjecaj crnog standarda), čiji je gamut izrazito malen. Dodatnim otiskivanjem bijele boje (većim brojem nanosa) doći će do povećanja kolornog prostora koji će iznositi: V_{1nanos} = 203,176 prostornih jedinica, $V_{2nanosa}$ =234,588 prostornih jedinica i $V_{3nanosa}$ =258,352 prostornih jedinica.



Slika 4. Gamut papira i PVC-a s karakterističnim presjecima pri svjetloći: a) 3D prikaz b) L=16, c) L=50 i d) L=66

Samim time uočeno je da dodatno otiskivanje bijele poboljšava intezitet obojenja u svih zasićenim tonovima (zelene, ljubičasto plave i crvene). Jedina iznimka je otiskivanje kromatske žute koja ne doživljava značajnije promjene. Razlog tomu može se pronaći u svjetlini (L) žute, čija vrijednost je vrlo visoka i dodatkom bijele

značajno se ne mijenja. Pritom se mora naglasiti i loša reprodukcija akromatske crne koja se počinje nazirati pri relativno niskoj svjetloći od L=16.

Detaljna analiza reprodukcije prikazana je spektrofotometrijskim mjerenjima CMYK otisaka u području punih tonova (slika 5).



Slika 5. CIE LAB vrijednosti otisaka na papiru i transparentnoj PVC foliji otisnutih sa različitim brojem nanosa bijele boje: a) cijan, b) magenta c) žuta, d) crna

U tiskarstvu standardna tiskovna podloga je papir, pri čemu su i bojila mehanizmom prilagođena vezivanju za upojnu tiskovnu podlogu. Zbog toga se pri promatranju razlike obojenja (ΔE) sve otisnute tiskovne podloge uspoređuje s papirom za umjetnički tisak.

U odnosu na otisak na papiru, reprodukcija cijan boje na transparentnom PVC-u ovisna je o nanosu bijele maske. Pritom su postignute slijedeće razlike u obojenju: $\Delta E_{bez \ bijele}=39,766$; $\Delta E_{1nanos \ bijele}=10,504$; $\Delta E_{2nanosa \ bijele}=8,591$; i $\Delta E_{3 \ nanosa \ bijele}=7,703$.

Promjene ovakvih rezultata u potpunosti odgovaraju logaritamskoj funkciji, koja samo teoretski može doseći referentnu vrijednost, jer velik i debeo nanos bijelog bojila nemoguće je brzo osušiti.

Za ovakvu promjenu u obojenju više je zaslužna promjena u svjetloći (os L) nego po kromatičnosti (osi a, b). Pritom je odstupanje po svjetloći dvostruko veće od

odstupanja po kromatičnosti, na što direktno utjeće deblji nanos pigmenata na bazi TiO₂.

Reprodukcije magente na transparentnom PVC-u daje nešto veće razlike u obojenju: $\Delta E_{bez \ bijele}=33,731$; $\Delta E_{1nanos}=11,621$; $\Delta E_{2nanosa}=9,665$; i $\Delta E_{3nanosa}=8,622$. Jedina iznimka je magentin otisak bez podložene bijele, koji u odnosu na cijan otisak ima nešto manju razliku u obojenju ($\Delta E_{C-M}=6,035$).

Žuti PVC otisci daleko će najviše odstupati u odnosu na željenu referencu. Pritom se postižu sljedeće razlike u obojenju: $\Delta E_{bez bijele}=69,623$; $\Delta E_{1nanos}=17,570$; $\Delta E_{2nanosa}=14,858$; i $\Delta E_{3nanosa}=13,259$. U odnosu na ostale kromatske boje (cijan i magentu) razlike po svjetlini još više izražene. Time je postigunuta i geometrijska pravilnost točaka čije ostupanje iznosi oko $\Delta L=2,0$.

Daleko najmanja odstupanja ima akromatska crna boja. Bez nanašanja bijele boje otisak poprima vrijednosti crnog standarda ($\Delta E_{bez \ bijele}=6,876$), da bi se nanašanjem različitih debljina bijele postigli slijedeće promjene u obojenju: ; $\Delta E_{1nanos}=1,676$; $\Delta E_{2nanosa}=1,826$; i $\Delta E_{3nanosa}=1,866$. Dodavanjem bijelog bojila crni otisci se izbljeđuju čime dolazi do pada gustoća obojenje. To nas dovodi do optimalnog crnog otiska koji mora sadržavati samo jedan nanos bijelog bojila.

4. Zaključak

Tisak bijele boje presudan je za postizanje veće kvalitete na transparentnim PVC materijalima. Pritom će sa 200% nanosom bijelog bojila gamut porasti za $\Delta V_{1nanos-2nanosa}=31,412$ prostorne jedinice, dok će sa 300% nanosom dodatno porasti za $\Delta V_{1nanos-2nanosa}=23,764$ prostorne jedinice.

Umnažanje nanosa bijele boje omogućiti će logaritamsko povećavanje kolorita zasićenih procesnih boja (CMY). Boje će se pritom 2x više mjenjati po svjetlini (L) u odnosu na kromatičnost.

Od primjenjenih šarenih bojila najveću promjenu doživjeti će žuto bojilo $\Delta E_{1nanos-3nanosa}=4,393$; dok će se najmanje promjeniti cijan bojilo $\Delta E_{1nanos-3nanosa}=2,711$.

Akromatska crna najmanje će se mjenjati uslijed različitog broja nanašanja TiO₂ pigmentiranog bijelog bojila Pritom dolazi i do logaritamskog smanjenja gustoće obojenja ($\Delta E_{1nanos-3nanosa}$ 1,043). Time se zaključuje da za postizanje idealno kontrastne crno-bijele reprodukcije nije potrebno dodavati velike količine bijelog bojila.

5. Literatura

1. G. Goldmann, The World of Printers, Oce Printing Systems GmbH, Dusseldorf, Germany 2004., ISBN 3-00-001081-5, pp.262-267.

2. Nilsson J.; Application of Micro Drops, Report 6 1993, Department of Electrical Measurements, Lund Institute of Technology, Lund, Schweden, 1993.

3. K. Iida, EPSON Perfect Imaging System and New Colorfast Ink, Proceedings of DPP 2001, ISBN / ISSN 0-89208-233-X, pp. 286

4. Loye W. J., Taub H. H.; Ink Jet Printing: Output Hardcopy Devices, Boston Academic Press, 1988, pp. 311-370.

5. Hue P. L.; Progress and Trends in Ink Jet Printing Technology, IS&T Journal of Image Science and Technology 42-1, 1998, pp. 49-62.

6. H. Kipphan, Handbook of Print Media, Springer - Verlag Berlin, Heidelberg, Germany 2001., ISBN 978-3-540-67326-2 pp. 720-725.

7. B. Thompson, Printing Materials: Science and Technology (2nd edition), Pira International, Leatherhead, United Kingdom 2004. ISNB 1 85802-981-3, pp.480.

8. R.H. Leach et al, The Printing Ink Manual fifth edition, Springler – Dordrecht, Netherlands, 2008., ISNB 13 978-0-948905-81-0, pp.694-698.

9. H. K. Lee et al, Influence of Pigment Particles on Gloss and Printability for Inkjet Paper Coatings, Proceedings of IS&T NIP 20th International Conference on Digital Printing Technologies, Salt Lake City, Utah 2004, ISBN / ISSN: 0-89208-253-4, pp. 934.

10. S. Madhusoodhanan et all, Image Quality and Surface Tension of Digital UV Curable Ink, Proceedings of IS&T NIP 24th International Conference on Digital Printing Technologies, Pittsburgh Pannsylvania, 2008, ISBN / ISSN: 978-0-89208-279-7,pp. 363-366.

11. M. Andersson at al. The Substrate Influence On Colour Measurment, Proceedings of IS&T NIP19: International Conference on Digital Printing Technologies, New Orleans, Louisiana, September 2003, ISBN / ISSN: 0-89208-247-X, pp. 565

12. I. Majnarić, K. Golubović, S. Bolanča; Kolorimetrijska analiza elektrofotografskih otisaka otisnutih na PVC-u i Polikarbonatu, Proceedings MATRIB 2009, (ur.) K. Grilec, G. Marić, Zagreb 2009. pp. 120-127.

13. M. R. Luo et. Al, The Development of the CIE 2000 Colour – Difference Formula: CIE ΔE_{2000} , COLOR research and application, 26(5), October 2001, pp. 340-349.
KINETIKA ADSORPCIJE KATIONSKE BOJE NA VISOKOPEĆNOM MULJU

ADSORPTION KINETICS OF CATIONIC DYE ON BLAST FURNACE SLUDGE

Jadranka Malina, Ankica Rađenović, Anita Štrkalj Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet University of Zagreb Faculty of Metallurgy Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak Croatia

Sažetak

Adsorpcija se može primijeniti za uspješno tretiranje otpadnih voda niske razine zagađenosti. U ovom je radu proučavana adsorpcija kationske organske boje metilensko plavo (MeB) iz sintetskih otopina na otpadnom industrijskom materijalu tj. na visokopećnom mulju (BFS), "batch" postupkom pri sobnoj temperaturi. Istraživala se ovisnost dosega adsorpcije o vremenu kontakta i o početnoj koncentraciji MeB.

Kao modeli za praćenje adsorpcijskog procesa odabrana su dva mehanizma, tj. jednadžbe pseudo-prvog i pseudo-drugog reda reakcije. Određeni su kinetički parametri, konstante brzina reakcija i odgovarajući korelacijski koeficijenti za svaki kinetički model.

Utvrđeno je da se adsorpcija MeB na BFS može opisati jednadžbom pseudo-drugog reda. Početna koncentracija ima značajan utjecaj na proces. Kinetika adsorpcije je relativno brza pa se ravnoteža dostiže već za manje od 120 min. Rezultati su pokazali da visokopećni mulj uklanja MeB iz otopina te bi se mogao koristiti kao proizvod koji pridonosi rješavanju dvaju problema: odlaganju industrijskog otpada i obradi industrijskih otpadnih voda.

Ključne riječi: statička adsorpcija, visokopećni mulj, kationska boja MeB, industrijski otpad

Abstract

Adsorption can be used to treat efficiently wastewater containing low levels of pollutants. In this work the adsorption of cationic dye methylene blue (MeB) from synthetic solutions onto industrial waste i.e. blast furnace sludge (BFS) has been studied at room temperature through a batch technique. The adsorption dependence on the process time and initial concentration of MeB was examined.

Two kinetic models, the pseudo first and second order equations, were selected to follow the adsorption process. Kinetic parameters, rate constants and related correlation coefficients for each kinetic model were calculated and discussed.

It was shown that the adsorption of methylene blue onto BFS could be described by the pseudo-second-order equation. The initial concentration of the adsorbate strongly affects the process. The kinetics of adsorption was relatively fast, reaching equilibrium for less than 120 min. The results indicated that blast furnace sludge removes MeB from solutions and therefore could be converted to a value-added product useful in solving both, the problem of industrial waste disposal and industrial wastewater treatment.

Key words: batch adsorption, blast furnace sludge, cationic dye MeB, industrial waste

1. INTRODUCTION

Sustainable development and economizing energy are the main themes of the contemporary world in the 21st century. Concern about environmental protection has also increased over the years from a global viewpoint, especially in the regions with thermo-power energy pollution, vehicular traffic and heavy industries which release chemical effluents. Current policies at regional and national levels necessarily lead to an increase in efforts for purification of surface water, ground water, and industrial or household wastewater which contains many different types of pollutants. These pollutants include inorganic and organic compounds and are more or less hazardous to human beings, animals and plants.

Dyes are important pollutants in wastewater, which are mainly discharged from textile, printing, food and leather industries /1/. Various types of dyes including basic, acidic, reactive, and dispersive dyes are widely used. Dyes in waters affect the nature of the water, inhibiting sunlight penetration into the stream and reducing the photosynthetic reaction. Some dyes are also toxic and even carcinogenic /2/. Removal of these contaminants requires cost effective technologies and a variety of techniques have been developed in the past decades in dealing with wastewater treatment.

Adsorption is a simple and effective technique for water and wastewater treatment and the success of the technique largely depends on the development of an efficient adsorbent. These can be natural materials, by-products or industrial wastes, or the ones requiring less energy and time to be produced. Activated carbon /3/, clay minerals /4, 5/, biomaterials /6/, zeolites /7/, and some industrial solid wastes /8/ have been widely used as adsorbents for adsorption of organics /10, 11/ and ions /12/ in wastewater treatment. The advantage of using industrial by-products is that these materials can be converted either into useful adsorbents or potential resources of secondary materials.

In this paper, the research in cationic dye (Methylene Blue, MeB) adsorption using industrial waste (Blast Furnace Sludge, BFS) in wastewater treatment will be presented. The focus of the research was to evaluate the adsorption potential of BFS for methylene blue, having in mind the fact that BFS is an inexpensive and affordable material.

Methylene blue was chosen in this study because of its strong adsorption onto solids /13/. It also has often served as a model compound for removing organic contaminants and colored pollutants from aqueous solutions. The kinetic data and equilibrium data of adsorption studies were analyzed in order to understand the adsorption mechanism of the dye molecules onto the BFS.

2. EXPERIMENT

2.1 Materials

2.1.1 Methylene blue

MeB is the most commonly used material for dying cotton, wood, and silk. It has a molecular weight of 373.9 g mol⁻¹, which corresponds to methylene blue hydrochloride with three groups of water. Methylene blue (MeB) supplied by J.T. Baker (analytical grade) was used as an adsorbate, without any purification prior to use. All working solutions were prepared from MB stock solution diluted with distilled water. Chemical structure of the dye is shown in Figure 1.



Figure 1. Chemical structure of methylene blue dye

2.1.2 The preparation and characterization of blast furnace sludge

The original blast furnace sludge was collected at a landfill of a Croatian Iron & Steelmaking Company. Wet sample was dried at 105 °C for 4 h, then subsequently ground and sieved to yield a powder of a particle diameter, $d_p \leq 56 \mu m$. Chemical and surface characterization of BFS was done as outlined in /10/.

2.2 Methods

2.2.1 Batch equilibrium studies

Batch adsorption experiments were carried out in order to follow adsorption kinetics of cationic dye on blast furnace sludge. Adsorption has the advantage of easy operation, low energy consumption, simple maintenance and large capacity. Experiments were performed in a set of PET flasks (100 ml). Solutions of dye (20 mL) with different initial concentrations (10–500 µmole/L) prepared from the stock solution (C = 10⁻³ µmole/L) were placed in these flasks. Equal mass of 0.03 g BFS of particle size \leq 56 µm was added to dye solutions and kept in shaker at room temperature (20±2 °C) for 30 min. The flasks were then removed from the shaker and left for 4.5 h to reach equilibrium of the solid-solution mixture (revealed by preliminary experiments), when the final concentration of dye in the solution was analyzed. Similar procedure was followed for another set of flask containing the same dye concentration without BFS to be used as a blank. The natural pH (7.0±0.5) was not significantly changed at the equilibrium. The amount of MeB per unit of adsorbent at equilibrium (q_e, mg g⁻¹) was calculated by using Equation (1),

$$q_e = V(Co - Ce) / m \tag{1}$$

where Co and Ce (mg L^{-1}) represent concentrations of dye at initial, and at equilibrium in the solution, respectively. V is the volume of solution (L), and m is the mass of dry adsorbent used (g).

2.2.2 Batch kinetic studies

The procedures of kinetic experiments were identical to those of equilibrium tests. The aqueous samples were taken at preset time intervals, and the concentrations of MeB were similarly measured. The amount of adsorption at time t (q_t , mg g⁻¹) was calculated by Equation (2),

$$q_t = V(Co - C_t) / m \tag{2}$$

where C_t (mg L⁻¹) represents concentrations of dye at any time t, and the other symbols are the same as in Equation (1).

2.2.3 The analysis of methylene blue

The concentration of methylene blue in the supernatant solution after and before adsorption was determined using Perkin Elmer Coleman 54 spectrophotometer at 665 nm. Prior to the measurement, a calibration curve was obtained by using the standard MeB solution with known concentrations. It was found that the calibration curve was very reproducible and linear over the concentration range used in this work, as it was stated in a previous paper /11/. Three measurements were made for each sample and the results were averaged.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Adsorption rate

Adsorption equilibrium can be described as a state of dynamic equilibrium, where both adsorption and desorption rates are equal. Such a state is established when the concentration of dye in the bulk solution is in dynamic balance with that on the surface, depending on different experimental conditions. The effect of initial dye concentration and contact time on the adsorption rate of MeB by BFS is illustrated in Figure 2.



Figure 2. Effect of contact time and initial dye concentration on adsorption of MeB onto BFS from aqueous solutions

As shown, the removal of dye increases with increasing initial dye concentration. Also, hence it appears that a rapid initial adsorption occurs, with equilibrium reached in 120 min. The adsorption capacity at equilibrium- q_e , increased from 10.33 and 41.18 to 70.56 mg g⁻¹, as the initial MeB concentration increased from 20 and 60 to 160 mg L⁻¹.

The rate of adsorption for the three initial concentrations shown in Figure 2 has a feature common to all the other initial MeB concentrations studied in this work: the removal of dye by adsorption on BFS was found to be rapid at the initial period of contact time and then to

slow down with time. The fast uptake of MeB molecules in the first 30 minutes of the contact suggests that dye transfer through the bulk solution is playing the major role at this stage of process. This can be explained by the attractive forces between the dye molecule and the adsorbent (such as Van der Waals forces and electrostatic attractions) with negligible interference from MeB-MeB interactions. Furthermore, the fast diffusion of MeB onto the external surface of BFS is followed by slower adsorption steps, depending on the surface sites left unoccupied by the dye.

3.2. Adsorption kinetics

Adsorption kinetics is one of the most important characteristic representing the adsorption efficiency. The kinetics of MeB adsorption on BFS was analyzed using pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models. A relatively high R^2 value indicates that the model successfully describes the kinetics of adsorption.

3.2.1. The pseudo-first-order kinetic model

The pseudo-first-order kinetic model has been widely used to predict dye adsorption kinetics. A linear form of pseudo-first-order model was described by Lagergren /14/:

(3)
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

where q_t is the amount adsorbed at time t (mg g⁻¹), and k_1 (h⁻¹) is the rate constant of pseudo-first-order adsorption.

Using Equation (3) and values in Figure 2, ln(qe - qt) versus t was plotted at different MeB concentrations and is shown in Figure 3. This plot gives the value of the constant k_1 and also q_e (mg/g) can be calculated. If the first-order kinetics is applicable, then the plot should show a linear relationship.



Figure 3. Pseudo-first-order kinetics for MeB onto BFS

The plot $\ln(qe - qt) = f(t)$ gave the linear correlation during the contact time only for the Co = 20 mg/L. The calculated Lagergren first-order rate constants k_1 determined from the model are presented in Table 1 along with the corresponding linear regression correlation coefficients R^2 . It was observed that the rate constant k_1 increased with an increase in initial concentration and then decreased. It was also observed that correlation coefficients R^2 are lower for the increased concentrations. This shows no applicability of the pseudo-first-order model in predicting the kinetics of the methylene blue adsorption onto blast furnace sludge particles.

3.2.2. The pseudo-second-order kinetic model

The kinetic data were further analyzed using pseudo-second-order kinetics, represented by Ho and McKay equation /15/

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$$
 (4)

where k_2 is the rate constant of second-order adsorption. A plot between t/q_t versus t gives the value of the constant k_2 (g/mg h). If the second-order kinetics is applicable, then the plot of t/q_t versus t should show a linear relationship. The curves $t/q_t = f(t)$ are given in Figure 4.



Figure 4. Pseudo-second-order kinetics for MeB onto BFS

The plots of t/qt versus t show linear correlation for all initial concentrations of MeB. Pseudosecond-order rate constants k_2 (calculated from the intercept and slope) as well as linear regression correlation coefficients R^2 are summarized in Table 1.

Initial concentration	Pseudo-first of	Pseudo-first order		Pseudo-second order		
Co/mgL ⁻¹	k_1 / h^{-1}	R^2	$k_2/g mg^{-1} h^{-1}$	R^2		
20	1.13	0.9881	0.82	0.9996		
60	1.35	0.9525	0.09	0.9947		
160	1.27	0.7269	0.04	0.9895		

Table 1. Kinetic parameters for the adsorption of MeB on blast furnace sludge

The correlation coefficients for the second-order kinetics model (\mathbb{R}^2) are greater than those for pseudo-first order, indicating the applicability of this kinetics equation and the second-order nature of the adsorption process of methylene blue onto BFS. It is apparent that for the entire adsorption period the pseudo-second-order expression fits the adsorption data better than the pseudo-first-order model. This suggests that this kinetic model can be used to accurately predict the amount of methylene blue dye adsorbed at different contact times and at equilibrium.

4. CONCLUSIONS

- The removal of cationic dye methylene blue, MeB from aqueous solution by blast furnace sludge, BFS has been investigated under different experimental conditions in a batch system.
- The amount of adsorption increased with increasing the initial concentration of MeB. The equilibrium time of adsorption was found to be 2 h at room temperature for the solutions of methylene blue studied (20 mg/L to 160 mg/L).
- The kinetics of adsorption process was best described by a pseudo-second-order rate equation.
- It was revealed that blast furnace sludge has the potential to be used as a low-cost adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions.
- The results suggest that BFS can be converted to a value-added product useful in solving both, the problem of industrial waste disposal and industrial wastewater treatment.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Ministry of Science, Education and Sports of the Republic of Croatia, under the project 124-1241565-1524.

5. LITERATURE

- 1. S. Wang, Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, Chemical Engineering Journal 156 (2010) 11–24.
- 2. K.V. Kumar, K. Porkodi, Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using Paspalum notatum, J. Hazard. Mater. 146(2007) 214-226.
- 3. E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, Environ. Int. 30 (2004) 953–971.

- 4. A. Gurses, C. Dogar, M. Yalcina, M. Acıkyildiz, R. Bayrak, S. Karaca, The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, Journal of Hazardous Materials B131 (2006) 217–228.
- 5. G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, Bioresource Technology 97 (2006) 1061–1085.
- 6. Y. Li, J. Zhang, C. Zhang, L. Wang, B. Zhang, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by softstem bulrush (Scirpus tabernaemontani Gmel.), J. Chem.Technol. Biotechnol. 83 (2008) 1639–1647.
- 7. S. Babel, T. A. Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, Journal of Hazardous Materials 97 (2003) 219–243.
- 8. S.Wang, H.W.Wu, Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents, Journal of Hazardous Materials 136 (2006) 482–501.
- 9. S. Wang, H. M. Ang, M. O. Tadé, Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes, Chemosphere 72 (2008) 1621–1635.
- 10. A. Rađenović, J. Malina, Adsorption of Organic Acids on Blast Furnace Sludge, Chem. Biochem. Eng. Quarterly 23 (2009) 187-193.
- J. Malina, A. Rađenović, Đ. Nikolić, Visokopećni mulj kao adsorbens organske boje, International Conference MATRIB 2008, Abstracts book, K. Grilec (ur.), Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2008, CD-ROM, str. 133-139.
- 12. A. Rađenović, J. Malina, A. Štrkalj, Adsorpcija iona nikla na visokopećnom mulju, International Conference MATRIB 2008, Abstracts book, K. Grilec (ur.), Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2008, CD-ROM, str. 277-282.
- R. P. Han, Y. Wang, W.H. Zou, Y.F. Wang, H. Shi, Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column, Journal of Hazardous Materials 145 (2007) 331–335.
- 14. S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl. 24 (1898) 1–39.
- 15. Y. S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, Water Research 34 (2000) 735-742.

MODELIRANJE POVRŠINE SUBSTRATA U OKVIRU MONTE CARLO METODE OPISA RASPRŠENJA ZRAČENJA U TISKOVNIM PODLOGAMA

MODELING SUBSTRATE SURFACE WITHIN MONTE CARLO METHOD DESCRIPTION OF RADIATION SCATTERING IN THE PRINTING SUBSTRATE

Katja Petric Maretć, Damir Modrić, Igor Majnarić Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Za bolje razumijevanje porijekla optičkog prirasta rastertonske vrijednosti i realističniji opis medij u kojem dolazi do raspršenja svjetlosti uveli smo metodu baziranu na Monte Carlo modelu raspršenja svjetlosti u papiru. S obzirom da raspodjela svjetlosti u papiru (općenito bilo koja homogena ili nehomogena podloga) ovisi o njegovim optičkim svojstvima, pokušali smo utvrditi distribuciju svjetlosti unutar papira s poznatim optičkim svojstvima i njihov utjecaj na raspodjelu. Zbog činjenice da je papir složen medij, u našem prikazu bilo je potrebno uključiti i površinsku strukturu koju smo modelirali pomoći mikrofaceta. Numerički je ispitivan utjecaj tako modelirane površine substrata na optička svojstva papira prilikom podpovršinskog raspršenja svjetlosti.

Ključne riječi: raspršenje svjetlosti, Monte Carlo metoda, površina supstrata

We have introduced a method based on Monte Carlo model of light scattering in the paper for better understanding of the origin of optical gain screen values and more realistic description of the medium in which light scattering occurs. Our simulation provides flexible and at the same time, rigorous approach to the transport of light in the medium such as paper. We tried to determine the impact of paper optical properties on light distribution within the paper. Because the paper is a complex medium, in our analysis it was necessary to include surface structures that we have modeled on the basis of micro facets. The effects of the modeled surface of the substrate on optical properties of paper during subsurface light scattering were numerically investigated.

Key words: light scattering, Monte Carlo method, substrate surface

Uvod

Identificiranje i karakteriziranje svakog podprocesa u cijelom sistemu je osnova potpune kontrole i kalibracije tog sistema. U tom smislu i kvaliteta otiska (odgovor) svakog stroja za otiskivanje, odnosno općenito prijenos informacija procesa uspostave grafičke komunikacije, izuzetno ovisi o interakciji svjetlosti i korištenog supstrata (papira). Ipak to možemo promatrati kao nezavisan podsistem. Kreiranje realističnog opisa materijala ovisi o znanju o transportu svjetlosti u medijima dobro definiranog volumena i raspršenju svjetlosti blizu površine. Iz iskustva znamo da mnogi prirodni materijali kao npr. koža, listovi biljaka, mlijeko, papir ili snijeg, oblaci, stijene, itd. pokazuju znatni podpovršinski prijenos svjetlosti. Polazeći od činjenice da je papir još uvijek dominantan medij u grafičkoj komunikaciji, koncentrirali smo se na modeliranje samog papira kako bismo mogli konačno opisati i prijenos grafičkih informacija. Papir je djelomično proziran te je podloga kojoj je prostiranje svake zrake svjetlosti koja pada ili napušta papir određeno indeksom loma graničnog medija. Stoga je potrebno uzeti u razmatranje optička svojstva papira te oblik i kvalitetu i gornje i donje granične plohe.

U grafičkoj industriji papir je najčešće upotrebljavana podloga (supstrat) koja prima na sebe bojila koja formiraju sliku (pod slikom podrazumijevamo i tekst i slike). Poznavanje svojstava papira (papirne podloge) važno je dijelom zbog toga što je podloga vidljiva između otisnutih područja, a dijelom zbog toga što ona definira pozadinsko raspršenje kod otisnutih podloga. Grafička industrija kontinuirano postavlja sve strože zahtjeve na industriju papira kao što su povećana raznolikost i kvaliteta proizvoda. Optička i mehanička svojstva, permeabilnost itd. direktno utječu na kvalitetu otisaka i proizvodno iskustvo^{1,2}. Papir koji se sastoji isključivo od vlakana teško može zadovoljiti te zahtjeve, te mu se uobičajeno dodaju aditivi i primjenjuje postprodukcijska dorada. Na primjer, dodavanje punila kao što je kaolin ili kalcijev karbonat povećava koeficijent raspršenja, a time se poboljšava opacitet. U proizvodnom procesu proizvodnje papira aplicira se premaz (coating) da bi se poboljšala mehanička i optička svojstva papira. Premazani papir može se grubo podijeliti na dva dijela: osnovu papira i premazni sloj. Osnova papira može sadržavati vlakna kemijske i mehaničke pulpe. Većina papira također sadržava punila ne bi li se poboljšala neka svojstva kao što je opacitet, svjetlina ili kvaliteta otiska.

Ipak najbolji način za poboljšanje karakteristika površine papira je premazivanje osnove papira premazom (coating) koji se uglavnom sastoji od visoko kvalitetnih pigmenata i veziva. Neki papiri se premazuju završnim premazima koji utječu na hrapavost površine papira ne bi li dobili sjajnu i glatku površinu, što se ogleda kao potpuno drugačija distribucija reflektiranog zračenja nego u slučaju nepremazanih papira, kako bi se definirali sjajni ili mat papiri koji omogućuju željena svojstva printabilnosti. Rezultati koji se postižu nisu mogući na nepremazanom papiru. Raspršenje svjetlosti s nesfernih čestica daje jaki depolarizacioni odgovor.

Teorija transporta zračenja opisuje interakcije zračenja s medijima, koji raspršuju i apsorbiraju svjetlo. Rješenja jednadžbi transporta zračenja, koja su dobivena tijekom prošlog stoljeća, primjenjuju se na širokom spektru problema difuzije neutrona, optičke tomografije, širenja topline i vidljive svjetlosti u papiru, odnosno u otiscima. U početku problemi transporta zračenja smatrani su teško rješivima, no uz razvoj matematičkih alata, aproksimacija, te uz povećanje brzine i snage računala, rješavanje takvih problema postalo je učinkovitije.

Modeliranje površine supstrata

Površinska hrapavost je važna karakteristika papira. Ona utječe na optička svojstva papira kao što je na primjer sjaj. Kod ofsetnog tiska visoka hrapavost papira reducira kontaktnu površinu između papira i boje što rezultira lošijim transferom boje na površinu papira. S druge strane, hrapava površina sadrži razne pukotine i otvore koji omogućuju penetraciju boje u papir. Penetracija boje određuje koliko će ostati boje na površini papira. Mala penetracija daje veću gustoću obojenja otiska. Strukturiranost površine papira^{3,4} zahtijevala je poboljšanje modela u cilju približavanja realnijem opisu same površine.

Promatrajući odnos debljine i veličine površine nekog papira pretpostavka o beskonačno velikom papiru je zadovoljavajuća. Početna pretpostavka o savršeno ravnom papiru bila je zadovoljavajuća za prve korake koje smo radili prilikom provjere plauzibilnosti našeg modela⁵. Proračuni zrcalne refleksije s površine papira nisu davali zadovoljavajuće vrijednosti^{6,7}. Da bi se dobile realnije vrijednosti, modelirali smo površinu papira vodeći se

idejom mikrofaceta gdje je nasumičnim odabirom bila definirana prostorna orijentacija pojedine mikrofacete.



Slika 1: Prikaz osnovnih veličina u opisu površine papira pomoću mikrofaceta. (dva vezana sustava - sustav papira i sustav mikrofacete)

Kao što se vidi sa slike 1. azimutalni kut ϑ je onaj kut koji definira hrapavost papira. Naime, svaki fotonski paket pao je na jednu mikrofacetu kojoj je nasumično odabrana orijentacija u odnosu na ravninu papira.



Slika 2: Rezultati modeliranja površine papira temeljeni na ideji mikrofaceta. Parametar ϑ određuje hrapavost papira $\vartheta \in [0, \vartheta_q]$.

Prilikom određivanja nasumičnih vrijednosti kut φ mogao je poprimati sve vrijednosti iz $[0,2\pi]$, dok je $\vartheta \in [0,\vartheta_g]$ bio ograničen nekom vrijednošću koja definira hrapavost papira.

Slika 2. jasno pokazuje da za realističan opis papira granična vrijednost kuta ϑ_g ne treba prelaziti vrijednost od 30⁰. Naravno da je za gloss papir⁸ granična vrijednost jednaka par stupnjeva. S druge strane, ako se modelira neki nepremazani papir veće hrapavosti, ϑ_g može poprimati i veće vrijednosti. Na postojeću se strukturu mikrofaceta može superponirati i neka makrostruktura koja bi odgovarala kalendriranim ili embosiranim papirima.

Kutna raspodjela raspršenog zračenja

Mogućnost modela da pokaže i kutnu raspodjelu zračenja prikazana je na slikama 3. i 4. gdje se vidi raspodjela raspršenog zračenja u ravnini koju definiraju ulazna zraka i detektor u geometriji 0/45. Mjerenja spektrometrom razlikuju se ovisno o geometriji samog instrumenta tj. kako je uzorak osvijetljen te kako se mjeri reflektirana svjetlost. Postoje dvije osnovne standardne spektrometrijske geometrije: tzv. dvosmjerna i integrirajuća sfera. Opis dvosmjerne geometrije dat ćemo u nastavku teksta, više detalja o toj i o geometriji integrirajuće sfere mogu se naći u radu Kubelke⁹. U dvosmjernoj geometriji, a time smo se i mi rukovodili prilikom definiranja parametara i geometrije problema, uzorak je osvijetljen pod 0^0 , a reflektirana svjetlost se mjeri pod kutom od 45^0 , ili obratno pri čemu ulazni snop pada pod kutom od 45^0 , a mjeri se u 0^0 . Shodno tome te geometrije nazivamo 0/45 ili 45/0, a smatramo ih ekvivalentnima. Svi kutovi određeni su u odnosu na normalu na površinu uzorka.



Slika 3: Raspodjela raspršenog zračenja za premazani papir u 180⁰ u ravnini definiranoj ulaznom zrakom za razne debljine supstrata. Vidi se zamjetno smanjenje intenziteta sa smanjenjem debljine papira što odgovara većoj transmisiji.

Takva geometrija isključuje bilo kakvu zrcalno reflektiranu svjetlost zbog toga što se detektor nalazi udaljen od kuta zrcaljenja. S obzirom na to da u našoj metodi nismo uopće uzimali u obzir zrcalnu refleksiju, nismo morali voditi brigu o njoj, što nam je dalo slobodu da promatramo raspršenje i u slučaju da se ulazna i raspršena zraka poklapaju. Takvu geometriju

eksperimentalno nije moguće ostvariti, pa je mogućnost računanja s takvom geometrijom nova kvaliteta koju pruža model.

Na slici 3. vidi se da je za premazani papir raspodjela raspršenog svjetla skoro neovisna o debljini supstrata koja je izražena u relativnim jedinicama. To govori da je za raspršenje odgovoran većinom premazni sloj koji je u našoj simulaciji uzet s debljinom 20% debljine supstrata, uz pretpostavku da je supstrat premazan obostrano. U računu je uzet indeks loma premaza od n = 1,95 što odgovara titanijevom dioksidu.



Slika 4: Raspodjela raspršenog zračenja za premazani papir u 180° u ravnini definiranoj ulaznom zrakom za razne kutove upada: 0° , 45° i 60° .



Slika 5: Raspodjela raspršenog zračenja za premazani papir u 180⁰ u ravnini definiranoj ulaznom zrakom za vertikalni kut upada za papire različite hrapavosti¹⁰. Papir pokazuje ista difuzna svojstva neovisno o hrapavosti površine.

Na slikama 4. i 5. vidi se da ne postoji neki smjer koji raspršena svjetlost preferira, što ukazuje da ulazna svjetlost potpuno "zaboravlja" svoj upadni smjer neovisno o upadnom kutu ili hrapavosti papira. To je posljedica potpuno stohastičke građe supstrata (u našem slučaju papira) zbog koje svjetlost nakon višestrukih raspršenja u samom supstratu više ne sadrži informaciju o svojim ulaznim karakteristikama (gubimo informaciju o ulaznom kutu, ali i o ulaznoj polarizaciji što kod nas ne igra nikakvu ulogu).



Slika 6: a) Računata raspodjela izlaznih (raspršenih) fotona i b) 3D prikaz te raspodjele po intenzitetima gledano za izlazni prostorni kut u 0^0 širine 1) $\pm 1^0$; 2) $\pm 22^0$ (za premazani papir (hrapavost $\vartheta = 10^0$))

Postoje supstrati (kao što su na primjer tkanine, kosa i sl.) koji posjeduju dodatnu superstrukturu koja onda definira izlaznu raspodjelu raspršenog zračenja (kod kose ili svilene tkanine to nazivamo "sjaj"). Naravno da postoje tehnike dodatne obrade papira (npr.

kalendriranje) koje mogu superponirati na supstrat neku superstrukturu i time na neki način modulirati raspodjelu raspršenog svjetla zbog dobivanja nekih efekata podloge koje kombiniranjem s određenim tehnikama tiska daju posebne efekte otiska.

Slika 6 prikazuje trodimenzionalnu raspodjelu raspršenog zračenja u prostorni kut u 0^0 širine 1) $\pm 1^0$; 2) $\pm 22^0$ za premazani papir hrapavosti $\vartheta = 10^0$ što znači da smo radili s glatkim embosiranim papirom. Vidljivo je da ne postoji nikakva izrazita struktura raspodjele zračenja čemu je opet razlog prije navedena, stohastička priroda supstrata. Struktura površine raspodjele je posljedica numeričke prirode modela. S više ulaznih fotona površina bi bila glađa, ali i dalje ne bi pokazivala nikakvu reproducibilnu strukturu koja bi ukazivala na neku karakteristiku supstrata.

Naš pristup širenja fotona u okviru Monte Carlo metode primijenjene na papiru razlikuje se od gore navedene metode i temelji se na radu Phrala i sur¹¹. Monte Carlo simulacija propagacije fotona nudi fleksibilan, ali i rigorozan pristup transportu fotona u mediju kao što je papir. Metoda opisuje lokalna pravila propagacije fotona koja su izražena, u najjednostavnijem slučaju, kao raspodjela vjerojatnosti koje opisuju veličinu koraka (srednji slobodni put) kretanja fotona između dvije točke interakcije foton – supstrat, te kutove otklona od prijašnjeg smjera putanje fotona nakon što dođe do raspršenja u danoj točki. U svojoj prirodi metoda je statistička^{12,13} i oslanja se na izračunavanje putanje prostiranja velikog broja fotona zbog čega konzumira mnogo računalnog vremena.

ZAKLJUČAK

Utjecaj same površine medija već je proučavan i dao je više modela koji su nazvani po svojim autorima (npr. Cook-Torrance model, Wardov model ili Lafortuneov model), a razlikuju se po pristupu određivanja raspodjele nagiba mikrofaceta u odnosu na promatrača. To su sve prilično kompleksni pristupi koji su nastali zbog potrebe modeliranja raspršenja svjetlosti u medijima koji se razlikuju od papira, kao što je npr. koža, mramor, metalne površine i sl. Naš model je uzeo u obzir činjenicu da papir nije idealno ravna ploha i postigao da možemo modelirati površine razlikujući mat i sjajnu podlogu.

Bitno je naglasiti da naša simulacija ne uzima u obzir valnu prirodu svjetlosti, te da ignorira veličine kao što su faza ili polarizacija svjetlosti. Motivacija ove simulacije bila je da predvidi i opiše transport svjetlosti kroz medij kao što je papir i da vidi utjecaj tog rasprostiranja na optički rastertonski prirast (dot gain). Unutar papira kao izuzetno složenog medija fotoni doživljavaju višestruka raspršenja te se faza i polarizacija jako brzo randomiziraju tako da inicijalno ne utječu mnogo na sam transport energije.

¹ K. Niskanen, I. Kajanto, and P. Pakarinen, *Paper Physics*, Chap. 1, Fapet Oy, Helsinki, Finland, 1998.

² C.F. Baker (ed.), *Handbook of Paper Science*, Pira International, Letherhead, 1997.

³ Bristow J.A., (1986). *The pore structure and the absorption of liquids*, Paper structure and properties, pp. 183–202, Marcel Dekker Inc., New York.

⁴ Chinga, G. (2002) *Structural studies of LWC paper coating layers using SEM and image analysis techniques*, PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology

⁵ D. Modrić, R. Beuc, S. Bolanča: Monte Carlo Modeling of Light Scattering in Paper, J. Imag Sci Tech, **53**(2): 020201–020201-8, (2009).

⁶ M. A. MacGregor, and P-L. Johansson,: *Gloss Uniformity in Coated Paper*, TAPPI Proceedings, 1991 Coating Conference, p. 495-504

⁷ F.E. Nicodemus (1965), "Directional reflectance and emissivity of an opaque surface," Appl. Opt. **4**, 767.

⁸ M. A. MacGregor, and P-L. Johansson,: *Gloss Uniformity in Coated Paper*, TAPPI Proceedings, 1991 Coating Conference, p. 495-504

⁹ P. Kubelka, "New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I," *J. Optical Society of America*, **38**, pp. 448-457 (1948).

¹⁰ M. Lindstrand,: *A conceptual approach to describe gloss variation in printing paper*, Proceedings of the International Printing and Graphic Arts Conference, Minneapolis MN, September 1996

¹¹ S.A. Prahl, M. Keijzer, S.L. Jacques and A.J. Welch, "A Monte Carlo Model of Light Propagation in Tissue," Dosimetry of Laser Radiation in Medicine and Biology, SPIE Institute Series, IS **5**, 102-111 (1989).

¹² E.D. Cashwell, C.J. Everett, "A Practical Manual on the Monte Carlo Method for Random Walk Problems," Pergamon Press, New York (1959)

¹³ I.M. Sobol', A Primer for the Monte Carlo Method, Mir Publishers, Moskva (1975)

PONAŠANJE PRI SAVIJANJU TOPLINSKI OBRAĐENIH ALUMINIJSKIH PJENA

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON BENDING RESISTANCE OF ALUMINIUM FOAM

Gojko Marić, Marko Jančić

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

Sažetak: Metalne pjene su porozni, ćelijasti materijali s vrlo nejednolikom strukturom. Upravo ta struktura značajno utječe na njihova mehanička svojstva. Glavni cilj ovog rada bio je ispitivanje savojnih svojstava uzoraka okruglog profila, jednakog volumena i gustoće, napravljenih od aluminijske pjene legure AlMgSi0,6 s zatvorenim ćelijama, a koji su toplinski obrađeni.

Zbog toga su provedena ispitivanja mehaničke otpornosti pri savijanju na kidalici uzoraka od kojih je polovica hlađena u vodi, a polovica na zraku. Dio uzoraka ohlađenih na zraku podvrgnuti homogenizaciji i umjetnom dozrijevanju, a dio ohlađenih u vodi umjetnom dozrijevanju.

Ključne riječi: aluminijska pjena, savojno ispitivanje, toplinska obrada

Abstract: Metal foams are porous, cellular materials with very nonuniform structure. In fact, that structure significantly affects metal foams mechanical properties. Main goal of this paper was testing of bending properties of the circular profiles with identical displacement and foam density made from aluminium foam (alloy ALMgSi0,6) with closed cells, after application the different heat treatment cycles.

Therefore we compare the results of bending resistance of two group specimens. The first one was cooled from the foaming temperature in water and the second one in air. The samples cooled in air have been normally homogenised and artificially (warm) aged and in air cooled samples have been only warm aged.

Keywords: aluminium foam, bending test, heat treatment

1. Uvod



Slika 1.1. Aluminijska pjena [1]

Metalne pjene (slika 1.1.) su relativno nova vrsta, odnosno oblik, poroznih ćelijastih materijala još u potpunosti neistraženih zbog toga što je intenzivnija industrijska primjena počela tek unatrag 10ak godina. Svojstva koja svrstavaju metalne pjene ispred ostalih konstrukcijskih materijala su: mala gustoća, visoka krutost (posebno kod sendvič konstrukcija), prilagodljiva toplinska svojstva ovisno o strukturi (otvorene ili zatvorene ćelije), izvrsno prigušenje energije udara, vibracija i zvuka...

Ovaj rad istražuje mogućnosti povećanje mehaničke otpornosti na savijanje primjenom toplinske obrade dozrijevanja aluminijske pjene, ispitivanjem uzoraka bez toplinske obrada i ispitivanjem toplinski obrađenih uzoraka savijanjem u četiri točke na kidalici i udarnim savijanjem na Charpyjevom batu. Pošto još uvijek ne postoje standardi primjenjivi za ispitivanje metalnih pjena rezultati dobiveni

ispitivanjem nam daju samo informacije o tome da li se toplinskom obradom dozrijevanjem poboljšavaju svojstva aluminijskih pjena.

Zbog još u potpunosti neovladanog procesa izrade, koji proizlazi iz nepotpunog poznavanja parametara upjenjavanja aluminija teško je izraditi uzorke ujednačenih svojstava, ponajprije gustoće i ujednačene veličine ćelija duž cijelog uzorka. Nažalost, zbog ograničenog vremena za izradu uzoraka napravljeno je 20 upotrebljivih uzoraka (i bar još toliko neupotrebljivih), donekle ujednačenih svojstava, za ispitivanje od kojih je pola toplinski obrađeno. Za preciznije rezultate svakako bi trebalo bi provesti opsežno istraživanje s velikim brojem uzoraka.

2.

Eksperimentalni dio

U eksperimentalnom dijelu ovog rada ispitana su savojna svojstva uzoraka okruglog profila, približno jednakog volumena i gustoće, napravljenih od aluminijske pjene legure AlMgSi0,6 s zatvorenim ćelijama koji su toplinski obrađeni. Cilj eksperimentalnog ispitivanja je utvrđivanje mogućnosti povišenja mehaničke otpornosti pri savijanju primjenom toplinske obrade dozrijevanjem aluminijskih pjena, kao i mogućnosti povećanja otpornosti na udar (žilavosti) toplinski obrađenih uzoraka ispitivanjem na Charpyjevom batu. Ispitivanja su obavljena u laboratoriju eksperimentalnu mehaniku (slika 2.1. i 2.2.) i laboratoriju za mehanička svojstva materijala.



Slika 2.1. Kidalica opremljena videoekstenziometrom u laboratoriju za eksperimentalnu mehaniku



Slika 2.2. Računala u laboratoriju za eksperimentalnu mehaniku, na lijevom monitoru se ispisuje dijagram sila – progib, a na desnom vidimo sliku s videoekstenziometra

2.1. Izrada uzoraka

Uzorci (slika 2.3.) su napravljani metodom plinom oslobođenih čestica u polučvrstoj fazi iz prekursora (poluproizvoda) u obliku šipke legure AlMgSi0,6, koji je postavljen u kalup okruglog presjeka dimenzija D20x250mm. Kalup je zatim postavljen u peć na temperaturu 670°C (malo manje ispod temperature tališta legure) i ostavljen na toj temperaturi sve dok nije počela reakcija oslobađanja plina (vodika) iz čestica TiH₂. Zbog vrlo brze reakcije i relativno jednostavnih metoda promatranja početka reakcije izlaženja pjene kroz otvor za odzračivanje na kalupu vrlo je teško dobiti pjene ujednačenih svojstava (gustoća, veličina ćelija, masa uzorka), tako da pola napravljenih uzoraka nije bilo upotrebljivo za ispitivanje. Nakon vađenja kalupa iz peći dio uzoraka je hlađen na zraku, a dio uzoraka je hlađen u vodi.



Slika 2.3. Uzorak dimenzija D20x250mm

Napravljeno je 40-ak uzoraka, od kojih je izdvojeno 20 uzoraka (10 hlađenih u zraku, 10 hlađenih u vodi) približno jednake mase, odnosno gustoće.

Pola uzoraka je toplinski obrađeni u laboratoriju za toplinsku obradu. Pet uzoraka hlađenih na zraku podvrgnuto je homogenizaciji na 530°C u trajanju od 100min, te zatim dozrijevanju na 165°C u trajanju od 12 sati, pet uzoraka hlađenih u vodi dozrijevano je 12 sati na 165°C. U tablici 1. su navedeni podaci o uzorcima gdje poroznost prikazuje udio šupljina u ukupnom volumenu uzorka, a relativna gustoća ($\rho/\rho_{\rm s}$) omjer gustoće uzorka ρ i gustoće

osnovnog materijala ρ_s .

Oznaka uzorka	Hlađenje	Toplinska obrada	Masa [g]	Poroznost	Relativna gustoća	D [mm]
E1	Zrak	Da	47,6	75,76%	0,242	19,90
E2	Zrak	Da	49,6	74,74%	0,253	19,95
E3	Zrak	Da	50,9	74,08%	0,259	19,88
E4	Zrak	Da	47,3	75,91%	0,241	20,20
E5	Zrak	Da	46,6	76,27%	0,237	20,33
E6	Voda	Da	46,4	76,37%	0,236	20,13
E7	Voda	Da	47,9	75,60%	0,244	20,50
E8	Voda	Da	50,8	74,13%	0,259	20,23
E9	Voda	Da	45,6	76,78%	0,232	20,17
E10	Voda	Da	51,0	74,03%	0,260	19,90
E11	Zrak	Ne	47,1	76,01%	0,240	20,23
E12	Zrak	Ne	47,3	75,91%	0,241	19,97
E13	Zrak	Ne	47,6	75,76%	0,242	20,27
E14	Zrak	Ne	48,2	75,45%	0,245	20,03
E15	Zrak	Ne	50,9	74,08%	0,259	20,00
E16	Voda	Ne	44,3	77,44%	0,226	20,35
E17	Voda	Ne	50,1	74,48%	0,255	20,10
E18	Voda	Ne	50,8	74,13%	0,259	20,27
E19	Voda	Ne	47,0	76,06%	0,239	19,97
E20	Voda	Ne	49,2	74,94%	0,251	20,18

Tablica 1. Popis svih uzoraka podijeljen prema načinu hlađenja i toplinskoj obradi

2.2. Ispitivanje savijanjem u četiri točke

Ispitivanje savijanjem u četiri točke je provedeno u laboratoriju za eksperimentalnu mehaniku na kidalici tipa Messphysik Beta 50-5 opremljenom videoekstenziometrom. Uzorci su postavljen na donje oslonce razmaka 180 mm i opterećeni gornjim osloncima razmaka 120mm, grafički prikazano na slici 2.4., a na slici 2.5. vidimo uzorak postavljen na oslonce i pripremljen za početak savijanja. Pomoću računalnog programa u realnom vremenu sniman je dijagram sila – progib za svaki uzorak. Na slici 2.6. vidimo sučelje programa koji pokazuje stanje videoekstenziometra u realnom vremenu, desno na slici se vidi uzorak, a lijevo kalibar postavljen na kidalici, računalni program mjeri razmak između plavih crti vidljivih na slici. Taj razmak se smanjuje, s povećanjem opterećenja, a progib se izračunava oduzimanjem iznosa trenutnog razmaka i početnog razmaka.



Slika 2.4. Grafički prikaz dimenzija uzoraka i razmaka oslonaca za ispitivanje savijanjem u četiri točke



Slika 2.5. Uzorak postavljen na oslonce kidalice



Slika 2.6. Grafičko sučelje upravljačkog programa kidalice Beta 50-5. Na slici vidimo ispis dijagrama sila – progib u realnom vremenu

Ispitivanjem su dobiveni sljedeće vrijednosti za maksimalnu silu (F_{max}), gdje je maksimalna sila ona sila pri kojoj je došlo do loma uzorka. Rezultati su prikazani u tablici 2.

Hlađenje i toplinska obrada								
Zrak + T.O.		Voda + T.O.		Zrak bez T.O.		Voda bez T.O.		
Uzorak	$F_{\rm max}$ [N]	Uzorak	$F_{\rm max}$ [N]	Uzorak	$F_{\rm max}$ [N]	Uzorak	$F_{\rm max}$ [N]	
E1	1210	E6	913	E11	1162	E16	626	
E2	1476	E7	819	E12	914	E17	1099	
E3	1092	E8	1501	E13	1050	E18	911	
E4	1078	E9	663	E14	1083	E19	1349	
E5	861	E10	586	E15	1181	E20	958	
F _{max} [N]	1143	F _{max} [N]	896	F _{max} [N]	1078	F _{max} [N]	989	
St. dev	224	St. dev	361	St. dev	106	St. dev	265	

Tablica 2. Vrijednosti maksimalne sile (F_{max}) izmjene na kidalici Messphysik Beta 50-5

Na slici 2.7. prikazan je dijagram prosječnih vrijednosti sila – progib do maksimalne sile (F_{max}) za svaki tip toplinske obrade, "skokovi" na dijagramu su zbog toga što je pri svakom

"skoku" došlo do loma jedne epruvete pa dolazi i do naglog skoka u izračunu prosječne vrijednosti (pri lomu prve epruvete za svaki tip toplinske obrade prosječna vrijednost se ne računa više iz pet uzoraka nego iz četiri, i tako do zadnjeg preostalog uzorka).



Slika 2.7. Dijagram sila – progib prosječnih vrijednosti za svaki od četiri tipa toplinske obrade

podvrgnuti homogenizaciji na 530°C u trajanju od 100min, te zatim dozrijevanju na 165°C u trajanju od 12 sati, a na slici 2.9. također je prikazan dijagram sila – progib, ali za uzorke hlađene u vodi i podvrgnute dozrijevanju na 165°C u trajanju od 12 sati.



Slika 2.8. Dijagram sila – progib za toplinski obrađene uzorke hlađene na zraku



Na slici 2.10. prikazan je dijagram sila – progib za uzorke hlađene na zraku koji nisu to *Slika 2.9. Dijagram sila – progib za toplinski obrađene uzorke hlađene u vodi* vodi koji nisu toplinski obrađeni.





Slika 2.11. Dijagram sila – progib za uzorke hlađene u vodi

Iz dijagrama na slikama 2.8., 2.9., 2.10., 2.11. se da zaključiti da toplinski obrađeni uzorci imaju veću krutost jer do loma (maksimalne sile F_{max}) dolazi pri manjem progibu nego kod uzoraka koji nisu toplinski obrađeni, to je najizraženije kod uzoraka hlađenih u vodi i naknadno toplinski obrađeni. Prema dijagramu srednjih vrijednosti na slici 2.7. je vidljivo da uzorci hlađeni u vodi u usporedbi s uzorcima hlađenim u zraku imaju nešto malo manju otpornost savijanju, iako je to dosta teško potvrditi na ovako malom broju uzoraka.

2.3. Ispitivanje udarnim savijanjem na Charpyjevom batu

Ispitivanje je provedeno u laboratoriju za mehanička svojstva materijala na Charpyjevom batu tipa ÜT 30 (slika 2.12.) na jednoj od polovice svakog uzorka nakon ispitivanja savijanjem u četiri točke (uzorci si bili prepolovljeni prilikom ispitivanja).



Slika 2.12. Charpyjev bat ÜT 30

Ispitivanjem su dobiveni sljedeće vrijednosti udarne radnje loma K [J] prikazane u tablici 3.. Zbog malog broja uzoraka i same kvalitete uzoraka, veliko je rasipanje rezultata, tako da nije moguće donositi zaključke o mogućem poboljšanju žilavosti toplinskom obradom ili načinom hlađenja. Toplinska obrada uzoraka hlađenih u vodi daje veće vrijednosti udarne radnje loma nego kod uzoraka hlađenih u vodi koji nisi toplinski obrađeni, dok je kod uzoraka hlađenih na zraku obrnuto, te se slijedom toga ne mogu donijeti nikakvi konkretni zaključci.

Hlađenje i toplinska obrada								
Zrak + T.O.		Voda + T.O.		Zrak bez T.O.		Voda bez T.O.		
Uzorak	K [J]	Uzorak	K [J]	Uzorak	K [J]	Uzorak	K [J]	
E1	141	E6	117	E11	105	E16	133	
E2	87	E7	185	E12	133	E17	121	
E3	132	E8	292	E13	143	E18	110	
E4	105	E9	105	E14	239	E19	104	
E5	120	E10	137	E15	132	E20	152	
<mark>К</mark> [J]	117	<mark>К</mark> [J]	167	<mark>К</mark> [J]	150	<mark>К</mark> [J]	124	
St. dev	21,53	St. dev	76,15	St. dev	51,50	St. dev	19,17	

Tablica 3. Rezultati ispitivanja udarne radnje loma

Zaključak

3.

Zbog malog broja uzoraka (5 za svaki tip toplinske obrade), kao i nesavršenosti u građi izrađenih uzoraka vrlo je teško donijeti zaključke o mogućnosti povišenja mehaničke otpornosti pri savijanju primjenom toplinske obrade dozrijevanjem aluminijskih pjena. Jedini zaključak iz ovog ispitivanja je da kod toplinski obrađenih uzoraka (hlađenih na zraku i u vodi) dolazi do loma pri manjem progibu iako je iznos maksimalne sile (F_{max}) sličan kao i kod toplinski neobrađenih uzoraka. Ispitivanjem udarnim savijanjem na Charpyjevom batu dobiveni rezultati imaju jako velika odstupanja tako da je za neke konkretnije zaključke potrebno provesti ispitivanje s mnogo većim brojem uzoraka da bi se otklonila mogućnosti utjecaja nehomogene građe uzoraka pri ispitivanju.

Zbog malog iskustva u procesu izrade aluminijskih pjena iz prekursora, odnosno utjecaja puno parametar pri izradi pjene koji još uvijek nisu u potpunosti ovladani, a i upotrebom relativno jednostavnog kalupa za uzorke, dobiveni su uzorci lošije kvalitete i nehomogene građe. Za svako daljnje ispitivanje, svakako bi bilo potrebno napraviti bolji kalup i veću količinu uzoraka da bi se dobili neki konkretni rezultati i da bi se mogla ukloniti statistička pogreška.

Literatura

- [1] <u>http://en.wikipedia.org/wiki/Metal_foam</u>
- [2] http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0012/Banhart-0012.html
- [3] <u>http://www.bundesregierung.de/nn_774/Content/DE/Artikel/2008/06/2008-06-01-hightech-serie-werkstoffe-hauptartikel.html</u>
- [4] http://www.npl.co.uk/npl/cmmt/metal_foams/pdf_files/industrial_survey.pdf
- [5] <u>http://www.iwu.fhg.de/schaumzentrum/beispiele-fahrzeugbau.htm</u>
- [6] M.F. Ashby, A.G. Evans, N.A. Fleck, L.J. Gibson, J.W. Hutchinson, H.N.G. Wadley: Metal foams: A design guide, Butterworth – Heinemann, Woburn, USA, 2000.
- [7] <u>http://www.alulight.com/de/downloads/alulight_datenblaetter_de2006.pdf</u>
- [8] <u>http://www.ergaerospace.com/products/projectgallery.htm</u>
- [9] <u>http://www.spp-metallschaeume.uni-</u> erlangen.de/Projects/Project_MC3/project_mc3.html
- [10] T.Filetin, I. Kramer, G. Marić: Metalne pjene Proizvodnja svojstva i primjena, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2003.
- [11] E. Andrews, W. Sanders, L.J. Gibson: Compressive an tensile behaviour of aluminium foam, Materials Science and Engineering A270 (1999.), p. 113 – 124
- [12] C. Motz, R. Pippan: Defomation behaviour of closed cell aluminium foams in tension, Acta mater. 49(2001.), p. 2463-2470
- [13] W. Krach, T. Daxner, F.G. Rammerstorfer: Metallic Foams versus Human Bones, Proceedings of the EUROMAT Conference, Rimin, 2000., Paper No. 1160

ISTRAŽIVANJE MOGUĆNOSTI SMANJENJA INDIREKTNIH TRIBOLOŠKIH GUBITAKA NA PUŽNIM PREŠAMA VELIKOG KAPACITETA

RESEARCH OPPORTUNITIES FOR REDUCING INDIRECT TRIBOLOGY LOSSES OF WORM PRESSES BIG CAPACITY

Vlatko Marušić¹, Petar Todorić², Željko Rosandić¹ ¹Strojarski fakultet, Trg I.B.M. 2, Slavonski Brod ²Tvornica ulja "Zvijezda", M. Čavića 1, Zagreb

SAŽETAK: Na pužnoj preši za cijeđenje ulja kapaciteta 100 t/dan izvršeno je snimanje stanja. Zaključeno je da na iskoristivost instaliranog kapaciteta utječe trošenje ne samo radnih dijelova preše, nego i nosivih - koji nisu u direktnom kontaktu s uljnim sjemenjem. Na temelju troškova zamjene istrošenih dijelova izvršena je relativna usporedba direktnih i indirektnih triboloških gubitaka. Utvrđeni su dominantni mehanizmi oštećivanja. Na temelju toga definirani su mogući pristupi ispitivanju i izradi uzoraka – dijelova izloženih specifičnim slučajevima trošenja.

Ključne riječi:

- pužna preša
- tribološki gubici
- mehanizmi trošenja
- varijantni materijali

ABSTRACT: Monitoring was done on 100t/day capacity worm press for oil squeezing. It is concluded that on efficiency of installed capacity affects wearing of working parts and supporting parts which are not in direct contact with oil seeds. Based on the cost of replacing worn parts is performed relative comparison of direct and indirect losses of wear. The dominant damage mechanisms are determined. On this basis, the possible approaches to testing and specimen production from parts exposed to specific cases of wear are defined.

Key words:

- worm press
- tribological losses
- wear mechanism
- alternative materials

1. UVOD

Tribologija "nije neka znanost radi znanosti" [1] nego se znanstvenim pristupom bavi rješavanjem mogućnosti produljenja vijeka dijelova izloženih trošenju. U uljari je na tehnolozima zadaća da izaberu takove parametre kondicioniranja uljnog sjemenja koji će omogućiti čim veće iskorištenje raspoloživog ulja. Cijeđenje ulja iz visokouljnog sjemenja (suncokreta i uljane repice) ovisi o mnogo parametara koji se mijenjaju u ovisnosti o vrsti uljnog sjemenja, načinu njihove pripreme ali i tipu preše [2]. Nakon djelomičnog ljuštenja i kondicioniranja vođenom parom, pripremljeno sjemenje (tzv. mlivo) mehaničkim putem se cijedi u pužnoj preši. U tijeku tog procesa troše se radne površine segmenata pužnice i noževa cjedilne korpe. Tribosustav čine, radni dijelovi preše i suncokretovo sjemenje. Uzroci trošenja radnih dijelova preše su djelovanje čestica mikroabraziva SiO₂ x nH₂O u suncokretovom sjemenu [3,4]. Mikroabraziv sadržan u ljusci suncokreta troši radne dijelove preše i taj proces je nemoguće izbjeći. Trošenje se manifestira oštećivanjem napadnih bridova segmenata pužnice i noževa cjedilne korpe, a kao rezultat toga dolazi do smanjenja efikasnosti cijeđenja ulja [5]. U današnje vrijeme kapacitet preša je, s nekadašnjih par desetina tona/dan podignut na par stotina tona/dan uljnog sjemenja.

U ovom radu analizom su obuhvaćene preše za završno isprešanje ulja iz uljne pogače, kapaciteta oko 100 t/dan. Nakon ugradnje na tim su prešama uočene pojave i nekih neočekivanih slučajeva trošenja. Oni su manifestirani oštećivanjem jarmova (nosača noževa cjedilne korpe) ali i vratila koje nosi segmente pužnice. Ti su problemi uočeni već nakon tri godine od ugradnje novih preša, a pristup produljenju vijeka sastojao se, prvo u navarivanju površina jarmova cjedila [6], a potom i u navarivanju vratila [7].

Tijekom daljnje uporabe na prešama su uočene i pojave oštećivanja kućišta reduktora. Zbog svih triboloških problema koji su uočeni u ovom slučaju trošenja napravljena je analiza tribosustava preše tipa EP16, odnosno analiza oštećenih dijelova preše (kućište reduktora i nosači noževa cjedilne korpe) u cilju usvajanja pristupa rješavanju uočenih problema.

2. SNIMANJE STANJA

Nakon 5 godina rada s navarenim jarmovima uočeno je da je došlo do njihovog ponovnog oštećivanja. Konstatirano je da je nanošenjem dodatnog materijala, tvrdoće oko 400 HB, postignuto produljenje vijeka jarmova za oko 70 %. Međutim uočeno je da je dostignut i kritični nivo oštećenja kućišta reduktora.

Glavni nosivi dijelovi pužne preše su: prijenosnik snage i gibanja, kućište i vratilo pužnice, slika 1. Veliki broj označenih pozicija ukazuje na složenost konstrukcije pužne preše.

Radne dijelove preše čine segmenti pužnice i noževi plašta košare čijim slaganjem se formira cjedilna korpa:

- pužnica je sastavljena od pužnih segmenata i konusnih prstenova koji su nanizani na vratilo,

vratilo, osim što je prijenosnik snage i gibanja, isto tako ima i funkciju nošenja segmenata.
vratilo je izrađeno u pet stupnjeva različitih promjera. Na reduktoru promjer vratila je najveći i iznosi 160 mm a najmanji promjer vratila je na izlazu iz preše i on iznosi 151,4 mm. Treba istaknuti da je vratilo (ukupne dužine 4355 mm) uležišteno samo kod reduktora tako da pužnica ustvari "pliva" u cjedilnoj korpi okružena mlivom,

- cjedilna korpa se formira slaganjem noževa na nosače "jarmove" koji, nakon sastavljanja polutki čine zatvorenu košaru oko pužnice. Noževi su konstrukcijski izvedeni tako da nakon slaganja u plašt košare, između njih ostaje odgovarajući zazor (0,75 mm na ulazu u prešu, a 0,17 mm na izlazu iz preše) kroz kojeg se cijedi ulje. Veličina zazora definira tzv. radna polja kojih u preši ovoga tipa ima ukupno 7,

- pomoću konusnih segmenata postiže se da pritisak raste prema izlazu iz preše, a zbog stupnjevite izvedbe pužnice pritisak lokalno doseže vrijednosti 450 do 500 bara.



Slika 1. Vanjski i unutarnji dijelovi preše:

1-elektromotor, 2-reduktor, 3-termometar, 4-dozirni puž, 6,7-jarmovi, 10-lomač pogače, 12-pužnica, 13-sabirni puž, 14- zaptivni prsten, 15-vratilo, 17-klinasto remenje

Odgovarajućim pristupom analizi utvrđeno je da je do prestanka funkcionalnog rada preše došlo zbog.

- oštećivanja kućišta reduktora,
- oštećivanja dosjednih površina cjedila, i
- oštećivanja jarmova.

Oštećivanje kućišta reduktora je za posljedicu imalo nedozvoljeno ekscentrično "njihanje" cjedila. Na slici 2 prikazan je izgled oštećenih površina kućišta reduktora. To je oštećivanje izazvano djelovanjem agresivnog medija (kisele supare) a manifestiralo se pojavom tribokorozije na zaptivnim i dosjednim dijelovima reduktora koje su u kontaktu s dosjednim površinama cjedila. Kontrolom prijenosnim spektrometarskim kemijskim analizatorom utvrđeno je da je materijal kućišta GS 42CrMo4, a kontrolom prijenosnim (umjerenim) tvrdomjerom konstatirano je da se površinska tvrdoća kreće između 210 i 235 HB.

Trošenje cjedila drugi je razlog prestanka funkcionalnog rada preše. Na dijelu cjedila koji se nalazi u dosjedu s kućištem reduktora to se može pripisati tribokoroziji, slika 3.

Oslonci noževa (jarmovi) trošeni su erozijom abrazivnim česticama mliva koje s uljem intenzivno prolazi kroz zazore. Vizualnim pregledom jarmova uočeno je da ta oštećenja imaju neujednačene vrijednosti, ne samo po radnim poljima nego i po obujmu jarma, slika 4. U uvjetima ovako oštećenih jarmova nemoguće je izvršiti geometrijski pravilno slaganje nove garniture noževa na mjesto istrošenih [6]. Materijal cjedila je GS 42CrMo4, kao i kućišta reduktora. Površinska tvrdoća dosjednih površina cjedila i površina jarmova kreće se u rasponu od 170 do 225 HB.



Slika 2. Oštećeno kućište reduktora pužne preše



Slika 3. Oštećenje dosjednog dijela cjedilo/kućište reduktora



Slika 4. Oštećenje površina jarmova

3. PRISTUP RJEŠAVANJU PROBLEMA

Težište pristupa je stavljeno na smanjenje indirektnih gubitaka [8]. Razlog se nalazi u činjenici da zastoj zbog potrebe zamjene oštećenih dijelova traje od pet do šest tjedana, a rad s djelomično istrošenim radnim površinama dovodi do smanjenog iskorištenja instaliranog kapaciteta preše [5]. Na izbor toga pristupa utjecali su visina direktnih triboloških gubitaka ali i dužina trajanja zastoja, smanjeno iskorištenje instaliranog kapaciteta i smanjena efikasnost cijeđenja ulja.

3.1 Produljenje vijeka površina reduktora

S obzirom na to da je dominantni mehanizam oštećivanja dosjednih i zaptivnih površina reduktora tribokorozija te bi površine trebale biti otporne na djelovanje korozijski agresivnog medija.

Kao varijantni (eksperimentalni) materijal odabran je nehrđajući čelik X10CrNiTi18-9.

Nakon utvrđivanja razlike između istrošenih i nazivnih mjera, odabrana je tehnologija obrade istrošenih i izrade nadomjesnih površina kućišta:

- Iz varijantnog materijala izraditi uzorke-dijelove u obliku poluprstenova. Na materijalu provesti metalografske pretrage, kontrolu tvrdoća te dimenzionalnu kontrolu.

- Prethodno pripremljene dosjedne površine kućišta reduktora nadomjestiti uzorcimapoluprstenovima izrađenim prema potrebnim konstrukcijskim dimenzijama. Zbog opasnosti prodiranja agresivnog medija i njegovog korozijskog djelovanja, na vanjskoj strani poluprstenova izraditi utore i u njih postaviti silikonske brtve, a učvršćenje poluprstenova na pripremljeni osnovni materijal kućišta obaviti odgovarajućom steznom napravom.

3.2 Produljenje vijeka cjedila

Utvrđivanju nazivnih mjera oštećenih površina nosača noževa cjedilne korpe i tehnologiji obrade i izrade nadomjesnih istrošenih pozicija na isti se način pristupilo kao i u slučaju oštećenog kućišta reduktora.

Pripremljene dosjedne površine koje su u kontaktu s kućištem reduktora potrebno je nadomjestiti uzorcima-poluprstenovima obrađenim na potrebitu konstrukcijsku mjeru, a poluprstenove (slika 6.a) na pripremljeni osnovni materijal cjedila dotezati steznom napravom (oslonac, slika 5).



Slika 5. Eksperimentalni poluprstenovi na dosjednim površinama cjedila

S obzirom na to da je dominantni mehanizam oštećivanja površina jarmova erozija abrazivnim česticama kao osnovni materijal nadomjesnih eksperimentalnih materijala odabran je čelik za poboljšavanje 42CrMo4. Iz njega su izrađene polukarike, zakaljene i popuštene na oko 400 HB. Polukarike su konstrukcijski izrađene tako da je njihova zamjena jednostavna. Prije ugradnje izvršena je dimenzionalna kontrola kako bi se nakon eksperimenta moglo utvrditi kolika je otpornost trošenju. Izgled eksperimentalnih uzoraka-polukarika prikazan je na slici 6.b.



Slika 6. Prikaz uzoraka-dijelova izrađenih od eksperimentalnog materijala a) poluprsten; b) polukarike

5. ZAKLJUČAK

Direktni troškovi u promatranom slučaju oštećivanja pužne preše su troškovi demontaže i rastavljanja oštećenih dijelova, transporta i usluge strojne obrade za pripremu istrošenih dijelova, kao i za izradu novih poluprstenova i polukarika te steznih naprava. Zastoj u radu preše u trajanju od pet do šest tjedana, zbog potrebe zamjene i/ili sanacije oštećenih površina, doprinosi veoma visokom iznosu indirektnih triboloških gubitaka. Naročito je to izraženo ako neplanirano dugi zastoji nastupe za vrijeme kampanje.

S obzirom na to da se izborom materijala i zaštitnog sloja radnih dijelova preše može direktno utjecati na njihov eksploatacijski vijek, težište pristupa stavljeno je na tribološki ispravno konstruiranje. U ovom slučaju odabran je pristup kojim se odgovarajućim konstrukcijskim rješenjem treba omogućiti ne samo veća otpornost dominantnom mehanizmu trošenja nego se olakšava i zamjena istrošenih dijelova. Prethodna laboratorijska ispitivanja uzoraka-dijelova i njihova usporedba s rezultatima koji će se dobiti njihovim praćenjem u realnim uvjetima trebaju poslužiti kao pokazatelj mogućnosti i opravdanosti ovakvog tribološkog pristupa.

6. LITERATURA

- [1] Zgaga, R.: *Tribologija u cementnoj i srodnim industrijama*, Zbornik savjetovanja o tribološkoj problematici u cementnoj i srodnim industrijama, Split, 1987, 1-5.
- [2] Dimić, E.: *Hladno ceđena ulja*, Tehniloški fakultet, Novi Sad, 2005.
- [3] Schneider, F.H.; Khoo, D.: *Trennpressen-Versuch einer Bestandsaufnahme esperimenteller Arbeiten*, Fette-Seifen-Anstrichmittel, 9 (1986), 329-340.
- [4] Ivušić, V.; Marušić, V.; Grilec, K: Abrasion resistance of surface layers, VTT Symposium 180 & COST 516 Tribology Symposium: proceedings, Ronkainen, H., Holmberg, K., (ur.). VTT Technical Researche Centre of Finland, 1998. 201-210.

- [5] Marušić, V.; Štrucelj, D.; Ivandić, Ž.: *Povećanje učinkovitosti prerade sjemena suncokreta primjenom novih postupaka zaštite za smanjenje intenziteta trošenja dijelova pužnih preša*, 53, Kemija u industriji, 9(2004), 393-400.
- [6] Marušić, V.; Popović, R.; Marušić, S.: *Mogućnost sanacije jarmova cjedila pužne preše u cilju povećanja efikasnosti rada prešaone*, 37, Uljarstvo, 1-2 (2006), 29-36.
- [7] Marušić V; Rozing, F; Krumes, D; Marušić, S.: *Problem održavanja pužnih preša u uvjetima trošenja uzrokovanog konstrukcijskim rješenjem*, Zbornik 14. Međunarodnog savjetovanja Održavanje 2008, Šibenik, 2008, 169-174.
- [8] Marušić, V.: *Tribologija u teoriji i praksi*, Sveučilište u Osijeku, Strojarski fakultet, Slavonski Brod, 2008.

INFLUENCE OF COLORIMETRIC VALUE OF SUBSTRATE ON ELECTROPHOTOGRAPHIC REPROCUCTION DIGITAL PORTRAIT PHOTOGRAPHS

UTJECAJ KOLORIMETRIJSKIH VRIJEDNOSTI TISKOVNE PODLOGE NA ELEKTROFOTOGRAFSKU REPRODUKCIJU DIGITALNE PORTRETNE FOTOGRAFIJE

Miroslav Mikota, Mile Matijević, Ivana Pavlović

University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia

Abstract: About two thirds of all the illustrations in the printed media are realized in the photographic technique and the portrait is one of the most usual and demanding photo motives. The need for a relatively small and, often, personalized editions result in increasing of different digital printing techniques, among which electrophotography is dominant. The paper deals with changes in color portrait photographs reproduction caused by differences in optical characteristics of the substrates for electrophotographic printing. The results indicate that color deviations from colors defined on the digital record of photographs, are within the limits of acceptability for an open system for both substrates. Even more minor differences between colors on the analyzed color prints are noticed. However, visual analysis pointed out influence of the background color on perception of portrait prints "framed" with background color.

Keywords: portrait photography, electrophotographic printing, rendering, substrate color difference

Sažetak: Danas je oko 2/3 svih ilustracija u tiskanim medijima ostvareno u fotografskoj tehnici, a portret je jedan od najčešćih, ali i najzahtjevnijih, fotografskih motiva. Potreba za relativno malim i, često, personaliziranim nakladama rezultira sve većom zastupljenošću različitih tehnika digitalnog tiska među kojima je dominiraju tehnike temeljene na elektrofotografiji. U radu je ispitano koliko naglašena promjena optičkih karakteristika tiskovne podloge utječe na promjene boja portretne fotografije reproducirane elektrofotografskim tiskom. Kod obe su tiskovne podloge (mat i sjajne) primijećena odstupanja boja od onih definiranih na digitalnom zapisu fotografije, ali su ta odstupanja unutar granica prihvatljivosti za otvoreni sustav. Još su manje razlike boja između analiziranih otisaka. Međutim, vizualnom je analizom uočen utjecaj boje podloge na doživljaj reprodukcije portretne fotografije kod reprodukcija "uokvirenih" bojom podloge na doživljaj portretne fotografije.

Ključne riječi: portent fotografija, elektrofotografski tisak, renderiranje, tiskovna podloga, razlika boja

1. UVOD

Jedna od karakteristika modernog izdavaštva i tiskarstva je i sve veći broj manjih, često personaliziranih, naklada. Za tisak takvih naklada se kao optimalna rješenja nameću tehnike digitalnog tiska među kojima danas dominiraju tehnike tiska koje se temelje na principu elektrofotografije.

Fotografija je dominantna ilustracijska tehnika te je 2/3 slikovnog tiskanog materijala ostvareno upravo ovom tehnikom, danas najčešće u sustavu digitalne fotografije. Portret je i tehnički i semantički jedan od najzahtjevnijih, ali i najprisutnijih fotografskih motive, kako u području amaterske fotografije, tako i u područjima umjetničke i ilustracijske fotografije.

U tehničkom se smislu kvaliteta reprodukcije kolor portretne fotografije može prvenstveno analizirati kroz praćenje promjene boja kože. Prethodna su ispitivanja ukazala na promjene boja kože, kao i boja općenito, kroz sve faze sustava digitalne portretne fotografije. Ipak, promjene koje nastaju snimanjem i obradom se mogu smatrati autorskim promjenama, a u sustavima grafičke reprodukcije tako definirana slika na monitoru računala sve više postaje original za koji se očekuje da će biti reproduciran uz minimalne promjene boja. [1]

Kako se elektrofotografskim tiskom postiže uži gamut boja u odnosu na onaj koji se može postići sustavom digitalne fotografije, na dojam reprodukcije fotografske slike prvensveno utječe ukupna percepcija odnosa boja, a ne inzistiranje na nepromjenljivosti kolorimetrijskih vrijednosti pojedinih boja.

Promjene boja otiska, tj. reproducirane fotografije, u odnosu na original definiran na monitoru računala podjednako su posljedica različitog načina izgradnje boja na monitoru i tiskom, softverskih rješenja i materijala za tisak.

U ovom je radu ispitano koliko naglašena promjena optičkih karakteristika tiskovne podloge utječe na promjene boja portretne fotografije.

2. TEORETSKI DIO

2. 1 ELEKTROFOTOGRAFSKI TISAK

Elektrofotografski tisak je danas dominantna tehnika digitalnog tiska. Princip ispisa je sljedeći: fotoosjetljivi bubanj se električno nabija, stvara se latentna slika (osvjetljavanjem laserom na osvijetljenim mjestima dolazi do izbijanja statičkog elektriciteta i ta mjesta postaju pozitivno, a ostala ostaju negativno nabijena), stvara se master (negativno nabijeni toner se nanosi na bubanj te se prihvaća na pozitivno nabijena mjesta), slika se pritiskom prenosi na podlogu za ispis te fiksira prolaskom podloge kroz zagrijane valjke, a u zadnjoj se fazi bubanj čisti kako bi se postupak mogao ponoviti. Rezultat je rasterska slika. [2]

2. 2 RENDERIRANJE

Prebacivanje fotografije iz jednog prostora boja u dugi se naziva renderiranje. Sama se fotografija u pravilu snima u širokom Adobe RGB prostoru boja te se u fazi obrade prebacuje u uži, ali za izlazne jedinice reproducibilniji, sRGB prostor boja. Ovako se definirana fotografija može smatrati originalom koji je za reprodukciju elektrofotografskim tiskom potrebno prebaciti u odgovarajući CMYK prostor boja.

Postoji više pristupa renderiranju, tj. tzv. namjera renderiranja: renderiranje uz apsolutno kolorimetrijske namjere, renderiranje uz relativne kolorimetrijske namjere, renderiranje uz saturacijske namjere i renderiranje uz percepcijske namjere. Kod renderiranja uz apsolutne

kolorimetrijske namjere, boje se iz jednog prostora boja prevode u drugi prostor boja uz, kod boja prisutnih u oba prostora boja, apsolutno zadržavanje njihovih kolorimetrijskih vrijednosti, a boje šireg prostora čije je zasićenje veće od maksimalno zasićenih boja užeg prostora boja se prevode u odgovarajuće maksimalno zasićene boje užeg prostora. Isto se načelo poštuje i kod renderiranja s relativnim kolorimetrijskim namjerama, ali uz uzimanje u obzir pomaka bijele u novom prostoru boja u odnosu na bijelu u polaznom prostoru boja. Ako se za prebacivanje boja za digitalno zapisanu fotograiju koristi jedno od kolorimetrijskih načela renderiranja, u užem se prostoru boja u potpunosti gube razlike zapisanih boja koje nisu obuhvaćene užim prostorom boja, a također se javljaju i problemi stupnjevitog prelaza finih tonova. Renderiranje uz saturacijske namjere prebacuje maksimalno zasićene boje jednog prostora boja u maksimalno zasićene boje drugog prostora boja zanemarujući razlike u tonu, svjetlini i zasićenju boja te je kao načelo renderiranja neprimjereno prebacivanju boja kod portretne fotografije. Osnovna je ideja renderiranja uz percepcijske namjere boje iz jednog prostora boja u drugi prebaciti tako da se percepcijski ukupni dojam slike što manje mijenja iako dolazi do određenih kolorimetrijskih promjena praktičkih svih boja pa tako i onih koje postoje u oba prostora boja. Pri tome se "komprimiranjem" u manji prostor boja manje zasićene boje mijenjaju manje, a zasićene boje više, ali uz osiguravanje razlikovanja svih boja šireg prostora i u užem prostoru boja te je ovo renderiranje ujedno i jedino reverzibilno renderiranje i može se smatrati kako optimalno za redefiniranje prostora boja digitalne portretne fotografije. [3, 4]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom je dijelu rada definirana testna forma za tisak elektrofotografskim tiskom koja se sastojala od standardne tablice boja (Standard Munsell Colour Checker) i realnog portreta snimljenog u studijskim uvjetima uz ispravan bijeli balans koji sadrži standardne boje kože. Tablica boja i portret su obradom prebačeni u sRGB prostor boja renderiranjem uz percepcijske namjere, a isti je pristup renderiranju korišten za prebacivanje boja u, za tisak, odgovarajući CMYK prostor boja.

Ovako je definirana forma otisnuta digitalnim tiskarskim strojem Xerox 700 koji se temelji na principu elektrofotografije. Za tisak su korištene dvije tiskovne podloge iste gramature (80 gm⁻²) pogodne za elektrofotografski tisak. Svojstva ovih tiskovnih podloga sa stanovišta pogodnosti za elektrofotografski tisak su ista, ali se podloge vizualnom ocjenom bitno razlikuju u svojim optičkim karakteristikama – jedna je podloga ("EL1") neutralno bijele boje dok druga ("EL2") odstupa od akromatke točke prema žutom području.

Na dobivenim su otiscima izmjerene L, a i b vrijednosti spektrofotometrom X-rite Spectroeye za primarne boje aditivne i suptraktivne sinteze i standardnu svijetlu i tamnu boju kože. Također su izmjerene L, a i b vrijednosti za same tiskovne podloge. Na osnovi dobivenih vrijednosti su određene razlike boja (ΔE_{00}) u odnosu na boje definirane u sRGB sustavu te razlike boja otisaka dobivenih na tiskovnim podlogama EL1 i EL2. Također je određena razlika boja tiskovnih podloga.

Na osnovi izmjerenih L, a i b vrijednosti su izrađeni CIE dijagrami kromatičnosti za zapis fotografije definiran kao original (sRGB) i otiske EL1 i EL2.

Otisnute reprodukcije portretne fotografije su vizualno ocijenjene ocjenama 1-5 (u ocjenjivanju je učestvovalo 10 profesionalnih fotografa i urednika fotografije) prema kriteriju kvalitete reprodukcije boja portretne fotografije. Za ocjenjivanje su korišteni otisci obrezani u margo (do ruba fotografije) i oni kod kojih je uz rubove fotografije ostavljen rub boje tiskovne podloge (5 mm).
4. REZULTATI

U tablici 1 su prikazane izmjerene L, a i b vrijednosti za tiskovne podloge te izračunata razlika boja podloga (ΔE_{00}).

	L	а	b
EL1	92,01	1,90	-6,60
EL2	92,55	-0,81	6,14
$\Delta E (EL1-EL2)$		12,14	

Tablica 1: L, a, b vrijednosti tiskovnih podloga EL1 i EL2 i razlika boja podloga

Tablica 2 prikazuje L, a i b vrijednosti za primarne boje aditivne i suptraktivne sinteze i standardne boje kože (DS – boja tamne kože, LS – boja svijetle kože) definirane u sRGB sustavu one dobivene elektrofotografskim tiskom na podlogama EL1 i EL2 te izračunate razlike boja na otiscima u odnosu na boje definirane u sRGB sustavu, tj. razlike boja na otiscima EL1 i EL2.

Tablica 2: L, a, b vrijednosti za boje definirane u sRGB sustavu i na otiscima EL1 i EL2 te izračunate razlike boja

	B	G	R	Y	Μ	С	DS	LS
L (sRGB)	25,00	63,00	52,00	88,00	60,00	52,00	38,00	68,00
a (sRGB)	21,00	-38,00	53,00	4,00	50,00	-20,00	14,00	17,00
b (sRGB)	-62,00	30,00	31,00	72,00	-14,00	-33,00	15,00	12,00
L (EL1)	25,88	60,62	47,94	86,47	55,08	52,93	43,23	63,41
a (EL1)	18,59	-34,70	51,56	0,15	48,46	-16,80	11,40	16,50
b (EL1)	-50,37	19,31	22,54	56,64	-18,31	-30,08	9,63	8,22
L (EL2)	27,15	59,98	47,44	87,31	55,73	52,57	41,64	63,41
a (EL2)	13,81	-36,42	50,90	0,58	44,78	-19,42	9,93	15,48
b (EL2)	-45,26	20,97	27,53	60,35	-11,41	-26,11	10,23	12,47
$\Delta E (sRGB-EL1)$	4,17	5,11	5,83	4,61	4,98	2,026	5,87	4,56
$\Delta E (sRGB-EL2)$	4,58	4,76	4,80	3,53	4,30	2,89	4,97	3,96
ΔE (EL1-EL2)	1,91	1,04	2,83	1,19	3,24	2,53	2,14	3,40

Slika 1 prikazuje CIE dijagrame kromatičnosti za boje definirane u sRGB sustavu i boje na otiscima EL1 i EL2.



Slika 1: CIE dijagrami kromatičnosti

U tablici 3 su prikazani rezultati vizualnih ocjena otisaka EL1 i EL2.

EL1	EL1	EL2	EL2
(bez okvirnog ruba)	(s okvirnim rubom)	(bez okvirnog ruba)	(s okvirnim rubom)
4,5	4,5	4,5	4

Tablica 3: Vizualne ocjene otisaka

5. DISKUSIJA I ZAKLJUČCI

Iz tablice 1 je vidljivo da je razlika među bojama podloge izrazita te da se same tiskovne podloge mogu smatrati vizualno izrazito različitim. Međutim, iz tablice 2 i slike 1 je očito da su kolorimetrijske razlike u odnosu na original definiran u sRGB sustavu postojeće na oba otiska, ali u granicama prihvatljivosti za otvoreni sustav kod kojeg konzument direktno ne uspoređuje otisak s fotografijom definiranom na monitoru računala. Postojeće se razlike boja dobivenih na otiscima u odnosu na one definirane na monitoru računala može objasniti odabirom renderiranja s percepcijskim namjerama koje mijenja sve boje kako bi se zadržao ukupni doživljaj slike, ali i različitom izgradnjom boja (RGB – monitor, CMYK – otisak) te karaktreristikama bojila (tonera). Iz tablice 2 je očito i da su razlike boja između promatranih otisaka relativno male i prihvatljive čak i pri direktnoj usporedbi boja te se može zaključiti da boja tiskovne podloge nije bitno utjecala na reproduciju primarnih boja aditivne i suptraktivne sinteze kao niti na boje kože. Ovo se može objasniti samom tehnikom tiska i karakteristikama tonera koji daju netransparentnu sliku. Ovo je potvrđeno i vizualnom ocjenom otisaka (tablica 3) fotografskih portreta obrezanih u margo (do ruba) koji su jednako ocijenjeni bez obzira na tiskovnu podlogu. Međutim, kod otisaka kod kojih postoji rub (u boji podloge) oko portreta, vidljive su razlike u ocjenama otisaka te je lošije ocijenjen otisak kod kojeg je boja podloge manje neutralna (više odstupa od akromatske točke) iz čega se može zaključiti da na ukupan doživljaj portretne fotografije (i njezine reprodukcije) ne utječe isključivo kvaliteta reprodukcije boja kože, ali čak niti isključivo kvaliteta reprodukcija boja, već i boja okruženja. Daljnja će se istraživanja u ovom području usmjeriti na utjecaj kolorimetrijskih vrijednosti tiskovnih podloga na doživljaj portretne fotografije kod tiska bojilima (tonerima) male transparencije. Rezultati ispitivanja mogu imati direktnu primjenu u području grafičkog dizajna te ukazati na potencijalne prednosti tehnika tiska koje se smatraju manje pogodnim za reprodukciju fotografskih portreta.

6. LITERATURA

- [1] Mikota, M., Pavlović, I., Mrvac, N., : Influence of the printing technique on the quality of the digitally shot colour portrait, *Annals of DAAAM for 2008 & Proceedings of the 19th International DAAAM Symposium*, KATALINIC, B. (Ed.). pp. 863-864, ISBN: 978-3-901509-68-1, Vienna, 2008 DAAAM International, Vienna
- [2] KIPPHAN, H: Handbook of Print Media, Springer, ISBN 3-540-67326-1, Heidelberg, (2001)
- [3] NELSON, P.: Photographer's Guide to Color Management: Professional Techniques for Consistent Results, Amherst Media, ISBN-10:1584282045, New York, (2007)
- [4] RODNEY, A.: Color *Management for Photographers*, Focal Press, ISBN: 9780240806495, Burlington, (2005)

PVD and CVD Coatings for the Metal Forming Industry

Simon J. Montgomery¹, David M. Kennedy¹ & Noel O'Dowd²

¹Mechanical Engineering Department, Dublin Institute of Technology, Dublin 1. Ireland

²Department of Mechanical and Aeronautical Engineering, Materials and Surface Science Institute, University of Limerick, Limerick, Ireland.

Abstract:

Metal forming applications are, by their very nature, taxing on the tools and machines used to achieve a finished component. Material degradation and wear is of critical importance in any such operation as a failing in the tool or machine has the potential to cause health hazards and/or significant monetary losses. The wear of material is due to the contact of two opposing surfaces and their subsequent motion relative to each other. It can take many forms some examples of which are: a two or three body abrasive type, a rolling fatigue type or an adhesion type.

Much research has been done in the area of surface treatment for cutting and forming tools; with the aim of preventing premature failure of components in mechanical processes. Of particular interest are the PVD and CDV approaches to surface treatment, both of which have held prominent positions in this field for the last two decades. In the metal forming area research has ranged from production of low-friction coatings for sheet metal forming[1] to coatings designed for high hardness in metal cutting applications[2].

A large percentage of researchers aim to improve or optimise a coating; concentrating on performance in a particular area of interest (e.g. frictional performance) or for a particular application (e.g. milling tools). To achieve this extensive knowledge of the variables influencing coating quality is essential. The characteristics of the coating produced depend primarily on the materials selected, the deposition process, the substrate being coated and on post/pre treatment of the coatings. These areas can be further refined to produce a more comprehensive list of coating parameters. Optimisation of the coating must be guided by an analysis of these parameters; this analysis should influence material selection and also the selection of deposition parameters.

To supplement practical experiments, computational techniques have been used extensively to increase the understanding of these coatings; both the material deposition and the material breakdown during operation. These investigations have ranged from improvement of the deposition processes[3] to modelling voids and inclusions in the coating. The complexity of coating technology is reflected in the diversity of studies to be found in the literature.

The aim of this work is to review recent developments in PVD and CVD coatings with specific focus on those utilised to enhance the performance and working life of punch and die sets.

Keywords: Coatings, Wear, Tribology, Metal Forming, PVD, CVD.

1. Introduction

Wear, in its many forms, can be observed in an extremely wide range of applications. Material loss is inevitable if there is motion at the contact interface between two bodies; the engineer must determine what mechanism will occur and the rate of material being lost. This can be said even for the hardest and toughest of surfaces. Tribology is the study of bodies in contact, relative motion, friction, lubrication and wear. Historically the topics of friction lubrication and wear were considered in isolation up to the 1960's; it was realised that the three core ideals are closely interlinked and will have a direct impact on one another.

The economic impact of wear is vast and can significantly influence the operational costs of an organisation. Wear can result in damaged to machine components, requiring replacements and downtime in operation. It can also occur in pipe-work and fluid carrying duct work as a result of erosive wear. In 1966 the Jost report posited that a saving of 1% of England's gross national product could result from a greater understanding and application of tribological theories[4, 5]. At the time this figure was thought to be an extreme over exaggeration however the author based his estimate on the energy lost due to friction and did not account for wear and its ancillary problems. As a result machine downtime, component replacement and machine replacement were over looked. Machine downtime is of particular interest as three costs can be incurred: labour costs, component replacement and finally the loss of productivity.

To inhibit the onset and reduce the impact of wear an engineer must be aware of the different wearing mechanisms that can affect materials. The core processes are as follows: abrasive, adhesive and contact fatigue type. Once the process is determined there are two main solutions that can be employed: using a lubricant to reduce contact between the surfaces or using a surface treatment to improve the performance of the component. If the latter is selected than a decision on the type of surface treatment must be made on which type of surface treatment should be used. There are three main approaches to consider: changing the surface of the material without altering the chemistry, changing the surface by altering the chemistry and finally adding material to the component surface. Any solution must provide a sufficiently resilient barrier to degradation and wear of the material, as decided upon by the engineer. Component wear can pose a health risk in the workplace if it results in the sudden breakdown of a machine or mechanism. For the aforementioned reasons design engineers should consider the tribological conditions that will be occurring as a result of their design

Material wear can also have serious implication on safety in the workplace and also in everyday life. For an extreme example take the following case: an airplane jackscrew nut, of aluminium bronze, suffered severe wear which lead to a very severe accident[6]. As a result of this damage the pilot lost control of the aircraft[7]. This case should be used to make engineers aware of all possible repercussions of high wear rates in materials. There are countless other examples of accidents caused by wear and subsequent failure in components, for example combined erosion-corrosion wear mechanisms are of particular concern in the oil refinery industry[8].

Modern technology has developed significantly in the area of surface treatment and surface engineering. Voevodin et al. have used laser surface texturing to create reservoirs or dimples in a TiCN coating[9]. Lasers remove a small amount of material from the surface and this small void is filled with a solid lubricant through PVD. In this way a hybrid performance is possible, combining the hard wear resistance of the TiCN with the lubricating properties of MoS₂. Two very prominent coating technologies are the PVD and CVD coating methods. Coatings produced are of a very high quality; they are homogenous, contain few defects, excellent surface finish (dependent on substrate) and the diversity of coating materials is

extensive. Ion implantation and nitriding are two other surface treatments that are used to alter the chemistry of the surface rather than adding material.

The application chosen for this study is a punching process where a hardened tool steel punch is used to remove material from a blank in one stage of a manufacturing process. The conditions experienced by the punch and die during this process are relatively harsh with sudden impact coupled with highly concentrated loads acting on the punch and die edges. This requires a structurally strong tool to support the loads applied and the sudden nature of their application, however a very hard surface is also required to withstand the wear occurring on the surface of the tool. The main mechanisms of wear occurring are two body abrasion, three body abrasion and adhesion.

2. Existing Technology

Current technology can be grouped on the nature of the process used, the temperature of the operation and on the characteristics of the coatings produced. The latter is a logical beginning when selecting the most suitable technology for a particular application. In the case of PVD and CVD the characteristics of the coating are quite similar in the following respects: thickness, density and surface finish. This is relative to the flame spraying techniques whose coatings are generally thick, prone to porosity and have rough finishes. Due to the nature of the coatings they produce the vapour deposition techniques are of interest for this application.

2.1 Chemical Vapour Deposition (CVD)

Chemical vapour deposition is a process that has been in existence from the early part of the last century and is termed a mature technology[10]. One of the first examples of this technique is the Mond Process which was used to refine nickel. The process involved the vaporisation of an impure nickel source, simultaneously combining it with a carrier gas, transportation, contact with a substrate and subsequent chemical reaction which bonded nickel to its surface[11]. It had advantages over electroplating methods of the time in that the coverage for complex geometries or sharp edges was better. However its high level of toxic products was problematic.

Currently the term CVD has been developed to include a wide range of technologies that have progressed from the original concept of vaporising a metal and using chemical reactions at the substrate to bond a coating to it. A general schematic of the CVD process is shown in Figure 2.1. Generally there are four stages during deposition: formulation of the reactant vapour, transport of this vapour, chemical reaction between the vapour and the heated substrate and finally removal of by-products. These must be carried out in a contained vessel or reactor due to the volatile nature of the chemicals involved. The pressure within the vessel is either at or below atmospheric. The temperatures within the reactor can reach up to 1500°C depending on the specific process underway[12].

The coatings deposited contain few pores and defects and are very dense, almost reaching 100%. CVD coatings are characteristically thicker than those deposited using PVD, from 10µm to 1mm. Coating properties are dependant on the materials, the deposition temperature, the pressure within the vessel, the type and flow rate of the carrier gas. A very wide range of materials can be deposited using this technique ranging from nickel and chrome to the refractory type metals. The latter are used extensively with this process to improve the mechanical, thermodynamic or electrical properties of a substrate. TiN and TiC have been used extensively in the manufacture of cutting tools and can increase wear resistance of a D3 tool steel by up to 24%[13, 14]. In the case of TiN CVD coatings the hardness is effected by the deposition temperature to a large degree with hardness increasing with higher temperatures[15]. The range of substrates that can be deposited upon is extensive and the

coverage of the coating is very good i.e. it is possible to coat irregular shaped components due to the high throwing power.



Figure 2.1 CVD Process

One area of advancement in this technology has focused on reducing the operating temperature of the process, therefore allowing different substrates to be used. One successful example is the plasma assisted CVD (PACVD). There is a significant reduction in the substrate temperatures required, however there is also a significant reduction in the operating pressure and hence the rate of deposition is decreased[12].

2.2 Physical Vapour Deposition (PVD)

This is a mature technology that has been employed in the aerospace, cutting tool and energy production industries, among others. The use of this technology has increased significantly in recent years due to the high quality of coatings produced. In addition this process does not produce harmful by-products that can damage the environment. Unlike the electrodeposited coating procedures it does not have outputs that must be treated/ contained after completion. Even the chemical vapour deposition process produces toxic vapours that can be extremely harmful; coupled with this problem is the costs incurred for safe disposal of these chemicals and gasses, which can be significant and complicate the production line. As a result PVD is a very attractive process for applying coatings for a wide range of applications and uses, for example: wear resistance, corrosion resistance, electronic and optical uses. Other desirable characteristics are the lower process temperature and the wide range of materials can be deposited. However one drawback is that the deposition is line of sight and hence very complicated geometries cannot be coated evenly.

There are a number of different methods to achieve PVD all of which operate by vaporising a material, transition of atoms towards a substrate and subsequent deposition of material. One of the oldest and most widely used processes is the method of vacuum evaporation. For this process a current is passed through a target that we want to evaporate and through Joule (resistance) heating the material is vaporised. There are limitations on the materials that can be deposited, depositing alloys can be problematic, and also on the applications of the

coatings. A more versatile form of PVD is the sputtering form of deposition, as depicted in Figure 2.2. To produce the vapour a target of the coating material is bombarded with ions. The kinetic energy of these ions is such that when impact occurs coating atoms are ejected from the target and sent towards the substrate.

The general operating conditions for PVD are: low operating temperature generally from 200 to 300° C, as the vapour is produced without heating of the target, very low pressure in the reactor, in the range of 0.5-1Pa, deposition speed is in the range of 0.1µm/min. This slow rate of deposition has been greatly improved by the advent of the magnetron source. In addition to these variables, the method of ion production will have a bearing on the coatings produced. There are three main methods of ionising the gas within the reactor: DC diode, RF and magnetron. It has been found that of the three the magnetron is the most efficient and produces the best results.



Figure 2.2 PVD Schematic

One of the main advantages of this system is the very wide range of materials that can be deposited. Ranging from standard nickel and chrome coatings to deposition alloys, ceramics, oxides and other compounds (e.g. TiN). It is also capable of producing coatings of some polymers. The versatility of the process is again due to the method of vapour production i.e. liberating atoms from the surface through ion bombardment. Due to the low deposition temperature it is possible to coat a wide variety of substrates. Coatings that are produced are thin, very dense, can have very good surface finishes although this is dependent on the quality of the substrate surface finish.

3. Punch and Die Application Characteristics

Clear application definition is essential to any design process including coating design and selection. Therefore an informed design process can be carried out where the demands of an application can be resolved through intelligent design decisions.

In the case of coated components: the conditions that a coating will be exposed to should be laid down and these will dictate the properties that are required in the coating. For mechanical applications the core conditions are loading, movement, chemical environment, contact and temperature. Coating properties to be considered are hardness, toughness, density/ porosity,

coefficient of thermal expansion, surface roughness, corrosion and wear resistance (the latter is an amalgamation of some of the above). Coating material, deposition process and process variables are then chosen to provide a coating with the desired properties.

In the case of a punch and die application there will be a focus on the mechanical characteristics of the coating. The application will subject the punch and die to the following events:

- A sudden impact with a blank surface that is rough, relative to the tool
- A severe deformation of the opposing contact surface resulting in new contact surfaces being created
- Complete shearing of blank with rough edges now moving past the tool faces
- Possibility of small particles interposed between the punch and the die as the stroke is completed

During metal forming the punch and the die will experience normal and shearing loads applied to their surfaces and acting through the material. These loads and forces are process specific and dependant on the geometry of the material to be shaped and also on the properties of the blank. There are also other considerations such as the required surface finish from the blank, the size of burr produced and the geometry of the cutting surfaces to consider. The sudden nature of the loading and the high loads that are applied will have a large bearing on the coating that is selected. It must be able to withstand multiple impacts and the subsequent build up of internal stresses.



Figure 3.1 Blanking Punch

The next consideration is the movement of the surfaces relative to each other. The punch will move towards and impact upon the blank, forming a contact surface. It will keep on travelling downward, thus shearing the blank material between the punch and the die. There will be new material exposed as shearing continues which will come into contact with the punch and die respectively. These new surfaces will be roughened due to the nature in which they are formed, i.e. though shear failure of the material. New, rough, contact surfaces formed will be forced against both the punch and die. Once the punch has moved through the blank and material has been removed there will be little movement between the punch, die and the blank; or rather there will be movement but low loads between the punch, the blank, the die and the removed materials.

Wear is defined as the loss of material due to contact between two bodies subsequent motion between those two bodies. The contact, caused by loading of the two bodies, is to be considered next. Contact conditions are irreparable linked to the loading and motion sections discussed above, therefore it may be defined by these two parameters. Other factors influencing the contact conditions are: the condition of opposing surfaces, the presence of a lubricant and the formation of oxide films. In the chosen application the contact will be between a smooth, uniform and very hard surface and a soft, rough and severely deforming surface. Due to the nature of the deformation, the smooth surface will be exposed to new surfaces that have been formed due to the shearing action and hence more rough (due to sudden failure) than the initial contact surface. The contact area will be altering constantly during the formation process with most exposure/ contact located at the sharp edges of the tool.

Temperature conditions will have a large influence on the selection of a coating material and also coating process. This parameter affects the component in two possible ways: increasing the adhesion (localised welding of asperities) wear mechanism and thermal expansion problems. With reference to this application there will be localised heating at the sharp edges of the punch and die.

Wear in the material will be due to the repeated contact between the tool surfaces and the softer punch material. The mechanisms that are occurring in a tribological pair can vary depending on the materials in contact, the speed, temperature, and loads applied and also on the surface conditions (roughness, area of contact etc.). Therefore knowledge of these parameters is essential to determine the probable wear mechanisms. Actual testing, where possible, and evaluation of wear scars should be utilised to confirm the theoretical evaluation of wear and contact. For a punching application the main mechanisms are abrasion and adhesion. Abrasion is defined as: wear due to the movement of hard asperities across a softer body, penetrating into and removing material from the surface of the softer material [16-18]. It has been observed [19] that abrasive wear can result from hard inter-metallic particles contained in a soft material impinging on a hard surface and removing material. In this case the punch was constructed of a carbide insert in conjunction with a tool steel holder which was used to form thin aluminium components. In other cases a hard coating may be worn down due to wear of one particular constituent of the coating. Myint et al. have documented the degradation of a hard tungsten carbide coating due to removal of a soft binder material in the coating[20]; as a result the hard carbide particles are removed and the wear continues. Adhesive type wear can also cause serious damage to the tool. In this case local welding occurs between two opposing asperities leading to a junction that must be broken as sliding continues between the surfaces. This separation can result in damage to one or both of the surfaces. In another case[21] tool wear due to adhesion of particles resulted in a variance of stress across the tool surface leading to crack formation.



Figure 3.2 Shearing blank material

Adjacent process characteristics that are co-dependant with the wear mechanism are the rate of material removal and the type/shape and chemical composition of debris produced. Both of these factors will affect the wear mechanism and can influence the lifetime of the component. The wear debris formed in the contact area can either reduce the effects of wear or it can aggravate them[22], depending on the mechanism at work and the materials in contact. In some cases a material's oxide can behave like a solid lubricant improving the frictional characteristics of the contact pair, while in others the debris can behave as a hard, abrasive body that will gouge into both surfaces[23].

4. Coatings for punch and Dies

Traditionally high speed and tool steels were used to make cutting tools and dies. However as coating technology has developed and become more accessible, they have played an increasingly important role in this area. Some examples of hard, wear resistant coatings are: TiN, WC, TiC, CrAIN, MoN, CrN, WC-Co, TiAIV, AlTiN, TiB₂, SiCN,[24-28]. The number of investigations in the area of coating technology is extensive especially with regards to the titanium and tungsten-based coatings. Receiving less interest are the molybdenum based coatings even though the material can produce a very hard nitride coating and its disulphide, MoS_2 is a well known solid lubricant.

As discussed coating properties must be dictated by the requirements of the application. In this case a hard and tough coating must be used that can withstand the impact and subsequent wear mechanisms of adhesion and abrasion. The material should have the following properties: a very hard, a very good surface finish with good adhesion to the substrate (i.e. able to withstand the impact of the forming process), very dense with little inclusions and pores and a coefficient of thermal expansion to match that of the substrate (which will generally be a tool steel, either D2 or D3). These types of substrates have high percentages of carbon and chromium, as well as vanadium and molybdenum. Each property of key importance will be discussed in the following section and following this individual coatings of interest will be examined.

4.1 Material Properties.

Consideration of the substrate when selecting coating properties is essential for a number of reasons. In regards to mechanical properties, if the coating is very hard and brittle and the substrate less so there will be greater deformation of the substrate then the coating leading to fracture, de-lamination and failure of the coating. Thermal properties of the pair can be equally important if it is a high temperature process; if the rate of thermal expansion of the pair is not equal than there is the possibility of de-lamination of the coating from the substrate or increased stresses in the coating. Finally the chemical aspect of the pair needs to be considered; corrosion-assisted wear can be very aggressive in terms of the rate of material removal and if there is a high humidity in the working environment, or if it is a high temperature process this regime is possible. To combat corrosion the substrate and the coating must be chemically neutral towards each other and similarly the coating and the work piece should be chemically inert where possible.

Coating hardness for punch applications can range from 17 to 35 GPa for a PVD or PACVD deposited TiN coating[28-30]. Hardness is an important property in resisting impact wear, as a material must be able to resist the impingement of opposing asperities and hard phases that will move against the coating. Elastic and plastic behaviour of the material are also of concern[21]. In one case comparing a WC-Co coating to a Y-TZP (yittria-tetragonal zirconia

polycrystal)[20] plastic flow of the coating was observed which reduced/ eliminated the formulation of micro cracks. Therefore a high hardness is not necessarily the only concern.

As this is a cold forming process the Cp of the materials is not of major concern as there will not be bulk heating of the process. However there is the potential for localised welding, during the adhesion process, and therefore the melting temperatures of the coating and work piece are important. Again for the very common TiN the melting temperature has been recorded as up to 3203K [31]. However the work piece will generally have a lower melting temperature and therefore it will have the limiting/controlling effect on the initiation of local adhesion.

Coating materials that are in use for this application are quite varied: TiN, WC-Co, Y-TZP[20], TiHfCrN[32], TiC, TiCN and TiAlN[29]. Similarly the coating structures are also quite varied. There have been studies on super-lattice coatings[32], nano-gradient[29], metal matrix composites[20] and a number of others.

4.2 Example Studies

In this section two high technology coatings will be presented, both for use in the cold forming process of blanking. These coatings employ different materials as well as different coating structures. One of the coatings is of the superlattice form whereas the second coating is in the form of a metal-matrix composite. In addition both authors use different materials in their coatings. A very close examination of the wear process and the breakdown of the materials would also lead an engineer to understand why one coating was performing better than the other.

4.2.1. Superlattice [32, 33]

Superlattice coatings are a refined form of the multilayer type coating where the layer thickness is in the range of 1-20nm[34]. As the lamellae are so thin a columnar crystal structure will develop through adjacent layers and therefore through the coating thickness. It has been hypothesised that the high hardness reported for these coatings is due to the retardation or prevention of dislocation operations in the material and hardness in the range of 50GPa have been recorded[35, 36]. This high hardness is of interest to the blanking/ punching operations that are of interest to this report.



Figure 4.1 Multi-layer and Super-lattice coating structure

The study conducted by *K. Bozin et al* is of particular interest as they compare a multilayer coating against a superlattice coating of TiHfCrN composition. An arc-PVD system was utilised to produce both coatings. The targets in this case were a 70/30% Ti-Hf target and a 99.9% Cr target. In production of the multi-layered coating only one target at a time was activated while the work-piece or substrate was rotated at a constant angular velocity to ensure an even coating. The active target was then alternated to obtain the varying layers. For the superlattice coating both targets were active while the speed of rotation of the substrate determined the thickness of the superlattice lamellae.

Testing of the coatings involved a nano-indentation test and also a pin-on-disc tribo-test. For the nano-hardness test a Berkovich indenter was pushed into the material under examination to determine mechanical properties. Both the hardness and the Young's Modulus can be determined from this test, through analysis of the loading and deflection information during the test. The pin on disc test is used to evaluate the tribological performance of the coating, where a known load is applied to a hard pin which is then moved in a circular pattern on the surface under examination. The frictional characteristics and also the wear behaviour of the tribo-pair can be determined from this test. The conclusion from this study is that there is no correlation between the frictional properties of the coating and its wear performance. In addition there is a marked improvement in the wear resistance with a reduction in the thickness of the superlattice lamellae.

4.2.2. Metal Matrix Composite (MMC)

There has been extensive work on metal matrix composites for a number of reasons. One of the greatest benefits of this coating structure is the potential to combine the properties of two or more dissimilar materials. In this way a material may be formed to resist combined abrasion and corrosion at elevated temperatures. There are possible disadvantages to this approach in that if one material degrades before another than the wear rate can be increased. This has been observed in WC-Co MMC where selective breakdown in the cobalt binder phase has resulted in removal of the hard tungsten carbide particles from the coat.



Figure 4.2

In the selected case[20] wear of material has been attributed to hard phases in the blank material removing the cobalt. In addition to this hard oxidised particles formed during the wear process also damaged the binder phase, further increasing the wear rate. This study is of great interest in that it employs a full in-situ study of the punch process and the performance of two dissimilar materials in this application. As a result of this form of selective wear the use of MMC's for the punching process must be used with caution. If the binder phase is insufficiently strong to withstand the environment than any advantage of the hard WC will be

lost. However if a relatively hard solid lubricant was used instead of Co the performance of this coating may increase.

5. Discussion

Wear as a form of energy and productivity loss is a major concern for many industries. A design engineer is in a critical position in relation to combating wear and the costs it can incur. Coatings are an economical solution to this problem for a number of reasons: they can increase the lifetime of a component, they can be used to improve the properties of a cheap substrate and finally they can be used in some cases to repair a damaged coating. As a result they are also a very versatile solution to this problem. As discussed, the designer, in consultation with the client, needs to define the environment and application to which the coating will be exposed. With this information the coating properties required can be specified and the coating designed to best meet these requirements. Experimentation with the coating selected is of critical importance to ensure that performs effectively.

In summation coatings are a very useful approach for protecting punch and dies in a blanking application, with superlattice microstructure showing great promise. However due to the severity of the process the material selection must be verified through empirical techniques.

6. Bibliography

- 1. Carlsson, P. and M. Olsson, *PVD coatings for sheet metal forming processes--a tribological evaluation*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(14-15): p. 4654-4663.
- 2. Holzschuh, H., *Chemical-vapor deposition of wear resistant hard coatings in the Ti-B-C-N system: properties and metal-cutting tests.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2002. **20**(2): p. 143-149.
- 3. Bolt, H., et al., *Experiments and modelling of combined PVD and CVD processes using a hollow cathode arc discharge plasma*. Surface and Coatings Technology, 1998. **108-109**(1-3): p. 520-525.
- 4. Tichy, J.A. and D.M. Meyer, *Review of solid mechanics in tribology*. International Journal of Solids and Structures, 2000. **37**(1-2): p. 391-400.
- 5. Jost, P., *Lubrication (Tribology) Education and Research*. UK Department of Education and Science, HMSO, 1966.
- 6. Blanchet, T.A., et al., *Grease-lubricated wear of aluminum bronze for jackscrew application.* Wear. **255**(7-12): p. 1238-1250.
- 7. Carmody, C., Abstract of aviation accident report Alaska airlines flight 261, md-83, n963as Pacific ocean about 2.7 miles north of Anacapa Island California January 31, 2000 ntsb/aar-02/01

2002. p. 292.

- 8. Wu, X., et al., *Erosion-corrosion of various oil-refining materials in naphthenic acid.* Wear, 2004. **256**(1-2): p. 133-144.
- 9. Voevodin, A.A. and J.S. Zabinski, *Laser surface texturing for adaptive solid lubrication*. Wear, 2006. **261**(11-12): p. 1285-1292.
- 10. Pochet, L.F., P. Howard, and S. Safaie, *CVD coatings: from cutting tools to aerospace applications and its future potential.* Surface and Coatings Technology, 1997. **94-95**: p. 70-75.
- 11. Wronski, Z.S. and G.J.C. Carpenter, *Carbon nanoshells obtained from leaching carbonyl nickel metal powders*. Carbon, 2006. **44**(9): p. 1779-1789.
- 12. Grainger, S., *Engineering coatings : design and application*. 1989, [S.l.]: Industrial Press, Inc.
- 13. Zeghni, A.E. and M.S.J. Hashmi, *Comparative wear characteristics of tin and tic coated and uncoated tool steel.* Journal of Materials Processing Technology, 2004. **155-156**: p. 1923-1926.
- 14. ASM Handbook. Vol. 18. 1992.
- 15. Wagner, J., et al., *The effect of deposition temperature on microstructure and properties of thermal CVD TiN coatings*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2008. **26**(2): p. 120-126.
- 16. Gates, J.D., *Two-body and three-body abrasion: A critical discussion*. Wear, 1998. **214**(1): p. 139-146.
- Williams, J.A., Wear and wear particles--some fundamentals. Tribology International, 2005. 38(10): p. 863-870.
- 18. Liu, Y., T.E. Fischer, and A. Dent, *Comparison of HVOF and plasma-sprayed alumina/titania coatings--microstructure, mechanical properties and abrasion behavior.* Surface and Coatings Technology, 2003. **167**(1): p. 68-76.
- 19. Kang, K., Impact of die wear and punch surface textures on aluminium can wall. Wear, 2009. **266**(9-10): p. 1044-1049.
- 20. Myint, M.H., et al., *Evaluation of wear mechanisms of Y-TZP and tungsten carbide punches.* Journal of Materials Processing Technology, 2003. **140**(1-3): p. 460-464.

- 21. Klocke, F. and H.W. Raedt, *Formulation and testing of optimised coating properties with regard to tribological performance in cold forging and fine blanking applications*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. **19**(4-6): p. 495-505.
- 22. Varenberg, M., G. Halperin, and I. Etsion, *Different aspects of the role of wear debris in fretting wear*. Wear, 2002. **252**(11-12): p. 902-910.
- 23. Bourithis, L. and G. Papadimitriou, *Three body abrasion wear of low carbon steel modified surfaces*. Wear, 2005. **258**(11-12): p. 1775-1786.
- Wagner, N.J., W.W. Gerberich, and J.V.R. Heberlein, *Thermal plasma chemical vapor deposition of wear-resistant, hard Si-C-N coatings*. Surface and Coatings Technology, 2006. 201(7): p. 4168-4173.
- 25. Podgornik, B., S. Hogmark, and O. Sandberg, *Influence of surface roughness and coating type on the galling properties of coated forming tool steel*. Surface and Coatings Technology, 2004. **184**(2-3): p. 338-348.
- 26. Öztürk, A., et al., *Comparative tribological behaviors of TiN, CrN and MoNCu nanocomposite coatings*. Tribology International, 2008. **41**(1): p. 49-59.
- 27. Österle, W., et al., Potential of wear resistant coatings on Ti-6Al-4V for artificial hip joint bearing surfaces. Wear, 2008. **264**(7-8): p. 505-517.
- 28. Stoiber, M., et al., *Low-friction TiN coatings deposited by PACVD*. Surface and Coatings Technology, 2003. **163-164**: p. 451-456.
- 29. Antonov, M., et al., Assessment of gradient and nanogradient PVD coatings behaviour under erosive, abrasive and impact wear conditions. Wear, 2009. **267**(5-8): p. 898-906.
- 30. Holmberg, K., et al., *Residual stresses in TiN, DLC and MoS2 coated surfaces with regard to their tribological fracture behaviour.* Wear. In Press, Corrected Proof.
- 31. *Titanium Nitride (TiN) Coating*. 2010 [cited 2010 10.05.10]; Material Property Table]. Available from: <u>http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=ffbf753c500949db95e502e04</u> 3f9a404&ckck=1.
- 32. Lugscheider, E., et al., *Development of a superlattice (Ti,Hf,Cr)N coating for cold metal forming applications.* Surface and Coatings Technology, 2004. **177-178**: p. 616-622.
- 33. Yang, Q., et al., *Microstructure and mechanical properties of multi-constituent superlattice coatings*. Vacuum, 2006. **81**(1): p. 101-105.
- 34. Balaceanu, M., et al., *Properties of arc plasma deposited TiCN/ZrCN superlattice coatings*. Surface and Coatings Technology, 2005. **200**(1-4): p. 1084-1087.
- 35. Zeng, X.T., *TiN/NbN superlattice hard coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 1999. **113**(1-2): p. 75-79.
- 36. Sproul, W.D., *Reactive sputter deposition of polycrystalline nitride and oxide superlattice coatings*. Surface and Coatings Technology, 1996. **86-87**(Part 1): p. 170-176.

Effect of heating uniformity on the foaming kinetics and porous structure

M. Nosko*, F. Simancik, R. Florek, J. Harnuskova

Institute of Materials and Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences, Racianska 75, 83102 Bratislava, Slovakia.

*corresponding author: e-mail: ummsnoso@savba.sk, tel.:+421/254772909

ABSTRACT

The effect of the heating uniformity on the foaming kinetics and porous structure was studied in this work. It was discovered, that the acicular pore nuclei changes during pore expansion to the polyhedral, independent on the precursor constraining. The prolonged pores orientated perpendicular to the gravity is created with inappropriate temperature increase during the foaming. Moreover, uniformity of the precursor heating is important for creation of the uniform foam structure, where pores of similar sizes and shapes are distributed within the foam spatial.

Keywords: Precursor constraining, Foam formation, Foam structure.

INTRODUCTION

It is usually impossible to achieve 100% contact area between precursors and mould during foaming process, because precursors normally occupy only 30% of the mould volume. The mould areas where the mould walls are not in direct contact with precursor are heated more quickly than the areas where this contact exists because, the heat in those areas is removed into precursor by conduction. It means that heat transfer into precursor is not uniform which can result into differences within pore structure. The aim of this work is therefore to study the effect of different contact area between precursor and mould on the foam formation and uniformity of the porous structure.

EXPERIMENTAL

To study the effect of the heating uniformity of the foamable precursor (AlSi10+0.8% TiH_2) on the foam formation and porous structure, three different cases of the precursor constraining were suggested.

(a) Completely constrained precursor in mould - Figure 1(a): Heat flows from mould directly into precursor via whole surface. 100% of precursor surface is in tight contact with mould.

(b) Partially constrained precursor in mould - Figure 1(b): Heat flows from mould directly into precursor via bottom surface and via lateral sides. 67% of precursor surface is in tight contact with mould, top precursor surface is free.

(c) Free precursor in the mould - Figure 1(c): Heat transfers into precursor only via bottom area. 33% of precursor surface is in tight contact with mould, lateral and top precursor surface is free.



Figure 1. Precursor position in the mould: completely constrained (a) partially constrained (b) and free (c).

The evolution of the foam structure during expansion starts after softening of metallic matrix (close to solidus temperature) and continues with increasing temperature as viscosity of material decreases. Expansion is completed when all matrix material is fully melted. If the heating is stopped earlier, various stages of foam expansion can be studied, e.g. from bubble nucleation up to maximum expansion. It was done by cutting the samples via electro-discharge machine and scanned.

RESULTS AND DISCUSSION

The foaming kinetics is thoroughly discussed in [1-5]. It was discovered, that the foaming process consists from four different foaming stages, heating, foaming and cooling. Each stage is accompanied with structural changes.

Observation of the foam formation in case of completely constrained case (Figure 2) shows, that the size and shape of the pores undergo several changes. The nucleii in early stages are acicular, as shown in Figure 2(b) and changes into polygonal during the pore growth, as revealed in Figure 2(b-e). Pore growth is attributed to the bubble expansion itself or to the pore coalescence [1,6,7]. After subsequent heating, the collapsed pore structure observed in top area in Figure 2(f) is created and is characteristic for overheated foam and enhanced hydrogen release.

Foam evolution for partially constrained case is presented in Figure 3. The evolution of the foam in first stages of expansion (Figure 3(a-e)) is similar to that observed for completely constrained case (Figure 2(a-e)). The main difference is in late stage of expansion - the foam grows into hot mould zone without any obstacle and absorbs thus more heat than in the previous case. It results in the creation of larger pores and higher expansion. However, also the more pronounced collapse due to extreme overheating of top part of the foam is observed.



Figure 2. Evolution of the foam from the foam-able precursor; composition of the foam-able precursor is AlSi10+0.8% TiH₂.



Figure 3. Foam evolution for a case given in Figure 1a (67% of contact area between precursor and mould); composition of precursor is AlSi10+0.8% TiH₂.



Figure 4. Foam evolution for free precursor condition - 33% of tight contact between mould and precursor (precursor material is AISi10+0.8% TiH₂).

If precursor is free in the mould; pore nucleation starts at the bottom area due to earlier precursor softening as a result of enhanced heat transfer from mould (Figure 4(a)). The pore nucleation in upper precursor part is therefore delayed. As shown in Figure 4(b,c), it results in the creation of the foam structure with gradient pore size, where larger pores are observed in the bottom area of earlier nucleation and smaller pores in upper area of delayed nucleation. Shape of the pores in this foaming stage is still prolonged due to creation of the prolonged pore nucleii following existing defects in precursor. Because, the earlier foaming at the bottom part, the precursor is uplifted and slightly turned. This decreases contact area with mould down to 15%. At this moment, there is no preferential area for heat transfer as a result of free expansion and further expansion continues relatively uniformly creating spherical pores, as documented in Figure 4(d). Further expansion leads only to the further pore growth, their coalescence and if overheated, strong collapse of the foam structure starts. The collapsed structure is revealed in Figure 4(e, f).

CONCLUSIONS

It is concluded, that the gradient precursor heating should be avoided, if one wants to create the uniform foam structure with uniform pore distribution with similar pore sizes and shapes in spatial.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contracts No. APVV-0736-07 "LOWCOSTFOAM" and No. VMSP-0153-09 "WALFOAM".

LITERATURE

- [1] Duartre, I. Banhart, J.: A study of aluminium foam formation-kinetics and microstructure. Acta Materialia 48 (2000), 2349-2362.
- [2] Ashby, M.F. Evans, A.G. Gibson, L.J. Hutchinson, J.W. Wadley, H.N.G.: Metal Foam: A Design Guide, 2000, Butterworth-Heineman.

- [3] 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.
- [4] Degisher, H.P. Kriszt, B.: Handbook of Cellular Metals, Production, Processing, Applications. 2002, Wiley-WCH.
- [5] Harnuskova, J. Nosko, M. Simancik, F. Florek, R.: Matrib 10, Vela Luka, 23-26 jun, 2010.
- [6] Moreno, F. G. Babscan, N. Banhart, J.: X-ray radioscopy of liquid metalfoams: influence of heating profile, atmosphere and pressure. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 263 (2005), 290-294.
- [7] 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 16 (2000), 781-784.

KARAKTERIZACIJA ONEČIŠĆENJA POVRŠINE INGOTA LIJEVANIH PODLIVNIM PRAHOM

CHARACTERIZATION OF CONTAMINATION OF A INGOT SURFACE CASTED WITH CASTED POWDER

Vjera Novosel – Radović, Josip Krajcar, Nikol Radović*, + Barbara Krajcar, + Katica Dužić Željezara Sisak, Sisak *Geodetski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb <u>nradovic@geof.hr</u>

Abstract:

During ingot casting for the production of seamless tubes surface with casted powder some surface defects were noted. Despite of surface conditioning (cleaning) of ingot molds these defects often transfer to tubes causing the appearance of cracks during the production and/or use. To determine the causes of appearances of such cracks, phase composition of the casting powder before and during its successive heating up to 1200° C as well as refractories, sludges, micro and macro inclusions produced during casting were observed. Samples taken directly in powdered form or separated from the surface at the place of overflow of ingot tubes and/ or immersed tundish mechanicly, were prepared by grinding. Diffraction patterns of the prepared samples were recorded photographically with a PW 1024 Debye – Scherrer camera (X - ray tube, cobalt 10 mA/ 25 KV, 2 h) secondary electron micrographs and images of emitted characteristic x – rays were taken on Joel scanning electron microscope. The results of the investigation of the causes of surface defects imply the presence of exogenuous and endogenous inclusions due to the effects of refractories and/or casting powder.

Key words: contamination, casting, steel, casting powder

Sažetak:

Pri lijevanju ingota za izradu bešavnih cijevi pod prahom, zapažena je pojava površinskih grešaka. Ona i unatoč čišćenja površine ingota, često prenosi na cijevi, uzrokujući pojavu pukotina pri njihovoj izradbi i/ ili uporabi. Za iznalaženje uzroka njihova nastanka istraživan je fazni sastav livnog praha prije uporabe te njegova sukcesivnog zagrijavanja do 1200°C, vatrostalnog materijala, naljepaka, kao i makro i mikro uključaka nastalih tijekom lijevanja. Izravno uzeti uzorci u obliku praha ili mehanički separirani sa površine na mjestu preljeva površina ingota, cijevi i/ ili uronjenog izljevnika pripremljeni su usitnjavanjem. Pripremljeni uzorci su snimani tehnikom filma na uređaju za difraktometriju, tipa Philips uz uporabu CoK_{α} zračenja i pretražne elektronske mikroskopije. Rezultati istraživanja uzoraka onečišćenja upućuju na prisutnost egzogenih/ endogenih uključaka kao posljedica djelovanja vatrogasnih materijala i/ ili livnog praha.

Ključne riječi: onečišćenje, lijevanje, čelik,livni prah

UVOD

Već 1970. Krajcar i Đukić [1] ukazuju na upotrebljivost livnog praha u procesu ljevanja čelika. Njegova uporaba izravno utječe na kvalitetu površine ingota, vrijeme čišćenja površine ingota i mogućnost izravnog vručeg ulaganja. Naime, u procesu lijevanja čelika uporabljeni livni prah izravno umanjuje oksidaciju čelika kisikom iz zraka, utječu na jednaki prijenos topline sa površine ingota na stijenke kokile [2]. Prema Krajcaru [3] zapažena svojstva uporabljenog limnog praha su posljedica polaganog slojastog taljenja: gornji sloj neproreagiranog livnog praha, sredenji sloj početak taljenja i donji rastaljni sloj. Nastala talina livnog praha u obliku tankog filma uvlači se između stijenke kokile i površine ingota i asimilira makro i mikro uključke čelika. No, često tijekom uporabe livnog praha po površini ingota, makro i mikro uključaka ispod površine kontinuirano lijevanih poluproizvoda. Neke od ovih pojava uklanjaju se tijekom procesa lijevanja produljenim vremenom zadržavanja ingota u kokili i/ ili skidanje površine plamenom. No ostaje pitanje priutnosti makrouključaka na udaljenoti od 3 do 10 mm ispod površine ingota i/ ili naljepaka na njegovoj površini i/ ili uronjenom izljevniku tijekom lijevanja [4].

EKSPERIMENT

Za tumačenje uzoroka nastanka makro i mikro uključaka, te naljepaka po površini ingota istražene su promjene nastale tijekom zagraijavanja livnog praha, šamot troska te naljepci nastali unutar uronjenog izljevnika pri kontinuiranom lijevanju.

Uzorci livnog praha FT₂ postepeno su zagrijavani u laboratorijskoj peći na temperaturi 700, 800, 900, 1000 i 1100°C dvije minute i hlađeni na zraku. Usitnjeni i homogenizirani uzorci istraženi su rentgenskom difrakcijom, spektrometrijom emisije rentgenskih zraka, a neki pretražnom elektronskom mikroskopijom i mikro analizom. Difrakcijske slike snimane na uređaju za difraktometriju, tipa Philips, tehnikom filma u Debye Seherrer kameri, PW 1024 uz uporabu CoK_{α} zračenja. Na analogan način istraženi su uzorci šamota troske, naljepci unutar uronjenog izljevnika za kontinuirano ljevanja, slika 1 te makrouključci mehanički separirani sa pripremljenih Baumanovih otisaka, kontinuirano ljevanih blumova, slika 2.



Slika 1. Shema kontinuiranog ljevanja pod livnim prahom s uronjenim izljevnikom: 1, 2, 3, 4 mjesta uzimanja uzoraka "*in situ*" i njihove difrakcijske slike.



Slika 2. Mikrostruktura – Baumanovih otisaka kontinuirano ljevanih blumova s oznakom mjesta mehanički separiranih makrouključaka i njihove difrakcijske slike.

Dobivene vrijednosti mjerenja i računanja difrakcijskih slika interpretirane su uporabom JCPDS podataka [5, 6, 7]. Za mjerenje uzoraka na poluautomatskom rentgenskom spektrometru, tipa Philips uz dodatak veziva uzorci su oblikovani u briket. Neki od uzoraka istraživani su na pretražnom elektronskom mikroskopu i mikroanalizatoru, tipa Joel.

REZULTATI

Dobiveni rezultati istraživanja dani su u obliku slika i tablica. Na slici 3. prikazane su difrakcijske slike livnog profila FT_2 postepeno zagrijavanog u temperaturnom intervalu od 700 do 1040°C. Na slikama se može uočiti promjena boje i intenziteta zabilježenih debyevskih prstena i pojava difuznog debyevskog prstena.



Slika 3. Difrakcijske slike uzoraka livnog praha FT₂ zagrijavanog: a - 20, b - 700, c - 800, d - 900, e - 1000 i f - 1040°C.

Prema rezultatima fazne analize prisutne faze C, CaCO₃, SiO₂, Na₂CO₃ · H₂O, Na₂CO₃ · 10H₂O, NaHCO₃, KHCO₃, K₂CO₃ · 0.5H₂O, CaMg(CO₃)₂, MgCO₃, 3Al₂O₃ · 2SiO₂, α Al₂O₃, α Fe₂O₃, CaF₂, KAlSiO₄, Al₂Si₂O₅(OH)₄ i 5CaO · SiO₂ · 3H₂O u netretiranom uzorku praha s temperaturom zagrijavanja nestaju i/ ili se transformiraju u nove faze, slika 4. Tako zagrijavanjem na 700°C, prisutni ugljik izgara, kvarc (se djelomično transformira u kristobalit), CaCO₃ (kalcit u argonit). Prisutnost faza formule Al₂Si₂O₅(OH)₄, 5CaO · SiO₂ · 3H₂O i dijela neproreagiranog SiO₂ (kvarca) su zapažena u svim i toplinski tretiranim uzorcima. Ostale faze Na₂CO₃ · H₂O, Na₂CO₃ · 10H₂O, NaHCO₃, KHCO₃, K₂CO₃ · 0.5H₂O, CaMg(CO₃)₂, 3Al₂O₃ · 2SiO₂, α Al₂O₃, α Fe₂O₃, MgCO₃ porastom temperature se raspadaju i/ ili međusobno reagiraju stvarajuči nove faze formule: Na₂O · SiO₂ · Al₂O₃ · Al₂O₃, NaAlSiO₄, 3Na₂O · 2Al₂O₃ · 4SiO₂, 4MgO · 5Al₂O₃ · 2SiO₂, CaO · 3MgO · 3SiO₂, 2CaO · 2SiO₂ · CaF₂, 2CaO · Al₂O₃ · SiO₂, CaO · 2SiO₂ · H₂O.



Slika 4. Promjena faznog sastava livnog praha FT₂ temperaturom zagrijavanja.

Nastale promjene faznog sastava livnog praha FT_2 mijenjaju se postepeno s temperaturom zagrijavanja, što se može isčitati iz izmjerenih relativnih intetnziteta njihovih karakterističnih debyevskih prstenova, slika 5 (mjereni na fotometru tipa Officina Electrnica di Teno).



Slika 5. Promjena relativnog intenziteta karakterističnih debyevskih prstenova identificiranih faza s promjenom temperature zagrijavanja.

Tako za kvarc mjeren je relativni intentzitet debyevskog prstena koji odgovara međuplošnom razmaku $d - 3.34 \stackrel{o}{A}$, kristobalita d - 4.05 i $4.15 \stackrel{o}{A}$, CaF₂ $- d - 1.93 \stackrel{o}{A}$, Na₂CO₃ \cdot H₂O $- d - 2.75 \stackrel{o}{A}$, Na₂CO₃ \cdot 10H₂O $- d - 2.89 \stackrel{o}{A}$, MgCO₃ $- d - 2.74 \stackrel{o}{A}$, CaCO₃ $- d - 3.04 \stackrel{o}{A}$, CaCO₃ \cdot MgCO₃ $- d - 2.89 \stackrel{o}{A}$, 4MgO \cdot 5Al₂O₃ \cdot 2SiO₂ $- d - 2.64 \stackrel{o}{A}$. Na isti način izmjereni su relativni intenziteti ostalih identificiranih faza.

U tablici 1. dani su rezultati kvalitativne elementarne analize istraživanih uzoraka. Prema njima samo faze na osnovi elemenata Al, Si i Ca se nalaze u gotovo svim istraživanim uzorcima, S u trosci, Mn u trosci i makrouključcima, a Na i Ti u uzorcima naljepaka i šamotu. TABLICA 1. Identificirani elementi u istraživanim uzorcima

NALJEPAK URONJENOG	IDENTIFICIRANI ELEMENTI		
IZLJEVNIKA			
1	Ti, Na, Ca, Al, Mg, Si, Fe		
2	Al, Si, Ca, Mg, Fe		
3	Al		
4	Fe		
LIVNI PRAH, FT ₂	Ca, Na, K, Mg, Si, Al, Fe, F		
ŠAMOT	Al, Si, Ti, Ca		
TROSKA	Mn, Ca, Si, Al, Fe, Mg, S		
MAKROUKLJUČAK			
7	Fe, Al, Si, Ca		
198	Fe, Al, Si, Mg		
925	Fe, Al, Si, Ca, K		
928	Fe, Al, Si		
929	Fe, Al, Si, Mg, Mn		
933	Fe, Al, Si, K, Mn		

Radi tumačenja promjena nastalih naljepaka unutar uronjenog izljevnika i/ ili makrouključaka unutar lijevanih blumera izvršena je fazna analiza troske i šamota, tablica 2.

TABLICA 2.	Identificirane	faze u uzorcima	šamota i troske
------------	----------------	-----------------	-----------------

UZORAK	IDENTIFICIRANE FAZE
ŠAMOT	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; βSiO_2 ; αSiO_2 ; TiO_2 ; αAl_2O_3 ;
	$Al_2O_3 \cdot 2SlO_2; \ 3Al_2O_3 \cdot CaO$
TROSKA	STAKLASTA MnO; β CaO · SiO ₂
a	Cao · MgO · SiO ₂ ; α Al ₂ O ₃ ; FeO; Fe, 3 MnO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂
b	$2CaO \cdot SiO_2$; $3CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$; $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$; $4CaO \cdot Al_2O_3$;
	Fe_3O_4 ; $2CaO \cdot MgO \cdot Fe_2O_3$

Njihovom uporabom je određeno da porijeklo pojave naljepaka unutar uronjenog izljevnika, slike 6. i 7. mehanički separiranih makrouključaka, slika 8.



Slika 6. Fazna analiza uzorka 1 uzetog unutar uronjenog izljevnika pri kontinuiranom ljevanju i separiranog na osnovi boje na uzorak "1/1, ¹/₂; 1/3; ¹/₄; 1/5; 1/6; 1/7; 1/8; 1/9".



Slika 7. Fazna analiza uzorka: 2, 3 uzetog u obliku naljepka uronjenog izljevnika i 4 na mjestu oscilacionih linija na blumu.

Prema rezultatima fazne analize, uzorak naljepka 1 uz osnovne faze uporabljenog livnog praha FT₂ (C, CaCO₃, CaMg(CO₃)₂, SiO₂, CaF₂ i MgCO₃) sadrži faze nastale transformacijom kvarca u kristobalit i silikate, te korunda kao njegove α , β i κ modifikacije. U uzorku naljepka 3, slika 7. prisutne faze ne potječu samo iz uporabljenog livnog praha već i šamota. Faze prisutne u naljepku uzorka 4 vjerojatno su posljedica dodira čelika kisikom iz zraka (zbog nedovoljne debljine sloja upotrebljenog livnog praha) i/ ili dodira s površinom kokile. Pretpostavlja se da faze formula: Ca – Al – Si – O, Mg – Al – Si – O, Na – Al – Si – O izravno potječu iz troske i/ ili su nastale raspadanjem karbonata i vezanjem nastalih oksida u silikate složenih formula. Na taj način je nastao kuspidin (3CaO · 2SiO₂ · CaF₂) pri temperaturi višoj od 900°C.



Slika 8. Fazna analiza makrouključaka separiranih sa pripremljene površine kontinuirano lijevanih blumova.

Fazna analiza uzorka makrouključka separiranih (pojedinačno i/ ili u obliku klastera) sa površine pripremljenih Baumanovih otisaka kontinuirano ljevanih blumova upućuje istovremeno na prisutnost više faza. Unutar svih istraživanih uzorka makrouključaka identificirane su faze: Fe₃O₄, α Fe₂O₃, FeO, α Al₂O₃, SiO₂, 3Al₂O₃ · 2SiO₂ samo u jednom uzorku; MnS (933), 2FeO · SiO₂ (929), CaO · 6Al₂O₃ (925), Mg₂Al₄Si₅O₁₈ (929) ili u dva uzorka: Al₂O₃ · Fe₂O₃ (929 i 933), 6Al₂O₃ · CaO i κ Al₂O₃ (925 i 933), MgSiO₃ i MgSiO₄ (198), Mn_xO_y i Mg₂Si₂O₄ (929) i MnSiO₃ (929 i 933). Distribucija identificiranih faza unutar makrouključaka u obliku većih nakupina (Fe, Ca), manjih nakupina (Al, Mn, Mg, Si) ili jednoliko. One prema zabilježenim intenzitetima karakterističnog rentgenskog zračenja, slika 9. su jednakomjerno raspodijeljene (K, S) unutar cijelog uzorka 933 (ili su prisutne unutar većih (Fe, Ca) ili manjih (Al, Mn, Mg, Si) nakupina).



Slika 9. Slika karakterističnog rentgenskog zračenja: FeK $_{\alpha}$, AlK $_{\alpha}$, CaK $_{\alpha}$, MnK $_{\alpha}$, MgK $_{\alpha}$, SiK $_{\alpha}$, SK $_{\alpha}$ i KK $_{\alpha}$ uzorka makrouključka 933.

Prisutnost nastalih makrouključaka slika 9. tumači se kao posljedica nedo voljne deoksidacije i/ ili reoksidacije taline tijekom lijevanja te uporabljenog praha koji svoju zadaću u cijelosti nije izvršio [8].

ZAKLJUČAK

Izvršena istraživanja pojave naljepaka unutar uronjenog izljevnika pri kontinuiranom lijevanju, kao i pojava makrouključaka ispod površine kontinuirano ljevanih blumova posljedica su uporabljenog vatrostalnog materijala i livnog praha. Naime, identificirane faze Al_2O_3 , SiO_2 , $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ istovremeno unutar naljepaka i makrouključaka posljedica su šamota. Pretpostavlja se uslijed erozije u lijevku i kanalicama povečan je broj njegovih čestica, koje su izravno utjecale na viskoznost nastale troske livnog praha i povečanu mogućnost stvaranja naljepaka.

Identificirane faze Fe_3O_4 , αFe_2O_3 i FeO su posljedica oksidacije čelika kisikom iz zraka zbog nedovoljne debljine sloja uporabljenog livnog praha i/ ili prekrivanja površine taline pri lijevanju.

LITERATURA

[1] Krajcar, J. Đukić, I. Metalurgija, 1970., 9, 43.

[2] Döring, K., Noack, G., Jergenijević, G., Pfingst, H., Neue Hütte, 1972., 17, 652.

[3] Krajcar, J., Kovačić, V., Novosel – Radović, Vj., Čop, M., Janjanin, S., Ferketić, V., *Metalurgija*, 1989., 28, 91.

[4] Kuklev, A. V.; Aizin, Yu. M.; Goncharevich, I.F.; Manulov, A. V. *Metallurgist*, 2009., 53, 5 – 6, 274.

[5] X – Ray Powder Data File, Set 1 – 5 (revised), ASTM Special Technical Publication 48 – J, Philadelphia – Pennsylvania, 1960.

[6] Powder Diffraction File, Sets 6 – 10 (revised) Inorganic Volume No. PDIS – 10; RB, JCPDS, Philalephia – Pennsylvania, 1967.

[7] Powder Diffraction File, Sets 11 – 15 (revised) Inorganic Volume No. PDIS – 15; RB, JCPDS, Swarthmore – Pennsylvania, 1972.

[8] Zhang, L; Thomas, B. G. Metallurgical and Materials Transations B, 2007., 37, 5, 733.

EKSPERIMENTALNO ISTRAŽIVANJE PRIJENOSA TOPLINE STRUJANJEM FLUIDA U TERMOPLOČAMA

EXPERIMENTAL RESEARCH OF HEAT TRANSFER FLUID FLOW IN THERMOPLATES

Mirna Nožić, Azer Nazdrajić Univerzitet "Džemal Bijedić", Mašinski fakultet Maršala Tita bb, 88 000 Mostar, BiH

Sažetak:

U radu su dati rezultati eksperimentalnih istraživanja tečenja fluida i prijenosa energije u termopločama, koji mogu poslužiti kao indikatori za dalja istraživanja utjecaja geometrije termoploča na njihovu termofluidnu karakteristiku.

Numerička simulacija napravljena je za modele, koji su prema obliku površine razvrstani u dvije grupe: modeli sa površinom opisanom pomoću trigonometrijskih funkcija i modeli sa površinom opisanom eksponencijalnom funkcijom. Svi simulirani modeli imaju iste geometrijske parametre. Simulacije su rađene za različite vrijednosti Reynolds-ovog broja, pomoću komercijalnog software-a StarCD.

Ključne riječi: termoploče, simulacijski modeli

Abstract:

This paper presents the results of experimental research of fluid flow and energy transfer in thermoplates, which can serve as indicators for further research of the geometry influence thermoplates to their thermo-fluid characteristics. Numerical simulation is performed for models that have the shape of the surface classified into two groups: models with a surface described by trigonometry functions and models with an area described by exponential function. All the simulated models have the same geometric parameters. Simulations were performed for different values of Reynolds number, using StarCD commercial software.

Keywords: Thermoplates, Simulation models

1. UVOD

Termoploče su izmjenjivači topline koji svoju primjenu nalaze u procesnoj industriji. Termoploča se sastoji od dvije metalne ploče, koje su spojene tačkastim zavarivanjem po odgovarajućem modelu. Strujanjem fluida kroz termoploču vrši se razmjena energije (topline).

Za proračun izmjenjivača topline neophodno je istražiti termofluidnu karakteristiku termoploča. To znači da je potrebno naći odgovore na pitanja vezana za vrijednost toplotnog fluksa, brzine i karaktera strujanja u cilju određivanja vrijednosti koeficijenta konvekcije topline α .

Istraživanja data u ovom radu vezana su za pronalazak optimalne geometrije sa aspekta boljeg iskorišćenja termoploče u tehnološkom procesu i manjeg utroška energije.

2. VRSTE TERMOPLOČA

Tipovi termoploča koje se koriste za prenos energije (za grijanje, hlađenje, kao kondenzatori isparivači itd.) su: Type S-Single Embossed, Type Triple, Type D-Double Embossed, Type Quadro i Type Dimple. Istraživanja u ovom radu odnose se na termoploču Type D – Double Embossed, prikazanu na Slici 2.1.



Slika 2.1 Termoploča Type D – Double Embossed

Termoploče se slažu u pakete u kojim su spojene po odgovarajućem modelu i povezane na jedan ulaz. Broj termoploča u paketu diktiraju traženi uvjeti razmjene energije.

3. MODELI TERMOPLOČA

Motiv za istraživanje je želja da se kvantifikuje mehanizam strujanja fluida preko valovitih zidova i uporedi sa kretanjem fluida u cijevima sa ravnim zidovima. Geometrijski parametri termoploča dati su na Slici 3.1 (a-sa naizmjenično raspoređenim tačkama spoja, b-sa tačkama spoja u paralelnom rasporedu).



Slika 3.1 Geometrijski parametri termoploče

Da bi se ostvario bolji prenos energije između ploča je ostvaren kompleksni oblik kanala. Njegova površina je opisana trigonometrijskom funkcijom u obliku:

$$y = \frac{\delta}{4} \left(1 + \cos\left(\frac{\pi}{s_T} z\right) \cos\left(\frac{2\pi}{s_L} x\right) \right)$$
(3.1)

Geometrijski parametri koji figurišu u jednadžbi (3.1) odgovaraju Slici 3.1.a. Drugi model je predstavljen površinom opisanom eksponecijalnom funkcijom i može se predstaviti jednadžbom:

$$y = \frac{\delta}{8} \left(2 - \cos\left(\frac{2\pi}{s_L}x\right) - \cos\left(\frac{2\pi}{s_T}z\right) \right)$$
(3.2)

Geometrijski parametri u jednadžbi (3.2) odgovaraju Slici 3.1.b.

Matematičke konture termoploča prema jednadžbama (3.1) i (3.2) ne predstavljaju idealno njihov stvarni oblik, ali su dobar osnov za izgradnju simulacionih modela i određivanje termohidrauličnog ponašanja sustava.

4. SIMULACIONI MODELI

Izgradnja simulacionih modela, u zavisnosti od oblika površine, obuhvatala je:

- 1) modele sa površinom opisanom pomoću trigonometrijskih funkcija i
- 2) modele sa površinom opisanom eksponencijalnom funkcijom.

U prvu grupu istraživanih modela spadaju:

- model bez ravni simetrije s cilindričnom preprekom;
- model s ravni simetrije sa stepenastom preprekom;
- model sa paralelnim rasporedom prepreka (najveći poprečni presjek);
- model sa paralelnim rasporedom prepreka (srednji poprečni presjek);

- model sa paralelnim rasporedom prepreka (najmanji poprečni presjek);

- model s različitim temperaturama zidova.

Druga grupa modela obuhvata:

- modele sa konturom datom eksponencijalnom funkcijom.

Cilj istraživanja je da se uporede rezultati na modelima sa i bez ravni simetrije, prednosti ili nedostaci stepenastih prepreka u odnosu na cilindrične sa aspekta vrtloženja, tj. prenosa energije. Simulacije su rađene uz pretpostavke da su : rastojanja između tačaka zavarenog spoja s_T i s_L, rastojanje između ploča δ i prečnik zavarenih tačaka R isti za sve modele. Temperaturno polje je posmatrano na relativno maloj dužini L = 320 mm. Simulacije su rađene za različite vrijednosti Re broja (Re = 50,100,500,1000,2000) i iste geometrijske parametre: $s_L = 40, s_T = 35 i l_x = 320 mm$, uz pretpostavku da su ulazna temperatura T_{1N} i temperatura zida T_W konstantne za prve simulirane modele. Komercijalni software StarCD, korišten za numeričku simulaciju, bazira se na metodi konačnih volumena.

Istraživanja su rezultirala dijagramima za polja: brzine, pritiska, temperature i toplotnog fluksa za sve istraživane modele, usvojene geometrijske parametre i vrijednosti Re broja. Poređenje i analiza rezultata istraživanja za sve simulacione modele rezultirali su izborom optimalnog modela (geometrije termoploče).

5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA ZA SINUSOIDNI OBLIK POVRŠINE SA NAIZMJENIČNO POSTAVLJENIM PREPREKAMA

Model sa sinusoidnim oblikom površine i naizmjenično postavljenim preprekama pokazao je najbolje rezultate sa aspekta vrijednosti: toplotnog fluksa, Nu broja i koeficijenta konvekcije topline α .

Simulacija je rađena na čitavom modelu, jer je cilj bio da se dokaže da se simuliranjem modela s

ravni simetrije (Slika 5.1.b) i modela bez ravni simetrije (Slika 5.1.a) dobiju isti rezultati.

Upotreba modela sa ravni simetrije pri simulacijama omogućava značajnu uštedu vremena.

Cilindrični oblik prepreka predstavlja tačku spoja, odnosno zavarenu tačku za koju se smatra da

je cilindričnog oblika.



a. Model bez simetrije u sredini

b. Model sa ravni simetrije


Na Slikama 5.2 i 5.3 prikazano je polje brzine i temperaturno polje za vrijednosti Re=50, 500, 2000, pri upotrebi modela bez ravni simetrije. Istraživanjem su dobijene vrijednosti za pritisak i toplotni fluks, ali zbog obimnosti ovdje neće biti navedeni ti rezultati.

Sa Slike 5.2.a uočava se da, za ovu vrijednost R_e , egzistira lagano tečenje bez ikakvih vrtložnih zona iza tačaka spoja. Brzina fluida je najveća u centralnom djelu toka, gdje na pojedinim mjestima dostiže maksmalnu vrijednost od $0,4286 \cdot 10^{-1} [m/s]$. Iza tačaka spoja vrijednost brzine iznosi $0,4988 \cdot 10^{-5} [m/s]$, što je vrlo mala vrijednost u odnosu na mjesta u centru toka.





Za vrijednost $R_e = 500$ (Slika 5.2.b) tok u cetralnom dijelu se spojio, a maksimalna vrijednost brzine iznosi 0.5084 [m/s]. Iza tačaka spoja su se pojavile vrtložne zone u kojima brzina ima vrijednost od 0,3631 \cdot 10⁻¹ [m/s]. Za $R_e = 2000$ (Slika 5.2.c), u sredini toka ostvarila se brzina od 1.727 [m/s] i proširila se na cijelu termoploču. Pri ovom R_e broju vrtložne zone su se proširile i zauzimaju veći dio nego kod predhodnih R_e , što je bilo očekivano. Na slici 5.3.a za vrijednost $R_e = 50$, fluid već nakon prve prepreke u zonama iza tačaka spoja dostiže temperaturu zida. U centralnom djelu toka potrebno je duže vrijeme za zagrijavanje fluida, jer u tom dijelu brzina ima najveću vrijednost.

Na slici 5.3.b uočava se duži tok nezagrijanog fluida koji se pruža kroz termoploču. Iza tačaka spoja, gdje su najmanje vrijednosti brzine, dolazi od bržeg prenosa toplote (vrtložne zone).

Slika 5.3.c za $R_e = 2000$ daje drugačiji dijagram temperaturnog polja. Može se uočiti da iza tačaka spoja tek nakon $3 \cdot s_L$ dolazi do zagrijavanja fluida na približnu vrijednost temperature zida termoploče. Za pojedine dijelove temperaturnog polja se vidi da fluid nije zagrijan na vrijednost temperature zida termoploče koja iznosi 333 [K]. Fluid je dostigao vrijednost temperature od 332.7 [K]. To se moglo očekivati, jer je za vrijednost $R_e = 2000$ najduži tok nezagrijanog fluida kroz termoploču, pa će više vremena (odnosno veća dužina termoploče) biti potrebno za zagrijavanje fluida.



a)
$$R_e = 50$$
 b) $R_e = 500$ c) $R_e = 2000$

Slika 5.3 Temperaturno polje

Na Slici 5.4 prikazano je polje brzine i temperaturno polje za Re=50, pri upotrebi modela sa ravni simetrije.



Slika 5.4 Polje brzine(a) i temperaturno polje (b) za $R_e = 50$

Sa Slike 5.4.a za polje brzine uočava se identično ponašanje kao za model bez ravni simetrije (Slika 5.2.a). Isti zaključak vrijedi i za temperaturno polje (Slike 5.3.a i 5.4.b). Time je i dokazano da se isti rezultati dobiju pri simulaciji modela sa ravni simetrije i modela bez ravni simetrije. Naravno da je model sa ravni simetrije pogodniji, zbog ušteda u vremenu i korištenja manjeg memorijskog prostora za obradu.

6. ZAKLJUČAK

Eksperimentalna istraživanja su pokazala da geometrija termoploče značajno utiče na karakter tečenja fluida i prenos energije. Analiza i poređenje dobijenih dijagrama za polja: brzine, pritiska, temperature i toplotnog fluksa za sve istraživane modele pokazala su da je optimalni model model sa sinusoidnim oblikom površine kanala i naizmjenično postavljenim cilindričnim preprekama. Ovaj model daje najveće vrijednosti: toplotnog fluksa, Nuselt-ovog broja i koeficijenta prenosa topline α , odnosno najbolje rezultate razmjene energije.

Iako nisu varirani svi utjecajni parametri, rezultati numeričke simulacije omogućavaju bolje razumijevanje tečenja fluida i prenosa energije i mogu poslužiti kao indikatori za dalja istraživanja optimizacije geometrije kanala termoploče.

7. LITERATURA

[1] Burns, J.C, Parkers, T.: Peristatic motion, Journal of Fluid Mechanics, 29, 731-743.

[2] Blancher S., Creff R. and Quere P.L.: Effect of Tollmien Schlichting wave on convective heat transfer in a wavy channel. Part I: Linear analysis, International Journal of Heat and Fluid Flow, 19, 39-48, 1998.

[3] CD adapco Group, 2004, Methodology StarCD version 3.24.

[4] Ferziger, J.H. and Peric M.: Computational methods for fluid dynamics, Springer, Berlin 2002.

INFLUENCE OF SUBSTRATE FINISHING ON THE CHARACTERISTICS OF COLOR HI FI PIEZOELECTRIC DIGITAL PHOTO PRINTS

UTJECAJ DORADE PODLOGE ZA ISPIS NA KARAKTERISTIKE Hi Fi PIEZOELEKTRIČNOG ISPISA DIGITALNOG ZAPISA KOLOR FOTOGRAFIJE

Ivana Pavlović, Miroslav Mikota, Nikola Mrvac

University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia

Abstract: Piezoelectric ink jet printing is one of the dominant techniques for printing digital format photographs. This technique is especially topical as printing technique that replaces the enlarger in classical photo system and it is often used in the art (gallery) photography. Two most common substrate types from the point of finishing surfaces are now glossy and matte photo substrates. The paper visually and colorimetric analyses images of standard color checker and characteristic color photographic motifs printed on two different substrates - glossy and matt with the same receptors layer suitable for the piezoelectric Hi Fi printer. The results indicate that the choice of the optimal substrate for printing color photographs can not be based only on measurable colorimetric values and their changes but that the general experience and acceptability of the substrate depends upon on other more difficult measurable or unmeasurable, parameters. It is also showed that the choice of the substrate strongly depends upon the motive and photographic images format.

Keywords: color photography, Hi Fi piezoelectric ink jet, matte substrate; glossy substrate

Sažetak: Piezoelektrični ink jet ispis je danas jedna od dominantnih tehnika ispisa digitalnog zapisa fotografije. Ova je tehnika ispisa posebno aktualna kao tehnika koja zamjenjuje aparat za povećavanje kod klasičnih fotografskih sustava te se koristi i u području umjetničke (galerijske) fotografije. Dva najčešća tipa podloga za ispis sa stanovišta dorade podloge su danas u fotografiji sjajne i mat podloge. U radu su vizualno i kolorimetrijski ispitivane fotografije standardne tablice boja i karakterističnih fotografskih motiva ispisane u dva različita, za fotografiju karakteristična, formata na sjajnoj i mat podlozi za ispis s istim receptorskim slojem Hi Fi piezoelektričnim printerom. Rezultati ispitivanja ukazuju da pri izboru optimalne podloge za ispis kolor fotografije mjerljive kolorimetrijske vrijednost i njihove, promjene ne mogu biti jedini kriterij izbora i da na opći doživljaj i prihvatljivost fotografske slike utječu i drugi, teže mjerljivi ili nemjerljivi, parametri. Također se pokazalo da na izbor podloge po kriteriju načina dorade motiv i format fotografske slike mogu biti od presudnog značaja.

Ključne riječi: kolor fotografija, piezoelektrični Hi Fi ink jet, mat podloga, sjajna podloga

1. UVOD

Razvoj digitalne fotografije započinje, u stvari, početkom razvoja fotografije. Ipak, početak fotografskog sustava koji ne koristi fotografski film (ili sličan) fotoosjetljivi medij, već fotoosjetljivi senzor je uobičajeno pratiti od pojave Sonyeve Mavice 1981. godine koja je koristila analogni zapis slike zabilježene na CCD senzoru rezolucije 280000 P i omogućavala reprodukciju snimljene fotografke slike na TV ekranu.

Od 1990. godine analogni se zapis zamjenjuje digitalnim, javlja se prva verzija Photoshopa koji će postati standardni softver digitalnog fotografskog laboratorija, a iste je godine u New Yorku predstavljena prva izložba fotografija koje su bile snimane i realizirane klasičnim fotografskim sustavom, zatim digitalizirane i obrađene te ispisane. Razvoj digitalnih fotografskih aparata je nakon 1990. godine izrazito brz, kod profesionalnih aparati početkom ovog tisućljeća CCD senzore sve više zamjenjuju brži i ekonomičniji CMOS senzori, rezolucije fotografskih aparata izrazito brzo rastu i, na korisničkom nivou, rukovanje profesionalnim digitalnim fotografskim aparatom postaje, praktički, gotovo isto kao i odgovarajućim klasičnim uz kvalitetu snimljene slike koja minimalno odgovara onoj snimljenoj klasičnim fotografskim sustavima. Razvoj softvera i hardvera za obradu digitalnog zapisa fotografske slike je podjednako brz i drastičan pa gotovo da nema tehničkog ili kreativnog aspekta fotografske slike na koji se ne može utjecati obradom u digitalnom fotografskom laboratoriju.

Kao kritičan element u sustavu se pokazala realizacija tj. ispis digitalnog zapisa fotografske slike. Među tehnikama ispisa digitalne fotografije se, među prvima, kao zamjena za aparat za povećavanje nametnuo ink jet ispis. Razvoj ink jet printera se prati od 1976. godine kada IBM predstavlja prvi kontinuirani ink jet printer, a nagli se razvoj ove tehnologije kao jedne od dominantnih tehnika ispisa digitalne fotografije od 1994. godine kada Epson predstavlja prvi stolni ink jet printer za ispis fotografija. [1]

2. TEORETSKI DIO

2.1. INK JET TEHNOLOGIJA ISPISA FOTOGRAFIJA

Prvi predstavljeni ink jet printer je koristio tzv. tehnologiju kontinuiranog ink jeta, no ta se tehnologija nije nametnula kao jedno od dominantnih rješenja za ispis fotografija, već je to DOD (drop on demand) tehnologija koju je prvi predstavio Simens 1977. godine. Pri tome su se u području ispisa digitalne fotografije paralelno razvijale dvije tehnologije – bubble jet i piezoelektrični ink jet.

Kod bubble jet printera, nakon što tinta dođe do komore u glavi printera, pod djelovanjem električnog impulsa dolazi do zagrijavanja grijača i vrenja tinte zbog čega se u tinti stvara mjehurić pare – širenjem mjehurića se povećava pritisak u komori te dolazi do izbacivanja kapljice tinte kroz mlaznicu na podlogu za ispis (tj. samog ispisa), slijedi hlađenje grijača te nestaje mjehurić pare čime se stvara podtlak te nova količina tinte može doći u komoru (slika 1). [1]

Kod piezoelektričnog ink jet printera (slika 1), nakon što se tinta iz spremnika dovede u komoru, pod djelovanjem električnog impulsa, piezo element počinje titrati te dolazi do povećanja pritiska u komori uslijed čega dolazi do istiskivanja kapljice tinte na podlogu za ispis (tj. samog ispisa). [2]



Slika 1: Princip DOD bubble jet i piezoelektričnog ink jet ispisa fotografija

U oba slučaja nastaje rasterski ispis fotografije što, za ispis kolor fotografije, uz ispis cijanom, magentom i žutom podrazumijeva i ispis tonskom crnom.

Kako bi ovakva tehnika ispisa mogla simulirati ispis s kontinuiranim prelazom tonova bez obzira na odmak uz koji se ispisana fotografija gleda, za ispis se koriste visoke rezolucije od minimalno 1200 dpi. Međutim, niti time se ne može u potpunosti postići fotografska kvaliteta ispisa, već je potrebno dodatno povećati gamut boja. Osnovno rješenje koje se u tu svrhu koristi je povećanje broja boja ispisa. Takvo je rješenje u području ispisa digitalnog zapisa fotografije predstavljeno 2002. godine (Epson) – uz osnovne boje (tzv. CMYK ispis) se ispisuje i dodatni (svjetliji) cijan i magenta – tzv. CCMMYK (ili CcMmYK) ispis – što je danas jedno od najčešćih rješenja Hi Fi ispisa digitalnih fotografija, tj. pretpostavka ink jet ispisa fotografske kvalitete.

2.2. MATERIJALI ZA Hi Fi INK JET ISPIS FOTOGRAFIJA

Međutim, da bi se omogućilo postizanje čim šireg gamuta boja, ali i svjetlostalnost ispisa kao i opći dojam ispisane fotografije koji odgovara onom fotografije realizirane u klasičnim fotografskim sustavima, za Hi Fi ink jet ispis fotografija je potrebno koristiti odgovarajuće kombinacije tinta i podloga za ispis.

Ink jet ispis kao tinte koristi i prave otopine (koloranata) i disperzije (pigmenata) u vezivu te se formulira kao tekuće bojilo (male viskoznosti). Ink jet tinta kao tvar koja daje obojenje sadrži ili jedan tip koloranta ili pigmenta ili više njih, a oni čine 5-20% njenog sastava. Njihova veličina bitno utječe na zasićenje boja ispisa, transparentnost i svjetlostalnost, ali i na očuvanje glave printera te je tipično oko 1/20 promjera sapnice ink jet printera. Prave otopine, omogućuju korištenje sapnica manjeg promjera i ispis manjom kapljicom te, potencijalno, daju ispise većeg gamuta dok tinta temeljena na disperziji pigmenata u vezivu daje ispise veće svjetlostalnosti. Kod tinti za Hi Fi ispis fotografija se kao veziva najviše koriste vodena i ona na bazi glikola. Uz tvari koje daju obojenje i veziva, ink jet tinte sadrže i aditive za poboljšavanje vezanja koloranta (pigmenta) za podlogu, reguliranje viskoznost tinte, povećavanje svjetlostalnosti ispisa, definiranje pH tinte i sl. [3]

Kako bi se ink jet printerom postigla fotografija koja zadovoljava i reprodukcijom boja i svjetlostalnošću, u kombinaciji se s određenim tintama (i printerima) koriste isključivo posebno prilagođene i oslojene podloge za ispis. Danas su to prvenstveno RC (resin coated) podloge (iako se koriste i jednoslojne plastične i papirne podloge) na koje je nanesen receptorski sloj koji osigurava povećani kontrast ispisa, veće gustoće obojenja, sprečava razlijevanje ispisa, povećava otpornost ispisa na vodu, povećava svjetlostalnost te dozvoljava kvalitetan ink jet ispis na različitim podlogama. Receptorski se sloj sastoji od aktivnog dijela, veziva, bjelila i aditiva. Aktivni je sloj apsorbent, tj. sredstvo za vezanje koloranta (pigmenta) - prihvaća kolorant (pigment) i ovisi o karakteru koloranta (pigmenta) te je najčešće baziran na hidrofobnom lateksu ili hidrofilnom silicijevom dioksidu u ovisno o formulaciji tinte. Vezivo receptorskog sloja je kombinacija kopolimera koji drže aktivni sloj u disperziji (npr. želatina, PVA, PVC, polistiren i sl.) dok bjelila (bijeli pigmenti - npr. titanov dioksid) povećavaju kontrast ispisa povećavanjem bjeline baze podloge za ispis. Aditivi kao antioksidansi i apsorbenti energije koji molekule koloranta pobuđene djelovanjem svjetla vraćaju u prvotno stanje bez uzrokovanja kemijskih promjena dodatno poboljšavaju neka svojstva ispisa - primarno povećavaju njegovu svjetlostalnost.



Slika 2: Interakcija receptorskog sloja i tinte

Međutim, na opći doživljaj fotografske slike utječu i neki parametri koji se ne mogu vezati uz direktno mjerljive elemente fotografske slike (prvenstveno boju) i mogu čak i smanjenjem kvalitete informacije o boji i tonu povećati kvalitetu općeg dojma fotografske slike. Ove se pojave vežu uz tzv. cesiu [4], a u samoj tehnici ispisa fotografije se prvenstveno reguliraju odabirom karaktera dorade podloge za ispis. Ovisno o karakteru dorade, podloga za Hi Fi ink jet ispis digitalnog zapisa fotografije može biti sjajnog ili mat karaktera, a da, pod pretpostavkom korištenja istog receptorskog sloja u kombinaciji s istim tintama i softverskim profilom ispisa, bitno ne utječe na boje postignute ispisom.



ispis na mat podlozi ispis na sjajnoj podlozi Slika 3 Odbijanje svjetla od ispisa na mat i sjajno obrađenoj podlozi za ispis

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom su dijelu rada piezoelektričnim Hi Fi CCMMYK printerom ispisane serije fotografija na dvije različite podloge za ispis. Podloge su bile iste RC baze i receptorskog sloja, ali različitog načina dorade – sjajne (GPP) i mat (SGP).

Svaka je serija fotografija na obe podloge ispisana u dva, za fotografiju karakteristična formata $-13 \times 18 \text{ cm} i 24 \times 30 \text{ cm}$. Serije fotografija su sadržavale standardnu Gretag Machbet tablicu boja, 2/3 portret standardnih boja kože, pejzažnu fotografiju izrazitih boja standardne boje neba i pejzažnu fotografiju prigušenih boja.

Kolorimetrijske su vrijednosti ispisane tablice boja izmjerene spektrofotometrom X-Rite Color Digital Swatchbook te su određene ukupne razlike boja (ΔE_{00}) i izrađeni CIE Lab dijagrami kromatičnosti. Ispisane su fotografije tipičnih fotografskih motiva i sintaktičkog korištenja boja vizualno ocijenjene.

U vizualnoj je ocjeni sudjelovalo 20 promatrača koji su ocjenjivali opći dojam fotografija – ocjenom 1 su ocijenjene fotografije koje ne zadovoljavaju zadani kriterij, ocjenom 2 fotografije koje granično zadovoljavaju zadani kriterij, ocjenom 3 fotografije koje zadovoljavaju zadani kriterij, ocjenom 4 fotografije koje dobro zadovoljavaju zadani kriterij i ocjenom 5 fotografije koje u potpunosti zadovoljavaju zadani kriterij. Promatrači su fotografije pomatrali u standardnim uvjetima propisanim standardom ISO3664 uz D₆₅ izvor svjetla, luminacija kabine Y = 380 cd/m² kut promatranja 45° na neutralnoj sivoj podlozi refleksije 15%.

4. REZULTATI

U tablici 1 su prikazane ukupne razlike boja (ΔE_{00}) za boje Gretag Machbethove tablice boja (razlike ispisa u odnosu na standardnu tablicu).

J	\mathbf{v}_{j}
Ispis, boje	ΔE_{00}
GPP 13 x 18 - srednja vrijednost, sve boje	5,47
GPP 13 x 18 – boja kože	5,85
GPP 13 x 18 – boja neba	3,51
GPP 24 x 30 – srednja vrijednost, sve boje	5,49
GPP 24 x 30 – boja kože	5,83
GPP 24 x 30 – boja neba	3,50
SGPP 13 x18 - srednja vrijednost, sve boje	5,70
SGPP 13 x18 – boja kože	5,54
SGPP 13 x18 – boja neba	3,40
SGPP 24 x 30 - srednja vrijednost, sve boje	5,68
SGPP 24 x 30 – boja kože	5,60
SGPP 24 x 30 – boja neba	3,41

Tablica 1: Razlike boja ispisa u odnosu na standardom zadane boje

Dijagrami na slici 3 prikazuju CIE diagrame kromatičnosti ispisa.



Slika 3: CIE dijagrami kromatičnosti za ispis na sjajnoj (GPP) i mat (SGPP) podlozi

Tablica 2 prikazuje rezultate vizualnih ocjena ispisa.

	- June rapial
Ispis, boje	ocjena
GPP 13 x 18 – 2/3 portret	4
GPP 13 x 18 – pejzaž, zasićene boje	4,5
GPP 13 x 18 – pejzaž, prigušene boje	4
GPP 24 x 30 – 2/3 portret	3,75
GPP 24 x 30 – pejzaž, zasićene boje	4
GPP 24 x 30 – pejzaž, prigušene boje	4
SGPP 13 x18 - 2/3 portret	3,5
SGPP 13 x18 – pejzaž, zasićene boje	3,75
SGPP 13 x18 – pejzaž, prigušene boje	4,5
SGPP 24 x 30 - 2/3 portret	4
SGPP 24 x 30 – pejzaž, zasićene boje	4
SGPP 24 x 30 – pejzaž, prigušene boje	4,5

Tablica 2: Vizualne ocjene ispisa

5. DISKUSIJA I ZAKLJUČCI

Ako se promatraju ukupne promjene boja (tablica 1), može se zaključiti da su one, općenito, unutar granica prihvatljivosti ($\Delta E_{00} = 6$) za otvoreni (fotografski) sustav. Ipak, do promjena boja dolazi, i one su primjetne, a to se može pripisati rasterskoj izgradnji boja, materijalima za ispis, ali i softverskim rješenjima koja pretpostavljaju mapiranje uz percepcijska načela čime se primarno zadržava ukupni dojam reprodukcije boja fotografske slike, a tek sekundarno kolorimetrijske vrijednosti pojedinih reproduciranih boja. Ispisom na obe pologe dolazi do određenog sužavanja gamuta boja u odnosu na zadane (slika 3), no dorada podloge i format ispisa bitno ne utječu na postignute kolorimetrijske vrijednosti ispisom (tablica 1, slika 3) što se može objasniti korištenjem iste tehnike i softvera (profila) ispisa te iste tinte i istog receptorskog sloja i baze podloge za ispis.

Samo sužavanje gamuta boja i kolorimetrijske promjene boja bitno ne utječu na opću percepciju kolor fotografija i sve su ispisane fotografije ocijenjene kao fotografije koje dobro ili u potpunosti zadovoljavaju zadani kriterij (tablica 2). Tablica 2 također ukazuje da je ukupna percepcija fotografije ovisna o kombinaciji načina dorade podloge za ispis i motiva, ali i kombinaciji formata ispisa i načinu dorade podloge za ispis. Općenito, kod sintaktičkih

rješenja kod kojih u kompoziciji fotografije prevladavaju prigušene boje, mat podloga za ispis, očekivano, i kod većeg i kod manjeg formata ispisa, daje fotografije koje su po općem dojmu nešto bolje ocijenjene od fotografija realiziranih na sjajnoj podlozi bez obzira što ne postoje realne kolorimetrijske razlike između tih ispisa. Za ostale promatrane motive i sintaktička rješenja kolor fotografija je očito da kombinacija načina dorade podloge i formata ispisa utječu na percepciju i opći dojam fotografije te da su manji formati realizirani na sjajnim podlogama bolje ocijenjeni, dok se kod većih formata preferira mat podloga za ispis. Može se zaključiti da pri izboru optimalne podloge za ispis kolor fotografije mjerljive kolorimetrijske vrijednost te njihove, eventualne, promjene ne mogu biti jedini kriterij, već da na opći doživljaj, a time i prihvatljivost fotografske slike, utječu i drugi, teže mjerljivi ili nemjerljivi, parametri. Motiv fotografije, ali i format fotografske slike, pri tome mogu biti od presudnog značaja pri izboru načina dorade podloge za ispis.

6 LITERATURA

[1] J. Moore, Non-Impact Printing Technologies: Introduction and Historical Perspective, Boston Academic Press, Boston 1998.

[2] Kipphan, H: Handbook of Print Media, Springer, ISBN 3-540-67326-1 , Heidelberg, (2001)

[3] Mikota, M.; Mitrović Kukoč, B. & Pavlović, I. (2006). Comparison of Ink Jet Gallery Art Photography Prints, In: Graphic Arts: Tecnology, Design, Communications Scientific Book 2006, Bolanča, Z. & Mikota, M., (Ed.), pp. 51-62, Faculty of Graphic Arts Zagreb, Ogranak Matice hrvatske Senj, Pulp and Paper Institute Ljubljana, ISBN 953-96020-5-X, Zagreb

[4] Lozano R.D.: A new approach to appearance characterization. Color Res. & Appl. 31, 2006, 164-167

POSSIBILITY OF USING AUTO WHITE BALANCE WITH DIFFERENT LIGHTING TEMPERATURE

MOGUĆNOST PRIMJENE AUTOMATSKOG BIJELOG BALANSA KOD RAZLIČITIH TEMPERATURA SVJETLA

Mario Periša*, Miroslav Mikota, Ivana Pavlović**, Tomislav Kranjčić***** *University of Applied Sciences, Varaždin, Zagreb, Croatia, **University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia, ***T7 VIS d.o.o., Adolfa Wisserta 3/a Zagreb, Croatia

Abstract: The paper deals with the analysis of using auto white balance for photographic shooting with lighting with different temperature. GretagMachbeth Judge II was used to simulate three different temperatures of lighting typical for photographic shooting – 6500 K, 2900 K and 4200 K and Kodak Q-60R2 Color input target part for visual estimation was shot with using auto and manual white balance. Visual analysis points out that for shooting with lighting temperature narrow to the, for the digital camera, referent values good results can be achieved by using auto white balance, and for tungsten lighting much better results are achieved by using manual white balance.

Key words: auto white balance, manual white balance, lighting temperature

Sažetak: U radu je analizirana mogućnost primjene automatskog bijelog balansa pri snimanju uz izvore svjetla različite temperature boja. Pomoću GretagMachbeth Judge II kabine su simulirane tri različite, za fotografiju karakteristične, temperature rasvjete 6500 K, 2900 K 4200 K te je sniman dio za vizualnu ocjenu Kodak Q-60R2 Color Input Target predloška automatskim i manualnim podešavanjem bijelog balansa. Vizualna je ocjena snimljenih fotografija pokaza da za snimanje uz rasvjetu temperature bliske referentnim vrijednostima fotografskog aparata automatski bijeli balans daje dobre rezultate dok su kod volframove rasvjete bitno bolji rezultati postignuti manualnim podešavanjem bijelog balansa.

Ključne riječi: automatski bijeli balans, manualni bijeli balans, temperatura boje svjetla

1. UVOD

Digitalni fotografski sustav je danas dominantni sustav u gotovo svim područjima fotografije. Većina amaterskih i profesionalnih fotografija danas nastaje u ovom sustavu, a digitalna je fotografija pogotovo, kao sustav, dominantna ako se promatra područja fotografije kod kojih se konačna fotografija, tj. njezin elektronski zapis, realizira gledanjem na monitoru računala.

U području profesionalne fotografije, fotografije koje se u konačnici realiziraju gledanjem na monitoru su prvenstveno vezane uz različite tipove elektronskih izdanja kod kojih je brzinu realizacije, tj. vrijeme od snimanja do konzumacije, npr. putem interneta, bitno svesti na minimum. Međutim, sintaktički i semantički zahtjevi koji se postavljaju pred ovako realizirane fotografije nisu promijenjeni u odnosu na fotografije koje se realiziraju kroz druge fotografske i druge sustave reprodukcije. Fotografija i dalje mora privući pažnju, zadržati pogled i prenijeti poruku koristeći sredstva fotografskog izražavanja [1].

U tehničkom smislu, pogotovo kod dokumentarističkog ili kataloškog pristupa fotografiji, tj. kada se od fotografske slike očekuje maksimalna ikoničnost, pravilna reprodukcija boja predstavlja bitan element. U digitalnom fotografskom sustavu se očekuje da će reprodukcija boja biti korektna ako je bijeli balans prilikom snimanja usklađen s temperaturom svjetla. Definiranje bijelog balansa je jedna od specifičnosti pripreme digitalnog fotografskog aparata za snimanje (u odnosu na pripremu klasičnog fotografskog aparata) te se definira za svaku pojedinu fotografiju. Ako je fotografija namijenjena brzoj realizaciji, mogućnost naknadnog redefiniranja bijelog balansa i ostalih parametara, tj. snimanja u RAW formatu, nije optimalno rješenje te se takve fotografije u pravilu snimaju u JPEG formatu uz oslanjanje na automatske opcije fotografskog aparata, uz nadzor fotografa, u što većoj mjeri.

2. TEORETSKI DIO

2. 1. DEFINIRANJE BIJELOG BALANSA

Automatika pri snimanju u profesionalnu fotografiju "ulazi" sedamdesetih godina 20. stoljeća. Pretpostavka su bili TTL sustavi fotografskih aparata (mjerenje svjetla, tj. određivanja elemenata ekspozicije kroz objektiv fotografskog aparata) koji su omogućili rad s prioritetom vremena eksponiranja ili otvora objektiva, ostavljajući fotografima mogućnost nadzora nad elementima ekspozicije, ali i tehnički jednostavno izvodivih korekcija. [1]

Pojavom profesionalne digitalne fotografije devedesetih godina 20. stoljeća nameće se pitanje ispravne reprodukcije boja digitalnog zapisa fotografske slike. Klasični kolor fotografski sustavi su ove probleme rješavali izborom tipa filma (predviđenog za dnevno svjetlo ili jedan od dva tipa volframove rasvjete) i tzv. korektivnih filtera. U to su vrijeme tipovi rasvjete bili manje raznoliki, a i zastupljenost kolor fotografije u odnosu na crno-bijelu je bila manja te je ovaj problem bio potenciran u manjoj mjeri.

Današnja raznolikost rasvjete, pogotovo u zatvorenim prostorima, vrlo često miješanje tipova rasvjete, ali i osjetljivost CMOS (CCD) senzora uz korištenje Bayerovog uzorka ili Foveon 3 tehnologije na promjene temperature svjetla rezultirale su time da TTL sustavi profesionalnih digitalnih fotografskih aparata dobivaju i ulogu definiranja bijelog balansa, tj. usklađivanja spektralne reakcije pri snimanju na temperaturu izvora svjetla.

Fotograf pri tome očekuje da pri snimanju, ako je odabran ispravni biljeli balans, izvor svjetla neće bitno utjecati na kvalitetu reprodukcije boja. Pri tome se, pogotovo ako se radi o promjeni karakteristika svjetla za svaku pojedinu fotografiju, svjetlu miješenih izvora ili, općenito, tipu svjetla za koji je teško ili nemoguće odrediti točnu temperaturu svjetla, najčešće oslanja na automatsko određivanje bijelog balansa. [2, 3]

Alternative su snimanje u RAW formatu koji u fazi predobrade digitalnog zapisa fotografije omogućuje redefiniranje bijelog balansa, procjenu temperature rasvjete i postavljanje bijelog balansa na neku uobičajenu, samim fotografskim aparatom definiranu, postavku (što kod manje standardnih izvora svjetla ili miješane rasvjete ne dolazi u obzir), korištenje TTL sustava za definiranje bijele točke ili, najpreciznije, korištenje kolormetra te precizno manualno definiranje bijelog balansa, no ovi načini, u pravilu, kod potrebe za brzom reakcijom pri snimanju i brzom realizacijom fotografske slike ne dolaze u obzir. [4]

2.2. TEMPERATURA BOJE SVJETLA

Temperatura boje svjetla (ili temperatura svjetla) je ona temperatura (zagrijavanja) crnog izvora, izražena u Kelvinima (K), pri kojoj je zračenje crnog izvora prema obojenosti (tj. položaju u dijagramu kromatičnosti) identično obojenosti zračenja ispitivanog izvora svjetla. Ovakvo definiranje izvora svjetla se koristi i za kontinuirane izvore svjetla (npr. volframovu žarulju) i za izvore svjetla na temelju pražnjenja (npr. fluorescentne cijevi) iako se kod izvora svjetla na temelju pražnjenja u stvari radi o "sličnoj temperaturi boje" – temperatura boje ovih izvora svjetla se ne nalazi na tzv. Planckovoj liniji, tj. liniji koja u CIE xy dijagramu kromatičnosti povezuje položaje crnog izvora svjetla pri određenoj temperaturi, već u njenoj blizini. Međutim, u fotografskoj praksi razlika između stvarne i slične temperature boje svjetla je zanemariva.

U fotografiji se temperatura svjetla od približno 6500 K (D65) definira kao Sunčevo bijelo svjetlo - niže vrijednosti (izražene u Kelvinima) daju toplije izvore svjetla (uz bijeli balans podešen na 6500 K repreodukcija boja bi bila toplija – pomaknuta prema toplijim bojama – prema crvenom dijelu spektra), a više hladnije izvore svjetla (uz bijeli balans podešen na 6500 K reprodukcija boja bi bila hladnija). [5]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom je dijelu rada pomoću GretagMachbeth Judge II kabine simulirano tri različite, za fotografiju karakteristične, temperature rasvjete – D65 (6500 K), A (2900 K) što odgovara rasvjeti volframovim kućnim žaruljama i F9 (4200 K) što odgovara WD fluorescentnoj rasvjeti. Temperature izvora svjetla su definirane uz preciznost 100 K što odgovara mogućnosti podešavanja bijelog balansa na fotografskom aparatu te su potvrđene Seconic kolormetrom.Kao motiv je sniman dio za vizualnu ocjenu Kodak Q-60R2 Color Input Target predloška koji je dizajniran tako da zadovoljava ANSI i ISO standarde.

Motiv je sniman digitalnim fotografskim aparatom EOS 5D i objektivom Canon EF135 F2 USM u najfinijem JPEG zapisu uz korištenje sRGB prostora boja kako bi se omogućilo pregledavanje snimljenih fotografija u www pregledniku bez mapiranja boja, tj. redefiniranja prostora boja. Za snimanje TTL sustavom određeni elementi ekspozicije – vrijeme eksponiranja 1/60 s i otor objektiva 5,6 uz osjetljivost 100/21 ISO. Snimljene su dvije serije fotografija – prva uz automatski određen bijeli balans, a druga uz manualno postavljen bijeli balans (izražen u Kelvinima).Vizualna procjena snimljenih fotografija je provedena na uzorku od 28 ispitanika koji su ponuđene fotografije rangirali po kriteriju reprodukcije boja. Fotografije su bile prikazane na kalibriranom monitoru uz standardne uvjete osvjetljenja [6]. U prvoj seriji ocjenjivanja, ocijenili su fotografije snimljene uz automatski određen bijeli balans, u drugoj uz manualno podešen bijeli balans, a u trećoj sve snimljene fotografije.

4. REZULTATI

Slika 1 prikazuje postotak ispitanika koji su kod fotografija snimanih uz automatski bijeli balans odabrali fotografiju snimljenu uz pojedini izvor svjetla kao najrealističniju po kriteriju reprodukcije boja.



Slika 1: Rang fotografija snimljenih uz automatski bijeli balans

Slika 2 prikazuje postotak ispitanika koji su kod fotografija snimanih uz manualno postavljeni bijeli balans odabrali fotografiju snimljenu uz pojedini izvor svjetla kao najrealističniju po kriteriju reprodukcije boja.



Slika 2: Rang fotografija snimljenih uz manualno postavljeni bijeli balans

Na slici 3 su prikazani rezultati rangiranja svih snimljenih fotografija pri međusobnoj usporedbi.



AWB 6500 KAWB 4200 KAWB 2900 KAWB 6500 KAWB 4200 KAWB 2900 K

Slika 3: Rang svih snimljenih fotografija

5. DISKUSIJA I ZAKLJUČCI

Iz slike 1 je očito da automatsko određivanje bijelog balansa TTL sustavom digitalnog fotografskog aparata daje najbolje rezultate pri snimanju, za fotografiju standardnim, izvorom svjetla D65 koji temperaturom boje svjetla odgovara dnevnoj rasvjeti (6500 K). Ovo se može objasniti samim spektralnim sastavom ovakvog osvjetljenja (tzv. bijelo svjetlo) i činjenicom

da digitalni fotografski aparati kao referentno osvjetljenje pri definiranju bijelog balansa upravo uzimaju ono između 5000 K što odgovara standardnom svjetlu horizonta i 6500 K što odgovara standardnom podnevnom svjetlu. Automatsko definiranje bijelog balansa je, sukladno tome, rezultiralo boljom korekcijom boja kod osvjetljenja fluorescentnom rasvjetom temperature 4200 K, nego izrazito toplom volframovom rasvjetom (2900 K).

Slika 2 pokazuje bitno različite rezultate kod korištenja manualnog podešavanja bijelog balansa. Više od 50% ispitanika smatra po kriteriju reprodukcije boja za najbolju fotografiju snimljenu uz volframovu rasvjetu dok je svega 7% ispitanika odabralo kao najbolju fotografiju snimljenu uz fluorescentnu rasvjetu. Ovo se može rastumačiti činjenicom da je motiv standardnog testnog uzorka za vizualnu ocjenu bio portret za koji se, prethodnim ispitivanjima, pokazalo da preferira topliju rasvjetu. Ovakav rezultat može doprinijeti revitalizaciji volframove (posebno nitraphot) rasvjete u području studijske portretne fotografije.

Ovakav zaključak je dodatno podržan rezultatima prikazanim na slici 3 – pri usporedbi svih snimljenih fotografija, najveći postotak ispitanika (38%) također smatra da su najbolji rezultati postignuti volframovom rasvjetom uz manualno podešavanje bijelog balansa. Također se potvrdilo da kod temperatura svjetla bliskim referentnom području bolje rezultate daje automatsko podešavanje bijelog balansa. Može se zaključiti da, među promatranim temperaturama svjetla, u području portretne fotografije, uz odgovarajuće određivanje bijelog balansa vizualno najprihvatljivije rezultate daje volframova rasvjeta dok analizirana fluorescentna rasvjeta, bez obzira na način određivanja bijelog balansa, ne daje zadovoljavajuće rezultate. Također je očito da se pri osvjetljenjima temperature bliske referentnim za određivanje bijelog balansa fotograf može osloniti na automatski bijeli balans što može bitno ubrzati rad pri snimanju i obradi digitalnog zapisa fotografske slike.

Kroz daljnja će se ispitivanja mjernim i vizualnim metodama analizirati kombinacije temperature svjetla, motiva, načina definiranja bijelog balansa te senzora fotografskih aparata i algoritama određivanja bijelog balansa.

6. LITERATURA

[1] Mikota, M.; (2000), *Kreacija fotografijom (Creation by Photography)*, VDT Publishing, ISBN 953-6838-01-X, Zagreb

[2] M. Mikota, I. Pavlović, R. Kulčar, Influence of redefining the color space on the complete impression of digital portrait photograph shot with apropriate white balance, 12th international cnference on printing, design and graphic communications Blaž Baromić 2008 - proceedings, Bolanča, Zdenka (ur.)., Faculty of Graphic Arts, Zagreb, Faculty of natural science and engineering, Ljubljana, Matica hrvatska ogranak Senj, Pulp and paper institute, Ljubljana, Zagreb 2008., 149-153, ISBN: 987-953-96020-9-1

[3] 5. Periša, Mario; Valdec, Dean; Hrženjak, Nikola.<u>Utjecaj AWB-a na kvalitetu</u> reprodukcije pri različitim izvorima svjetla u digitalnoj fotografiji // International conference of printing, design and graphic communication Blaž Baromić 2009 Zdenka Bolanča (ur.). Zagreb : Grafički fakultet Zagreb, 2009. 135-138

[4] ANG, T.; (2003). *ADVANCED DIGITAL PHOTOGRAPHY*, MITCHELL BEAZLEY, ISBN 10 1840006838, LONDON

[5] Nelson, P. (2007). *Photographer's Guide to Color Management: Professional Techniques for Consistent Results*, Amherst Media, ISBN-10: 1584282045, New York

[6] 9. Friganović, Ivan; Mrvac Nikola; Periša, Mario. <u>Utjecaj profila zaslona računala na</u> <u>kvalitetu otiska</u> // *ZBORNIK RADOVA - PROCEEDINGS MATRIB 2007 /* Krešimir Grilec (ur.). Zagreb : Vizual media d.o.o., 2007. 63-70

FLASH PLATFORM IN WEB DESIGN

FLASH PLATFORMA U WEB DIZAJNU

Matija Premec¹, Mario Tomiša¹, Mile Matijević²

¹ Veleučilište u Varaždinu, J. Križanića 33, Varaždin, Croatia
 ² Sveučilište u Zagrebu - Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia

Sažetak: Internet kao globalna mreža danas je jednostavno neizostavni sustav za komunikaciju. Kao jedan od medija, Internet je postao važno sredstvo komunikacije. Posebno se naglašava njegova interaktivnost, kao i prednosti koje će u budućnosti imati nad tradicionalnim medijima. Samim tim razvili su se multimedijske platforme za komunikaciju kao što je i Flash. Flash je jedna od najrazvijenijih multimedijskih platformi za komunikaciju s ciljnim grupama na području interneta te omogućuje korištenje vrlo sofisticiranih metoda za dizajniranje i razvoj. Korištenje Flasha bez poznavanja njegovih prednosti, nedostataka, poznavanja ciljne skupine i mnogo drugih aspekata najčešće rezultira vrlo lošim rezultatima koji negiraju samu komunikaciju.

Ključne riječi: Flash, multimedija, web, Ajax, Java

Abstrct: Internet as a global network today is simply indispensable communication system. As one of the media, the Internet has become an important means of communication. A particular point is its interactivity and the benefits that will in future have over traditional media. Therefore, a multimedia platforms for communication have been developed and one of it is Flash. Flash is one of the most advanced media platforms to communicate with target groups on the internet and allows you to use a very sophisticated method for the design and development. Using Flash without knowing his strengths, weaknesses, knowing the target audience and many other aspects usually results in a very bad results that negate the very communication.

Key words: Flash, multimedia, web, Ajax, Java

1. UVOD

Problematika koja se analizira unutar ovog rada jest razvoj web mjesta korištenjem Flash platforme. Svoj razvoj započinje kao alat za stvaranje jednostavnih, veličinom prikladnih animacija koje su svoje mjesto pronašle na internet stranicama. Od svojih skromnih početaka, Flash je zasigurno prerastao u platformu koja dizajnerima i programerima omogućuje stvaranje vrlo intuitivnih i originalnih rješenja na području komunikacije.

Kako bi se ova o platforma definirala kao sredstvo za izradu visoko interaktivnog i multimedijski bogatog sadržaja čiji je cilj prvenstveno realizirati komunikacijske ciljeve, potrebno je analizirati smisao, svrhu i način pravilnog korištenja same tehnologije, ali i svakog multimedijskog elementa.

2. ŠTO JE FLASH?

Kao i mnoge kreativne tehnologije tako je i Flash "eksplodirao" tijekom posljednjih nekoliko godina pod utjecajem bržih i jeftinijih računala, te dolaskom širokopojasnog internet (1). Adobe Flash. kupljena je od strane tvrtke Adobe Systems multimedijska je platforma koja se predstavila tržištu 1996. godine, postala je popularna za izradu animiranih i interaktivnih web stranica. Njezin predhodnik je aplikacija SmartSketch, aplikacija za crtanje s olovkom na računalima s PenPoint Os-om (2, 3). Kad Pen Point nije uspio na tržištu, SmartSketch se počeo koristiti na Microsoft Windows I Mac Os. Kako je internet postajao sve popularniji SmartSketch ponovno je objavljen kao FutureSketch vector bazirana web animacija. 1995. SmartSketch daje posljednje promjene s okvirom mogućnosti frame by frame animacije (4). Adobe Flash danas se najčešće koristi za kreaciju animacija, interaktivnih oglasa, komponenti, integraciju video i audio sadržaja te izvedbu bogatih internet aplikacija (eng. Rich Internet Application – RIA) (5). Bogate internet aplikacije su web aplikacije s karakteristikama desktop aplikacija koje nude bogato korisničko iskustvo u smislu zadovoljstva i povećanja produktivnosti korisnika. Temeljna razlika između bogatih internetski aplikacija i ostalih internetski aplikacija očituje se u mogućnostima rada, odnosno interakciji korisnika sa sučeljem. Arhitektura RIA aplikacija se ne oslanja na clientserver komunikaciju u sklopu koje korisnik šalje zahtjev serveru, gdje se odvija kompletna obrada podataka, a server vraća zahtijevanu web stranicu u obliku HTML ili slično. RIA aplikacije se oslanjaju na sistem gdje se dio obrade izvršava na klijentskom računalu (unutar preglednika), čime se rasterećuje server, a proces obrade čini efikasnijim. Još jedna karakteristika ove arhitekture je asinkrona komunikacija između RIA aplikacije i servera što omogućava brže izvršavanje aplikacije (odziv). Male količine podataka koje se razmjenjuju između klijenta i servera ne zahtijevaju stalno osvježavanje stranica. Sposobnost Flasha da manipulira vektorskom, bitmap grafikom kao i protok video i audio sadržaja, sa gore navedenim, stvara ogromne mogućnosti dizajnerima i programerima za stvaranje kreativnih i originalnih rješenja. Programski jezik koji omogućuje komunikaciju unutar Flasha poznat je kao ActionScript (AS). Za prikazivanje samog sadržaja generiranog od strane Flasha potrebno je imati Adobe Flash Player koji se najčešće kod korisnika prepoznaje kao Plug-In (računalni program koji je u međudjelovanju sa aplikacijom, ovdje sa preglednikom, kako bi izvršio neku funkciju na zahtjev) unutar preglednika. Adobe Flash Player besplatan je te se jednostavno integrira sa većinom preglednika i mobilnim telefonima nove generacije (Adobe Flash Lite inačica). Najčešći oblik "izlaznih" datoteka prepoznajemo po .swf (Shockwave Flash) ekstenziji. Nije na odmet

spomenuti i već naveliko poznati FLV (FlashVideo) format. Riječ je o formatu koji najčešće nosi AV sadržaj te je u potpunosti prilagođen za što bolju integraciju sa Flashom. Kako bi se omogućila neovisnost Flash sadržaja i njegovog prikazivanja od FlashPlayer-a (kao Plug-Ina), moguće ga je 'izvesti' kao Projector datoteku koja se pojavljuje sa .exe ili .hqx ekstenzijom ovisno o operacijskom sustavu (OS-u). Značajka takvih datoteka je njihova veličina u smislu korištenog prostora na računalu ili uređaju, što je predvidljivo jer se FlashPlayer integrira sa sadržajem.

Današnje aplikacije za reprodukciju AV sadržaja manje više podržavaju kako .swf tako I .flv formate, što je omogućeno razvojem kodeka

3. PREDNOSTI I NEDOSTACI (USPOREDBA SA OSTALIM RAZVOJNIM OKRUŽENJIMA)

Web stranice izrađene u Flashu potencijalno omogućuju razinu interaktivnosti koja je korištenjem DHTML-a tehnologije nedostižna. Pojavom te platforme dizajneri su pronašli novu bazu koja ima mogućnosti proizvesti vizualno bogatije i interaktivnije iskustvo "surfanja" nego kombinacija HTML-a i CSS-a Korištenje Flasha za izradu web stranica i kompletnih web mjesta, u svojim ranim danima razvoja, neupitno je imalo svojih nedostataka. Konvencionalno stajalište konstantno je nametalo nedostatak mogućnosti da takve web stranice budu indeksirane od strane pretraživača. Taj nedostatak najčešće je argumentiran izjavama o vizualno atraktivnim radovima koji se ne mogu pronaći. Notorno se isticalo kako je Flash projekte vrlo zahtjevno i vremenski dugotrajno održavati i nadograđivati (posebice osobi koja nije osposobljena)

Prednost korištenja Flash-a je u nezavisnosti o rezoluciji monitora korisnika što je omogućeno korištenjem vektorske grafike, čija kvaliteta ostaje nepromijenjena unatoč promjenama veličine, te u nezavisnosti o tipu ili verziji preglednika kojeg koristi korisnik. Kako je poznato Flash omogućuje prikazivanje bilo kojeg fonta neovisno o instalaciji istog na korisničkom računalu. Od nedavno se takva ista mogućnost pojavljuje i za HTML pri čemu je potrebno koristiti JavaScript. Najčešći oblik neoperativnog fonta na današnjim web stranicama pojavljuje se kao grafički element. Nakon deklariranja prednosti vezanih za ključne točke svake web stranice sljedi definiranje prednosti u dizajnerskom smislu odnosno funkcionalnom, sa pretpostavkom da se rješenja implementiraju pravilno i racionalno, a podržanih od strane svih vodećih preglednika i operacijskih sustava. Problem koji zaobilazi Flash, a naveliko zadaje muke dizajnerima HTML-a i CSS-a nepobitno je interpretacija istih u cross browser shemi Primjer tome je neslaganje preglednika tipa Firefox i Internet Explorer oko veličine piksela.

Upotreba fontova unutar Flash okruženja jednostavna jer omogućuje pripajanje bilo kojeg fonta što omogućuje luksuz i slobodu dizajneru koji može fontove koristiti bez straha o neprikazivanju kod korisnika.

• Flash može web stranice učiniti atraktivnijim, interaktivnijim i dinamičnijim nad postojećim HTML, CSS i JavaScript web rješenjima.

• Unutar vremenske granice od tridesetak sekundi može se prezentirati pojedinac, tvrtka ili organizacija.

• Kako se Flash sadržaj najčešće prikazuje korištenjem FlashPlayer-a kao Plug-In-a unutar preglednika, on se renderira jednako na svim poznatim preglednicima, operacijskim sustavima, što omogućuje razvijanje inventivnih korisničkih sučelja.

• Flash je prepoznat kao standardni format na internetu, ponajviše zbog masovne posjećenosti društvenog servisa 'YouTube'.

• Uz mogućnost korištenja na Internetu, Flash sadržaj može se koristiti kao samostojeća aplikacija za radnu površinu (desktop) ili optički medij (CD).

• Sadržaj se može pohranjivati u vrlo malim datotekama što rezultira zauzimanjem manje prostora na disku ali i brzo preuzimanje sa Interneta.

• Ubacivanje vanjskih informacija iz primjerice baze podataka ili XML datoteke omogućuje bezbolno nadopunjavanje informacija bez ikakvih intervencija u Flashu

• Korištenje u svrhu stvaranja inovativnog oglašavanja, igara ili animacija.

• Fleksibilnost za programiranje aplikacija koje barataju bilo podacima bilo grafikom.

• Trenutno najefikasnije sredstvo za izradu vektorske animacije.

Nedostaci koji se najčešće navode kao glavne zamjerke su:

• "Neprijateljski" prema pretraživačima koji indeksiraju sadržaj, poznato kao optimizacija za web pretraživače (eng. Search Engine Optimization – SEO - je process poboljšanja obujma ili kvalitete prometa na nekoj web stranici kojoj se pristupa putem pretraživača, a ne direktnim upisom URL-a. Iz toga proizlazi logika da će bolji rang na tražilicama rezultirati boljim dotokom posjetitelja upravo s te strane).

• Nadopunjavanje i osvježavanje sadržaja

• Cijena

• Sigurnost, što je uvjetovalo da nekoliko stručnjaka za sigurnost preporučuje da se ne instalira Flash ili da se blokira (6, 7)

4. USPOREDBA SA AJAX I JAVA TEHNOLOGIJOM

AJAX (*eng. Asynchronous JavaScript and XML (AJAX ili Ajax*)), grupa je međusobno isprepletenih razvojnih rješenja za web koja se koriste na klijentovoj strani, sa ciljem stvaranja bogatih internetski aplikacija (RIA)(8). Korištenjem Ajax tehnologija spomenute aplikacije povlače podatke sa servera asinkrono u pozadini preglednika bez interferencije sa prikazom ili ponašanjem web stranice. Korištenje Ajax-a povećava na taj način dinamiku ili interaktivnost korištenja.

S tehnološkog stajališta, ovog trenutka, Flash nema "bojazni" od AJAX-ovih rješenja na području RIA-e. Flash neupitno drži prednost kad se uspoređuje s DHTML-om na području klijentske strane (unutar samog preglednika). Za sada web stranice koje koriste AJAX tehnologije realizirane su u svjetlu relativno jednostavnih korisničkih sučelja kao I funkcionalnosti. Zasigurno će se pojavljivati visokobudžetne AJAX aplikacije, poput svima poznate "GoogleMaps", no većina će programera (dizajnera) odvagati potrebno vrijeme i trud sa rezultatima te odustati. Može se reći da je Google-ova aplikacija samo iznimka koja potvrđuje pravilo. Razumno je pretpostaviti kako Google ima poslovne razloge za nekorištenje Adobe-ovog proizvoda, no treba se zapitati koliko bi aplikacija bila uglađenija u smislu korištenja pričuvne memorije (*eng. cache*) za slike i njihovo učitavanje, kada bi se sve to implementiralo korištenjem Flash-a. Postoje programeri koji zagovaraju jednu ili drugu stranu no mora biti jasno da obje tehnologije nedvojbeno pokušavaju dostići iste ciljeve. Iako su opozicije na tržištu IT tehnologija kojeg potiču, obje ulažu velike napore kako bi poboljšale korisničko iskustvo na Internetu. Primjeri web stranica poput "Google Finance" i "Yahoo!a".

Tablica 1. Prikaz karakteristika i mogućnosti Flash-a i Ajax-a

Mogućnosti	Flash	Ajax	
Audio	Dinamičko učitavanaje. Podržano pripajanje audio datoteka.	Podržano isključivo kroz vanjski Plug-In (poput Media Player-a).	
Intgracija sa preglednikom	Flash Player Plug-In potreban. Flash je limitiran na predefinirani pravokutni oblik preglednika.	JavaScript prirodno je podržana na pregledniku. Jednostavna integracija sa bilo kojim djelom preglednika.	
Pitanje kompatibilnosti	Minimalne preinake među verzijama.	Velike razlike u kompatibilnosti među verzijama preglednika.	
CSS	Podrška povezivanja sa vanjskom datotekom. Postoje ograničenja.	Puna podrška (ovisno o pregledniku).	
Dinamičko generiranje sadržaja	Moguće uz korištenje vanjskih izvora	Moguće uz korištenje vanjskih izvora	
Model programiranja	ActionScript 2.0 i 3.0 osiguravaju robustan framework (slično Javi).	JavaScript 2.0 još uvijek nije podržana od strane svih vodećih preglednika.	
Rasterska grafika	Učitavanje statičkog grafičkog sadržaja dinamički za formate JPG, GIF i PNG. manipulacija bitmap grafikom omogućena.	Učitavanje statičkog grafičkog sadržaja dinamički.	
Regularni izrazi	Nisu podržani od AS 2.0.	Puna podrška.	
Integracija sa serverom	Moguće je više rješenja. Komunikacija sa ASP, PHP, ASPX te ostalim serverskim skriptama podržana je.	Ograničeno. Komunicira sa serverom korištenjem IFRAME-a ili XMLHttpRequest Object-a.	
Tekst	Mimikrija tekst API, HTML funkcionalnost (ograničeno).	Moćne sposobnosti po pitanju izgleda.	
Vektorska grafika	Puna podrška.	Nema.	
Video	Dinamičko učitavanje FLV datoteka ili rad sa ugniježđenim video materijalima.	Podržano isključivo kroz vanjski Plug-In (poput Media Player-a). Podržani su razni formati.	
XML	Puna podrška.	Nije prirodno povezan sa JavaScript-om.	

Javu je izdala tvrtka Sun kao punu verziju softverske platforme za razvoj sadržajem bogatih internet aplikacija pod nazivom JavaFX 1.0 (veljača 2009.) te i drugu, nadograđenu verziju JavaFX 1.2 (lipanj 2009.). Javu mnogi smatraju jednim od najutjecajnijih programskih jezika 20. Stoljeća (9, 10). Tehnologija je temeljena na sličnim principima kao i konkurentni Adobe AIR, odnosno prema riječima tvrtke Sun, značajno smanjuje vrijeme razvoja Internet aplikacija bogatih videom, animacijom, zvukom i ostalim multimedijalnim sadržajima. Prva verzija cilja na PC računala i Internet preglednike, dok bi kasnije nadogradnje trebale pružiti podršku mobilnim uređajima, televizorima i ostaloj potrošačkoj elektronici. Prvo izdanje Java FX-a se sastoji od tri glavne komponente, Java FX Development Environment, JavaFX Production Suite i JavaFX Desktop. Prva komponenta sadrži kompilator, runtime te sve ostale biblioteke i alate potrebne za sam razvoj, a posjeduje i plug-in za razvojne okoline NetBeans i Eclipse. JavaFX Production Suite, znan pod starim kodnim nazivom Project Nile, posjeduje skup alata namijenjenih web dizajnerima, s ugrađenom podrškom za česte formate poput onih iz Adobe Photoshopa ili Illustratora, te mogućnost jednostavne razmjene materijala za kolaborativan rad.

Posljednja komponenta, JavaFX Desktop, sadrži novi Java plug-in s mogućnošću korištenja online aplikacija na desktopu uz jednostavnu drag-and-drop radnju. Ova komponenta sadrži sve glavne mogućnosti nedavno izašle nadogradnje Java runtime-a (Java SE 6 update 11). Trenutno je mnogo nagađanja i komentara od strane programerske scene, kako se JavaFx žestoko natječe sa suparnicima (Adobe Flash, Adobe Flex i Microsoft Silverlight) za prevlast na području bogatih internet aplikacija. Ovog je trenutka preuranjeno govoriti o stvarnim mogućnostima ove novonastale platforme iz razloga što je ona vrlo nova i malo je konkretnih primjera koji demonstriraju njene stvarne potencijale i svrhu. Jedan od potencijala (s tehnološkog aspekta) kojeg je vrijedno istaknuti jest mogućnost "povuci za instalaciju" (eng. drag to install). To rješenje omogućuje krajnjem korisniku povlačenje JavaFx aplikacije (ili widget-a) koji se nalazi unutar prozora preglednika, na radnu površinu. Aplikacija u tom trenutku ne gubi svoje stanje niti svojstva pa čak ni prilikom zatvaranja preglednika. Aplikaciju je moguće ponovno pokrenuti korištenjem prečice koja se automatski stvara na radnoj površini prilikom povlačenja. Važno je napomenuti kako se Flash definira kao platform multimedijskog tipa dok isto ne vrijedi za JavaFx koja se deklarira kao platforma za razvoj bogatih internet aplikacija (RIA), analogno tome JavaFx bilo bi prikladnije uspoređivati sa Adobe Flex-om.

5. KADA KORISTITI FLASH

Ukoliko se razmatra izradu web projekta korištenjem Flash platforme ključno je uzeti u obzir i dobro razmotriti razloge za i razloge protiv. Flash se danas viđa na gotovo svakom kutku interneta. Kako je povijest pokazala nije baš razumno i korisno upotrebljavati svaki dostupan alat za kreiranje svake aplikacije ili prezentacije. Prije upuštanja u razvoj svakako je dobro odgovoriti na neka pitanja. Odgovori se razlikuju od projekta do projekta. Svaki programer-dizajner mora na njih znati odgovor kako bi Flash uradak imao smisla i svrhu.

• Hoće li Flash pomoći i doprinijeti u komunikaciji sa ciljanom grupom (publikom)? Prva odluka koju treba donijeti odnosi se na definiranje smisla korištenja te tehnologije. Hoće li se na taj način ispuniti očekivanja klijenta po pitanju onoga što ih zanima I onog što im je važno. Potrebe korisnika nikada ne treba zanemarivati i njih se uvijek mora poštivati i razmatrati. Ukoliko se

utvrdi da bi ih prezentacija u Flashu mogla smetati, živcirati ili u najgoru ruku odbiti, treba tražiti druga tehnološka rješenja.

• Hoće li korisnici vidjeti sadržaj?

Analize istraživanja dokazuju kako gotovo 95 korisnika ima instaliran potreban Plug-In unutar svog preglednika. Ostaje mali postotak onih koji ga ipak nemaju. Potrebna je dobra analiza i istraživanje da se utvrdi jeli upravo to ciljna skupina.

• Je li produženo vrijeme preuzimanja (download) opravdano i dopustivo? Flash se može vrlo dobro optimizirati no uvijek postoji sadržaj koji će iziskivati nešto više vremena za proces preuzimanja. Hoće li ciljna skupina to odobriti i biti dovoljno strpljiva? Skupina koja ima zastarjelu tehnologiju u smislu veze sa Internetom možda neće.

• Razvija li se rješenje toliko kompleksno da zahtjeva upotrebu Flash-a ili je klasičan HTML dostatan?

• Hoće li sadržaj prezentiran korištenjem HTML-a biti dovoljno efikasan u smislu prikaza i dizajna sadržaja? Ukoliko postoji potreba za 'živahnijim' ili neobičnijim prikazom informacija sa ciljem bolje komunikacije onda je Flash definitivno pravi izbor.

• Uzima li se u obzir vještina i sposobnost da se Flash optimizira za pretraživače?

Optimizacija Flasha za indeksiranje od strane pretraživača iziskuje korištenje naprednijih tehnologija kod izrade kako bi isti mogli na ispravan način odraditi process pretrage sadržaja. Ako je priljev posjetitelja od strane tražilica važan za ostvarivanje ciljeva, važno je poznavati metode izrade da se to i omogući.

6. ZAKLJUČAK

Nakon svega, moguće je konstatirati da ova tehnologija pruža mnogo dizajnerskih i programskih mogućnosti. Svakom je problemu moguće pristupati na više različitih načina, što uvelike ovisi o zahtjevima klijenta ali i samoj kompleksnosti pojedinog projekta. Mnoge dizajnerske agencije koriste upravo ovu tehnologiju kako bi proizvode ili usluge svojih klijenata prikazali u svijetlu kakvom i zaslužuju. Pored svih mogućnosti koje nudi i svestranosti njegova korištenja, Flash se najčešće koristi kao univerzalan alat za kreiranje web stranica i aplikacija. Web stranice izrađene u Flashu pružaju posjetitelju jedinstven multimedijski doživljaj jer one obuhvaćaju animaciju, tekst, video i zvuk složeno u interaktivnu cjelinu. Pojava Flasha platforme pokrenula je brojne događaje na svjetskom i domaćem webu te nije pretjerano reći da je Flash uzrokovao revoluciju postavši jedna od najpopularnijih internet tehnologija. Mnogo se stručnjaka za web dizajn oduševilo njime, hvaleći na sav glas interaktivnost koju ovaj web alat omogućuje, no mnogo je i onih koji se ne slažu te su uvjerenja da postoji previše odstupanja od standarda definiranih prije pojave Flasha.

Zastupljenost ove tehnologije na webu je masovna. Pregledavanjem i analizom radova viđeni su sljedeći trendovi; neki su toliko inovativni i radikalni u pristupu da zahtijevaju odbacivanje dosad naučenog mentalnog sklopa, u smislu korisnika te ga tjeraju na učenje nečeg novog; neki koriste suptilne animacije koje ne odvlače pažnju, a stimuliraju prezentaciju i obogaćuju doživljaj; neki imitiraju mogućnosti kombinacije HTMLa i CSSa najvjerojatnije za postizanje funkcionalnosti i interaktivnosti. Stoga se nameće zaključak da uspješnost realizacije ovisi o dobroj pripremi, dobrom poznavanju alata ali i kreativnosti autora. Prosječnom korisniku interneta vrlo je teško saznati što stoji iza samog prikaza jer Flashova .SWF datoteka to ne dopušta. Potrebno je imati

izvornu datoteku (.FLA) projekta koja može biti još veća nepoznanica jer se svakom od problema može pristupati na različite načine, korištenjem raspoloživih resursa koje tehnologija nudi.

7. LITERATURA

1. R. Shupe "Learning Flash Cs4 Professional", Adobe Developer Library; Annotated edition (April 29, 2009), ISBN 978-0596159764

2. R. Waldron "The Flash History". Flashmagazine. http://www.flashmagazine.com/413.htm. Preuzeto 2010-04-18.

3. Gay, Jonathan "The History of Flash". Adobe Systems Inc., 2001. http://www.adobe.com/macromedia/events/john_gay/page02.html. Preuzeto 2009-10-18.

4. "Grandmasters of Flash: An Interview with the Creators of Flash", ColdHardFlash.com. http://coldhardflash.com/2008/02/grandmasters-of-flash-an-interview-with-the-creators-of-flash.html. Preuzeto 2010-02-12.

5. B. Allmon & J. Andreson "Flex on Java", Manning Publications, 2010. ISBN 978-1933988795

6. "Security bulletins and advisories", http://www.adobe.com/support/security/#flashplayer. Preuzeto 2010-03-27.

7. "Expert says Adobe Flash policy is risky", http://news.cnet.com/8301-27080_3-10396326-245.html. Preuzeto 2010-03-27.

8. J. J. Garrett "Ajax: A New Approach to Web Applications". AdaptivePath.com. http://www.adaptivepath.com/ideas/essays/archives/000385.php. Preuzeto 2008-06-19.

9. "Programming Language Popularity", 2009. http://www.langpop.com/. Preuzeto 2009-01-16.

10. "TIOBE Programming Community Index", 2009. http://www.tiobe.com/index.php/content/paperinfo/tpci/index.html. Preuzeto 2009-04-06.

THERMAL STABILITY OF NANO AND MICRO COMPOSITES OF LDPE USED IN FOOD PACKAGING TOPLINSKA STABILNOST NANO I MIKRO LDPE KOMPOZITA ZA PRIMJENU KOD PAKIRANJA HRANE

Anita Ptiček Siročić, Zvonimir Katančić, Zlata Hrnjak-Murgić, Jasenka Jelenčić Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb, P.O. Box 177 HR-10000 Zagreb, Croatia, apticek@fkit.hr

Abstract

Polymer packaging materials play an important role in the food manufacturing process. It makes food more convenient and gives the food greater safety assurance from microorganisms and biological and chemical changes such that the packed foods can have longer shelf life. In order to meet the huge demand of processed food with longer shelf life, various new packaging materials have been studied. Low density polyethylene (LDPE) is the most commonly used polymer for packaging with its advantages of being inert, permeable to gases and impermeable to water vapor. Thus, suitable for packaging should have desired levels of selective permeability to oxygen, carbon dioxide and nitrogen gases which necessitates commodity diffusion resistance and their effects on quality parameters to be established together with the effect of temperature. The permeability may be improved by adding reinforcing compounds like zeolite and/or nano-clays forming composites. Gas diffusion across a film is determined by film structure, thickness, area, concentrations gradient across the film, temperature, and differences in pressure across the film. In this study samples of polyethylene containing zeolite, T-MAZ 7 and nano-clays, Cloisite 20A were extruded and further examined on the thermal stability by thermogravimetric analysis (TGA). The influence of the characteristics of the inorganic particles on the thermal properties of the composite is tested using the isoconversional Kissinger Akahira Sunose method. For these purpose the experimental data were measured at different heating rate (5, 10, 15 and 20°/min). The results show that the obtained values of the activation energy of the thermal decomposition for the nano and micro composites are changed with varying inorganic content.

Key words: packaging material, low density polyethylene, thermal stability, thermal properties

SAŽETAK

Polimerni ambalažni materijali vrlo su značajni u proizvodnom procesu prilikom pakiranja hrane budući da čuvaju i osiguravaju hranu od mikroorganizama te bioloških i kemijskih promjena te omogućavaju produljenje vijeka trajanja hrane. Kako bi se udovoljilo velikoj potražnji za obrađenom hranom s duljim vijekom trajanja, potrebno je istražiti različite nove ambalažne materijale. Polietilen niske gustoće (LDPE) najčešće se koristi kao ambalažni materijal jer je inertan, propustan na plinove, a nepropustan na paru. Dakle, ambalažni materijali moraju imati određeni stupanj propusnosti na kisik, ugljični dioksid i dušikove plinove, što zahtijeva difuzijski otpor ambalažnog materijala na koji naročito utječe temperatura te ostali parametri kvalitete materijala. Propusnost se može poboljšati dodatkom komponenata za ojačavanje, primjerice, zeolita i/ili nano-gline, pri čemu nastaje kompozit. Propusnost plinova kroz film određuje se strukturom filma, debljinom, područjem i koncentracijskim gradijentom kroz film, temperaturom i razlikom u tlaku kroz presjek filma. U ovom su radu ekstrudirani uzorci polietilena u koje su dodani zeolit, T-MAZ 7 i nano-glina, Cloisite 20A, a određena im je toplinska stabilnost termogravimetrijskom analizom (TGA). Utjecaj svojstava anorganskih čestica na toplinska svojstva kompozita procijenjen je primjenom izokonverzijske Kissinger Akahira Sunose metode. Za tu su svrhu korišteni eksperimentalni podaci dobiveni mjerenjem kod različitih brzina zagrijavanja (5, 10, 15 i 20°C/min). Rezultati pokazuju da se vrijednosti energije aktivacije toplinske razgradnje mijenjaju sa dodatkom različitog udjela anorganskih komponenata.

Ključne riječi: ambalažni materijal, polietilen niske gustoće, toplinska stabilnost, toplinska svojstva

INTRODUCTION

The purpose of food packaging, apart from marketing purposes, is to preserve food by protecting it from air (and oxygen), loss of gas (e.g. for carbonated beverages), moisture loss/incorporation, light (and UV radiation), (foreign aroma compounds, microbial contamination, temperature instability, and mechanical influences (1-3). Packaging a food product is an operation aimed to prevent most of the possible kinds of degradation that render it unsuitable for consumption or of a lower sensorial value. Stability of a packaged foodstuff greatly depends on the characteristics of the packaging material and proper conditions of harvesting, storage and distribution. Thus, suitable films for packaging should have desired levels of selective permeability to oxygen, carbon dioxide and ethylene gases which necessitates commodity diffusion resistance and their effect on quality parameters to be established together with the effect of temperature on these. Such knowledge will enable the selection of a suitable packaging material. Polyethylene is the most commonly used polymer film for packaging with its advantages of being inert, permeable to gases and impermeable to water vapor. Polyethylene packaging consists of various forms and grades of thermoplastic polyethylene sheets or film to wrap, seal, and protect consumer goods. Polyethylene is the ideal medium with which to accomplish these tasks since the material is both durable and environmental hazards. Thermoanalytical techniques, resistant to in particular thermogravimetric analysis (TGA) are often used for determination of the degradation processes of material as well as for evaluation of the kinetic parameters of each degradation step (4). Knowledge of the chemical composition and the thermal behaviour of nanocomposite materials are very important for the effective design, given that solid devolatilization is always a fundamental step. In order to achieve satisfactory performance with many produce film combinations, highly permeable porous patches can be introduced (5,6). Among these a commercial product T-MAZ 7, micronized zeolite type called clinoptilolite and Cloisite 20A, natural montmorillonite modified with a quaternary ammonium salt embedded into polyethylene and they are suitable for extending the shelf life of produce. In this work, by using the kinetic analysis (Kissinger Akahira Sunose method) we have determined the activation energies, Ea, of the prepared polyethylene nano and micro composites with varying inorganic content, which has been indicating a different decomposition mechanism observable from the different thermal stability of the samples.

EXPERIMENTAL

Materials

Studied samples were prepared with low density polyethylene (LDPE OKITEN 245A, DIOKI, density 0,924 g/cm³; melt flow rate (MFR) 2,3 g/10 min) and with addition of zeolite T-MAZ 7 (Mikro mineral, Croatia) 100% micronized zeolite type called clinoptilolite that has a SiO₂/Al₂O₃ ratio 4.9, and nano-clays, Cloisite 20A, natural montmorillonite modified with a quaternary ammonium salt (Southern Clay Products, Inc., containing crystalline silica less than 0.5%, modifier concentration 95 meq/100 g clay, % moisture less then 2%, % weight loss on ignition 38 %).

Sample Preparation

The samples of LDPE with zeolite and nanoclays natural montmorillonite were prepared by extrusion. The process was carried out on Rondol Bench Top 21 mm twin-screw extruder, a co-rotating extruder with standard, non-intensive screw characteristics. Temperature profile in extruder was set to 150/160/170/180/180°C (from hopper to die) and screws rotation speed was set to 60 rpm. The fractions of T-MAZ 7 zeolite in LDPE were: 8 and 10 mass-%

(samples are denoted as PE8Z and PE10Z) and nanoclay Cloisite 20A was 3 mass-% (PE 8Z3C and PE10Z3C) and the samples were further characterized by thermogravimetric analysis (TGA).

Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out on cca. 10 mg samples using a TA Instrument Q500 thermogravimetric analyzer under a flowing N_2 atmosphere from 25°C to 550°C at heating rates of 5-25 °C/min.

Kinetic study of the thermal degradation process

For the kinetic study of the thermal degradation process, the activation energies for the thermal decomposition of LDPE and its nanocomposites with zeolite and montmorilonit clay (cloisite) were calculated using the dynamic TGA data obtained at different heating rates. Different methods are available (7–9) to interpret the data to calculate the activation energy of the degradation process. The kinetic studies assume the non-isothermal rate of conversion $(d\alpha/dt)$, a linear function of a temperature-dependent rate constant, k, and α temperature-independent function of the conversion α . Using Arrhenius equation for k, the rate of conversion conversion can be written as:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp(-\frac{E_a}{RT}) \cdot f(\alpha) \tag{1}$$

where A is the pre-exponential factor, Ea is the activation energy, T is the absolute temperature, and R is the gas constant. In the case of polymers, $f(\alpha)$ is the reaction model, which describes the dependence of the reaction rate on the extent of reaction and it is proportional to the concentration of material that has to degrade:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \tag{2}$$

As the sample temperature is changed by a controlled heating rate, $\beta = dT/dt$, the variation in the degree of conversion can be analyzed as a function of temperature, this temperature is dependent on the time of heating. By the combination of the Eqs. (1) and (2) the reaction rate can be written in the form

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT$$
(3)

Eq. (3) is the fundamental expression of analytical methods used to calculate kinetic parameters on the basis of TG data. Such methods are based on the degree of conversion (α) and on the heating rate (β). Integration of the equation 3 with the initial condition of α =0 at T=T₀ to obtain the following expression:

$$g(\alpha) = \int_{0}^{\alpha_{p}} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{0}^{T_{p}} e^{-E\alpha/RT} dT$$
(4)

Essentially the technique assumes that the A, $f(\alpha)$ and Ea are independent of T, while A and E_a are independent of α , then Eq. (4) may be integrated to give the following equation in logarithmic form

$$\ln g(\alpha) = \ln\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \ln\beta + \ln p\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$
(5)

The isoconversional Kissinger Akahira Sunose (KAS) method (10,11) is based on the Coats– Redfern approximation (12) according to which

$$p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \approx \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{\left(\frac{E_a}{RT}\right)^2}$$
(6)

From relationships (5) and (6) it follows that

$$\ln\frac{\beta}{T^2} = \ln\frac{AR}{Eg(\alpha)} - \frac{E_a}{RT}$$
(7)

RESULTS AND DISCUSSION

Thermal stability

Figs. 1a)–e) show the TG/DTG curves for pure LDPE and LDPE nanocomposites at different heating rates (5, 10, 15, and 20 °C/min), respectively. Maximum degradation temperatures for the prepared samples are summarized in Table 1.



Figure 1 – TG curves of pure LDPE and LDPE nanocomposites at different heating rates. Inset:corresponding DTG curves

The weight loss curves have almost the same trends; this indicates that they have the same pyrolysis behaviors due to similar chemical bonds in their molecular structures. The weight losses show that degradation of LDPE polymer occurs almost totally in one-step process as can be concluded by the presence of only one peak in DTG. The mass losses stared at 350°C and 400 °C and are almost complete at approximately 480 °C. As the heating rate is increased, the results in Table 1 show that T_{max} is shifted to higher temperatures. The temperatures shift is also illustrated in Figs. 1a)–e) and the rate of weight loss is increased with an increase of the heating rate from 5 °C/min to 20 °C/min. The displacement of TG curves with heating rate explained by the mathematical form of the kinetic laws, which may lead to displacements of the curves as the heating rate increases (9).

neath	ig raies			
Samples	T _{max} (°C	c) in PE composites a	at different heating	g rates
Samples	5•C/min	10•C/min	15•C/min	20•C/min
Pure LDPE	447.68	459.52	466.81	470.18
PE8Z	442.84	456.83	465.44	488.85
PE10Z	444.46	454.68	484.06	467.05
PE8Z3C	428.31	448.51	466.78	469.74
PE10Z3C	427.78	446.07	459.27	463.29

Table 1 - Thermal decomposition temperatures (T_{max}) in LDPE nanocomposites at different
heating rates

Calculation of the activation energy

For the calculation of the activation energies of degradation in LDPE nanocomposites all heating rates have been used and they were estimated using the isoconversional Kissinger Akahira Sunose method. The activation energy for different conversion values has been calculated from the linear relation between $\ln (\beta/T^2)$ versus 1/T plot, the slope of which gives activation energy. Figures 2a)-e) show such plots for the pure LDPE and its nanocomposites, respectively.





Figure 2 - Ln (β/T^2) (heating rate) versus the reciprocal temperature for the decomposition of a) pure LDPE, b) PE8Z, c) PE10Z, d) PE8Z3C and e) PE10Z3C.

The value of the activation energy calculated from the linear relation between $\ln \beta$ versus 1/T plot, for the pure LDPE and its nanocomposites degradation process are presented at the Figure 3. Figure 3 shows the dependence of activation energy on the conversion for $\alpha = 0.1$ –0.9 for LDPE and its nanocomposites based on isoconversional method, respectively. It is evident that the values of the activation energies obtained for the samples prepared with zeolite are significantly higher.



Figure 3 – The dependence of Ea on the conversion (α) for thermal degradation of pure LDPE and LDPE nanocomposites according to KAS method

Independent of the calculation procedure used, the activation energy is practically constant in the 0.2–0.9 range for those samples on the other hand for the samples with zeolite and montmorilonite clay, the values are slightly decreasing to 0.8 and then are increasing indicating parallel reaction during the pyrolysis process. The results of activation energy obtained from the TGA show that small amount of zeolite and montmorilonit clay in the LDPE composite decreases the Ea to become less than that of pure PE.

Conclusion

The kinetics of the thermal degradation of LDPE nanocomposits was accurately determined from a series of experiments at four heating rates (5, 10, 15 and 20 °C/min). The activation energy was calculated by the isoconversional Kissinger Akahira Sunose method. The activation energy was found practically constant in the 0.1–0.9 conversion range, this suggesting that the pyrolysis was a single step process with activation energy of 264 kJ/mol for LDPE, 228-248 kJ/mol for LDPE nanocomposites prepared with zeolite and 147–168 kJ/mol for LDPE nanocomposites prepared with zeolite and closite. The corresponding kinetic parameters were calculated to well interpret the relationship between the investigated samples. Also, the KAS method was successfully utilized to predict the reaction mechanism of thermal degradation of LDPE and its nanocomposites.

Acknowledgments

We acknowledge the Ministry of Science, Education and Sports of the Republic of Croatia for the financial support of this study. Also, we are grateful to prof. Vesna Lelas from Faculty of Food Technology and Biotechnology, Zagreb, Croatia for the donated zeolite sample.

Literature

- 1. Mathlouthi, M., Leiris, J.P., Elsevier Applied Science Publishing Co.Inc., New York, USA, 312-320, 1990.
- 2. Rooney, M.L., Active Food Packaging, Ed. by Rooney M.L., Chapman and Hall Inc., USA, 1-33, 1995.
- 3. Castle L., Cambridge CRC Press/Woodhead Publishing Limited, 1-13, 2007.
- 4. Budrugeac P., Polym Deg and Stab, **89**, 265-273, 2005.
- 5. Mumpton, F.A., in Pond W.G., Mumpton F.A., Use of Natural Zeolites in Agricul-ture and Aquaculture, Westview Press, Colorado, 3-27, 1983.
- 6. Mumpton, F.A. in Pond W.G., Mumpton, F.A., Use of Natural Zeolites in Agricul-ture and Aquaculture, Westview Press, Colorado, 33-43, 1984.
- 7. Flynn J.H., Wall L.A., J Therm Anal 27, 95 1983.
- 8. Friedman H.I., J Polym Sci 5, 183, 1965.
- 9. Ozawa T., Bull Chem Soc Jpn **38**, 1881, 1965.
- 10. Kissinger H.E., Anal Chem **29**, 1702 ,1957.
- 11. Akahira T, Sunose T. Res Report Chiba Inst Technol 16, 22, 1971.
- 12. Coats AW., Redfern J., Nature **201**, 68, 1964.

MECHANICAL PROPERTIES OF SBR LATEX MODIFIED MORTAR

Anamarija Rogina, Neven Ukrainczyk*

Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 20, Zagreb, Croatia (^{*}Corresponding author: <u>nukrainc@fkit.hr</u>)

Abstract

Among the various latex modified mortars application, repair mortar is one of them. The purpose of this research is to investigate the mechanical properties of repair mortar modified with polymeric latex. The influence of Styrene-Butadiene-Rubber (SBR) latex (solid content 47 %) on commercial calcium aluminate cement's (CAC) properties was observed. Mortar specimens with constant W/C ratio (0.4) and with different latex content (0 - 20 %) were prepared. Workability and air content entrapment in the mortar fresh state were investigated. In the hardened mortar state compressive and flexural strength, open porosity, density, and dynamic modulus at different curing age (1, 7 days and transformed specimens) were investigated. The test results showed that inclusion of SBR latex increased the workability and air entrapment of fresh state mortar and reduction in dynamic modulus and open porosity of hardened state mortar. Specimens with higher latex percentage at curing age of 7 days showed increment in bending strength, due to coagulation process of polymer.

Keywords: calcium aluminate cement, SBR latex, latex modified mortar, mechanical properties.

Introduction

Cement based materials usage is widely. Therefore, properties of those materials need to be improved. One way of cement-based materials properties improvement is a polymer inclusion. Polymer which is used in properties modification can be a polymer latex, redispersible polymer powder, water-soluble polymer or liquid polymer. Among the different presentations of polymer admixtures, polymer latex is in most widespread use. The inclusion of polymer latex improve workability of fresh state, due to the "ball bearing" action of polymer particles, the entrained air and the dispersing effect of surfactants.^{1, 2} Therefore, an important W/C reduction can be achieved, which effects on porosity and strength of hardened state mortar.

The improvement of bending strength while keeping its compressive strength, ductility, bonding strength to concrete substrate, low permeability of hardened latex modified mortars (LMM) is achieved as well.^{1, 3, 4}

Calcium aluminate cement (CAC) is very versatile special cement advantageously used in numerous specific applications⁵. Due to their fast hardening with high early strengths even at low temperatures CAC is advantageously used for repair work of highways and airport's runways.

Those LMMs properties allow floor and bridge overlays, repair mortars, bonding ceramic tile agents and precast elements joining material usage.^{6, 7} Polymer latex modification of cement mortar is governed by both cement hydration and polymer film formation processes in their binder phase. A co-matrix is formed by both processes.^{1, 8}

Two different ways of adding polymers to cement materials are possible⁹: keeping constant the water-to-cement ratio (W/C); and fitting the consistency of the composite, by adjusting the W/C or the inclusion of plasticizers (polymer latex).

This paper summarizes the results of an experimental test program on LMM with constant W/C and different latex content in the fresh and hardened states.

Materials

Cement used in the research was Calcium aluminate "ISTRA 40" (Istra Cement d.d.). Styrene-Butadiene-Rubber (SBR) (LGM d.o.o. Zagreb) in latex form with a solid content of 47%, nonionic surfactant and antifoaming agent in the commercial composition; and quartz sand with size of 0.5-1.0 mm are used.

Specimen preparation

The sand-to-cement ratio (S/C) and water-to-cement ratio (W/C) of mortar were 3 and 0.4, respectively. Latex-cement ratios (P/C) were 0%, 5%, 10%, 15%, and 20%. The amount of water of the latex was taken into account in the W/C. In mixing method, water and latex were mixed together, then cement was added and everything was mixed in a standard laboratory mixer for 30 sec at speed of 140 rpm. Later, sand was added into mix and whole was mixed for 30 sec at speed of 140 rpm and at 285 rpm for another 30 sec. After that, mixing was stopped for 60 sec, and then continued for 60 sec at speed of 285 rpm.

The fluidity of the fresh mix was tested using flow table. The amount of entrapped air in fresh mortar was reduced by vibrating the prismatic mould. $40 \times 40 \times 160$ mm prisms were cast and cured for 1 day at the temperature of 22°C and 90% of relative humidity. Then, the specimens were demoulded and cured in different conditions, which are summarized in Table 1.

Table 1. Curing age of specimens

Series	Curing age in the mould	Curing age out of the mould
Ι	24 h, $T = 22^{\circ}$ C, 90 %RH	20 h, $\vartheta = 23^{\circ}$ C, 35 %RH
II	24 h, $T = 22^{\circ}$ C, 90 %RH	6d, $\vartheta = 23^{\circ}$ C, 35% RH
III	24 h, $T = 22^{\circ}$ C, 90 %RH	6d: $T = 23^{\circ}$ C, 35%RH.+ 24h: 70°C+19d: T
		$= 23^{\circ}$ C, 35% RH

Experimental methods

Consistency of fresh state SBR LMM was measured using the flow table test according to EN 1015-3. The content of entrapped air was measured by a pressure method according to EN 1015-7. Latex percentages of 0%, 5%, 10%, 15% and 20%, regarding to cement weight, were used.

In hardened state, bending and compression test of LMM were done according to EN 1015-11. The bending tests were performed with 40 x 40 x 160 mm specimens and compression test were carried out on two pieces of original 160 mm prisms for each mix.

Open porosity of transformed specimens was determined by measuring the weights of dry, saturated and submerged samples (broken halves of specimens) for each composition, and was calculated according to the following equation:

$$P_{open} = \frac{W_{sat} - W_{dry}}{W_{sat} - W_{sub}} \cdot 100, [\%]$$

$$\tag{1}$$

where W_{dry} is the dry weight, W_{sat} is the saturated weight (specimen submerged in water for 24 h) and W_{sub} is the submerged weight (saturated specimen submerged in water and measured its weight with a hydrostatic scale).

Dynamic ultrasonic modulus (E, GPa) for each composition was computed using the following equations:

$$E = \frac{v^2 \rho}{K}, [GPa]$$
(2)

$$K = \frac{(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)}$$
(3)

where ρ (g/cm³) is the density, ν (km/s) the velocity of ultrasonic pulse propagation through the specimen (160 mm long) and ν is Poisson's coefficient taken to be $\nu = 0,2$ for all dosages of latex⁹. The velocity of ultrasonic pulse propagation through the specimen was measured by TICO Proceq Testing Instruments with time resolution of 0.1 µs, voltage impulse of 1 kV, pulse repetition of 3 s⁻¹ and frequency of 54 kHz.

Results and discussion

The consistency gained with constant W/C and different latex percentage is shown in Fig. 1. The increase of latex percentage in LMM shows increase of workability, due to the plasticizer effect of the latex. The content of entrapped air increases with the lower percentage of polymer addition reaching maximal values at 15 and 20 % of latex addition (Fig. 2). By introducing the latex at the beginning of mixing procedure and the utilization of high speed mixing (see paragraph on specimen preparation) allowed high entrapment of air.





Fig. 2. Air content of fresh state LMM with different latex percentage

Latex,%	Ι	II	III
	Ultrasonic velocity,	Ultrasonic velocity,	Ultrasonic velocity,
	km/s	km/s	km/s
0	4,14	3,56	4,05
5	3,87	3,77	3,70
10	3,51	3,57	3,51
15	3,34	3,39	3,27
20	3,32	3,42	3,21

Table 2. Results of LMM at different curing ages

Flexural and compressive strength at 1, 7 days and 28 days with transformation are shown in Figs. 3 and 4. The addition of latex reduces bending strength. Specimens at 7 days show increase at higher percentage of latex, due to latex coagulation process. Specimens at 1 day show a reduction, due to time deficiency for latex coagulation process. The inclusion of SBR latex in cement mortar produces a decrease of compressive strength, due to lower mechanical capacity of latex with regard to cement mortar, for a constant W/C ratio and due to higher entrapped air content (Fig. 2). Transformed specimens show the lowest compressive strength at every latex percentage, due to porosity which is formed by transformation process. Compressive strength of dried specimens (Fig. 5) decreases with latex inclusion, due to polymer properties. Compressive strength values of dried specimens are lower than non-dried ones, due to transformation process of metastable hydration products at higher temperatures.


Fig. 3. Bending strength of LMM with different latex percentage at different curing ages



Fig. 4. Compressive strength of LMM with different latex percentage at different curing ages

Dried transformed specimens show higher compressive strength values regarding other two dried series and transformed specimens, due to higher hydration and polymer coagulation dosage, and earlier transformation process in wet conditions.

Open porosity of transformed specimens decreases while latex percentage increases (Fig. 6).



Fig. 5. Compressive strength of dried LMM with different latex percentage at different curing ages



Fig. 6 Open porosity of transformed LMM with different latex percentage

Fig. 7 illustrates density of specimens at 1 day, transformed specimens and calculated density. The increase of latex percentage produces decrease of density, due to polymer structure. Experimental densities are in good agreement with the calculated ones.



Fig. 7. Density of LMM with different latex percentage at different curing ages and calculated density



Fig. 8. Dynamic modulus of LMM with different latex percentage at different curing ages

LMM stiffness decreases with latex increase, as shown in Fig. 8, due to lower polymer stiffness regarding mortar stiffness.

Conclusion

The inclusion of SBR latex increases workability of fresh state mortar, which provides mortar preparation with lower water-to-cement (W/C) ratio. Lower content of free water would reduce hardened state mortar porosity and lead to mortar strength improvement. Advanced mechanical properties of latex modified mortar can be obtained by longer treatment in dry conditions, which means higher degree of polymer coagulation process.

By introducing the latex at the beginning of mixing procedure and the utilization of high speed mixing allowed high entrapment of air. The latex addition increases the content of air entrapment. The higher air entrapment is expected to enhance other properties of material such as the lower permeability due to more closed porosity and the higher resistance to frost.

To create a material with the best properties for a desired specific application an optimization of mechanical and durability properties is required.

References:

- [1] Ohama, Y.: *Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortars*, New Jersey, USA, Noyes Publications, 1995.
- [2] Đureković, A.: *Cement, cementni kompozit i dodaci za beton*, Školska knjiga, Zagreb, 1996 (in Croatian).
- [3] Midness, S. and Young, J.F.: *Concrete*, Eaglewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1981.
- [4] Ramakrishnan, V.: *Latex Modified Concretes and Mortars*, National Cooperative Highway Research Program, Washington, 1992.
- [5] Bensted, J.: *Calcium Aluminate Cements, in Structure and Performance of Cements,* 2nd ed., (ed. Bensted J, Barnes P), London, 2002., 114-138.
- [6] Ohama, Y.: *Recent progress in concrete polymer composites*, Adv. Cem. Based Mater. 5 (1997) 31–40.
- [7] Fowler, D.W.: *Polymers in concrete*: A vision for the 21st century, Cem. Concr. Compos. 21 (1999) 449–452.
- [8] Chen, P.W., Chung, D.D.L.: A Comparative Study of Concretes Reinforced with Carbon, Polyethylene and Steel Fibers and Their Improvement with Latex Addition, ACI Material Journal, Vol. 93 (Mar/Apr) (1996): 129-133.
- [9] Bureau, L., Alliche, L., Pilvin, P.H., Pascal, S.: *Mechanical characterization of a styrene–butadiene modified mortar*, Mater. Sci. Eng. A308 (2001) 233–240.

Molybdenum silicides – materials for high temperature applications

L. Senčeková, K. Iždinský, N. Beronská

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

Abstract

The current demands for high temperature materials exceed the limits of superalloys. Therefore Mo-Si based materials with the potential to withstand complex loading, particularly high heat flux and corrosion attacks are under investigation. The present paper presents wide range of property issues related to intermetallic compounds MoSi₂, Mo₅Si₃ and Mo₃Si and possibilities of improving their properties. Particular attention is also paid to resume so far obtained knowledge concerning the interdiffusion in Si and Mo binary system.

Key words: high temperature material, molybdenum silicides, interdiffusion

1. Introduction

The further development of many technical fields is strongly restricted by the limits of current structural and protection materials. The most reliable and widely used materials for high temperature application are *Ni based superalloys* which exhibit excellent creep strength and fracture toughness.

Turbine engines are recognized as the most demanding applications for structural materials. In fact during the past 30 years turbine airfoil temperature capability increased on average by approximately 2 °C per year. About 60 % of the use-temperature increases have occurred due to advanced cooling concepts; 40% have resulted from material improvements. Two major factors have made this improvement possible:

- 1. Advantage processing techniques (to improve cleanliness or tailored microstructures).
- 2. Development of proper alloying (addition of refractory elements such as Re, W, Ta, Mo) [1].

Although superalloys retain significant strength to temperatures near 1000 °C, they tend to be susceptible to environmental attack because of the presence of reactive alloying elements (which provide their high-temperature strength) [1].

In spite of the excellent properties of superalloys, two fundamental limitations need to be taken into account *i.e.* their melting point (about 1350 °C) and high-temperature oxidation resistance. Due to these reasons, superalloys can hardly be used in temperature ranges above 1000 °C where new adequate ways must be explored.

Materials on the base of refractory metal silicides are promising candidates for high temperature applications and are already known as films employed extensively in the electronics industry as contacts, heating elements for air furnaces, as a stationary component of gas turbine engines, glow plugs in diesel engines, gas burners and others [2]. However there are other ultra high temperature application like dynamical components in gas turbine space vehicles, fusion applications etc. which require a new material viable for cost acceptable manufacturing. The introduction of molybdenum silicides seems to be the efficient way to withstand complex conditions.

Present paper is focused on the Mo-based silicides alloys, exhibiting attractive properties, such as high melting point, low density, excellent oxidation and corrosion resistance, moderate high thermal conductivity, high temperature ductility. Due to this potential they are expected to replace superalloys in some high-tech applications. Among the refractory metal silicides family, the Mo-Si system shows promising potential because Mo has a lower density compared to other refractory metals, and does not embrittle due to oxygen and nitrogen contamination [3].

2. System Mo-Si

Binary equilibrium phase diagram of Mo-Si system is presented in *Fig. 1*. As can be seen following stable phases can be recognized:

- the liquid L
- the solid solution of Si in Mo, with maximum solubility of approximately 4 at.% Si at 2025 $^{\circ}\mathrm{C}$
- the solid solution of Mo in Si, with neglible solubility of Mo
- Mo₃Si cubic intermediate phase
- Mo₅Si₃ tetragonal intermediate phase
- $\alpha MoSi_2$ tetragonal intermediate phase, which transforms to hexagonal $\beta MoSi_2$ at 1900 °C



© ASM International 2006. Diagram No. 901659 **Fig. 1** Molybdenum – silicon binary phase diagram [4]

2.1 Molybdenum disilicide MoSi₂

Molybdenum disilicide (MoSi₂) is an intermetallic compound with congruent melting point at 2020 °C, excellent oxidation and corrosion resistance, low density (6,3 g.cm⁻³) and high temperature ductility. Its crystal structure below 1900 °C is C11_b (*Fig. 2a*)

type and above 1900 °C it exists as β MoSi₂ phase with C40 – type crystal structure. MoSi₂ exhibits hybrid metallic and covalent bonds resulting into specific properties presented in *Table 1* and *Table 2*. *Table 1* compares some of the properties of MoSi₂ with those of typical nickel-base superalloys currently used in gas turbine engines. Properties of MoSi₂ compared with ceramics are presented in *Table 2*.



Fig. 2 unit cells of a) MoSi₂, b) Mo₅Si₃, c) Mo₃Si [5, 6, 7]

Table 1	Comparison	of MoSi ₂ and	nickel-base	superalloy	^v properties	[8]
---------	------------	--------------------------	-------------	------------	-------------------------	-----

Property	MoSi ₂	Nickel-base superalloy
Density (g cm ⁻³)	6.25	8.9
Melting temperature (°C)	2030	1340
Resistance to oxidation	To 1500 °C	To 1175 °C uncoated To 1230 °C coated
Thermal conductivity (W cm ^{-1} K ^{-1})	0.635 (<i>RT</i>) 0.285 (1100 °C)	0.108 0.288
Thermal expansion coefficient ($\times 10^{-6} ^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$) (<i>RT</i> , 1200 $^{\circ}\mathrm{C}$)	9	10
Elastic modulus ($\times 10^6$ psi)	55	19

Table 2 Comparison of MoSi₂ and silicon – based ceramics properties [9]

Property	MoSi ₂	Ceramics
Toughness		
a. Low temperature b. High temperature	Poor Excellent	Poor Poor
Creep Oxidation Thermal shock Wear Machining	Very Good Excellent Excellent Very good Electro-discharge machining	Excellent Excellent Poor Excellent Diamond grinding
Density	Low (6.3 g cm ⁻³)	Lower (3.2 g cm ^{-3})

 $MoSi_2$ combines the toughness of a metal (due to metallic bonding between Mo-Mo) with the strength of a ceramics (due to covalent bonds between Mo-Si) resulting in its high-temperature ductility and exceptional resistance to corrosion and fatigue crack

growth. Unfortunately, it undergoes a ductile–brittle transition (DBTT) at 1200°C, with the fracture toughness dropping to 2–3 MPa m^{1/2}, well below the minimum of 20 MPa m^{1/2} required for engine applications [5].

The theoretical aspects of the atomic bonding in MoSi₂ and the potential alloying species that might lower the brittle-to-ductile transition temperature of MoSi₂ are under investigation. As mentioned in [9], in order to reduce the brittle-to-ductile transition temperature, the alloying is aimed to weaken the Mo-Si bonds more than the Si–Si bonds, so that plastic deformation is preferred over cleavage. There is a suggestion that alloying additions of Mg, V, Nb, Tc, and Al to the C11_b MoSi₂ crystal structure may enhance ductility, while additions of Ge, P, and Re are predicted to have the reverse effect. Recent alloying work has shown that Al additions significantly change the room temperature slip behavior of MoSi₂ single crystals. MoSi₂ alloyed with 2 at. % of Al (so that it remains in the C11_b crystal structure) exhibits 25% lower room temperature hardness than unalloyed MoSi₂. The Al alloyed MoSi₂ also shows a dramatic change in the slip line morphology around room temperature microhardness indentations, indicating that alloying has altered the operative slip systems. The primary cleavage planes in MoSi₂ single crystals at room temperature are (001) and (100). Al alloying did not significantly increase the room temperature indentation fracture toughness on these planes.

The creep properties of $MoSi_2$ were investigated by Maxwell and later by Bose [8]. Maxwell compared the creep rates of $MoSi_2$ with Mar-M-509, which is a representative cobalt-base superalloy in gas turbine engine. It appeared that below 1093 °C the creep rate of $MoSi_2$ is comparable with that of Mar-M-509. At temperatures above 1093 °C (which are in interest for the further development of gas turbine engines and other high temperature applications) the creep rates reached much higher values than that of Mar-M-509. Therefore, it is requisite to improve the creep strength of $MoSi_2$. Bose in his work [8] described creep behavior of $MoSi_2$ (produced by different ways), alloyed $MoSi_2$, composite materials based on $MoSi_2$ and superalloy Mar-M-509 due to creep testing under compressive load. The stress dependence of the steady-state creep strain rate in compression at 1200 °C for all the samples is shown in *Fig. 3*, which demonstrates significant improvements in creep strength due to alloying and reinforcements.



Fig. 3 Stress dependence of compressive creep strain rate of various MoSi₂ compositions [8]

2.2 Pentamolybdenum trisilicide Mo₅Si₃

Pentamolybdenum trisilicide (Mo₅Si₃) is an intermetallic compound with congruent melting temperature 2180 °C, density higher than that of MoSi₂ (8,19 g.cm⁻³) and tetragonal crystal structure (see *Fig. 2b*) D_{8m}, with *a*-lattice parameter larger than *c* parameter ($a/c\approx2$). The –Si-Mo-Si- chains in Mo₅Si₃ are along [100] and [010] directions and the –Mo-Mo- and –Si-Si- are along [001] direction [3]. According to *Fig. 1*, Mo₅Si₃ is not a line compound and the stoichiometry vary within the range 2-3 at. %.

As mentioned in the paper [3] there is a large mismatch of coefficient of thermal expansion (CTE) α between the *a* and *c* direction, *i.e.* $\alpha_c/\alpha_a = 2.2$ (see **Table 3**) what has a negative impact on processing of Mo₅Si₃ (casting, arc melting). The large stress at grain boundaries induced by the anisotropic thermal contraction during cooling process can induce grain boundary fracture. Therefore, the Mo₅Si₃-based materials can only be properly studied or applied using: (a) single crystals, (b) polycrystals with very small grain sizes, or (c) Mo₅Si₃ properly alloyed by some elements, *e.g.* boron, to avoid the grain boundary cracking problem [10].

Table 3 The thermal expansion data of Mo₅Si₃ and MoSi₂[3]

Materials	$^{\alpha_{\sigma}}_{(10^{-6} \ ^{\circ}C^{-1})}$	$^{\alpha_{e}}_{(10^{-6} \ ^{\circ}\mathrm{C}^{-1})}$	$_{(10^{-6}\ ^{\circ}\mathrm{C}^{-1})}^{\beta}$	α_c/α_a
Mo ₅ Si ₃	5.2	11.5	21.9	2.21
MoSi ₂	8.2	9.4	25.8	1.15

It was also found [3] that: (a) the maximum Young's modulus of Mo_5Si_3 is along the [110] direction, $E_{max}=E_{[110]}=364$ GPa; (b) the minimum Young's modulus is along the [409] direction, $E_{min}=E_{[409]}=294$ GPa; (c) $E_{max}/E_{min}=1.24$. Similarly, the orientation dependence of the shear modulus of Mo_5Si_3 was obtained. It can be seen from *Fig. 4* that the specific Young's modulus of Mo_5Si_3 is in general smaller than those of transition metal disilicides.



Fig. 4 Specific Young's modulus of high temperature structural silicides

Room temperature Vickers indentation tests on the (100) and (001) planes reveal that Mo_5Si_3 have a hardness of about 1200 kg mm⁻² and a fracture toughness above 2 MPa m^{1/2}. Plastic responses (the shape of indent impression) to the (001) indentations with two different indenter diagonal orientations are significantly different, resulting in a noticeable difference in the corresponding hardness and fracture toughness [3].

The oxidation resistance of Mo_5Si_3 is significantly inferior to $MoSi_2$. The boron additions to Mo_5Si_3 greatly improve the oxidation resistance of Mo_5Si_3 due to the formation of a protective borosilicate glass [9].

2.3 Trimolybdenum monosilicide Mo₃Si

Trimolybdenum monosilicide (Mo₃Si) is an intermetallic compound, which forms through a peritectic reaction at 2025 °C and exhibits a cubic crystal structure A15 (see *Fig. 1c*).

Rosales in his study [10] analyzed the properties of Mo_3Si . The analysis of crack indentation on the surface samples in (110), (111) and (100) planes was carried out via micro hardness test using a conical and pyramidal indenter with a load of 0.5 kg. The fracture toughness was subsequently calculated from the obtained Vickers

hardness. *Fig.* 5 shows that the hardness of Mo_3Si increases from 1425, 1448 to 1460 kg/mm² on the planes (110), (111) and (100) respectively. The reversely relation of the values of fracture toughness to mentioned planes is observed.

Similarly as Mo_5Si_3 , the Mo_3Si does not form protective silica, thus Mo_3Si is not oxidation resistant.



Fig. 5 Plot of the microhardness and fracture toughness as a function of the crystal orientation

3. Interdifussion in Mo-Si system

In order to understand the creep behavior and the structural stability of the composites, studies of diffusion in MoSi₂ and other silicides of Mo are needed. Tortorici in his studies [12] observed the diffusion processes in Mo-Si (solid-solid) diffusion couple. The Mo disk (99.95% Mo) and Si disk (99,9999% Si) were sandwiched to form diffusion stack and under compressive stress between 2-5 MPa in Ar-5%H₂ atmosphere annealed at temperatures between 900 °C-1350 °C. After annealing at 1350 °C (10 hours) two layers were observed to form in the diffusion zone corresponding to MoSi₂ and Mo₅Si₃ (see F*ig.* 6). The MoSi₂ layer (112 µm) was approximately 1-2 orders of magnitude larger in thickness than the Mo₅Si₃ layer (10 µm). The small thickness of the Mo₅Si₃ layer compared to the MoSi₂ layer suggests that Mo-rich silicides are difficult to form in Mo-Si mutual reaction and grow relatively slowly compared to MoSi₂. The MoSi₂ layer growth at 1350 °C was parabolic with time. Mo₃Si layer could not be detected within the resolution of the SEM [13].

In the Ji-Young's study [14] a thin layer of Mo_3Si formed during the CVD of Si on a Mo substrate at 1100 °C for 5 hours was detected by XTEM. Mo_3Si was not detected with the resolution of optical microscopy, which could be the reason that the growth of Mo_3Si has been neglected in the previous studies. This investigation shows that three silicide phases grow simultaneously. Ji-Young, using ZrO₂ particles as a markers identified Si as a dominant diffusion element in $MoSi_2$, Mo_5Si_3 and Mo_3Si phases.



Fig. 6 Optical micrograph of Mo vs. Si diffusion couple annealed at 1350 °C for 10 hours

Summary

The potential of the molybdenum silicides as promising structural materials for high temperature applications was documented on the basis of the review of related studies. Three silicides appear in the Mo-Si system: MoSi₂, Mo₅Si₃, Mo₃Si. MoSi₂ is the most investigated phase. The large advantage of MoSi₂ is his oxidation resistance, high melting point, low density and high temperature ductility. All these silicides lack in room temperature ductility, which can be improved due to proper alloying or generating silicides based composites. Mo₅Si₃ and Mo₃Si don't form protective silica layer. This disadvantage can be solved due to boron addition which allows to form borosilicate glass.

Investigation of interdiffusion in solid state revealed the simultaneous growth of these three phases. It was observed, that Mo-rich silicides are difficult to form in Mo-Si reaction and grow relatively slowly compared to MoSi₂.

References

- [1] <u>http://www.tms.org/meetings/specialty/superalloys2000/superalloyshistory.html</u>
- [2] Yao, Z. Stiglich, J. Sudarshan, T.S.: Molybdenum Silicide Based Material and Their Properties, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 8, 1999, 291-304
- [3] Chu, F. Thoma, D.J. McClellan, K.J. Peralta, P.: *Mo₅Si₃ single crystals: physical properties and mechanical behavior*, Materials Science and Engineering, A261, 1999, 44-52
- [4] http://www.asminternational.org/AsmEnterprise/APD/
- [5] Waghmare, U.V. Bulatov, V. Kaxiras, E. Duesbery, M.S.: Microalloying for ductility in molybdenum disilicide, Materials Science and Engineering, A261, 1999, 147-157
- [6] Ström, E.: *Mechanical properties of Mo₅Si₃ intermetallics as a function of composition*, Materials Characterization, Vol. 55, 2005, 402-411
- [7] Misra, A. Petrovic, J.J. Mitchell, T.E.: *Microstructure and mechanical properties of a Mo₃Si-Mo₅Si₃ composite, Scripta Materialia*, Vol. 40, 1999, No.2, pp. 191-196

- [8] Bose, S.: *Engineering aspect of creep deformation of molybdenum disilicide*, Materials Science and Engineering, A155, 1992, 217-225
- [9] Petrovic, J.J. Vasudevan, A.K.: *Key developments in high temperature structural silicides*, Materials Science and Engineering, A261, 1999, 1-5
- [10] Chu, F. Thoma, D.J. McClellan, K. Peralta, P. He, Y.: Synthesis and properties of Mo₅Si₃ single crystals, Intermetallics, Vol. 7, 1999, 611-620
- [11] Rosales, I.: *Synthesis and characterization of Mo₃Si single crystal*, Journal of Crystal Growth, Vol. 310, 2008, 3833-3836
- [12] Tortorici, P.C. Dayanda, M.A.: Growth of Silicides and Interdiffusion in the Mo-Si System, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 30A, 1999, 545-550
- [13] Tortorici, P.C Dayanda, M.A.: Diffusion structures in Mo vs. Si solid-solid diffusion couples, Scripta Materialia, Vol. 38, No. 12, 1998, 1863-1869
- [14] Ji-Young, B. Jin-Kook, Y. Gyeung-Ho, K. Jae-Soo, K. Chong-Sool, C.: Study on reaction and diffusion in the Mo-Si system by ZrO₂ marker experiments, Scripta Materialia, Vol. 46, 2002, 537-542

MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERSTICS OF BIOMEDICAL TI-Cr ALLOYS WITH 5 AND 10 at.% OF COBALT

Ljerka Slokar, Tanja Matković, Prosper Matković, Borut Kosec*

University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia * University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenia

E-mail: slokar@simet.hr

ABSTRACT

The development of new materials for medical implants attracts considerable academic and commercial interest. Titanium alloys are among the most widely used and promising biomaterials because they possess desirable characteristics for biomedical purpose. It appears that the most adequate properties have alloys with structure of β titanium.

In this work a six titanium-chromium based alloys with 5 and 10 at. % of cobalt have been investigated with goal to obtain a new titanium alloys of β -type. Experimental Ti-Cr-Co alloys were prepared by melting pure elements in a laboratory arc furnace and metallographic treated for further analysis. Microstructural observations by scanning electron microscope (SEM) showed that alloys with 5 at. % of cobalt were single β -phase, while in those with 10 at. % of cobalt intermetallic compound Ti₂Co at grain boundaries and α -phase in the β -grains were established. Chemical compositions of present phases were determined by means of energy-dispersive spectrometry (EDS). Quantitative metallographic analysis was performed by computer program Image Tool (UTHSCSA). Mechanical properties such as hardness and strength were characterized by Vickers method (HV2) and compressive test respectively. Hardness of alloys increases with increasing chromium content and ultimate compressive strengths have high values. From the results obtained in this investigation it can be concluded that some a new Ti-Cr-Co alloys have a potential for biomedical application.

Key words: as cast Ti-Cr-Co biomedical alloys, microstructure, mechanical properties

SAŽETAK

Razvoj novih materijala za medicinske implantate privlači znatan akademski i komercijalni interes. Kao biomaterijali najviše se primjenjuju legure titana, jer posjeduju vrlo dobre karakteristike koje se zahtijevaju za navedene svrhe. Pokazalo se da najadekvatnija svojstva imaju njegove legure sa β -strukturom.

U ovom radu je istraživano 6 legura na osnovi titana i kroma s 5 i 10 at. % kobalta. Cilj je bio dobiti nove legure titana β tipa. Eksperimentalne Ti-Cr-Co legure proizvedene su taljenjem čistih elemenata u laboratorijskoj elektrolučnoj peći nakon čega su metalografski pripremljene za daljnja ispitivanja. Promatranjem mikrostrukture pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) je nađeno da su legure s 5 at. % kobalta β -jednofazne, dok je u onima sa 10 at. % kobalta na granicama zrna β faze izlučen intermetalni spoj Ti₂Co, a unutar zrna α faza. Kemijski sastavi prisutnih faza određeni su pomoću energijsko-disperzivne spektrometrije (EDS). Metalografska analiza je provedena pomoću računalnog programa Image Tool (UTHSCSA). Mehanička svojstva, kao što su tvrdoća i čvrstoća, određena su Vickersovom metodom (HV2) odnosno statičkim tlačnim pokusom. Tvrdoća legura se povećava s porastom udjela kroma, a tlačne čvrstoće imaju visoke vrijednosti. Iz rezultata dobivenih ovim istraživanjem može se zaključiti da neke Ti-Cr-Co legure novih kemijskih sastava imaju potencijalnu primjenu u biomedicini.

Ključne riječi: lijevane Ti-Cr-Co biomedicinske legure, mikrostruktura, mehanička svojstva

1. INTRODUCTION

The development of new materials for medical implants attracts considerable academic and commercial interest. Among metallic materials, titanium and its alloys are considered the most suitable for biomedical applications because they satisfy the property requirements better than any other competing materials, like stainless steels or Co-Cr alloys. It appears that the most adequate properties have alloys with structure of β titanium. Those β -alloys can be obtained by a certain addition of elements which stabilize a β -phase of titanium. Besides, it is important for biomedical use that alloying elements are non-cytotoxic [1-3].

In this paper was attempted to found a new chemical compositions of β -titanium alloys with non-toxic elements and with appropriate microstructure and mechanical characteristic for biomedical applications.

2. MATERIALS AND METHODS

The goal of this work was to obtain a new titanium alloys of β -type. For that purpose a six titanium-chromium based alloys with 5 and 10 at. % of cobalt have been investigated. Chromium and cobalt were selected as alloying elements because they are β -stabilizers of eutectoid type. According to binary phase diagram Ti-Co, cobalt has a low solubility in β titanium, so its contents in experimental alloys were 5 and 10 atomic percent. Contrary, chromium has a very good solubility in β -Ti and his addition was 10-20 at. %.

Alloys were prepared by melting the pure elements in a water-cooled copper crucible using a non-consumable tungsten electrode arc in a vacuum chamber. This vacuum chamber was first evacuuated and then purged with argon. To ensure an optimal chemical and structural homogeneity the ingots were re-melted a three times. The casting of alloys was realized in the same equipment by means of specially constructed copper anode, which served also as a casting mould. In this way, as cast cylindrical samples were obtained. They were sectioned using a Buehler Isomet low-speed diamond saw to attain a several samples for different examinations. Then, the small samples were mounted in an epoxy resin and metallographically prepared by a grinding and polishing. Some of them were etched with solution: $2,5 \text{ cm}^3 \text{ HF}_{conc.}$, $2,5 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_{3 \text{ conc.}}$, $70 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ at the room temperature.

Microstructure of investigated alloys were analysed by scanning electron microscope (SEM) with SE and BSE technique, respectively. Average chemical compositions of present phases were determined by means of energy-dispersive spectrometry (EDS). Quantitative metallographic analysis was performed by computer program Image Tool (UTHSCSA). Hardness of as cast alloys were measured by Vickers method (HV2) and strength by compressive test in an Amsler testing machine at a strain rate of $1 \cdot 10^{-4}$ /s at a room temperature.

3. RESULTS AND DISSCUSION

In this work microstructural and mechanical characteristics of a six biomedical Ti-Cr-5Co (No. 1 - 3) and Ti-Cr-10Co (No. 4 - 6) alloys were investigated. Observation of etched alloys 1 - 3 by scanning electron microscope with SE technique shows that all of three alloys with 5 at. % of cobalt have a single-phase microstructure (Figs. 1a-c).





 $r_{10}Co_5$ (b) Alloy 2, $Ti_{80}Cr_{15}Co_5$

(c)Alloy 3, Ti₇₅Cr₂₀Co₅





(d) Alloy 4, $Ti_{80}Cr_{10}Co_{10}$ (e) Alloy 5, $Ti_{75}Cr_{15}Co_{10}$ (f) Alloy 6, $Ti_{70}Cr_{20}Co_{10}$

Fig. 1. SEM micrographs of as cast (*a-c*) Ti-Cr-5Co alloys, (*d-f*) Ti-Cr-10Co alloys

From the SEM micrographs (Figs. 1d-f) of non-etched alloys with 10 at. % of cobalt it can be seen that all of them have three-phases microstructure. It consists of matrix (gray phase), grain boundaries (light phase) and dark phase. Those phases were characterized by enery-dispersive spectrometry (EDS).

Results obtained by EDS (Table 1) show that the chemical composition of matrix is very similar to alloy composition and corresponds to the β -phase. Light phase on the β -grain boundaries has composition which matches with that for intermetallic compound Ti₂Co and the composition of dark phase corresponds to α -phase.

Allow	Allow		Chemical composition of phases		
No.	composition, at.%	Element	β phase, at.%	Ti ₂ Co, at.%	α phase, at.%
1	1 Ti ₈₅ Cr ₁₀ Co ₅	Ti	87,03	-	-
1		Cr	8,61	-	-

Table 1. E	DS results	for as cast	Ti-Cr-Co	alloys
------------	------------	-------------	----------	--------

		Co	4,36	-	-
		Ti	82,32	-	-
2	$Ti_{80}Cr_{15}Co_5$	Cr	13,29	-	-
		Co	4,39	-	-
		Ti	78,23	-	-
3	Ti ₇₅ Cr ₂₀ Co ₅	Cr	16,97	-	-
		Co	4,80	-	-
		Ti	84,10	69,71	85,98
4	$Ti_{80}Cr_{10}Co_{10}$	Cr	8,62	8,07	7,95
		Co	7,27	22,22	6,12
		Ti	77,35	68,12	78,18
5	Ti ₇₅ Cr ₁₅ Co ₁₀	Cr	14,47	11,54	14,26
		Co	8,18	20,34	7,56
		Ti	75,38	66,12	77,58
6	$Ti_{70}Cr_{20}Co_{10}$	Cr	17,84	11,42	15,43
		Co	6,78	22,46	6,99

Quantitative analysis of microstructure was carried out by computer program Image Tool and the results for volume fractions of phases and average area of grains are shown in Table 2.

Table 2. The quantitative metallography results obtained by a program Image Te	ool
--	-----

Alloy, No.	Alloy composition, at.%	% β phase	% Ti ₂ Co	% α phase	Average area of grains, µm ²
1	Ti ₈₅ Cr ₁₀ Co ₅	100,00	-	-	1117,12
2	Ti ₈₀ Cr ₁₅ Co ₅	100,00	-	-	1498,91
3	Ti ₇₅ Cr ₂₀ Co ₅	100,00	-	-	10381,48
4	$Ti_{80}Cr_{10}Co_{10}$	66,39	30,62	2,99	130,17
5	Ti ₇₅ Cr ₁₅ Co ₁₀	61,25	31,79	6,96	57,99
6	Ti ₇₀ Cr ₂₀ Co ₁₀	59,14	31,07	9,79	54,90

Those data shows that the single β -phase alloys (with 5 at. % Co) have very large grains. Among them the alloy 3 with the maximal chromium content (20 at. %) has the largest average area of grains. The highest volume fraction of β -phase in alloys 4 – 6 (with 10 at. % Co) has the alloy 4 with the minimal chromium content (10 at. %). The lowest volume fraction of β -phase has the alloy 6 with maximal content of chromium (20 at. %). The volume fraction of β - and α - phases in the three-phases alloys 4 – 6 (with 10 at. % Co) depends of chromium content. It can be concluded that the volume fraction of β -phase decreases with increasing chromium content. On the contrary, the volume fraction of α -phase increases with chromium content. At the same time, the volume fraction of intermetallic compound Ti₂Co remains practically the same. The highest average area of β -grains in multi-phases alloys has the alloy 4 with the highest content of that phase.

Results of Vickers hardness measurements for experimental alloys are listed in Table 3. They indicate that single-phase alloys 1 - 3 have similar hardness values (359 - 423 HV2), which are in a good agreement with those for the other Ti-Cr-based alloys in papers [4,5].

Alloy, No.	Alloy composition, at.%	HV2	Compressive strength, MPa
1	Ti ₈₅ Cr ₁₀ Co ₅	359	1620
2	Ti ₈₀ Cr ₁₅ Co ₅	359	1710
3	Ti ₇₅ Cr ₂₀ Co ₅	423	1990
4	$Ti_{80}Cr_{10}Co_{10}$	489	1950
5	Ti ₇₅ Cr ₁₅ Co ₁₀	516	1900
6	Ti ₇₀ Cr ₂₀ Co ₁₀	535	1600

Table 3. Vickers hardness and compressive strength of as cast Ti-Cr-Co alloys

Hardness of alloys 4 - 6 are in the range 489 - 535 HV2 and increases with chromium content. That could be explained by solid-solution hardening effect of β - and α - phases and the presence of intermetallic compound Ti₂Co. Generally, the three-phases alloys with 10 at. % of cobalt have higher hardness values than the single-phases alloys, what could be clearly seen on Figure 2. Further, increasing in hardness with increasing chromium content is also observed for binary Ti-Cr alloys in paper [6].



Fig. 2. Relationship between Vickers hardness and content of chromium and cobalt

Strengths of investigated Ti-Cr-Co alloys were determined by compressive test and the results are given in Table 4. It can be seen, that all alloys have high compressive strengths which are much higher than that for some other biomedical alloys, like TiCr7,1Fe4,3 or TiCr20Si0,2 in papers [7,8]. Among the single-phase β -alloys with 5 at. % of cobalt, compressive strength increases with chromium content. Contrary to this, the strength of alloys with 10 at. % of cobalt decreases with increasing chromium content. The reason for that behavior in latter alloys is decreasing of the volume fraction of preferred β -phase.

4. CONCLUSIONS

From the results of represented study it can be concluded as follows:

- scanning electron microscopy (SEM) showed that alloys with 5 at. % of cobalt have single-phase microstructure, while those with 10 at. % of cobalt have three-phases microstructure,
- > energy-dispersive spectroscopy (EDS) revealed that β -phase matrix has the chemical composition similar to that of alloy; the intermetallic compound Ti₂Co precipitated at the grain boundaries of β -phase and the α -phase precipitated into the β -grains,
- > quantitative metallographic analysis indicate that the heterogeneity of the microstructure increases with chromium and cobalt content; homogenous β -alloys have coarse-grained microstructure,
- Vickers hardness (HV2) as well as compressive strength increases with heterogeneity of experimental alloys

According to the microstructure and mechanical characteristics of investigated as cast Ti-Cr alloys with 5 and 10 at. % of cobalt following that homogenous β -alloys with desirable properties for biomedical applications can be obtained at lower concentration of cobalt, i.e. 5 at. %.

5. REFERENCES

- 1. D. Bombač, M. Brojan, P. Fajfar, F. Kosel, R. Turk, *Review of materials in medical applications*, RMZ Materials and Geoenvironment, 54 (2007) 4, 471-499
- 2. M. Long, H.J. Rack, *Titanium alloys in total joint replacement a materials science perspective*, Biomaterials, 19 (1998) 1621-1639
- 3. G. Lütjering, J. C. Williams, *Titanium*, Springer, Berlin, 2003.
- 4. H-C. Hsu, S-C. Wu, T-Y. Chiang, W-F. Ho, *Structure and grindability of dental Ti-Cr alloys*, Journal of Alloys and Compounds 476 (2009) 817-825
- 5. M. Koike, M. Itoh, O. Okuno, K. Kimura, O. Takeda, T.H. Okabe, T. Okabe, *Evaluation of Ti-Cr-Cu alloys for dental applications*, Journal of Materials Engineering and Performance 14 (2005) 6, 778-783
- 6. W-F. Ho, T-Y. Chiang, S-C. Wu, H-C. Hsu, *Mechanical properties and deformation behavior of cast binary Ti-Cr alloys*, Journal of Alloys and Compounds 468 (2009) 533-538
- 7. B. Gunawarman, M. Niinomi, T. Akahori, T. Souma, M. Ikeda, H. Toda, *Mechanical properties and microstructure of low cost* β *titanium alloys for healthcare applications*, Materials Science and Engineering C, 25 (2005) 304-311
- 8. M. Niinomi, *Mechanical properties of biomedical titanium alloys*, Materials Science and Engineering A, 243 (1998) 231-236

UTJECAJ INDIJA NA ANODNO OTAPANJE ALUMINIJA U KLORIDNOJ OTOPINI

INF LUENCE OF INDIUM ON ANODIC DISSOLUTION OF ALUMINIUM IN CHLORIDE SOLUTION

Ivana Smoljko¹, Senka Gudić¹, Nenad Kuzmanić², Maja Mihaljević¹

¹Zavod za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21000 Split, ²Zavod za kemijsko inženjerstvo, Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21000 Split,

Hrvatska

Sažetak: U radu je ispitano anodno ponašanje Al i Al-In slitine u 2M NaCl otopini. Uzorci su polarizirani anodnim gustoćama struje različitog iznosa (od 20 do 100 mA cm⁻²) kroz vrijeme od 30 minuta. Tijekom anodne polarizacije snimani su potencijal-vrijeme odgovori, mjeren je volumen izlučenog vodika te određen gubitak mase. Po završetku mjerenja, površine uzoraka mikroskopski su analizirane i fotografirane pri uvećanju od 100 puta. Kod svih primijenjenih anodnih gustoća struje dolazi do istovremenog otapanja uzoraka i izlučivanja vodika. Povećanjem anodne struje linearno se povećava brzina otapanje metala, ali i brzina izlučivanja vodika (pojava negativnog diferencijalnog efekta, NDE). Ustanovljeno je da se legiranjem aluminija malim količinama indija uklanjaju osnovni nedostaci aluminija kao aktivnog anodnog materijala, tj. smanjuje se polarizacija elektrode za čak 0.4 V, smanjuje se NDE te se povećava anodna djelotvornost pri realnim radnim gustoćama struje Al/zrak baterije ($i \ge 80$ mA cm⁻²).

Ključne riječi: aluminij, Al-In slitina, aktivacija, negativni diferencijalni efekt.

Abstract: The objective of our research was to study the anodic behavior of Al and Al-In alloy in 2M NaCl solution. The samples were polarized anodically at different current density (from 20 up to 100 mA cm⁻²) during a 30 minute period. During the anodic polarization potential-time responses were recorded, the volume of the evolved hydrogen was measured and the mass loss of samples was determined. After the experiments, the surface of the tested materials was observed and photographed. The corrosion of Al and its alloy is accompanied by strong hydrogen evolution and the rate of this reaction has been found to increase with the increase in the anodic polarization which is a characteristic of the negative-difference effect (NDE). It was found that small amounts of indium as alloying element eliminate the basic disadvantages of aluminum as an active anode material, i.e. reduces the electrode polarization by 0.4 V, reduces the NDE, increases the anodic efficiency at anodic current density corresponding to real conditions of Al/air batteries ($i \ge 80$ mA cm⁻²).

Key words: aluminium, Al-In alloy, activation, negative difference effect.

1. UVOD

Posljednjih godina naglašen je potencijal uporabe aluminija i njegovih slitina kao materijala u proizvodnji vodika [1-7]. Uzimajući u obzir fizikalna svojstva aluminija (energetski kapacitet 2980 Ah/kg, specifična energija 8.1 kWh/kg), dostupnost, proizvodnju uporabom obnovljivih izvora energije, mogućnost recikliranja i prihvatljivu cijenu, uporaba aluminija predstavlja učinkovit, ekološki prihvatljiv i siguran koncept proizvodnje vodika te skladištenja i konverzije energije (Al/zrak baterije) [8-15]. Al/zrak kemijski izvori struje s neutralnim otopinama soli ili s lužnatim elektrolitom prvenstveno su se razvijali za uporabu u vojne svrhe kao izvor električne energije u svemirskim brodovima, električnim vozilima [9], u podmornicama te podvodnim bespilotnim vozilima [12,14]. Danas se istraživanja usmjeravaju na mogućnost uporabe Al/zrak baterija u industriji prijenosnih računala, mobilnih uređaja, medicinskih uređaja itd.

Problem u radu Al/zrak kemijskih izvora struje predstavlja reakcija izlučivanja vodika koja se odvija paralelno s reakcijom oksidacije aluminija jer uzrokuje smanjenje djelotvornosti baterije. U cilju postizanja zadovoljavajućeg iskorištenja energije u Al/zrak baterijama nastoji se učinkovito riješiti ovaj problem, kao i problem pasivacije aluminija.

Elektrokemijska aktivnost čistog aluminija može se poboljšati legiranjem s malim količinama elemenata koji imaju visoki prenapon izlučivanja vodika (npr. Hg, Mg, Zn, Ga, Tl, Sn, In, Cd, Bi). Legiranjem se mijenjaju svojstva površinskog oksidnog sloja i uklanjaju osnovni nedostaci aluminija: negativira se potencijal otvorenog strujnog kruga te se smanjuje otpornost zaštitnog oksidnog sloja, negativni diferencijalni efekt, polarizacija elektrode i korozija pri realnim radnim gustoćama anodne struje [15-23].

Da bi se Al/zrak baterije učinile što ekonomičnije, u posljednje vrijeme ispituju se mogućnosti izrade anoda od jeftinijeg i dostupnijeg aluminija tehničke čistoće. U tom cilju razvijaju se i ispituju binarne, ternarne pa čak i multikomponentne slitine tehničkog aluminija s različitim sadržajem i kombinacijom legirnih elementa [2,10,13].

U ovom radu je ispitan utjecaj In na anodno ponašanje (pojavu NDE, kao i na anodnu djelotvornost) tehničkog Al u kloridnoj otopini.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Mjerenja su provedena na Al (99.8 %) i Al-0.1%In elektrodama u 2M NaCl otopini. Prije svakog mjerenja površina elektroda je mehanički i kemijski obrađena.

Primjenom galvanostaske pulsne metode uzorci su polarizirani različitim anodnim gustoćama struje (od 20 do 100 mA cm⁻²) kroz vrijeme od 30 minuta. Snimani su potencijal-vrijeme odgovori, mjeren je volumen izlučenog vodika te određen gubitak mase. Nakon mjerenja, površine uzoraka mikroskopski su analizirane i fotografirane.

Mjerenja su izvedena u staklenom reaktoru (slika 1) sastavljenom od radne elektrode, protuelektrode (Pt) i referentne elektrode (ZKE). Tijekom ispitivanja, radna elektroda se nalazila ispod staklenog zvona, na koje je bila postavljena bireta. U bireti se sakupljao vodik izlučen za vrijeme mjerenja.



Slika 1. Elektrokemijski reaktor.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Galvanostatska polarizacija

Istraživanja u ovom radu su ciljano izvedena u svrhu određivanja utjecaja In na polarizacijske karakteristike, NDE i anodnu djelotvornost Al. Naime, mali iznos NDE i visoka vrijednost anodne djelotvornosti, vrlo su važne pozitivne karakteristike koje anodni materijal mora zadovoljiti pri primjeni u kemijskim izvorima struje tj. Al/zrak bateriji.

U svrhu određivanja navedenih karakteristika, ispitivani uzorci su polarizirani različitim anodnim gustoćama struje, a rezultirajući potencijal - vrijeme odgovori prikazani su na slici 2.



Slika 2. Potencijal – vrijeme odgovori snimljeni na Al i Al-In elektrodama u 2M NaCl otopini kod različitih anodnih gustoća struje: (a) 20, (b) 40, (c) 60, (d) 80 i (e) 100 mA cm⁻².

Nagli porast potencijala, primijećen u početnom dijelu potencijal-vrijeme odgovora pripisuje se nabijanju elektrokemijskog dvosloja zbog trenutne polarizacije elektrode, što se događa u prvih nekoliko milisekundi. Nakon nabijanja dvosloja, odvija se reakcija otapanja metala, te se na elektrodi od Al uspostavlja stacionarna vrijednost potencijala otapanja. Međutim, u slučaju Al-In slitine dobiveni su nešto složeniji potencijal-vrijeme odgovori. Nakon početnog nabijanja dvosloja, potencijal elektrode postaje sve negativniji te se uz lagane oscilacije uspostavlja stacionarna vrijednost potencijala. Na slici 3 prikazana je ovisnost stacionarnog potencijala o anodnoj struji otapanja za Al i Al-In slitinu.



Slika 3. Ovisnost stacionarnog potencijala o anodnoj gustoći struje za Al i Al-In elektrode u 2M NaCl otopini.

Kod oba promatrana uzorka stacionarni potencijal linearno raste s porastom anodne gustoće struje. U slučaju Al-In slitine vrijednosti potencijala su pomaknute za ≈ 0.4 V prema negativnijim vrijednostima, tj. aktivno anodno otapanje slitine odvija se kod negativnijih potencijala u odnosu na aluminij.

Poznato je da je površina Al gotovo uvijek prekrivena oksidnim slojem i da upravo svojstva tog sloja određuju njegovo elektrokemijsko ponašanje. Legirni element se može ugraditi u oksidni sloj te utjecati na njegovu strukturu, debljinu i otpornost. Podaci u literaturi ukazuju da u kloridnim otopinama indij omogućava lakšu adsorpciju kloridnih iona pri nižim potencijalima, što uzrokuje pomicanje potencijal aktivnog otapanja slitine prema negativnijim vrijednostima [20,22].

3.2. Negativni diferencijalni efekt

Promjena brzine izlučivanja vodika s porastom gustoće struje anodnog otapanja metala, tradicionalno nosi naziv diferencijalni efekt. Pozitivni diferencijalni efekt (PDE) dobro je objašnjen modernom teorijom elektrokemijske korozije. PDE odražava normalno ponašanje metala pri anodnoj polarizaciji, gdje se porastom anodnog prenapona povećava parcijalna anodna struja (otapanje metala), a smanjuje parcijalna katodna struja (izlučivanje vodika). NDE, međutim predstavlja abnormalno ponašanje metala pri anodnoj polarizaciji. NDE je određen činjenicom da se povećanjem anodne struje, i_a , linearno povećava i brzina izlučivanja vodika, i_{H_2} , što se može prikazati odnosom:

$$i_a \approx k i_{\rm H_2}$$
 (1)

u kojem *k* ovisi o eksperimentalnim uvjetima, uglavnom o sastavu materijala koji se anodno otapa. Vrijednosti za *k* obično se kreću u granicama od 0.01 do 0.20 [16,21]. U relevantnoj literaturi isti efekt se također objašnjava činjenicom da je anodna djelotvornost otapanja metala manja od 100 % zbog istovremenog izlučivanja vodika. Dakle, ukupna anodna struja, i_a , sastoji se od struje koja se troši na reakciju otapanja metala, i_m , i struje koja, u jednom manjem iznosu, odlazi na reakciju izlučivanja vodika, i_{H_a} :

$$i_{a} = i_{m} + i_{H_{2}} \tag{2}$$

Bez obzira koja se terminologija koristi, efekt je isti i zahtjeva posebnu pažnju. Naime, sprječavanje sporedne reakcije izlučivanja vodika uz istovremeno održavanje elektrokemijske aktivnosti anodnog metala jedan je od ključnih problema koji treba riješiti kako bi se postiglo zadovoljavajuće iskorištenje energije u sustavima Al/zrak baterija.

U svrhu određivanja NDE, za vrijeme anodne polarizacije Al i Al-In slitine, svakih 5 minuta mjeren je volumen izlučenog vodika, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 4. Vidljivo je da volumen izlučenog vodika linearno raste s porastom vremena anodne polarizacije. Što je gustoća struje veća, veći je i volumen izlučenog vodika. Nadalje, kod svih primijenjenih anodnih struja volumen izlučenog vodika je veći na Al nego na Al-In elektrodi.



Slika 4. Vremenska ovisnost volumena izlučenog vodika na Al i Al-In elektrodama u otopini 2M NaCl kod različitih anodnih gustoća struje.

Na osnovu rezultata volumetrijskog mjerenja volumena izlučenog vodika na površini uzoraka tijekom anodne polarizacije pri konstantnoj struji anodnog otapanja izračunata je gustoća struje izlučivanja vodika:

$$i_{\rm H_2} = \frac{zF\left(\frac{V}{V_{\rm m}}\right)}{t} \tag{3}$$

U gornjem izrazu i_{H_2} predstavlja struju koja se pri anodnoj polarizaciji gubi na reakciju izlučivanja vodika, V je volumen izlučenog vodika, V_m je molarni volumen plina, z je broj elektrona koji se izmjenjuju u reakciji, a F je Faradayeva konstanta. Na slici 5 grafički je prikazana ovisnost brzine izlučivanja vodika, izražene u obliku gustoće struje, o primijenjenoj anodnoj gustoći struje, i_a . Kao što se može vidjeti, za oba uzorka dobivene su linearne ovisnosti.



Slika 5. Ovisnost brzine izlučivanja vodika o anodnoj gustoći struje za Al i Al-In slitinu u 2M NaCl.

Iz nagiba dobivenih linearnih ovisnosti (slika 5) moguće je odrediti NDE [16,21]:

$$NDE = \frac{\Delta i_{\rm H_2}}{\Delta i_a} \times 100 \tag{4}$$

NDE određen na ovaj način iznosi 18.8 % za Al te 11.1 % za Al-In slitinu što je u skladu s rezultatima navedenim u literaturi [16,21].

Dakle, legiranjem Al malim količinama In (samo 0.1%):

smanjuje se polarizacija elektrode za 0.4 V,
smanjuje se NDE aluminija,

što su vrlo važne pozitivne karakteristike za anode u Al/zrak bateriji.

3.3. Anodna djelotvornost

Neposredno prije i poslije anodne polarizacije svaka elektroda je izvagana te je određen gubitak mase, koji je potom preračunat u gustoću struje, korištenjem izraza:

$$i_{\rm m} = \frac{\Delta m z F}{M t} \tag{5}$$

U gornjem izrazu Δm je gubitak mase pri anodnom otapanju, M je molarna masa, a t vrijeme. Ostale veličine imaju uobičajeno značenje.

Na slici 6 grafički je prikazana ovisnost gustoće struje otapanja metala o primijenjenoj anodnoj gustoći struje. Kao što se može vidjeti, za oba uzorka dobivene su linearne ovisnosti, a otapanje Al je veće u odnosu na Al-In slitinu.

Iz podataka o brzini izlučivanja vodika i brzini otapanja metala, tj. njima pripadajućih struja, moguće je odrediti anodnu djelotvornost ispitivanih uzoraka. Djelotvornost uzoraka određena je korištenjem izraza (slika 7) [17]:



Slika 6. Ovisnost brzine otapanja metala o anodnoj gustoći struje za Al i Al-In slitinu u 2M NaCl.

(6)

Slika 7. Ovisnost anodne djelotvornosti o anodnoj gustoći struje za Al i Al-In slitinu u 2M NaCl.

Porastom anodne gustoće struje, anodna djelotvornost Al se smanjuje. Međutim, anodna djelotvornost Al-In slitine ostaje konstantna (≈ 88 %) te pri realnim radnim gustoćama struje Al/zrak baterije ($i \ge 80$ mA cm⁻²) nadmašuje djelotvornost aluminija.

3.3. Snimke površine

Prisutnost indija u slitini dovodi do adsorpcije Cl⁻ iona pri negativnijim potencijalima što olakšava njeno aktivno anodno otapanje. Proces korozije je olakšan do te mjere da je već pri primjeni anodne struje od 20 mA cm⁻² golim okom primijećeno značajno otapanje Al-In slitine koje je popraćena izlučivanjem malih mjehurića vodika. Nakon nekog vremena na površini slitine formira se sloj korozijskih produkata. Kako se vrijeme polarizacije anodnom strujom povećava, korozija napreduje, a metal gubi svoju sjajnu površinu.

Naime, nakon polarizacije različitim gustoćama anodnih struja, Al i Al-In uzorci su oprani destiliranom vodom i osušeni u struju toplog zraka, a stanje površine je određeno primjenom optičkog mikroskopa uz povećanje od 100 puta. Rezultati su prikazani u tablici 1. Što je iznos anodne polarizacije veći, veća su i oštećenja na površinama obaju uzoraka.

Otapanje Al elektrode započinju pojavom mjestimičnih oštećenja površine u obliku lokalne korozije. Povećanjem anodne struje oštećenja se šire i postepeno zahvaćaju sve veći dio površine uzorka.

U usporedbi s tehničkim aluminijem, površina Al-In slitine je nakon svake anodne polarizacije znatno grublja. Oštećenja su veća i dublja. U ovom slučaju je već kod najniže anodne struje primijećena gruba morfologija, koja se porastom struje brzo širi, zahvaća cijelu površinu te već pri 40 mA cm⁻² poprima karakter opće korozije.

Pojava opće korozije uzorka, dodatna je pozitivna karakteristika anodnog materijala u Al/zrak kemijskim izvorima struje.

Tablica 1. Snimke površina Al i Al-In elektroda nakon polarizacije različitim anodnim gustoćama struje u 2M NaCl otopini pri uvećanju 100 puta



4. ZAKLJUČCI

Rezultati ispitivanja anodnog ponašanja aluminija i Al-In slitine u kloridnoj otopini pokazali su da:

- Pri anodnoj polarizaciji Al i Al-In slitine (kod svih primijenjenih anodnih gustoća struje) dolazi do istovremenog otapanja metala i izlučivanja vodika. Povećanjem anodne struje linearno se povećava brzina otapanje metala, ali i brzina izlučivanja vodika (pojava negativnog diferencijalnog efekta).
- Legiranjem aluminija malim količinama indija uklanjaju se osnovni nedostaci aluminija kao aktivnog anodnog materijala.
- Aktivno otapanje Al-In slitine odvija se pri znatno nižim polarizacijama elektrode, čak za 0.4 V u odnosu na tehnički aluminij.

- Legirni element značajno smanjuje negativni diferencijalni efekt aluminija. NDE za Al elektrodu iznosi 18.8 %, dok je za Al-In slitinu dobivena vrijednost od 11.1 %.
- Porastom anodne gustoće struje, smanjuje se anodna djelotvornost aluminija. Međutim, anodna djelotvornost Al-In slitine ostaje konstantna (≈ 88 %) te pri realnim radnim gustoćama struje Al/zrak baterije ($i \ge 80$ mA cm⁻²) nadmašuje djelotvornost aluminija.
- U usporedbi s tehničkim aluminijem, oštećenja na površini Al-In slitine su nakon svake anodne polarizacije znatno veća. Kod nižih struja oštećenja na površini slitine su lokalizirana. Međutim, porastom struje brzo se šire te zahvaćaju cijelu površinu elektrode. Pojava opće korozije uzorka, dodatna je pozitivna karakteristika anodnog materijala u kemijskim izvorima struje Al/zrak.

LITERATURA

[1] A. E. Sheindlin, A. Z. Zhuk, Russian Journal of General Chemistry 77 (2007) 778.

[2] S. S. Martínez, W. L. Benítes, A. A. Á. Gallegos, P. J. Sebastián, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 88 (2005) 237.

[3] O. V. Kravchenko, K. N. Semenenko, B. M. Bulychev, K. B. Kalmykov, *Journal of Alloys and Compounds* **397** (2005) 58.

[4] H. Z. Wang, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung M. Ni, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 845.

[5] L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado, Journal of Power Sources 169 (2007) 144.

[6] L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado, *International Journal of Hydrogen Energy* **32** (2007) 4702.

[7] M. Q. Fan, F. Xu, L. X. Sun, International Journal of Hydrogen Energy **32** (2007) 2809.

[8] H. Bin, L. Guangchuan, Rare Metals 25 (2006) 360.

[9] S. Yang, H. Knickle, Journal of Power Sources 112 (2002) 162.

[10] A. Z. Zhuk, A. E. Sheindlin, B. V. Kleymenov, E. I. Shkolnikov, M. Y. Lopatin, *Journal of Power Sources* **157** (2006) 921.

[11] M. Nestoridi, D. Pletcher, R. J. K. Wood, S. Wang, R. L. Jones, K. R. Stokes, I. Wilcock, *Journal of Power Sources* **178** (2008) 445.

[12] W. A. Ferrando, Journal of Power Sources 130 (2004) 309.

[13] A. G. Muñoz, S. B. Saidman, J. B. Bessone, Corrosion Science 44 (2002) 2171.

[14] T. A. Dougherty, A. P. Karpinski, J. H. Stannard, W. Halliop, S. Warner, Proceedings of the Conference on Intersociety Energy Conversion Engineering, IEEE V2 (1996) 1176.

[15] Q. Li, N. J. Bjerrum, Journal of Power Sources 110 (2002) 1.

[16] A. R. Despić, D. M. Dražić, M. M. Perunović, N. Ciković, Journal of Applied Electrochemistry 6 (1976) 527.

[17] Y. Hori, J. Takao, H. Shomon, *Electrochimica Acta* **30** (1985) 1121.

[18] C. D. S. Tuck, J. A. Hunter, G. M. Scamans, *Journal of the Electrochemical Society* **134** (1987) 2970.

- [19] J. Hunter, G. Scamans, J. Sykes, International Power Symposium 17 (1993) 193.
- [20] S.B. Saidman, S.G. Garcia, J.B. Bessone, J. Appl. Electrochem. 25 (1995) 252.
- [21] D. M. Dražić, J. P. Popić, Journal of Applied Electrochemistry 29 (1999) 43.
- [22] S. Zein El Abedin, F. Endres, J. Appl. Electrochem. 34 (2004) 1071.
- [22] S. Zein El Abedin, A. O. Saleh, Journal of Applied Electrochemistry 34 (2004) 331.

ANALIZA ISTALOŽENIH SOLI U PROTOČNOM DIJELU PARNE TURBINE 210 MW

Branko Staniša¹, Lidija Ćurković², Zdravko Schauperl²

¹Tehnički fakultet, Sveučilište u Rijeci, Vukovarska 58, 51000 Rijeka ²Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb

Sažetak: Tijekom eksploatacije parnih turbina uglavnom zbog nedovoljne čistoće svježe pare mogu se istaložiti soli na protočnom dijelu. Nastali sloj istaloženih soli smanjuje pouzdanost i korisnost parnih turbina, dok deblji slojevi tj. veće količine istaloženih soli mogu izazvati teške havarije turbine. U ovom radu prikazani su rezultati pregleda, istraživanja i analize slojeva istaloženih soli u protočnom dijelu parne turbine 210 MW. U svrhu utvrđivanja uzroka taloženja soli na turbini provedena je kemijska analiza slojeva. U ovom radu dane su mjere za smanjenje taloženja soli i metode za uklanjanje slojeva na protočnom dijelu parne turbine.

Ključne riječi: parna turbina, taloženje soli, uklanjanje istaloženih soli

ANALYSIS OF DEPOSITED SALTS IN THE THROUGH-FLOW AREA OF A 210 MW STEAM TURBINE

Abstract: During the exploitation of the steam turbine, mainly because of non-adequate purity of fresh steam, salts could be deposited on the through-flow area. Deposited salts decrease the reliability and efficiency of the steam turbine, while thicker layers i.e. higher quantities of deposited salts could cause serious damage to the turbine. This paper presents the results of the description, investigation and analysis of deposited salt layers in the through-flow area of a 210 MW steam turbine. In order to determine the cause of salt deposition on turbine surfaces a chemical analysis of deposited layers was carried out. This paper gives way to reducing the salt deposition, as well as methods for removal of deposited layers in the through-flow area of the steam turbine.

Key words: Steam turbine, deposited salts, removing deposited salts

1. UVOD

Parna turbina snage 210 MW ugrađena je u TE Plomin 2. Puštena je u pogon 1999. godine. Turbina je namijenjena za proizvodnju električne energije. Prvi remont turbine obavljen je 2009. godine. U tijeku remonta utvrđena je značajna količina istaloženih soli na protočnom dijelu turbine, tj. utvrđene su značajne naslage soli na površinama statorskih i rotorskih lopatica. Pod pojmom soli ovdje se jednim imenom podrazumijevaju sve topive i netopive primjese u vodi i pare. Istaložene soli smanjuju površinu poprečnog presjeka lopatičnog kanala i dovode do smanjenja korisnosti i snage turbine. One mijenjaju protočne karakteristike turbine i dovode do povećanja aksijalne sile turbine. Kod taloženja velikih količina soli, zbog povećanja aksijalne sile, može doći do oštećenja aksijalnog ležaja i teže havarije turbine [1]. Istaložene agresivne soli u protočnom dijelu turbine mogu uzrokovati razne oblike dodatne korozije, od kojih je najopasnija napetosna korozija [3-8].

Otopljene soli (različiti kationi i anioni) u protočni dio turbine dolaze sa svježom parom. Uzroci taloženja soli na površine protočnog dijela parne turbine mogu biti različiti. Taloženje soli na protočnom dijelu parne turbine uglavnom je povezano s pripremom napojne vode, održavanjem propisane kvalitete svježe pare, režimom rada parne turbine, brojem puštanja u pogon bloka, te uvjeta eksploatacije i dr. Postoji više teorija taloženja soli na površine protočnog dijela parnih turbina. Međutim, fizikalno-kemijski mehanizam po kojem se talože sve vrste soli u parnim turbinama, još nije u potpunosti poznat. Na tom području potrebna su daljnja teorijska i eksperimentalna istraživanja u laboratorijima i turbinama u eksploataciji.

U ovom radu dati su rezultati istraživanja istaloženih soli na površini protočnog dijela parne turbine 210 MW u TE Plomin 2. Dati su rezultati kemijske analize naslaga soli. Analizirani su uzroci istaloženih soli na turbini. Date su metode za odstranjivanje soli s površina protočnog dijela turbine. Predložene su mjere sprečavanja taloženja soli na površinama turbine.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2. 1. Osnovni tehnički podatci i opis turbine

Parna turbina snage 210 MW TE Plomin 2 je kondenzacijska reakcijskog tipa s međupregrijavanjem pare. Osnovni tehnički podaci turbine potrebni za analizu taloženja soli na protočnom dijelu su [10]:

- tlak svježe pare	14 MPa
- temperatura svježe pare	530 °C
- količina svježe pare	174,12 kg/s
- tlak međupregrijavanja pare	3,64 MPa
- temperatura međupregrijavanja pare	530 °C
 tlak pare na izlazu iz srednjetlačnog kućišta 	0,66 MPa
- temperatura pare na izlazu iz srednjetlačnog kućišta	260 °C
- tlak pare na izlazu iz turbine	4,6 kPa
- vlažnost pare na izlazu iz turbine	8,8 %
- količina pare na izlazu iz turbine	117,37 kg/s
- temperatura rashladne vode	20 °C
- brzina vrtnje rotora turbine	50 s^{-1}

Na slici 1. prikazan je uzdužni presjek kroz turbinu. Turbina se sastoji iz dva kućišta. Visoki i srednji tlak turbine nalaze se u jednom kućištu. Niski tlak turbine se nalazi u dvoprotočnom niskotlačnom kućištu. U visokom tlaku turbine ima 16 stupnjeva u srednjem tlaku ima također 16 stupnjeva i u dvoprotočnom niskotlačnom kućištu ima 7 stupnjeva u svakom protoku. Statorske lopatice ugrađene su direktno u kućište turbine, a rotorske lopatice

su ugrađene u vratilo rotora. Rotor visokog i srednjeg tlaka spojeni su s rotorom niskog tlaka turbine s krutom spojkom u jednu cjelinu.



Slika 1. Uzdužni presjek kroz reakcijsku kondenzacijsku parnu turbinu 210 MW TE Plomin 2

Svježa para dolazi iz kotla u visokotlačni dio turbine. U visokotlačnom dijelu turbine para ekspandira i odvodi se na međupregrijavanje gdje ponovno postiže temperaturu svježe pare. Nakon međupregrijavanja para se odvodi u srednji tlak gdje ekspandira i direktno se odvodi u niski tlak turbine. U niskom tlaku para ekspandira do kondenzacijskog tlaka i kondenzira u kondenzatoru. Iz kondenzatora kondenzat pare odvodi se pomoću kondenzacijskih pumpi preko regenerativnih zagrijača u otplinjač.

Turbina ima sedam nereguliranih oduzimanja pare za regenerativno zagrijavanje napojne vode. Prvo neregulirano oduzimanje pare je na izlazu iz visokog tlaka turbine pri tlaku 40 bar. Drugo i treće neregulirano oduzimanje pare je u srednjem tlaku turbine pri tlaku 22 bar i 12 bar i četvrto oduzimanje je na izlazu iz srednjeg tlaka. pri tlaku 6,5 bar. U niskom tlaku turbine je peto, šesto i sedmo neregulirano oduzimanje pare pri tlaku 2,7 bar, 0,99 bar i 0,2 bar. Peto neregulirano oduzimanje pare iz niskog tlaka izvodi se iza 2. stupnja lijevog protoka. Šesto oduzimanje pare izvodi se iza 4. stupnja desnog protoka. Sedmo oduzimanje pare izvodi se iza 6. stupnja iz oba protoka pare niskog tlaka.

Do uočavanja slojeva istaloženih soli na protočnom dijelu u tijeku remonta u 2009. godini turbina 210 MW TE Plomin 2 je radila ukupno 67200 sati, pri tome je imala 219 startova.

2. 2. Istaložene soli na turbini

U tijeku remonta turbine snage 210 MW TE Plomin 2 u 2009. godini uočeno je relativno veliko taloženje soli na njenom protočnom dijelu. Pregledom su utvrđene naslage soli na statorskim i rotorskim lopaticama visokog, srednjeg i niskog tlaka turbine. Istraživanjem je utvrđeno da od 1. do 6. stupnja visokog tlaka nema naslaga soli na rotorskim lopaticama. Od 6. stupnja počinju naslage soli da bi ih najviše bilo na rotorskim lopaticama zadnjeg stupnja. Na slici 2A prikazan je rotor visokog tlaka i detalji naslaga soli (slika 2B) na rotorskim lopaticama zadnjeg stupnja, tj. 16. stupnja visokog tlaka turbine. Na tim lopaticama debljina sloja istaloženih soli je do 1 mm. Ove naslage su velike glede na protočnu površinu i smanjivale su stupanj korisnosti i povećavale aksijalnu silu turbine.

Na rotoru srednjeg tlaka istraživanjem je utvrđeno da do 7. stupnja nema naslaga soli na rotorskim lopaticama. Od 7. stupnja počinju se uočavati naslage soli na rotorskim lopaticama i ima ih sve do zadnjeg stupnja srednjeg tlaka.



Slika 2. (A) Prikaz naslaga soli na rotorskim lopaticama visokog tlaka turbine i (B) detalja naslaga soli na rotorskim lopaticama 16. stupnja visokog tlaka.

Na slici 3 prikazane su istaložene soli na rotorskim lopaticama srednjeg tlaka turbine. Debljina naslaga soli na tim lopaticama je do cca 0,5 mm. Ove naslage soli smanjivale su korisnost turbine. Istraživanjem slojeva istaloženih soli na dvoprotočnom rotoru niskog tlaka utvrđene su na prva tri stupnja niskog tlaka u oba protoka naslage soli na rotorskim lopaticama.



Slika 3. Prikaz naslaga soli na rotorskim lopaticama srednjeg tlaka turbine.

Na slici 4. mogu se uočiti istaložene soli na rotorskim lopaticama prva tri stupnja niskog tlaka turbine. Od 3. stupnja dalje nema naslaga soli na rotorskim lopaticama niskog tlaka turbine. Ove naslage soli su također smanjivale korisnost turbine.



Slika 4. Prikaz naslaga soli na rotorskim lopaticama niskog tlaka turbine.

Male naslage soli uočene su na statorskim lopaticama zadnjeg stupnja niskog tlaka. Te naslage soli su zanemarive glede na protočnu površinu zadnjeg stupnja turbine. Na rotorskim lopaticama zadnjeg stupnja niskog tlaka nisu uočene naslage soli.

2. 3. Kemijska analiza istaloženih soli na turbini

U svrhu određivanja kemijskog sastava istaloženih soli na lopaticama turbine uzorkovana su dva uzorka: uzorak 1 i uzorak 2.

- Uzorak 1 predstavlja istaložene soli na rotorskim lopaticama zadnjeg stupnja, tj. lopatica 16. stupnja visokog tlaka (Slika 2A i 2B).
- Uzorak 2 predstavlja istaložene soli na rotorskim lopaticama srednjeg tlaka turbine (slika 3).

Kemijska analiza uzoraka naslaga soli obavljena je kemijskim (apsolutnim ili klasičnim) i fizikalnim (instrumentalnim ili komparativnim) analitičkim metodama.

Za određivanje sadržaja SiO_2 i gubitka žarenjem u uzorku 1 i 2 korištena je gravimetrijska metoda (kemijska ili apsolutna ili klasična).

Za određivanje sadržaj metala (Al, Cu, Cr, Ni, K, Mn, Zn, Na, Mg, Mo, Fe i Ca) u uzorcima istaloženih soli (uzorak 1 i 2) korištena je plamena atomska apsorpcijska spektrofotometrija (AAS 6800, Shimadzu) kao fizikalna (instrumentalna ili komparativna) metoda.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Rezultati kemijske analize istaloženih soli

Analizirajući naslage soli na lopaticama protočnog dijela turbine proizlazi da se one mogu podijeliti u dvije grupe:

- Prva grupa naslaga soli na lopaticama visokog tlaka od 6. do 16. stupnja (Slika 2A i 2B, uzorak 1).
- Druga grupa naslaga soli na lopaticama srednjeg tlaka od 7. do 16. stupnja i lopaticama niskog tlaka od 1. do 3. stupnja (Slika 3 i 4, uzorak 2).

Rezultati kvantitativne kemijske analize navedenih parametara, iskazani masenim udjelom, prikazani su u Tablici 1.

	w, %		
Analızıranı parametar	Uzorak 1	Uzorak 2	
SiO ₂	25,60	12,33	
Al_2O_3	0,56	9,35	
Cu	0,90	27,29	
Cr	0,025	0,12	
Ni	<0,01	0,014	
K	0,013	0,010	
Mn	0,011	0,06	
Zn	0,01	0,30	
Na	16,44	10,72	
Mg	n.n.	<0,01	
Мо	0,88	3,03	
Fe	0,95	5,71	
Са	n.n.	n.n.	
Gubitak žarenjem na 450 °C	37,61	6,38	

Tablica 1. Rezultati kemijske analize sastava uzorka 1 i uzorka 2.

n.n.= nije nađeno

Iz dobivenih rezultata kemijske analize može se uočiti da u uzorku 1 sadrži najveći udio SiO_2 (25,60 %), zatim Na (16,44 %). Sadržaj ostalih analiziranih komponenti u uzorku 1, tj. u naslagama soli na rotorskim lopaticama visokog tlaka turbine, su u relativno malim količinama. Uzorak 2 sadrži najveću količinu Cu (27,29 %), zatim SiO₂ (12,33 %), Na (10,72), Al₂O₃ (9,35 %), Fe (5,71 %) i Mo (3,03 %). Sadržaj ostalih komponenti u uzorku 2, tj. u naslagama soli na rotorskim lopaticama srednjeg tlaka turbine, su u relativno malim količinama.

Potrebno je provesti i rendgensku difrakcijsku analizu [9] kako bi se utvrdilo u kojem obliku su istaloženi ion Cu, Na, Fe, Mo, Cr, Ni, K, Mn i Zn.

3.2. Analiza nastajanja i taloženja soli u protočnom dijelu turbine

Do taloženja soli u protočnom dijelu turbine može doći jedino ako svježa para sadrži određene komponente (katione, anione, otopljeni kisik,...). U svježu paru pojedine komponente (kationi, anioni, otopljeni kisik) dolaze uglavnom iz napojne vode nakon njene kemijske pripreme, jer bi bilo preskupo proizvesti kemijski čistu vodu. Manji dio kationa i aniona dolazi od dodataka za obradu napojne vode, a dio kationa i aniona može doći od korozijskih produkata iz kondenzatora, zagrijača kondenzata i napojne vode, cjevovoda i dijelova kotlovskog postrojenja. Također dio kationa i aniona u sustav voda-para može doći prodorom rashladne vode iz kondenzatora kroz loše zabrtvena mjesta.

Da bi postrojenje generatora pare i turbine pouzdano radilo za napojnu vodu i svježu paru propisane su dozvoljene količine pojedinih komponenti. Visoka kvaliteta može se postići prije svega proizvodnjom kvalitetne vode, a zatim kontroliranjem i održavanjem propisanih parametara. U tim uvjetima su propisani maksimalno dozvoljeni sadržaji pojedinih primjesa, tj. parametara (kationa, aniona, otopljenog kisika i sl.) u napojnoj vodi i svježoj pari. Kada bi se ispunjavali ti uvjeti ne bi bilo ni uvjeta za taloženje soli na turbinama i ne bi bilo većeg problema. Međutim, u nekim slučajevima jako je teško održati propisanu kvalitetu napojne vode i svježe pare, pa sa svježom parom mogu u turbinu ući veće količine kationa, aniona, kisika od propisanih. Kolika će količina otopljenih soli iz generatorske vode prijeći u proizvedenu zasićenu paru ovisi o topivosti prisutnih soli u pari, o gustoći pare, temperaturi. Količina otopljenih soli u generatorskoj vodi i proizvedenoj zasićenoj pari znatno ovisi i o tlaku pare [11]. Za sve vrste soli sa povećanjem tlaka povećava se topivost soli u proizvedenoj suhozasićenoj pari i dostiže maksimalnu vrijednost pri kritičnom tlaku, gdje je jednofazna sredina. Sa smanjenjem tlaka znatno se smanjuje topivost soli u pari.

Do danas još nema pouzdanih podataka za fizikalno-kemijskim mehanizmima kristalizacije i izdvajanja iz pare krute faze tj. soli i njenog taloženja na površine protočnog dijela turbine. Izdvajanje tj. taloženje krute faze iz prisutnih kationa, aniona, otopljenog kisika i dr. komponenti u pari moguće je samo u tom slučaju ako otopljene tvari u pregrijanoj pari pređu granicu njene sposobnosti za otapanjem u bilo kojem stupnju turbine. Do taloženje će doći samo ako umnožak koncentracije kationa i aniona pređu vrijednosti konstante produkta topivosti za određenu sol. Budući da kroz cijeli protočni dio turbine para prođe za deseti dio sekunde, u uvjetima velike prezasićenosti, izdvajanje krute faze i njeno taloženje ne postiže se samo na stupnjevima u kojima se dostigla granica topivosti pojedinih vrsta soli, već se nastavlja dalje i na slijedećim stupnjevima turbine.

Analiza kemijskog sastava istaloženih soli (Tablica 1.) je pokazala da se na lopaticama visokotlačnog dijela turbine 210 MW taloži SiO_2 u iznosu 26,60 %, a na lopaticama srednjeg i niskog tlaka 12,33 %. Soli SiO_2 su dobro topive u pari pa dostižu granicu topivosti pri srednjim tlakovima i talože se na zadnjim lopaticama visokog tlaka, te na lopaticama srednjeg i niskog tlaka. SiO_2 se smatra bezopasnim za koroziju. Međutim, taloženje SiO_2 na lopaticama turbine smanjuje efikasnost turbine.

Natrijeve soli taložile su se na lopaticama visokog tlaka s udjelom Na od 16,44 %, a na lopaticama srednjeg i niskog tlaka udio Na u soli je 10,72 %. Ove soli zbog dobre topivosti u pari mogu se taložiti po cijelom protočnom dijelu turbine. Prisutnost Na u pari može uzrokovati taloženje različitih soli. Ako se Na istaloži u obliku natrij klorida i/ili natrij hidrogensulfata predstavlja opasnost za pojavu pukotina uslijed napetosne korozije na dijelovima turbine.

Istraživanja su pokazala da se soli Cu (vjerojatno u obliku CuO i/ili Cu₂O) talože na lopaticama srednjeg i niskog tlaka s udjelom Cu u soli u iznosu od 27,29 %, dok su u visokom tlaku utvrđene puno manje količine Cu u istaloženim solima (udio Cu je 0,9 %). Prisutnost Cu u pari i taloženje posljedica je korozije cijevi iz bakrenih slitina u izmjenjivačima topline i turbinskom kondenzatoru. Naslage soli željeznog oksida mogu nastajati na svim stupnjevima visokog, srednjeg i niskog tlaka turbine, pri čemu na stupnjevima gdje je drugih soli malo, njegov postotni sadržaj može naglo porasti. Soli Fe su najčešće u obliku Fe₃O₄ i samo djelomično u obliku Fe₂O₃. Željezo je prisutno u pari kao posljedica korozije cjevovoda i dijelova postrojenja generatora pare.

Ako u turbinu ulazi svježa para prezasićena s otopljenim solima (kationima, anionima, otopljenim kisikom,..), do njihovog izdvajanja i taloženja na površine lopatica može doći već na prvim stupnjevima. Do izdvajanja i taloženja soli u protočnom dijelu turbine neće doći, ako umnožak koncentracije kationa i aniona ne prekorači vrijednost konstante produkta topivosti za svaku pojedinu sol obzirom na tlak pare, gustoću i temperaturu.

3.3. Uklanjanje naslaga soli iz protočnog dijela turbine

Naslage istaloženih soli u protočnom dijelu turbine smanjuje pouzdanost, korisnost i snagu turbina a u nekim slučajevima može uzrokovati i njihovu težu havariju. Prema tome neophodno je povremeno odstranjivati naslage soli iz protočnog dijela turbina, kada tlak pare u komori iza regulacijskog stupnja poraste iznad dozvoljenog. Postoji više metoda za odstranjivanje naslaga soli. Naslage soli u protočnom dijelu turbine mogu biti topive i netopive u vodi. Topive naslage soli, kao što su soli natrija, mogu se odstraniti pranjem protočnog dijela turbine s vlažnom parom.

Za odstranjivanje netopivih soli u vodi, kao što su oksidi željeza i mjedi, a također i silicijev dioksid u kristalnom i amorfnom obliku, koriste se značajno složenija kemijska pranja s primjenom reagensa u kojima su pojedine soli topive. Otapanje naslaga spojeva SiO₂ izvodi se sa lužnatom otopinom. Ono se može izvoditi pod opterećenjem ili u praznom hodu sa smanjenom brzinom vrtnje. Za otapanje naslaga oksida željeza i mjedi s površina protočnog dijela turbine može se uspješno primjenjivati pranje s otopinom smjese karbonata, amonijaka, hidrazina, sumporne i limunske kiseline. Novija metoda za uklanjanje soli netopivih u vodi je primjena oktadecilomina (ODA) $C_{18}H_{37}NH_2$. ODA penetrira u naslage soli i čisti površine metala od njih.

U slučaju kada se naslage soli ne mogu odstraniti otapanjem u vodi ili kemijskim pranjem turbine, otvara se turbina i primjenjuje se mehaničko čišćenje rotora i razdjelnih stijena. Mehaničko odstranjivanje naslaga soli izvodi se najčešće pjeskarenjem. Pjeskarenje se obično primjenjuje za odstranjivanje naslaga soli u tijeku remonta turbina. Odstranjivanje naslaga soli u tijeku remonta turbina. Odstranjivanje naslaga soli u tijeku remonta turbina. Stalenih perli.

U tijeku remonta turbine 210 MW TE Plomin 2 naslage soli su odstranjene sa mlazom staklenih perli. Staklene perle manje oštećuju površinu lopatica u odnosu na pijesak.

4. ZAKLJUČAK

U tijeku remonta parne turbine 210 MW TE Plomin 2 u 2009. godine utvrđene su značajne naslage soli na površinama njenog protočnog dijela. Naslage soli smanjivale su pouzdanost, stupanj korisnosti i snagu turbine. Za poduzimanje mjera za sprečavanje taloženja soli u turbini provedeno je istraživanje nastajanja naslaga soli.

U protočni dio turbine sa svježom parom mogu doći razne vrste otopljenih soli (kationi, anioni, otopljeni kisik,..). Tijekom ekspanzije pada tlak pare i smanjuje se topivost soli, te dolazi do njihove kristalizacije, izdvajanja i taloženja na površine protočnog dijela turbine.

Ako je koncentracija otopljenih soli (kationa, aniona, otopljenog kisika,..) u pari mala i ne prelazi granicu svoje zasićenosti niti u jednom stupnju turbine, do izdvajanja i taloženja soli na površine protočnog dijela turbine neće doći. Prema tome za sprečavanje taloženja soli u protočnom dijelu turbine, potrebno je koristiti kvalitetnu napojnu vodu i svježu paru, zatim kontrolirati i održavati propisane parametre. Za taloženje soli u protočnom dijelu turbine obično je odgovorna kemijska priprema napojne vode.

Poznavanje topivosti soli je jako važno i predstavlja osnovu za razumijevanje taloženja na površini parne turbine. To je važno u dijagnostici, prevenciji, predviđanju i rješavanju procesa koji uključuju depoziciju soli.

Za uklanjanje naslaga soli iz protočnog dijela turbina postoje više metoda. Topive naslage soli u vodi mogu se odstraniti pranjem turbine s vlažnom parom u praznom hodu ili pod smanjenim opterećenjem. Pri puštanju u pogon i zaustavljanju turbine može se također
oprati dio naslaga soli. Netopive naslage soli u vodi odstranjuju se složenijim kemijskim pranjem.

Za naslage soli koje se ne mogu zadovoljavajuće odstraniti vodenim ili kemijskim pranjem, otvara se turbina i primjenjuje se mehaničko čišćenje. Mehaničko čišćenje se obično izvodi pjeskarenjem ili mlazom staklenih perli.

U tijeku remonta odstranjivanje naslaga soli s protočnog dijela turbine 210 MW TE Plomin 2 izvršeno je mlazom staklenih perli.

5. LITERATURA

- [1] B. Staniša, L. Pomenić, Zasoljenje protočnog dijela parnih turbina, Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, *Engineering Review*, 20 (2000) 61-72.
- [2] L. Pomenić, B. Staniša, Korozijski procesi u parnim turbinama, Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, *Engineering Review*, 16 (1996) 129-138.
- [3] L. Staniša, L. Pomenić, Napetosna korozija turbinskih diskova, Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, *Engineering Review*, 18 (1998) 23-34.
- [4] D.A. Rosario, R. Viswanathan, C.H. Wells, G. J. R. Licina, Stress Corrosion Cracking of Steam Turbine Rotors, *Corrosion*, 54(7) (1998) 531-545.
- [5] Lj.V. Rajković, Corrosion processes in thermal power plants caused by nonadequate water quality, *Structural Integrity and Life*, 7 (2) (2007) 83-88.
- [6] V.Semenov, A.Troitskii, R. Agapov, K. Poparov, B. Dooley, Measurement of the conductivity of liquid films in the turbine flow path, *Power Plant Chemistry*, 4 (1) (2002) 13-17.
- [7] J.F. Galobardes, D. R. Van Hare, L. B. Rogers, Solubility of Sodium Chloride in Dry Steam, *Journal of Chem. Eng. Data*, 26 (1981) 363-366.
- [8] J. C. Bellows, A. H. Harvey, Steam Solubilities for Combustion Turbine Steam Cooling, *International Journal of Thermophysics*, 20(1) (1999) 197-205.
- [9] L.A. Burkardt, C.E. Imhoff, X-Ray Diffraction Studies of Steam Turbine Deposits, *Ind. Eng. Chem.*, 39 (11) (1947) 1427–1432.
- [10] Tehnička dokumentacija TE Plomin 2.
- [11] M. Šivak, Priprema napojne vode, Savez energetičara Hrvatske, Zagreb, 1984.

KARAKTERIZACIJA MJEŠAVINA POLI(VINIL-KLORIDA) I POLI(ETILEN-OKSIDA)

CHARACTERIZATION OF POLY(VINYL CHLORIDE) AND POLY(ETHYLENE OXIDE) BLENDS

Nataša Stipanelov Vrandečić, Miće Jakić, Ivka Klarić, Tomislav Leko Zavod za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Teslina 10/V 21000 Split, Hrvatska, e-mail: mjakic@ktf-split.hr

Sažetak: Istraživane su interakcije poli(vinil-klorida) (PVC) i poli(etilen-oksida) (PEO) i to u otopini, taljevini i u čvrstom stanju. Interakcije polimera procijenjene su na temelju Sunove teorije određivanjem parametra α iz viskozimetrijskih podataka. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i infracrvenom (FT-IR) spektroskopijom istražuju se interakcije polimera u taljevini, odnosno u čvrstom stanju DSC krivulje istraživanih mješavina pokazuju dvije temperature staklastog prijelaza koje odgovaraju staklištima čistih polimera, što je karakteristika nemješljivosti, i neznatno sniženje tališta PEO-a. Na FT-IR spektrima također nisu uočeni pomaci karakterističnih vrpci koji bi ukazivali na mješljivost. Toplinska stabilnost PVC-a i PEO-a u mješavini istraživana je dinamičkom termogravimetrijom (TG). Interakcije komponenata mješavine i njihovih razgradnih produkata procijenjene su usporedbom eksperimentalnih termogravimetrijskih krivulja i krivulja izračunatih na osnovu pravila aditivnosti.

Ključne riječi: diferencijalna pretražna kalorimetrija, dinamička termogravimetrija, infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom, poli(etilen-oksid), poli(vinil-klorid), viskozimetrija razrijeđenih otopina

Abstract: The aim of this work is to evaluate interactions of poly(vinyl chloride) (PVC) and poly(ethylene oxide) (PEO) in solution, in molten and solid state. The presence of interactions among the investigated polymers in solution was evaluated according to the Sun theory by determination of α parameter from the viscosimetric data. Differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) were used in order to evaluate interactions of amorphous PVC and semi-crystalline PEO in molten and solid state, respectively. The DSC heating curves of PVC/PEO blends show two glass transition temperatures, Tg, which corresponds to the PVC and PEO glass transition temperatures, and also very small PEO melting temperatures depression. This behaviour is characteristic of immiscible blends. The shifts in characteristic peaks in FTIR spectra which would indicate miscibility are not observed, too. Thermal stability of the PVC and PEO in blends was investigated by dynamic thermogravimetry (TG). The interaction of blend components and its degradation products were evaluated by comparison of the experimental thermogravimetry curves with those calculated according to the additivity rule.

Keywords: differential scanning calorimetry, dilute solution viscometry, dynamic thermogravimetry, Fourier transform infrared spectroscopy, poly(ethylene oxide), poly(vinyl chloride)

1. UVOD

Poli(etilen-oksid) (PEO) je djelomično kristalan, biokompatibilan, biorazgradljiv i u vodi topljiv polimer.¹ Pokazuje izvrsnu preradljivost i izvanredna mehanička svojstva. Komercijalno je dostupan u širokom području molekulskih masa (20 000 - 8 000 000) i ima vrlo raznoliku primjenu u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, u proizvodnji premaza i papira, medicini, itd.^{2,3} U novije vrijeme osobito je interesantna njegova primjena u izradi polimernih membrana. PEO ima veliki afinitet prema CO₂, te može selektivno izdvojiti CO₂ iz smjese plinova.² Međutim, čisti PEO je sklon kristalizaciji i ne može tvoriti homogene membrane bez strukturnih defekata, a također se ne može upotrijebiti pri visokim temperaturama i tlakovima zbog loših mehaničkih svojstava pri tim uvjetima. Miješanjem PEO-a s relativno jeftinim poli(vinil-kloridom) (PVC) poboljšava se čvrstoća i otpornost na trošenje polimernih membrana.⁴ Mješavine PVC-a i PEO-a upotrebljavaju se i za druge namjene, npr. za izradu ambalažnih materijala, poljoprivrednih filmova, kao sustav za pohranu toplinske energije, za izradu funkcionalnih premaza visokih barijernih svojstava itd.^{5,6} U literaturi^{4,7-9} postoje proturječni podatci o potpunoj ili djelomičnoj mješljivosti PVC-a i PEO-a. Dok jedni smatraju da su PEO i PVC mješljivi samo pri većim udjelima PVC-a u mješavini, drugi nalaze da su mješljivi ako za udjele PVC-a manje od 60 %. Etxeberria i ostali¹⁰ zaključili su da su mješljivi pri velikom udjelu PVC-a (80 mas%) ili PEO-a (80 mas%), dok su istraživani polimeri manje kompatibilni za sastav 50/50. Prema S. M.da Neiro i sur.⁹ mišljenja su da mješljivost ovih polimera ovisi o molekulskoj masi PEO-a pri čemu se pozitivne interakcije u mješavini smanjuju povećanjem molekulske mase.

Svojstva mješavina značajno ovise o metodama i uvjetima pripreme, mješljivosti komponenata, specifičnim interakcijama, morfologiji uzorka kao i o molekulskoj masi te raspodjeli molekulskih masa. Stoga je cilj ovog rada bio istražiti interakcije amorfnog PVC-a i djelomično kristalnog PEO-a u otopini, taljevini i čvrstom stanju, odnosno istražiti toplinsku stabilnosti komponenata mješavine budući da su one izložene djelovanju topline tijekom proizvodnje i uporabe.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijal i priprema

Za pripremu mješavina upotrijebljeni su komercijalni polimerni prahovi PVC-a ($M_v = 86000$), proizvođača Solvin, Belgija i PEO-a ($M_v = 100000$), proizvođača Dow Chemical, SAD.

PVC/PEO mješavine različitih masenih omjera (100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 i 0/100), za toplinske i spektroskopske metode, pripremljene su miješanjem polimernih prahova u laboratorijskom ekstruderu (Dynisco, Qualitest North America) pri 160 °C i brzini pužnog vijka od 180 okr/min. Nakon ekstrudiranja uzorci su toplo presani. Da bi se spriječila toplinska razgradnja PVC-a tijekom ekstrudiranja u mješavine je dodano 2 mas.% Ca/Zn stabilizatora (Reapack B-NT/7060).

2.2. Viskozimetrija razrijeđenih otopina

Viskozimetrijska mjerenja provedena su pomoću Ubbelhodeova kapilarnog viskozimetra pri konstantnoj temperaturi $30,0 \pm 0,1$ °C. Početne otopine homopolimera PVC-a i PEO-a pripremljene su otapanjem polimernih prahova u tetrahidrofuranu (THF) u koncentraciji 0,5 g/dL. Binarne otopine pripremljene su miješanjem odgovarajućih količina polimernih otopina u omjerima 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 i 0/100. Relativna

viskoznost η_{rel} izračunata je iz omjera vremenâ istjecanja otopine, *t*, i čistog otapala, t_0 ($\eta_{rel} = \eta/\eta_0 = t/t_0$).

2.3. Difrencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinske karakteristike PVC-a i PEO-a u mješavinama određene su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (Mettler Toledo DSC 823°) u atmosferi dušika (50 cm³/min). Za određivanje staklišta (Tg) uzorci su zagrijavani i hlađeni brzinom 20 °C min⁻¹ od -90 do 120 °C. Pri temperaturi -90 i 120 °C uzorci su zadržavani po 5 minuta. Staklište je određeno iz drugog ciklusa zagrijavanja kao temperatura početka prijelaza, Tg(onset), i kao<u>temperatura koja</u>odgovara polovin<u>ja</u> maksimalne vrijednosti promjene <u>specifičnog</u> toplinskog kapaciteta,⁶ Tg(midpoint). Tališta (T_t) su određena iz DSC krivulja snimljenih brzinom zagrijavanja 10 °C min⁻¹ od 25 do 120 °C kao onset temperatura, $T_{t(onset)}$, i kao temperatura u vrhu endotermnog pika, $T_{t(max)}$. Kristališta su određena na isti način iz krivulja hlađenja kao $T_{c(onset)}$ i $T_{c(max)}$. Entalpija taljenja, ΔH_t , i kristalizacije, ΔH_c , određene su kao površine ispod endotermnih, odnosno egzotermnih pikova.

2.4. Infracrvena spektrometrija s Fourievom transformacijom (FT-IR)

FT-IR spektri PVC/PEO mješavina zabilježeni su HATR (horizontalna prigušena totalna refleksija) tehnikom na Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometru. Spektri su rezultat 10 uzastopnih mjerenja pri rezoluciji od 4 cm⁻¹ u području valnih brojeva od 4000 do 650 cm⁻¹ pri sobnoj temperaturi.

2.5. Dinamička termogravimetrija (TG)

Toplinska razgradnja istraživanih polimera provedena je dinamičkom termogravimetrijom pomoću Perkin Elmer Pyris 1 TGA uređaja. TG krivulje PVC/PEO mješavina snimljene su u struji dušika (30 cm³min⁻¹) u temperaturnom području 50 - 650 °C brzinom zagrijavanja 2,5 \Box °Cmin⁻¹. Određene su karakteristike termogravimetrijskih (TG) i diferencijalnih termogravimetrijskih (DTG) krivulja: temperatura početka razgradnje (T_{onset}), temperatura pri kojoj polimer izgubi 5 % početne mase ($T_{5\%}$), temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) i maksimalna brzina razgradnje (R_{max}).

3. REZULTATI RADA I RASPRAVA

3.1 Viskozimetrija razrijeđenih otopina

Interakcije istraživanih polimera u otopini karakterizirane su viskozimetrijskom metodom. Iz vremenâ protjecanja za svaku polimernu mješavinu izračunata je specifična viskoznost, ($\eta_{sp} = \eta_{rel}$ -1), pri različitim koncentracijama otopine. Granični viskozni broj, [η] određen je iz grafičkog prikaza ovisnosti reducirane viskoznosti (η_{sp}/c) o koncentraciji otopine, c, prema Hugginsovoj jednadžbi:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \tag{1}$$

Ovisnost (η_{sp}/c) nasuprot *c* za istraživano područje koncentracija je linearna. Iz nagiba $b = K_H [\eta]^2$ ekstrapoliranih pravaca određene su Hugginsove konstante $K_{\rm H}$. Prema Sunovoj

teoriji¹¹ interakcije u polimernim mješavinama moguće je procijeniti određivanjem parametra α :

$$\alpha = K_{\rm H} - K_1 \tag{2}$$

gdje je K_1 parametar mješavine prema jed. 3:

$$K_{1} = \frac{K_{A}[\eta]_{A}^{2} w_{A}^{2} + K_{B}[\eta]_{B}^{2} w_{B}^{2} + 2\sqrt{K_{A}K_{B}}[\eta]_{A} w_{A}[\eta]_{B} w_{B}}{(K_{A}[\eta]_{A} + K_{B}[\eta]_{B})^{2}}$$
(3)

 K_A , $[\eta]_A$, w_A i K_B , $[\eta]_B$, w_B su Hugginsove konstante, granični viskozni broj i maseni udio PVC-a, odnosno PEO-a. Podatci za istraživane mješavine prikazani su u tablici 1.

	J 1 L	[]/	
w(PEO)/%	[η]/cm ³ g ⁻¹	$b/(cm^{3}g^{-1})^{2}$	α
0	78	1955	-
20	79	4001	0,295
40	77	4268	0,386
50	77	4576	0,422
60	76	4353	0,404
80	87	4799	0,257
100	84	2640	-

Tablica 1. Viskozimetrijski podaci $[\eta]$, *b* i α za PVC/PEO mješavine.

Iz viskozimetrijskih podataka razrijeđenih otopina određuje se mješljivost na osnovu činjenice da molekule istraživanih polimera u otopini mogu postojati u molekulski dispergiranom stanju pri čemu se međusobno privlače ili odbijaju što će utjecati na viskoznost otopine. Vrijednosti parametra $\alpha > 0$, ukazuju na postojanje privlačnih sila među komponentama mješavine. Obrnuto, ako su vrijednosti parametra $\alpha < 0$, prevladavaju odbojne sile i polimeri su nemješljivi. Za sve istraživane mješavine PVC/PEO parametar α ima pozitivne vrijednosti (tablica 1). Pozitivne interakcije u otopini mješavina PVC-a i PEO-a mogle bi biti rezultat vodikove veze između α -vodikovog atoma iz CHCl skupine PVC-a i kisikovog atoma iz PEO-a. Jakost vodikove veze ovisi o mnogim čimbenicima, kao što su kiselost proton donora, bazičnost proton akceptora, dostupnost akceptora i donora, kristaličnost polimera, stereoregularnost i fleksibilnost lanca, uvjeti pripreme uzoraka, itd.¹²

3.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Rezultati istraživanja mješljivosti PVC-a i PEO-a diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom prikazani su normaliziranim DSC krivuljama (slike 1 i 2). DSC krivulja PVC-a (slika 1a) pokazuje jedno staklište pri 83 °C (onset), odnosno 86 °C (midpoint), što je karakteristika amorfnog polimera. Na DSC krivulji zagrijavanja PEO-a (slika 1b) vidljivo je jedno staklište pri -55 °C (onset), odnosno -50 °C (midpoint) i jedna endoterma koja predstavlja taljenje kristalne faze djelomično kristaličnog PEO-a s temperaturom taljenja 63 °C ($T_{t(onset)}$), odnosno 69 °C ($T_{t(max)}$) (slika 2a). DSC krivulja hlađenja PEO-a (slika 2b) pokazuje jednu egzotermu koja odgovara kristalizaciji pri temperaturi 49 °C ($T_{c(onset)}$), odnosno 46 °C ($T_{c(max)}$). Na DSC krivuljama zagrijavanja PVC/PEO mješavina (slika 1a) uočava se staklište koji odgovaraja staklištu čistog PEO-a i jedna endoterma koja prikazuje taljenje kristala PEO-a (slika 2a). Mješavine 80/20 i 60/40 imaju i drugo staklište koje odgovara staklištu "čistog" PVC-a dok ga u ostalim mješavinama nije bilo moguće odrediti

zbog preklapanja s endotermnim pikom taljenja PEO-a (slika 1a). Postojanje jedinstvenog staklišta mješavine koje se nalazi između staklišta čistih polimera smatra se kriterijem mješljivosti.¹³ Kod istraživanih mješavina nije uočen pomak staklišta mješavina u odnosu na staklišta čistih polimera.



Slika 1. Normalizirane DSC krivulje PVC/PEO mješavina:(a) Tg (PVC) i (b) Tg (PEO).



Slika 2. Normalizirane DSC krivulje PVC/PEO mješavina: (a) endoterme i (b) egzoterme.



Slika 3. Ovisnosti Tg (PEO) o sastavu PVC/PEO mješavina.

Depresija tališta djelomično kristalnog polimera u mješavini s amorfnim također je pokazatelj mješljivosti polimera. Ovisnost tališta i kristališta kristalne komponente o povećanju udjela amorfnog polimera u mješavini prikazana je na slici 4. Dodatkom 20 % PVC-a u mješavinu $T_{t(max)}$ snizi se za 9 °C i daljnjim povećanjem udjela amorfnog polimera u mješavini se ne mijenja. $T_{t(onset)}$ nepromijenjeno je za sve sastave. Povećanjem udjela PVC-a u mješavinama kristalište se neznatno snizuje, svega 2-3 °C za 20 % PVC-a u mješavini.



Slika 4. Ovisnost tališta i kristališta o sastavu PVC/PEO mješavine.

Utjecaj amorfnog PVC-a na kristalizaciju PEO-a u mješavini istražen je usporedbom eksperimentalnih i računskih vrijednosti entalpija taljenja, ΔH_t , i kristalizacije, ΔH_c , (slike 5 i 6).

Stupanj kristaličnosti (χ_c) izračunat je iz jednadžbi:

$$\chi_{c,PEO} = \frac{\Delta H_{t,PEO}}{\Delta H_{t,PEO}^{\circ}}$$
(4)

$$\chi_{\rm c,mješavina} = \frac{\Delta H_{\rm t,mješavina}}{\Delta H_{\rm t,PEO}^{\rm o} \cdot \boldsymbol{\omega}_{\rm PEO}}$$
(5)

gdje je $\Delta H_{t,PEO}$ entalpija taljenja PEO-a, $\Delta H_{t,mješavina}$ entalpija taljenja PEO-a u mješavini, i $\Delta H_{t,PEO}^{o}$ entalpija taljenja 100 % kristaličnog PEO-a (188,1 Jg⁻¹)¹⁴. Stupanj kristaličnosti PEO-a izračunatog prema jednadžbi (4) iznosi 68 %. Smanjenjem masenog udjela PEO-a u mješavini vrijednosti entalpija ΔH_t i ΔH_c se smanjuju, pri čemu se razlike između eksperimentalnih i računskih vrijednosti, premda vrlo male, povećavaju smanjenjem udjela PEO-a u mješavini. Za mješavinu s 20 % PEO razlika entalpija iznosi 20 % (slike 5 i 6). Stupanj kristaličnosti, χ_c , PEO faze u mješavini manji je svega za 2-3 % u odnosu na čisti PEO, osim za mješavinu 80/20 za koju je manji 22 %. Ovi rezultati su u skladu sa zaključcima Marentettea i Browna⁵ prema kojima PVC ne utječe na kristalizaciju PEO-a, što je karakteristika nemješljivih sustava.



Slika 5. Ovisnost $\Delta H_{ti} \Delta H_{c}$ o sastavu PVC/PEO mješavine.



Slika 6. Ovisnost stupnja kristaličnosti, $\chi_{\rm c}$ o sastavu mješavine

3.3 Infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom

FT-IR spektri PVC/PEO mješavina prikazani su na slici 7. <u>Valni brojevi</u> <u>karakterističnih vibracija za</u> čisti <u>PVC</u> (mješavina 100/0)_su: C-Cl istezanje pri 692 cm⁻¹, C-C istezanje pri 1099 cm⁻¹, C-H savijanje pri 1243 i 1330 cm⁻¹ (C-H u CHCl) i -CH₂ savijanje pri 1426 cm⁻¹. <u>Valni brojevi karakterističnih vibracija za</u> PEO (mješavina 0/100) su: C-O, C-C istezanje, CH₂ <u>njihajna vibracija</u> pri 840 cm⁻¹, CH₂ <u>njihajna vibracija</u>, CH₂ <u>uvojna vibracija</u> pri 960 cm⁻¹, C-O, C-C istezanje, CH₂ <u>njihajna vibracija</u> pri 1058 cm⁻¹, C-O, C-C istezanje pri 1097 cm⁻¹, C-O istezanje, CH₂ <u>njihajna vibracija</u> pri 1145 cm⁻¹, CH₂ <u>uvojna vibracija</u> pri 1241 i 1278 cm⁻¹, CH₂ <u>neravninska njihajna vibracija</u> pri 1341 cm⁻¹ i CH₂ <u>strižna</u> deformacija pri 1466 cm⁻¹.



Slika 7. FT-IR spektri PVC/PEO mješavina.

Prisutnost <u>triju oštr</u>ih <u>pik</u>ova, tripleta (C-O, C-C vibracije istezanja) u području valnihbrojeva 1000 - 1200 cm⁻¹ dokazuje postojanje kristalne faze PEO-a u svim spektrima PVC/PEO mješavina. Ovi rezultati sukladni su rezultatima DSC mjerenja i ukazuju na zaključak da PVC-a ne ometa kristalizaciju PEO-a u mješavini. Postojanje pozitivnih interakcija koje bi bile posljedica vodikove veze u ovom sustavu nije potvrđeno FT-IR analizom budući da na spektrima mješavina nema pomaka karakterističnih pikova koji odgovaraju vibracijama <u>C-C, C-O</u> istezanja u PEO spektru, pri valnim brojevima 1098 i 840 cm⁻¹, odnosno C-Cl istezanja pri 690 cm⁻¹ (------ na slici 7).

3.4 Dinamička termogravimetrija

Rezultat dinamičke termogravimetrijske analize mješavina PVC/PEO su TG, odnosno DTG krivulje koje predstavljaju brzinu promjene mase u ovisnosti o temperaturi. Iz ovih krivulja, prikazanih na slici 8, vidljivo je da se PVC razgrađuje kroz dva razgradna stupnja u temperaturnom području od 50 do 650 °C, a PEO kroz jedan stupanj. Do 400 °C dehidrokloriranje PVC-a je osnovni razgradni proces praćen sporednim procesima umrežavanja, ciklizacije poliena i nastajanja benzena.¹⁶ Toplinska razgradnja PEO-a odvija se mehanizmom statističkog cijepanja lanca pri čemu nastaju niskomolekulni spojevi, uglavnom

-peroksidi i esteri mravlje kiseline.¹ Toplinska razgradnja mješavina svih sastava odvija se također kroz dva osnovna razgradna stupnja. Na DTG krivuljama mješavina 80/20 i 20/80 uočavaju se dva maksimuma u prvom razgradnom stupnju. Kod ostalih mješavina ovi su se pikovi "stopili" u jedan. Iz TG i DTG krivulja određene su značajke razgradnog procesa i prikazane su na slici 9. Temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5 % početne mase, $T_{5\%}$, i temperatura početka razgradnje, T_{onset} , čistog PVC-a iznosi 256, odnosno 278 °C. Povećanjem udjela PEO-a u mješavini do 60 % ove se temperature gotovo ne mijenjaju, ali dodatkom 80 % PEO-a porastu za oko 10 °C. Odgovarajuće temperaturne karakteristike za čisti PEO su oko 90 °C više nego za PVC. Temperatura pri kojoj je brzina razgradnje najveća

Formatted: Indent: First line: 0 cm, Line spacing: single

raste promjenom sastava mješavine od 278 °C (za PVC) do 375 °C (za PEO). Brzine razgradnje pri T_{max} za oba polimera su približno jednakih vrijednosti. Dodatkom jednog ili drugog polimera ova brzina se smanjuje i najmanja je za mješavinu sastava 50/50.



Slika 8. TG i DTG termogravimetrijske krivulje toplinske razgradnje PVC/PEO mješavina



Slika 9. Ovisnost karakteristika TG i DTG krivulja o masenom udjelu PEO-a



Slika 10. Usporedba eksperimentalnih i izračunatih TG krivulja PVC/PEO mješavina.

Na slici 10 uspoređene su eksperimentalne TG krivulje i krivulje izračunate na osnovu pravila aditivnosti.¹⁶ Eksperimentalne TG krivulje uglavnom slijede izračunate vrijednosti do temperature približno 300 °C za sve mješavine osim mješavine 80/20 za koju je ova temperatura 250 °C. Pri višim temperaturama postižu se veće konverzije razgradnje od očekivanih, pa se može zaključiti da postoje interakcije istraživanih polimera i njihovih razgradnih produkata. Veličina interakcija može se izraziti kao razlika eksperimentalnog i izračunatog stupnja konverzije, $\Delta \alpha$, ($\Delta \alpha = (\alpha_{exp} - \alpha_{rač})/\Box \alpha_{rač}$) i prikazana je na slici 12. Vrijednost $\Delta \alpha < 0$ ukazuje na bolju toplinsku stabilnost od očekivane. Za mješavine PVC/PEO vrijednost $\Delta \alpha$ negativna je pri temperaturama nižim od 220 °C.



Slika 12. Ovisnost Δα o temperaturi za mješavine PVC/PEO

4. ZAKLJUČCI

Iz viskozimetrijskih mjerenja istraživanih PVC/PEO mješavina u tetrahidrofuranu nađene su pozitivne interakcije komponenti mješavine. One su vjerojatno rezultat vodikove veze između α -vodikovog atoma iz PVC-a i kisikovog atoma iz PEO-a. DSC i FT-IR analizom nije potvrđena mješljivost polimera u taljevini, odnosno u čvrstom stanju. Dinamička termogravimetrija u inertnoj atmosferi pokazala je da postoje interakcije istraživanih polimera i njihovih razgradnih produkata. Dodatak jednog ili drugog polimera mješavini smanjuje maksimalnu brzinu razgradnje druge komponente u svim mješavinama i ona je najmanja za mješavinu sastava 50/50. Usporedbom eksperimentalnih TG podataka i podataka dobivenih na osnovu pravila aditivnosti nađeno je da PEO-a toplinski stabilizira PVC-a do temperature oko 210 °C.

5. LITERATURA

- 1. K. Pielichowski, K. Flejtuch, J. Anal. Appl. Pyrol. 73 (2005) 131-138.
- 2. H. Lin, B.D. Freeman, Journal of Membrane Science 239 (2004) 105-117.
- 3. M.M. Crowley, F.Zhang. J.J. Koleng, J.W. McGinity, Biomaterials 23 (2003) 4241-4248.
- 4. Z. Luo, J. Jiang, Polymer 51 (2010) 291–299.
- 5. S.Ramesh, A.H. Yahaya and A.K. Arof. Solid State Ionics 148 (2002) 483-486.
- 6. M. Messori et al.:, Polymer 45 (2004) 805-813.
- 7. R.E.N. Castro et al: J. Mat.Sci. 38 (2003) 699-703.
- A.G. Margaritis and N.K. Kalfoglou: J.Polym.Sci.: Part B: Polym. Phy. 26 (1988) 1595-1612.
- 9. S.M. da Silva Neiro et al.: Europ. Polym. J. 36 (2000) 583-589.
- 10. A. Exteberria et al., Europ. Polym. J. 29 (1993) 1483-1487.
- 11. Z. Sun, W. Wang, and Z. Fung, Europ. Polym. J. 28 (1992) 1259.
- 12. E. Morales, M. Salmeron and J.L.Acosta, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phy. 34 (1996) 2715-2721.
- 13. A. M. Rocco et al., Polymer 42 (2001) 5199-5205.
- 14. J. M. Marentette i G. R. Brown, Polymer 39 (1998) 1415-1427.
- 15. H. Kaczmarek i ostali, Polym. Degrad. and Stab. 92 (2007) 2058-2069.
- N. Stipanelov Vrandečić, I. Klarić and T. Kovačić, Polym. Degrad. Stabil. 84 (2004) 23-30.

UPRAVLJANJE MATERIJALOM U INFORMACIJSKOM SUSTAVU MP2 ENTERPRISE

MATERIALS MANAGEMENT IN INFORMATION SYSTEM MP2 ENTERPRISE

Katica Šimunović, Miran Štefanac*, Tomislav Šarić, Goran Šimunović, Ilija Svalina

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu Trg I. Brlić-Mažuranić 2, HR-35000 Slavonski Brod * Kutina, Repušnica, Lj. Gaja 135

SAŽETAK

U radu je opisana primjena informacijskog sustava za održavanje MP2 Enterprise, u području upravljanja materijalom i zalihama.

Opisani su važni moduli za upravljanje materijalom, te njihove mogućnosti. Na praktičnom primjeru, provedena je analiza s opisom tijeka informacija i dokumenata za upravljanje materijalom, koja je obuhvatila: kreiranje upita, generiranje zahtjeva za nabavu potrebnog osnovnog materijala na osnovi ponude, generiranje narudžbe na osnovi odobrenog zahtjeva za nabavu i primanje osnovnog materijala na skladište putem narudžbe. Primjenom informacijskog sustava omogućeno je brže i jednostavnije praćenje podataka, informacija i dokumenata o materijalu.

Ključne riječi: upravljanje materijalom, informacijski sustav, održavanje

ABSTRACT

In this paper, application of maintenance information system MP2 Enterprise for materials and inventory management has been described.

The main modules of information system and especially the modules for materials management and their possibilities are presented. Through the practical example, the analysis is performed emphasizing the materials information and documentation flow. Formation of requests for quotations, generation of requisition for purchase, generation of purchase order based on approved requisition and receiving the materials to warehouse have been shown. Application of information system makes the data, information and documentation management much easier when comparing with the manual work.

Keywords: materials management, information system, maintenance

1 UVOD

Obzirom na važnu ulogu materijala u cijelom proizvodnom procesu, svaki informacijski sustav poduzeća sadrži module koji se koriste za upravljanje i praćenje toka informacija i dokumenata o materijalu. I za obavljanje aktivnosti održavanja, koje su vrlo često vezane za zamjenu istrošenih ili oštećenih dijelova, također su značajni moduli upravljanja zalihama, koji olakšavaju praćenje stanja zaliha, nabavu i druge aktivnosti upravljanja materijalom i tako sprječavaju zastoj uslijed nedostatka pričuvnih dijelova i materijala. U integriranim informacijskim sustavima poduzeća ili ERP sustavima, u modulima za održavanje ili specijaliziranim informacijskim sustavima za održavanje, moduli vezani za upravljanja zalihama. Danas je cilj, kako bi se postigla bolja konkurentnost na tržištu, koristiti sve više specijalizirane sustave za održavanje, koji se koriste u raznim industrijama [1-4]. Mogući su i parcijalni informacijski sustavi koji se primjenjuju samo za pojedine segmente održavanja, na primjer za podmazivanje [5-7], a razvija se i koncept e-održavanja [8], koji znači integraciju informacijskih i komunikacijskih tehnologija sa strategijom održavanja, a zajedno s e-proizvodnjom i s e-poslovanjem čini jednu cjelinu.

2 STRUKTURA INFORMACIJSKOG SUSTAVA MP2 ENTERPRISE

Informacijski sustav MP2 Enterprise [9] proizvod je američke tvrtke Datastream Systems. Sustav je modularnog karaktera i namijenjen je službama održavanja. Za rad s MP2 informacijskim sustavom, prethodno je potrebno definirati postavke vezane za postrojenje, radne naloge, narudžbe ... Moraju se upisati i podaci u pomoćne tablice, iz kojih se zatim ti podaci mogu koristiti prilikom daljnjeg rada sa sustavom. Primjeri pomoćnih tablica: vrste osnovnih sredstava (osnovna sredstva predstavljaju svu imovinu poduzeća); djelatnici (mogu biti grupirani u službe); vrste narudžbi; troškovni centri (dijelovi poduzeća koji se terete za troškove radnog naloga odnosno dijelovi poduzeća se grupiraju financijski); vrste skladišta pričuvnih dijelova i materijala; šifre za konta (dijelovi poduzeća koji mogu slati zahtjev za nabavom materijala ili pričuvnih dijelova) ...

Nakon potrebnih upisanih podataka u postavkama i pomoćnim tablicama, moraju se upisati inicijalni podaci o objektima održavanja, pričuvnim dijelovima i materijalima, zaposlenicima, dobavljačima, proizvođačima, kako bi sustav mogao povezati podatke i dati potrebne informacije. Osnovni moduli sustava MP2 Enterprise su:

- Osnovna sredstva
- Proračun
- Objekti održavanja
- Pričuvni dijelovi i materijali
- Radna snaga
- Nabava
- Planiranje
- Statistički predvidivo održavanje
- Zadaci
- Zahtjevi za rad
- Radni nalozi.

U modulu *Osnovna sredstva* nalaze se podaci o imovini poduzeća ili pogona održavanja. U modulu *Proračun*, moguće je za troškovni centar (dio poduzeća koji se tereti za troškove), za odjel, objekt održavanja ili glavnu knjigu, dobiti podatke o stvarnim troškovima, zatim koji je

udio troškova u ukupnom proračunu, te prekoračenje u odnosu na planirano, za svaki mjesec određene godine.

U modulu *Objekti održavanja*, nalaze se podaci o svim objektima održavanja (šifra, opis, vrsta, serijski broj, odgovorna osoba ...). Podaci o lokaciji, elevaciji, položaju 1 i položaju 2 su važni, jer se za svaki objekt održavanja, može vidjeti njegovo stablo, odnosno precizirano je točno mjesto, na kojem se nalazi. Na primjer, ventil svježe pare nalazi se na turbini, a turbina se nalazi u pogonu turbinskog postrojenja. Mogu se definirati i financijski podaci o nabavnoj cijeni, cijeni zamjene, trošku materijala, trošku rada, vijeku uporabe, kojem troškovnom centru pripada taj objekt održavanja ... Također, za svaki objekt održavanja mogu se definirati i vrsta i količina pričuvnih dijelova.

U modulu *Radna snaga* nalaze se podaci o svim djelatnicima, sa službom kojoj pripadaju (grupiranje djelatnika prema poslovima koje obavljaju). Obzirom da je za proračun troškova na radnom nalogu, jako važna cijena sata rada, za svakog djelatnika se može definirati i taj podatak u formi Satnice.

U modulu *Planiranje*, moguće je planirati radne naloge, proizvodnju, te djelatnike i postrojenje. Moguć je prikaz dnevnog, tjednog i mjesečnog plana rada (pregled radnih naloga), a moguć je i pregled radnih naloga u kašnjenju (koji se ne odvijaju prema planu), neplaniranih radnih naloga, kao i popis neodobrenih zahtjeva za otvaranjem radnih naloga. Moguće je za svaki objekt održavanja, definirati planirano vrijeme početka zastoja, te planirano vrijeme ponovnog puštanja u rad, te navesti razlog zastoja. U formi Zaposlenici i postrojenje, za postrojenje se može specificirati redovni radni tjedan, ali se mogu unijeti i podaci o odstupanju (ako na primjer nije specificirani radni dan, a moraju se obavljati neke aktivnosti). Za svakog djelatnika se, kao i za postrojenje, za svaki radni dan u radnom tjednu mogu specificirati (planirati) radni sati. Mogu se unijeti i podaci o manjku sati tijekom dana (ili više dana), kao i prekovremeni sati tijekom dana (ili više dana), te se navodi razlog izostanka ili duljeg ostanka na poslu.

Pomoću modula *Statistički predvidivo održavanje* mogu se pratiti i obrađivati neka mjerenja na objektima održavanja (na primjer vibracije), te na osnovi unaprijed postavljenih graničnih vrijednosti, poduzimati aktivnosti održavanja, ako izmjerene vrijednosti izlaze izvan granica dozvoljenih vrijednosti neke mjerene veličine.

U modulu *Zadaci* definiraju se planske aktivnosti koje su vezane za preventivno održavanje ili remonte. Planiranje može biti prema datumu (na primjer svakih šest mjeseci, svaki dan ...) i prema nekoj jedinici mjere (na primjer nakon određenog broja okretaja, nakon određenog broja prijeđenih kilometara, nakon određenog broja radnih sati ...). Na datum koji je definiran kao Sljedeći datum provedbe, automatski se generira radni nalog. Definira se lista objekata održavanja na kojima se primjenjuje definirani zadatak. Može se otvoriti posebni radni nalog za svaki objekt održavanja koji se nalazi na listi objekata održavanja ili se može otvoriti samo jedan radni nalog za sve objekte održavanja, koji se nalaze na listi objekata održavanja za taj planirani zadatak. Prekrivanjem su definirani zadaci koji su uključeni u trenutni zadatak. Kada se generiraju radni nalozi, generira se samo radni nalog za taj trenutni zadatak, a ne za te zadatke koji se odvijaju istovremeno s trenutnim zadatkom. Definira se i potrebna služba, te vrsta radnog naloga, a iz pomoćne tablice se bira uputa uz taj zadatak. Definiraju se i potrebni pričuvni dijelovi i njihova količina. Forma Upute sadrži pomoćnu tablicu u kojoj je definirana šifra upute uz opis upute. Upute se mogu vezati uz pojedini zadatak. Zadatak se može kreirati i pomoću Čarobnjaka.

U modulu *Zahtjevi za rad*, nalaze se forme za unos podataka o Zahtjevima po pozivu i o Zahtjevima s mjesta. Forma Zahtjevi po pozivu (call-in requests) je namijenjena za podnošenje zahtjeva, za definirane aktivnosti održavanja, koje će obavljati neko drugo poduzeće (usluge). Može se vidjeti i stanje zahtjeva prema tome poduzeću (otvoreni i zatvoreni zahtjevi). U formu Unajmitelji upisuju se podaci o poduzećima od kojih se traži

usluga za obavljanje nekih aktivnosti održavanja. Unajmitelj se veže za određenu lokaciju u poduzeću (postrojenju), a upisuju se i osnovni podaci (adresa, telefon, faks), kao i podaci o osobi koja može podnijeti zahtjev prema tome poduzeću (unajmitelju). Forma Zahtjevi s mjesta (on-site requests) je namijenjena radnicima za izravno definiranje aktivnosti održavanja (na primjer prijava kvara) i traženje odobrenja; time se izbjegava suvišna papirologija. Nadređena osoba, na primjer voditelj održavanja, pregledava zahtjeve i određuje prioritete; može odobriti zahtjev ili ga ne odobriti, odnosno izbrisati. Prema zahtjevima od radnika koji su odobreni, mogu se kreirati radni nalozi. U formi Povijest zahtjeva s mjesta, nalaze se popisani svi odobreni zahtjevi s mjesta, s datumom i vremenom odobrenja. Zahtjevi se mogu pregledati i mijenjati.

U modulu Radni nalozi, radni nalozi se mogu planirati i generirati za planske aktivnosti održavanja (koje se ponavljaju), na osnovi definiranih Zadataka. Radni nalozi se mogu definirati i kreirati i za one aktivnosti koje se ne ponavljaju, nego se odvijaju bez nekog pravila i događaju slučajno, na osnovi Zahtjeva s mjesta. Radni nalozi se mogu kreirati ručno u formi Radni nalozi. Kada se radni nalog kreira, treba ga ispisati i proslijediti na izvršenje. Nakon što radnici dovrše posao, vraćaju radni nalog, u koji se zatim upisuju podaci o iskorištenim pričuvnim dijelovima i korištenoj radnoj snazi. Tek tada se radni nalog može zatvoriti. Nakon što je radni nalog realiziran (završen), treba ga zatvoriti; tada će se on pojaviti u formi Povijest radnih naloga, a svi podaci vezani za opremu i zadatke će se ažurirati. Forma Generiranje radnih naloga, služi za automatsko stvaranje radnih naloga, na osnovi odabranog objekta održavanja, lokacije i zadatka. Forma Planiranje radnih naloga omogućuje dobivanje izvješća o radnim nalozima, za određeni definirani period, počevši od aktualnog datuma. Prioritet radnog naloga računa se pomoću prioriteta zadatka i prioriteta opreme (računa se srednja vrijednost). Ako je aktualni datum prije datuma planiranog završetka radnog naloga, MP2 pridružuje radnom nalogu inicijalni prioritet. Vremenom, MP2 računa vrijednost prioriteta, koja se dnevno smanjuje, sve dok se ne postigne originalna osnovna početna vrijednost prioriteta. Ako je aktualni datum nakon datuma završetka radnog naloga, vrijednost prioriteta, ostaje na osnovnoj vrijednosti, ali MP2 pokazuje broj dana nakon datuma završetka radnog naloga. Radni nalog se može kreirati i koristeći Čarobnjaka za radne naloge.

Za sve module, moguća su različita izvješća i grafikoni, a postoje i opcijski izbornici koji sadrže naredbe koje se često koriste.

Obzirom na temu rada, slijedi opširniji opis modula Pričuvni dijelovi i materijali i Nabava.

3 MODULI UPRAVLJANJA MATERIJALOM

Pomoću modula *Pričuvni dijelovi i materijali* učinkovito se prate sva skladišta, te obavljaju aktivnosti za svaki pričuvni dio ili materijal, odnosno zalihe na skladištima. Moguće aktivnosti u modulu Pričuvni dijelovi i materijali prikazane su na slici 1.

U nastavku slijedi opis nekih formi ovoga modula. U formi *Pričuvni dijelovi i materijali* upisuju se podaci o pričuvnim dijelovima i materijalu koji se nalaze na skladištu. Osnovni podaci (polja) koja se definiraju za neki pričuvni dio ili materijal na skladištu (jedan zapis) su: šifra, opis (naziv), proizvođači, dobavljači, troškovni centar-odjel u poduzeću kojega se tereti za plaćanje dijela koji se naručuje, skladište na kojem se nalazi, količina na skladištu, podaci za nabavu (signalna, minimalna, maksimalna zaliha ovisno o odabranoj metodi obnove zaliha), cijena ... Moguće je definirati i zamjenske dijelove, te specifikacije, koje se ispisuju na narudžbama, kao i razne bilješke.

Osnovna sredstva Proračun Objekti održavanja)))	
Pričuvni dijelovi i materijali Radna snaga Nabava Planiranje Statistički predvidivo održavanje Zadaci Zahtjevi za rad Radni nalozi Barkod		Pričuvni dijelovi i materijali Skladišta Lista dobavljača Dobavljači Proizvođači Brzo izdavanje/povrat Brzo zaprimanje Naljepnice pričuvnih dijelova i materijala Rezervirani dijelovi Konta Uvjeti plaćanja Jedinice mjere i narudžbe Vrste pričuvnih dijelova i materijala Razlozi transakcije Inventura ABC analiza ENK analiza

Slika 1. Moguće aktivnosti u modulu Pričuvni dijelovi i materijali

U formi *Skladišta* definiraju se vrste skladišta pričuvnih dijelova i materijala. Osnovni podaci koji se definiraju su: šifra skladišta i opis.

Forma *Dobavljači* sadrži osnovne podatke koji definiraju odabranog dobavljača. Polja koja se mogu popuniti za nekog dobavljača su: šifra, ime, adresa (grad, država, zemlja), broj telefona, predstavnik, minimalni nabavni iznos, vrsta dobavljača (isporučitelj ili ugovaratelj), uvjeti plaćanja, dijelovi koje dobavlja dobavljač, podaci za nabavu ... Moguće je upisati i podatke o proizvođačima pričuvnih dijelova i materijala u formi *Proizvođači*.

Forma *Brzo izdavanje/povrat* sadrži i definira izdavanje ili povrat materijala koji se zahtijeva sa skladišta ili se vraća u skladište. Osnovni podaci koji se upisuju su: šifra dijela koji se izdaje iz skladišta ili vraća u skladište, skladište-mjesto gdje je uskladišten potrebni dio, izdavanje ili povrat, kome se izdaje (zaposlenik ili kooperant), koga se tereti ili rasterećuje (radni nalog, objekt održavanja, zaposlenik, troškovni centar ili lokacija), količina koja se izdaje ili vraća ...

Forma *Brzo primanje* se koristi kada se materijal prima na skladište mimo odjela Nabave (nije primanje preko narudžbe), te za promjenu lokacije, količine i cijene za neki materijal.

U formi *Rezervirani dijelovi* nalaze se oni dijelovi koji se nalaze na skladištu, ali su upisani za potrebe radnoga naloga, odnosno time su rezervirani i ne mogu se izdati za druge radne naloge. Osnovni podaci koji se mogu vidjeti su: šifra dijela, skladište, šifra radnog naloga, rezervirana količina.

Pomoćne tablice u modulu Pričuvni dijelovi i materijali su sljedeće: Vrste pričuvnih dijelova i materijala, Konta, Uvjeti plaćanja, Jedinice mjere i narudžbe i Razlozi transakcije.

U formi *Inventura* se nalazi popis i stanje određenih pričuvnih dijelova i materijala na skladištu nakon prebrojavanja, korištenjem ispisanih inventurnih lista. Podaci koji se upisuju kao nova količina, nakon unosa u sustav, uspoređuju se s količinom u sustavu, te se mogu dobiti izvješća o inventurnim razlikama.

U formi *ABC analiza* ugrađena je ABC metoda. To je analitička metoda koja se koristi za grupiranje (klasifikaciju) zaliha u skupine A, B i C, na osnovi različitih kriterija. Najčešći kriterij po kojem se materijali grupiraju, su izdvojena novčana sredstva. Osim tog kriterija, kriteriji mogu biti: učestalost nabave ili prodaje, uvjeti nabave ili prodaje ...

U formi *ENK analiza* (ekonomična ili optimalna **n**abavna količina) ugrađen je model za proračun ekonomične količine naručivanja (economic order quantity), kod koje se ostvaruju minimalni ukupni troškovi zaliha.

U modulu Pričuvni dijelovi i materijali moguć je dobiti pregled i stanje na skladištu, proračun korištenja pričuvnih dijelova i materijala, povijest skladišnih transakcija, premještanje dijelova između i unutar skladišta...

Osnovna sredstva ۲ ۶ Proračun Objekti održavanja ۶ Pričuvni dijelovi i materijali ۲ ٠ Radna snaga Þ Nabava Zahtjevi za nabavu Planiranie Narudžbe ۲ Statistički predvidivo održavanje ۲ Upiti za ponudu Zadaci ۲ Stanje stavke ٠ ۲ Zahtjevi za rad Brzo zaprimanje Radni nalozi ۲ Povijest narudžbi Povijest promjene stanja stavke ۲ Barkod Vrste narudžbi Adrese Tečajevi Podaci o porezu Revizije narudžbi Stanje zahtjeva za nabavu Šifre usluga Šifre razloga povrata Generiraj upit za ponudu Ispiši upite za ponudu Generiraj zahtjeve za nabavu Ispiši zahtjeve za nabavu Generirai narudžbe Ispiši narudžbe Zatvori narudžbe Ispiši naljepnice zaprimljenih stavki

Moguće aktivnosti u modulu *Nabava* prikazane su na slici 2.

Slika 2. Moguće aktivnosti u modulu Nabava

U formi Zahtjevi za nabavu može se kreirati dokument Zahtjev za nabavu za potrebne pričuvne dijelove i materijale, koji se ne nalaze u sustavu, za dijelove u sustavu za koje nije definirana metoda obnove zaliha i za usluge. Osnovni podaci (polja) koji definiraju zahtjev za nabavu su: šifra zahtjeva za nabavu, datum, podnositelj zahtjeva, lista dijelova, šifra potrebnog dijela, opis narudžbe, zahtijevana količina, cijena ... Zahtjev za nabavu treba odobriti (može se odobriti putem sustava i/ili pismeno od različitih osoba, ovisno o ukupnoj cijeni na zahtjevu; u postavkama zahtjeva za nabavu definiraju se unaprijed novčani iznosi do kojih može odobriti pojedina razina). Nakon predodobrenja i konačnog odobrenja, u formi Zahtjevi za nabavu, potrebno je odabrati dobavljača. Zahtjev za nabavu se može kreirati i koristeći Čarobnjaka.

Forma *Narudžbe* predstavlja popis potrebnih dijelova za narudžbu. Osnovni podaci koji se upisuju su: šifra, šifra dobavljača, datum naloga, lista dijelova, stanje naloga, skladište primitka, šifra dijela, opis narudžbe, zahtijevana količina, jedinična cijena ... Moguće je i

postavljanje bjanko narudžbi. Narudžbe se mogu slati i elektronički i faxom. Narudžbe se mogu generirati i iz odobrenog Zahtjeva za nabavu. Primanje pričuvnih dijelova i materijala (na skladište, radni nalog, troškovni centar, objekt održavanja ili zaposlenika), moguće je obaviti putem narudžbe koja je otvorena. Moguć je upis primljene količine, kao i povrat onih dijelova ili materijala koji ne udovoljavaju zahtijevanoj kvaliteti. Pisani dokument Primka, također je jedan od mogućih izlaza prilikom primanja narudžbe.

Forma *Stanje stavke* sadrži popis pričuvnih dijelova i materijala koji su u nekoj od faza nabave. Osnovne informacije koje se dobivaju su podaci o zahtjevu za nabavu, podaci o narudžbi i podaci o primkama, te o stanjima dokumenata.

Pomoćne tablice u modulu Nabava su sljedeće: Vrste narudžbi, Tečajevi, Podaci o porezu, Šifre usluga, Šifre razloga povrata.

U modulu Nabava, moguće je automatski generirati i ispisati:

- upit za ponudu
- zahtjev za nabavu (na osnovi dobivene ponude)
- narudžbu (na osnovi odobrenog zahtjeva za nabavu).

4 OSIGURANJE MATERIJALA ZA IZRADU VRATILA

Za službu održavanja, za izradu vratila konusne drobilice (za drobljenje kamena pri proizvodnji umjetnog gnojiva), kojem se tijekom vremena zbog vibracija oštetio navoj, potrebno je naručiti kovanu šipku. Korištenjem informacijskog sustava MP2 Enterprise prikazan je način kreiranja upita za ponudu, generiranje zahtjeva za nabavu, generiranje narudžbe iz odobrenog zahtjeva za nabavu, te primanje kovane šipke na skladište putem narudžbe [10].

Upit za ponudu je dokument koji se šalje dobavljačima, a sadrži tko, što i koliko čega se potražuje. Slika 3 prikazuje kreiranje upita za ponudu.

	+ + + +		Sortiraj po (Predodre	sđeno) 💌		Filtar (Niti jedan)	*
radni	Upiti za ponudu Stavi	ke Dobavljači Privici					
2	Pogon	Šifra upita za ponudu	Odaberi za ispi	Datum zahtjeva	Rok isporuke	Šifra zahtjeva za nabavu	_
zadatak	PI0	00000000000000000000000000000000000	Da	4.2.2010	8.2.2010		
	Piedmont		Da	15.3.1998	21.3.1998		
	Piedmont	9800212	Da	18.3.1998	23.3.1998		
3	Piedmont	9800213	Da	21.3.1998	28.3.1998		
zahti	Piedmont	9600214	Da	22.3.1998	29.3.1998		
	Piedmont	9800215	Da	24.3.1998	30.3.1998		
	Piedmont	9800216	Da	26.3.1998	1.4.1998		
Y	Piedmont		Da	28.3.1998	3.4.1998		
sterrica	Piedmont	9800218	Da	1.4.1998	8.4.1998		
	Piedmont	9800219	Da	1.4.1998	8.4.1998		
I	Oak Grove	9800409	Da	10.3.1998	17.3.1998		
ni dije	Dak Grove	9800410	Da	15.3.1998	22.3.1998		
	Oak Grove	9800411	Da	21.3.1998	28.3.1998		
	Oak Grove	9800412	Da	24.3.1998	31.3.1998		
e la ci	Oak Grove	9600413	Da	26.3.1998	3.4.1998		
	Oak Grove	9800414	Da	30.3.1998	7.4.1998		
	Oak Grove	9800415	Da	1.4.1998	8.4.1998		
2							
održa							
	ingen antital						
	<						

Slika 3. Kreiranje upita za ponudu

Nakon što dobavljači odgovore na upit za ponudu, na osnovi najpovoljnije ponude, može se generirati zahtjev za nabavu. Zahtjev za nabavu predstavlja potrebu za materijalom ili alatom postavljenu od strane pojedinih odjela ili dobiven po izabranom modelu nabave.

Dopunjavanje podataka potrebnih za zahtjev za nabavu prikazano je na slici 4, s obračunatom cijenom, stanjem, te listom potrebnog dijela (kovane šipke) i usluge rezanja.

💯 Zahtjevi za nabavu										
H - + H -	Sortiraj po (Predodređe	no) 💌 Filtar (Niti jedan) 💌								
Svi zapisi Jedan zapis Stavke Odobrenje Raspoloživi dobavljači Primke Povratnice Privici										
Pogon FIO Šifra zahtjeva za nabavu 0000000000000000000 Stanje odobrenja Nije odobreno 💌										
Pričuvni dijelovi i materijali	Pričuvni dijelovi i materijaliJedan zapis									
Šifra dijela	Opis	Zahtijevana količina/Iznos Jedinična cijena Zaprimljena količ								
►KOVANA_SIPKA_C5432	ii 250 celik C200G250.00-C5432.1-1.6580-LR	640,00 13,80 kn								
		2								
Usluge	Jedan zapis									
Šifra usluge Opis	Zahtijevana količina/Iznos Jedinična cijen	a Zaprimljena količina/Iznos Vraćena količina/Iznos Cijena sta								
▶REZ <u></u> Rezanje	1,00 150,00 k	n								
		۲								

Slika 4. Zahtjev za nabavu

Nakon što je zahtjev za nabavu odobren slijedi generiranje narudžbe na osnovi zahtjeva za nabavu. Slika 5 predstavlja prikaz generiranja narudžbe u informacijskom sustavu MP2 Enterprise. Slika 6 prikazuje generiranu narudžbu u stanju primanja, nakon što je narudžba poslana dobavljaču i kada je materijal dopremljen.

🚾 Zahtjevi za nabavu		
	Sortiraj po (Predodređeno) 📃 Filtar (Niti jedan)	-
Svi zapisi Jedan zapis Stavke Odobrenje	Raspoloživi dobavljači Primke Povratnice Privici	
Pogon PIO Šifra	zahtjeva za nabavu 000000000000000000004 Stanje odobrenja Odobreno	-
Pričuvni dijelovi i materijali Jedan za	ipis	
Šifra dijela	Opis	Zahtijev.
KOVANA_SIPKA_C5432	••• fi 250 celik C200G250.00-C5432.1-1.6580-LR	
	MP2 Enterprise	>
Usluge Jedan za	ipis internet interne	
Šifra usluge	Opi MP2 je izgenerirao 1 narudzbi.	Zahtijev
▶HEZ	U redu	
<		>
		1
A		

Slika 5. Prikaz generiranja narudžbe

M2 Narudžbe					_	
∀ ◀ ▶ ₦ + −	Sortiraj po 🛛	Predodređeno)	•	Filtar (Niti je	dan)	-
Svi zapisi Jedan zapis Stavke Cijena	e Uvjeti nabave Adresa d	dobavljača Dost	aviti na/Potvr	diti na Porez	Primke Povratnic	e 💶 🕨
Nabavni centar NAB		Šifra narudžbe 🕻	00000000000	000000001	Šifra izdanja	0
Pričuvni dijelovi i materijali Jeda	an zapis	Stanje 🛛	U primanju	•]	
Šifra zahtjeva za nabavu	Zahtijevana količina/Iznos	Jedinična cijena	Zaprimljena k	količina/Iznos V	/raćena količina/Izno	os
000000000000000000000000000000004	640,00	13,80 kn		640,00		
<						>
Jeda	an zapis					
Šifra stavke Šifra usluge						
► 1 REZ	Reza	nie				
						>

Slika 6. Stanje narudžbe u primanju

Slika 7 prikazuje stanje na skladištu nakon narudžbe i primanja materijala putem narudžbe (slika 6).

M2 MP2 Enterpr	rise - MP2 - [Pričuvni dijelovi i materijali]			
MP2 Datoteka Ure	edi Pogled Alati Aktivnosti Grafovi Izvješća Prozor P	omoć		_ 7 ×
	L . B E E . S B B B	🦻 📶 🛤 🛝 👩 🕅		
		Sortiraj po (Predodređeno)	Filtar (Niti jedan)	•
	Svi zapisi Jedan zapis Zamjenski dijelovi Dobavljači Sj	pecifikacije/Bilješke Privici Polja koj	ja definira korisnik	
Kreiraj radni	Šifra dijela KOVANA_SIPKA_C5432	fi 250 celik C200G250.00-C54	432.1-1.6580-LR	_
:	Vrsta pričuvnog dijela ili materijala Pripr	Šifre konta		
Kreiraj zadatak	Podvrsta KOV		Konto 110	<u></u>
	Težina 640,00		Konto troška 110	
Krairai zahti	Veličina		Konto rashoda 9000	
	Jedinica mjere Kg		Troškovni centar 100	
	Tip fi 250 x 1662 mm	-	Datum uskladištenja 1.2.2010	-
	Proizvođač		Datum zadnjeg ažuriranja 4.2.2010	-
Pričuvni dije	Zaliha Nabava Korištenje Povijest Cijene			
	Skladište Skladišna lokacija I	<oličina na="" skladištu<="" td=""><td></td><td></td></oličina>		
Zadaci	Skladiste U dr	640,00		
Objekti održa				
Radni nalozi				

Slika 7. Zaprimljena količina naručenog materijala

5 ZAKLJUČAK

Na praktičnom primjeru nabave kovane šipke za izradu vratila za potrebe službe održavanja, pokazano je da korištenje informacijskog sustava ubrzava i poboljšava aktivnosti nabave materijala, u odnosu na klasični način praćenja podataka, informacija i dokumenata o materijalu.

Primjenom informacijskog sustava MP2 Enterprise u poduzeću, zastoji u aktivnostima održavanja uzrokovani nedostatkom pričuvnih dijelova ili materijala, ne bi se trebali pojavljivati, jer bi korištenje različitih metoda obnove zaliha, te mogućnost kontinuiranog praćenja stanja zaliha, trebali isključiti pojavu nedostatka zaliha. Osim u aktivnostima upravljanja materijalom, ovaj sustav pruža dobru potporu ostalim aktivnostima vezanim za poslove održavanja, kao što su radni nalozi, planiranje, praćenje, podaci o objektima održavanja, te održavanje po stanju.

6 LITERATURA

- [1] O'Donoghue C.D.; Prendergast. J.G. Implementation and benefits of introducing a computerised maintenance management system into a textile manufacturing company. Journal of Materials Processing Technology 153–154 (2004) 226–232
- [2] Hwang, W. T.; Tien S. W.; Shu, C. M. Building an executive information system for maintenance efficiency in petrochemical plants-an evaluation. Trans IChemE, Part B, (2007), 139-146
- [3] Šarić, Tomislav; Majdandžić, Igor; Zdravko Dokuzović. Primjena novih informatičkih tehnologija u informacijskom sustavu održavanja // Održavanje 2004 / Ivo Čala (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo održavatelja, 2004. 93-100
- [4] Šimunović, Katica; Petranović, Božidar; Šimunović, Goran. Primjena informacijskog sustava kod održavanja turbine // Zbornik radova Održavanje 2005/Maintenance 2005/Instandhaltung 2005 / Čala, Ivo (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo održavatelja, 2005. 83-90
- [5] Šimunović, Katica; Majdandžić, Niko; Šarić, Tomislav; Šimunović, Goran. Lubrication Management Information System - ISUP // Conference Proceedings MATRIB 2003 / Krešimir Grilec (ur.). Zagreb: Croatian Society for Materials and Tribology, 2003. 261-267
- [6] Lube-ItTM Routing and Scheduling Software, http://www.generationsystems.com /Products/Lube-It.htm
- [7] EPLUS TM Lubrication Scheduling System, http://www.prod.exxon.com
- [8] Mullera, Alexandre; Crespo Marquezb, Adolfo; Benoi^t, Iung. On the concept of e maintenance: Review and current research. Reliability Engineering and System Safety 93, (2008) 1165–1187
- [9] MP2 Enterprise, verzija 6.1, SQL Server Edition, Datastream Systems, 2007.
- [10] Štefanac, Miran. Priprema materijala i tehnološka priprema za izradu vratila / diplomski rad. Slavonski Brod: Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, 05.03. 2010., 84 str. Voditelj: Šimunović, Katica

UTJECAJ PARAMETARA TOPLINSKE OBRADE NA SVOJSTVA BRZOREZNOG ČELIKA PM S390 MC

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT PARAMETERS ON PM S390 MC HIGH SPEED STEEL PROPERTIES

Sanja Šolić, Franjo Cajner, Vojteh Leskovšek, Hrvoje Rafael

Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu Ivana Lučića 1, 10000 Zagreb, Hrvatska E-mails: <u>sanja.solic@fsb.hr</u> <u>franjo.cajner@fsb.hr</u>,

SAŽETAK

Svojstva konkretnog brzoreznog čelika bitno ovise o primijenjenim parametrima toplinske obrade. U radu su provedena ispitivanja na brzoreznom čeliku proizvedenim metalurgijom praha PM S390 MC koji je toplinski obrađen sa dvije temperature austenitizacije, a za svaku temperaturu austenitizacije varirana su tri različita ciklusa popuštanja.

Utjecaj promatranih čimbenika na svojstva čelika procijenjen je na osnovi ispitivanja: mikrostrukture, tvrdoće, lomne žilavosti, tlačne i zarezne čvrstoće. Dobiveni rezultati upućuju da parametri toplinske obrade značajno utječu na ispitivana svojstva brzoreznog čelika te da će njihov odabir ovisiti o traženim svojstvima konkretnog alata.

KLJUČNE RIJEČI

PM S390 MC, metalurgija praha, tvrdoća, lomna žilavost, zarezna čvrstoća

ABSTRACT

Properties of specified high speed steel depend of applied heat treatment parameters. This paper presents results of research made on high speed steel manufactured by the powder metallurgy grade PM S390 MC. HSS was heat treated with two different austenitizing temperatures and four each austenitizing temperature three different tempering cycles were applied.

The influence of observed factors on the steel properties was estimated by testing of microstructure, hardness, notch strength and fracture toughness. Obtained results indicate that heat treatment parameters have significant influence on tested high speed steel properties and their selection will depend of specified tool properties.

KEY WORDS

Powder metallurgy, hardness, fracture toughness, notch strength

1. UVOD

Odlučujući utjecaj na mikrostrukturu brzoreznih čelika, a time i na njihova svojstva imaju kemijski sastav čelika, proizvodni proces i provedena toplinska obrada. Udio ugljika te dodatak legirnih elemenata, karbidotvoraca utječu na vrstu karbida i njihov udio u mikrostrukturi dok proizvodni proces utječe na njihov oblik, distribuciju i veličinu.

Pravilno provedenom toplinskom obradom moguće je značajno utjecati na konačna svojstva brzoreznog čelika pa se parametri toplinske obrade odabiru u ovisnosti o traženim svojstvima konkretnog alata.

Uobičajena toplinska obrada brzoreznih čelika sastoji se od austenitizacije u zaštitnoj atmosferi (najčešće u vakuumu i danas sve rjeđe solnim kupkama), gašenja i tri visokotemperaturna popuštanja. Visina temperature austenitizacije, koja je obično oko 50° C ispod solidus temperature je vrlo važan faktor u toplinskoj obradi brzoreznih čelika. Toliko visoke temperature austenitizacije omogućuju otapanje dovoljne količine karbida s ciljem otapanja dovoljne količine ugljika i legirnih elemenata u austenitu. Pri temperaturama od 1000° - 1100°C dolazi do otapanja $M_{23}C_6$ karbida dok se M_6C i MC karbidi (slika 1 i 2) otapaju pri još višim temperaturama. Djelomično otapanje M_6C karbida rezultira djelomičnim ulaskom vanadija u čvrstu otopinu što rezultira jače izraženim sekundarnim očvrsnućem pri popuštanju.



Previsoka temperatura austenitizacije može dovesti do značajnog povećanja austenitnog zrna. Predugo držanje na temperaturi austenitizacije ima sličan učinak kao i previsoka temperatura, otapa se više karbida uslijed čega ima više zaostalog austenita te se austenitno zrno povećava. Preduga austenitizacija pogotovo na gornjim temperaturama austenitizacije može dovesti do stvaranja sitnih karbida i njihove koagulacije na granicama austenitnog zrna, pa čak i do lokalnog taljenja.

Uspješno kaljenje brzoreznih čelika svodi se na pravilno odabranu temperaturu i trajanje austenitizacije. U industrijskoj primjeni obično se odabiru niže vrijednosti temperature austenitizacije radi prevencije pregrijavanja, lokalnog rastaljivanja krajeva alata te deformiranja alata. Uobičajeno vrijeme držanja na temperaturi austenitizacije je od 80 - 150 s [1] što je sasvim dovoljno za otapanje dovoljne količine karbida i na to vrijeme ne utječu dimenzije i masa obradaka. Dimenzije alata te volumen i tip peći utječu na trajanje predgrijavanja.

Visina temperature austenitizacije odabire se i prema svojstvima alata. Više temperature austenitizacije se odabiru kod alata koji će raditi na povišenim temperaturama i

kod kojih je potrebna prvenstveno visoka tvrdoća i otpornost na popuštanje, a niže temperature austenitizacije kod reznih alata koji će raditi u hladnom stanju a kod kojih je najvažnija žilavost. U ovom radu prikazana su istraživanja utjecaja temperature austenitizacije i različitih temperatura popuštanja na svojstva brzoreznog čelika dobivenog metalurgijom praha oznake PM S390 MC proizvođača Boehler.

2. OPIS PROVEDENIH ISPITIVANJA

Cilj ispitivanja je bio pokazati na koji način temperatura austenitizacije i različite temperature popuštanja utječu na tvrdoću, lomnu žilavost te zareznu čvrstoću PM S390 MC brzoreznog čelika. Promatrani brzorezni čelik dobiven je metalurgijom praha i odlikuje ga visoka tvrdoća popuštanja (red hardness), tlačna čvrstoća i visoka otpornost trošenju. Metalurgija praha također mu je osigurala visoku žilavost i dobru obradivost. Ovaj čelik se koristi za izradu različitih reznih alata, probijača, glodala, svrdla, razvrtala te alata koji rade pod velikim tlačnim opterećenjima kao što su žigovi i matrice za obradu čelika te legura na bazi nikla i titana.

Kemijski sastav ovog čelika prikazan je u tablici 1.

Tablica 1: Kemijski sastav čelika PM S390 MC

% C	% Si	% Mn	% Cr	% Mo	% V	% W	% Co
1,64	0,60	0,30	4,80	2,00	4,80	10,40	8,00

Od navedenog čelika pripremljeni su ispitni uzorci tj. epruvete za statički vlačni pokus s kružnim zarezom i inicijalnom pukotinom pripremljeni prema [2], slika 6. Uzorci su austenitizirani u vakumskoj peći na dvije različite temperature austenitizacije 1100°C i 1130°C. Trajanje austenitizacije na 1100°C je bilo 20min, a na 1130°C 6 min. Ugrijavanje do temperature austenitizacije bilo je uz tri predgrijavanja. Odabrane temperature spadaju na donju granicu temperatura austenitizacije za promatrani čelik (preporuka proizvođača je 1150°C - 1230°C) pa su vremena trajanja austenitizacije nešto dulja od preporučenih. Odabirom donjih temperatura austenitizacije željelo se dobiti što više primarnog martenzita i manje zaostalog austenita te se htjelo vidjeti do koje granice će sniženje temperature austenitizacije imati utjecaj na lomnu žilavost. Nakon austenitizacije čelik je gašen u struji dušika do sobne temperature.

Za svaku temperaturu provedena su tri ciklusa popuštanja na 520°/520°/490°C/2h, 560°/560°/510°C/2h i 600°/600°/570°C/2h. Provedena toplinska obrada prikazana je na slici 3.

Cilj ispitivanja je bio odabrati temperaturu austenitizacije i pripadne temperature popuštanja s kojima će se dobiti najviša tvrdoća uz dovoljno visoku lomnu žilavost.



Slika 3: Provedena toplinska obrada

3. REZULTATI I ANALIZA REZULTATA ISPITIVANJA

3.1 ISPITIVANJE TVRDOĆE I METALOGRAFSKA ANALIZA

Na svjetlosnom mikroskopu napravljena je metalografska analiza uzoraka. Na slici 4. Prikazana je mikrostruktura ispitivanog čelika nakon provedene toplinske obrade. Mikrostruktura je tipična za čelike dobivene metalurgijom praha. Vidljivi su fino raspršeni sitni karbidi u martenzitu.



Slika 4: Mikrostruktura PM S390 MC brzoreznog čelika nakon toplinske obrade (1130°C/520°C/520°C/490°C),

Ispitivanja tvrdoće na ispitnim uzorcima provedena su metodom Rockwell C u stanjima nakon provedenih toplinskih obrada. Rezultati su prikazani u dijagramu na slici 5.

Iz rezultata proizlazi:

a) Viša tvrdoća (1-2 HRC) postignuta je na ispitnim uzorcima koji su bili obrađeni na višoj temperaturi austenitizacije (1130°C). Čini se da je temperatura austenitizacije od 1100°C preniska jer pri toj temperaturi dolazi do otapanja samo $M_{23}C_6$ karbida koji su pretežno Cr karbidi. Karbidi jakih karbidotvoraca V, Mo i W tipa M_6C i MC otapaju se na višim temperaturama, a upravo ti karbidi zaslužni su za povećanje tvrdoće nakon popuštanja tj. za sekundarno otvrdnuće.

b) Najviša tvrdoća postignuta je popuštanjem na najniže temperature popuštanja od 520°C.



Slika 5: Utjecaj parametara austenitizacije i popuštanja na tvrdoću čelika PM S390 MC

3.2 ISPITIVANJE ZAREZNE ČVRSTOĆE I ODREĐIVANJE LOMNE ŽILAVOSTI

Određivanje lomne žilavosti K_{IC} rađeno je na K_{IC} ispitnim epruvetama za vlačno ispitivanje s kružnim zarezom, prikazanim na slici 6. pripremljenim prema [2].



Slika 6: Ispitna epruveta za vlačno ispitivanje s kružnim zarezom i inicijalnom pukotinom

Ispitivanje je provedeno na uređaju za vlačna ispitivanja (kidalici) Instron 1255. Brzina ispitivanja je bila 1mm/min. Prema [2] za linearno elastično ponašanje ovih uzoraka do loma vrijedi izraz

$$K_{\rm Ic} = \frac{P}{D^{3/2}} \left(-1.27 + 1.72 \frac{D}{d} \right)$$

gdje je P opterećenje kod loma epruvete, D je vanjski promjer, d zarezani promjer na ispitnom uzorku tj. promjer pokraj inicijalne pukotine. Izraz vrijedi ukoliko vrijedi 0.5 < d/D < 0.8. Na slici 7 prikazana je prijelomna površina jednog ispitnog uzorka na kojoj su izvođena mjerenja za dobivanje K_{IC}.



Slika 7: Prijelomna površina cilindrične epruvete s kružnim zarezom i inicijalnom pukotinom

Rezultati određivanja lomne žilavosti K_{IC}, MPa/m dobiveni ovim ispitivanjem prikazani su na slici 8.

Iz rezultata je vidljivo da na lomnu žilavost utječu i temperatura austenitizacije i temperatura popuštanja. Kod najniže temperature popuštanja temperatura austenitizacije nema značajan utjecaj na lomnu žilavost. Kod viših temperatura popuštanja, koje se inače upotrebljavaju u obradi alata koji će raditi na povišenim temperaturama, posebno na 600°C, utjecaj temperature austenitizacije na lomnu žilavost je značajan. Upravo u toj kombinaciji je postignuta i maksimalna lomna žilavost promatranih uzoraka.



Slika 8: Utjecaj parametara toplinske obrade na lomnu žilavost brzoreznog čelika PM S390 MC

Na slici 9. prikazan je zbirni dijagram utjecaja parametara toplinske obrade na tvrdoću, lomnu žilavost i zareznu čvrstoću koja je izmjerena prilikom kidanja uzoraka za određivanje lomne žilavosti. Iz dijagrama je vidljivo da je kod obje temperature austenitizacije žilavost rasla s padom tvrdoće. Kod oba stanja najveću lomnu žilavost imaju uzorci s najmanjom tvrdoćom, a to su uzorci popušteni na najvišim promatranim temperaturama popuštanja.



Slika 9: Utjecaj parametara toplinske obrade na tvrdoću, lomnu žilavost i zareznu čvrstoću čelika PM S390 M

ZAKLJUČAK

Pravilno provedena toplinska obrada brzoreznih čelika ključna je za postizanje optimalnih svojstava potrebnih za neku određenu primjenu. Visina temperature austenitizacije te temperature popuštanja najvažniji su faktori u pravilno provedenoj toplinskoj obradi. Mehanička i rezna svojstva brzoreznih čelika značajno ovise o visini temperature popuštanja. Popuštanje na maksimalno sekundarno otvrdnuće daje najvišu otpornost trošenju, ali i najmanju lomnu žilavost K_{IC}. Takva svojstva su bitna kod reznih alata koji će raditi na povišenim temperaturama (svrdla, glodala). Isto tako važno je naglasiti visoku otpornost na popuštanje ovih čelika kao važno svojstvo i za rad u hladnom stanju, jer zbog velikih naprezanja dolazi i do lokalnog zagrijavanja alata. Kod alata koji su izloženi velikim tlačnim opterećenjima (probijači, žigovi) najvažnije svojstvo je žilavost uz dovoljno visoku tvrdoću. Kombiniranjem temperature austenitizacije i određene temperature popuštanja moguće je prilagoditi svojstva brzoreznog čelika za neku točno određenu namjenu.

Provedena ispitivanja su pokazala da je temperatura od 1100°C ipak preniska temperatura za austenitizaciju jer ipak ne dolazi do otapanja dovoljne količine karbida koji bi utjecali na povećanje tvrdoće i lomne žilavosti. Veća tvrdoća i lomna žilavost postignute su gašenjem s više temperature 1130°C. Usporedbom s provedenim ispitivanjima [5,6] na istom čeliku i pri temperaturi austenitizacije 1230°C pokazalo se da je najviša lomna žilavost dobivena upravo na toj, najvišoj temperaturi austenitizacije. To se može objasniti činjenicom da pri visokim temperaturama austenitizacije dolazi do otapanja veće količine karbida tako da se udaljenost između karbida povećava tj. ima više matrice, ali i zaostalog austenita što sve povoljno utječe na povećanje svojstva žilavosti.

LITERATURA

- [1] Dobrzanski L.A.: "Structure and properties of high-speed steels with wear resistant cases or coatings", Jorunal of Material Processing Technology 109 (2001), 44-51
- [2] Leskovšek V., Šuštaršić B., Jutiša G.: "The influence of austenitizing and tempering temperature on the hardness and fracture toughness of hot-worked H11 tool steel", Jorunal of Material Processing Technology 178 (2006), 328-334
- [3] Bohler S390 Micro clean high speed steel, dokumentacija proizvođača
- [4] Leskovšek V., Ule B.:" Improved vacuum heat-treatment for fine-blanking tools from high speed steel M2" Jorunal of Material Processing Technology 82 (1998), 89-94
- [5] Cajner F., Leskovšek V., Landek D., Cajener H.: "Effect of Deep-Cryogenic Treatment on High Speed Steel Properties", Materials and Manufacturing Process 24, 743-746, 2009.
- [6] Cajner F., Landek D., Šolić S., Cajner H., Leskovšek V.: "EFFECT OF DEEP CRYOGENIC TREATMENT ON TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF PM S390 MC HIGH SPEED STEEL", Proceedings of Conference in honour of Prof. B. Liščić -New Challenges in Heat Treatment and Surface Engineering / Smoljan, Božo ; Matijević,Božidar (ur.).Zagreb : CSHTSE, 2009. 135-142

University of West Bohemia in Pilsen



Dependence mechanical behaviour of systems thin film – substrate on roughness and geometry of surface and inhomogeneity of thickness

Štěpánek Ivo, Department of Materials Science and Metallurgy, University of West Bohemia, Univerzitní 22, Pilsen, Czech Republic

Abstract

The paper is devoted by evaluation influences coming from real surfaces and geometry of parts and tools for deposition process on properties and behaviour of systems thin film – substrate, the geometry of parts has influences on deposition process and possibilities for analysis properties and behaviour created thin films systems on this geometry. The roughness influence similar deposition process and results analytic method too. The geometry and dimension influence homogeneity of thickness thin films. The inhomogeneity of thickness of thin films notable influence have local properties and behaviour of systems thin film – substrate.

Introduction

The evaluation and optimalisation of deposition technology for creation thin films are realise based on correlation between deposition macro and micro parameters and resulted properties and behaviour of thin films systems [1]. There was presented main influence of basic material, its preparing, structure, hardness and the others. The optimalisation of analytic method is very important for more improvement analysis and evaluation of special thin films systems [2]. Deposition of thin films on concrete products needs evaluation deposition process and analytic method on surface with different roughness, different geometry, dimension and places with the highest stress during application.

Influence of roughness

From point of view analytic method the surface is prepared by material graphic method to mirror similar surface or on surface with smaller roughness. The roughness can influence connection between thin films and surface of substrate and homogeneity of thin films across roughness. The conditions for analytic method must be polished surface or small roughness there is therefore the most important to optimally analytic method for evaluation properties and behaviour on real state of surface of parts prepared for deposition thin films.

Influences on analytic method

The scratch indentation method is the most complex method for evaluation properties and behaviour of thin films systems. The measurement was realised on polished surface and only grinded surface with different roughness too. The direction of scratches was selected at the first in direction same as roughness and in the second in normal direction to the roughness. The results show, what information about comparison different thin film systems are similar from both measurement.

The differences are in different stress realised by direction of measurement (fig. 1). In the same direction as roughness the resistance before scratch indentation is a smaller then in normal direction. The failures can expand better with direction of scratches in the same direction as roughness and not limited by small area. In direction normal failures are smaller, roughness resist expansion of failures. The similar results are from measurement acoustic emission signal and coefficient of friction in dependence on normal force (fig. 2 and 3). The highest signal of acoustic emission signal is in the same direction as roughness. Inhomogeneity of thin films on the highest and the smallest places on surface not influence on scratch indentation or not presented here. The polished surface has not other stress from roughness but it's not resistant to expansion of failures.



Fig. 1: Comparison of morphology of scratches in the range 40 N to 80 N normal forces on two different places and different direction to the roughness.



Fig. 2: Comparison of curves of dependence acoustic emission signal on normal force 1a and 1b two different places in normal direction to the roughness and 1c is in the same direction as roughness.



Fig. 3: Comparison of curves of dependence coefficient of friction on normal force 1a and 1b two different places in normal direction to the roughness and 1c is in the same direction as roughness.

Influences on properties and behaviour of thin films - substrate

The measurement was realised on surface with different roughness – polished and grinded to the two different roughnesses. The results not show very much differences (fig.4, fig. 5 and 6). The roughness not influences strongly the properties and behaviour of systems thin film – substrate, but here is possible to view what here is different optimalisation of deposition process and then resistance before scratch indentation is different. The other optimalisation of deposition process can give better properties and behaviour of systems thin film – substrate. Here are showed examples with smaller and higher resistance before scratch indentation.



Fig. 4: Comparison of morphology of scratches in the range 40 N to 80 N normal forces on samples with increasing roughness.



Fig. 5: Comparison of curves of dependence acoustic emission signal on normal force on samples with different roughness.



Fig. 6: Comparison of curves of dependence coefficient of friction on normal force on samples with different roughness.

Influence of inhomogeneity on properties and behaviour of thin film systems

The measurement of distribution of thickness of thin films across all area of samples shows differences from different deposition process. Some of them show inhomogeneity in thickness across all area of samples. The differences are from measurement by calottes (fig. 7) and from profiling measurement by x-ray fluorescent method too (fig. 8). X-ray fluorescence method give possibility measure in very small area by collimator with diameter 0.1 mm. There was realised measurement on different places by scratch indentation. The morphology of scratches and dependence signal of acoustic emission on normal force and friction coefficient on normal force show differences (fig. 9 and 10). From this point of view it is very important these results calculate and the measurement must be provided in different places first of all on places the most stressed in application.



Fig. 7: Morphology of calotte on two different places on sample.


Fig. 8: Profile of thickness across all surface of sample.



Fig. 9: Comparison of morphology of scratches in the range 40 N to 80 N normal forces on two different places and different direction to the roughness.



Fig. 10: Comparison of curves of dependence acoustic emission signal on normal force 1a and 1b two different places in normal direction to the roughness and 1c is in the same direction as roughness.

Evaluation inhomogeneity on real geometry on tools

The evaluation of inhomogeneity of thickness was realised on real tool at the first on cutting edge on different places (more stressed and without wear) and tool shank after cutting process. Fig. 11 shows the results from measurement by x-ray fluorescent method. The profile of thickness gives inhomogeneity of thickness on tools from some deposition process (fig. 11). This inhomogeneity gives differences in properties of system thin film – substrate across surface of tools and gives initiation and expansion of failures during cutting process on cutting edges. Some result show differences between properties on cutting edges and tool shank. From this point it is very important to optimally evaluation of properties and behaviour of systems thin film – substrate on cutting edges.



Fig. 11: The profile of spectrum from x-ray fluorescent method measured on two tools at the first on two places on cutting edges and on tool shank.

Nanoindentation measurement on real geometry

The nanoindentation measurement was realised on cutting edges and tool shank too. The result from nanoindentation show differences in properties and behaviour on cutting edges and tool shank (fig. 12 and 13) and differences between thin film systems from different technology process too (fig. 14). Differences are in correlation with results from measurement of life time during cutting process.



Fig. 12: The nanoindentation curves measured on cutting edges and on tool shank.



Fig. 13: The nanoindentation curves measured on cutting edges and on tool shank.



Fig. 14: The comparison nanoindentation curves measured on cutting edges on the same tools with thin films prepared by different technology process.

Conclusion

The result from measurement on samples systems thin film – substrate with thin films prepared on different roughness of surface show influences of roughness on mechanical properties and behaviour created systems and on realisation of analytic measurement first of all scratches indentation. Scratch indentation in direction the same as roughness and in direction normal to roughness bring similar results but stress acted in different direction is different. The measurement in the both direction bring much more information. Inhomogeneity of thickness across the surface of samples was evaluated. The results show what inhomogeneity has very important role because differences in mechanical properties and behaviour can be high. The last result show possibility for measurement mechanical properties and behaviour on real parts and tools on places the most stressed during cutting process. There was evaluated what thin films can be inhomogeneity on cutting edges and influence cutting process too.

The paper is presented in the range of solution project n. FT-TA4/082.

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. I.Stepanek, K. Machackova, Complex evaluation of mechanical properties and behaviour of high and low resistively systems thin film – substrate by indentation tests, proceedings of conference Matrib 2006, Vela Luka – Croatia 2006

University of West Bohemia in Pilsen



Evaluation of changing of properties and behaviour of systems thin film - substrate after temperature and corrosion stress

Štěpánek Ivo, Department of Materials Science and Metallurgy, University of West Bohemia, Univerzitní 22, Pilsen, Czech Republic

Abstract

The paper is devoted by evaluation of changing of properties and behaviour of systems thin film – substrate induced by corrosion and temperature stress, which was realised on the base real conditions. The main attention is on mechanical properties and behaviour because thin films are here applicated for increasing wear resistance and hardness of surface. The mechanical properties and behaviour can be changed by corrosion and temperature stress. Thin films were deposited by low voltage reactive arc evaporation in vacuum. The corrosion was evoked by electrochemical stress or by increased temperature in normal atmospheric conditions.

Introduction

In this time in the range of technology thin films the evaluation of new thin films is main trend from point of view chemical composition and structure composition in thickness and creation nanostructure too [1]. Creation of the highest resistance to the different stress is possible not only by new type of thin films but by other optimalisation of technology of deposition now applicated thin films too. The most optimalised results is possible get by understanding stress process in real conditions during action corrosive conditions and temperature conditions and their influences on changing of properties and behaviour of thin film – substrate systems [2].

Temperature stress

The temperature loading of thin film system was realised by different temperatures in furnace without controlled atmosphere. The loading by lower temperature was in the longer time then loading by higher temperature. The temperature loading was realised continuously to the setup temperature and cooling to the room temperature too. There was evaluated changing in thin films, all system thin film – substrate and substrate

without thin film too. The basic material was from HSS and thin film TiN was deposited by low voltage reactive arc evaporation in vacuum. The temperature stress was realised from room temperature to 800 C.

Calotest

The changing in surface layers was documented by calotest. This method is for evaluation thickness of thin films based on metallographic grinding by ball with diamond paste. This method is possible to use for evaluation abrasive resistance and adhesive cohesive properties and behaviour too. The results give very much information about changing properties and behaviour after temperature stress (fig. 1 and fig. 2). The measurement after loading low temperature show thickness of thin film and interlayer between thin film and substrate. The small cohesive failures are possible to view on the edge of calot after loading small temperature. With increasing temperature these small failures decrease because the stress in thin film relaxes. Other increasing temperature induces creation multilayer system with thin film TiN and oxide layer created by changing TiN on oxide. This changing induces increasing thickness of thin film. The abrasive resistance increase. This is result from increasing time for creation calots.



Fig. 1: Morphology of calot on sample after temperature loading 700 C and 725 C



Fig.2:Morphology of calot on sample after temperature loading 750 C,775 C and 800 C

Static indentation

The static indentation is used for evaluation changing of properties and behaviour after temperature stress. The diamond Rockwell and Vickers indentor was used for realisation indentation measurement. The Rockwell indentor induce higher deformation around indents (fig. 3) and Vickers indentor induce initiation of cracks around indents and characterise brittle properties of materials and changing of brittle properties by influence temperature loading (fig. 4). Small cohesive failure at the first decrease because the stress in thin film decrease. Small brittle cracks around Vickers indent decrease with increasing temperature too. The other increasing of temperature induces increasing surface brittle properties and here is possible to view increasing of cohesive failures. The increasing of hardness influence on hardening surface and indents are regular. The higher temperature influence properties of substrate under thin film around indents. The area of failures increase with increasing of temperature.



150 C









20 C

150 C

300 C



350 C

500 C

375 C



Fig. 4: Comparison of morphology of Vickers indents after temperature loading.

Scratch indentation

The changing of properties and behaviour are documented by scratch indentation with increasing normal force in the range from 0 N to 80 N. There is documented morphology of scratches (fig. 5 - fig. 7), changing of acoustic emission signal and friction coefficient in dependence on normal force (8). The results from scratch indentation show after low temperature loading of surface only small cohesive failures on the edge of scratches slowly increasing with increasing normal force. Increasing of temperature evoke decreasing cohesive failures. Adhesive failures increase in scratches from 350 C temperatures loading. The range of temperature 550 - 600 C is critical. New character of cohesive brittle failure is created from temperature 600 C. From this point these cohesive failures increase with every step of increasing temperature loading. Increasing of brittle failures from acoustic signal is from temperature 500 C. The coefficient of friction has strongly increased value from temperature 700 C.



Fig. 5: Comparison of morphology of scratches (normal force 0 N - 80 N) on sample after temperature loading 20 C, 100 C, 150 C and 250 C



Fig. 6: Comparison of morphology of scratches (normal force 0 N - 80 N) on sample after temperature loading 350 C, 450 C, 500 C and 550 C



Fig. 7: Comparison of morphology of scratches (normal force 0 N - 80 N) on sample after temperature loading 600 C, 650 C, 700 C and 750 C



Fig. 8: Comparison of curves of dependence of signal acoustic emission and coefficient of friction on normal force on samples after temperature loading from 20 C to 750 C

Nanoindentation

Indentation curves during loading and unloading with using different normal load 5 g (fig. 10), 25 g and 200 g (fig. 9) bring information about changing of mechanical properties and behaviour in different depth of thin film system. Changing of indentation curves with maximal load 200 g start at temperature loading 600 C. The indentation curves have lower angle and increase depth of indentation. From this temperature the hardness of substrate decrease because the temperature of treatment this HSS was crossed. The decreasing of hardness increase more rapidly, increase ratio plastic deformation towards elastic deformation. Indentation curves with lower load has similar changing of curves, only hardening of surface is better evaluated and changing is possible to evaluate from temperature 650 C. Similar changing is for loading 5 g too. Surface brittle failures are possible to evaluate from 600 C temperature loading.



Fig. 9: Comparison of indentation curves with maximal load 200g and 25g on sample after temperature loading from 20 C to 750 C



Fig. 10: Comparison of indentation curves with maximal load 5g on sample after temperature loading from 20 C to 750 C

Corrosion tested by electrochemical loading

In this case thin films were applicated on samples for study changing properties and behaviour in bio environment. Thin films bring enhanced mechanical properties of surface, but thin films not change rapidly corrosive resistance. The mechanical properties during electrochemical loading can be changed. There are evaluated step by step changed mechanical properties by different electrochemical loading. The changing was evaluated by complex scratch indentation (fig. 11).

The failure in the scratches increase with increasing electrochemical potential. The plastic deformation around the scratches decrease with increasing electrochemical potential. The failures change the character to the brittle cracks because increase the surface hardness by changing TiN to the oxide layer. The depth and width of scratches increase with increasing electrochemical potential. The higher thickness brings decreasing of failures in the scratches, the changing of mechanical properties and behaviour are continuously.



Fig. 11: Comparison of morphology of scratches (normal force 0 N - 80 N) on sample after electrochemical stress with increasing potential on samples with two different thin films TiN (3 µm and 4 µm)

Conclusion

The results in this paper show changing of mechanical properties and behaviour after temperature stress with different temperature. Here is possible to view step by step changing during different temperature. At the first is decreasing small cohesive failures because decrease stress in thin film created by deposition process. In other step slowly change TiN thin film from surface to the oxide film. It is possible to view from calotest measurement. Changing TiN to oxide film is resulted in increasing surface hardness but increasing brittle fracture in surface layer. From 600 C temperature hardness of substrate under thin film decrease and plastic deformation around indents and scratches increase and influence on expansion brittle fractures around indents. In this paper the possibilities of indentation method and calotest method are given for evaluation changing of properties and behaviour during temperature stress. In the end of paper the possibilities of indentation method are presented for evaluation changing of mechanical properties and behaviour after electrochemical stress as simulation corrosive condition for evaluation lost of mechanical properties in biological environment.

The paper is presented in the range of solution project n. FT-TA4/082.

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. I.Stepanek, K. Jackova, Changing of surface mechanical properties by modification of surface with electrochemical stress and corrosive action in real time, proceedings of conference Matrib 2003, Vela Luka – Croatia 2003

University of West Bohemia in Pilsen



, Department of Materials Science and Metallurgy, University of West Bohemia, Univerzitní 22, Pilsen, Czech Republic

Abstract

The paper is devoted to the first testing of bones by nanoindentation. There is improved method for preparing cross section in bones for materiallography, increasing contrast of structure of bones, the method for preparing measurement in selected places in structure of bones. The measurement was done with different normal load in different places in structure of bones. Finally improved method was used for comparison mechanical properties and behaviour of different samples of bones.

Introduction

The method for evaluation properties and behaviour are developed and optimalised in connection with technology of deposition of thin films [1]. The mechanical properties and behaviour of thin film systems are analysed by indentation measurement. The analysed systems are in very wide range from less and more resistant thin film systems [2]. The method, value of loading and indentor are selected in dependence on kind of material system. Nanoindentation measurement are optimalised for evaluation thin films, substrate and all system thin film – substrate. The optimalisation process brings much more possibilities and much more information about very different material systems. From point of view small influences indentation measured material this method is applied to very different and special material systems.

Materiallographic preparing of samples

The first materiallographic cross section in bones was not prepared very good and structure of bones not good visible. From this reason it was important optimalised materiallographic cross section. At the first grinding to the plane. There was important special method for preparing sample. There was prepared two methods. The first method was based on fixed diamond abrasive medium from coarse-grained to the fine-grained. The second method was based on diamond suspension and selection right cloth for fine grinding and polishing. There was prepared by optimalisation better cross section of bones and by using materiallographic microscope method with polarisation and Nomarsky differential contrast visualization of structure of bones (fig. 1 and fig. 2).



Fig. 1: Visualization of structure of bones.



Fig. 2: Visualization of structure of bones - detail view

Setting of measurement of mechanical properties

From point of view different possibility materialographic microscope by which was getting visualization of structure of bones and microscope connected with measurement equipment there was important setup sample for measurement in selected places. The image was measured by image processing system and sample was setup for measurement by using special precise table under indentor. Selected area was setting under indentor (fig. 3).



Fig. 3: Selected area for measurement. **The first experiment of measurement**

The measurement was realised by nanoindentor Shimadzu DUH 202. The setup mode was 2, which bring measurement depth of indentation during all process of measurement – during indentation, in time delay in maximal load and during unloading. The first experiment was realised by maximal load 10 g from the reason correlation with classic microhardness measurement. The load 10 g was very high and there was not ended some measurement from the reason high depth of indentation. The indents were documented by materiallographic microscope with polarisation and Nomarsky differential contrast. The fig. 4 show good agreement setting measurement and place indents. The area of indents is very big and measurement can be influenced from large area of sample. Indentation <u>curves was recorded during measurement</u> (fig. 5)



Fig 4: Selected area for measurement and indents from the first measurement



Fig. 5: Indentation curves with maximal load 10 g step by step from the centre of image.

The indentation curves show increasing nanohardness in direction from centre of segment of bone.

Number of	DHV
measurement	
1	196
2	162
3	150
4	137
5	95
6	49

Tab 1: The measured nanohardness

The tab. 1 show calculated nanohardness from indentation measurement in selective places. The hardness is increasing from centre of segment of bone. **Optimalisation of indentation measurement**

The other materiallographic cross section was prepared after optimalisation and the area for measurement was selected fig. 6.



Fig. 6: Selected area for the other measurement

The selected place was documented in detail and measured by image processing system (fig. 7). There was measured distance between elements of segment for precise setup of table under indentor and precise motion under indentor.



Fig. 7: Detail of selected area for measurement.

The measurement was provided again in mode 2. Maximal normal load was smaller than above mentioned. The value of load was 0.1 g. Indentation curves was recorded during loading process, time delay in maximal load and during unloading process too (fig. 8).



Fig. 8: Indentation curves with maximal load 0.1 g in sequence from centre of selected segment.



Fig. 9: Selected indentation curves from above mentioned fig. 8.

The indentation curves (fig. 8 and fig. 9) show increasing of nanohardness in direction from the centre of selected segment. There was evaluated nanohardness from indentation curves (tab. 2)

Number of measurement	DHV
1	137
2	139
3	98.5
4	160

5	144
6	128
7	319
8	331
9	143
10	350

Tab. 2: Nanohardness evaluated from indentation curves from fig. 8.

Above mentioned measurement was provided in light places of segment.

More precision measurement

The other optimalisation and improvement of measurement was realised on the other sample of bone with more precise prepared metariallography cross section of sample. The image was contrasted by polarisation and Nomarsky differential contrast. The selected segment is possible to view in fig. 10 and fig. 11.



Fig. 10: The selected place for measurement.



Fig. 11: The selected segment for measurement and detailed study.

The detail of image (fig. 12) was evaluated by image processing system. There was measured distance and position of light places and dark places too.



Fig. 12: The detailed documented segment for measurement.

The nanoindentation measurement was realised by mode 2 with recording depth indentation in dependence on load again during loading process, time delay in maximal load and during unloading process. Fig. 13 show indentation curves measured in light places and tab. 3 show evaluated nanohardness.



Fig. 13: Nanoindentation curves in light places.

Number of	DHV
measurement	
1	86.9
2	150
3	92.8
4	164
5	107
6	173
7	71.6
8	133
9	344
10	196

Tab. 3: Nanohardness evaluated from indentation curves from fig. 13

In the second step there were measured dark places in selected segment. This place was smaller than light places. The measurement can be influenced not normal indentation and deformation region around dark places. Indentation curves are in fig. 14 and evaluated hardness in tab. 4.



Fig. 14: Nanoindentation curves in dark places.

Number of	DHV
measurement	
1	133
2	243
3	82
4	175
5	208
6	54
7	130
8	242
9	156

Tab. 4: Nanohardness evaluated from indentation curves from fig. 14

Comparison selected samples of bones

Above mentioned optimalisation of measurement was used for evaluation of 3 samples of bones. Indentation mode was selected 2 and maximal load 0.1 g. The measurement was realised in light and dark places. The results are in fig. 15 and 16.



Fig. 15: Indentation curves measured on 3 different samples of bones (solid line, dash line and dotted line). The measurement was provided again from centre of segment. Here is measurement in light places.



Fig. 16: Indentation curves measured on 3 different samples of bones (solid line, dash line and dotted line). The measurement was provided again from centre of segment. Here is measurement in dark places.

Conclusion

The results give the possibilities of measurement mechanical properties and behaviour by nanoindentation measurement. In selected segments nanohardness increase in direction from centre of segment. More precise measurements give another result. The nanohardness at the first increase and then decrease or fixate on constant value. Probably it is influenced by concrete segment and distance between light and dark places. There were evaluated differences between different samples of bones. The measurement is partly optimalised for other experimental work.

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. I.Stepanek, K. Machackova, Complex evaluation of mechanical properties and behaviour of high and low resistivity systems thin film – substrate by indentation tests, proceedings of conference Matrib 2006, Vela Luka – Croatia 2006

KINETIKA ADSORPCIJE Cr (VI) IONA IZ BINARNE SMJESE IONA U VODENOJ OTOPINI

ADSORPTION KINETICS OF Cr (VI) IONS FROM BINARY MIXTURE OF IONS IN AQUEOUS SOLUTION

Anita Štrkalj, Ankica Rađenović, Jadranka Malina Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet University of Zagreb Faculty of Metallurgy Aleja narodnih heroja 3 44 000 Sisak Croatia

SAŽETAK

U ovom radu ispitana je anodna prašina kao neuobičajen i jeftin adsorbens za uklanjanje Cr (VI) iona iz binarne smjese. Anodna prašina je čvrsti ostatak kod proizvodnje aluminija. Batch postupkom praćena je kinetika adsorpcije Cr (VI) iz smjese Cr (VI) i Ni (II) iona u vodenoj otopini. Konstante brzine adsorpcije Cr (VI) iona određene su pri 20, 40 i 60 °C. Rezultati ukazuju na to da porast temperature utječe na povećanje kapaciteta adsorpcije anodne prašine za Cr (VI) ione iz ispitane smjese. Najveća vrijednost korelacijskih koeficijenata postignuta je za koeficijent reakcije drugog reda, k_2 što upućuje na to da se adsorpcija Cr (VI) iona iz smjese odvija prema kinetičkom modelu reakcije drugog reda.

Ključne riječi: anodna prašina, smjesa iona, Cr (VI) ioni, adsorpcija, kinetika

ABSTRACT

In this study, the anode dust, as a non-conventional and low-cost adsorbent for the removal of Cr (VI) ions from binary mixture was examined. The anode dust is a solid residue of aluminium production. Batch process is accompanied by adsorption kinetics of Cr (VI) from mixtures of Cr (VI) and Ni (II) ions in aqueous solution. Reaction rate constants of adsorption were determined at 20, 40 and 60 °C. The results indicate that the increase in temperature affects the adsorption capacity increasing of anode dust for Cr (VI) ions from the mixture. The greatest value of the correlation coefficient was achieved for the second-order reaction which indicates that the adsorption of Cr (VI) ions from the mixture takes place in a kinetic model reaction of second order.

Key words: anode dust, mixture of ions, Cr (VI) ions, adsorption, kinetics

1. UVOD

U otpadnim vodama su obično prisutni teški metali koji dolaze u okoliš iz različitih industrija. Teški metali su nerazgradivi i akumuliraju se u živim organizmima pri čemu uzrokuju razne bolesti i poremećaja [1]. Krom i nikal se često koriste u industrijskim procesima metalurške, kemijske, tekstilne i sličnih industrija. U otpadnim vodama spomenutih industrija prisutni su u visokim koncentracijama. Cr (VI) je toksičan, mutagen i karcinogen element [2]. Nikal ion je također toksičan element koji u ljudskom organizmu sprečava spermatogenezu, stvaranje amilaze i inzulina te normalno funkcioniranje bubrega [2]. Zbog visoke toksičnosti spomenutih metala, raste interes za razvojem tehnika njihovog uklanjanja iz otpadnih voda. Neke od tehnika koje se koriste za uklanjanje metala iz otpadnih voda su ionska izmjena, kemijsko taloženje, ekstrakcija, reverzna osmoza i cementiranje. Ove metode su skupe i neprimjenjive za uklanjanje metala prisutnih u niskim koncentracijama. U odnosu na navedene tehnike, adsorpcija se pokazala kao ekonomski najpovoljnija metoda za uklanjanje metala iz vodenih otopina [3].

U ovom radu praćena je kinetika adsorpcije Cr (VI) iona iz binarne smjese, sastavljene od Cr (VI) i Ni (II) iona, upotrebom anodne prašine kao adsorbensa.

2. MATERIJALI I METODE

Priprema i karakterizacija uzorka anodne prašine

Kao adsorbens je korištena anodna prašina koja predstavlja otpadni materijal nastao u postupku proizvodnje ugljičnih anoda namijenjenih za aluminijsku industriju. Uzorci su prosijani na veličinu čestica 0,125-0,2 mm, sušeni na 105°C 4 sata te nakon toga korišteni za ispitivanja adsorpcijskih svojstava statičkim, tzv. "batch" postupkom. Kemijski sastav uzorka određen je klasičnom kemijskom analizom (AAS metoda), a dobiveni rezultati su prikazani u tablici 1.

Element	C	Si	Al	S	Fe	Na	V	Ca	Ni
ω, %	94,49	1,73	1,69	1,50	0,34	0,089	0,072	0,044	0,043

Tablica 1. Kemijski sastav anodne prašine

Eksperiment

U plastične posudice odvagano je 0,375 g anodne prašine i stavljeno u kontakt sa 25 ml otopine priređene od 3 ml Ni (II) i 22 ml Cr (VI) koncentracije 50 mg/l. Otopine navedenih masenih koncentracija Cr (VI) i Ni (II) iona pripremljene su otapanjem $K_2Cr_2O_7$ i NiCl₂·6H₂O analitičke čistoće u destiliranoj vodi. Ukupno vrijeme kontakta adsorbens/adsorbat je bilo 90 minuta pri 20, 40 i 60 °C uz korištenje laboratorijske tresilice. Ravnoteža je uspostavljena nakon 60 minuta. Nakon toga otopina je filtriranjem (uz upotrebu filtar papira plava vrpca) odijeljena od anodne prašine i korištena za spektrofotometrijsko određivanje koncentracije Cr (VI) iona prema standardnoj metodi [4].

Iz razlike početne i ravnotežne masene koncentracije, izračunata je količina adsorbiranih Cr (VI) iona na anodnoj prašini q_e , uzimajući u obzir podatke o masi uzorka, volumenu i masenoj koncentraciji otopina prema jednadžbi 1:

$$q_{\rm e} = \frac{c_0 - c_e}{m} \cdot V \tag{1}$$

 $q_{\rm e}$ – ravnotežna količina (kapacitet) adsorbiranih iona po masi adsorbensa (mg/g),

- c_0 početna koncentracija Cr (VI) iona u otopini (mg/l),
- ce ravnotežna koncentracija Cr (VI) iona u otopini (mg/l),

m - masa adsorbensa (g),

V - volumen otopine (l).

Određene su konstante brzine reakcije kao pokazatelji kinetike adsorpcije. Reakcije prvog (jednadžba 2) i drugog reda (jednadžba 3) općenito su prikazane:

$$\ln(q_e - q_1) = \ln q_e - k_1 \cdot t \tag{2}$$

$$\frac{t}{q_{\rm t}} = \frac{1}{k_2 q_{\rm e}^2} + \frac{t}{q_{\rm e}}$$
(3)

gdje je:

 $q_{\rm e}$ – ravnotežna količina (kapacitet) adsorbiranih iona po masi adsorbensa, mg/g,

 q_t – ravnotežna količina (kapacitet) adsorbiranih iona po masi adsorbensa u vremenu t, mg/g, k_1 – konstanta brzine reakcije prvog reda, 1/min,

 $K_1 = Konstanta orzine reakcije prvog reda, 1/min,$

 k_2 – konstanta brzine reakcije drugog reda, g/(mgmin),

t – vrijeme, min.

Konstante brzine reakcija određene su linearnom regresijskom analizom iz grafičkog odnosa $\ln(q_e-q_t) = f(t)$ za reakcije prvog reda, odnosno $t/q_t = f(t)$ za reakcije drugog reda.

REZULTATI I RASPRAVA

Na slici 1 prikazana je ovisnost kapaciteta adsorpcije o ravnotežnoj koncentraciji Cr (VI) iona u binarnoj smjesi iona pri temperaturama 20, 40 i 60 °C.



Slika 1. Ovisnost kapaciteta adsorpcije, q_e o ravnotežnoj koncentraciji Cr (VI) u smjesi iona pri različitim temperaturama

Prema dobivenim rezultatima porast temperature utječe na povećanje kapaciteta adsorpcije anodne prašine za Cr (VI) ione iz ispitane smjese.

Na slikama 2 i 3 prikazane su krivulje I. i II. reda adsorpcije kroma u smjesi iona početne koncentracije 50 mg/l pri različitim temperaturama. U tablici 2 prikazane su vrijednosti konstanti reakcije kao i pripadajući koeficijenti korelacije.



Slika 2. Krivulja I reda adsorpcije kroma u smjesi iona početne koncentracije 50 mg/l pri različitim temperaturama



Slika 3. Krivulja II reda adsorpcije kroma u smjesi iona početne koncentracije 50 mg/l pri različitim temperaturama

Temperature,	k_1	r^2	k_2	r^2
°C				
20	0,0823	0,9948	0,21	0,9966
40	0,1018	0,9734	0,22	0,9996
60	0,0832	0,8214	0,26	0,9962

Tablica 2. Konstante brzine reakcija I i II reda za krom u smjesi iona kod različitih temperatura ($c_0 = 50 \text{ mg/l}$)

Adsorpcija iona iz smjese odvija se prema modelu reakcije drugog reda na što ukazuje veća vrijednost korelacijskog koeficijenta, r^2 za reakciju drugog reda. Vrijednosti za konstantu k_2 povećavaju se s porastom temperature, odnosno adsorpcijski proces postaje brži na višim temperaturama. Ovakav rezultat može biti pokazatelj specifične interakcije između čvrstog adsorbensa i iona kroma u vodenoj otopini. Mogući razlog za vjerojatniju reakciju drugog reda je i heterogenost površine adsorbensa [5]. Slične rezultate su dobili i autori koji su ispitali uklanjanje metalnih iona pomoću različitih ugljičnih materijala kao adsorbensa [6, 7].

ZAKLJUČAK

- Kinetika adsorpcije iona Cr (VI) iz binarne smjese ovisi o temperaturi.
- Porast temperature utječe na povećanje kapaciteta adsorpcije anodne prašine za Cr (VI) ione iz smjese.
- Adsorpcija iona iz smjese odvija se prema modelu reakcije drugog reda na što ukazuje veća vrijednost korelacijskog koeficijenta za reakciju drugog reda.

Zahvala

Ovaj rad izrađen u okviru projekta 124-1241565-1524, financiran je sredstvima Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

LITERATURA

- [1] S. Karabulut, A. Karabakan, A. Denizli, Y. Yurum, Batch removal of copper(II) and zinc(II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals, Separation and Purification Technology, 18 (2000) 177–184.
- [2] Xue Song Wang, Zhi Zhong Li, Sheng Rong Tao, Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull, Journal of Environmental Management, 90 (2009) 721-729.
- [3] N. Boujelben, J. Bouzid, Z. Elouear, Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems, Journal of Hazardous Materials 163 (2009) 376–382.
- [4] Fries, J. Getros, H., Organic Reagents for Trace Analysis. E. Merck Darmstadt, 1977.
- [5] P. M. Pimentel, M. A. F. Melo, D. M. A. Melo, A. L. C. Assuncao, D. M. Henrique, C. N. Silva Jr., G. Gonzalez, Kinetics and thermodynamics of Cu(II) adsorption on oil shale wastes, Fuel Processing and Technology 89 (2008) 62-67.

- [6] I. Kula, M. Ugurlu, H. Karaoglu, A. Celik, Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation, Bioresearch Technology 99 (2008) 492-501.
- [7] B. Bayat, Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes (I): The case of nickel, copper and zinc, Journal of Hazardous Materials 95 (2002) 251-273.

Prof. dr. sc. Dragi Tiro Univerzitet "Džemal Bijedić" u Mostaru, Mašinski fakultet Univerzitetski kampus bb BiH – 88104 Mostar

Prof. dr. sc. Jusuf Kevelj Univerzitet "Džemal Bijedić" u Mostaru, Mašinski fakultet Univerzitetski kampus bb BiH – 88104 Mostar

Mr. sc. Lutvo Haznadarević Univerzitet "Džemal Bijedić" u Mostaru, Mašinski fakultet Univerzitetski kampus bb BiH – 88104 Mostar

PRILOG STUDIJI OBRADLJIVOSTI PRI BRUŠENJU TI LEGURA

SAŽETAK

Primjena novih konstrukcijskih materijala u zrakoplovstvu vezana je i sa mogućnostima njihove obrade. Sve oštriji zahtjevi u smislu smanjenja težine, povećanja čvrstoće, povećanja korozijske otpornosti kao i drugih mehaničko-fizičkih i kemijskih osobina suvremenih konstrukcija nameću potrebu za širom primjenom titana i njegovih legura. Pošto je primjena još uvijek ograničena mogućnostima obrade rezanjem a naročito bušenjem to se ulažu veliki napori i sredstva kako za izučavanje procesa rezanja tako i za definiranje parametara obradljivosti. Na bazi literaturnih podataka i eksperimentalnih rezultata u radu se pokušalo ukazati na neke specifičnosti pri obradi brušenjem.

Ključne riječi: obradljivost, brušenje, hrapavost

CONTRIBUTION TO STUDIES IN GRINDING MACHINING TI ALLOYS

SUMMARY

The application of new structural materials in aerospace related to the possibilities of their treatment. By stringent requirements in terms of reduced weight, increased strength, increased corrosion resistance and other mechanical-physical and chemical properties of modern structures necessitate the wide application of titanium and its alloys. Since the application is still limited possibilities of machining and in particular to drilling are investing great efforts and resources for the study of cutting process and to define the parameters of machinability. Based on literature data and experimental results, the paper attempts to demonstrate some specificity in the processing of grinding.

Keywords: machining, grinding, roughness

UVOD

Pri procesu brušenja sile možemo posmatrati kao sile na jednom zrnu brusa i kao sile koje djeluju na kompletan brus. Intenzitet sila je neophodno poznavati iz razloga proračuna snage potrebne za proces brušenja, predviđanja trošenja brusa, tačnosti obrade i temperature brušenja.



Slika 1. a) Sile koje djeluju na brusno zrno; b) Merchant-ov krug sila za ravno obimno brušenje.

2. USLOVI EKSPERIMENTALNOG UTVRÐIVANJA KVALITETA OBRAÐENE POVRŠINE TITANOVE LEGURE TA6V

Za definisanje hrapavosti obrađene površine korišten je izraz:

$$R_a = C \cdot V_R^x \cdot t^y \cdot S_b^z \left[\mu m\right]$$

Gdje je:

 $V_{R}[m/\min]$ - brzina predmeta obrade

t[mm] - dubina brušenja

 $S_{h}[mm]$ - poprečni posmak

C, x, y, z - veličine koje zavise od vrste obrađivanog materijala i uslova obrade.

Epruveta na kojoj se izvodi eksperiment je okrugla ploča ϕ 50x10, napravljena od Ti legure TA6V, hemijskog sastava: Al = 6,87%, V = 4%, Fe = 0,13%, C = 0,08%, N₂ = 0,07%, O₂ = 0,02%, Ti = ostalo.

Pri izvođenju eksperimenta korištena su 4% SHP, sintasol A i sintasol EP. Alat korišten u eksperimentu je koturasti brus SWATY Maribor, dimenzija \phi250x26x20, kvaliteta C80J6V.



Slika 2. Šema mjerne instrumentacije za mjerenje hrapavosti obrađene površine

3. REZULTATI EKSPERIMENTA

Pri izvođenju eksperimenta pokušali smo pronaći funkcionalnu zavisnost između kvalitete obrađene površine (*Ra*) i korištenog SHP (sintasol A i sintasol EP) za definisanje srednjeg aritmetičkog odstupanja *Ra* korišten je višefaktorni plan tipa 2^{k+n_0} , gdje je k = 3, a $n_0 = 4$.

Tabela 1. Prikaz rezultata mjerenja hrapavosti obrađivane površine legure TA6V, pri korištenju SHP sintasol A

	X0	X1	X2	X3	VR	t [mm]	Sb	Ra [µm]	log Ra
1	1	-1	-1	-1	3.5	0.005	1	0.29	-0.5376
2	1	1	-1	-1	16.1	0.005	1	0.42	-0.3768
3	1	-1	1	-1	3.5	0.03	1	0.63	-0.2007
4	1	1	1	-1	16.1	0.03	1	0.58	-0.2366
5	1	1	-1	1	16.1	0.005	4	0.46	-0.3372
6	1	-1	-1	1	3.5	0.005	4	0.47	-0.3279
7	1	-1	1	1	3.5	0.03	4	1.00	0.0000
8	1	0	0	0	7.5	0.012	2	0.71	-0.1487
9	1	1	1	1	16.1	0.03	4	0.46	-0.3372
10	1	0	0	0	7.5	0.012	2	0.45	-0.3468
11	1	0	0	0	7.5	0.012	2	0.54	-0.2676
12	1	0	0	0	7.5	0.012	2	0.45	-0.3468

Obradom rezultata iz Tabele 1. dobili smo:

$$R_a = 1,7212 \cdot V_R^{-0,0836} \cdot t^{0,2586} \cdot S_b^{0,145} \left[\mu m\right]$$



Slika 3. Prikaz rezultata mjerenja visine neravnine Ra, pri korištenju SHP sintasol A 4%

Tabela 2. Prikaz rezultata mjerenja hrapavosti obrađivane površine legure TA6V, pri korištenju SHP sintasol EP 4%

	X0	X1	X2	X3	VR	t [mm]	Sb	Ra [µm]	log Ra
1	1	-1	-1	-1	6	0.005	1	0.29	-0.5376
2	1	1	-1	-1	16.1	0.005	1	0.44	-0.3565
3	1	-1	1	-1	6	0.03	1	0.33	-0.4815
4	1	1	1	-1	16.1	0.03	1	0.49	-0.3098
5	1	1	-1	1	16.1	0.005	4	0.43	-0.3665
6	1	-1	-1	1	6	0.005	4	0.53	-0.2757
7	1	-1	1	1	6	0.03	4	0.67	-0.1739

8	1	0	0	0	9.8	0.012	2	0.53	-0.2757
9	1	1	1	1	16.1	0.03	4	0.77	-0.1135
10	1	0	0	0	9.8	0.012	2	0.35	-0.4559
11	1	0	0	0	9.8	0.012	2	0.36	-0.4437
12	1	0	0	0	9.8	0.012	2	0.54	-0.2676

Obradom rezultata iz Tabele 2. dobili smo:

$$R_a = 0.459 \cdot V_R^{0.188} \cdot t^{0.147} \cdot S_b^{0.3138} \left[\mu m \right]$$



Slika 4. Prikaz rezultata mjerenja visine neravnine Ra, korištenju SHP sintasol EP 4%

5. ZAKLJUČAK

Na osnovu orikupljenih informacija iz literature i izvršenih ispitivanja brušenjem titanove legure TA6V došlo se do sledećih zaključaka:

- obrada titanove legure brušenjem je otežana zbog loše toplotne provodnosti, kao i zbog relativno velike duktilnosti (titan je mehak, lijepi se na radnoj površini brusa), te zbog tvrdog oksidnog sloja koji nastaje dužim stajanjem na vazduhu,
- u toku ispitivanja je uočeno da veliki uticaj na obradivost titana Dokazuje izbor reznog sredstava za hlađenje i nodmazivanje, čemu treba posvetiti posebnu pažnju. Osim pravilnog izbora SKP uočena je neophodnost dovođenja istog u relativno velikim količinama (25 l/min.),
- izučavanju parametara R treba posvetiti posebnu pažnju. Dabi se mogao donijeti konačan zaključak o uticaju elemenata režima rezanja na parametar R bilo bi neophodno razdvojiti proces brušenja na prethodno (grubo) i završno (fino),
- primjenjivanim režimima obrade i SHP može se postići kvalitet obrade IT6 i IT7, a u nekim slučajevima i IT5, (birati točila veće zrnatosti u poredjenju sa konvencionalnim materijalima).

6. LITERATURA

- [1] J.Kevelj: Optimizacija konstrukcije i parametara alata za proces provlačenja, Doktorska disertacija, Mostar, 2002.,
- [2] A.Mišković, J.Kevelj: Izrada preciznih otvora u složenim vazduhoplovnim konstrukcijama, Matrib '01, Zbornik radova, Vela Luka, 2001.,
- [3] Zbornik radova, IPM, Podprojekat: Obrada rezanjem Istraživanje obradljivosti domaćih konstrukcionih materijala široke primjene, Spec. br., Novi Sad, 1986.,
- [4] P.Dašić: Analiza izbora varijante matematičkog modela u oblasti ispitivanja obradljivosti metala rezanjem, 21.Savjetovanje proizvodnog strojarstva, Opatija, 1987.,
- [5] S.Ekinović: Mogućnost pouzdanog predviđanja kvaliteta obrađene površine, 21. Savjetovanje proizvodnog mašinstva, Opatija, 1987.,

MASS TRANSFER ANALYSIS OF LEAD UPTAKE ON FIXED BED OF NATURAL ZEOLITE

M. Trgo, D. Brajković, J. Perić, N. Vukojević Medvidović, I. Nuić

University of Split, Faculty of Chemistry and Technology in Split, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia

Original scientific paper

Abstract

In this study, the constant pattern wave model in combination with the Langmuir and Freundlich isotherms was adopted to describe the breakthrough curve for lead uptake on a fixed bed of natural zeolite. The mass transfer volumetric coefficient in the external liquid film (K_La) and the time when the effluent concentration reaches half of the feed concentration $(t_{1/2})$ were determined. These parameters were related to process variables such as flow rate and the initial solute concentration. The time $t_{1/2}$ decreases with increasing flow rate and initial concentration. The K_La shows a significant increase followed by a slight decrease with increasing flow rate, but shows no significant change with increasing initial concentration. Values of K_La are lower than the mass transfer volumetric coefficient in the external film (k_fa) calculated from the Sherwood number. It implies that other resistances such as solid-phase mass transfer resistance exist and play a certain role in the overall mass transfer rate of lead uptake on a fixed bed of natural zeolite.

Keywords: mass transfer, lead, natural zeolite, column method, constant pattern wave model.

1. INTRODUCTION

Zeolites are hydrated alumosilicate minerals with a cage-like structure forming open channels of 8-10 member rings. Due to isomorphic substitution of silicon by aluminium, the negative structural charge occurs, which is balanced by the presence of sodium, calcium, potassium and magnesium ions in these channels. In contact with heavy metal cations from the aqueous solution, these alkaline and earth-alkaline cations from the zeolite structure are replaced by metal ions [1, 2].

The column method ensures the highest possible concentration difference driving force and avoids the subsequent solid-liquid separation process. As the operation continues, the upper layer of the bed becomes saturated with the solute and the mass transfer zone (MTZ) progresses downward through the bed. Eventually, the MTZ zone reaches the bottom of the column and the solute concentration in the effluent begins to increase. The plot of the effluent solute concentration vs. time usually yields an S-shaped curve, referred to as the breakthrough curve. The position, shape and slope of the breakthrough curve are the result of mass transfer through the fixed bed and the operating conditions. Hence, the mass transfer coefficient has to be determined correctly to guarantee an optimal column design [3-6].

An attempt was made here to apply the constant pattern wave model (CPW model) to describe the breakthrough curve dynamics. The experimental mass transfer coefficients in the external film were determined and compared with the calculated mass transfer coefficients in the external film using the Sherwood number.

Theoretical background of the CPW model

Dynamic behaviour in a column is most easily understood as a phenomenon of waves [4-6]. A wave represents the part of the bed where mass transfer takes place. The advancing front of the wave has a very low concentration while at the rear part the concentration is near to the initial one, so the wave is characterized by the concentration gradient. If we adopt the following assumptions: (1) the process is isothermal, (2) no chemical reaction occurs, (3) the flow pattern is the ideal plug flow, (4) mass transfer by convection is significant, (5) radial and axial dispersions are negligible, (6) the flow rate is constant, the wave will attain the constant pattern profile moving at constant velocity (Fig. 1.).



Figure 1. Formation of the constant pattern wave in the column.

The wave represents a typical breakthrough curve. The governing equation for prediction of the column dynamics is:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + v_{i} \cdot \varepsilon \cdot \frac{\partial c}{\partial z} + \rho_{b} \cdot \frac{\partial q}{\partial t} = 0$$
(1)

where:

- ϵ bed void fraction, -
- c solute concentration in the liquid phase, mmol/l
- t contact time, h
- v_i interstitial flow rate, m/h
- z distance from the inlet of the bed, m
- ρ_b bed density, g/m³
- q solute concentration in the solid phase, mmol/g.

With the assumptions previously described, the solution of Eq. (1) can be expressed as follows [4-6]:

$$t = t_{1/2} + \frac{\rho_b \cdot q_e}{\varepsilon \cdot K_L a \cdot c_o} \int_{c_o/2}^{c} \frac{1}{c - f(q_e \frac{c}{c_o})} dc$$
(2)

where:

 $t_{1/2}$ - time when the effluent solute concentration reaches $c_{o}\!/2,\,h$

c_o - feed solute concentration in the liquid phase, mmol/l

qe - solute concentration in the solid phase at equilibrium, mmol/g

 K_La - mass transfer volumetric coefficient in the external film, h^{-1}

K_L - mass transfer coefficient in the external film, m/h

a - mass transfer specific area per unit bed of volume, $a=6(1-\epsilon)/d_p$, m^2/m^3 .

The combination of Equation (2) with adsorption isotherms yields: - for Langmuir

$$q_{e} = \frac{K_{1} \cdot q_{m} \cdot c_{e}}{1 + K_{1} \cdot c_{e}}$$
(3)

$$\mathbf{t} = \mathbf{t}_{1/2} + \frac{\rho_{\rm b} \cdot \mathbf{q}_{\rm e}}{\varepsilon \cdot \mathbf{K}_{\rm L} \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}_{\rm o}} \left[\ln 2 \cdot (c/c_{\rm o}) + \frac{1}{1 + \mathbf{K}_{\rm 1} \cdot \mathbf{c}_{\rm o}} \ln \frac{1}{2 \cdot (1 - c/c_{\rm o})} \right]$$
(4)

- for Freundlich

$$q_e = K_F \cdot c_e^{1/n}$$
(5)

$$t = t_{1/2} + \frac{\rho_{b} \cdot q_{e}}{\varepsilon \cdot K_{L} a \cdot c_{o}} \left[\ln 2 \cdot (c/c_{o}) + \frac{1}{n-1} \ln \frac{1 - (c/c_{o})^{n-1}}{1 \cdot (2)^{1-n}} \right]$$
(6)

where:

ce - solute concentration in the liquid phase at equilibrium, mmol/l

q_m - monolayer sorption capacity, mmol/g

K1 - Langmuir constant, l/mmol

K_F and n - Freundlich constants.

The applicability of equations (4) and (6) was examined by the linear regression analysis, and values of $t_{1/2}$ and K_L a have been calculated.

2. EXPERIMENTAL

Sample preparation

The natural zeolite sample containing ≈ 80 % of clinoptilolite originated from the Vranjska Banja (Serbia) deposit. The sample was crushed and sieved to the particle size of 0.6-0.8 mm, then rinsed in doubly distilled water and dried at 60 °C.

Column study

The experiments were performed using a glass column with the inner diameter of 12 mm and a height of 500 mm filled with zeolite sample up to 115 mm, corresponding to the bed volume of 13 cm³. Table 1 shows the physical properties of zeolite and the zeolite bed.

Zeolite sample	BET surface area, m^2/g	17.891
r	Pore volume, cm ³ /g	0.041
Zeolite bed	Bed density, ρ_b (g/cm ³)	0.699
	Bed void fraction, ε (-)	0.693

Table 1. Physical properties of the zeolite sample and zeolite bed.

The examination of Pb uptake on zeolite was carried out on solutions with different initial concentrations ($c_0=1.026-2.513$ mmol Pb/l) prepared by dissolving of Pb(NO₃)₂ in doubly distilled water without setting the initial pH value. Lead concentrations were determined complexometrically in the acid medium, using a highly selective indicator methylthymolblue.

Service cycles were performed by passing the lead solution through the fixed zeolite bed using down flow mode. The flow rates of lead solution were kept in the range of 0.06-0.18 l/h. At selected time intervals the lead concentration in the effluent was determined. The process was stopped when the Pb concentration in the effluent became equal to the initial concentration in the influent. After each service cycle, the regeneration was performed with the solution of NaNO₃. Our previous papers have presented the experimental results with breakthrough and regeneration curves [3].

3. RESULTS AND DISCUSTION

3.1. Determination of mass transfer volumetric coefficient in the external film (K_La) from experimental data using the CPW model

In order to apply the CPW model it is necessary to determine the parameters of Langmuir and Freundlich isotherms. It is well known that these parameters obtained in a batch study cannot be used to describe the equilibrium in a column study. So, they have been determined from the breakthrough curves and shown in Table 2.

Langmuir	K ₁ , l/mmol	q _m , mmol/g	R^2
	416.22	0.585	0.992
Freundlich	K _F , -	n, -	\mathbb{R}^2
	51.80	3.65	0.848

Table 2. Parameters of Langmuir and Freundlich isotherms.

Based on calculated Langmuir and Freundlich isotherm parameters, equations (4) and (6) of the CPW model have been used in calculation of model parameters K_La and $t_{1/2}$ from the experimental breakthrough curves, which are shown in Table 3.

Experimental conditions		CPW model-Freundlich			CPW model-Langmuir		
		K _L a h⁻¹	t _{1/2} h	\mathbf{R}^2	K _L a h⁻¹	$t_{1/2}$ h	R^2
Co	Q						
mmol Pb/l	l/h						
1.026	0.06	101.72	87.42	0.904	91.62	87.99	0.829
1.759	0.06	171.80	56.02	0.986	132.45	56.40	0.943
2.513	0.06	160.29	35.00	0.979	130.02	35.43	0.869
Q	Co						
l/h	mmol Pb/l						
0.06	1.026	101.72	87.42	0.904	91.62	87.99	0.829
0.12	1.026	408.54	41.30	0.954	360.31	41.48	0.914
0.18	1.026	388.33	25.16	0.937	332.48	25.35	0.852

Table 3. Parameters determined from the experimental data using CPW model combined with Freundlich and Langmuir isotherms.

The values of evaluated parameters K_{La} and $t_{1/2}$ have been inserted into the equations (4) and (6) and for the chosen values of time, the c/c_o were determined. Figures 1 and 2 show the comparison of experimental and breakthrough curves calculated by the CPW model with Langmuir and Freundlich isotherms for different initial lead concentrations and flow rates.



Figure 1. Comparison of experimental (points) and breakthrough curves (lines) calculated by the CPW model and the Langmuir isotherm for different: a) initial lead concentrations, b) flow rates.



Figure 2. Comparison of experimental (points) and breakthrough curves (lines) calculated by the CPW model and the Freundlich isotherm for different: a) initial lead concentrations, b) flow rates.

The results imply that the CPW model can be used for describing lead uptake on a fixed bed of natural zeolite. The time when the effluent concentration reaches half of the feed concentration $(t_{1/2})$ decreases with increasing flow rates and initial concentrations. The mass transfer volumetric coefficients in the external film (K_La) show a significant increase followed by a slight decrease with increasing flow rate, and show no significant change with increasing initial concentration.

3.2. Calculation of the mass transfer coefficient in the external film $k_{\rm f}$ using the Sherwood number

Many correlations have been developed to express the Sherwood number as a function of the Reynolds number and Schmidt number. The correlation of Wilson and Giankoplis provides a satisfactory prediction of the mass transfer coefficient in the external film (k_f) in the range 0.015 < Re < 55 and 165 < Sc < 70 600 [5]:

$$Sh = \left(\frac{1.09}{\varepsilon}\right) \cdot Sc^{1/3} Re^{1/3}$$
(7)

where:

Sh – Sherwood number, Sh = $(k_f \cdot d_p)/D_m$ Sc – Schmidt number, Sc = $\mu_w/(\rho_w \cdot D_m)$ Re – Reynolds number, Re = $(v_i \cdot d_p \cdot \rho_w)/\mu_w$.

By insertion of these dimensionless numbers into equation (7), we can obtain the following equation:
$$\frac{\mathbf{k}_{\mathrm{f}} \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{P}}}{\mathbf{D}_{\mathrm{m}}} = \left(\frac{1.09}{\varepsilon}\right) \cdot \left(\frac{\mu_{\mathrm{w}}}{\rho_{\mathrm{w}} \cdot \mathbf{D}_{\mathrm{m}}}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{\nu_{\mathrm{i}} \cdot \mathbf{d}_{\mathrm{P}} \cdot \rho_{\mathrm{w}}}{\mu_{\mathrm{w}}}\right)^{1/3} \tag{8}$$

where:

 $k_{\rm f}-mass$ transfer coefficient in the external film, m/s

d_p – particle diameter, m

 $\dot{D_m}$ – molecular diffusion coefficient of $Pb(NO_3)_2$ in aqueous solution, m^2/s

 ϵ - bed porosity, -

1

 μ_w – dynamic viscosity of water at 25 $^{\circ}C$, 0.000898 kg / (m s)

 ρ_w – density of water at 25 °C, 997.13 kg/m³

 v_i – average velocity in the interparticle space, m/h.

The molecular diffusion coefficient D_m of $Pb(NO_3)_2$ in aqueous solution is calculated from the Nernst-Haskell equation:

$$D_{m} = \frac{R \cdot T \cdot (\frac{1}{n^{+}} + \frac{1}{n^{-}})}{F^{2} \cdot (\frac{1}{\lambda_{0}^{+}} + \frac{1}{\lambda_{0}^{-}})}$$
(9)

where:

 n^+ , n^- - valence of cation and anion, $n^+=2$, $n^-=1$

T - temperature, 298.15 K

 λ_0^+ - ionic conductivity of ½ Pb²⁺ at 25 °C, 73.0 · 10⁻⁴ m²/ Ω mol

 λ_0^- - ionic conductivity of NO₃⁻ at 25 °C, 71.4 · 10⁻⁴ m²/ Ω mol

R - gas constant, 8.314 J/mol K

F - Faraday constant, 96488 C/mol.

Substituting these values into Eq. (9), the molecular diffusion coefficient is calculated and equals $D_m = 1.44 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. The values of the mass transfer volumetric coefficient in external film (k_fa) have been calculated and are shown in Table 4 and Fig. 4.

Table 4. Calculated mass transfer volumetric coefficients in the external film k_fa.

Exp. conditions		12:	Re	Sc	$k_{\pi} 10^{5}$	ka				
Q l/h	c _o mmol Pb/l	m/h	-	-	m/s	h^{-1}				
0.06	1.026	0.759	0.163	625.40	1.500	320.76				
0.12	1.026	1.518	0.328	625.40	1.892	404.15				
0.18	1.026	2.277	0.492	625.40	2.166	464.03				
Note: N	Note: Mass transfer area per unit bed volume $a=6(1-\epsilon)/d_{p} = 5940 \text{ m}^{-1}$									



Figure 4. Comparison of K_La determined from the experimental data using the CPW model and k_fa calculated from the Sherwood number.

If diffusion through the film is the rate limiting step, then the mass transfer volumetric coefficient in the external film calculated from the Sherwood number (k_fa) should be equal to the K_La determined from the experimental data using the CPW model. The results show that good agreement between k_fa and K_La is only achieved at the flow rate of 0.12 l/h. This implies that other resistances, such as solid-phase mass transfer resistance, exist and play a certain role in the breakthrough curves.

Acknowledgement

We are thankful to the Ministry of Science, Education and Sports of the Republic of Croatia, which has been financing the project (011-0000000-2239) a part of which is presented in this paper.

References

[1] J. Perić, M. Trgo and N. Vukojević Medvidović, *Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite - a comparison of adsorption isotherms,* Water Res. 38 (2004) 1893-1899.

[2] L. Ćurković, Š. Cerjan-Stefanović and T. Filipan, *Metal ion exchange by natural and modified zeolite*, Water Res. 31 (1997) 1379-1382.

[3] N. Vukojević Medvidović, J. Perić and M. Trgo, *Column performance of lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite-clinoptilolite*, Sep. Purif. Technol. 49 (2006) 237-244.

[4] B.C. Pan, F.W. Meng, X.Q. Chen, at al., *Application of an effective method in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent*, J. Hazard. Mater. B124 (2005) 74-80.

[5] R.S. Juang, S.H. Lin, K.H. Tsao, Sorption of phenols from water in column using surfactant- modified montmorilonite, J. Colloid Interface Sci. 269 (2004) 46-52.

[6] J.M. Chern and Y.W. Chien, Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherm and breakthrough curves, Water Res. 36 (2002) 647-655.

SETTING TIME REGULATION OF POLYMER MODIFIED CALCIUM ALUMINATE CEMENT BASED MATERIALS

Neven Ukrainczyk^{*}, Anamarija Rogina

Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 20, Zagreb, Croatia (*Corresponding author: <u>nukrainc@fkit.hr</u>)

Abstract

In comparison to portland cement, calcium aluminate cements (CAC) show relatively slow setting but rapid hardening characteristics. Styrene-butadiene-rubber 1 (SBR) modified cement based materials have been widely used for floor and bridge overlays. A small amount of different organic and inorganic compounds show pronounced influence on setting time of CAC based materials.

In this paper the influence of styrene-butadiene-rubber (SBR) on iron-rich calcium aluminate cement (CAC) hydration was investigated. Cement pastes and mortars with quartz sand (0.5-1mm) and natural sand (0-4mm) with different polymer content (p/c = 0 to 20 %) were prepared. As a set regulator an accelerator Li₂CO₃ was used. Times of initial and final sets were established from measurements of temperature rise of prepared materials. Cement paste series showed high retardation of setting time with SBR addition. Mortar series showed that larger SBR additions $(p/c \ge 6\%)$ retard the setting time, while small amounts even slightly shortens it. Setting time of SBR modified CAC materials can be accelerated by small amounts of Li₂CO₃.

Keywords: calcium aluminate cement, hydration, setting time, SBR latex, polymer modified mortar.

1. Introduction

SBR has been widely used for floor and bridge overlays. The advantages are excellent bond strength (adhesion) to numerous substrates, higher flexural strength, frost resistance, reduced shrinkage and cracking and lower permeability [1, 2].

Calcium aluminate cement (CAC) is very versatile special cement advantageously used in numerous specific applications [3, 4]. Due to their fast hardening with high early strengths even at low temperatures CAC is advantageously used for repair work of highways and airport's runways.

Duration of suitable workability of cement based materials during placement is defined by setting time. The use of adequate set regulators for each application is subject of great practical and financial interest. It is known that even a small amount of different organic and inorganic compounds show pronounced influence on setting time of CAC based materials [4 - 8].

Though less traditional and indirect, preferable techniques for measuring setting time are isothermal calorimetry, temperature rise and solution conductivity measurements [7]. Therefore, in this work a simple method of investigating cement hydration based on the measurement of temperature rise of cement pastes is employed.

2. Experimental

2.1. Materials

This paper examines the hydration of sample of commercial CAC ISTRA 40 taken from a regular production of Istra Cement International, Pula, Croatia. The cement has the oxide mass fraction composition listed in Table 1. Physical properties of used cement are given in Table 2. The main compounds are CA and ferrite phase (C₄AF- C_6AF_2), with mayenite, $C_{12}A_7$, gehlenite, C_2AS and β - C_2S as minor compounds.

To prepare the samples of pastes the additives were weighed into deionized water and hand mixed with 70 g of cement.

Table 1. Chemical composition of investigated CAC.										
CaO	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	TiO ₂	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Sum
39.12	37.78	13.17	2.46	4.42	1.80	0.91	0.30	0.18	0.17	100.3

	Table 2. Physical properties of investigated CAC.											
>90 µm,	Blaine,	Specific	Setting time,		Setting time,		g time, Standard		nsity, kg/m ³			
%	cm ² /g	gravity,	min		consistency,	Loose	Compacted					
		g/cm ³	initial	final	%							
3.71	3563	3.20	216	246	25.0	950	1776					

A commercial 2Styrene-Butadiene-Rubber (SBR) (LGM d.o.o. Zagreb) in latex form was used with a solid content of 47% with 3 an nonionic surfactant and antifoaming agent in its commercial composition. Quartz sand with size of 0.5-1.0 mm and natural sand 0-4 mm are used. As a set regulator an accelerator Li₂CO₃ (Kemika Zagreb, analar grade) was used.

2.2 Methodology

In order to investigate the influence of SBR latex on the hydration of CAC the samples were prepared with a 0-20 % of polymer to cement mass ratio and a fixed water to cement mass ratio of 0.4 (the water in the SBR latex was also considered).

The plan of experiment is shown in **Table 3** for cement paste and in **Table 4** for mortar samples.

Sample	% polymer	% Li ₂ CO ₃	% water
0p	0		
10p	10		
20p	20		
30p	30	0	
40p	40		
0p2	0	0.02	
0p1	0	0.01	40
5p1	5	0.01	
10p3	10	0.03	
10p1	10	0.01	
15p5	15	0.05	
15p3	15	0.03	
20p5	20	0.05	

cement mass).

Table 4. Experimental plan for mortar samples (indicated in percent per cement

Sample	% polymer	% Li ₂ CO ₃	% sand 0.5-1 mm	% sand 0-4 mm	% water
M0	0				
M2.5	2.5				
M5	5	0	300	0	
M7.5	7.5	0	500	0	
M10	10				
0s	0	0			
3s	3	0			40
6s4	6	0.004			40
9s4	9	0.004			
6s0	6	0	0	300	
9s0	9	0			
0s8	0	0.008			
3s8	3	0.008			
6s4	6	0.004			

mass).

2.2.1. Temperature rise measurement setup

The cement paste specimens were cast in plastic containers with inner diameter 2R =31 mm, height 50 mm and thickness of 0.7 mm. The mortar specimens were cast in plastic cups of 0.3 L $2R \sim 60$ mm, height 160 mm. The containers were filled with specimens by continuously applying vibrations in order to minimize air entrapment. The thermocouple measuring end was placed exactly at the center of the container (r=0 and z=h/2). This was designed by fixing thin (1.3 mm) wooden support at the axis of the container. Paste specimens are carefully sealed with lids and insulating tape and placed vertically in the temperature controlled water bath ($\pm 0.03^{\circ}$ C), while the mortar specimens are cured in air at room temperature, as shown in Fig. 1 and 2. K-type thermocouples 0.2 mm thick with grounded twisted-shielded wiring were used. An 8 channel data logger with a 20 bit resolution is used to collect the temperature measurements. It stores the entire set of temperatures once every second. The experimental data is simultaneously transferred to a PC. Cold junction temperature held at room temperature is sensed by a precision thermistor in good thermal contact with the input connectors (on thermal block) of the measuring instrument. In order to have accurate cold junction compensation a change of its temperature is kept as slow as possible.



Figure 1. Scheme of the CAC temperature rise measurement setup.

No significant temperature rise is observed during the induction period of CAC hydration due to a small and constant rate of heat generation $(~1 J(h g)^{-1})$ [9]. Induction period is followed by the onset of the accelerated stage of reaction due to massive precipitation of hydrates. The maximal temperature rise is reached in only few hours after the onset of the accelerated stage.

Times of initial, t_0 and final, t_F sets can by approximated from the obtained timetemperature curves, as illustrated in **Fig 3**. In this paper the initial set is acquired from the intersection of two straight lines [10]: one fitted through the induction period of the curve and the other fitted through the inflection point of the rising slope of main peak. The final set was approximated as the point of maximal heat generation [11].



Figure 2. A photo of a) curing the mortar specimens; b) cement paste specimen hydrated in thermostated water bath.



Figure 3. The method of acquiring the initial, t_0 and final, t_F setting time from temperature-time curves during hydration.

Results and discussion

Results of temperature rise measurements for CAC pastes (w/c = 0.4) cured at 4 T = 16 °C is given in **Fig 4**. It can be seen that the polymer addition significantly retards the setting time, probably due to a chemical (low level of supersaturation and sluggish nucleation of CAH₁₀) and/or physical nature (superplasticizing effect and a formation of a polymer film barrier which slows down the hydration). Interestingly, after the onset of the main peak the hydration rate is faster for the samples without the polymer. Furthermore, the flatter and longer main peak of the temperature rise curve for samples with polymer addition supports the notion of slow growth and crystallization of hydrates. No setting behavior was observed during 25 h for samples with 15 and 20 % of polymer per cement mass.

To accelerate the hydration rate and the setting time of SBR modified CAC materials small amounts of Li_2CO_3 were added. The effect of Li_2CO_3 addition on the hydration of CAC pastes is shown in **Fig 5**. More Li_2CO_3 addition results in a more rapid hydration. At the same concentrations of Li_2CO_3 the hydration is slower for higher amounts of polymers.



Figure 4. Temperature rise of neat CAC pastes cured at T = 16 °C.

Table 5.									
Sample	<i>t</i> ₀ , h	<i>t</i> _F , h							
0p	2.4	4.2							
5p	5.0	7.5							
10p	8.8	12.0							
20p	- (> 25)	- (> 25)							
0p2	- (< 0.4)	1.8							
0p1	- (< 0.5)	1.7							
5p1	- (< 0.6)	1.9							
10p3	- (< 0.3)	0.6							
10p1	1.2	2.6							
15p5	- (< 0.3)	0.7							
15p3	- (< 0.35)	0.8							
20p5	- (< 0.45)	0.9							
M0	3.7	5.5							
M2.5	3.0	4.8							
M5	3.9	6.0							
M7.5	6.3	6.7							
M10	7.2	9.9							
Os	1.9	3.2							
3s	2.0	3.4							
6s4	1.5	2.7							
984	2.0	3.8							
6s0	4.7	6.9							
9s0	5.2	7.4							
0s8	1.5	2.8							
3s8	1.6	3.3							
6s4	2.7	4.3							



Fig. 5. Temperature rise of CAC pastes with addition of Li_2CO_3 cured at T = 16 °C.



Figure 6. Temperature rise of mortar specimens cured at room temperature (sand 0.5-1mm).

Results of temperature rise measurements for CAC mortars mixed with quartz sand 0.5 - 1mm is given in **Fig 6**. It can be seen that larger SBR additions ($p/c \ge 6\%$) retard the setting time, while small amounts even slightly shortens it (sample M5). Samples with polymer addition exhibit a flatter and longer main peak of the temperature rise curve.

The influence of small amounts of Li_2CO_3 on SBR modified CAC 5 materials is shown in **Figs 7 and 8**. More Li_2CO_3 addition results in a more rapid hydration with a steeper and higher main hydration peak.



Figure 7. Temperature rise of mortar specimens cured at room temperature (sand 0-4mm), part I.



Figure 8. Temperature rise of mortar specimens cured at room temperature (sand 0-4mm), part II.

Conclusion

Styrene-butadiene-rubber 6 latex addition makes a pronounced influence on the setting time of CAC based materials. Cement paste series showed high retardation of setting time with SBR addition. Mortar series showed that larger SBR additions ($p/c \ge 6\%$) retard the setting time, while small amounts even slightly shortens it. The flatter and longer main peak of the temperature rise curve for samples with polymer addition supports the notion of slow growth and crystallization of hydration products.

Setting time of SBR modified CAC materials can be regulated by a small amount of Li_2CO_3 .

5. Acknowledgement

The authors acknowledge support from the Croatian Ministry of Science, Education and Sports under project's no. 125-1252970-2983 "Development of Hydration Process Model" and thank LGM d.o.o (Zagreb) for providing SBR latex samples.

6. References

- 1. Ohama, Y. Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortars, New Jersey, USA, Noyes Publications, 1995.
- 2. Fowler, D.W. Polymers in concrete: A vision for the 21st century, Cem. Concr. Compos. 21 (1999) 449–452.
- 3. George C.M, Industrial aluminous cements, Structure and Performance of Cements (ed. P.Barnes), Applied Science, London, (1983) 415-470.
- 4. Bensted, J.: Calcium Aluminate Cements, in Structure and Performance of Cements, 2nd ed., (ed. Bensted J, Barnes P), London, 2002., 114-138.
- Currell B.R, Grzeskowlak R., Midgley H.G. and Parsonage J.R, The Acceleration And Retardation Of Set High Alumina Cement By Additives, *Cem Concr Res* 17 (1987) 420-432.
- 6. Rodger S.A., Double D.D., The chemistry of high alumina cement in the presence of accelerating and retarding admixtures, *Cem Concr Res* 14 (1984) 73-82.
- 7. Stegemann. J,A, Buenfeld, N,R, Neural Network Prediction of Setting of Calcium Aluminate Cements Containing Additions, in Mangabhai R.J, Glasser F.P, Ed, *Proc. Int. Conf. on CAC*, Edinburgh, UK, 2001, 267-279.
- 8. Ukrainczyk N., Vrbos N., Matusinović T., Influence Of Transition Metal -Chloride Salts On Cac Hydration, *14. International conference on Materials, Processes, Friction and Wear* - MATRIB'09 (2009) 203-210.
- 9. Ukrainczyk, N, Šipušić, J, Dabić, P, Matusinović, T, (2008), Microcalorimetric Study On Calcium Aluminate Cement Hydration, *13. International conference on Materials, Processes, Friction and Wear* MATRIB'08 (2008) 382-388.
- 10. Bushnell-Watson S.M, and Sharp J.H, The effect of temperature on the setting behaviour of refractory calcium aluminate cement, *Cem. Concr. Res.* 16 (1986) 875-884.
- 11. Baker, N.C, Banfill P.F.G, Properties of Fresh Mortars made with High Alumina Cement and Admixtures for the Marine Environment, in Mangabhai R.J, Ed, *Proc. Int. Conf. on CAC*, Chapman and Hall, London, 1990, 142-151.

CHEMICAL SHRINKAGE OF HYDRATING CALCIUM ALUMINATE CEMENT

Neven Ukrainczyk^{*}, Ivana Sušac, Tomislav Matusinović

Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 20, Zagreb, Croatia (^{*}Corresponding author: <u>nukrainc@fkit.hr</u>)

ABSTRACT

Hydraulic hardening of calcium aluminate cement (CAC) is primarily due to the hydration of mono-calciumaluminate, in idealized pure form $CaAl_2O_4$ (CA), but other compounds also participate in the hydration process especially at higher temperatures and in long term development.

In this paper the early age hydration of synthetic CA and commercial iron-rich CAC were investigated by measurements of chemical shrinkage evolution and quantitative powder X-ray diffraction (QXRD) analysis. The influence of age of prepared CA was investigated.

A simplified model is proposed to predict the evolution of chemical shrinkage during early age of the hydration. The model is based on the main chemical reaction scheme of the CA hydration at lower temperatures.

Keywords: calcium aluminate cement, hydration, chemical shrinkage, X-ray diffraction, mathematical modeling.

1 INTRODUCTION

Calcium aluminate cement (CAC) is the only special cement (other than portland cement) in continuous long-term production. It is used in versatile high performance applications [Ben02, Man01, Man90, Scr99, Geo83] such as those requiring: resistance to chemical attack, high early strength, refractory, resistance to abrasion, and/or low ambient temperature placement. Setting and hardening of CAC is primarily due to the hydration of CA (cement notation: C=CaO, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃, S=SiO₂, H=H₂O), but other compounds also participate in the hardening process especially in long term strength development [Ben02] and at higher temperatures of hydration. The hydration of CAC is highly temperature dependent [Ben02, Man01, Man90], yielding CAH₁₀ as main products at temperatures less than 20 °C, C₂AH₈ and AH₃ at about 30 °C, and C₃AH₆ and AH₃ at temperatures greater than 55 °C. Platy (hexagonal) CAH₁₀ and C₂AH₈ [Ukr07] are metastable at ambient temperature and convert to the more stable (cubic) C₃AH₆ and AH₃ [Mat05] with consequent material porosity and permeability increase and loss of strength. The conversion is accelerated by temperature and moisture availability.

Absolute volume of hydration products formed during the hydration reactions of cement is smaller than that of its reactants, cement and water (i.e. $v_{hydrates} < v_{cement} + v_{H}$). This *chemical shrinkage* is believed to be proportional to the degree of cement hydration. The external (bulk) dimensional shrinkage of cement based material is very similar to the chemical shrinkage until the establishment of a semi-rigid skeleton (around setting time) which led to the creation of vapor filled internal porosity. To quantify chemical shrinkage, cement paste specimen must be kept water saturated so the imbibed water needed to replace the volume decrease can be measured. Techniques for measuring chemical shrinkage and the discussion on systematic errors and critical design of an experimental configuration are presented in section **1.1**.

There is a lack of knowledge related to the early-age volume change behaviour of CAC. Recently, Ideker et al. [Ide08a, Ide08b] studied the early-age volume change behaviour during hydration of low-iron grade CAC. To the best of our knowledge there are no experimental data showing the evolution of the chemical shrinkage during pure CA and iron-rich CAC hydration. To describe the chemical shrinkage evolution of CAC paste the knowledge on the hydration reaction stoichiometry and kinetics of all cement minerals is needed. Using this methodology Mounanga et. al. [Mou04] successfully described chemical shrinkage evolution during hydration of portland cement. The information about hydration kinetics of individual minerals during CAC hydration is not yet fully available. In literature there is still not yet an adequate cement paste model for CAC hydration analog to Powers' model for PC hydration [Bro04]. However, in first approximation the early age of CAC hydration, especially at lower temperatures ($T < 20^{\circ}$ C) could be described by hydration reactions of the principal mineral CA [Ukr08a, Geo90].

In this paper the early age hydration of synthetic $CaAl_2O_4$ and commercial iron-rich calcium aluminate cement (*Istra 40* manufactured by: *Istra Cement*, Croatia) were investigated by quantitative powder X-ray diffraction (QXRD) analysis and measurements of chemical shrinkage evolution. Model predictions of the chemical shrinkage based on the main reaction scheme of the CA hydration are compared to the experimental results.

1.1 Chemical shrinkage tests

There are three basic techniques for measuring chemical shrinkage: dilatometry, pycnometry and gravimetry [Gei82, Knu85, Lur06]. In dilatometry test procedure a drop of water level in a capillary tube above a specimen is monitored manually or automatically [Gei83]. Pycnometry consists of a pycnometer filled with paste and water on top. At different ages water is added to refill the pycnometer, and the weight increase relates to the total volume change. In gravimetric test procedure the volume change due to water imbibition in the hydrating specimen is obtained by measuring submerged weight according to Archimedes law. This paper employed the gravimetric method that is relatively simple to automate and is described in detail in section **2.2**.

Recent review of chemical shrinkage methods in cementious materials at early ages is given by Lura et al. [Lur06]. The test methods for measuring chemical shrinkage have experimental difficulties that must be adequately accounted for in order to avoid systematic errors in results. First, the specimen must be thin enough (especially for specimens with low water to cement mass ratio, H/CAC) to easily imbibe the clear water above the cement paste and thus avoid the creation of vapor filled internal porosity created by chemical shrinkage [Gei83, Lur06]. In other words, the rate of water supply at the bottom of the specimen must be higher than the rate of chemical shrinkage. For Portland cement paste with a low w/c ratio, this scale effect is not significant for sample thickness inferior to 10 mm during the first 24 h of hydration [Mou04]. Second, the specimen must be de-aired, because the entrapped air bubbles going from water to paraffin change the submerged weight during the measurement. Third, the amount of the clear water above the specimen, and its chemical composition influence the results, especially in initial stage. Larger amount of clear water above the cement paste accelerate the initial reaction because of the dilution of the cement paste pore solution [Lur06]. To obtain measurements on water to cement ratios closer to practical values with lower dilution one can employ paraffin oil as buoyancy fluid. Moreover, as the chemical shrinkage begins instantly upon water contacting cement, the measurement results depend on the starting time. The data have to be carefully referenced to the time of starting the measurements which is about ten minutes after mixing the cement with water due to sample preparation. And lastly, the temperature gradients of the sample should be kept low. This is important if the measurements of chemical shrinkage of cements (especially calcium aluminates) are performed at higher temperatures when reactions are highly exothermic. During the hydration of CAC a large quantity (70-90 % [Geo83, Ukr08b, Ukr10]) of heat is liberated within one day that may cause a considerable increase of temperature in a material. All the aforementioned effects must be considered when designing an experimental set-up and interpreting the results of the chemical shrinkage measurement.

1.2 Modeling methodology

If knowing the densities of components (Table 1.1) and hydration reaction stoichiometry (Table 1.2) the chemical shrinkage of pure minerals (in cm^3/g of mineral) for complete hydration can be calculated as:

$$CS_{\rm m} = v_{\rm H} + v_{\rm m} - v_{\rm hydrates} \tag{1.1}$$

where the $v_{\rm m}$ and $v_{\rm H}$ is the specific volume of the cement mineral and water, respectively, and $v_{\rm hydrates}$ is the volume of the formed hydration products per 1 g of reacted mineral calculated as:

$$v_{\rm hydrates} = \sum_{h} \left(\frac{M_h v_h}{M_m v_m \rho_h} \right)_{\rm hydrates}$$
(1.2)

where the sum is for all hydration products (*h*), v and *M* are stoichiometric coefficient and molar masses of the reaction components, respectively, and ρ_h is the density of hydration product [Scr98, Lea76] (Table 1.1). The volume of the water required for the stoichiometric hydration is:

$$v_{\rm H} = \frac{M_{\rm H} \, \upsilon_{\rm H}}{M_{\rm m} \, \upsilon_{\rm m} \, \rho_{\rm H}} \tag{1.3}$$

Mineral	ho / g cm ⁻³	$M / \text{g mol}^{-1}$
CA	2.98	158.1
CAH ₁₀	1.72	338.1
C ₂ AH ₈	1.96	358.2
C ₃ AH ₆	2.52	378.3
AH ₃	2.44	156.0
C ₁₂ A ₇	2.85	1387
C ₄ AF	3.73	485.9
FH ₃	2.20 [Gar]	213.7
СН	2.24	76.1

Table 1.1. Densities [Scr98, Lea76] and molar masses of the minerals.

Table 1.2 summarizes theoretical values of chemical shrinkage for complete hydration of mineral upon individual reaction stoichiometry calculated at T = 15 °C. Furthermore, the evolution of chemical shrinkage could be calculated by multiplying the total chemical shrinkage with the amount of reacted mineral.

Table	1.2. Theore individ	Theoretical values of chemical shrinkage for complete hydration of mineral upon individual reaction stoichiometry at $T = 15$ °C.							
	Mineral	Reaction eq.	Eq. no.	CS, cm^3/g of mineral					

Mineral	Reaction eq.	Eq. no.	CS, cm ³ /g of mineral
CA	$CA + 10 H \rightarrow CAH_{10}$	(1.4)	0.2317
CA	$2 \text{ CA} + 11 \text{ H} \rightarrow \text{C}_2\text{AH}_8 + \text{AH}_3$	(1.5)	0.1821
CA	$3 \text{ CA} + 12 \text{ H} \rightarrow \text{C}_3\text{AH}_6 + 2 \text{ AH}_3$	(1.6)	0.2052
$C_{12}A_{7}$	$C_{12}A_7 + 60H \rightarrow 5C_2AH_8 + 2CAH_{10}$ []	(1.7)	0.1879
C_4AF	$C_4AF + 10H \rightarrow C_3AH_6 + CH + FH_3$	(1.8)	0.0573

To model the chemical shrinkage evolution of CAC paste we need to know the hydration reaction stoichiometry and kinetics of all cement minerals. This information is not yet fully available due to the complexity of commercial cement hydration. However, in first approximation only principal hydration reactions can be considered. In further simplification, the incongruent hydration of the individual principal minerals can be described by proportional hydration rates. From these data, the chemical shrinkage (*CS* in cm³/g of CAC) versus overall hydration degree (α) of the principal minerals, m can be expressed as:

$$CS(\alpha) = \sum_{m} CS_{m} \alpha_{m} w_{m}$$
(1.9)

where: CS_m is the chemical shrinkage of pure minerals calculated by eq. (1.1), α_m is the fraction of reacted mineral (m), and w_m is the mass fraction of the mineral in cement. To model the early age chemical shrinkage of CAC by eq. (1.9), in this paper the hydration of CA mineral upon reaction eq. (1.4) (in Table 1.2) is considered. To test the proposed simplified model against the measured chemical shrinkage the amount of reacted CA was quantified by QXRD analysis (see section 2.3.).

In the case of the iron rich CAC, the most hydraulic phases are CA and $C_{12}A_7$, while C_2AS , C_2S and ferrite phase (C_4AF) are considered to have no significant reactivity at early ages (first 48 hours) below 20 °C [Ben02, Scr98]. However, although C_4AF reactivity has usually been disregarded in studies of CAC hydration, because of its high quantities (up to 30 %) one should be careful in considering its contribution. The main effects of $C_{12}A_7$ are on the dissolution rate, which is accelerated, and on the occurrence of the small quantity of C_2AH_8 . Moreover, $C_{12}A_7$ is present in much smaller quantities (~2-5%) than CA (40-70 %) and gives similar products as CA hydration, (reaction eq. (1.4) in Table 1.2).

Therefore, in first approximation of CAC hydration, the hydration of $C_{12}A_7$ can be treated together with CA hydration (CA quantity increased by $C_{12}A_7$). As typically 70% - 90% of the heat evolved is liberated in the first 24 h [Geo83, Ukr08b, Ukr10], simplified reaction stoichiometry modeling of early age hydration process (below 20 °C) based only on principal component hydraulicity seems reasonable.

2 **EXPERIMENTAL**

2.1 Materials

Commercial CAC ISTRA 40 was taken from a regular production of *Istra Cement*, Croatia (CALUCEM Group). The cement has the oxide mass fraction composition listed in Table 2.1. Physical properties of used cement are given in Table 2.2. The main compounds are CA and ferrite phase (C₄AF-C₆AF₂), with mayenite, C₁₂A₇, gehlenite, C₂AS and β -C₂S as minor compounds. For the syntheses of CA and C₁₂A₇, precipitated calcite (CaCO₃ analytical grade purity, Kemika) and gibbsite (Al(OH)₃, Sigma-Aldrich) have been wet homogenized in planetary mill (FRITSCH, Pulverisette 5, *α*-Alumina pot and grinding balls) in the required stoichiometric mole proportion, dried at 105 °C and then fired twice at 1350 and 1300 °C respectively, for 4 h in an air atmosphere electric furnace. Synthetic minerals were milled in a ring agate mortar and sieved below 40 µm. Specific surface of the prepared CA used for chemical shrinkage measurements was 4960 cm²/g (Blaine). Decarbonated and deionised water is used and exposure of the samples to the (CO₂) atmosphere is kept to a minimum.

 Table 2.1.
 Chemical composition of investigated CAC.

		*								
CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	SiO ₂	TiO ₂	MgO	SO_3	Na ₂ O	K ₂ O	Sum
37.10	38.47	14.39	2.90	4.43	1.05	0.90	0.20	0.14	0.17	99.8

Table 2.2. Physical properties of investigated CAC.

>90 µm, %	<40 μm,	Blaine, cm ² /g	Specific gravity,	Setting time, min		Standard consistency,
	%		g/cm ³	Initial	final	%
3.76	80.50	3508	3.20	298	329	24.0

2.2 Chemical shrinkage

In this study, chemical shrinkage measurements are carried out using a gravimetric method [Lur06, Gei82, Knu85]. The change in buoyancy was continuously monitored for samples suspended in paraffin oil. The illustration of the experimental setup is given in Fig. 2.1. The samples are prepared in a thin glass sample holder (2r = 29 mm and h = 50 mm). Firstly, on 8 g of cement the deionized water was added with a medicine dropper to obtain water to cement mass ratio of H/CAC = 0.5 and H/CA = 0.95 for Istra 40 and synthetic CA, respectively. This paste was mixed by applying vibrations. Secondly, more deionized water was added with a medicine dropper to form a layer of clear water above the cement paste. The overall H/CAC ratio was H/CAC = 1.0 and H/CA = 1.5 for Istra 40 and synthetic CA, respectively. As the measurement necessities the presence of the clear water above the cement paste the overall water to cement ratio was chosen accordingly to compensate the volume changes that are expected during hydration. The prepared specimens (cement pastes without the clear water above it) are 5 mm thick. Thirdly, specimens were de-aired by placing the filled sample holder in a desiccator. Air was evacuated from the desiccator by using a vacuum pump. During the de-aeration the desiccator was vibrated. Lastly, the paraffin oil is added, initially with a medicine dropper to form a layer above the water, followed by pouring larger quantities of paraffin to almost completely fill the sample holder.

The sample holder is hung on a balance (sensitivity 0.1 mg) by a thread and immersed in a laboratory glass (400 mL) filled with paraffin oil (Fig. 2.1) at the required curing temperature (thermostated 15 L water bath with \pm 0.05 °C). Balance is connected to the personal computer (PC) via RS232 protocol employing specially designed acquisition software. The measurement started 10 min after initial water–cement contact with a sampling rate of 15 s. Appropriate corrections were applied to account for a temperature stabilization of the sample during first minutes of the measurement. This was done by subtracting the baseline obtained by measuring the response of the hydrated sample (stabilized at room temperature) when immersed in a curing temperature of paraffin oil.



Fig. 2.1. Experimental set-up to measure chemical shrinkage: (a) scheme (b) a photo of the sample holder immersed in paraffin oil.

The density of used paraffin oil, ρ_{par} was measured (to be 0.850 g/cm³ at 15 °C) by applying Archimedes method and utilizing glass sinker (part of standard equipment for density measurements by KERN ALS 220-4 balance):

$$\rho_{par} = \frac{m_{air} - m_{par}}{V_s} + \rho_{air} \tag{2.1}$$

where: ρ_{air} - air density [0.0012 g/cm³],

 m_{air} -weight of the sinker in air [g], m_{par} -weight of the sinker submerged in the paraffin oil [g], V_S -volume of glass sinker [10.4920 cm³].

Likewise, using the Archimedes law the chemical shrinkage $[cm^3/g \text{ of mineral}]$ evolution during cement paste hydration is calculated:

$$CS(t) = \frac{\Delta V_{paste}(t)}{m_{cem}} = \frac{m(t) - m(24)}{\rho_{par}m_{cem}}$$
(2.2)

where: ΔV_{paste} – is the volume change of the paste [cm³],

 m_{cem} – weight of cement in paste [g], m(t) – weight of the submerged paste at time t [g], m(24) – initial weight of the submerged paste 24 min after cement-water mixing [g], ρ_{par} – density of the paraffin oil [cm³/g].

At the end of chemical shrinkage measurements the specimens were removed from the sample holder and crushed to a fine powder. The hydration was blocked and free water removed by addition of acetone. This was done by grinding and mudding the sample in three doses with acetone in agate mortar and CO_2 free atmosphere.

Sample label	Cement sample description	T, °C	H/c
CAs	CaAl ₂ O ₄ (aged for two years)	15	1.5
CA	CaAl ₂ O ₄ (freshly prepared)	15	1.5
CAC	CAC ISTRA 40		1.0

Table 2.3. Experimental plan for investigating the chemical shrinkage evolution of the cements.

2.3 Powder X-ray diffraction

Phillips diffractometer PW1830 with a CuK α radiation (40 kV, 30 mA) was used, the scan step was 0.01° with collection time of 10 s.

For quantitative X-ray analysis (QXRD), the prepared hydrated samples were additionally fired at 500 °C to decompose the hydrates to amorphous calcium aluminium oxides and water vapor. By this method, proposed by Ukrainczyk [Ukr09], the interferences of the hydration products are excluded from the diffractograms. This enables a direct determination of the degree of hydration of individual minerals upon comparing the quantities in hydrated and initial (non-hydrated) cement samples. The temperature for decomposition was chosen by inference to thermogravimetry and XRD analysis of hydrated samples [Ukr07].

CAC quantitative X-ray diffraction using the adiabatic principle with auto flushing as proposed by Chung [Chu74] is proven to be a suitable method [Mid76]. In such method the relationship between the intensity of the characteristic X-ray reflection I_i is directly proportional to the weight fraction of the component by the factor k_i which contains the mass absorption coefficient of the tota sample. Experimentally determined k_i values hold only for the detecting system and for no other. Reasonable standard materials for such a study are rutile (TiO₂) [MohO2] or corundum (Al₂O₃) [Mid76]. The rutile used in this study had a narrow particle size distribution around approximately 0.4 µm, which would reduce microabsorption effect. XRD analysis of chosen standard rutile showed no traces of anatas. In this work, CA and C₁₂A₇ in CAC and fired hydrated samples are quantified based on Chung method. The k_i values were determined by mixing of pure phase and standard mineral rutile (TiO_2) in a 50:50 weigh ratio. Pure CA and $C_{12}A_7$ (see section 2.1) were milled in a ring agate mortar and sieved below 40 µm to maximize the number of particles analyzed, to improve powder homogeneity and packing characteristics, and to minimize microabsorption-related problems. Each sample prepared for QXRD (0.7 g) was mixed with a fixed amount of rutile (0.14 g), followed by grinding and homogenization in an agate mortar under acetone. Appropriate corrections for peak overlap were meticulously applied by inference to the (measured) intensities of the pattern due to pure phases.

3 RESULTS AND DISCUSSION

The XRD analysis of specimens hydrated at 15 °C for hydration time t_h as shown in Table 3.1 detected only CAH₁₀ as a hydration product. The QXRD analysis of investigated CAC gave the mass proportions of CA and C₁₂A₇ to be 41 % and 4 %, respectively. Sample CAs is aged for two years in a sealed PE bag (about 200 g) at laboratory conditions (20 °C and ~ 55 % relative humidity). To investigate the influence of age, same preparation CAs was fired once

again at 1350 °C for 3 h, milled and sieved below 40 μ m. From the QXRD analysis the degree of hydration of CA was obtained and presented in Table 3.1. Measurement uncertainty of the QXRD analysis and the chemical shrinkage obtained at the end of measurement is evaluated to be each ± 2 % (with 95 % confidence level).



Fig. 3.1. Experimental results of chemical shrinkage evolution.



Fig. 3.2. Rate of chemical shrinkage.

Table 3.1. Results of the QXRD analysis and the comparison of predicted and measured chemical shrinkage.

Sample	Hydration	$lpha_{ m CA}$	CS, cm ³ /g of sample		Deviation, %
	time $t_{\rm h}$, h	(QXRD)	Model	Measured	
CAs	31.5	0.68	0.157	0.152	3.7
CA	46.7	0.72	0.167	0.169	- 1.3
CAC	30.0	0.87	0.091	0.092	- 1.4

Results of the chemical shrinkage evolution during the hydration of the cement samples are shown in Fig. 3.1 and Fig. 3.2. When cement and water first come in contact the initial hydration is attributed mainly to the cement wetting and dissolution processes. During the induction period a small rate of hydration reaction is observed. Induction period is followed by the onset of the accelerated stage of reaction due to massive precipitation of hydrates. The hydration rate is than again decreasing due to consumption of the reactants and mass transfer limitations.

Less amount of chemical shrinkage is evolved during the initial (dissolution) stage for CAC than for Portland cement (compared with the experimental results published by Lura et. al. [Lur06]). This was also observed by calorimetric measurements [Ukr08b]. From Fig. 3.1 it was estimated that 4 % of the measured chemical shrinkage evolved in 30 h of hydration had evolved at the end of the induction period. Some calorimeters are capable of giving information on heat evolution from the instant the water was injected in cement sample holder. The calorimetric results [Ukr08b] indicated that about 2 % of the cumulative heat released in 30 h of hydration ($T = 20^{\circ}$ C and H/CAC = 1.0) is released at the end of the induction period of hydration. More rapid initial dissolution of CAC during the chemical shrinkage measurement than in calorimetry can be attributed to the thickness (geometry) of the specimens. In the calorimeter the specimens were cylindrical, h = 20 mm and r = 0.6 mm, and the chemical shrinkage specimens in this work were 5 mm thick. Thinner specimen having higher mass transfer ability allows more dilution of the cement paste pore solution. It can be expected that the initial values of chemical shrinkage, which are not accounted for in the chemical shrinkage measurement due to its 24 min delay, are in an order of 1 % of the measured chemical shrinkage evolved in 30 h of CAC hydration (Table 3.1).

The maximal CAC hydration rate (Fig. 3.2) dCS/dt_{max} is 17.8 10⁻³ cm³/(g h) which is about seven times greater in comparison to chemical shrinkage results on PC ($dCS/dt_{max,PC} \sim 2.5 \ 10^{-1}$ 3 cm³/(g h) [Lur06]). After 30 h of hydration chemical shrinkage of CAC (0.092 cm³/g) is more than 2.5 times higher than for PC (about 0.035 cm³/g [Lur06]). If temperature gradients are ensured to be low (below ~ 1° C) the higher hydration rate and achieved early age hydration degree could enable more accurate measurements of CAC chemical shrinkage in comparison to PC. As expected, the obtained values of chemical shrinkage for synthetic CA are even higher, about 1.8 times that for CAC (Fig. 2.1 and Fig. 3.2 Table 3.1), with a maximal rate dCS/dt_{max} of 0.052 cm³/(g h) and 0.054 cm³/(g h) for hydration of aged and freshly prepared mineral, respectively. The lower values of chemical shrinkage for commercial CAC hydration than synthetic CA can be explained mainly by a high amount of slow reacting minerals in the CAC sample. Moreover, CAC has a lower specific surface than CA sample (see section 2.1). Apart from the drastically different induction time, the kinetics of aged and fresh CA is surprisingly similar. The massive hydrate precipitation begins after nuclei germination in the saturated solution. The reason for slower nucleation activity of the fresh CA could be explained by the lack of germination sites for the nuclei to start the hydration precipitation.

Results of the QXRD analysis and the comparison of predicted and measured chemical shrinkage is presented in Table 3.1. One can see that the simplified model eq. (1.9) based on the reaction eq. (1.4) (in Table 1.2) is in good accord with the experimental results obtained. Higher deviation and lower measured values of the aged sample CAs than predicted by the model is in agreement with the fact that the sample has already reacted a certain amount by the start of the measurement. This initial unknown amount of chemical shrinkage has to be superimposed to the measured value. The reactivity of other phases but CA (and $C_{12}A_7$) has been disregarded in the simplified stoichiometric model to describe chemical shrinkage of CAC. The hydration of $C_{12}A_7$ was treated together with CA hydration by simply increasing

the CA quantity by the amount of $C_{12}A_7$ in CAC. The assumption of their congruent hydration and similar reaction stoichiometry is justified by the small amount of the $C_{12}A_7$ in the CAC. More data are needed to validate the used model for predicting the chemical shrinkage evolution during continuous hydration, especially at higher temperatures. The presented modeling methodology can be extended to develop more complex models to describe all three reactions of CA hydration scheme simultaneously, and even to include other hydraulically active minerals (e.g. $C_{12}A_7$, C_4AF and C_2S). QXRD analysis of cement is difficult as the multiple phases result in substantial peak overlap. There is also difficulty in securing suitable pure phase reference standards. For better accuracy, these concerns may be addressed using the quantitative Rietveld analysis of all CAC phases. More accurate quantitative data on hydration of different CACs should be used to additionally test the proposed simplified model of CAC hydration.

4 **CONCLUSIONS**

Chemical shrinkage test methods have experimental difficulties that must be adequately accounted for in order to avoid systematic errors in results.

From chemical shrinkage results the following can be stressed out. After 30 h of hydration chemical shrinkage of CAC is more than 2.5 times higher than for PC but about 1.8 times lower than for CA. Lower chemical shrinkage evolved during the measurements of commercial CAC than synthetic CA can be attributed mainly to a high amount of slow reacting minerals in the CAC sample, and also to difference in the specific surface of the cement samples. The reason for faster nucleation activity of the aged CA could be explained by more germination sites and the seeded nuclei effect.

Chemical shrinkage can be calculated using the stoichiometry of the hydration reaction and the density of hydration products and reactants. Model predictions of the early age chemical shrinkage based on the main reaction scheme of the CA hydration are in resonable agreement with the experimental results. More data are needed to additionally validate the used model for predicting the chemical shrinkage evolution during continuous hydration, especially at higher temperatures. The presented modeling methodology can be extended to develop more complex models to describe all three reactions of CA hydration scheme simultaneously, and even to include other hydraulically active minerals (e.g. $C_{12}A_7$, C_4AF and C_2S). For such models more quantitative data on hydration of each mineral are needed.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge support from the Croatian Ministry of Science, Education and Sports under project's no. 125-1252970-2983 "Development of hydration process model".

REFERENCES

- [Ben02] Bensted J., Calcium Aluminate Cements, Chapter 4 in Structure and Performance of Cements, 2end ed., (ed. Bensted J, Barnes P), London, 2002. 114-138. ISBN 0-419-23330-X
- [Bro04] Brouwers H.J.H., The work of Powers and Brownyard revisited: Part 1, *Cem Concr Res* 34 (9) (2004) 1697–1716.

- [Chu74] Chung, F.H., Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures, Journal of Applied Crystalography 7 (1974) 526-531.
- [Gar] Garboczi E.J., Bentz D.P., Snyder K.A., Martys N.S., Stutzman P.E., Ferraris C.F., Bullard J.W., An electronic monograph: modelling the structure and properties of cement-based materials, 1990 2001. <u>http://ciks.cbt.nist.gov/monograph/</u>.
- [Gei82] Geiker M., Knudsen T., Chemical shrinkage of Portland cement pastes, Cement and Concrete Research 12 (5) (1982) 603–610.
- [Gei83] Geiker, M., Studies of Portland Cement Hydration: Measurements of Chemical Shrinkage and a Systematic Evaluation of Hydration Curves by Means of the Dispersion Model, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, Copenhagen, Denmark, 1983.
- [Geo83] George C.M., Industrial aluminous cements in Structure and Performance of Cements (ed. P.Barnes), Applied Science, London, (1983) 415-470.
- [Geo90] George C.M., Manufacture and Performance of Aluminous Cement: a New Perspective, in [Man90], 181-207.
- [Ide08a] Ideker, J.H., Folliard K.J., Thomas M.D.A., Early-age properties of calcium aluminate cement concrete with rigid cracking and free shrinkage frames: isothermal testing, Calcium Aluminate Cements: Proceedings of the Centenary Conference, Avignon, 30 june-2 July 2008. Fentiman C.H., Mangabhai R.J. and Scrivener K.L. (Editors), HIS BRE Press 2008. ISBN 978-1-84806-045-6
- [Ide08b] Ideker, J.H., Early-age behavior of calcium aluminate cement systems, PhD thesis, The University of Texas at Austin, May 2008.
- [Knu85] Knudsen T., Geiker M., Obtaining hydration data by measurement of chemical shrinkage with an archimeter, Cement and Concrete Research 15 (2) (1985) 381– 382.
- [Lea76] Lea F.M., The Chemistry of Cement and Concrete, 3rd ed., Edward Arnold, London, (1976) ISBN 0-7131-2277-3.
- [Lur06] Sant G., Lura P. and Weiss W.J., Measurement of volume change in cementitious materials at earle ages: review of testing protocols and interpretation of results, Trans. Res. Board Rec. 1979 (2006), pp. 21–29.
- [Man90] Mangabhai R.J., Ed, *Proc. Int. Conf. on CAC*, Chapman and Hall, London, 1990. ISBN 0-419-15200-8
- [Man01] Mangabhai R.J., Glasser F.P., Ed, Proc. Int. Conf. on CAC, Edinburgh, UK, 2001. ISBN 1-86125-142-4
- [Mat05] Matusinović T., Vrbos N., Šipušić J., Rapid setting and hardening calcium aluminate cement materials, Zement-Kalk-Gips International 5 (1) (2005) 72-79.
- [Mid76] Midgley H.G., quantitative Determination of Phases in High Alumina Cement Clinkers by X-ray Diffraction, Cement Concrete Research 6 (1976), 217-224.
- [Moh02] Mohamed B.M., Sharp J.H., Kinetics and mechanisms of formation of tricalciumaluminate Ca₃Al₂O₆, Thermochimica Acta 388 (2002) 105-114.
- [Mou04] Mounanga P., Khelidj A., Loukili A., Baroghel-Bouny V., Predicting Ca(OH)₂ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach, Cement and Concrete Research 34 (2004) 255-265.
- [Scr99] Scrivener K.L., Cabiron J.L. and Letourneux R., High-performance concretes from calcium aluminate cements, Cement and Concrete Research, 29 (8) (1999) 1215-1223.
- [Scr98] Scrivener K.L., Capmas A., Calcium Aluminate Cements, Chapter 13 in Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th ed. P. C. Hewlett, John Wiley & Sons, NY, 1998. ISBN 0-340-56589-6
- [Ukr07] Ukrainczyk N., Matusinović T., Kurajica S., Zimmermann B., Šipušić J., Dehydration of a Layered Double Hydroxide-C₂AH₈, Thermochimica Acta 464 (1) (2007) 7–15.
- [Ukr08a] Ukrainczyk N., Matusinović T., Šipušić J., Microstructural Model of Calcium Aluminate Cement Hydration, Minerals to Materials Conference - M2M08 Bridging the Gap between Minerals and Materials: Central Metallurgical Research and Development Institute of Egypt, Cairo 2008, Proc. on CD, 8p. (http://bib.irb.hr/datoteka/377077.Ukrainczyk_m2m08.pdf)

- [Ukr08b] Ukrainczyk N., Šipušić J., Dabić P., Matusinović T., Microcalorimetric Study On Calcium Aluminate Cement Hydration, 13. International conference on Materials, Processes, Friction and Wear - MATRIB'08, Vela Luka, Croatia, June (2008) 382-388. (http://bib.irb.hr/datoteka/360481.Ukrainczyk.pdf)
- [Ukr09] Ukrainczyk N., Calcium Aluminate Cement Hydration Model Development, PhD thesis, University of Zagreb, 2009.
- [Ukr10] Ukrainczyk N., Matusinović T., Thermal Properties of Hydrating Calcium Aluminate Cement Pastes, Cement and Concrete Research 40 (2010) 128–136.

CORROSION INHIBITION OF AA 2017A ALUMINIUM ALLOY BY CeCl₃ IN NaCl SOLUTION

INHIBICIJA KOROZIJE ALUMINIJEVE SLITINE AA 2017A POMOĆU CeCl₃ U OTOPINI NaCl

Ladislav Vrsalović, Maja Kliškić, Dijana Sardelić

Faculty of Chemistry and Technology, Department of Electrochemistry and Protection of Materials, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia

Abstract: The effect of CeCl₃ addition in 0.5M NaCl solution on the corrosion behaviour of aluminium alloy AA 2017A has been investigated. Four different concentrations $(5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, 3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ and } 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})$ of CeCl₃ were studied. The evolution of open circuit potential with time was recorded, along with linear polarization measurements and potentiodynamic polarization measurements, which were used for evaluation of corrosion inhibition properties of CeCl₃ on investigated aluminium alloy. The results have showed that CeCl₃ acts as cathodic corrosion inhibitor for AA 2017A alloy. Optical microscopy images of alloy surface after potentiodynamic polarization measurements have showed that pitting corrosion occurred on AA 2017A alloy in 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution. The presence of CeCl₃ in NaCl solution decreased the pitting corrosion attack on the alloy surface.

Keywords: AA 2017A alloy, pitting corrosion, CeCl₃

Sažetak: U radu je ispitan utjecaj dodatka CeCl₃ na korozijsko ponašanje aluminijeve slitine AA 2017A u 0.5 mol dm⁻³ NaCl otopini. Ispitivanja su provedena s četiri različite koncentracije CeCl₃ (5×10^{-5} mol dm⁻³, 1×10^{-4} mol dm⁻³, 3×10^{-4} mol dm⁻³ i 5×10^{-4} mol dm⁻³). Praćena je vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga, a u cilju evaluacije inhibicijskog djelovanja CeCl₃ na koroziju ispitivane aluminijeve slitine provedena su ispitivanja metodom linearne polarizacije i potenciodinamičkom polarizacijskom metodom. Dobiveni rezultati su pokazali da CeCl₃ djeluje kao katodni inhibitor korozije slitine AA 2017A. Snimke površine slitine snimljene optičkim mikroskopom nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja pokazale su pojavu jamičaste korozije slitine AA2017A u 0.5 mol dm⁻³ NaCl otopini. Prisustvo CeCl₃ u NaCl otopini smanjuje intenzitet korozijskog napada na površini slitine.

Ključne riječi: slitina AA 2017A, jamičasta korozija, CeCl₃

1. INTRODUCTION

Aluminium and its alloys are widely used in engineering applications because of their appearance, low density, favourable mechanical properties and relatively good corrosion resistance. The natural oxide film on aluminium and its alloys sometimes does not offer sufficient protection against aggressive anions, so additional protection is required. One method to improve protection properties of surface oxide film is to use corrosion inhibitors. Unfortunately, many commercial inhibitors have toxic properties and have adverse effects on the environment; so an intensive research is in progress to find new ecologically acceptable inhibitors [1-6]. Among inorganic inhibitors, lanthanide compounds have been investigated as an alternative for toxic corrosion inhibitors [7-9]. Lantanides have low toxicity and their ingestion or inhalation has not been considered harmful to health [10] whilst the toxic effects of their oxides are similar to those produced by sodium chloride [11].

The present paper reports on results obtained in the study of corrosion and corrosion inhibition of AA2017A aluminium alloy by CeCl₃.

2. MATERIALS AND METHODS

The chemical composition of the investigated AA 2017A aluminium alloy is given in Table 1.

Alloy	AA 2017A
Element	%
Si	0.67709
Fe	0.62080
Cu	4.35373
Mn	0.91555
Mg	0.68498
Zn	0.05766
Ti	0.03892
Cr	0.01238
Ni	0.00305
Pb	0.02014
Sn	0.00136
Bi	0.00238
Zr	0.12424
Be	0.00014
Al	92.4876

Table 1. Chemical composition of alloy AA 2017A

Electrochemical experiments were carried out in a conventional three-electrode electrolytic cell. A saturated calomel electrode (SCE) with a Luggin capillary was used as a reference and Pt plate as a counter electrode. The working electrode was in the form of disc cut form aluminium alloy and had geometric area of 0.785 cm². Before each measurement, the electrode surface was abraded with different grades of emery papers, degreased in ethanol, rinsed with doubly distilled water and left in the electrolyte for one hour to reach the stabile open circuit potential. The electrolyte was 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution (pH = 6) without and in the presence of CeCl₃ in concentrations 5×10^{-5} mol dm⁻³, 1×10^{-4} mol dm⁻³, 3×10^{-4} mol dm⁻³.

Open circuit potential measurements of AA 2017A alloy in 0.5 mol dm^{-3} NaCl solution without and in the presence of different concentrations of CeCl₃ were performed in time period of 5 hours. Linear polarization measurements were performed in the potential range of

 ± 15 mV from open circuit potential with the scan rate of 0.2 mV s⁻¹. Potentiodynamic polarization measurements were performed in the potential range from -200 mV from open circuit potential to + 150 mV from open circuit potential with the scan rate of 0.2 mV s⁻¹. All electrochemical measurements were performed with PAR M273A potentiostat/galvanostat.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The open circuit potential against time plots for AA 2017A in 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution without and in the presence of different concentrations of $CeCl_3$ is shown in Figure 1:



Figure 1. Open circuit potential against time curves for AA 2017A in NaCl solution without (–), and in the presence of CeCl₃ in concentrations 5×10^{-5} mol dm⁻³ (–), 1×10^{-4} mol dm⁻³ (–), 3×10^{-4} mol dm⁻³ (–), and 5×10^{-4} mol dm⁻³ (–).

It can be seen that stable values of open circuit potential were established in a short period of time. The values of open circuit potential in the presence of CeCl₃ were shifted in negative direction. The value of open circuit potential for AA 2017A in NaCl solution in the presence of the highest concentration of CeCl₃, 5×10^{-4} mol dm⁻³, was about 150 mV more negative then in basic 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution.

The nature of corrosion inhibition process can be reviled from the polarization measurements [7]. Thus, changes observed in the polarisation curves after addition of inhibitors are usually used as criteria to classify inhibitors as cathodic, anodic or mixed.

The potentiodynamic polarization curves for AA 2017A in NaCl solution without and in the presence of different concentrations of $CeCl_3$ are presented in Figure 2.



Figure 2. Potentiodynamic polarization curves for aluminium alloy AA 2017A in 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution without (•), and in the presence of CeCl₃ in concentrations 5×10^{-5} mol dm⁻³ (•), 1×10^{-4} mol dm⁻³ (•), 3×10^{-4} mol dm⁻³ (•), 3×10^{-4} mol dm⁻³ (•).

It can be seen that the modifications caused by addition of $CuCl_3$ to the NaCl solution are a negative shift of the corrosion potential and a leftward displacement in the cathodic branch of the curves. These changes indicate that $CeCl_3$ act as a cathodic corrosion inhibitor for investigated aluminium alloy. This result is in agreement with the results obtained for another aluminium alloys [7,9,12].

The influence of prolonged immersion time on polarisation curves for investigated alloy in NaCl solution in the presence of 5×10^{-4} mol dm⁻³ CeCl₃ is presented in Figure 3.



Figure 3. Potentiodynamic polarization curves for aluminium alloy AA 2017A in 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution in the presence of CeCl₃ in concentration 5×10^{-4} mol dm⁻³ after immersion time of one hour (•), 2.5 hour (•) and 5 hour (•).

Increasing the exposure time, the corrosion potential of AA2017A alloy becomes more negative, and cathodic branches of curves were shifted towards the left (i.e. to the lower current densities). This means that the inhibition efficiency is rising with time. Similar results were found in the literature [9].

Table 2. show corrosion parameters which were determined from the potentiodynamic polarization curves.

The surface coverage (Θ) and inhibition efficiency (η) were calculated using equations 1 and 2:

$$\Theta = \frac{i_{corr} - (i_{corr})_{inh.}}{i_{corr}}$$
(1)

$$\eta = \Theta \times 100$$
(2)

where i_{corr} and $(i_{corr})_{inh}$ represent corrosion current densities in the absence and presence of inhibitor.

$c(Ce(Cl)_3)$	<i>i</i> _{corr}	E_{corr}	Θ	$\eta\%$	
mol dm ⁻³	$(\mu A \text{ cm}^{-2})$	(V)			
0	1.11	-0.715	-	-	
5×10-5	0.38	-0.750	0.6576	65.76	
1×10 ⁻⁴	0.26	-0.785	0.7657	76.57	
3×10 ⁻⁴	0.21	-0.807	0.8108	81.08	
5×10 ⁻⁴	0.15	-0.848	0.8649	86.49	

Table 2. Corrosion parameters obtained from potentiodynamic polarization curves

Increasing the concentration of $CeCl_3$ leads to decreasing the values of corrosion current density and to shifting the corrosion potential in the catodic direction. Calculated values of surface coverage and inhibition efficiency were rising with inhibitor concentration. The highest inhibitor efficiency was obtained with the highest concentration of $CeCl_3$.

The polarization resistance measurements were performed by applying a controlled potential scan over a small potential range, ± 15 mV with respect to E_{corr} . The resulting current is linearly plotted versus potential and the slope of this plot at E_{corr} being the polarization resistance, R_p .

Figure 4 shows linear parts of polarization curves obtained by the linear polarization measurements for the AA 2017A alloy in NaCl solution without and in the presence of CeCl₃.



Figure 4. Linear polarization curves for determination of polarization resistance of the AA 2017A alloy in 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution, without (•) and in the presence of CeCl₃ in concentration 5×10^{-5} mol dm⁻³ (•), 1×10^{-4} mol dm⁻³ (•), 3×10^{-4} mol dm⁻³ (•) and 5×10^{-4} mol dm⁻³ (•).

The R_p values were used to calculate the inhibiting efficiency η , using the equation (3):

$$\eta = \left(\frac{R_{pi} - R_p}{R_{pi}}\right) \times 100 \tag{3}$$

where R_p and R_{pi} are the polarization resistances without and with the addition of inhibitor.

The values of the determined polarization resistance and the values of the inhibitor efficiency calculated using Equation 3 are shown in Table 3.

Table 3. Polarization resistance and inhibition efficiency for the AA 2017A alloy in a 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution without and in the presence of different concentration of CeCl₃

$c(Ce(Cl)_3)$	R_p	η
(mol dm^{-3})	$(k\Omega \text{ cm}^2)$	%
0	5.385	
5×10 ⁻⁵	14.33	62.42
1×10 ⁻⁴	21.57	75.03
3×10 ⁻⁴	33.98	84.15
5×10^{-4}	43.28	87.56

It can be seen that R_p values increased with increasing of the inhibitors concentration. The values of inhibitor efficiency, calculated from R_p values, are in good agreement with the values calculated from corrosion current densities from potentiodynamic polarization measurements.

Optical micrographs of the surface of AA2017A alloy were shown in Figure 5.



Figure 5. Optical micrographs of the AA 2017A alloy surface: a) before immersion in the electrolyte, b) after potentiodynamic polarization measurement in 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution, c) after

potentiodynamic polarization measurement in 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution in the presence of 5×10^{-4} mol dm⁻³ CeCl₃.

Optical micrograph of the investigated alloy after mechanical polishing is shown in Figure 5. a). It can be seen that electrode surface is smooth without any damage. Figure 5 b) shows the electrode surface after potentiodynamic polarization in 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution. It can be seen that the alloy surface has suffer intensive corrosion attack, which is manifested by number of cracks and pits on the surface. These damages indicate intensive localized corrosion process during polarization measurements. It is possible that alloy AA 2017A suffer both pitting and intergranular corrosion because these are two common forms of localized corrosion in high straight Al alloys in chloride containing aqueous environments [13].

In contrast to this, almost no visual damage is observed in NaCl solution in the presence of the highest concentration of $CeCl_3$ (Figure 5 c)). These results indicate that $CeCl_3$ plays an important role as inhibitor of localized type of corrosion.

The corrosion inhibition of AA 2017A alloy in chloride solution with $CeCl_3$ can be explained by precipitations of cerium oxides/hydroxides on the cathodic intermetallic particles on the alloy surface. During the first stages of the corrosion process, hydroxyl groups would be generated over the cathodic intermetallic particles [14]. The hydroxyl groups formed over cathodic sites would react with the cerium ions present in the solution. These reactions give rise to the formation of cerium hydroxides in the form of scattered islands which is described by some authors [14]. The blockage of the cathodic sites by these islands decreases the available cathodic current and, therefore, reduces the overall corrosion rate.

4. CONCLUSIONS

Results of the polarization measurements have shown that $CeCl_3$ acts as cathodic corrosion inhibitor for AA 2017A alloy in 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution. The corrosion resistance increased with increasing the inhibitor concentration and increasing the time of immersion. The mechanism of corrosion inhibition can be explained by precipitation of cerium oxides/hidroxides over cathodic sites on the electrode surface.

REFERENCES

- [1] M. Kliškić, J. Radošević, S. Gudić and V. Katalinić, J. Appl. Electrochem. **30** (2000) 823.
- [2] G. Bereket, A. Yurt, Corros. Sci. 43 (2001) 1179.
- [3] A.Y. El Etre, *Corros. Sci.* **45** (2003) 2485.
- [4] L. Vrsalović, M. Kliškić, J. Radošević and S. Gudić, J. Appl. Electrochem. 35 (2005) 1059.
- [5] M. Iannuzzi, T. Young and G.S. Frankel, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) B533.
- [6] E.E. Oguzie, G.N. Onuoha and E.N. Ejike, Pigm. Resin Technol. 36 (2007) 44.
- [7] M. Bertencourt, F.J. Botana, M.A. Cauqui, M. Marcos, M.A. Rodriguez, J.M. Rodriguez-Izquierdo, *J. Alloy. Compd.* **250** (1997) 455.
- [8] A.K. Mishra, R. Balasubramaniam, Corros. Sci. 49 (2007) 1027.
- [9] H. Allachi, F. Chaouket, K. Draoui, J. Alloy. Compd. 475 (2009) 300.
- [10] J.T. Haley, J. Pharm. Sci. 54 (1965) 633.
- [11] DHHS-NIOSH, Reg. of Toxic Effects of Chemical Substances, vol. 86., DHHS-NIOSH Pub., 1986, 103.
- [12] A. Aballe, M. Bertencourt, F.J. Botana, M. Marcos, J. Alloy. Compd., 323 (2001) 855.
- [13] W. Zhang, G.S. Frankel, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 1193.

[14] M. Bertencourt, F.J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos and M.A. Rodriguez-Chacon, *Corros. Sci.* **40** (1998) 1803.

UTJECAJ TEMPERATURE LIJEVANJA NA LIVLJIVOST AISi11Cu2(Fe) LEGURE

Zdenka Zovko Brodarac*, Faruk Unkić*, Vesna Bižić

* Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak

SAŽETAK

Sekundarni aluminij čini znatan udio uložnog materijala, koji je osim povoljne cijene karakteriziran i visokim udjelom legirajućih i pratećih elemenata. Prisustvo legirajućih i pratećih elemenata u taljevini indicira nastanak kompleksnih intermetalnih faza koji imaju značajan utjecaj na razvoj svojstva legure. U ovom je radu ispitan utjecaj temperature lijevanja taljevine na razvoj mikrostrukture i livljivost AlSi11Cu2(Fe) legure. Utvrđene su dvije zone skrućivanja na spiralnim uzorcima lijevanim u kokilu za ispitivanje livljivosti. Ustanovljeni su mikrostrukturni konstituenti i razmak sekundarnih dendritnih grana (SDAS) u odnosu na stupanj pregrijanosti taljevine.

Ključne riječi: Al-Si legura, stupanj pregrijanosti taljevine, livljivost, mikrostruktura

INFLUENCE OF THE POURING TEMPERATURE ON THE CASTABILITY OF AISi11Cu2(Fe) ALLOY

ABSTRACT

Secondary aluminum makes a considerable share in charge material, which is, besides favorable price, characterized with high ratio of alloying and trace elements. Presence of alloying and trace elements in the melt indicate formation of complex intermetallic phases which significantly influence on alloy properties development. An influence of the pouring temperature on microstructure development and castability of AlSi11Cu2(Fe) alloy has been investigated in this work. Two solidification zones have been established in the spiral samples cast in the mould for investigation of castability. Microstructural constituents and secondary dendrite arm spacing (SDAS) in relation to the melt overheating degree have been determined.

Key words: Al-Si alloy, melt overheating degree, castability, microstructure

1. UVOD

Sekundarni aluminij dobiven recikliranjem otpada od aluminija i njegovih legura predstavlja nezamjenjiv resurs pri proizvodnji aluminijskih odljevaka osobito zato što ušteda na njegovoj primjeni u odnosu na proizvodnju primarnog aluminija iz boksita doseže značajnih 95% [1,2,3]. Obzirom na razne izvore otpada, a unatoč njegovu sortiranju, sekundarni aluminij može sadržavati značajan udio pratećih elemenata, koji različito djeluju na svojstva odljevaka.

Legura "eutektičkog" sastava poput AlSi11Cu2(Fe), ispitana u ovom radu pokazuje nisku točku taljenja i uzak temperaturni interval skrućivanja što indicira razvoj jednoliko raspoređene eutektičke mikrostrukture zaslužne za superiorna mehanička i upotrebna

svojstva. Silicij je jedan od najvažnijih legirajućih elemenata koji doprinosi dobroj livljivosti aluminijskih legura. Dodatak silicija čistom aluminiju značajno poboljšava otpornost na tople pukotine i sposobnost napajanja. Od pratećih elemenata značajan utjecaj u ovim legurama imaju bakar i željezo [4]. Sinergija djelovanja utjecajnih legirajućeg i pratećih elemenata doprinosi nastanku različitih intermetalnih faza [5].

Proces skrućivanja AlSi11Cu2(Fe) legure započinje stvaranjem dendritne mreže primarnog aluminija α_{Al}. U tablici 1 prikazan je slijed skrućivanja AlSi11Cu2(Fe) legure koji otkriva razvoj mikrostrukturnih konstituenata.

Temperatura [℃]	Opis reakcije	Reakcija
571	razvoj dendritne mreže	$L \to \alpha_{AI}$
571	precipitacija AlMnFe i AlFeSi faza	$L \rightarrow \alpha_{AI}$ + Al ₁₅ (FeMn) ₃ Si ₂
		$L \rightarrow \alpha_{AI}$ + AI ₁₅ (FeMn) ₃ Si ₂ +AI ₅ FeSi
571 - 568	osnovna eutektička reakcija i precipitacija Si i MnFe faza	$L \rightarrow \alpha_{AI} + \beta_{Si} + AI_{15} (FeMn)_3 Si_2 + AI_5 FeSi$
568 - 502	precipitacija Al₂Cu faze	$L \rightarrow \alpha_{\text{AI}} \ + \text{AI}_2\text{Cu} + \text{AI}_5\text{FeSi} + \beta_{\text{Si}}$
568 - 502	precipitacija AlCuMg faza	$L \rightarrow \alpha_{AI} \ + \beta_{Si} + AI_2Cu + AI_5Mg_8Cu_2Si_6$

Tablica 1. Reakcije koje se odvijaju tijekom skrućivanja AlSi11Cu2(Fe) legure [5].

Istovremeno uz razvoj dendritne mreže primarnog aluminija dolazi do precipitacije visokotemperaturnih faza na bazi željeza $AI_{15}(MnFe)_3Si_2$ i AI_5FeSi faze. Slijedi osnovna eutektička reakcija nastajanja α_{AI} + β_{Si} . Posljednje skrućujuće faze su intermetalne faze na bazi bakra AI_2Cu i magnezija $AI_5Mg_8Cu_2Si_6$.

Livljivost je sposobnost taljevine da ispuni zadanu šupljinu kalupa i precizno ponovi konture kalupa, bez pojave pogrešaka poput pukotina, pora, segregacija, uključaka i drugih unutarnjih i vanjskih diskontinuiteta koji narušavaju svojstva i izgled odljevaka [7,8]. Stoga, livljivost aluminijskih legura ima značajnu ulogu u zrakoplovnoj, astronautičkoj i automobilskoj industriji, posebice pri proizvodnji kvalitetnih, tankostjenih odljevaka smanjene mase i komplicirane geometrije [7,9,10].

Kemijski sastav je jedan od najvažnijih čimbenika koji utječe na tečljivost kao mjeru za udaljenost na koju taljevina može slobodno teći u kalupu konstantnog i točno određenog poprečnog presjeka i volumena, prije nego skrutne [7,8,10]. Radi poboljšanja ljevačkih svojstava aluminiju se dodaje silicij, bakar ili magnezij, pojedinačno ili u kombinaciji. Navodi se smanjenje tečljivosti aluminija s dodatkom silicija (> 1,65%), a zatim porast iznad sadržaja silicija od 7% sve do maksimalne vrijednosti pri 18% Si [7]. Prisustvo bakra inicira porast tečljivosti s porastom sadržaja Si [9].

Temperatura lijevanja ima vrlo važan utjecaj na livljivost taljevine. S povećavanjem pregrijanosti taljevine raste i njezina tečljivost, kako je prikazano slikom 1 [11,12].



Slika 1. Ovisnost tečljivosti o temperaturi lijevanja [8].

2. METODOLOGIJA ISPITIVANJA

U eksperimentalnom dijelu ovog rada ispitivana je AlSi11Cu2(Fe) legura (EN AC-46100) [13]. Metodologija pripreme taljevine obuhvatila je taljenje i lijevanje AlSi11Cu2(Fe) sekundarne legure uz kontrolu temperature taljevine i alata (kokile).

Pri različitom stupnju pregrijanosti taljevine lijevani su uzorci u trajne kalupe za metalografska ispitivanja, u kokilu za ispitivanje livljivosti (slika 2), te kokilu za ispitivanje mehaničkih svojstava (slika 3).

Metalografska analiza uzoraka provedena je na svjetlosnom metalografskom mikroskopu Olympus GX51, radi vizualne identifikacije mikrostrukturnih konstituenata i određivanja SDAS – a (razmaka sekundarnih dendritnih grana). Pretražnim elektronskim mikroskopom Tescan Vega identificirane su pojedine faze ispitivanjem pomoću EDS-a (energijske disperzne spektrometrije).

Ovisno od temperature pregrijavanja taljevine dobiveni su uzorci spiralnog oblika različite dužine spirale kao osnovi za određivanje livljivosti taljevine. Osim toga, navedeni su uzorci metalografski ispitani na postojanje različitih zona skrućivanja na krajnjim segmentima uzorka.



a) spiralni uzorak, b) krajnji uzorci spiralnog odljevka za metalografska ispitivanja Uzorci za ispitivanje mehaničkih vlačnih svojstava lijevani su u specijalnu kokilu izrađenu prema standardu ASTM 108. Pritom su ispitani strojno obrađeni uzorci Ø 22 mm na dimenzije propisane standardom [13] i uzorci priljevnih proba Ø 11 mm koji nisu naknadno strojno obrađivani.



Slika 3. Uzorci za mehanička vlačna ispitivanja.

3. REZULTATI ISPITIVANJA I RASPRAVA

3.1. Kemijska analiza

Kemijska analiza provedena je na uzorcima osnovne AlSi11Cu2(Fe) legure. U tablici 2 prikazan je kemijski sastav AlSi11Cu2(Fe) legure usporedno sa zahtijevanim kemijskim sastavom propisanim normom EN 1706:1998.

Tablica 2. Kemijski sastav AlSi11Cu2(Fe) legure prema normi EN 1706:1998 i kemijski sastav uzorka ispitivane AlSi11Cu2(Fe) legure.

KEMIJSKI	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ni	Cr
SASTAV / mas% (EN 1706:1998)	10,0 - 12,0	1,1 (0,45-1,0)	1,5-2,5	0,55	0,30	0,15	0,45	1,7
ISPITIVANA TALJEVINA	11,21	0,689	1,43	0,18	0,192	0,49	0,027	0,015

Usporedbom vrijednosti kemijskog sastava ispitivane legure nije uočeno značajnije odstupanje od onih propisanih normom. Sadržaj silicija od ~11 % upućuje na približno eutektički sastav i indicira dobru livljivost legure. Obzirom na "eutektički" sastav legure za očekivati je veliki udio $\alpha_{AI} + \beta_{Si}$ eutektika u mikrostrukturi. Zbog povišenog sadržaja bakra i prisustva magnezija pretpostavlja se tvorba Al₂Cu i Al₅Mg₈Cu₂Si₆ intermetalnih faza. Obzirom na odgovarajuće sadržaje željeza i mangana u ispitivanoj leguri indicirana je preferirana
tvorba Al₁₅(FeMn)₃Si₂ i u manjem opsegu Al₅FeSi intermetalnih faza, uz odgovarajuće uvjete hlađenja.

3.2. Metalografska analiza

Metalografska analiza provedena je na uzorcima lijevanim pri različitim temperaturama radi identifikacije mikrostrukturnih konstituenata, kao i razmaka sekundarnih dendritnih grana (SDAS) u ovisnosti od stupnja pregrijanja taljevine. Uočeno je postojanje dviju zona skrućivanja na krajnjem dijelu spiralnog uzorka i na udaljenosti od 10 mm prije kraja.

Uočene karakteristične faze identificirane su pomoću sustava energijske disperzivne spektrometrije (EDS) na pretražnom elektronskom mikroskopu (SEM).

3.2.1.Svjetlosna mikroskopija

Mikrostrukturna ispitivanja obuhvatila su i vizualnu usporedbu svojstava uzoraka lijevanih s različitih temperatura (747°C, 735°C, 689°C, 687°C). Najn iža temperatura lijevanja $t_{14} = 687$ °C smatra se referentnom i slijedom toga sve su ostale taljevine pregrijane za 2°(689°C), 48°(735°) i 60°(747°C).



c) $t_{i4} = 687 \ \C (\Delta T = 0^{\circ}), 200 X$ Slika 4. Usporedni prikaz mikrostrukture osnovnog uzorka taljevine AlSi11Cu2(Fe) legure obzirom na temperaturu lijevanja i uzorka lijevanog s najvećim stupnjem pregrijanja taljevine $(\Delta t = 60^{\circ})$ pri razli čitim povećanjima.

Općenito se u mikrostrukturi uzorka taljevine AlSi11Cu2(Fe) legure uočavaju konstituenti: eutektički silicij i intermetalne faze na bazi željeza morfologije kineskog pisma Al₁₅(FeMn)₃Si₂

i igličaste morfologije Al₅FeSi. Pri većim povećanjima, uočavaju se intermetalne faze na osnovi bakra koje morfološki odgovaraju Al₂Cu i Al₅Mg₈Cu₂Si₆ intermetalnim fazama.

Pri najvišoj temperaturi lijevanja (t_{l1} =747°C, ΔT = 60°) jasno su izraženi potpuno razvijeni dendriti primarnog α_{Al} . Ovdje se ne uočavaju igličasti kristali intermetalne faze Al₅FeSi. Poliedarski silicij je izrazito sitan i popunjava interdendritni prostor. Ova struktura govori o izrazitom pothlađenju taljevine s visoke temperature lijevanja i nastanak puno centara kristalizacije. Snižavanjem stupnja pregrijanja taljevine do referentne temperature (t_{l4} =687°C) dendriti gube svoju prepoznatljivu morfologiju što je povezano s nižim temperaturnim gradijentom. Uočavaju se grublje interdendritne eutektičke kolonije i pločasti poliedarski kristali silicija većih dimenzija.

Na uzorcima za metalografska ispitivanja, također je provedena SDAS analiza. Razmak sekundarnih dendritnih grana često se dovodi u korelaciju s finoćom mikrostrukture, odnosno čvrstoćom lijevane slitine. Na slici 5 prikazano je određivanje SDAS vrijednosti na uzorku lijevanom pri temperaturi od t₁₂=735°C ($\Delta T = 48^\circ$). Crvenom su bojom ozna čene primarne, a crnom sekundarne dendritne grane čiji se prosječni razmak utvrđivao.



Slika 5. Primjer određivanja SDAS vrijednosti na uzorku sa taljevine AlSi11Cu2(Fe) legure sa stupnjem pregrijavanja taljevine $\Delta T = 48$ °C i pove ćanju od 50x.

Ovisnost vrijednosti SDAS od stupnja pregrijanja taljevine (ΔT) prikazana je dijagramom na slici 6.



Slika 6. Ovisnost razmaka sekundarnih dendritnih grana SDAS od stupnja pregrijanja taljevine AlSi11Cu2(Fe) legure

Slijedi jednadžba koja opisuje linearnu ovisnost ΔT - SDAS slijedi:

SDAS = -0,05 T + 57,08; $R^2 = 0,62$

gdje je:

 ΔT - temperatura taljevine, \mathfrak{C} SDAS - razmak sekundarnih dendritnih grana, μm R² - koeficijent korelacije

Iz dobivenih rezultata uočava se trend smanjenja vrijednosti razmaka sekundarnih dendritnih grana (SDAS) s povećanjem pregrijavanja taljevine AlSi11Cu2(Fe) legure. Razlog tomu je viši temperaturni gradijent, te brzina hlađenja i skrućivanja koji uvjetuju smanjenje veličine mikrostrukturnih konstituenata.

Proučavanjem krajnjih uzoraka spiralnih odljevaka i onih na 10 mm od kraja spirale uočen je različit model skrućivanja. Primjer usporedbe mikrostruktura uzoraka iz spiralnog odljevaka lijevanog s temperature $t_{l1} = 747 \ C \ (\Delta T = 60^{\circ})$ prikazan je na slici 7.



Slika 7. Usporedni prikaz mikrostruktura ruba i sredine odsječka pojedinih zona uzoraka taljevine AlSi11Cu2(Fe) legure pri najvećem stupnju pregrijanja taljevine od $\Delta T = 60$ °C

Rubni dijelovi krajnjeg uzorka (zona I) pokazuju uredno razvijenu mikrostrukturu koja se podudara s onom u središnjem dijelu uzroka, što upućuje na približno jednake brzine hlađenja i skrućivanja. Razlog tomu je općenito sporije hlađenje odvođenjem topline konvekcijom i zračenjem, jer taljevina niti u jednom trenutku nema direktan kontakt s kokilom, što potvrđuje zaobljeni oblik vrha spirale. Pregled rubnih dijelova uzoraka na udaljenosti od 10 mm od kraja spiralnog odljevka (zona II) ukazuje na dva modela skrućivanja: posve uz rub odljevaka pojavljuje se zona zamrznutih kristala i razvijena mikrostruktura u središnjem dijelu uzorka. Takav dvoznalni način skrućivanja ukazuje na intenzivno hlađenje taljevine koja je u kontaktu s kokilom, dok je u unutrašnjosti temperaturni gradijent niži, pa se i skrućivanje odvijalo sporije i konstituenti su se mogli razviti do pune veličine i morfologije.

Mikrostrukturno su ispitani svi spiralni odljevci lijevani s različitih temperatura lijevanja što potvrđuje ovakav model skrućivanja, s tim da su mikrostrukturni konstituenti pri nižem pregrijavanju taljevine većih dimenzija, obzirom na niži temperaturni gradijent.

3.2.1.Elektronska mikroskopija

Na osnovi energijske disperzivne spektrometrije ispitani su mikrostrukturni konstituenti AlSi11Cu2(Fe) legure. Primjer identifikacije intermetalne faze na osnovi Cu koja se izlučuje u zadnjem stadiju skrućivanja prikazan je na slici 8.



Slika 8. Mikrostruktura uzorka AlSi11Cu2(Fe) legure snimljena na SEM i ispitivanje intermetalne faze na osnovi Cu pomoću EDS

Na osnovi EDS analize utvrđeni su slijedeći mikrostrukturni konstituenti AlSi11Cu2(Fe) legure: α_{AI} , α_{AI} + β_{Si} , Al₅FeSi, Al_x(FeMn)_ySi_z, Al₂Cu i Al_xMg_yCu_zSi_w.

3.3. Ispitivanje livljivosti

Ispitivanje livljivosti provedeno je lijevanjem taljevine AlSi11Cu2(Fe) legure s različitim stupnjevima pregrijanja u kokilu spiralnog oblika, pri čemu je temperatura kokile T_k bila ~ 200°C. Ovisnost duljine spirale od stupnja pregrija nja taljevine prikazana je dijagramom na slici 9.



Slika 9. Ovisnost duljine spirale / od stupnja pregrijanja taljevine ΔT AlSi11Cu2(Fe) legure

Jednadžba koja opisuje dobivenu polinominalnu ovisnost $I - \Delta T$ slijedi:

 $I = 593,05121 + 2,87422 \Delta T + 0,02307 \Delta T^{2}$

 $R^2 = 0,95$

gdje je:

I - duljina spirale, mm

 ΔT – stupanj pregrijanja taljevine, \mathcal{C}

R² - koeficijent korelacije

Dobivena ovisnost potvrđuje literaturne navode o boljoj sposobnosti taljevine za popunjavanje kalupne šupljine pri većim stupnjevima pregrijavanja.

4. ZAKLJUČCI

Ispitivanjem livljivosti taljevine AlSi11Cu2(Fe) legure, kemijskom analizom, metalografskom analizom uzoraka lijevanih u kokile i permanentne spiralne kalupe, utvrđeno je sljedeće:

- $\circ \quad \text{Na osnovi EDS analize utvrđeni su slijedeći mikrostrukturni konstituenti AlSi11Cu2(Fe) legure: α_{Al}, $\alpha_{Al} + \beta_{Si}$, Al_5FeSi, $Al_x(FeMn)_ySi_z$, $Al_2Cu i Al_xMg_yCu_zSi_w$.}$
- Metalografskom analizom uzoraka lijevanih u kokilu pri najvišem stupnju pregrijanja taljevine, ΔT = 60° jasno se uo čavaju potpuno razvijeni dendriti primarnog α_{Al}, prisutnost faze Al_xMg_yFe_zSi_w specifičnog oblika, te faze oblika kineskog pisma Al_x(FeMn)_ySi_z. Snižavanjem stupnja pregrijanja dendriti gube svoju prepoznatljivu morfologiju, te još dodatno precipitira i igličasta intermetalna faza Al₅FeSi. Uočljive su intermetalne faze na osnovi bakra Al₂Cu i magnezija Al_xMg_yCu_zSi_w
- Porastom stupnja pregrijanja taljevine AlSi11Cu2(Fe) legure razmak sekundarnih dendritnih grana (SDAS) se smanjuje.
- Metalografskom analizom spiralnih uzoraka taljevine AlSi11Cu2(Fe) legure na udaljenosti 10 mm od kraja spiralnog odljevka (zona II) uočeno je dvozonalno skrućivanje. Na rubovima odsječaka vidljive su rubne zamrznute zone čiji se opseg smanjuje snižavanjem temperature. Sredine odsječaka niti u jednoj zoni ne sadrže zamrznute zone. Nema razlike u morfologiji i veličini čestica pojedinih faza (nezamrznute zone) na rubu niti na sredini uzoraka. Krajnji segment spiralnog odljevka (zona I) ne indicira razlike u modelu skrućivanja što se manifestira ne postojanjem zamrznutih zona.
- Porastom stupnja pregrijanja taljevine, livljivost (duljina spirale) AlSi11Cu2(Fe) legure, se povećava kvadratnom ovisnošću.

5. LITERATURA:

- 1. J. R. Davis: Aluminim and Aluminum Alloys, ASM Specialty Handbook, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (2002).
- 2. J. Campbell: Metal quality studies in secondary remelting of aluminium, Tehnical Paper, **47**, (2004), 78-81.
- 3. K. Krone: Aluminiumrecykling, Institut und Lehrstuhl der RWTH Aac
- 4. BAKER, H.: Alloy Phase Diagrams. ASM Handbook Volume 3. ASM International, Materials Park. Ohio, 1992., p. 253

- 5. L. Bäckerund, G. Chai, J. Tamminen: Solidification Characteristics of Aluminium Alloys, Foundry Alloys, AFS/Skanaluminium, Stockhlom, **2**, (1999).
- 6. KUCHAŘ, L., DRÁPALA, J.: Binary systems of aluminium admixture and their importance for metallurgy, Ostrava, 2003., pp. 136 138
- 7. M. Di Sabatino, L. Arnberg: A review on the fluidity of Al based alloys. Metallurgical Science and Technology, **22**, (2004), 9-15.
- 8. J. G. Kaufman, E. L. Rooy: Aluminium alloys castings, American Foundry Society, (2004).
- 9. M. Di Sabatino, L. Arnberg, D. Apelian: Progress on the understanding of fluidity of aluminum foundry alloys, International Journal of Metalcasting, **2(3)**, (2008), 17-27.
- 10. E.N. Pan, J.F. Hu: Fluidity of Al-Si(Cu) Alloys as Affected by Alloy Solidification Models, Transactions of the American Foundrymen's Society, **106**, (1998), 609-617.
- 11. J. G. Kaufman, E. L. Rooy: Aluminium alloys castings, American Foundry Society, (2004).
- 12. L. Arnberg: Castability-fluidity and Hot Tearung, Norwegian University of Science and Technology, Asbjorn Mo, SINTEF Materials and Chemistry, **15**, (2008), 375-378.
- 13. M. Di Sabatino, L. Arnberg: A review on the fluidity of Al based alloys. Metallurgical Science and Technology, **22**, (2004), 9-15.
- 14. ...EN 1706:1998 Aluminij i aluminijeve slitine-Odljevci-Kemijski sastav i mehanička svojstva