ZBORNIK RADOVA

PROCEEDINGS

matrib

International conference

2011.

materials | tribology | recycling

proceedings

Vela Luka

Otok / island Korčula, Hrvatska / Croatia

29. lipnja/ June – 01. srpnja / July 2011

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

IDEF d.o.o. za industrijsku defektoskopiju – ZAGREB

BIOTEHNIKA d.o.o. – ZAGREB

PLINOSERVIS KUZMAN – ZAGREB

IZDAVAČ / PUBLISHER: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju
Croatian Society for Materials and Tribology
c/o FSB, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb
tel.: +385 1 61 68 350; fax: +385 1 61 57 126
e-mail: hdmt@fsb.hr,
http://www.fsb.hr/hdmt

UREDNICI / EDITORS: Zdravko Schauperl, Sanja Šolić

CIP zapis dostupan u računalnom katalogu Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu pod brojem **771860**.

ISBN 978-953-7040-20-8

NAKLADA / ISSUE: 120

ORGANIZACIJSKI ODBOR / ORGANIZING COMMITTEE:

Zdravko Schauperl (Zagreb)–predsjednik/president
Darko Andreis (Vela Luka)
Denis Andreis (Vela Luka)
Petar Mladenko Cetinić (Vela Luka)
Zoran Hlede (Zagreb)
Vinko Ivušić (Zagreb)
Josip Lovričević (Vela Luka)
Igor Majnarić (Zagreb)
Željko Maričić (Vela Luka)
Gorki Miletić (Vela Luka)
Želimir Oršanić (Zagreb)
Dinko Prižmić (Vela Luka)
Denis Prusac (Zadar)
Mateja Šnajdar (Zagreb)
Sanja Šolić (Zagreb)
Danko Žuvela (Vela Luka)
Krešo Žuvela (Vela Luka)

PROGRAMSKI i RECENZENTSKI ODBOR / PROGRAMME and REVIEW COMMITTEE:

Krešimir Grilec (Zagreb) – predsjednik / president
Vesna Alar (Zagreb)
Danko Ćorić (Zagreb)
Maurice Grech (Malta)
Hrvoje Ivanković (Zagreb)
Vinko Ivušić (Zagreb)
Suzana Jakovljević (Zagreb)
Jaroslav Jerz (Slovak Republic)
David Kennedy (Dublin, Ireland)
Frankica Kapor (Zagreb)
Zoran Kožuh (Zagreb)
Igor Majnarić (Zagreb)
Gojko Marić (Zagreb)
Jan Meneve (Mol, Belgium)
Diana Milčić (Zagreb)
Simon Montgomery (Dublin, Ireland)
Zdravko Schauperl (Zagreb)
František Simančik (Bratislava, Slovak Republic)
Ivo Štepanek (Czech Republic)
Dražen Živković (Split)

Open lecture at MATRIB 2011 was given by

Mr. MARK J. SURYAN, PE, president of Dynamark Engineering, Inc, USA.

Focus of his presentation was on transitioning from academia and from being employed as a company engineer to starting and maintaining a professional consultancy for commercial clients, community service, and for litigation. He also outlined the activities of his enterprise to serve the local community in the Seattle metropolitan area.

SADRŽAJ

A. Adamčíková, J. Harnúškováa, F. Simančík, R. Florek, M. Nosko:
STABILIZATION OF ALUMINIUM MELT..... 1

T. Aleksandrov Fabijanić, Ž. Alar, M.Franz:
INVESTIGATION OF THE REFERENCE HARDNESS BLOCK QUALITY..... 2

A. Begić Hadžipašić, H. Hadžipašić, S. Vrbanjac:
UTJECAJ MEDIJA I MIKROSTRUKTURE NA KOROZIJSKO PONAŠANJE DVOFAZNIH ČELIKA..... 11

C. Briody, Dr. B. Duignan, Dr. S. Jerrams:
CHARACTERISATION, MATERIAL MODELLING AND SIMULATION OF FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM..... 23

D. Culliton, D. Kennedy, A. Betts:
PROCESS REFINEMENT THROUGH DESIGN OF EXPERIMENTS (TAGUCHI) TO REDUCE POROSITY LEVELS OF THIN FLAME SPRAY NICRBSI COATINGS ON CAST ALUMINIUM ALLOYS..... 37

M. Čavojský, M. Balog, F. Simančík, P. Švec, E. Illeková, J. Dvořák:
THE STRUCTURE AND CREEP DEFORMATION CHARACTERISTICS OF RAPIDLY SOLIDIFIED ALCR4,7FE1,1 (AT.%) BULK PROFILES..... 53

M. Čikara, M. Šiljeg, M. Kukučka:
PILOT ISTRAŽIVANJE KORIŠTENJA NANOFILTRACIJSKIH MEMBRANA ZA OBRADU PODZEMNIH VODA BARANJE..... 60

N. Dimitrov, T. Vulić, Z. Hrnjak-Murgić:
ASSESMENT OF OVERALL MIGRATIONS FROM MULTILAYER ALUMINUM / POLYMER LAMINATE TO ACID FOODS..... 66

N. Dolić, F. Unkić, I. Sudec:
UTJECAJ VREMENA HOMOGENIZACIJE NA MIKROSTRUKTURNA I VLAČNA SVOJSTVA ALUMINIJSKE SLITINE EN AW-5083..... 76

M. Erceg, Ž. Šalov, L. Minić:
UTJECAJ EKSTRUDIRANJA NA TOPLINSKE KARAKTERISTIKE I KINETIKU TOPLINSKE RAZGRADNJE POLIETILENA VISOKE GUSTOĆE..... 90

T. Haramina, A. Pilipović, T. Jelavić, T. Šolić:
RECIKLIRANJE OTPADA OD DISKONTINUIRANIH E-STAKLENIH VLAKANA U GRAĐEVINSKIM MATERIJALIMA..... 103

T. Holjevac-Grgurić, V. Rek, I. Brnardić:
THE EFFECT OF SEBS BLOCK COPOLYMER ON MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE…….. 115

M. Ilić, Z. Schauperl, S. Šolić:
KARAKTERIZACIJA IZOTERMIČKI POBOLJŠANOG NODULARNOG LIJEVA…… 126

D. Ivaniš, Z. Schauperl, S. Šolić:
OTPORNOST NA TROŠENJE PREVLAKA DOBIVENIH HVOF POSTUPKOM…….. 136

M. Jakopčić, D. Babić:
TEHNOLOŠKI POSTUPCI IZRADE I POPRAVKA ZRAKOPLOVNIH DIJELOVA OD KOMPOZITNIH MATERIJALA…….. 146

J. Jerz:
PLATFORM INNOVMAT SUPPORTS INDUSTRIAL ENTERPRISES BY APPLICATION OF ADVANCED ENGINEERING MATERIALS…….. 154

D. Jozić, I. Knezović, S. Bernstorff:
KINETICS OF CEMENT HYDRATION WITH REPLACEMENT ADDITION OF FLY ASH INTO AQUEOUS SUSPENSION SYSTEMS…….. 159

D. Jozić, J. Mandić, D. Tibljaš, S. Bernstorff:
REUSE OF FLY ASH IN THE PREPARATION OF GEOPOLYMERS…….. 167

F. Kapor, P. Jelić, G. Pustaj, V. Alar:
USPOREDBA DJELOTVORNOSTI RAZLIČITIH INHIBITORA KOROZIJE U ZAŠTITI UGLJIČNOG ČELIKA…….. 178

Z. Katančić, A. Ptiček Siročić, G. Marić, Z. Hrnjak Murgić:
MECHANICAL PROPERTIES OF ELASTOMER MODIFIED WOOD PLASTIC COMPOSITES…….. 187

D. M. Kennedy, E. Coyle, D. Breen:
ROBOT KINEMATICS of THERMAL SPRAYING …….. 194

J. Kevelj, L. Haznadarević:
PRILOG OPTIMIZACIJI PARAMETARA OBRADE BRUŠENJEM Ti – LEGURA…… 200

Lj. Kratofil Krehula, M. Dukić, J. Jelenčić:
PHOTOCHEMICAL STABILIZATION OF WOOD PLASTIC COMPOSITES…….. 205

D. Krumes, Š. Klarić, I. Kladarić, H. Hadžiahmetović, K. Duga:
UTJECAJ NORMALIZACIJE NA STRUKTURU ZAVARENOG SPOJA KOD ELEKTROLUČNOG ZAVARIVANJA SVORNJAKA…… 214

M. Kostanjevec, D. Sajko, V. Rede, L. Ćurković:
KEMIJSKA POSTOJANOST KERAMIČKIH DIMOVODNIH CIJEVI…… 221

P. Krížik, M. Baloga, F. Simančík, T. Švantner:
THE EFFECT OF EXTRUSION TEMPERATURE ON YOUNG´S MODULUS OF AL/SICP COMPOSITE…….. 228

M. Labor, V. Martinac, J. Jakić:
EXAMINATION OF ACTIVATED SINTERING OF SEAWATER-DERIVED MAGNESIUM OXIDE …… 235

I. Lozić, T. Penović, S. Kurajica:
APPLIANCE OF TAGUCHI METHOD OF EXPERIMENT DESIGN ON ALUMINA POWDER PREPARATION PROCESS USING SPRAY-DRIER …….. 243

Z. Lukić, N. Mrvac, M. Matijević, P. Miljković:
TRŽIŠNI RAZVOJ FLEKSOGRAFSKOG TISKA…….. 250

I. Majnarić, S. Bolanča, M. Morić, B. Svilićić:
KOLORIMETRIJSKA ANALIZA UV LAKIRANE RIGIDNE VINILNE PODLOGE PRETHODNO OTISNUTE U TEHNICI OFSETNE ELEKTROFOTOGRAFIJE…….. 256

M. Majić, A. Mulabdić, L. Ćurković:
ANALIZA ENERGETSKE BILANCE PRI MJERENJU KNOOPOVE TVRDOĆE ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE…… 266

J. Malina, A. Begić Hadžipašić, H. Otmačić Ćurković:
UTJECAJ VODIKA NA MEHANIČKA SVOJSTVA I IMPEDANCIJU TRIP ČELIKA…….. 277

V. Mandić, E. Tkalčec and S. Kurajica:
THE INFLUENCE OF CALCINATION TEMPERATURE ON SOL-GEL DERIVED MULLITE… 290

G. Marić, K. Gašparić:
SVOJSTVA DRVO POLIMERNOG KOMPOZITA…….. 297

G. Marić, A. Tkalec:
RAZVOJ I IZRADA UREĐAJA ZA ISPITIVANJE KLIZNOG TROŠENJA KOD PRAVOCRTNOG GIBANJA…… 310

A. Milinović, K. Grilec, D. Glavaš, V. Marušić:
TRIBOLOŠKI PRISTUP PROBLEMU OŠTEĆIVANJA CIJEVI U KOTLOVIMA LOŽENIM KOMUNALNIM OTPADOM…… 319

M. Mikota, I. Pavlović, M. Matijević, M. Milković:
UTJECAJ IZBORA TEKSTILNE PODLOGE ZA ISPIS NA KARAKTERISTIKE ISPISA FOTOGRAFIJA REALIZIRANIH INDIREKTNIM INK JET ISPISOM UZ KORIŠTENJE TERMIČKI AKTIVIRAJUĆEG MASTERA…….. 330

M. Mikota, I. Pavlović, G. Kozina, M. Tomiša:
DORADA PODLOGE ZA ISPIS KAO MODULATOR CESIE I DOŽIVLJAJA BOJA FOTOGRAFIJA REALIZIRANIH Hi Fi BUBBLE JET ISPISOM…….. 338

V. Novosel – Radović, †A. Belić, N. Radović, A. Iharoš:
OŠTEĆENJE CIJEVI 316 L…….. 346

M. Nožić, H. Đukić, E. Čolaković:
EKSPERIMENTALNO ISTRAŽIVANJE UTICAJA REŽIMA TERMIČKE OBRADE NA SILU IZVLAČENJA…… 354

V. Ocelić Bulatović, V. Rek, K. Jurkaš Marković:
RHEOLOGICAL PROPERTIES OF STRENE BUTADIENE STYRENE MODIFIED ROAD BITUMEN…… 366

K. Petric Maretić, N. Knežević, D. Modrić, D. Vusić:
ODREĐIVANJE VRIJEDNOSTI PARAMETARA MODELA POVRŠINE TISKOVNIH PODLOGA…….. 375

P. Previšić, K. Grilec, S. Jakovljević:
ISKORISTIVOST APSORPCIJE ENERGIJE ALUMINIJSKIH PJENA…….. 381

D. Prusac, J. Stepanić:
NACIONALNI EDUKACIJSKI PROJEKT MOBILNE ROBOTIKE „LIGA KUMPANIJA“…….. 386

A. Ptiček Siročić, A. Rešček, Z. Hrnjak-Murgić, J. Jelenčić:
POLYETHYLENE/NANOCLAYS/ZEOLITE NANOCOMPOSITES IN FOOD PACKAGING APPLICATION…….. 394

A. Rogina, N. Ukrainczyk, T. Matusinović:
SBR LATEX REPAIR MORTAR PROPERTIES…….. 401

G. Rozing, A. Pintarić, V. Marušić:
MOGUĆNOST PRIMJENE NEKIH ČELIKA ZA IZRADU ELEMENATA LANCA IZLOŽENIH AGRESIVNOM DJELOVANJU MEDIJA…….. 411

B. Runje, V. Alar, I. Grdenić:
ANALIZA REZULTATA MJERENJA DEBLJINE PREMAZA SUKLADNO NORMI ISO 5725… 420

S. Salopek, L. Ćurković, S. Šegota:
ANALIZA SOL-GEL TiO_2 PREVLAKA NA ČELIČNOJ PODLOZI MIKROSKOPIJOM ATOMSKIH SILA…… 427

L. Savić, V. Rede:
UTJECAJ USMJERENOSTI STRUKTURE DUPLEKS ČELIKA NA MIKROTVRDOĆU…… 437

L. Senčeková, K. Iždinský, M. Zemánková:
PHASE TRANSFORMATIONS IN THE MO-SI BINARY SYSTEM DUE TO SOLID (MO) – LIQUID (SI) REACTION…… 443

Lj. Slokar, T. Matković, P. Matković:
ALLOYING AND HEAT TREATMENT EFFECTS ON THE MICROSTRUCTURE AND HARDNESS OF BIOMEDICAL TITANIUM ALLOYS…… 450

A. Stojaković, Z. Glavaš, F. Unkić, K. Terzić:
THE EFFECTS OF CASTING SECTION SIZE AND METALLIC CHARGE MATERIALS ON MICROSTRUCTURE OF DUCTILE IRON…… 457

K. Šimunović, J. Brusač, T. Šarić, G. Šimunović:
PRIMJENA PLINSKOG NAŠTRCAVANJA U ODRŽAVANJU STROJA ZA PROIZVODNJU PAPIRA…… 471

M. Šnajdar, S. Ćimić:
ISPITIVANJE TRIBOLOŠKIH KARAKTERISTIKA DENTALNIH NAGRIZNIH UDLAGA…… 479

A. Štrkalj, A. Rađenović, J. Malina:
ADSORPCIJA SMJESE Ni (II) I Cr (VI) IONA NA ANODNOJ PRAŠINI -TERMODINAMIČKA STUDIJA…… 488

T. Tomašegović, T. Cigula, S. Mahović Poljaček, M. Gojo:
UTJECAJ EKSPOZICIJA NA MEHANIČKA SVOJSTVA KLIŠEJA ZA FLEKSOTISAK OD TEKUĆIHFOTOPOLIMERA…… 495

N. Ukrainczyk:
3D MODELING OF TRANSPORT PHENOMENON IN CEMENT BASED MATERIALS…… 502

N. Ukrainczyk, S. Sabo:
LABORATORY MADE DIFFERENTIAL CALORIMETER TO STUDY CEMENT HYDRATION 515

A. Vencl:
FERROUS-BASED COATINGS FOR ENGINE CYLINDER BORES MADE OF ALUMINIUM ALLOYS: TRIBOLOGICAL PROPERTIES…… 527

N. Vrbos, N. Ukrainczyk, J. Šipušić:
EFFECT OF ORGANIC ADDITIVES ON HYDRATION OF ALUMINATE CEMENT ……..... 536

L. Vrsalović, M. Tolo, S. Gudić:
UTJECAJ TEMPERATURE ELEKTROLITA NA KOROZIJSKO PONAŠANJE NEHRĐAJUĆEG ČELIKA AISI 316L…… 549

N. Vukojević Medvidović, M. Ugrina, I. Nuić, A. Bosnić:
THE EFFECT OF INITIAL ZINC CONCENTRATION AND COAGULANT DOSE ON ZINC REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS …… 558

Z. Zovko Brodarac, T. Holjevac Grgurić, V. Kalauz, F. Unkić:
TERMODINAMIKA SKRUĆIVANJA ALSI11CU2(FE) LEGURE…….. 566

J. Župan, T. Filetin, D. Landek:
COOLING CHARACTERISTICS OF THE WATER BASED NANOFLUIDS IN QUENCHING….. 575

STABILIZATION OF ALUMINIUM MELT

Andrea Adamčíková, Jana Harnúšková[a], František Simančík, Roman Florek, Martin Nosko
Institute of Materials & Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences
Račianska 75, 83102 Bratislava 3, Slovakia
([a]corresponding author: ummsjaha@savba.sk)

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

ABSTRACT

Generally, it is not possible to make stable foam of aluminum alloy melt (similarly as it is not possible in the case of clean water). Besides the foaming agent, it is also necessary to use additives in order to stabilize pore cell walls and to avoid their collapse due to drainage of melt from the cell wall surfaces. In this paper following stabilization methods were experimentally compared and analyzed:

- stabilization by SiC particles added to the melt
- stabilization by intermetallic Al_4Ca phases created in-situ in the melt
- stabilization by aluminium oxides.

Foams produced through the above-mentioned methods differ in micro- and macrostucture that result to differences in the mechanical properties. It can be concluded, that each of the presented method has certain benefits and limitations, which are also discussed in this paper.

Key words: *aluminium foam, melt stabilization, foaming agent, cellular structure*

INVESTIGATION OF THE REFERENCE HARDNESS BLOCK QUALITY

Tamara Aleksandrov Fabijanić, Željko Alar, Mladen Franz

University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture
Laboratory for Testing Mechanical Properties
Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb
e-mail: tamara.aleksandrov@fsb.hr

Prethodno priopćenje/ Preliminary notice

ABSTRACT:

The quality of a material selected for the reference hardness block as well as heat treatment applied to the block to get uniform microstructure and stable hardness must be very strict and at very high level since the quality of the reference hardness block will influence on the measurement uncertainty of the hardness testing machine calibration and hardness measurement.

Investigation of the reference hardness block quality was carried out on one block which is in the property of the Laboratory for Testing Mechanical Properties of Materials. Experimental investigation consisted of chemical analysis of the material of the reference hardness block, surface and cross sectional area analysis, metallographic analysis of the reference hardness block surface and roughness analysis. Certain failures have been noted and conclusion have been brought.

Keywords: *reference hardness block, block surface, porosity, microstructure*

1. INTRODUCTION

Reference hardness blocks are used for the indirect verification method of the hardness testing machines and for the evaluation of the appropriateness of the hardness testing from a comprehensive view point based on the results of the test performed on the block[1]. Reference hardness block enables a overall control of influential factors such as indenter geometry, applied load, measuring device and test cycle and are used as a indicator of possible deviation. Therefore, the quality of a material selected for the reference hardness block as well as heat treatment applied to the block to get uniform microstructure and stable hardness must be very strict and at very high level since the quality of the reference hardness block will influence on the measurement uncertainty of the hardness testing machine calibration and hardness measurement. Reference hardness blocks have to fulfil three major conditions; the surface of the hardness block must have uniform hardness, the hardness values must not undergo change over time and the reference values indicated on the block must be highly reliable[2]. Material inhomogenity problems and occurrence of impurities can cause variation in the measurement results[3]. In order to examine the quality of the material and heat treatment investigation of the reference hardness block was carried out.

2. EXPERIMNETAL INVESTIGATION

For the experimental investigation Vickers reference hardness block was chosen. Important to emphasize is that chosen reference hardness block was calibrated in 2005 and has warranty period of five years. So, can be conclude that mentioned has to be recalibrated or removed from the use. In order to investigate the quality of the reference hardness block the following investigation was carried out. The characteristics and picture of the reference hardness block are presented in the table 1.

Table 1 - Characteristics and picture of the reference hardness block

REFERENCE HARDNESS BLOCK		
Producer:	INDENTEC, Great Britain	
Identification number:	IN40211 G	
Mean hardness value:	414,7 HV 10	
Uncertainty of Measurement:	1% HV	
Dimensions:	Ext. diameter: 60,2 mm Thickness: 11,6 mm	

2.3. Chemical analysis

Chemical analysis of the reference hardness block was carried out in the Laboratory for Metal Analysis at Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture on a device SPECTRUMETER GDS 850A, Producer: Leco. The results of the carried analysis are presented in the table 2.

Table 2. The results of the chemical analysis of the reference hardness block

Sample	Amount ,%										
	C	**Si**	**Mn**	**W**	**S**	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**Cu**	**V**	**P**
Reference hardness block	0,90	0,27	1,08	0,42	0,001	0,52	0,08	0,05	0,08	0,10	0,016

From the chemical composition can be concluded that the material of the reference hardness block is cold work tool steel alloyed with manganese, chromium and tungsten. The chemical composition is very similar to 100MnCrW4, only amount of tungsten is smaller for 0,8% and a presence of very small amounts of Ni and Mo are observed.

2.2. Metallographic analysis

Preparation of the reference hardness block for the metallographic analysis was performed according to recommendations for this type of a material; sectioning with intensive cooling in order to avoid deformations and recrystalisation of a microstructure, mounting of the sample into a resin, grinding, polishing and etching in 3% nital. Analysis was carried out in the Laboratory for Metallography at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture on the optical microscope OLYMPUS GX 51 before and after etching.

Surface and cross sectional area of the reference hardness block before etching are presented in figure 1 and 2.

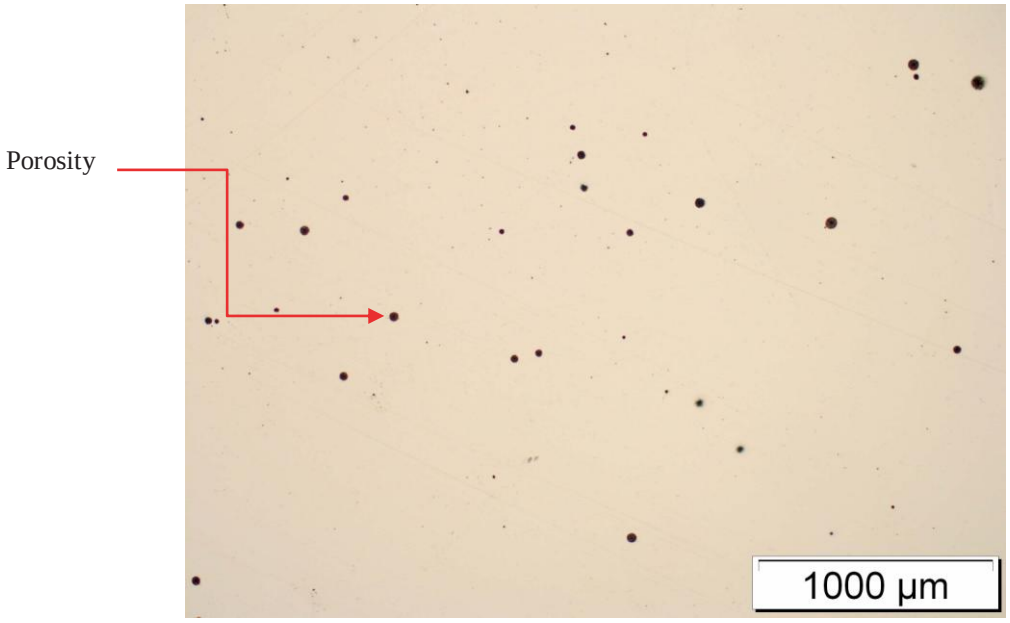


Figure 1 - Surface of the reference hardness block before etching

Appearance of the failures, black dots, can be seen on the whole surface of the reference hardness block. Black dots can be defined as a porosity, most probably micro pitting. Since grinding and polishing have been already done during the preparation of the reference hardness block can be concluded that the porosity contaminated block deep beneath the surface. To determine how deep porosity contaminated the block, analysis of the cross sectional area of the block was performed.

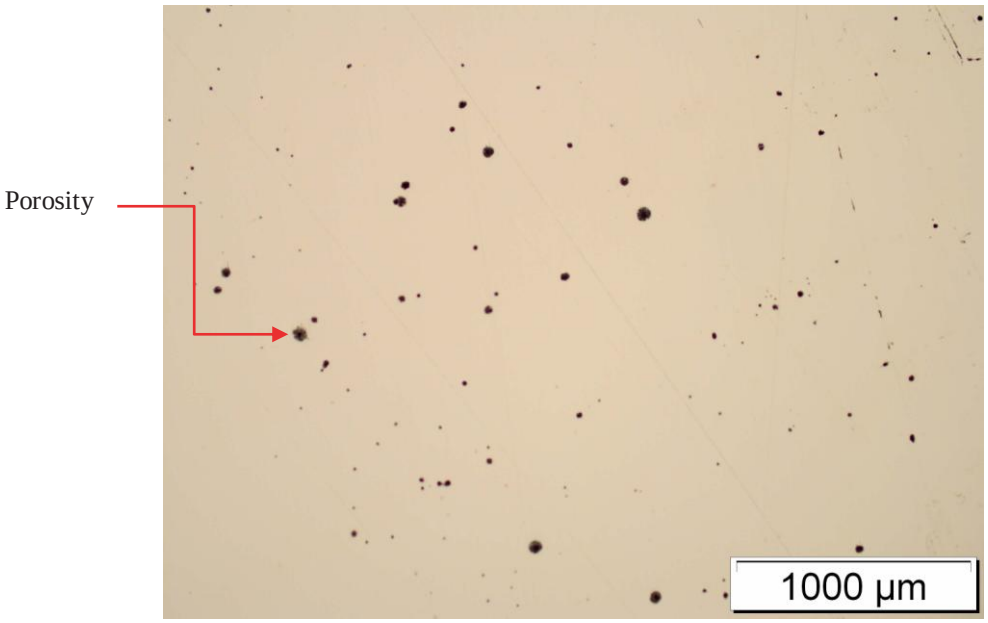


Figure 2 - Cross sectional area of the reference hardness block

From analysis of cross sectional area of the reference hardness block can be concluded that porosity overtook the whole cross sectional area of the investigated block.

On the basis of the metallographic analysis of the reference hardness block the conclusions on the heat treatment can be brought. Analysed microstructure after surface etching in 3% nital under different magnifications is presented in figures 3, 4 and 5.

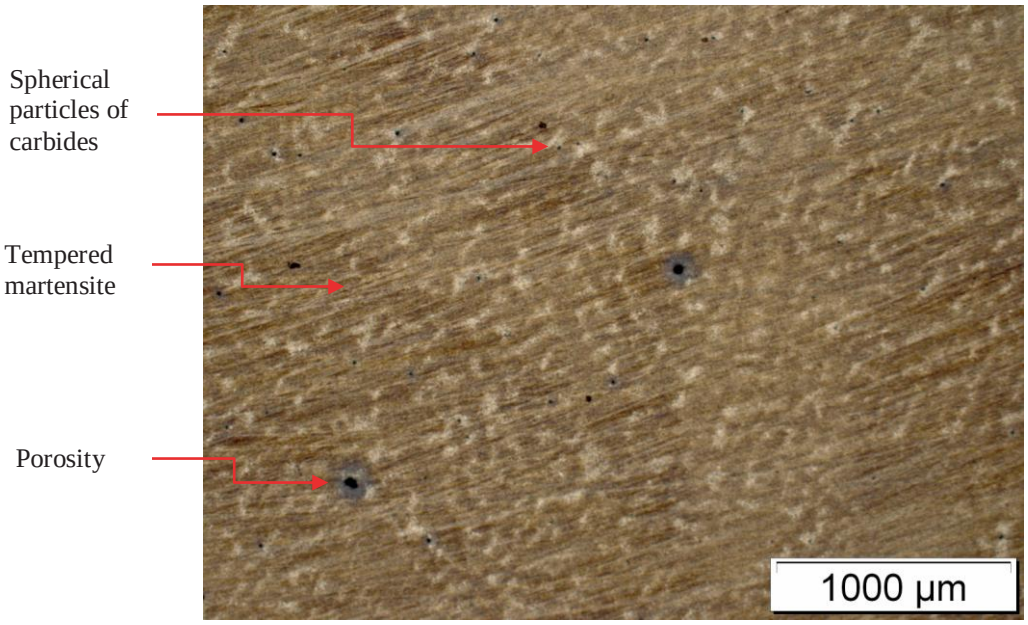


Figure 3 - Microstructure of the surface reference hardness block

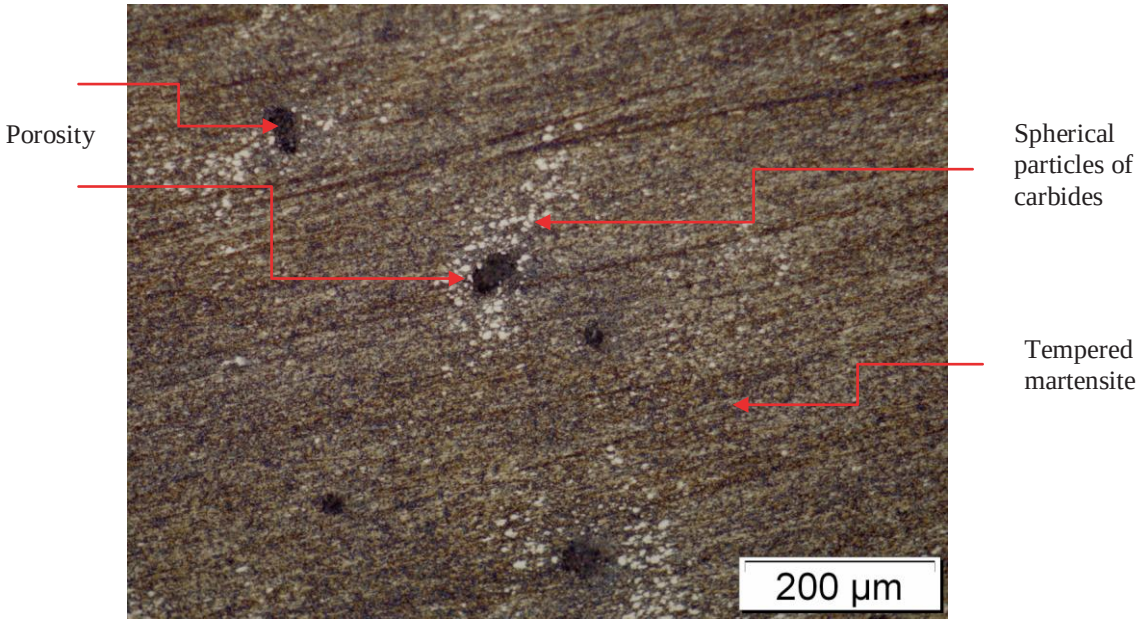


Figure 4 - Microstructure of the surface reference hardness block

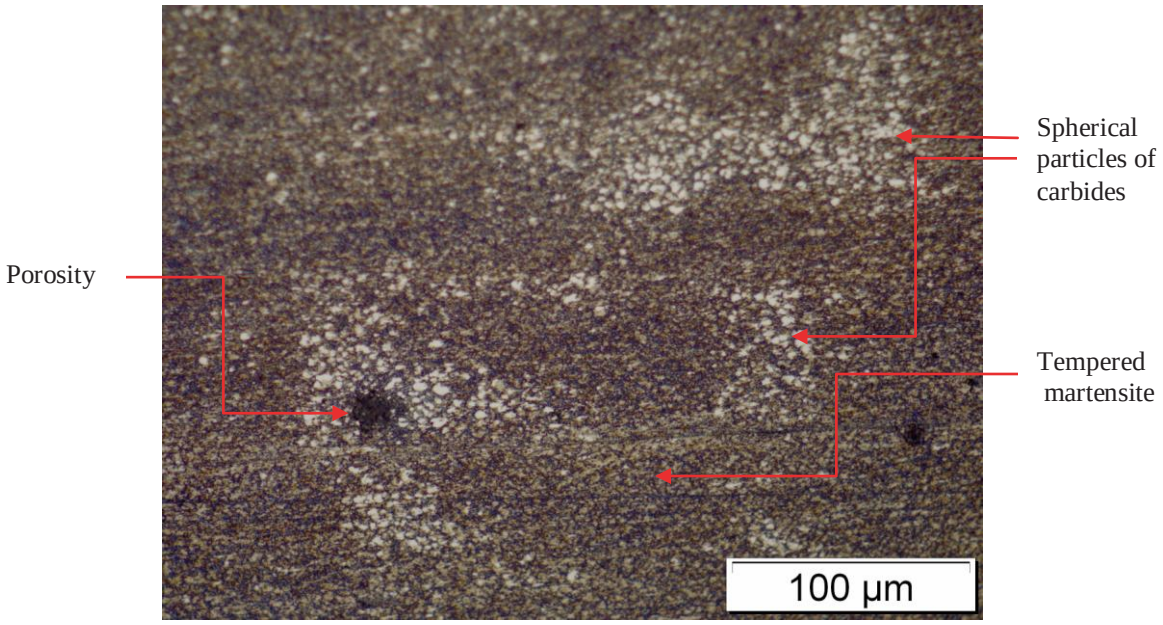


Figure 5 - Microstructure of the surface reference hardness block

Microstructure consists of spherical particles of carbide, white dots, in a matrix of tempered martensite, dark areas. From the specifications for this type of the material can be concluded that the heat treatment consist of hardening followed by oil, warm bath quenching (recommended for this type of a material) and tempering. Since hardness of analysed reference hardness block is 414,7 HV can be concluded that tempering temperature was around 500°C since decrease in the hardness after hardening was achieved.

Also from the metallographic analysis can be seen the presence of failures, black dots, on the whole reference surface.

2.3. Roughness analysis

The roughness test was carried out in the Laboratory for Length on the electro-mechanical device PERTHOMETER S8P MU 2-127 for the purpose of the block surface investigation. Diagrams of the carried test for the one spot on the block surface are presented on figure 6. Five measurements have been made on the one spot of the block surface. The length of the spot was 0,8 mm.

perthometer S8P 4.5

Mahr Perthen

LT	5.600 MM
LM	4.000 MM
VB	12.50 YM

LABORATORIJ
ZA PRECIZNA MJERENJA
DUZINA

FAKULTET STROJARSTVA
I BRODOGRADNJE
ZAGREB

OBJEKT:
414.7 RP
NR.:
NAME:HABEK

MESS.-NR.: 5
T2 RHT 6-50 50 14

KENNWERT

LC GS 0.800 MM

STATISTIK N = 5

			X	S	R	MAX	MIN	NN	TN
1	RMAX	YM	0.500	0.567	1.377	1.489	0.112		
2	RZ	YM	0.175	0.107	0.268	0.359	0.091		
3	RA	YM	0.009	0.001	0.002	0.011	0.008		
4	RP	YM	0.098	0.079	0.190	0.233	0.043		
5	RPM	YM	0.047	0.016	0.038	0.072	0.034		
6	WT	YM	0.054	0.030	0.070	0.105	0.034		
7	RT	YM	0.537	0.552	1.356	1.489	0.134		
8	PT	YM	0.560	0.552	1.353	1.514	0.161		

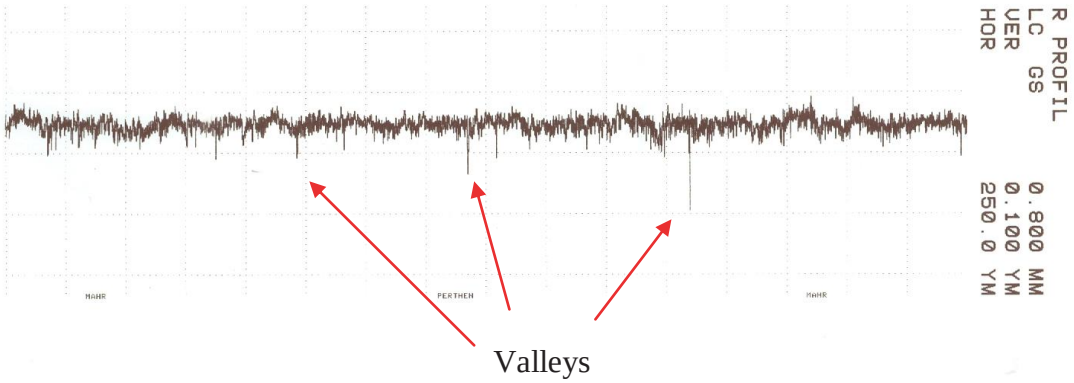


Figure 6 - Diagram of roughness testing for one point on the block surface

Average value, *X*, of R_t *(*maximum height of the profile) is 0,537 µm what implies on the existence of valleys on the block surface, while the maximum noted value of R_t is 1,489 µm what can be read from the diagram. The existence of valleys can be connected with the presence of the porosity on the block surface. Also, the average value, *X*, of R_{max} is 0,5 µm while maximum value of R_{max} is 1,489 what indicates the same. Topography of the block surface with identified valleys is presented on figure 7.

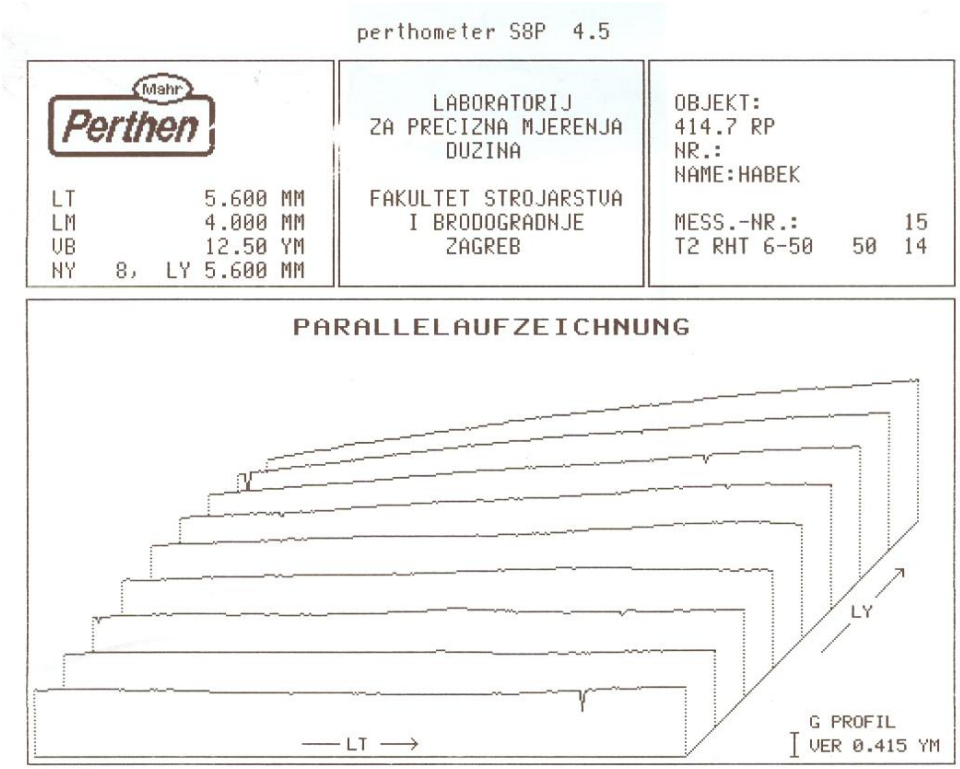


Figure 7 - Topography of the reference block surface

As mentioned identification of valleys can be explained with the porosity occurrence. Detailed analysis of the block surface topography on scanning electron microscope will be part of the further research plan.

3. CONCLUSION AND FURTHER RESEARCH PLAN

Appearance of the porosity, most probably micro pitting, on the surface and cross sectional area of the reference hardness block was detected during carried investigation. Mentioned can be explained with the fact that material selected for the reference hardness block is simple steel alloy which will corroded unless protected specially if exposed to fingerprint oils. After every use the block must be cleaned with alcohol that have no water solubility like methanol to protect since repolishing is not recommended for the blocks with reference indentations.

The reference surface must be free from anything what may influence the results since reference hardness blocks have to fulfil three major conditions; uniform hardness, hardness stability and the reliability of hardness. The selection of investigated material for the reference hardness block has disadvantages and is not the best choice because indentations could not be clearly readable in case of corrosion product on the surface what can result in big variations of measured hardness.

Detailed analysis of the block surface as well as a cross sectional area of the reference hardness block on scanning electron microscope will be a part of further investigations. Also, hardness measurements will be performed on the spots of porosity occurrence and conclusions on porosity influence on measured hardness will be brought.

4. LITERAUTURE

[1] Takashi Yamomoto: *Role and Use of Standard Hardness Blocks*, Journal of Material Testing Research Assoc., 54,2p.131, 2009.

[2] Takashi Yamamoto, Masayuki Yamamoto, Kensuke Miyahara: *Accuracy of Standard Blocks for Hardness and Uncertainty of Hardness***,** XIX IMECO World Congress, 2009. Lisbon

[3] S.Jakovljević, S.Šolić, T.Aleksandrov, Ž.Alar: *Application of Scanning Electron Microscope for the Analysis of Reference Hardness Block Quality*, XIX IMECO World Congress, 2009. Lisbon

UTJECAJ MEDIJA I MIKROSTRUKTURE NA KOROZIJSKO PONAŠANJE DVOFAZNIH ČELIKA

THE INFLUENCE OF MEDIUM AND MICROSTRUCTURE ON CORROSION BEHAVIOR OF DUAL PHASE STEELS

Anita Begić Hadžipašić[1], Hasan Hadžipašić[2], Stjepan Vrbanjac[3]

[1]Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Sisak
[2]METALING d.o.o., Sisak
[3]ĐURO ĐAKOVIĆ-Zavarene posude d.d., Slavonski Brod

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

SAŽETAK:
Racionalan izbor konstrukcijskog materijala uvelike ovisi o njegovom korozijskom ponašanju. Svaki materijal različito se korozijski ponaša ovisno o fizikalnim uvjetima i mediju u kojem se nalazi.
U ovom radu proučavan je utjecaj medija i mikrostrukture na korozijsko ponašanje dvofaznih čelika. Elektrokemijskim mjerenjima je ustanovljeno da oba ispitana dvofazna čelika pokazuju manju brzinu korozije u mediju 5 % NaOH, nego u mediju 5 % H_2SO_4. Metalografska analiza ispitanih materijala ukazala je na činjenicu da udio martenzitne faze i morfologija mikrostrukturnih konstituenata ima značajan utjecaj na korozijsko ponašanje dvofaznih čelika. Naime, smanjenjem udjela martenzita dolazi do povećanja brzine korozije dvofaznih čelika u oba ispitana medija.

Ključne riječi: *dvofazni čelik, brzina korozije, korozijsko ponašanje, mikrostruktura*

ABSTRACT:
The rational selection of structural material depends largely on its corrosion behavior. Every material has a different corrosion behavior depending on the physical conditions and medium in which it is located.
In this work the influence of medium and microstructure on corrosion behavior of dual phase steels was studied. Electrochemical measurements revealed that both examined dual phase steels showed lower corrosion rate in the medium of 5 % NaOH, than in the medium of 5 % H_2SO_4.
The metallographic analysis of investigated materials indicated to fact that the amount of martensite phase and morphology of microstructural constituents have a significant effect on the corrosion behavior of dual phase steels. Namely, with decreasing the amount of martensite in dual phase steels corrosion rate increases in both examined media.

Key words: *dual phase steel, corrosion rate, corrosion behavior, microstructur*

1. Uvod

Korozijski procesi s kojima se svakodnevno susrećemo predstavljaju nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala uslijed mehaničkog, kemijskog ili biološkog djelovanja okoliša [1-3]. Drugim riječima, korozijski procesi su spontani procesi između metala i komponenata okoline pri čemu metali prelaze u termodinamički stabilnije stanje. Korozija smanjuje uporabnu vrijednost metala, uzrokuje gubitke u proizvodnji, zastoje u radu, razne havarije itd.

S obzirom da je čelik materijal koji se najviše primjenjuje za izradu raznih konstrukcija, potrebno je dobro poznavati njegovo korozijsko ponašanje uslijed kontakta s raznim korozijskim medijima. Pritom treba istaknuti da je elektrokemijska korozija čelika naročito izražena u energetskim i metalurškim postrojenjima te u kemijskoj, prehrambenoj, tekstilnoj i metaloprerađivačkoj industriji [4].

Uslijed zahtjeva automobilske industrije za istovremenim povećanjem čvrstoće i duktilnosti konstrukcijskih čelika, u posljednja dva desetljeća razvila se nova grupa tzv. naprednih visokočvrstih čelika. Toj grupi pripadaju DP- (eng. dual phase = dvofazni), TRIP- (eng. transformation induced plasticity = transormacijom inducirana plastičnost), CP- (eng. complex phase = kompleksna faza), martenzitni i TWIP- (eng. twinning induced plasticity = plastičnost inducirana pojavom blizanaca ili dvojnika) čelici [5-8].

DP čelik karakterizira dvofazna mikrostruktura sastavljena većinom od ferita i malog udjela martenzita, pri čemu visoka čvrstoća martenzitne faze i velika plastičnost feritne faze omogućuju istovremeno povećanje čvrstoće i duktilnosti („mikrostrukturni inženjering“) [9]. Zbog toga takav čelik pokazuje bolja mehanička svojstva u odnosu na klasične visokočvrste čelike, što je potaklo istraživače za proučavanjem njegove primjenjivosti u druge konstrukcijske svrhe [10].

Iako je u literaturi poznata dobra kombinacija mehaničkih svojstava DP čelika [5,11,12], potrebna su daljnja istraživanja u svrhu određivanja utjecaja faznih konstituenata na korozijsku otpornost dvofaznih čelika. Opći uvid u korozijsko ponašanje određenog materijala moguće je dobiti na osnovu podataka o njegovoj koroziji u nekoliko tipičnih agresivnih medija. Stoga je u ovom radu proučavan utjecaj različitih medija i mikrostrukture na korozijsko ponašanje dvofaznih čelika.

2. Eksperimentalni dio

U radu su korišteni uzorci hladnovaljanih čeličnih traka komercijalnih dvofaznih čelika oznake HCT450X i HCT600X. Zbog visoke apsorpcije udarne energije i dobre kombinacije velike čvrstoće i velike duktilnosti, ovi hladnovaljani dvofazni čelici prvenstveno su namijenjeni za izradu automobilskih konstrukcijskih i sigurnosnih dijelova. Međutim, njihova primjena se proširila i na izradu spremnika i posuda pod tlakom. Kemijski sastav i mehanička svojstva ispitanih dvofaznih čelika u isporučenom stanju prikazani su u tablicama 1 i 2.

Tablica 1. Kemijski sastav ispitanih dvofaznih čelika (mas. %)

Oznaka uzorka	HCT450X	HCT600X
C	0,056	0,077
Mn	1,250	1,48
Si	0,14	0,12
P	0,01	0,018
S	0,0018	0,0061
Al	0,052	0,038
Cr + Mo	-	0,51
Nb + Ti	-	0,003
V	-	0,001
B	-	0,0002

Tablica 2. Mehanička svojstva ispitanih dvofaznih čelika [13]

Oznaka uzorka	Granica razvlačenja R_e/MPa	Vlačna čvrstoća R_m/MPa	Istezljivost A/%
HCT450X	280-340	450-530	≥ 27
HCT600X	330-410	600-700	≥ 21

U svrhu elektrokemijskih ispitivanja korozijskog ponašanja dvofaznih čelika, uzorci oblika pločice dimenzija (visina×širina×debljina) = (3×2×0,15) cm očišćeni su brusnim papirima gradacije No. 100, 220, 320, 400, 500 i 600, isprani u destiliranoj vodi i odmašćeni u etanolu. Zatim je uzorak kao radna elektroda jednim dijelom uronjen u ispitivani medij u troelektrodnoj staklenoj ćeliji u kojoj su se nalazile zasićena kalomel elektroda-ZKE (referentna elektroda) i Pt-mrežica (protuelektroda) [9]. Nakon toga pokrenuta je stabilizacija potencijala kod otvorenog strujnog kruga E_{ocp}, pomoću računalom upravljanog potenciostata/galvanostata (Parstat 2273), pri sobnoj temperaturi T = (19 ± 2) °C i trajanju od 30 minuta. Nakon stabilizacije E_{ocp} izvedena je potenciodinamička polarizacija u užem području potencijala od -250 mV do +250 mV vs E_{corr}, uz brzinu promjene potencijala od 5 mV/s. Po završetku mjerenja izmjerena je površina uronjenog dijela uzorka u ispitivani medij i pomoću Faradayevih zakona ugrađenih u software PowerCorr^{TM} dobiveni su korozijski parametri. Izvedena su po dva mjerenja za oba dvofazna čelika u dva različita medija: 5 % NaOH i 5 % H_2SO_4.

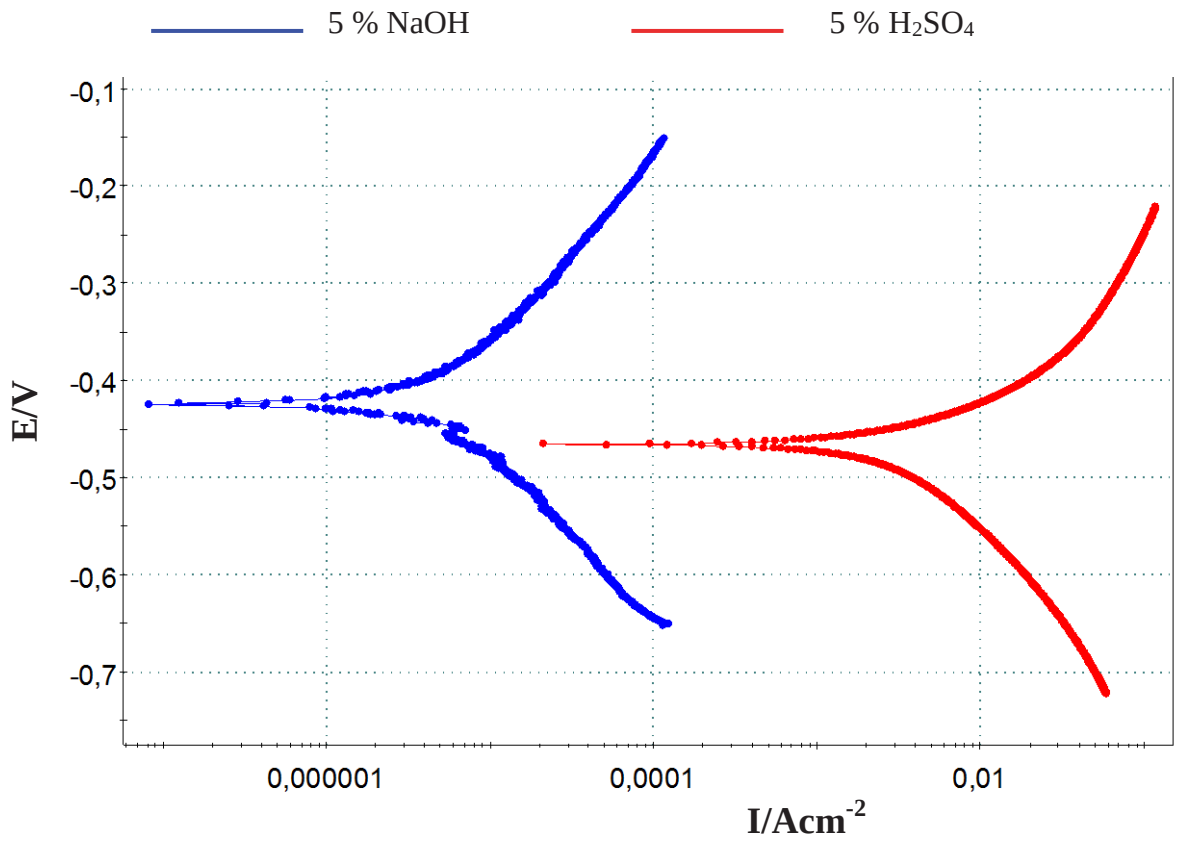
U svrhu metalografskih ispitivanja mikrostrukturnih značajki dvofaznih čelika, izrezani su uzorci iz hladnovaljanih traka dimenzija (visina×širina×debljina) = (1,5×0,75×0,15) cm te sprešani u konduktivnu masu pomoću uređaja za vruće prešanje uzoraka (SimpliMet® 1000). Nakon toga, uzorci su strojno brušeni (gradacije No. 400, 500, 600 i 800) i polirani (suspenzija Al_2O_3 u vodi) na automatskom uređaju za brušenje i poliranje (Buehler). Tako pripremljeni uzorci promatrani su „na bijelo“ u svrhu pronalaženja uključaka na optičkom mikroskopu s digitalnom kamerom (Olympus GX 51) i sustavom za automatsku obradu slike

(AnalySIS® Materials Research Lab). Nakon mikrografije uključaka, uzorci su nagrizani u nitalu (5 %-tna HNO_3 u etanolu) te su snimljene njihove mikrostrukture.

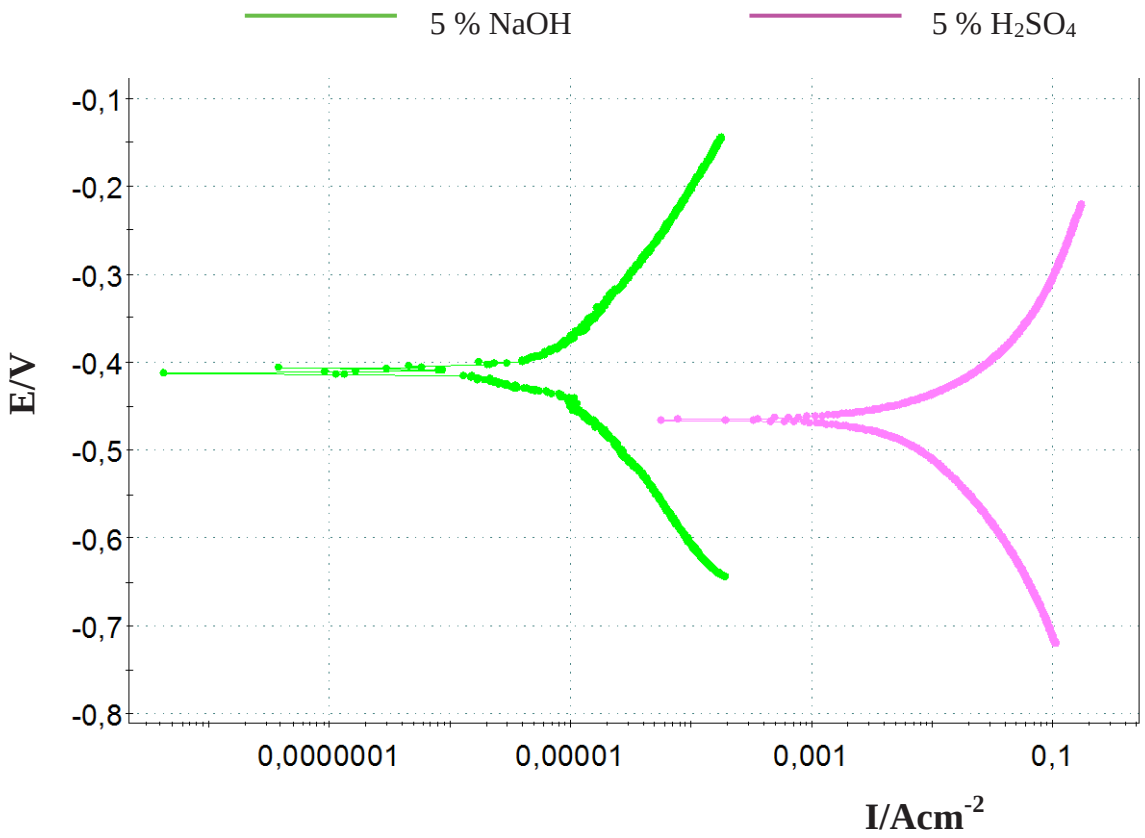
3. Rezultati i rasprava

Potenciodinamička polarizacija u užem području potencijala od -250 mV do +250 mV vs E_{corr} izvedena je sa svrhom da se iz polarizacijskih krivulja odrede karakteristični pokazatelji opće korozije: korozijski potencijal E_{corr}, anodni nagib β_a, katodni nagib β_c, gustoća korozijske struje I_{corr} i brzina korozije v_{corr}.

Postoji niz grafičkih i numeričkih metoda pomoću kojih se iz polarizacijskih mjerenja određuju vrijednosti korozijskih parametara [1,2,14]. Jedna od najčešće korištenih metoda je grafička metoda Tafelovih pravaca, koja je i primijenjena u ovom radu. Voltamogrami registrirani u Tafelovom području dani su kao E = f (log I) prikazi polarizacijskih krivulja (slike 1 i 2). Pomoću softwarea PowerCorr™ povučeni su pravci u linearnim područjima krivulja, pri čemu je sjecište pravaca imalo apscisu log I_{corr} i ordinatu E_{corr}. Korozijski parametri ispitanih dvofaznih čelika određeni su kao srednja vrijednost od dva mjerenja za svaki ispitani materijal i navedeni u tablici 3.



Slika 1. Polarizacijska krivulja dvofaznog čelika HCT450X u oba ispitana medija



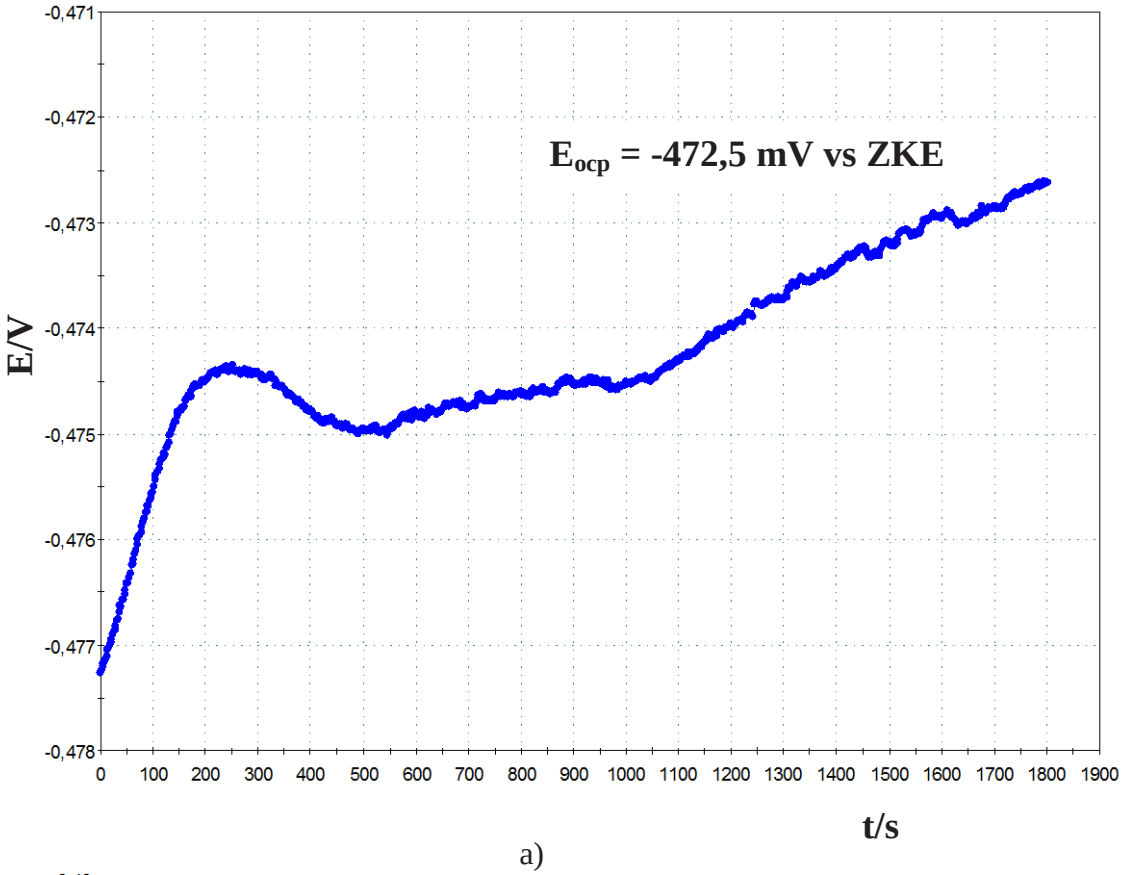
Slika 2. Polarizacijska krivulja dvofaznog čelika HCT600X u oba ispitana medija

Tablica 3. Korozijski parametri ispitanih dvofaznih čelika

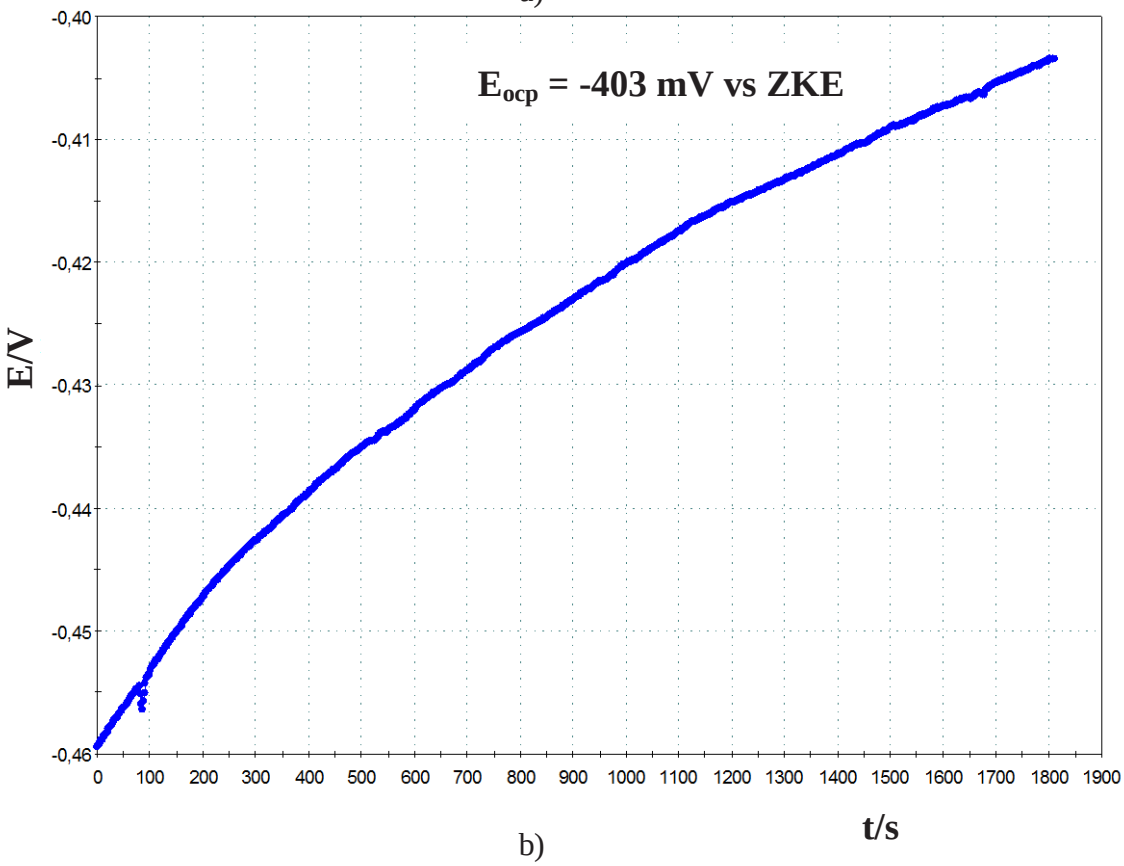
Oznaka uzorka	MEDIJ: 5 % NaOH					MEDIJ: 5 % H_2SO_4				
	E_{corr} vs ZKE	β_a	β_c	I_{corr}	v_{corr}	E_{corr} vs ZKE	β_a	β_c	I_{corr}	v_{corr}
	mV	mV	mV	Acm^{-2}	mm god^{-1}	mV	mV	mV	Acm^{-2}	mm god^{-1}
HCT450X	-422	178	159	$10,4\times10^{-7}$	0,0121	-467	80	153	$7,3\times10^{-4}$	8,4
HCT600X	-411	170	158	$6,6\times10^{-7}$	0,0077	-465	75	130	$6,9\times10^{-4}$	8,0

Iz slika 1 i 2 i tablice 3 je vidljivo da oba ispitana čelika imaju znatno manju gustoću korozijske struje I_{corr}, a time i znatno manju brzinu korozije v_{corr} u mediju 5 % NaOH, nego u mediju 5 % H_2SO_4. S druge strane, dvofazni čelik HCT600X pokazao je manju brzinu korozije u oba medija u odnosu na uzorak HCT450X.

Nadalje, korozijski potencijal E_{corr} ispitanih uzoraka, kao i potencijal kod otvorenog strujnog kruga E_{ocp} pokazali su pozitivniju vrijednost u mediju 5 % NaOH, nego u mediju 5 % H_2SO_4. To se može vidjeti i iz slika 3 i 4 koje prikazuju ovisnost potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu za ispitane dvofazne čelike.

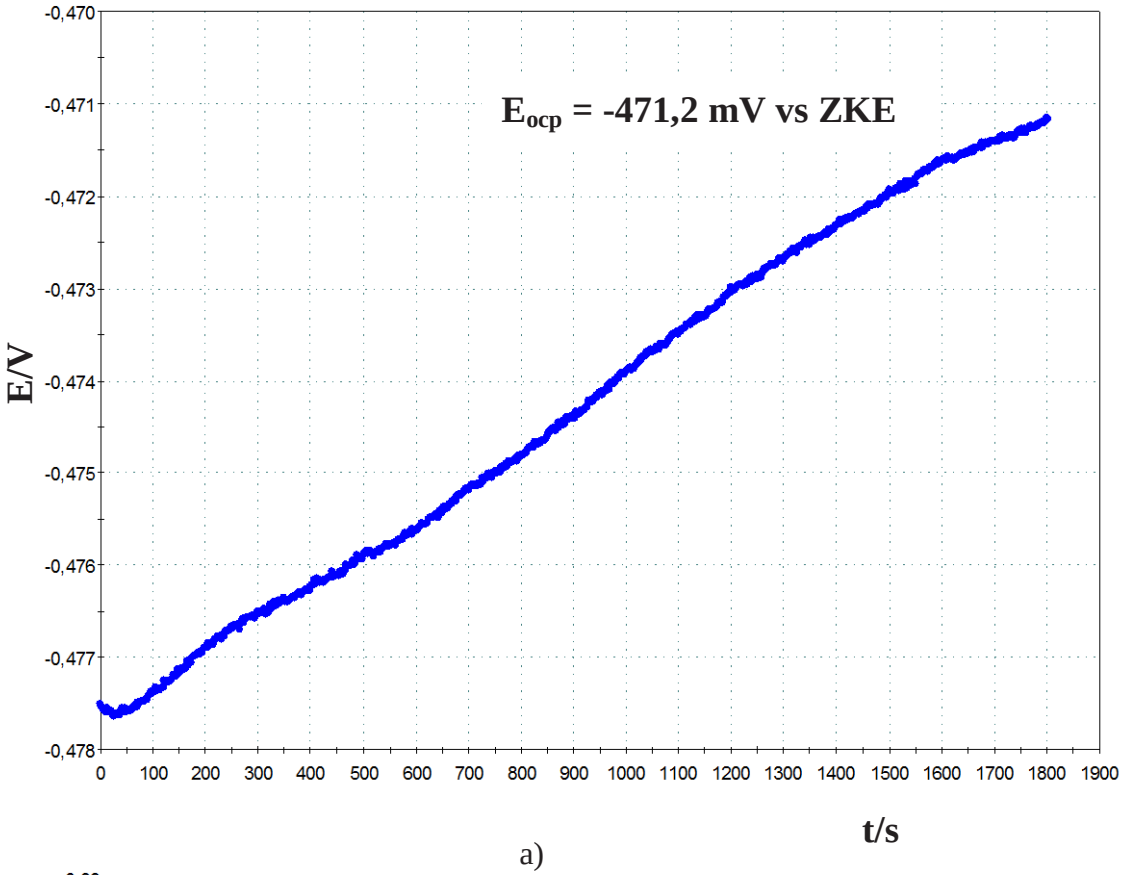


a)

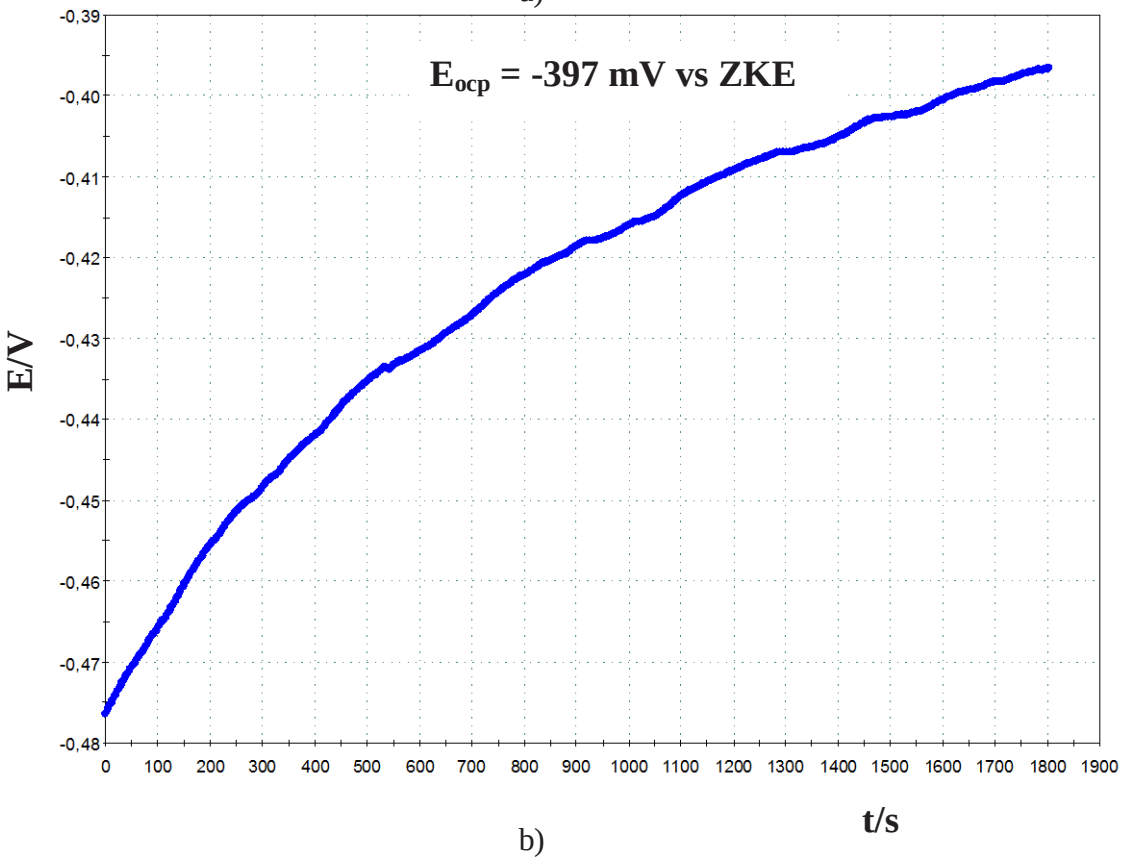


b)

Slika 3. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za dvofazni čelik HCT450X u mediju: a) 5 % H_2SO_4 i b) 5 % NaOH



a)



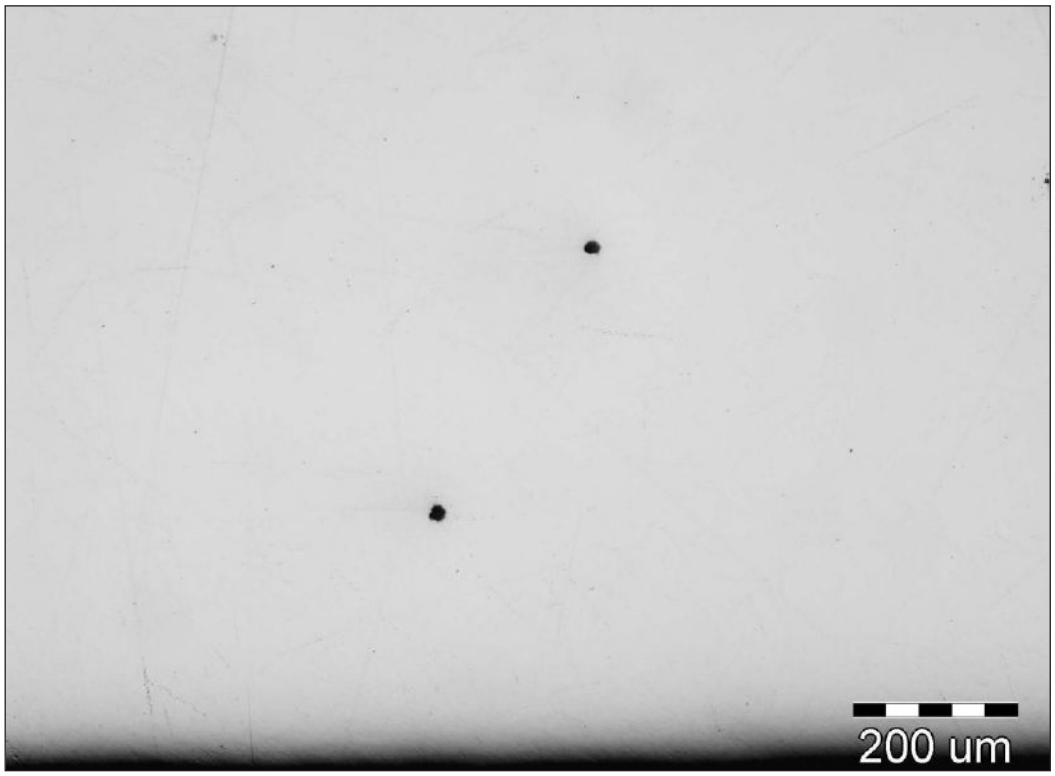
b)

Slika 4. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za dvofazni čelik HCT600X u mediju: a) 5 % H_2SO_4 i b) 5 % NaOH

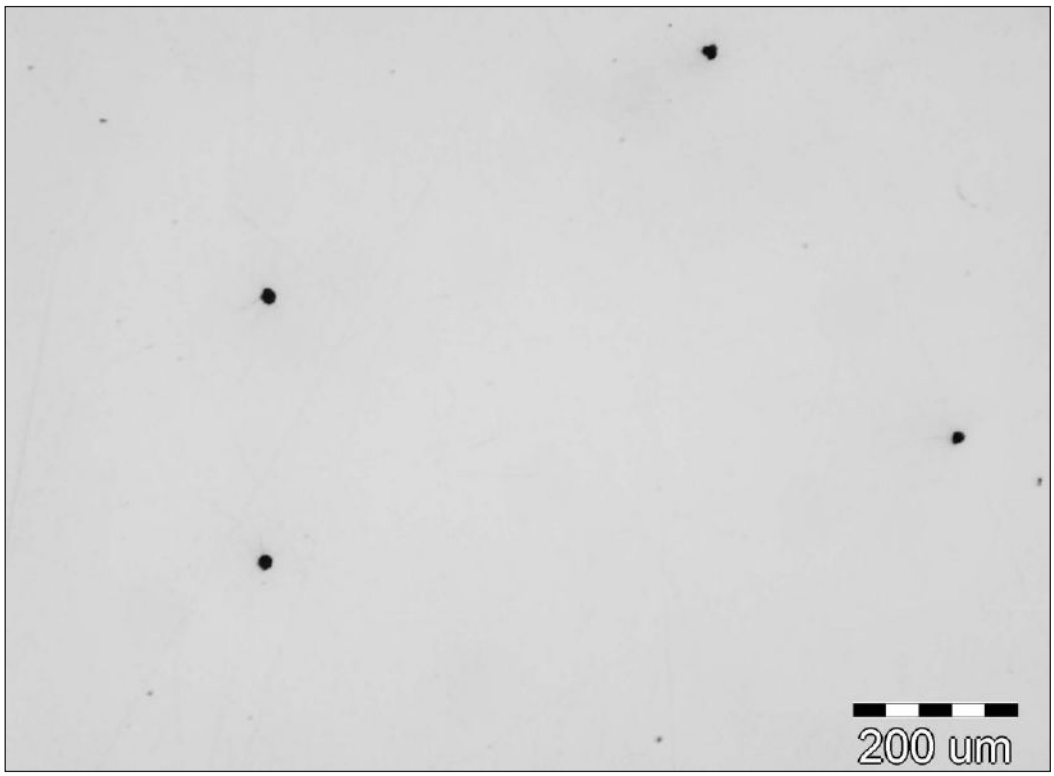
Naime, budući su čelici prije izvođenja potenciodinamičke polarizacije bili izloženi 30 minuta djelovanju određenog medija, u kiselom mediju 5 % H_2SO_4 potencijal se uspijeva stabilizirati nakon zadanog vremena (slike 3a i 4a). Međutim, u lužnatom mediju 5 % NaOH, potencijal konstantno raste i u vremenskom intervalu od 30 minuta postaje pozitivniji za približno 80 mV (slike 3b i 4b). Porast potencijala u lužnatom mediju može se povezati s činjenicom da se tijekom interakcije uzoraka i medija vjerojatno počeo stvarati oksidni sloj na dvofaznim čelicima, koji otežava prodiranje agresivnih iona iz medija u metal te na neki način pokazuje zaštitno djelovanje [15]. Kao posljedica toga dobivena je manja brzina korozije u 5 % NaOH za oba ispitana čelika.

Uzrok ovakvom korozijskom ponašanju ispitanih dvofaznih čelika može se pronaći u kemijskom sastavu ispitanih materijala [15]. Budući su oba ispitana čelika vrlo čisti materijali s niskim sadržajem fosfora i sumpora te pripadaju skupini niskougljičnih čelika s vrlo niskim sadržajem ugljika, mala je vjerojatnost stvaranja karbida i drugih uključaka. Naime, metalografskom analizom registrirani su u manjoj mjeri samo globularni uključci u ispitanim dvofaznim čelicima (slike 5 i 6). Upravo zbog smanjenog prisustva uključaka, korozijska otpornost ispitanih uzoraka se povećava, jer je prisustvo mikrogalvanskih članaka eliminirano [15].

Pretpostavlja se da je razlog stvaranja ovih globularnih uključaka u dvofaznim čelicima obrada kalcijem u lonac-peći [16], što dovodi do porasta njihove tvrdoće, zbog čega kod oblikovanja zadržavaju globularnu formu. Za razliku od njih grubi MnS uključci izduženog oblika i bitno većih dimenzija koji povećavaju anizotropna svojstva materijala, nisu registrirani u ispitanim dvofaznim čelicima.

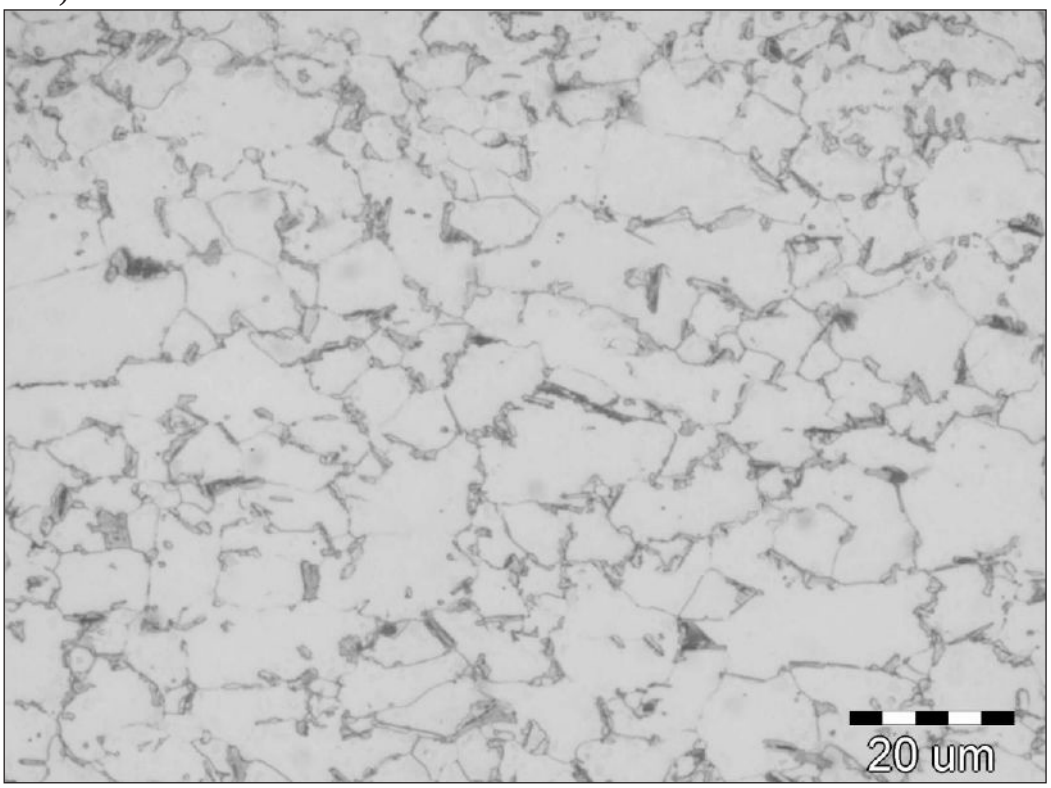


Slika 5. Metalografski snimak globularnih uključaka u dvofaznom čeliku oznake HCT450X

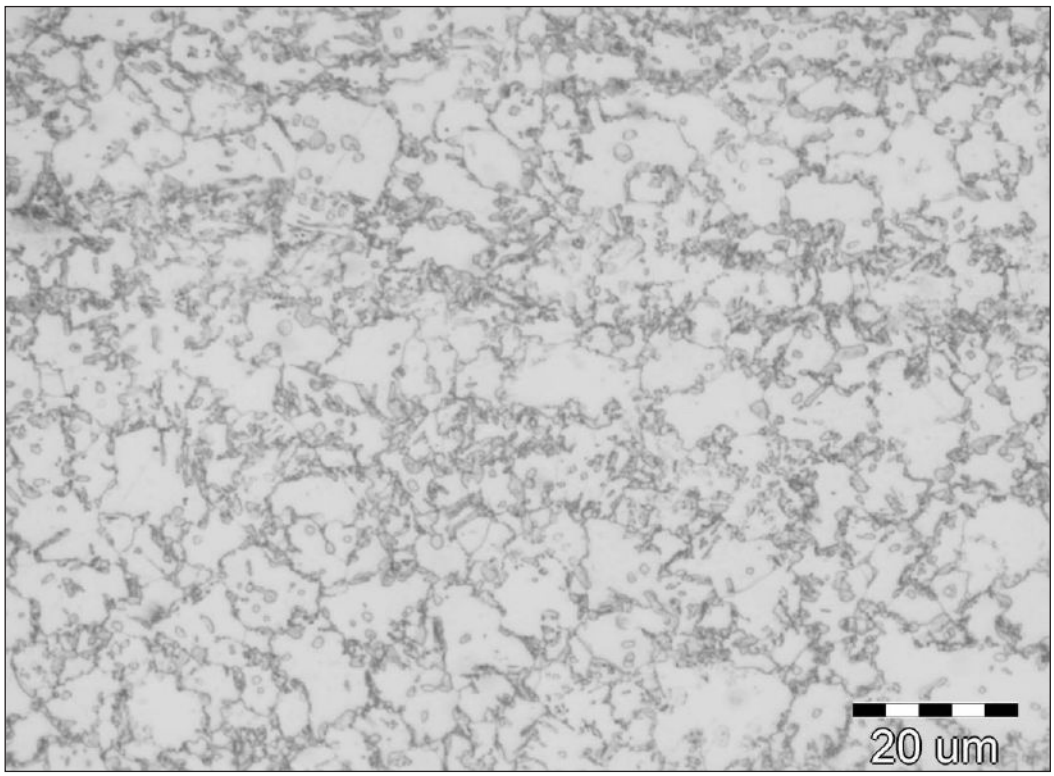


Slika 6. Metalografski snimak globularnih uključaka u dvofaznom čeliku oznake HCT600X

Činitelji otpornosti prema koroziji mogu se pronaći i u mikrostrukturi ispitanih materijala (slike 7 i 8).



Slika 7. Metalografski snimak mikrostrukture dvofaznog čelika oznake HCT450X



Slika 8. Metalografski snimak mikrostrukture dvofaznog čelika oznake HCT600X

Oba ispitana materijala predstavljaju dvofazne čelike čija se izrazito sitnozrnata mikrostruktura sastoji od ferita i martenzita.
Dvofazni čelici proizvode se interkritičnim žarenjem (dobivajući $\alpha + \gamma$ mikrostrukturu) nakon čega slijedi oštro hlađenje/kaljenje, što rezultira mekanom feritnom osnovom koja sadrži tvrde martenzitne čestice, a često i male količine zaostalog austenita ili drugih faza [17]. Interkritično žarenje može uslijediti pri postupku kontinuiranog valjanja trake (CSP-postrojenja) ili nakon završetka valjanja tople trake ili nakon hladnog valjanja, ako se radi o hladno valjanom i žarenom produktu ili pocinčanom produktu dobivenom dubokim uranjanjem.

Presudnu ulogu kod proizvodnje dvofaznih čelika ima mikrolegiranje koje ima zadatak da omogući dobivanje što je više moguće sitnozrnatije mikrostrukture i očvršćivanje precipitatima [5].
Ovdje je važno uočiti da je mehanizam očvršćivanja HCT600X dvofaznog čelika, za razliku od HCT450X dvofaznog čelika, postignut povećanim sadržajem kroma i mangana. Krom inače djeluje stabilizirajuće na austenit i smanjuje kritičnu brzinu hlađenja potrebnu za bezdifuzijsku pretvorbu, što pomaže stvaranju martenzita [5]. Iz slika 7 i 8 je vidljivo da HCT600X dvofazni čelik ima veći udio martenzita u svojoj mikrostrukturi od HCT450X dvofaznog čelika. Elektrokemijskim ispitivanjima je ustanovljeno da udio i morfologija mikrostrukturnih konstituenata imaju značajan utjecaj na korozijsko ponašanje ispitanih materijala [15], jer je uzorak HCT600X, koji ima veći udio martenzita pokazao manju brzinu korozije u oba ispitana medija. Drugim riječima, povećanjem udjela martenzitne faze dolazi do smanjenja brzine korozije ispitanih dvofaznih čelika.

4. Zaključak

- Elektrokemijskim mjerenjima je ustanovljeno da ispitani dvofazni čelici pokazuju znatno manju brzinu korozije u mediju 5 % NaOH, nego u mediju 5 % H_2SO_4, što se može povezati s nastajanjem tankog oksidnog sloja zaštitnog djelovanja.

- Dvofazni čelik HCT600X pokazao je manju brzinu korozije od uzorka HCT450X u oba ispitana medija, što se može povezati s mikrostrukturom ispitanih materijala.

- Mikrostruktura ispitanih čelika sastoji se od ferita i martenzita, čiji udjeli i morfologija imaju značajan utjecaj na korozijsko ponašanje dvofaznih čelika.

- Metalografskom analizom je ustanovljeno da smanjenjem udjela martenzitne faze dolazi do povećanja brzine korozije dvofaznih čelika u oba ispitana medija.

ZAHVALA

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

5. Literatura

[1] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
[2] K. Jarić, A. Rešetić, Korozija, Korexpert d.o.o., Zagreb, 2003.
[3] E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
[4] R. K. Dayal, N. Parvathavarthini, Hydrogen embrittlement in power plant steels, Sadhana **28** (2003) 431-451.
[5] K. E. Hensger, Processing of Advanced Structural Steels on CSP Plants, Metalurgija **41** (2002) 3, 183-190.
[6] A. Begić Hadžipašić, J. Malina, Š. Nižnik, Utjecaj mikrostrukture na difuziju vodika i krhkost dvofaznog čelika, Zbornik radova: Međunarodno savjetovanje o materijalima, tribologiji, recikliranju, MATRIB 2010, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2010., str. 24-33.
[7] J. Zrnik, I. Mamuzić, S. V. Dobatkin, Recent progress in high strength low carbon steels, Metalurgija **45** (2006) 323-331.
[8] J. Zrník, O. Stejskal, Z. Nový, P. Hornak, M. Fujda, Structure dependence on the TRIP phenomenon in Si-Mn bulk steel, Materials Science and Engineering A **462** (2007) 253-258.
[9] J. Malina, A. Begić Hadžipašić, Š. Nižnik, Electrochemical corrosion and hydrogen diffusivity in dual-phase steel, 2nd International Conference Corrosion and Material Protection (Proceedings), SVUOM.Praha, Prag, 2010., CD-ROM: P036, pp. 1-6.
[10] S.Ch. Hong, K.S. Lee, Influence of deformation induced ferrite transformation on grain refinement of dual phase steel, Materials Science and Engineering A **323** (2002) 148-159.

[11] M. Sarwar, E. Ahmad, K.A. Qureshi, T. Manzoor, Influence of epitaxial ferrite on tensile properties of dual phase steel, Mater. Design **28** (2007) 335–340.
[12] R. Braun, Investigations on the long-term stability of 6013-T6 sheet, Mater. Charact. **56** (2006)85-95.
[13] HRN EN 10338:2010, Toplo valjani i hladno valjani neprevučeni plosnati proizvodi od višefaznih čelika za hladno oblikovanje-Tehnički uvjeti isporuke.
[14] I. Štern, S. Martinez, Korozija i zaštita-eksperimentalne metode, Digitalni udžbenik s interaktivnom obradom rezultata mjerenja, FKIT, Zagreb, 2002.
[15] A. M. Ramirez-Arteaga et al, An electrochemical study of the corrosion behavior of dual phase steel in 0.5M H_2SO_4, Int. J. Electrochem. Sci. **5** (2010) 1786-1798.
[16] A. Begić Hadžipašić, J. Malina, M. Malina, Utjecaj vodika na krhkost modernih konstrukcijskih čelika dobivenih na CSP-postrojenju, Strojarstvo **51** (2009) 6, 529-535.
[17] C. Parish, Fundamental study of phase transformations in Si-Al TRIP steels, Master Thesis, University of Pittsburg, 2003.

CHARACTERISATION, MATERIAL MODELLING AND SIMULATION OF FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM

Conor Briody[1, 2], Dr. Barry Duignan[1], Dr. Steve Jerrams[1]
[1]Dublin Institute of Technology
[2]Corresponding author

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

ABSTRACT:
Flexible polyurethane foam is an open-celled polymeric material that exhibits strain rate and temperature effects. It has found various applications in areas including the packaging, medical, sports, aerospace and aeronautical industries. Polyurethane foam is ubiquitous in seating applications and finds particular use in specialised wheelchair seating where customised seating solutions are required which can provide proper comfort and support without the risk of developing pressure ulcers. Proper seating design is critical for users if this problem is to be avoided, but a lack of quantitative knowledge of this material's behaviour has limited its effectiveness. The objectives of the work presented here are twofold. Firstly to characterise the behaviour of the materials and secondly to develop a validated numerical model which can be used to increase understanding of in-service behaviour.
Three commonly used foams having different densities and viscoelastic properties were subjected to compression in a uni-axial test machine fitted with a custom-built temperature chamber. The results of these tests were analysed and are presented to aid in the characterisation of these materials. The effects on the stiffness of foam of different additives, densities, strain rates and temperatures were noted.
A material model was developed to simulate indentation, in which compression and shear were the predominant modes of deformation. The results from the uni-axial characterisation tests were employed to determine material constants for Ogden's constitutive model for compressible materials. Simple shear tests were also conducted with a custom-built dual lap shear tester and material constants were then determined for this mode of deformation. A curve-fit was developed which was a compromise between both modes of deformation to provide increased material model robustness. To validate the accuracy of the developed model, uni-axial indentation of standard polyurethane seating foam was then modelled using Finite Element (FE) code. Results show a high degree of accuracy.

Keywords: *Foam, Characterisation, Material Modelling, Simulation*

1. Introduction

Wheelchair users can develop pressure ulcers as a result of upper body weight being transmitted through the tissue beneath the bony prominences of the pelvis. This weight can often be transmitted over extended time periods due to the user's failure to shift weight, which may be caused by a Spinal Cord Injury (SCI) or some other physical or neurological disability. A pressure ulcer can be defined as a localised injury to the skin or underlying tissue, usually over a bony prominence, as a result of pressure, or pressure in combination with shear or friction [1]. Pressure ulcers have the potential to interfere with physical, psychological and social well being and cause serious pain and discomfort which drastically decreases quality of life [2, 3]. There are two types of pressure ulcers, superficial and Deep Tissue Injury (DTI). Upon application of bodyweight, high pressure radiates outwards from bony prominences called the Ischial Tuberosities which are located on the pelvis. This high pressure can cause the damage which is termed DTI [4].Superficial ulcers occur on the outer layers of the skin tissue and can lead to some of the complications listed above, although generally the extent of a superficial pressure sore is not as serious as a DTI. Improved understanding of the behaviour of the materials used in wheelchair seating can enable superior designs with improved pressure distribution. This will improve comfort and support and potentially reduce the onset of pressure ulcers.

Polyurethane foam is widely used in wheelchair seating solutions as its physical properties offer good pressure relief in most situations. Polyurethane foam is an open celled elastomeric polymer and its constituent elastomer, polyurethane rubber, can undergo large and reversible elastic deformations. This material is known to exhibit three regions of different stress-strain behaviour in simple uniaxial compression: (i) approximately linear behaviour for strains less than about 0.05 – this linear elasticity arises from the bending of the cell edges, (ii) a plateau region in which strain increases at constant or nearly constant stress up until a strain of roughly 0.6 – this plateau arises from elastic buckling of the cell edges and (iii) a densification of the collapsed cell edges causing the foam to act as its elastomeric constituent material would. In this final region, known as the densification region, the slope of the stress-strain curve increases exponentially with strain as the crushed foam's cell struts and vertices come into contact [5]. When the material reaches this level of compression, it is referred to as 'bottomed out' – increasing the possibility of discomfort. Viscoelastic materials can be defined as an intermediate combination of elastic solids and viscous liquids [6]. All polyurethane foams exhibit some degree of viscoelasticity [7], but those sold specifically as viscoelastic foams display significantly more viscoelasticity by comparison with standard foams. Viscoelastic polyurethane foam is widely used in clinical seating as it offers excellent comfort and support due to its enhanced polymeric properties which are dependent on time, temperature and strain rate. The work presented in this paper is part of an ongoing investigation into improvements in the protocols involved in prescribing viscoelastic polyurethane foams in wheelchair seating.

2. Material Testing

2.1 Materials tested

A range of polyurethane foams used widely in the wheelchair seating industry were tested. Sunmate Blue manufactured by Dynamic Systems Incorporation is a type of viscoelastic, open-celled polyurethane foam with a density of 80kg/m^3. Sunmate Grey, with a density of 90kg/m^3, is manufactured by the same company and is the fire resistant version of sunmate blue. Sunmate Grey foam has flame-resistant additives mixed with the foam's constituent elastomer during its manufacture. Kayfoam FS-40, manufactured by Kaymed, is elastomeric, open-celled polyurethane seating foam. Kayfoam had a density of 40kg/m^3.

2.2 Uni-axial compression testing

Uni-axial compression testing was carried out on the selected materials in accordance with '*ISO 3386: Polymeric materials, cellular flexible – Determination of stress-strain characteristic in compression'* [8]. The compression tests were performed on a Lloyd LR 30K materials testing machine which had a calibrated 3kN Lloyd instruments load cell attached as shown in Figure 1. Test sample dimensions of 150mm length by 150mm breadth by 50mm height were chosen. The height of 50mm was that preferred in the ISO 3386 standard. The 150mm length by 150mm breadth dimensions were chosen as they were above the minimum 2:1 length/breadth to thickness ratio specified in the standard. The test piece was inserted centrally between two horizontal platens. The top platen which compressed the samples was connected to the 3kN load cell. The bottom platen was height adjustable at its four corners; this ensured that both platens were parallel during compression. A 0.5N preload was applied to the test piece, and was retained on the test piece even when the specimen was fully decompressed. This ensured that the test piece would not become 'loose' on decompression during repeated test cycles. For the first test, the sample was compressed by 30% of its initial height at a strain rate of 5mm/min. At this maximum deflection of 30%, the peak load was reached; the peak load is referred to later in the results section. This cycle was repeated immediately three times and on the fourth compression cycle, load-deflection data was recorded. The initial 3 cycles applied to the virgin foam sample removed any Mullins effect [9]. After recording the load-deflection, the sample was decompressed. This test procedure was then repeated at strain rates of 50, 100, 250 and 500 mm/min. Compression tests were carried out on each of the Sunmate Blue, Sunmate Grey and KayFoam samples.

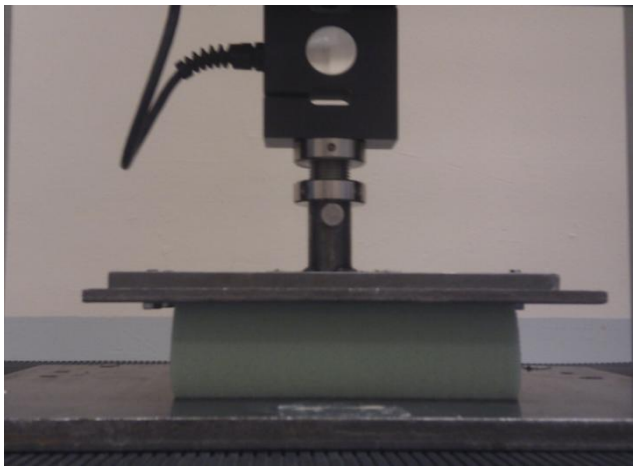


Fig.1: Uni-axial compression testing set-up

2.3 Temperature controlled uni-axial compression testing

Testing as described in section 2.2 was conducted on Sunmate Blue, Sunmate Grey and Kayfoam samples at temperatures of 25°C, 30°C and 37°C. Raised temperature testing was conducted in a custom built and designed temperature controlled airflow system, the basic operation of which is described in the schematic Figure 2(a). Heated air which was produced by two 45W Pfaffenberg storage heaters in the external heating chamber was circulated around the system via two 0.5A axial fans. The compression testing was conducted in a test chamber which completely surrounded the test piece; the test chamber was designed to be easily disassembled to enable exchange of test samples (Figure 2(b)). The external heating chamber had a volume of 0.125m^3 which was 25 times larger than that of the testing chamber. This large volume ratio helped achieve accurate temperature control in the smaller volume testing chamber, as air temperature was stabilised in the larger volume external heating chamber before being circulated around the system. National Instruments (NI) equipment was used to monitor and control the system's temperatures during testing. The temperature in the system was monitored with temperature module NI-9211 and the system was controlled by the digital output module NI-9472. Both modules were mounted in the CompactRIO chassis control system. Foam, rubber or foil-backed foam insulation was applied to all external surfaces of the airflow system.

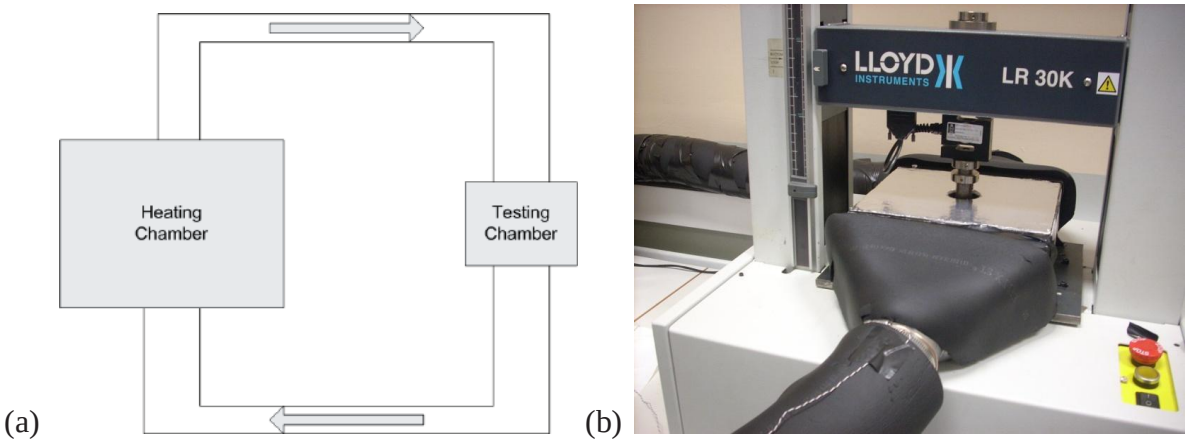


Fig.2: (a) Operational diagram of temperature controlled system; (b) Testing Chamber

2.4 Simple shear testing

Shear (rigidity) modulus testing was conducted in accordance with *'ISO 1827: Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of modulus in shear'* [10]. A dual-lap testing rig, depicted in Figure 3, similar to that developed by Siriruk et al [11] for testing in simple shear, was designed and constructed. The foam parallelepipeds were identical and had the following dimensions: - 6mm thickness, 20mm width and 25 mm length. Sample size has a large effect on the shear modulus [12] and accordingly precaution was taken to ensure accurate sample size. Samples were bonded with cyanoacrylate adhesive on both sides to the rigid plates during testing. The shear load was applied at a rate of 4mm/min until sample failure. A minority of the shear tests failed at relatively low strain values due to adhesive failure - any test that failed at less than 100% shear strain was regarded as unrepresentative of material behaviour and that test's results were disregarded.



Fig.3 Shear test set-up, left hand side sample failed due to shear

2.5 Indentation Force Deflection testing

Indentation Force Deflection (IFD) tests [13] were conducted on the Sunmate Blue, Sunmate Grey and Kayfoam samples. A circular indenter based on *'ISO:2439, "Flexible Cellular Polymeric Materials--Determination of Hardness (Indentation Technique)'* but scaled down to 40.6 mm in diameter, to suit the 150mm length by 150mm breadth samples, was manufactured. This indenter was axially indented into the foam samples up to 65% of sample height using the Lloyd instruments testing machine. The result of this test is later presented and compared to the results suggested by a Finite Element (FE) simulation.

3. Presentation of results

3.1 Temperature dependence

Load-unload temperature compression testing was undertaken on Sunmate Blue viscoelastic polyurethane foam following procedures outlined in section 2.3. Experimental test results, not presented here, showed a high level of repeatability. Test results shown in Figure 4(a) indicate that the Sunmate Blue range viscoelastic foam had a large dependency on temperature. The decreasing area of hysteresis caused by the decreasing of the load curve in line with increasing temperature was notable. This was indicative of the Sunmate Blue foam sample softening as temperature increased. A reduction in peak load of 19.4% was recorded between 20°C and 37°C (Figure 4(d)). The same procedures were then undertaken on Sunmate Grey Fire Resistant viscoelastic foam (depicted in Figure 4(b)) and Kayfoam conventional polyurethane foam (Figure 4(c)). A reduction in peak compressive load of 10.5% was noted between 20°C and 37°C for the Sunmate Grey sample (Figure 4(d)). Over the same temperature range, a reduction in peak compressive load of 16.2% was recorded for the Kayfoam sample (Figure 4(d)).

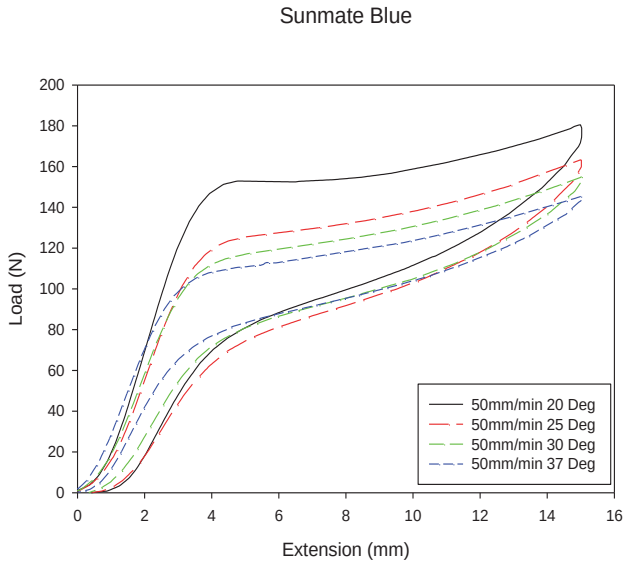


Fig. 4(a): Test results showing temperature dependence of viscoelastic foam sample

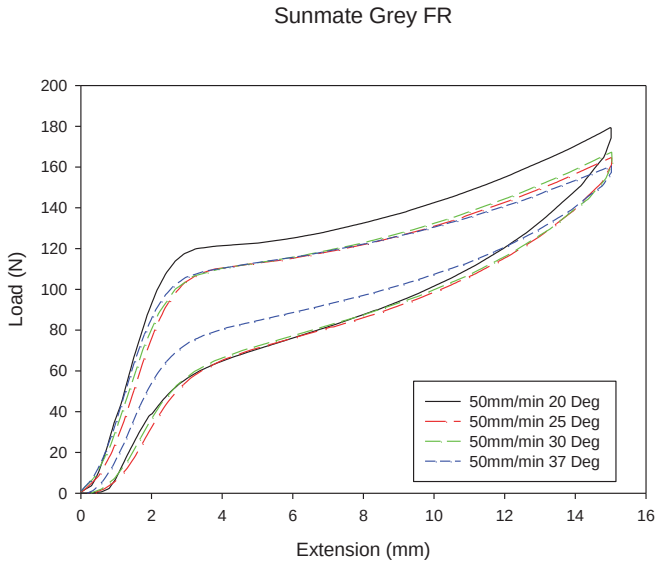


Fig. 4(b): Test results showing temperature dependence of Fire Resistant viscoelastic foam sample

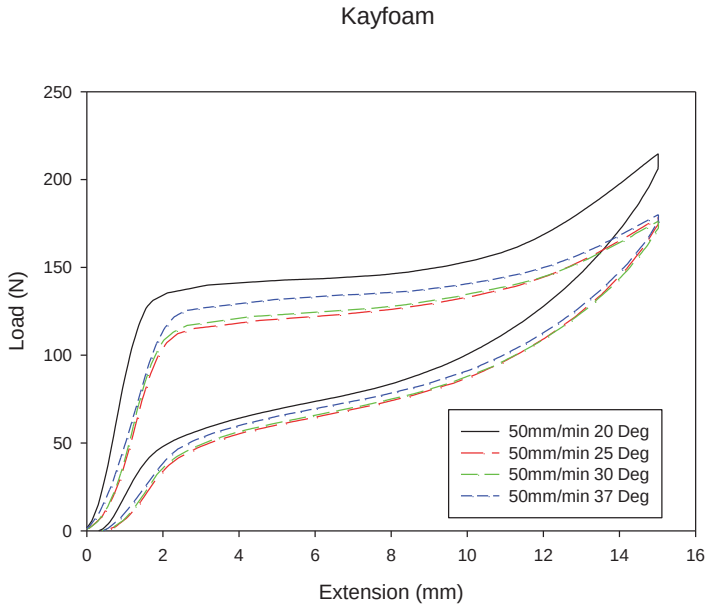


Fig. 4(c): Test results showing temperature dependency of conventional foam sample.

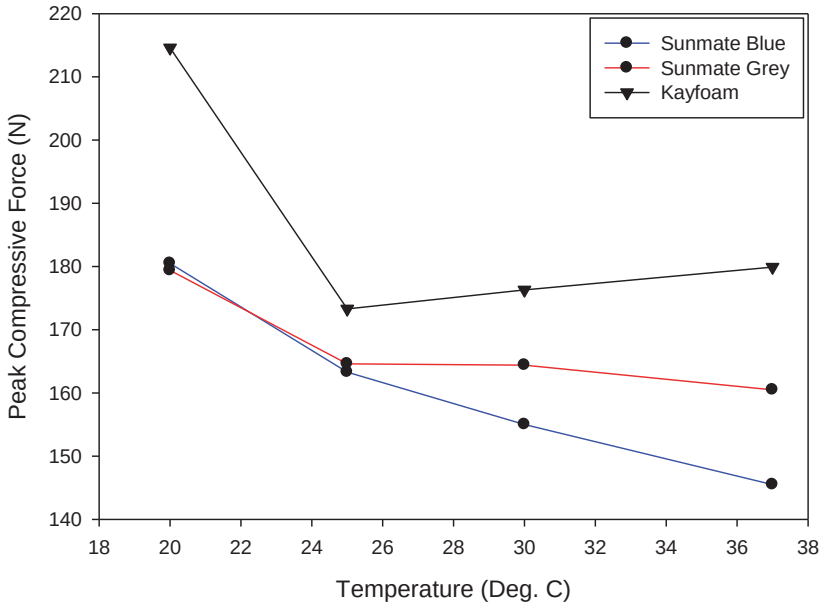


Fig. 4(d): Peak compressive loads at 15mm deflection for samples at different temperatures.

3.2 Rate dependence

Compression testing explained in section 2.2 was conducted on the three foam samples Sunmate Blue, Sunmate Grey and Kayfoam. The results from the strain rate tests on Sunmate Blue foam are displayed graphically in Figure 5(a). Sunmate Blue foam exhibited differences in load resulting from different strain rates. A reduction in maximum load of 29.6% was noted between the highest strain rate of 500mm/min and the lowest strain rate of 5mm/min.

For the same reduction in strain rate the peak load of the Sunmate Grey samples reduced by 33.2% (Figure 5(b)), which was a similiar reduction to the Sunmate Blue sample. The same test was conducted on Kayfoam (Figure 5(c)), with a reduction of 15.5% in peak load recorded from the highest to the lowest strain rates. Peak compressive loads for the three foam samples over the range of strain rates are displayed graphically in Figure 5 (d).

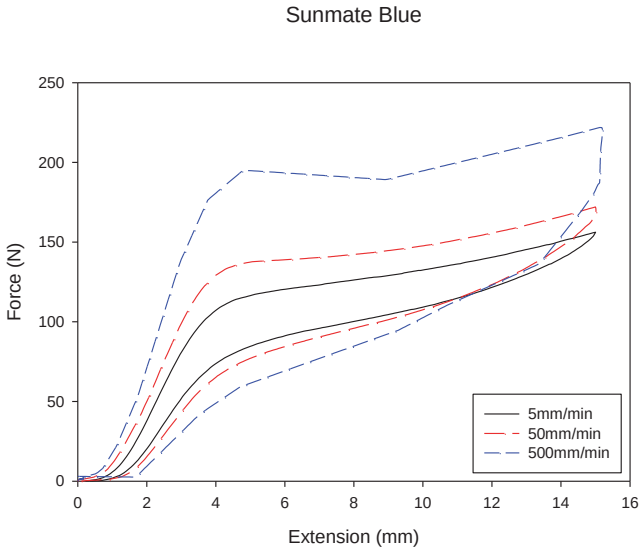


Fig. 5(a): Test results showing strain rate dependency of viscoelastic foam sample

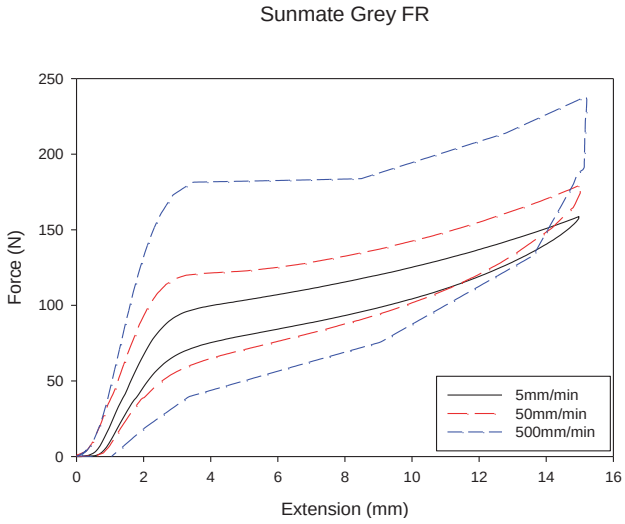


Fig. 5(b): Test results showing strain rate dependency of fire resistant viscoelastic foam sample

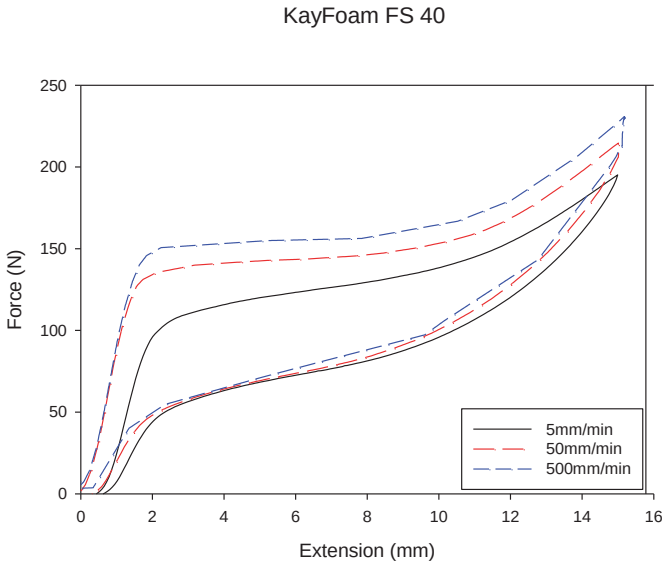


Fig. 5(c): Test results showing strain rate dependency of conventional foam sample

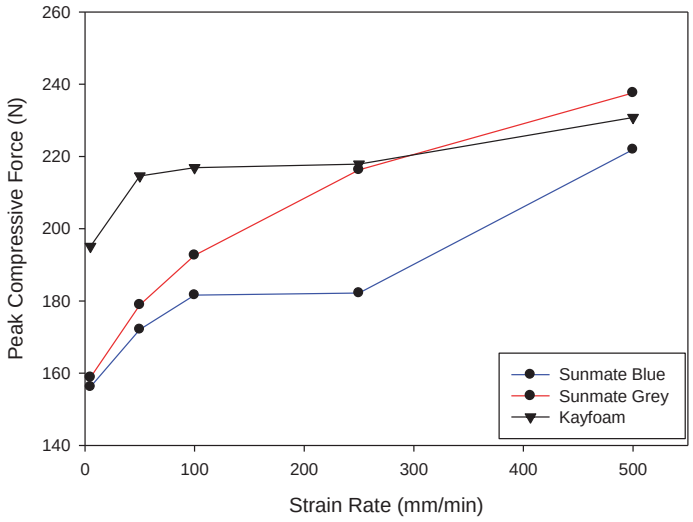


Fig. 5(d): Peak loads at 15mm displacement for different foam samples at different strain rates.

3.3 Higher strain results

Tests to a higher maximum strain were carried out on Sunmate Blue, Sunmate Grey and Kayfoam. The samples were compressed 80% of their initial height. The results of these tests are shown in Figure 6. The Sunmate Grey range of foam had a significantly higher stiffness at higher strains by comparison with the Sunmate Blue range of foams and the Kayfoam conventional foam (Table 1). The Sunmate Grey foam reached a peak which was 56.9% higher than the peak load of the Sunmate Blue range of foam.

	$Load_{80\% Deflection}$	Difference (%)
Sunmate Blue	928	N/A
Sunmate Grey	961.8	56.9
Kay-Foam	1455.9	3.6

Table 1: Peak loads at the higher deflection of 80%

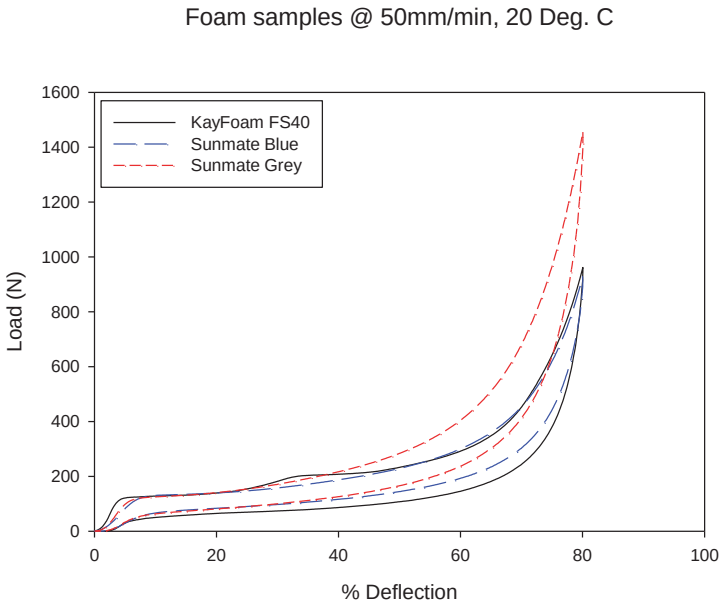


Fig. 6: Compressing samples to 20% of their initial height

3.4 Discussion of Results

3.4.1 Temperature dependence

Test results show some differences in performance between the Sunmate Blue and Sunmate Grey products. The Sunmate Blue foam softened proportionately over the full range of temperatures. The stiffness of the Sunmate Grey samples decreased between 20°C and 25°C. However between 25°C and 37°C there was a relatively small stiffness reduction for the Sunmate Grey sample. The overall stiffness reduction over the full range of temperature for the Sunmate Grey range was 10.5%; this was considerably less than that of the Sunmate Blue range at 19.4%. These results, presented graphically in Figure 4(d), indicated that the Sunmate Grey range of foam did not have the same temperature dependence as the Sunmate Blue range. The results of temperature controlled tests on Kayfoam conventional polyurethane foam indicated that the foam exhibited some viscoelastic effects as expected [7]. As the temperature was increased from 20°C to 25°C, a considerable reduction in stiffness was recorded. However once the temperature rose above 25°C, the recorded peak loads began to increase marginally. The overall reduction in stiffness for Kayfoam sample was recorded as 16.2%.

3.4.2 Strain rate dependence

Both the Sunmate foams showed a considerable dependence on strain rate, with similar reductions in stiffness experienced by both samples over the range of strain rates. These results indicate that both ranges of foam exhibited a similar degree of viscoelasticity. The Kayfoam conventional foam also displayed some rate dependent viscoelastic effects. However both the Sunmate Blue and Sunmate Grey viscoelastic foams displayed a significant reduction in peak load over the entire strain range, which at 29.6% and 33.2 % respectively was roughly double the 15.5% reduction in peak load experienced by the conventional Kayfoam.

3.4.3 Higher strain compression tests

Both the Kayfoam conventional foam and the Sunmate Blue viscoelastic foam samples had similar peak stresses when compressed by 80% of their initial height. The Sunmate Grey sample reached a much higher peak stress value, 56.9% higher than the Sunmate Blue sample. It is postulated that this higher stress arises from the stiffening effect of the inclusion of fire retardant particles in the physical composition of the foam [14].

4. Finite Element simulation of standard tests

Standard testing procedures on the Kayfoam conventional polyurethane foam sample were simulated using Abaqus CAE software [15]. Ogden's material model (Equation 1) for describing the behaviour of compressible rubber-like materials [16] was chosen as a suitable strain energy function.

$$U = \sum_{i=1}^{N} \frac{2\mu_i}{\alpha_i^2} \cdot [\widehat{\lambda_1}^{\alpha_i} + \widehat{\lambda_2}^{\alpha_i} + \widehat{\lambda_3}^{\alpha_i} - 3 + \frac{1}{\beta_i} \cdot \left(\left(J^{el} \right)^{-\alpha_i \beta_i} - 1 \right)] \quad (1)$$

Where λ_1, λ_2 and λ_3 are the principal stretches of the deformation, J^{el} is the elastic volume ratio, N is the order of fitting and μ_i, α_i, and β_i are temperature-dependent material parameters to be determined by curve-fitting material test data to the model. Uni-axial compression and simple shear material test data sets were fitted to the material model and material constants were extracted (Table 2) that gave the most accurate fit available. These coefficients were examined thoroughly as their accuracy was paramount to creating accurate simulations, their stability was ensured as they passed Drucker's stability criterion [15]. These modes of deformation were chosen as they were representative of the deformation undergone during seating. Only the loading curve was considered when evaluating the material parameters for the material model. Viscoelastic and hysteretic effects were not simulated in the model presented here.

N	μ (Pa)	α	β
1	12740.4	7.281	0
2	2.7459	-5.7311	0

Table 2: Coefficients of Ogden Hyperfoam model

4.1 Simulation of IFD testing

An IFD (Indentation Force Deflection) test [13] was conducted to demonstrate the accuracy of the material model. It can be seen from Figure 7(c) that the highest stress values were in tension along the side of the indenter. The stress values taken for the graph shown in Figure 8 were however an average of elemental stresses beneath the indenter. Good accuracy over the majority of the test, with some initial inconsistencies attributed to minor inaccuracies that were present in the material model that is described by the coefficients in Table 2 above. The models accuracy was also validated by visually comparing material deformation from tests and simulations at the sides of the sample and the grid deformation on the front face of the sample shown in Figure 7.

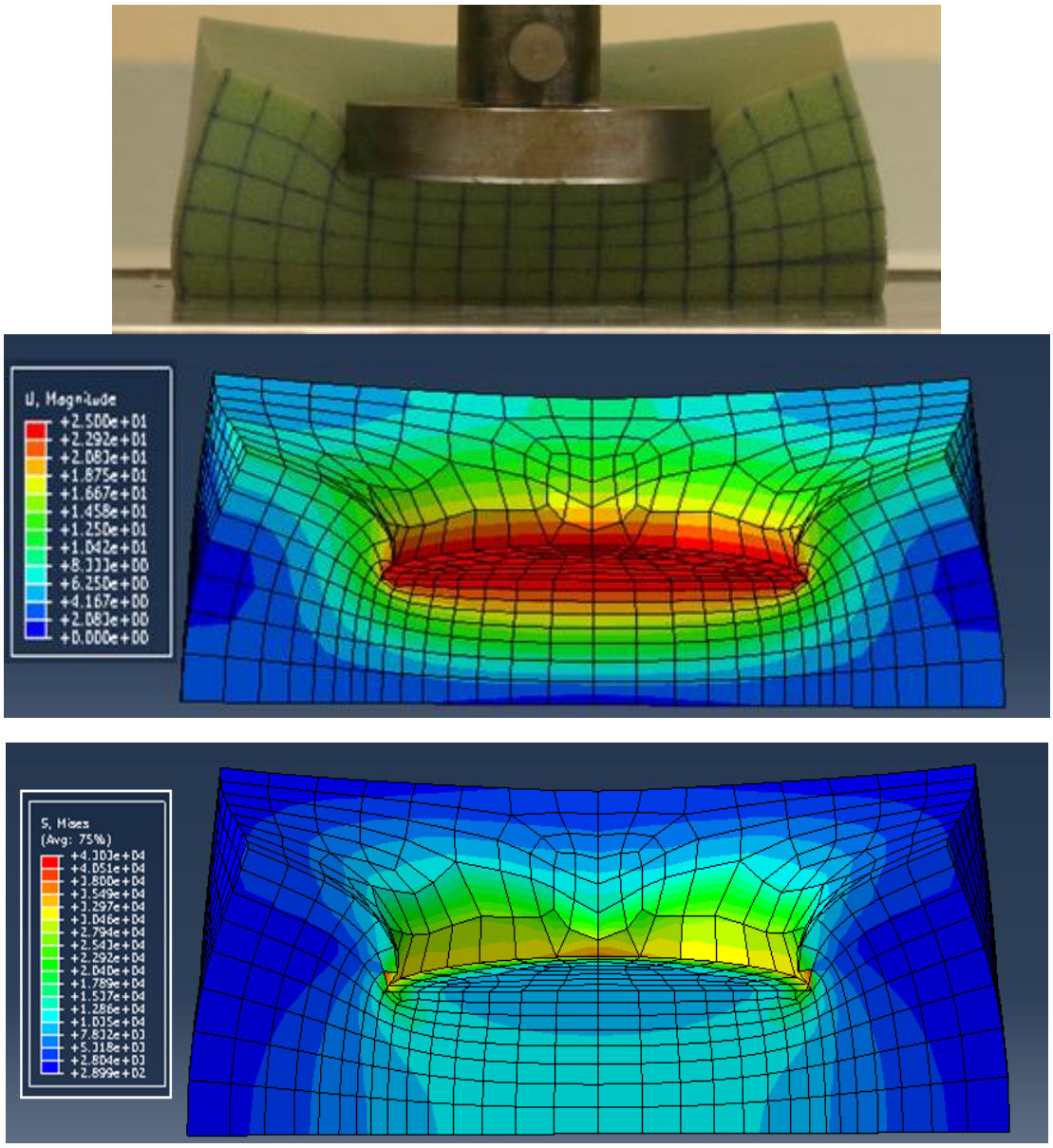


Fig.7 (a): IFD physical test set-up, ½ size sample compressed 50% of initial height; (b): Deformation plot of IFD test ½ size simulation in Abaqus compressed 50% of initial height (mm); (c): Von mises stress plot of IFD test ½ size simulation in Abaqus compressed 50% of initial height (Pa)

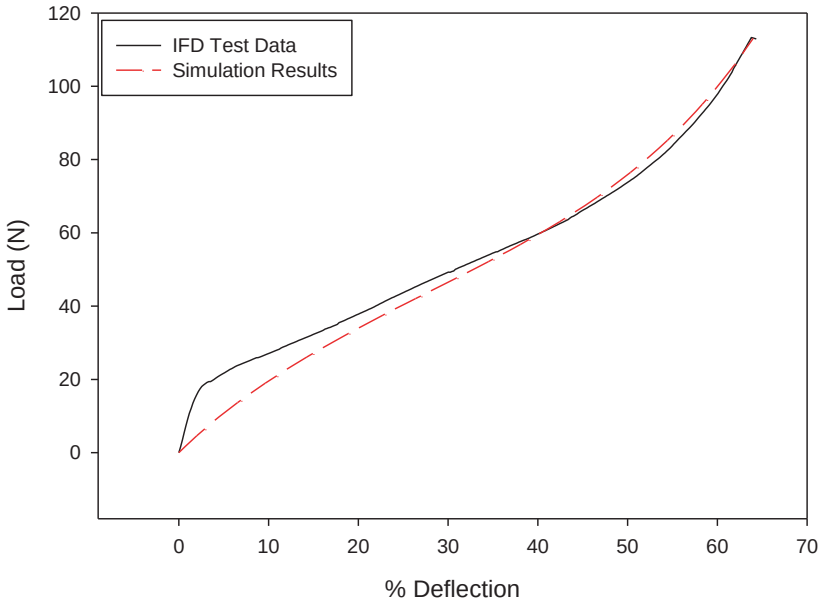


Fig.8: IFD test results compared to simulation results

5. Conclusions

Test results over a range of strain rates showed that all foam samples demonstrated some viscoelastic effects, but the two Sunmate products showed significantly greater viscoelastic effects than the standard foam, with the Sunmate Blue and Grey foams having similar load curves. Testing over a range of temperatures indicated that the Sunmate Blue product demonstrated a greater degree of softening at higher temperatures than either of the other products tested. Testing to high strains demonstrated that the sunmate grey foam shows a significantly higher stiffness in the densification region than either of the other two products. Future work related to this project concerns itself with the effects of raised temperature and high strains approaching densification on seating applications, and this work shows that the three commonly used foams exhibit significant differences in behaviour in conditions which would be expected in use as seating material.

A numerical material model was developed for one of these materials using the Ogden Hyperfoam model. A second-order model was created using uni-axial compression and simple shear data. This model was implemented in a simulation of an IFD test, and good correlation was found between test results and simulation.

Future work will include further material model development and verification, and the development and verification of temperature-dependent models to provide more realistic simulations of foam behaviour in wheelchair seating applications.

Acknowledgments

Gratitude is extended to the SeatTech division of Enable Ireland for the donation of foam samples for testing and the technical support received. The author is also grateful for the funding received from the DIT ABBEST scheme.

References

[1] J. Black, & the National Pressure Ulcer Advisory Panel., "National Pressure Ulcer Advisory Panel's updated pressure ulcer staging system.," *Urol Nurs.,* vol. 2, pp. 144-50, 2007.

[2] C. o. S. C. Medicine, "Pressure ulcer prevention and treatment following spinal cord injury: a clinical practice guideline for health-care professionals.," *J Spinal Cord Med.,* vol. 24, pp. S40-101, 2001.

[3] A. C. Voss*, et al.*, "Long-Term Care Liability for Pressure Ulcers," *Journal of the American Geriatrics Society,* vol. 53, pp. 1587-1592, 2005.

[4] C. V. Bouten*, et al.*, "The etiology of pressure ulcers: Skin deep or muscle bound?," *Archives of Physical Medicine and Rehabilitation,* vol. 84, pp. 616-619, 2003.

[5] L. J. Gibson, Ashby, M. F. , "Cellular Solids-Structures and Properties," vol. Second Ed., 1997.

[6] I. M. Ward, Sweeney, J., *An introduction to the mechanical properties of solid polymers* vol. 2: Wiley, 2004.

[7] N. Mills, *Polymer Foams Handbook*. Oxford: Elsevier, 2007.

[8] ISO:3386, "Polymeric materials, cellular flexible – Determination of stress-strain characteristic in compression.," *ISO,* 2010.

[9] L. Mullins, "Softening of Rubber by Deformation," *Rubber Chemistry and Technology,* vol. 42, pp. 339-362, 1969.

[10] ISO:1827, "Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of modulus in shear. ," *ISO,* 2007.

[11] A. Siriruk*, et al.*, "Polymeric foams and sandwich composites: Material properties, environmental effects, and shear-lag modeling," *Composites Science and Technology,* vol. 69, pp. 814-820, 2009.

[12] A. Wada*, et al.*, "A method to measure shearing modulus of the foamed core for sandwich plates," *Composite Structures,* vol. 60, pp. 385-390, 2003.

[13] ISO:2439, "Flexible Cellular Polymeric Materials--Determination of Hardness (Indentation Technique)," *ISO,* 2008.

[14] PFA. (1991) FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM. *In Touch*.

[15] Simulia, "Analysis User's Manual," *Abaqus/CAE,* vol. 6.1, 2010.

[16] R. W. Ogden, "Large Deformation Isotropic Elasticity: On the Correlation of Theory and Experiment for Compressible Rubberlike Solids," *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences,* vol. 328, pp. 567-583, 1972.

PROCESS REFINEMENT THROUGH DESIGN OF EXPERIMENTS (TAGUCHI) TO REDUCE POROSITY LEVELS OF THIN FLAME SPRAY NICRBSI COATINGS ON CAST ALUMINIUM ALLOYS

David Culliton[1], David Kennedy[1], Anthony Betts[2]
[1]Dept. Mechanical Eng., Dublin Institute of Technology, Bolton St., Dublin
[2]Dept. Research and Enterprise and Applied Electrochemistry Group, Focas, Dublin Institute of Technology, Rathmines Rd., Dublin

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

ABSTRACT:

Thin(<100μm) NiCrBSi Flame Spray Coatings were applied to two cast aluminium alloys, high-copper LM24 and low-copper LM25. A Taguchi full factorial design of experiments L_{16} matrix of key deposition parameters was constructed to develop the optimum spray parameters. The effects of parameter variations on the porosity levels of these coatings were assessed. Key parameter interactions were reported. Quantifiable interactions between the selected parameters were noted for the LM24 substrate. However, on the LM25 substrate these interactions were much less defined. Corrosion performance of the optimised coatings, based on electrochemical impedance spectroscopy, was reported. The presence of through-pores in the coatings were shown to reduce the corrosion resistance of the coated systems by a factor of 10, in dilute NaCl solutions, compared to bulk 316L stainless steel.

1 Introduction

Flame Spraying was originally invented by Max Ulrich Schoop in the early 1900s and was initially used for the application of zinc[i]. In the 1930s its use was expanded to include the application of hard bearing coatings onto steel balls and its applicability was further enhanced throug the 1950s and beyond as new materials became available. It is still widely used today as a low-cost Thermal Spray process. However, the concern with coatings deposited with the Flame Spray system centres around oxidation of the in-flight particles and the development of porosity in the coating. This is related to the low particle velocity (<150m·s^{-1}) which necessitates the powder particles being molten prior to deposition. These coating defects become even more important when attempting to apply a thin porosity-free coating, particularly in corrosion-resistance applications.

Work done by Stokes et al[ii] have concluded that low-porosity coatings may be achieved by controlling the spraying temperature. It was found by Guilemany et al[iii] that spraying distance also has a crucial role to play in the resultant corrosion resistance of the coatings, particularly in the presence of hydrogen. This can be attributed to poor flattening of the particles or splats. In work by Kawakita et al[iv] it was noted that degradation of the pores in the coatings proceeded in a manner similar to crevice corrosion and that it depended on the number of pores and the sensitivity of the coating material to the active environment. In addition, if the coating had no penetrating path(no through-pores), the corrosion resistance of the coated substrate depended on the corrosion resistance of the coating itself, and that to avoid these through-pores necessitated the production of denser, less oxidised coatings. These coatings, it was shown, required higher velocity and lower temperature of the sprayed particles. The incompatibility of these requirements was overcome by using an inert gas shroud. The design concept was based on the flame being surrounded by the high flow rate inert gas. This enabled increased particle in-flight speeds and a molten fraction below 40%.

Work carried out by Hanson et al[v] found similar results when these two factors were controlled independently. However, in studies by Fukushima et al[vi] on the oxidation of Thermal Sprayed 316L SS coatings, it was found that a reduction of spray distance significantly increased the oxygen level due to the excessive heating of substrates by the flame. It was revealed that when a nitrogen-gas shield was incorporated into the design, the oxidation during flight was around 0.2 wt% and oxide levels in the coating were measured

below 0.15 wt%. However, coating porosity increased from 0.5 to 2.5 vol%. In work by Kuroda et al[vii] the level of oxidation was reduced to 0.19wt.% by changing the composition of the combustion gas, in conjunction with a gas shroud. However, further reductions of the oxygen content resulted in an increase in the porosity of the coating. This may have been related to a lowering of the particle temperature due to the presence of the nitrogen. The authors reported that, by controlling the nitrogen/oxygen mix, porosity and oxide reductions were achieved.

In summary it may be stated that porosity is affected by:

- Particle velocity
- Particle temperature
- Spraying Distance
- Oxidation levels

The aim of this work was to investigate the effect of deposition process parameters on the porosity levels of thin (≤100μm) Flame Spray Thermal Spray coatings when applied to two cast aluminium alloys[viii] - LM24(high Cu content, high hardness) and LM25(low Cu-content, low hardness). In order to achieve this, a Taguchi Full Factorial L_{16} Design of Experiments approach was developed.

The main objectives of this work were:

1.1 To refine the coating application technique and to reduce porosity and in-flight particle oxidation.

1.2 To identify key interactions between process parameters

1.3 To gain insight into and an understanding of corrosion performance mechanisms.

2 Experimental

Prior to application of the Thermal Spray coatings, all panels were cleaned by grit blasting using a Guyson manual grit blasting machine and white alumina grit, followed by 5 minutes immersion in acetone in an ultrasonic bath.

2.1 Coating Application

Coatings were applied using two different application systems. Two as-cast Al-alloys were investigated : LM24 and LM25. The main compositional constituents are given in Table 1.

	Nominal Composition (wt.%)									
Alloy	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ni	Cr	B
LM24	86.0	8.92	1.00	2.11	0.20	0.18	1.13	0.06	0.04	-
LM25	92.2	6.53	0.45	0.06	0.10	0.28	0.06	<0.01	0.02	-
NiCrBSi	-	4-4.5	2.75	-	-	-	-	(Base)	15-17	3-3.4

Table 1 Composition of aluminium alloys and the NiCrBSi Flame Spray coating.

Parameters and settings are shown in Table 2. For the Castolin Eutectic Castodyn 8000 system, control of gas flow is based on gas pressures, similar to the Oxy-Acetylene welding process. In addition the system has 4 different nozzle types, which are designed for the application of specific materials. In the case of cermet and metallic coatings, the manufacturer recommends either nozzle 1 or nozzle 2. Powder flow rate is controlled by a 5 setting with system. Manufacturers recommendations suggest that the optimum settings are either 2 or 3. Gas flow rates were set at the recommended 0.05 MPa (Acetylene) and 0.45 MPa (Oxygen). For additional particle speed, compressed air is often included as a carrier gas. In this project it was decided to replace the compressed air with argon, in an attempt to provide some level of shielding for the in-flight particles, in order to reduce in-flight oxidation[ix,x]. Initial trials with argon indicated that flow rates of 9 and 14 normal litres per minute (nlpm) were optimum. Nominal coating thickness was 100μm.

Parameter		**Setting**	
		Low	High
Nozzle	**Type**	1	2
	Distance (mm)	200	300
Argon (nlpm) [MFR_g]		9	14
Powder Flow Rate ($kg \cdot h^{-1}$) [MFR_P]		2	3

Table 2 Parameters for the Flame Spray DOE work.

Run configurations were based on a Taguchi Multi-Factorial L_{16} Design, as shown in Table 3.

Run	**Nozzle**		**MFR_g** (nlpm)	**MFR_P** ($kg \cdot h^{-1}$)
	Type	**Distance** (mm)		
R01	1 (20)	300	9	2

Run	Nozzle		MFR_g (nlpm)	MFR_P ($kg \cdot h^{-1}$)
	Type	Distance (mm)		
R02	2 (10)	200	9	3
R03	1 (20)	200	14	3
R04	1 (20)	300	9	3
R05	2 (10)	300	9	2
R06	1 (20)	300	14	2
R07	2 (10)	300	14	3
R08	2 (10)	200	14	3
R09	1 (20)	200	9	3
R10	2 (10)	300	9	3
R11	1 (20)	200	9	2
R12	1 (20)	200	14	2
R13	1 (20)	300	14	3
R14	2 (10)	200	9	2
R15	2 (10)	200	14	2
R16	2 (10)	300	14	2

Table 3 DoE design for the FS coatings

2.2 Microstructural Analysis

Samples were sectioned, mounted, ground and polished to characterise the substrate, coating and interface. Samples ($1cm^2$) were mounted in an Epomet F resin using a Buehler SimpliMet® 3000 Automatic Mounting Press**.** The heating/cooling process was 8min/4min, respectively. Grinding was performed on a Buehler Metaserv automatic grinder/polisher, as per Table 3, with pro-rotation at 200rpm and a constant load of approximately 400N.

Pressure-mounting EPOMET® F is a thermosetting epoxy resin with high hardness, good chemical resistance and has finer grains

Step			Time(min)
1	SiC Paper	240 Grit	3.5
2		600 Grit	3.5
3		800 Grit	3.5
4		1200 Grit	3.5
5	Diamond Paste / Microcloth	9 µm	3.0
6		6 µm	3.0
7		3 µm	3.0
8	Final Polishing	0.05 µm	3.0

Table 4 Grinding and Polishing Steps

designed to penetrate the smallest cracks and features. The higher hardness, whilst retaining the ability to better profile the coating dramatically reduces the incidence of grain pull-out[xi] during grinding/polishing processes.

Microstructural analysis was performed on a Reichert-Jung Me3 metallurgical microscope and an Olympus BX60M metallurgical microscope. Metallographic analysis, coating thickness measurements and porosity measurements were performed, using image analysis software.

2.3 Taguchi Analysis

Results of the porosity and coating thickness measurements were used to analyse the effect of the deposition parameters. Both singular and interactive effects were studied, using the Design8Ease package, version 8.0.5.

2.4 CorrosionAnalysis

Short Term Corrosion testing was performed using the Electrochemical Spectroscopy (EIS) technique. This is a three-electrode technique, consisting of a Reference Electrode (Ag/AgCl, sat.KCl), a Counter Electrode (Pt) and a Working Electrode (samples). A schematic of the configuration is shown in Figure 1.

EIS testing was performed in a 0.1M NaCl solution. The selection of this molarity was based on the published work by Seri[xii] who found that the extent of dissolution around intermetallic particles, in aluminium alloys, depended on NaCl concentrations and that dilute NaCl solutions (0.01-0.1 M) resulted in greatest dissolution of the aluminium matrix. System configuration for all tests in 0.1M NaCl was 10mV perturbation, Frequency Range 10^{6} to 10^{-2} with 10 points per interval.

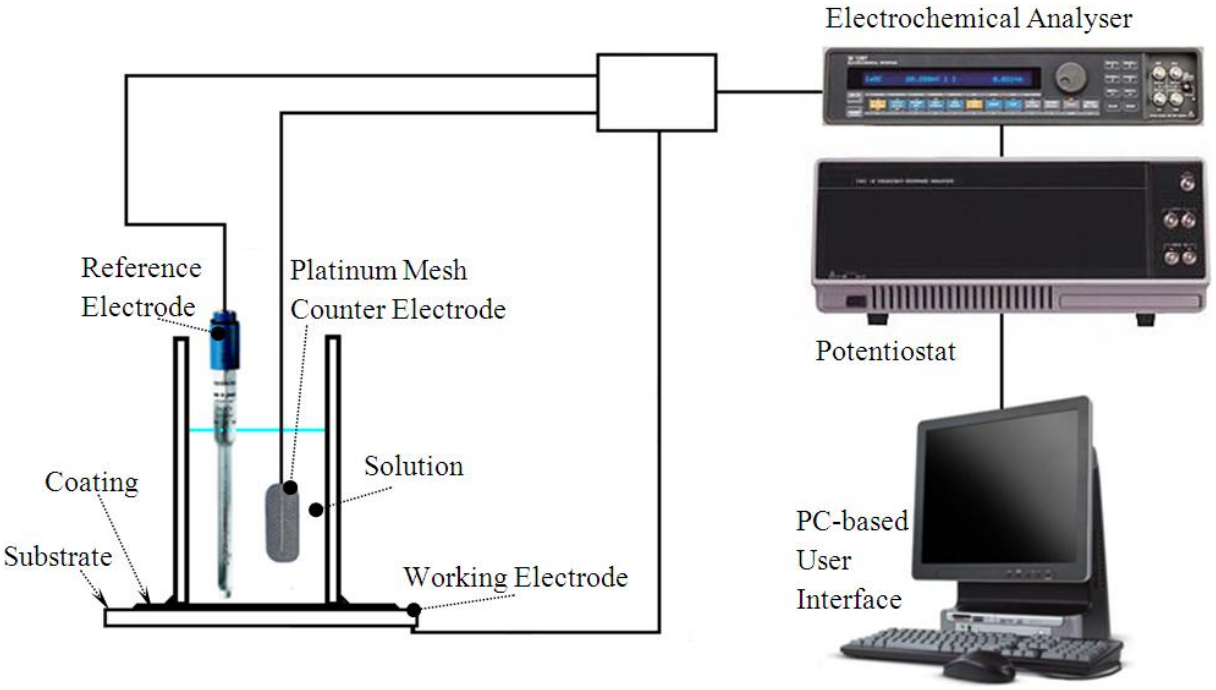


Figure 1 Schematic of the setup for electrochemical corrosion testing (EIS)

3 Results and discussion

3.1 Microstructural Analysis

Coated samples were subjected to microstructural analysis to characterise the coatings and determine coating porosity levels. Sample micrographs are provided in Figure 2. Large variations in coating integrity were noted for the coated samples. In generally the coatings were defined by poor coating/substrate adhesion, extensive porosity, inter-splat oxidation and poor in-flight particle melting.

Porosity levels for Flame Spray coatings are generally reported to be 6-8%[xiii]. However, it can be seen in Table 5 that the coatings in this study had large variations in porosity levels, ranging from 2-40%. Coating porosity can develop from a number of sources[xiv,], such as splat shrinkage during solidification, the presence of unmelted particles, entrapment of gas and, potentially, splat curl up. Although entrained gas can be difficult to eliminate, the in-flight melting characteristics of the particles is responsible for the other potential factors. Control of the in-flight properties of the particles is related to the refinement of the parameters outlined in Table 2. In addition to these parameters, particle velocity and surface wettability have also been reported[xv] as potential sources of porosity development. Therefore, by enhancing particle velocity, minimising exposure to oxygen and enhancing

particle melting it should be possible to develop a Flame Spray coating with very low porosity(Table 2, R04). In addition, the substrate hardness can also affect the integrity of the deposited coating. Therefore, an understanding of the interaction between the deposition parameters, the substrate properties and the in-flight particles must be developed.

	Alloy			
	LM24		LM25	
Run	Porosity (%)	Coating Thickness (µm)	Porosity (%)	Coating Thickness (µm)

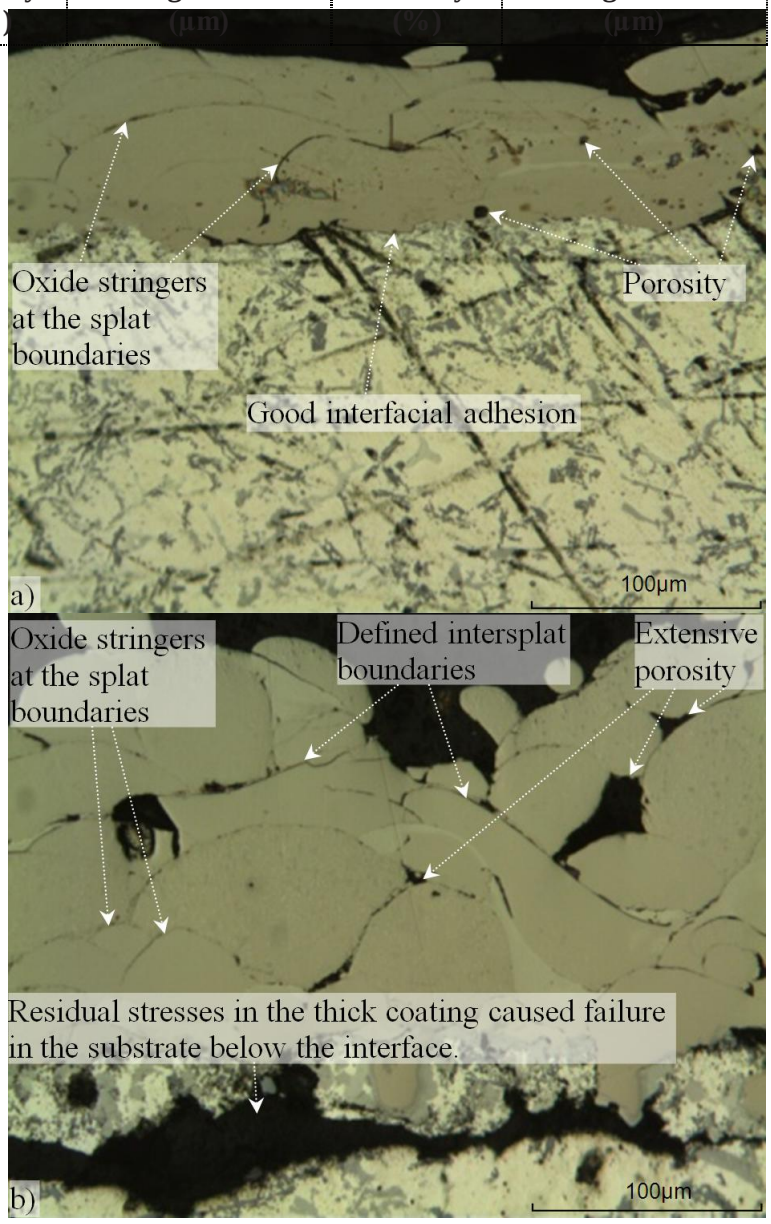


Figure 2 Photomicrographs of typical DOE NiCrBSi coatings showing variation in potential coating quality. a) LM25 (R10) b) LM24 (R15)

1	27.3	127.8	18.3	88.9
2	11.3	416.7	9.9	500.0
3	8.0	150.0	9.2	130.6
4	2.0	91.7	6.2	105.6
5	11.2	255.6	15.4	205.6
6	39.3	61.1	32.0	50.0
7	22.9	211.1	8.0	300.0
8	13.8	216.7	18.9	266.7
9	30.0	94.4	55.0	55.6
10	24.6	66.7	43.5	72.2
11	Samples delaminated		Samples delaminated	
12	4.8	125.0	9.6	122.2
13	5.5	1100	30.8	116.7
14	Samples delaminated		Samples delaminated	
15	11.6	611.1	12.8	233.3
16	10.7	172.2	13.7	155.6

Table 5 Table showing measured porosity levels and coating thicknesses for the NiCrBSi coatings on the cast Aluminium alloys.

As can be seen in Table 5, the deposited coatings exhibited strong dependencies on the deposition parameters, as large variations in both porosity and coating thickness were noted.

3.2 Taguchi Analysis

Figure 3, Figure 4 and Figure 5 outline the most important parameter interactions identified in this work. As can be seen, for the coatings on t he LM24 substrate, the strongest relationship appears to be between a powder flow rate, the nozzle type and the nozzle distance. Conversely, on the softer LM25 alloy, coating integrity appears to be unaffected by variations in the chosen parameters (Figure 5).

The analysis of the coatings on the LM24 alloy suggested that the key deposition parameters for controlling and minimising porosity were the distance between the nozzle and the work piece, the nozzle type and a potential interaction between the Gas Flow Rate(MFR_g) and the Powder Flow Rate(MFR_P). However, there appears to be no significant interaction between the distance and the gas flow rate (Argon). Since the longer distance (300mm) produced lower porosity levels than the shorter distance (200mm), the hard LM24 surface appears to favour the impact of slower particles. And since coating integrity also improves at the higher

powder flow rate, this combination of parameter settings may be related to the fundamental nature of the Thermal Spray processes.

In most Thermal Spray processes, molten particles impact the surface at high speed and plastically deform, forming a splat. However, if the particle temperature is too low when it reaches the surface, the effect would be similar to erosion wear[xvi], such as found in Warm spraying. Warm Spraying[xvii] operates at low temperatures producing reduced oxidation of the particles due to the lower application temperatures and superior coating properties have been noted[xviii]. Therefore it is suggested from these results that optimum coating properties, with respect to porosity levels, can be achieved by maintaining a distance of 300mm from the substrate surface, combined with either a high powder flow rate(3 $kg \cdot hr^{-1}$) and a low argon flow rate(9 nlpm) or a low powder flow rate(2 $kg \cdot hr^{-1}$) and a high argon flow rate(14 nlpm). From Table 2 the optimum coating setting would either be R04 or R06. From Table 5 R06 appeared to have very high porosity levels. Therefore it is suggested that the optimum parameters for the NiCrBSi coating onto the LM24 alloy would be R04.

Contrary to the results for the hard LM24 alloy, coatings on the softer LM25 substrate did not appear to respond as strongly to the parameters. While the shorter distance would seem to have provided a more coherent coating, the increased heat transfer to the aluminium alloy would require substantial additional cooling equipment.

Subsequent deposition work, based on the parameter settings for R04, confirmed the deposition of a coating with low porosity and a uniform coating thickness of 80-100µm (Figure 6).

3.3 Corrosion Analysis

Subsequent to the optimisation of the Flame Spray NiCrBSi coatings, coated samples were subjected to corrosion testing. Short-term corrosion testing was performed using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in 0.1M NaCl solution. Results of this testing, for 6 hours immersion and 24 hours immersion, are shown in Figure 7.

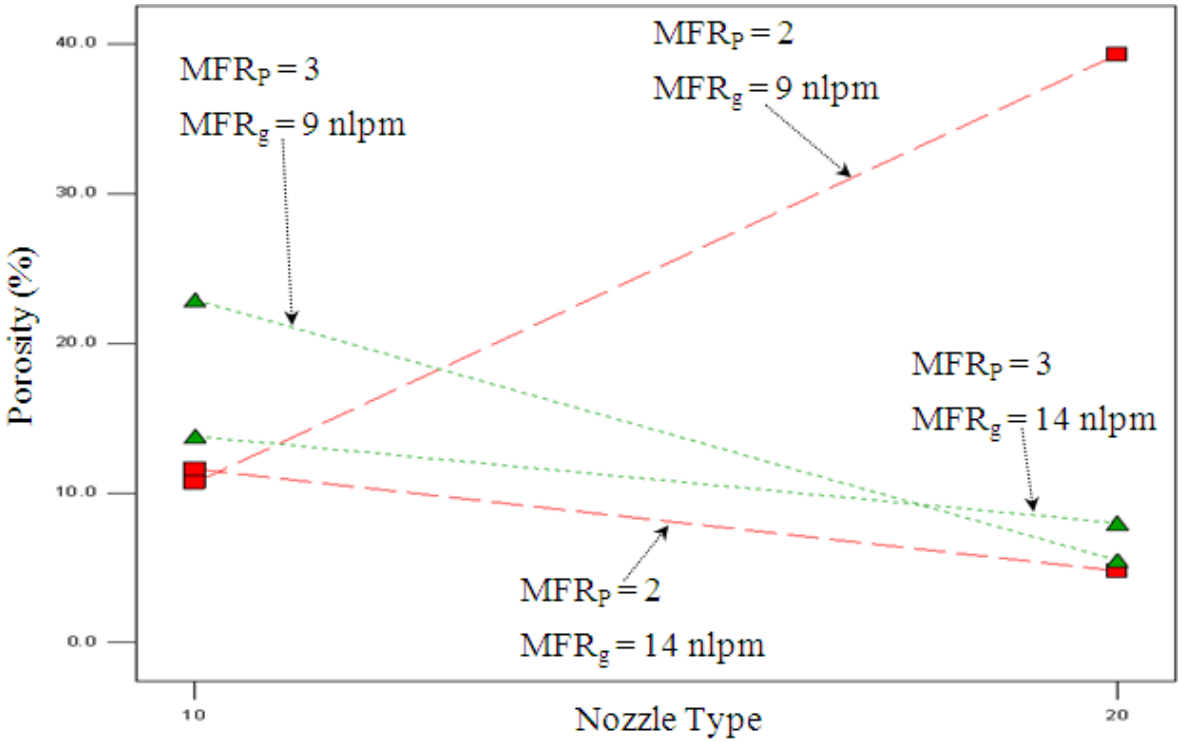


Figure 4 **Effect of Interactions between Gas Flow Rate (MFRg), Powder Mass Flow Rate (MFRP) and Nozzle Type on the porosity levels in the deposited NiCrBSi coatings on LM24.**

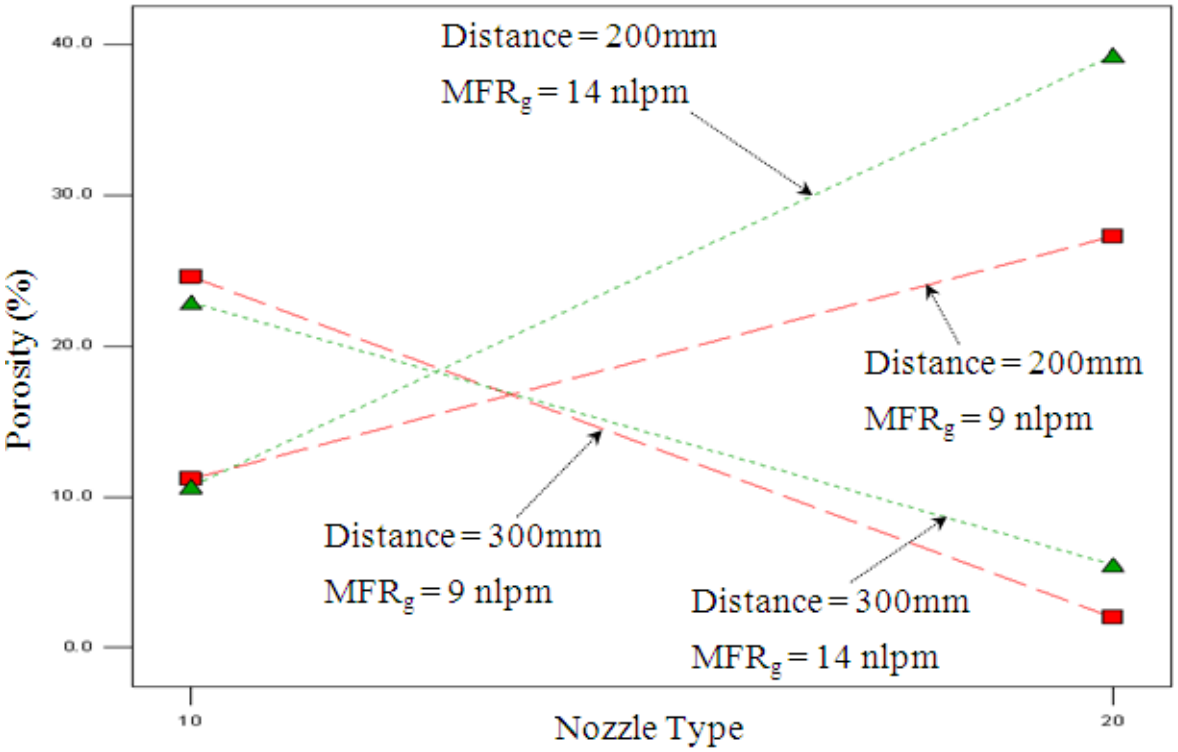


Figure 3 **Effect of Interactions between Gass Flow Rate (MFRg), Nozzle Distance and Nozzle Type on the porosity levels in the deposited NiCrBSi coatings on LM24.**

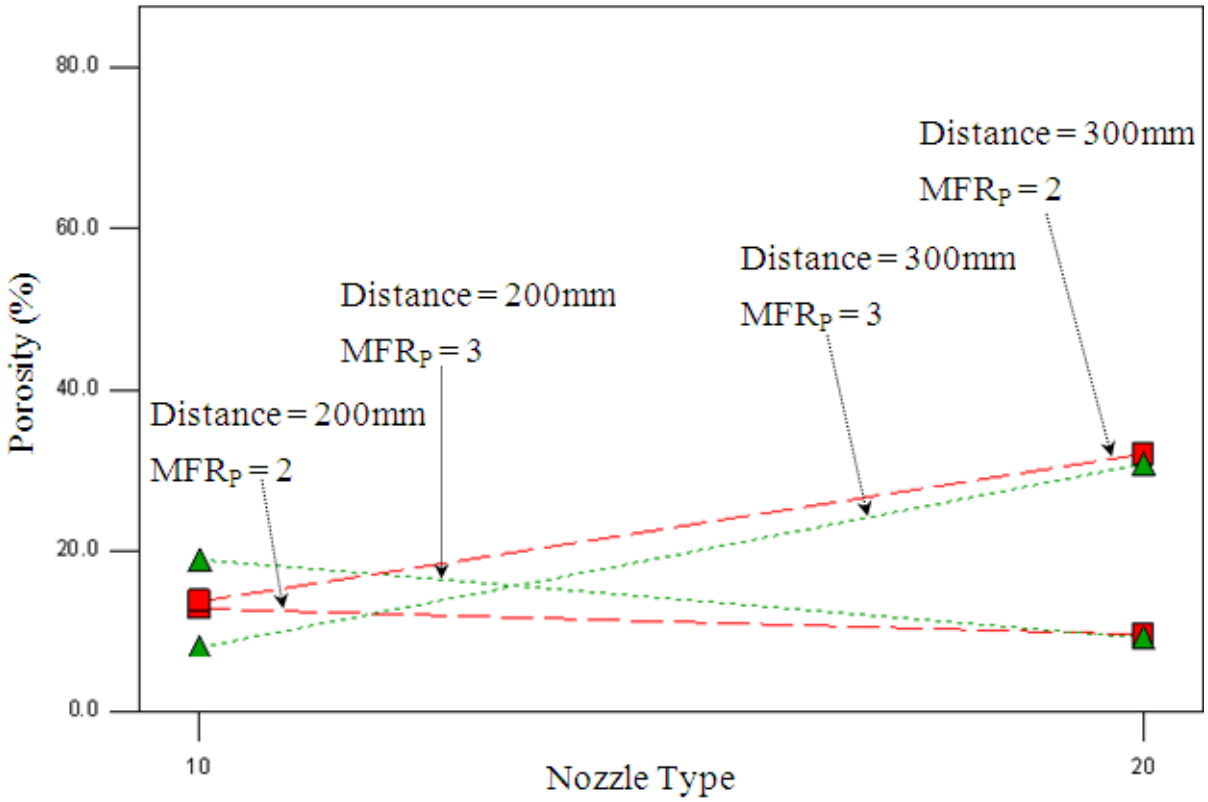


Figure 6 Effect of Interactions between Powder Flow Rate (MFR_P), Nozzle Distance and Nozzle Type on the porosity levels in the deposited NiCrBSi coatings on LM25.

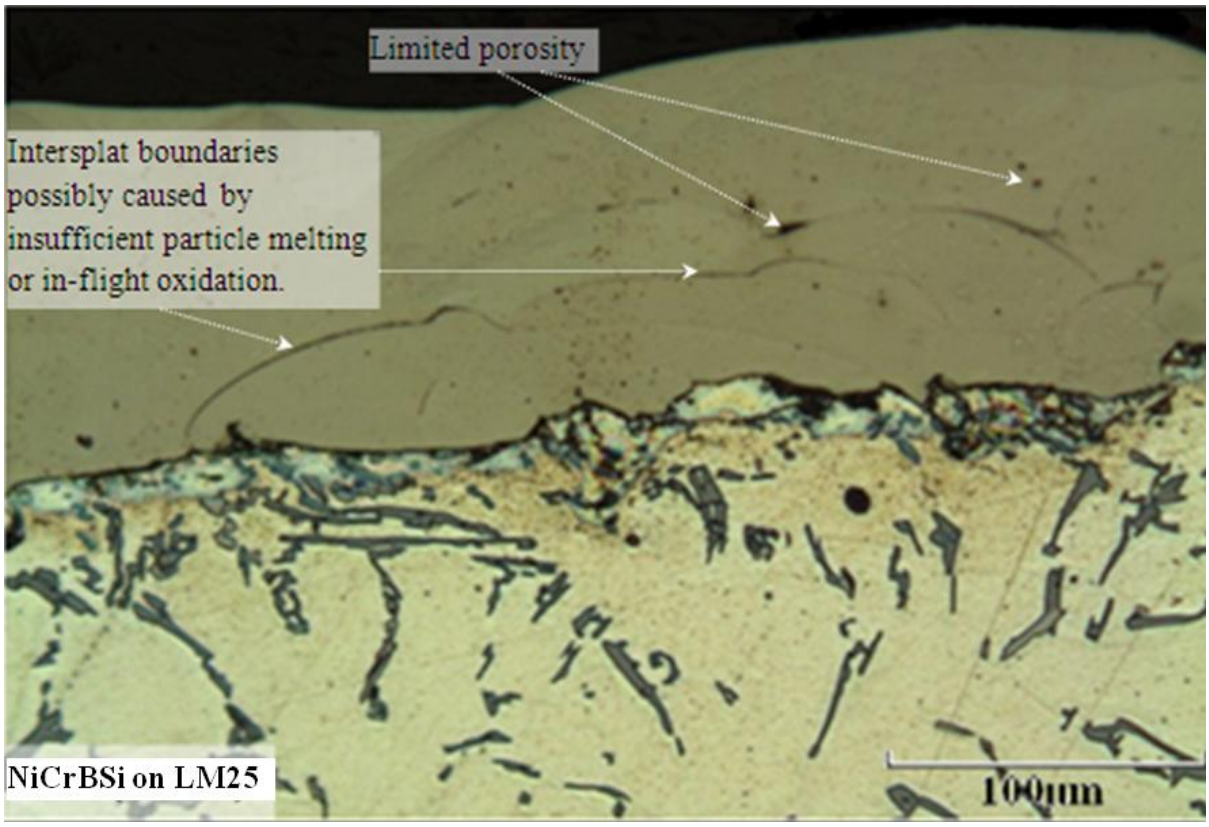


Figure 5 Optimised NiCrBSi Flame Spray coating on LM25.

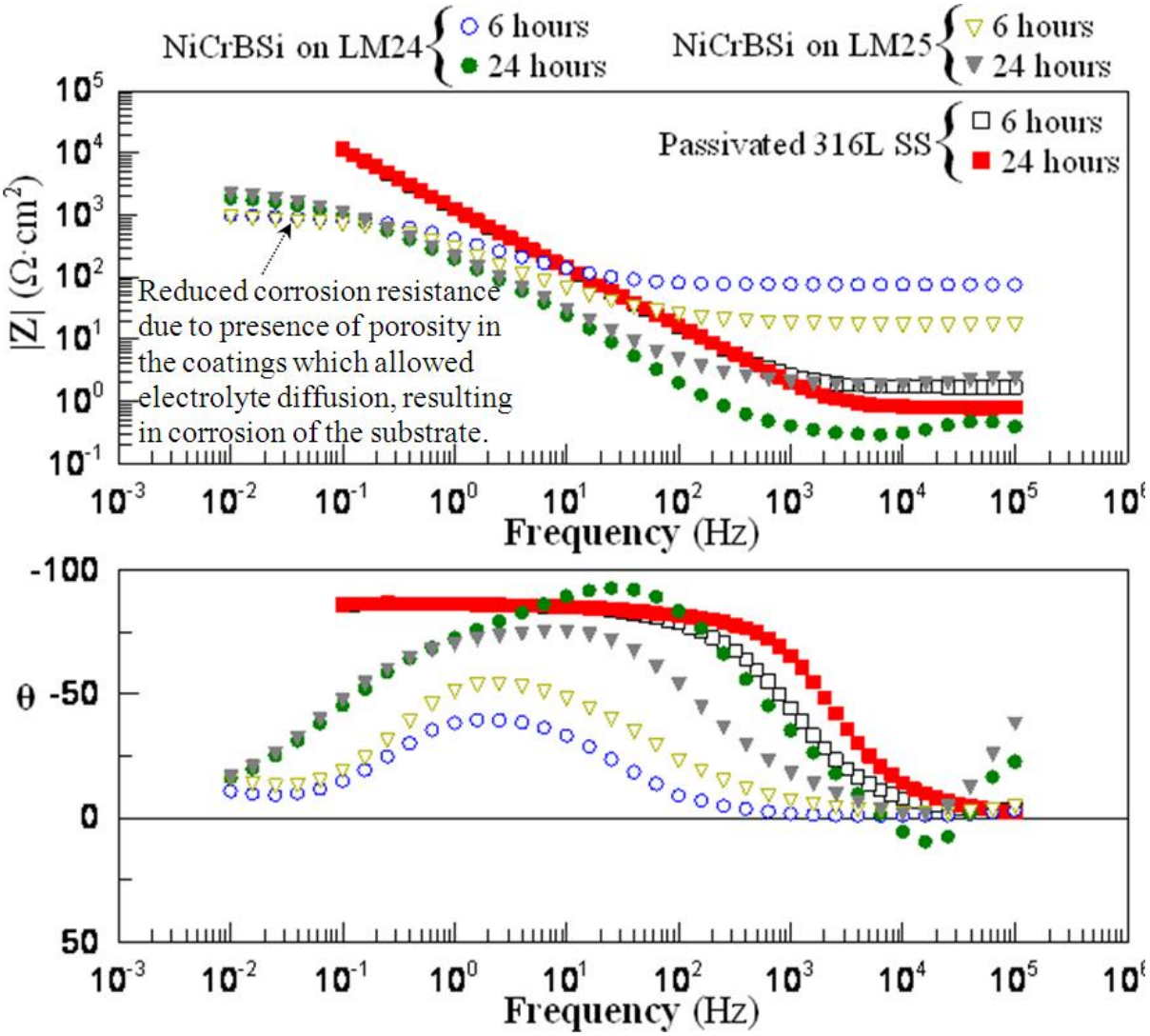


Figure 7 Bode Spectra (Impedance and Phase) for bulk 316L stainless steel and optimised NiCrBSi Flame Spray coatings on LM24 and LM25 in 0.1M NaCl solution.

The SS 316L substrate performed as expected in the corrosion tests, with no definable corrosion processes occurring during early immersion periods (0→24 hours). However, for the FS coatings, EIS performance levels were similar for both alloys. This would suggest substrate independent corrosion properties for these coatings. This is most likely attributable to the cathodic nature of these coatings, which, acted as large cathodic areas surrounding the active pores. Since there were equivalent coatings for both processes, the only quantifiable difference is the level of porosity in the coatings. The FS coatings had notably higher porosity levels than the equivalent HVOF coatings and this was reflected in the reduced R_p values for the FS coatings. In both instances, the rapid degradation of these systems in the presence of a corrosive agent resulted in spalling of the coating and exposure of nascent

substrate material. Therefore porosity in the coatings became the primary failure conduit[xix]. However, it is interesting to note that the corrosion of the coated systems appears to increase with increased immersion time.

In the corrosion of passivating metals, such as aluminium, pure activation control[xx] does not exist and the corrosion processes can be either partially or primarily controlled by diffusion. In these instances, the polarisation resistance becomes primarily controlled by diffusion[xxi]. The time-dependent representation of the charge transfer process is also linked to the effusion of Al^{3+} ions into the electrolyte in the pore. Therefore the ability of the substrate to re-passify is fundamental to the corrosion resistance of the coated systems.

When an aluminium alloy is coated with a porous cathodic coating, such as in the work presented here, the development of the corrosion process is unlikely to be under pure activation control[xxii]. In this case, the development of corrosion process is dominated by two key processes[xxiii] – Mass Transfer(MT) and Charge Transfer(CT). MT defines the anions at the electrolyte/metal interface and CT quantifies the oxidation/reduction reactions through electron exchange. High initial oxidation levels would rapidly expose the substrate to the corrosive environment and subsequent corrosion processes would be controlled by both CT and MT. As the corrosion process develops in the pores, however, the insoluble corrosion product interferes with the infusion of aggressive anions(Cl^-) and slows down the corrosion process. This can be seen to occur in Figure 6.

4 Summary

The process parameters for applying Flame Spray NiCrBSi coatings, as applied to two cast aluminium alloys (LM24 and Lm25) were studied. A Taguchi-based Design of Experiments approach was followed for optimising the coating deposition process. Four key parameters were identified and parameter settings were based on preliminary deposition work. Subsequent analysis of the deposited coatings was based on porosity measurements.

For the LM24 substrate, strong interactions were noted between all four of the selected process parameters. In general, low particle velocity and a narrower flame were detrimental to the integrity of the coating. However, this could be offset by increasing the flow-rate of the powder.

For the LM25 substrate, the parametric variations had little effect on the resultant deposited coatings.

Microstructural analysis of the optimised coatings indicated that substantial improvements had been achieved by performing the deposition optimisation work.

Corrosion testing of the coated substrates indicated that the coatings still contained porosity, as corrosion of the substrate was detected after only 1 hour immersion in 0.1M NaCl solution. However, the corrosion resistance of the coated substrate appeared to increase over the initial 24 hours immersion. This was attributed to pore blocking by the corrosion products which developed at the base of the pores.

5 References

[i] J. Stokes; *The Theory and Application of Sulzer Metco HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) Thermal Spray Process* ©2008 Dublin City University

[ii] *J. Stokes, L. Looney; Surf. Coat. Technol. 148 (2001) 18-24*

[iii] J.M. Guilemany, J. Fernández, N. Espallargas, P.H. Suegama, A.V. Benedetti; Coat. Technol. 200 (2006) 3064-3072

[iv] J. Kawakita, S. Kuroda, T. Fukushima, T. Kodama; Sci. Technol. Adv. Mater. 4 (2003) 281-289

[v] T.C. Hanson, G.S. Settles; J. Therm. Spray Technol. 12 (2003) 403-415

[vi] T. Fukushima, S. Kuroda; Quart. J. Japan Weld. Soc. 20 (2002) 439-444

[vii] S. Kuroda, J. Kawakit; ITSC (2004) 482-487

[viii] D. Culliton, A. Betts, D. Kennedy; submitted to Int. J. Cast Metals (February, 2011)

[ix] S. Tobe; Proc. ITSC 15 (1998) 3-11

[x] V. Pershin, J. Mostaghimi, S. Chandra, T. Coyle; Proc. ITSC 15 (1998) 1305-1308

[xi] M.F. Smith, D.T. McGuffin, J, A, Henfling, W. J. Lenling; J. Therm. Spray Technol. 2 (1993) 287-294

[xii] O. Seri; Corr. Sci. 36 (1994) 1789

[xiii] S.V. Petrov, A.G. Saakov; Proc. EUROMAT'98 3 (1998) 105-113

[xiv] S. Safai, H. Herman; Thin Solid Films 45 (1997) 295-307

[xv] H. Fukanuma; J. Therm. Spray Technol. 3 (1994) 33-44

[xvi] J.R. Davis; *Handbook of Thermal Spray Technology* ©2004 ASM International

[xvii] S. Kuroda, K. Kuroda; Sci. Technol. Adv. Mater. **9** (2008) 8 pges

[xviii] J. Kawakita, N. Maruyama, S. Kuroda, S. Hiromoto, A. Yamamiti; Mater. Trans. 49 (2008) 317-323

[xix] M. Magnani, P.H. Suegama, N. Espallargas, S. Dosta, C.S. Fugivara, J.M. Guilemany, A.V. Benedetti; Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 4746-4757

[xx] R. Baboian; *Corrosion Tests And Standards: Application And Interpretation* © 2004 ASTM Int. 107-130

[xxi] M. Kuznecov, P. Otschik, P. Obenaus, K. Eichler, W. Schaffrath; Solid State Ionics 157 (2003) 371-378

[xxii] G. Kear, B.D. Barker, K. Stokes, F.C. Walsh; J. Appl. Electrochem. 34 (2004) 1235-1240

[xxiii] Y.L. Cheng, Z. Zhang, F.H. Cao, J.F. Li, J. Q. Zhang, J.M. Wang, C.N. Cao; Corr. Sci. 46 (2004) 1649-1667

THE STRUCTURE AND CREEP DEFORMATION CHARACTERISTICS OF RAPIDLY SOLIDIFIED ALCR4,7FE1,1 (AT.%) BULK PROFILES

Miroslav Čavojský[1], Martin Balog[1], František Simančík[1], Peter Švec[2], Emília Illeková[2], Jiří Dvořák[3]
[1] Institute of Materials and Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences Račianska 75, 83102 Bratislava 3, Slovakia (ummscavo@savba.sk)
[2] Institute of Physics, Slovak Academy of Sciences, Dúbravska cesta 9, 84100 Bratislava, Slovakia
[3] Institute of Physics of Materials ASCR, Žižkova 22, 61662 Brno, Czech Republic

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

ABSTRACT:
We present the study on the rapidly solidified AlCr4.7Fe1.1 (at.%) alloy produced by gas atomization and consolidated direct extrusion. Comparison to the reference material laboratory produced by extrusion of cryo-chopped melt-spun ribbons of the same composition. Microstructure of as-atomized powders consisted of α-Al grains, Al_7Cr crystalline skeleton and with embedded traces of nano-metric quasicrystalline $Al_{84,6}Cr_{15,4}$ phase. Hot-extrusion yielded sound compacts and accommodated no major structural changes in comparison to as-atomized state. Long-term structural stability of compacts up to 300 °C, with no major structural changes and changes in mechanical properties, was proved. Thermal stability of compacts was accompanied with high mechanical properties (especially strength and Young modulus) and creep performance tested up to 300 °C. No major differences of industrially prepared alloy to the reference material were determined. Found features predetermine -presented material for service at elevated temperatures (e.g. combustion engine pistons), with superior performance to conventional Al alloy.

Key words: *aluminium, mechanical properties, melt-spinning, powder metallurgy, rapid solidification, structural stability*

1. Introduction

Aluminium alloys are widely applied as lightweight structural materials mainly due to their high specific stiffness and strength. High strength of 2XXX and 7XXX Al alloys is based on precipitation hardening and may attain up to ~700 MPa. One of the main drawbacks of these alloys is the substantial microstructure change associated with significant loss of the mechanical properties due to overaging effects starting above relatively low temperatures ~150 °C. This drawback limits the efficient use of high strength Al alloys in applications requiring higher service temperatures, in particular in engine parts as pistons, liners etc. Unwanted overaging is governed by the high diffusivity of main strengthening elements (Zn, Mg, Cu) in Al. Improvement of thermal stability of Al alloys could be achieved by introduction of alloying elements with lower diffusivity in Al, such as Ni, Cr, Mn, Fe [], however, their limited solubility in Al does not allow to attain sufficient strengthening effect.

This limitation can be overcome by use of rapid solidification (RS) techniques, which may yield high supersaturation of alloying TM elements in solid solutions based on Al []. However, RS alloys feature generally poor workability at low temperatures as a result of their low ductility [3]. This leads either to improper consolidation during compaction at low temperatures, or to the lost of mechanical properties (i.e. desired microstructures) if compaction at high temperature is used.

Cr belongs to very popular and relatively inexpensive elements used in alloying of RS alloys, because of its very low diffusion coefficient in solid Al [] and potential for high supersaturation (~ 6 at.%) in Al after RS even at lower quenching rates

**[**]. Standard industrial method of gas powder atomization (i.e. standard powder fractions) was found to be sufficient in order to prepare desired RS microstructures of Al-Cr alloys, which are formed by supersaturated Al based solid solution reinforced with nano-scale quasycrystalline phases [], []. Main advantage of such structure is relatively high ductility, which allows further compaction of RS powders into practically applicable structural parts. 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 [] and others [], RS AlCr4,7Fe1,1 (at.%) alloy prepared by gas - atomization and compacted by direct hot extrusion is presented in this study.

2. Experimental

The rapidly solidified AlCr4,7Fe1,1 (at.%) powder (**Tab. 1**) was prepared by nitrogen atomization. Size analysis proved mean powder diameter to be d_{50} = 36.6 μm (d_{10} = 11.1 μm and d_{90} = 84.7 μm). For transportation and handling purposes powder was consolidated by cold isostatic pressing (CIP) at 200 MPa into green billets prior final hot extrusion. Direct extrusion (DE) was performed at temperature T_{ext} = 450 °C, using flat faced die, average ram speed ~1 $mm.s^{-1}$ and extrusion ratio R = 11:1, which yielded the rods with diameter of Ø 6mm and length of about 300 mm. CIPed billets were heated to T_{ext} and stabilized at this temperature for 30 min prior extrusion.

Creep tests were conducted on extruded rods in tension using cylindrical samples having 5 mm in diameter and the gauge length of 50 mm. The loading axis was always parallel to the extrusion direction. The creep specimens were tested at temperatures 523 - 623 K using various applied constant stresses within the range from 100 to 250 MPa. The creep testing

atmosphere was purified argon. All of the tests were run up to the final rupture of the specimen.

Tab. 1 Chemical composition of as-atomized powder (at. %)

Element	Al	Cr	Fe	Si	Mg	Cu	Mn	P
Powders	rest	4.68	1.09	0.29	0.05	0.006	0.057	0.001

3. Results and discussion

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

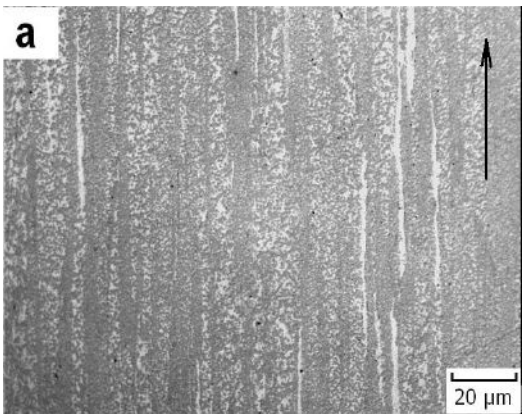
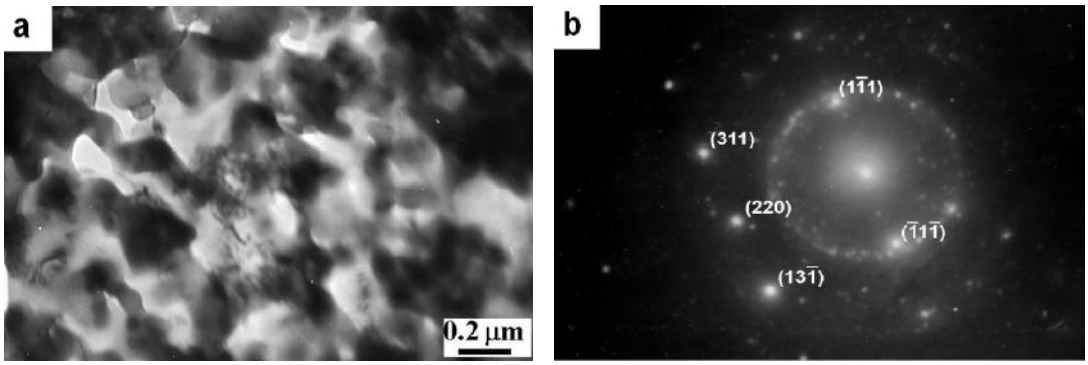


Fig. 1 Light micrograph of extruded powders in longitudinal cross-section (the arrow indicates extrusion direction)

No significant microstructural changes were observed between as atomized powder and the profile made of it by extrusion at 420°C even after its thermal exposure at 300 °C for 24 hours (**Fig.2**).



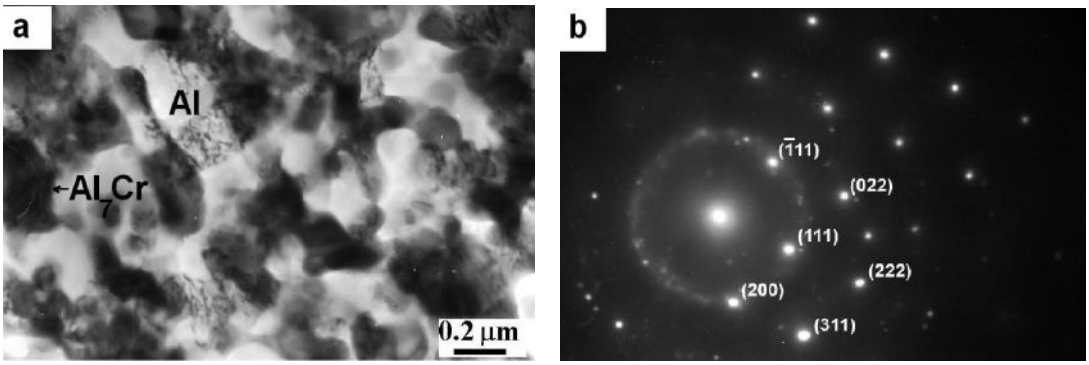


Fig. 2 Microstructure of RS AlCr5Fe0,85 alloy (top - as atomised powder, bottom – powder extruded at 420°C and annealed at 300 °C for 24 hours). a) TEM bright field; b) selected electron diffraction pattern

TEM showed that the microstructure of as-atomized powder as well as of extruded profiles consists of α-Al, quasicrystalline $Al_{84,6}Cr_{15,4}$ and crystalline Al_7Cr phases. The excellent thermal stability of RS AlCr4,7Fe1,1 alloy with no major structural changes after 24 hours annealing up to 300°C was confirmed also by XRD analysis and may be attributed to low diffusivities of Cr and Fe in solid Al.

Long-term structural stability of compacts at 300°C was also proved by hardness measurements (**Fig. 3**). 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 slight HB decline already took place.

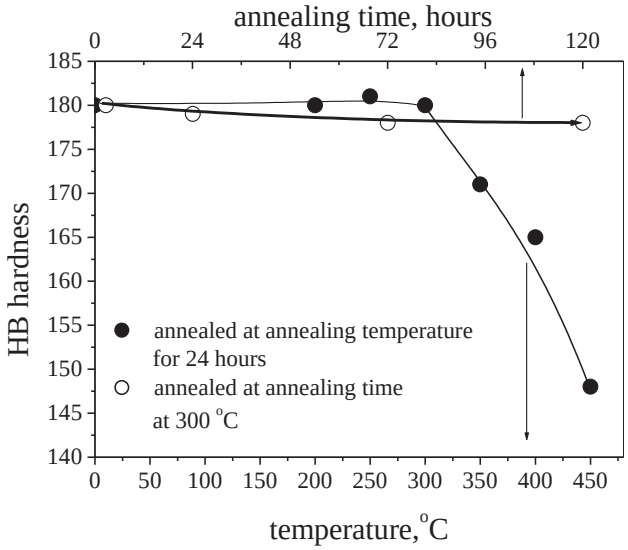


Fig. 3 HB hardness of powder compacts in as-extruded state and after 24 hours annealings at different temperatures and hardness of compacts after 300 °C annealing held for different time dwells.

Compacted rods showed room temperature ultimate tensile strength up to 500 MPa accompanied with reasonable ductility of 2%. Excellent thermal stability of alloy was accompanied with high mechanical strength of compacts tested at 300°C, where ultimate tensile strength of 304MPa, yield strength of 267MPa 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 submicron Al_7Cr crystalline phase and strengthening effect of nano-metric homogenously distributed quasicrystalline phase. Annealing at 450°C for 24 hours associated with formation of crystalline $AlCr_7$ phase yielded slight deterioration of the strength as well as ductility.

Two creep parameters obtained from experimental data are important for determination of the deformation mechanism, which controls creep rate. One of them is the stress exponent *n* that could be determined from well known power-law creep equation:

$$n = \left(\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}_m}{\partial \ln \sigma} \right)_T \tag{1}$$

where $\dot{\varepsilon}_m$ is the minimum creep rate, and T is the absolute temperature.

Fig. 4 shows the variation of the minimum creep rate with applied stress for three different temperatures. The results demonstrate different values of the stress exponent in dependence on testing temperatures. These values are very high and gradually decrease with an increase of temperature perhaps due to an increasing activity of diffusion-based processes.

The minimum creep rate was also measured at various temperatures in the interval from 523 to 623 K at constantly applied tensile stress of 150 MPa. The temperature dependences of minimum creep rate are shown in **Fig. 5**.

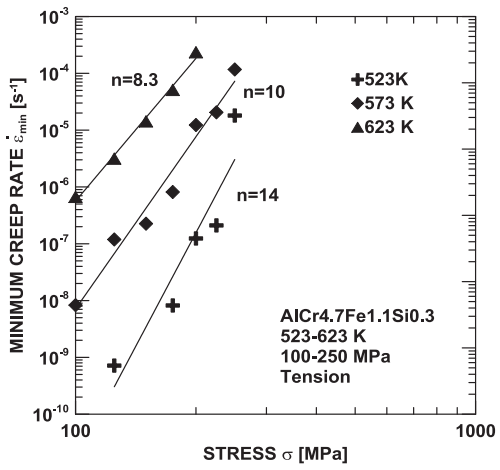


Fig. 4 Variation of the minimum creep rate with the applied stress

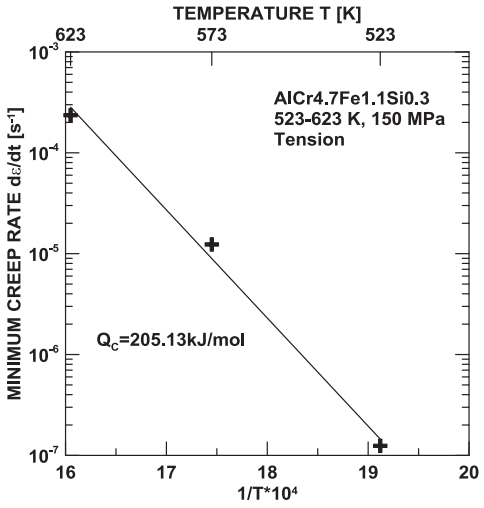


Fig. 5 Relation between creep rate and temperature for stress of 150 MPa.

The activation energy of creep Q_c is defined as:

$$Q_c = \left[\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}_{min}}{\partial(-1/kT)} \right]_\sigma$$

Thus, the activation energy Q_c can be obtained as a k – multiple of the slope of log $\dot{\varepsilon}_m$ vs 1/T plots shown in **Fig. 5**. The value of the activation energy Q_c for the composite at stress of 150 MPa is equal to 205 kJ/mol (**Fig. 5**) that is higher than that for the lattice self-diffusion in aluminium (142 kJ/mol).

Carreño et al. [8] determined for rapidly solidified Al-Fe-X-Si (where X = Cr, Mn or M_O) dispersion strengthened materials the value of the true activation energy for creep and stress exponent of creep rate. High values of stress exponent, between 11 and 18 and high activation energies, from about 200 to 700 kJ/mol were measured for all materials. The stress exponent slightly decreases with increasing temperature whereas the apparent activation

energy is shown to strongly increase with increasing temperatures. This value is well comparable with our present work. It is generally known [9,10] that PM Al alloys, unlike conventional solid-solution alloys of the same compositions, exhibit higher and variable stress exponents and activation energies of creep. In particular, the reported apparent activation energies for creep are higher than that for self-diffusion in Al. The differences in creep behaviour between PM Al alloys and conventional solid-solution Al alloys have been attributed to the existence of a threshold stress in creep [9,10] at low stresses.

Existence of the threshold stress could be verified by long-term experiments which should be carried out at the more extensive stress range than that used in this study. It should be noted that present tests were carried out in power-law creep region where the controlling creep deformation mechanism is an intragranular dislocation process involving the glide and climb of dislocations.

4. Conclusions

The powder rapidly solidified from AlCr4,7Fe1,1 melt was extruded into the sound bulk profiles. "Blocky" microstructure of 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 powders at used extrusion temperature enables consolidation of as- atomized powders at low extrusion pressures. It was confirmed that if RS melt-spun ribbons are replaced with conventional atomized powders profiles with very similar features can be obtained. That makes potential up-scaling of presented procedure feasible. The creep data shown that the values of the apparent stress exponent of the minimum creep rate are high and variable, and the activation energy of creep is higher than that for self-diffusion in aluminium probably due to the existence of threshold stress at very low stresses. However, this study did not provide direct evidence for the existence of the threshold stress for creep due to limited extent of creep experiments. Creep results suggest that the creep rate-controlling process is an intragranular deformation involving the glide and climb of dislocations.

5. Literature

[1] W.F.Gale, T.C.Totemeier: Smithells Metals Reference Book, Eighth Edition, Elsevier, Oxford, 2004
[2] Inoue, A.: Prog. Mat. Sci., 43, 1998, p. 365.
[3] M. Balog, J. Nagy, F. Simancik, K. Izdinsky, P. Svec, D. Janickovic, Kovove Mater. 442006 341
[4] Inoue, A., Kimura, H., Masumoto, T.: J. Mater. Sci., vol. 24, 1989, p. 2437
[5] 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.
[6] H.M. Kimura, K. Sasamori, A. Inoue, Materials Science and Engineering 294–296 (2000) 168–172
[7] P. S. Goodwin, P. Tsakiropoulos and N. Saunders, Materials Science and Engineering, 98 (1988) 61-64
[8] F. Carreño et al.,Mater. Sci. Eng. A230 (1997) 116.
[9] F.A. Mohamed, Mater. Sci. Eng. A 245 (1998) 242.

[10] Y. Li, S.R. Nutt, F.A. Mohamed, Acta Metall. Mater. 45 (1997) 2607.

Acknowledgment

This study was elaborated within the projects "ITMS 26240120020 – Building of center of excellence for research and development of structural composite materials – CEKOMAT II" supported from the R&D program of ERDF and "VMSP-P-0153-09 – Development of Aluminium Foam Panel for Ceiling Cooling and Wall Heating – WALFOAM" supported by Slovak Research and Development Agency.

GROUNDWATER TREATMENT BY NANOFILTRATION – PILOT TESTING IN BARANJA COUNTRY

PILOT ISTRAŽIVANJE KORIŠTENJA NANOFILTRACIJSKIH MEMBRANA ZA OBRADU PODZEMNIH VODA BARANJE

Mihajlo Čikara[1], dipl.ing. stroj. , dr.sc. Mario Šiljeg[1], dipl. kem. ing., dr. sc. Miroslav Kukučka[2], dipl. ing. Kem.
[1]VODOTEHNIKA d.d. , Koturaška 49, 10000 Zagreb
[2]"Envirotech" d.o.o., S. Popovića 42, 23300 Kikinda

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

SAŽETAK:
U ovom radu ispitana je mogućnost korištenja nanofiltracijskih membrana za uklanjanje otopljenih organskih tvari i drugih parametara sirove vode, čije su koncentracije iznad MDK (maksimalno dopuštena koncentracija). Sirova voda se zahvaća uronjenom vertikalnom crpkom iz zdenca. Voda je bikarbonatnog tipa sa povećanom koncentracijom amonijaka, dušika i natrija. Pilot postrojenje je bilo kapaciteta 800l/h permeata (pročišćene vode). Rezultati istraživanja pokazali su da se nanofiltracijske membrane mogu efikasno koristiti za pročišćavanje sirove vode čije je opterećenje karakteristično ispitanom uzorku.

***Ključne riječi**: nanofiltracija, membrana, organske tvari, pilot postrojenje, podzemna voda.*

ABSTRACT:
The main task of this work is to explore the possibility of using Nano filtration membranes for removing of dissolved organic matters and other parameters of raw water whose concentrations are above MCL (maximum contamination level). Raw water is being transported from well with centrifugal pump. This is bicarbonate type of water with high level of ammonium, nitrogen and sodium. The pilot plant had a capacity of 800 m/h of permeate (treated water). Results of the research showed that Nano filtration membranes can be efficiently used for raw water treatment which is polluted like the tested sample.

***Key words**: nanofiltration membranes, organic matters, pilot plant, well water.*

Uvod

Sirova podzemna voda na specifičnoj lokaciji u Baranji, Hrvatska, zahvaća se uronjenom vertikalnom crpkom u zdencu sa dubine od 180 m. Voda se cjevovodom dovodi do instaliranog pilot postrojenja.
Kvaliteta sirove vode po svom sastavu ne odgovara normama za kvalitetu vode za piće[1], a u dužem vremenskom praćenju od nekoliko godina bila je prosječnog kemijskog sastava prikazanog u *tablici 1*:

Tablica 1: Prosječan sastav istraživane sirove podzemne vode

Parametar	**Maksimalno dopuštena koncentracija MDK**	**Sirova voda**
Boja (^{o}Co-Pt)	5	47
Mutnoća (NTU)	1,0	0,3
pH vrednost	6,8 – 8,5	7,9 - 8,3
Oksidativnost - Utrošak $KMnO_4$ (mg O_2/l)	5	7 - 8
Elektrovodljivost µS/cm	1000	610
Bikarbonati (mg/l)	/	
Karbonati (mg/l)	/	28
Ukupna tvrdoća ^{O}dH	/	1,5
Karbonatna tvrdoća ^{O}dH	/	0,9
Nekarbonatna tvrdoća ^{O}dH	/	0,5
Amonijakalni dušik (mg N_2/l)	0,5	2,10 - 2,35
Huminske tvari (mg/l)	/	16,20
Arsen (mg/l)	0.05	0,012 – 0,014
Natrij (mg/l)	150	160 - 210

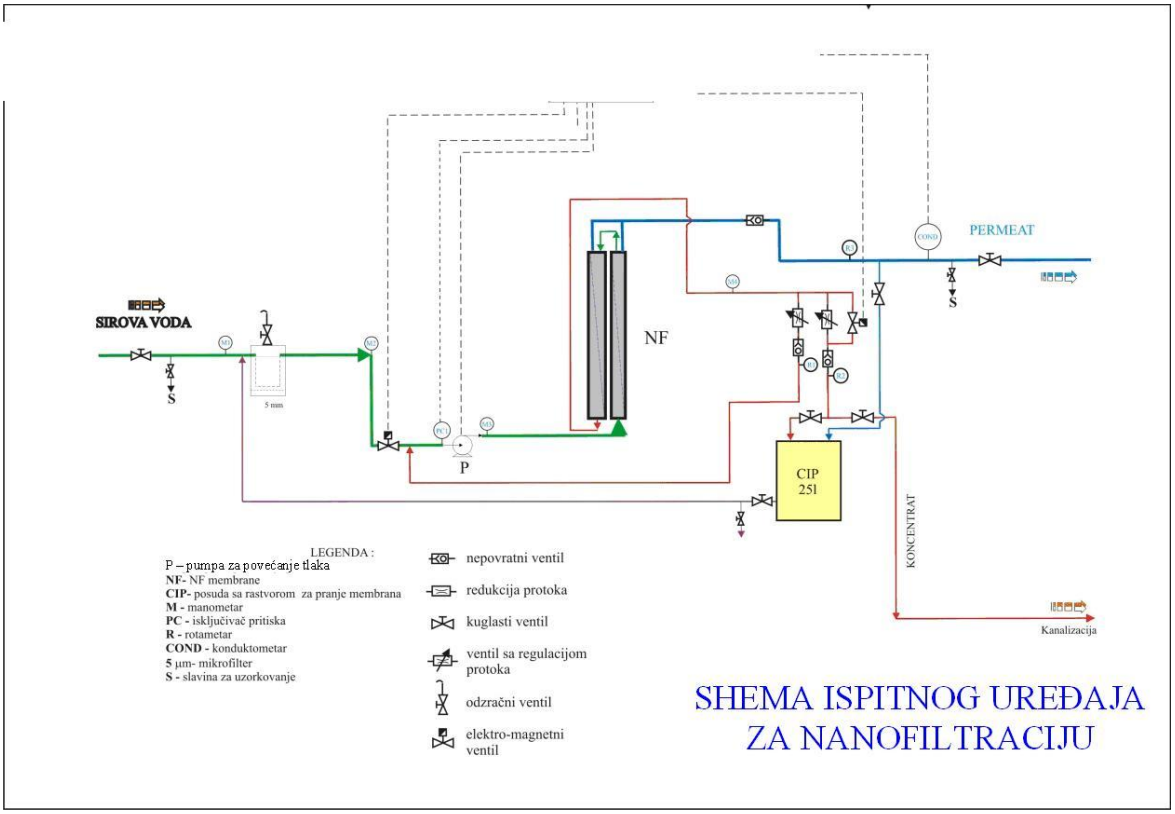
Tablica 1: Prosječan sastav istraživane sirove podzemne vode

Iz ovog pregleda vidljivo je kako je sirova bunarska voda sa specifične lokacije na području Baranje, natrij - bikarbonatnog tipa sa povećanim koncentracijama organskih – huminskih tvari, amonijakalnog dušika i natrija. Ova voda ima karakterističnо žuto obojenje.

Opis ispitnog uređaja

Na izlazu iz potisne bunarske cijevi priključen je ulaz sirove vode u pilotno postrojenje kapaciteta 800 l/h permeata[2]. Pilotno postrojenje sastojalo se od: mehaničkog filtera finoće filtracije 5 µm, pumpe za dizanje tlaka, proizvođača Grundfos, presostata, elektromagnetnih

ventila, konduktometarske sonde, rotametara za mjerenje trenutnog protoka permeata, koncentrata i recirkulacije, komandnog ormara, filtracionih membrana (2 kom) i programskog kontrolnog sustava – PLC-a, sa mikroprocesorskim konduktometrom i brojilom sati rada. (Slika 1).



Slika 1: Shematski prikaz pilot postrojenja

Metodologija istraživanja

Ispitivanje prikladnosti membrana za uklanjanje otopljenih organskih tvari i soli, izvođeno je tako da je uvijek kao polazna hidraulička točka bio uvjet maksimalnog protoka koncentrata. Pri uspostavi takvog polaznog uvjeta praćen je tlak sirove vode na ulazu u crpku za dizanje tlaka, ulazni i izlazni tlak na membranama, elektrovodljivost permeata, kao i protoci permeata i koncentrata.

Eksperiment je također uključivao povećanje protoka permeata do poznate vrijednosti, što je izazivalo smanjenje protoka koncentrata i povećanje ulaznog i izlaznog tlaka na membranama, kao i elektrovodljivosti permeata.

Analize permeata i koncentrata

Analitički parametri rada postrojenja dobivani su na način da su se svakih osam sati uzimali uzorci vode, a usporedno s tim su bilježene vrijednosti tlakova, protoka i omjera permeata i koncentrata.
Neki od analitičkih parametara pročišćene vode određivani su na licu mjesta, a neki u ovlaštenom laboratoriju Zavoda za javno zdravstvo.

Obzirom na poznate kemijske karakteristike sirove bunarske vode, odabrani su najbitniji karakteristični parametri koji su analizirani u svim uzorcima permeata i koncentrata[3].
Određivani su karakteristični parametri kako slijedi: pH, elektro-vodljivost (EC), koncentracija otopljenih organskih tvari preko utroška $KMnO_4$ – oksidativnost (OX), amonijakalni dušik (N), natrij (Na) i hidrogenkarbonati (HCO_3).

Iz dobivenih rezultata izvedeni su zaključci o odnosu: protok permeata prema protoku koncentrata, korištenom tlaku, kao i kvaliteti pročišćene vode (permeata).

Rezultati

Pilot uređaj je konstruiran za usporedno ispitivanje - testiranje dvije membrane (M1 i M2) standardnih dimenzija (4" x 40"), američkog proizvođača "TRISEP" [4].
Efikasnost korištenih membrana praćena je preko hidrauličkih uvjeta rada membrana (tlaka i protoka), te kemijskih parametara permeata (pročišćene vode), te koncentrata (otpadne vode).
Tablično i grafički prikazani rezultati su srednje vrijednosti triju uzastuno provedenih eksperimenalnih mjerenja i analiza za svaki parametar.
Ispitivane su dvije serijski povezane, indentične nanofiltracijske membrane (M1 i M2) tipa **4040-XN45-TSF.**
Promjer svake membrane je 101 mm a dužina 1016 mm. Aktivna filtracijska površina jedne membrane je 7,9 m^2, odnosno ukupno 15,8 m^2. Dobiveni hidraulički pokazatelji prikazani su u *tablici 2*, a rezultati analitičkih parametara prerađene vode u *tablici 3*.

Tablica 2: Hidraulički pokazatelji membrana

Redni broj	Qp (l/h)	Qc (l/h)	Y (%)	F (l/hm^2)	p1 (bar)	p2 (bar)	Δp (bar)
1.1.	500	480	51	26,60	6,3	5,5	1
1.2.	600	350	60	37,97	7,2	6,4	1
1.3.	700	150	78	44,30	8,8	7,8	0,7
1.4.	800	120	87	50,63	9,8	9	0,9

Qp – protok permeata
Qc – protok koncentrata

Y- koeficijent iskorišćenja = (Qp /(Qp + Qc))* 100
F – fluks = Qp/S
S – površina dvije NF membrane = 15.8 m^2

Tablica 3: Istraživani parametri vode

	Redni broj	F (l/hm^2)	pH	EC (µS/cm)	OX (mgO_2/l)	NH_4-N (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	Na (mg/l)
Sirova voda	**R**	**0**	**7,90**	**622**	**7,42**	**2,24**	**476**	**186**
Pročišćena voda	P1	26,6	8,00	302	1,48	1,14	222	96
	P2	37,97	8,04	300	1,08	1,28	204	92
	P3	44,30	8,10	322	0,50	1,36	282	98
	P4	50,63	8,20	448	1,14	1,74	296	124

p_1 – tlak na ulazu u membrane
p_2 – tlak na izlazu iz membrana

Δp – pad tlaka = $p_1 - p_2$

Povećanjem tlaka na membranama povećava se i protok permeata, a smanjuje protok koncentrata.
Ulazni tlakovi na membranama kretali su se u rasponu od 6,5 do 9,9 bara, a izlazni od 5,5 do 9,0 bara.
Razlika tlakova na ulazu i izlazu iz membrana je uglavnom konstantna, i iznosi 0,8 bara.

Stupanj protočnog iskorištenja membrana je u rasponu od 51 do 87 %.

Zaključak

Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako se povećanjem tlaka na membranama povećava i fluks, odnosno protok permeata. U području ulaznih tlakova od 6,3 do 9,8 bar, protok permeata se povećava od 500 do 800 l/h a fluks sa 26,60 na 50,63 l/hm^2.
pH vrijednost permeata također raste s povećanjem protoka kroz membrane, i to u rasponu od 7,90, koliko je pH sirove vode, do 8,20, koliko iznosi pH permeata pri protoku od 800 l/h.
Elektrovodljivost permeata raste sa povećanjem fluksa. Pri najmanjem fluksu permeata, elektrovodljivost sirove vode je smanjena za 48,5 % i iznosi 302 µS/cm. Pri najvećem fluksu permeata elektrovodljivost iznosi 448 µS/cm, ili 72 % od ulazne vodljivosti. U prosjeku se vodljivost sirove vode smanjuje za 60 %.
Otopljene organske tvari izražene preko utroška $KMnO_4$ se jako dobro uklanjaju. Međutim, nije uočena ovisnost fluksa i sadržaja organskih tvati u permeatu. Efikasnost uklanjanja otopljenih organskih tvari je u prosjeku 86 %.

Koncentracija amonijakalnog dušika pokazuje trend povećanja sa porastom protoka permeata.
Hidrogenkarbonatni ioni se uklanjaju s prosječnom efikasnošću od 47 %.
Sadržaj natrija raste sa porastom protoka permeata. Korištene membrane imaju prosječno 45 %-tnu efikasnost uklanjanja natrija iz sirove vode.

]

Literatura

[1.] Habuda-Stanić, M. , Kuleš, M. , Kalajdžić, B. , Romić, Ž. , *Desalination* **210** (2007) 157–
162
[2.] Kukučka, M.; Habuda-Stanić, M.; Šiljeg, M. , Proceedings of the 11th International Conference on Environmental Science and Technology, (2009) 649-655
[3.] Varsanyi, I. , Kovacs, L.O., Appl. Geochem **21** (2006) 949 – 963
[4.] Radcliff, R. , Zarnadze, A. , Water conditoring and Purification (2004) 23 - 25

ASSESMENT OF OVERALL MIGRATIONS FROM MULTILAYER ALUMINUM / POLYMER LAMINATE TO ACID FOODS

PROCJENA GLOBALNE MIGRACIJE IZ VIŠESLOJNIH ALUMINIJSKO/POLIMERNIH LAMINATA U KISELU HRANU

Nino Dimitrov, Tomislav Vulić, Zlata Hrnjak-Murgić*
Croatian National Institute of Public Health, Object of Common Use and Medical Device Department, Rockefellerova 7, HR-10000 Zagreb, Croatia, nino.dimitrov@hzjz.hr
*Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb, P.O.Box 177 HR-10000 Zagreb, Croatia, zhrnjak@fkit.hr

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

ABSTRACT:

Food comes into contact with a variety of materials during the production process, packaging, storage and in its final preparation as a meal in the consumer's kitchen. Significant numbers of packaging materials are usually combination of two or more materials, like laminates. Multilayer laminate for food packaging very often presumes coated surface of one material by another (1). Polymers are well known material used for coatings of other packaging materials like metals to prevent corrosion and extraction of byproducts in food.

The aim of this work was to determinate overall migrations from a multilayer aluminum/polymer laminate films that was in contact with 3% acetic acid simulating conditions of contact with acid food. Migration tests were carried out for 10 days at temperature of 40 ± 2°C according to HRN EN 1186-5:2004 standard.

In order to gather more information about polymeric thermal varnish and possible migrants from aluminum/polymer packaging obtained dry residue was pyrolized at 650°C by Frontier double shot pyrolyzer interfaced with Shimadzu gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) 2010 Plus.

Prior to pyrolysis evolved gas analysis-gas chromatography/mass spectrometry (EGA-GC/MS) was preformed and obtained results were compared with pyrolysis products. Thermogram of evolved gas analysis from dry residue showed good correlation with obtained pyrolysis results. In addition to products, byproducts such as ketones were detected in significant proportions from adhesives and upper layers of laminate by pyrolysis. The results have shown a significant impact of acid media on the concentration of the obtained overall migrations due to increased overall migration values.

Keywords: *aluminum/polymer laminate, overall migration, acid food, evolved gas analysis- gas chromatography/mass spectrometry, pyrolysis - gas chromatography/mass spectrometry,*

Sažetak

Hrana dolazi u kontakt s cijelim nizom materijala tijekom proizvodnje, pakiranja, pohrane i konačne pripreme za konzumaciju u potrošačevom domu. Ambalažni materijal često je kombinacija dva ili više materijala, kao što je to slučaj s laminatnim materijalima. Višeslojni laminati koji se koriste za pakiranje hrane obično podrazumijevaju premaz jednog materijala s drugim (1). Polimeri su poznati po svojoj primjeni kao premazi drugih ambalažnih materijala, obično metala, radi prevencije korozije ili ekstrakcije nusprodukata u namirnice.

Cilj ovog rada bio je odrediti globalne migracije iz folija višeslojnog aluminijsko/polimernog laminata u dodiru s 3%-tnom octenom kiselinom koja simulira uvjete dodira s kiselom hranom. Provedeni su migracijski testovi u trajanju od 10 dana pri temperaturi 40 ± 2°C, a u skladu sa zahtjevima norme HRN EN 1186-5:2004.

U cilju prikupljanja više informacija o polimernom termolaku i mogućim migrantima iz aluminijsko/polimernih laminata, dobiveni suhi ostatak je piroliziran pri 650°C na dvonamjenskom pirolizatoru marke Frontier spojenom na plinski kromatograf s masenim spektrometrom marke Shimadzu (Py-GC/MS) 2010 Plus.

Prije same pirolize provedena je analiza oslobođenih plinova plinskom kromatografijom s masenom spektrometrijom (EGA-GC/MS), a dobiveni rezultati uspoređeni su s produktima pirolize. Analiza termograma oslobođenih plinova suhog ostatka pokazala je dobru korelaciju s rezultatima pirolize. Osim osnovnih pirolitičkih produkata, otkriveno je prisustvo i nusprodukata, poput ketona i to u značajnim koncentracijama, iz ljepila i gornjih slojeva laminata. Dobiveni rezultati pokazali su značajan utjecaj kiselog medija na vrijednosti koncentracije produkata globanih migracija budući da je primijećen porast njihovih vrijednosti.

Ključne riječi: aluminijsko/polimerni laminat, globalna migracija, kisela hrana, analiza oslobođenih plinova – plinska kromatografija/masena spektrometrija, piroliza–plinska kromatografija/masena spektrometrija

1. Introduction

In the modern food chain system it is hardly conceivable to distribute foodstuffs without packaging. Traditionally, food packaging has been limited to the preservation and protection of food from environmental factors including: chemical, physical and biological influences up to the point of consumption. This emphasizes the need to retard spoilage, extend shelf-life and preserve the quality of packaged food (2,3). In the future, innovative systems will be required to meet increasing expectations in terms of convenience and quality while meeting strict environmental and safety standards.

Laminates of plastics are widely used due to their ability to provide a good barrier to water ingress have potentially excellent sealing properties and are relatively inexpensive. However, it is a poor barrier to oxygen and is therefore often used in laminates in conjunction with other barrier materials, i.e. aluminium foil, forming a multilayer packaging material. Laminates that are based on aluminium foils and plastic films are joined with an adhesive (4). Strong adhesion between polymer and Al layers in is essential to enable the packaging to fulfill its purpose. The main problem with this kind of material is delamination, which results in the separation of packaging layers, an undesirable effect that causes customer rejection. This process is caused by the migration of certain components of the packed product through the polymer layers. These compounds can interact with the inter-layer bonds and weaken the joint between the layers causing a reduction of packaging stability.

Reduction of layers in laminates can lead to health safety problems because packaging, when in with contact with food is potentially reactive (5). This in fact makes more difficult to choose the right packaging for a particular in contact with appropriate type of food (acid, neutral, fat or alcoholic). Characterization of the polymer is very important in regards to the possible migrants (additives, monomer etc.) which can be consumed together with food. Evolved gas analysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry (EGA-GC/MS) in combination with Pyrolysis - Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Py-GC/MS*)* is useful tool in characterization and detection of potential migrants from packaging into food.

2. Experimental

2.1 Materials

The overall migrations test was carried out on sample of laminate aluminium/poly(ethylene-terephthalate)/thermal varnish, 37µm thick (i.d.87303) and exposed to an acid food simulant 3 vol% acetic acid prepared from 99,5 vol% p.a. was used. Acetic acid was obtained from T.T.T. d.o.o. (Sveta Nedjelja, Croatia) chemicals Company. The layer in contact with the food (food simulant) was a thermal varnish and did not contain ink on the outer surface.

2.2 Methods

Overall Migration

An overall migration test is carried out in glass migration cells (manufactured by Fabes GmbH) according to the test method HRN EN 1186-5:2004. Testing conditions represent the worst scenario of exposure for packaging and food over a period of 365 days at room temperature. Exactly 1 dm^2 of laminate contact surface (thermal varnish) was placed in contact with acidic food (simulant 3% acetic acid) and was thermostated (thermostat type Inko BST 120) for a period of 10 days at a temperature of 40 ± 2^0 C. The overall migration was measured each day in triplicate and obtained results were expressed as mg/dm^2 with a related uncertainty of ± 0,7 mg/dm^2. The obtained results are in the term of a dry residue representing the overall migration substances from packaging into food.

Evolved gas analysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry (EGA-GC/MS)

The dry residue obtained after migration tests was further analyzed in a Frontier Lab microfurnace (Multifunctional Double-Shot pyrolyzer PY-2010 iD) that is connected online to a mass detector via deactivated metal capillary tube Frontier UDTM -2,5N (0, 15 mm i.d., 2, 5 m length). A 0.2 mg sample of dry residue was analyzed in a pyrolyzer quartz tube using helium as a carrier gas under a furnace temperature programme beginning at 0°C with a heating rate of 20°C /min up to 600 °C. The GC oven was held at isothermal conditions of 300°C. The GC Injection port was in a constant linear velocity mode at 50 kPa with a split ratio of 1/50 and a column flow of 0.57mL/min. The pyrolyzer interface temperature was kept at 320 °C in auto mode and the GC Interface temperature set at 280°C. A mass spectrometer was operated in the EI mode with a mass range of 29-600 amu and a scan speed of 1250 amu/sec. Peak identification was performed using a quadrupole mass-spectrometer according to NIST 05 and Mass Spectral Libraries for Polymers and Additives and Search Software Search „All-In-One“ EGA-MS06 library.

Pyrolysis- Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Py-GC/MS)

The pyrolysis of the samples (dry residue obtained after migration test) was carried out in a multifunctional Frontier Lab double-shot pyrolyzer PY-2010 iD. A 0.2 mg sample of dry residue was pyrolyzed at 650 °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 an 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 GC injector were kept at 320 °C. GC Injection port was in constant linear velocity mode at a pressure of 140kPa of split ratio of 1/300 and column flow 2,2 mL. A GC oven was programmed at 70°C with a heating rate at 20°C /min up to 320°C and held for 3 minutes. A mass spectrometer was operated in EI mode at 0,86 kV. The mass range of 25-800 amu was scanned at speed of 1666 amu/sec. Peak identification was performed using a quadrupole mass-spectrometer.

3. Results and Discussion

3.1 Overall Migration

Results of the overall migration test are presented in Fig- 1 with the dependence on time (days) that were obtained at slightly elevated constant temperature. Results show that the overall migration exceeded maximum permitted concentration of 10 mg/dm^2 in the first day (Fig. 1) of analysis. Migration is function of temperature, time, amount of potential migrant level in polymer and the patrician coefficient. In this case mobility of migrants and temperature are crucial factors in mass transfer from packaging into food. All of these factors had a strong impact on migration. The acetic medium which was in contact with the packaging shows insufficient thickness of the thermal varnish and promotion of mass transfer from other layers from packaging into food. It is obviously that lack of thickness of thermal varnish that caused corrosion of aluminum from the non food contact side.

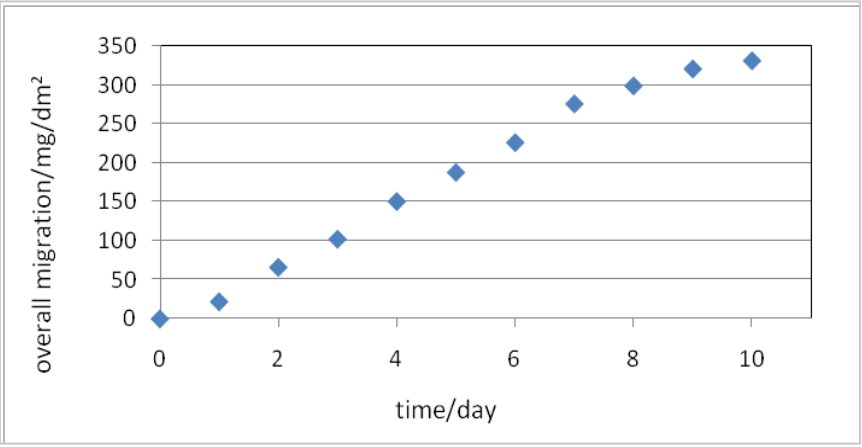


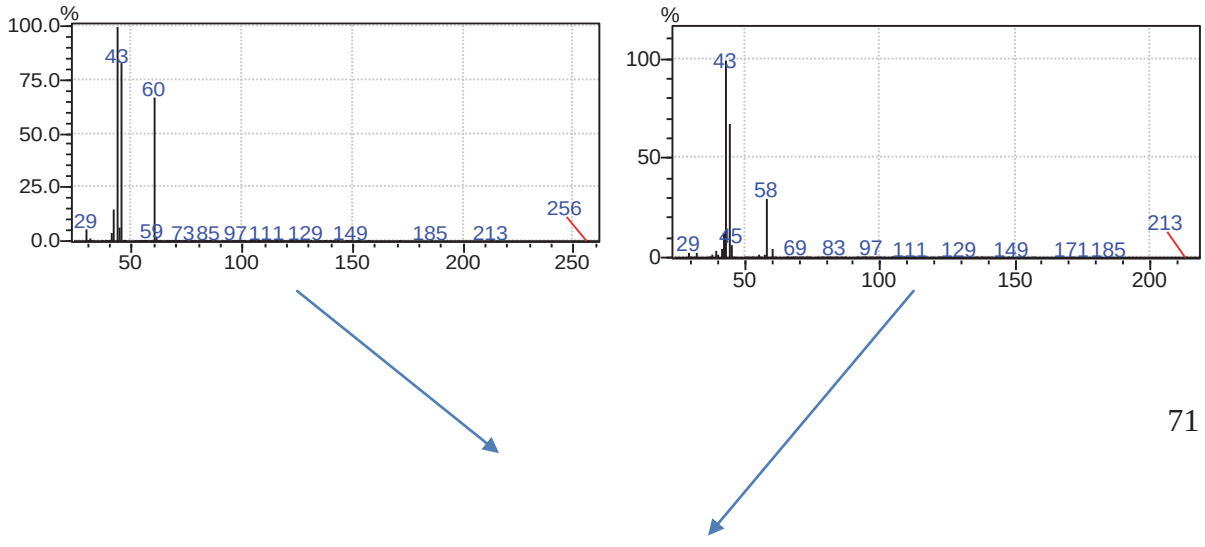
Fig. 1 – Overall migration of 3% acetic acid over a period of 10 days at temperature of 40 ± 2°C (test method HRN EN 1186-5:2004)

The migration products of packaging have a strong impact on organoleptic properties of food due to its presence in very high concentrations. After ten days at a temperature of 40 ± 2°C the overall migration yield was 330 ± 0,7 mg/dm^2 (Fig.1). Such a high concentration of migrants and their continuous increase proved that mass transport did not obey 2nd Fick Law of diffusion where each migration products obtain its maximum. Diffusion according to 2nd Fick Law holds true for monolayered foil or films while in multilayered packaging the concentration of migrant continuously increases due to constant extractions at first only from one layer and later from others.

3.2 Evolved gas analysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry

After the migration test the dry residue was examined and characterized by EGA-GC/MS. The evolution of gases during the temperature-programmed pyrolysis are shown in Fig. 2, which presents a thermogram with the integrated sum mass spectra of dry residue after migration test from a position of total ion current (TIC). EGA-GC/MS, in the thermogram (Fig. 2) shows maximum peak intensities at 271 ^{0} C and 350 ^{0} C. Products of thermal degradation can also be observed at the temperature interval of 400-500 ^{0} C. Dry residue at the top of the peak (at 271 ^{0} C) showed mass to charge ratios of m/z 40 and 60, specific for acetic acid originating from food stimulant 3% acetic acid. The top of the second peak (at 350 ^{0} C) showed mass to charge ratios of *m/z 43* and *58*, specific for acetone.

Obtained results of mass spectra at top of the peaks show good correlation regarding mass intensities with integrated sum of mass spectrum presented in Fig. 3 Mass to charge ratios of *m/z 105* and *m/z 149* from integrated sum of mass spectrum may originate from poly(ethylene-terephtalate) which is one of main constituents of multilayered packaging.



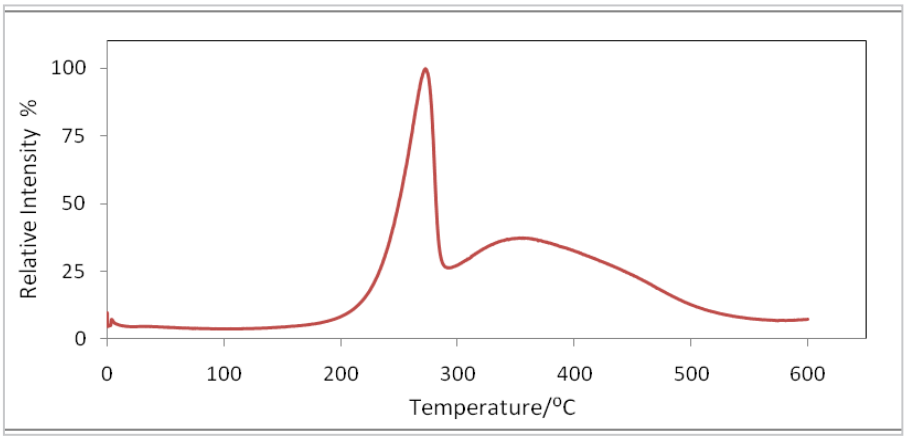


Fig. 2 – Thermogram of dry residue after migration test represent relative peak intensities of evolved gases at temperature interval of 0-600 ^{0} C with associated mass spectra at top of the peaks.

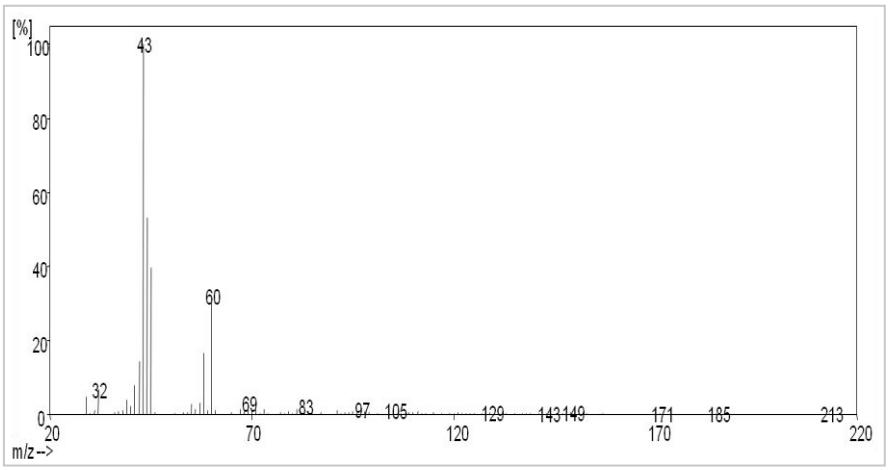
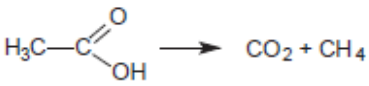


Fig. 3 – Integrated sum mass spectra obtained from evolved gases at a temperature interval of 0-600°C from dry residue after migration test.

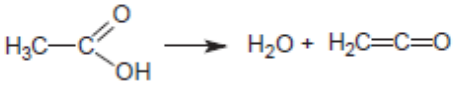
3.3 Pyrolysis- Gas Chromatography/Mass Spectrometry

After considering the EGA-GC/MS results, a 0,2 mg sample of dry residue from overall migration was also studied by Py-GC/MS. Samples were subjected to Pyrolysis at 650 °C and the products were analyzed by Mass Spectrometry (Py-GC/MS). Pyrolysis degradation products are shown in Table 1 and were calculated using the area normalization calibration method. Some of the detected degradation products (eg. acetone, acetic acid or acetic acid anhydride) were expected while others were not (eg. toluene, o-xylene, furan, 2,4-dimethyl-, benzene, 1,3,5-trimethyl-,1,2-diphenyl-1-isocyanoethane). Acetone is used as a reactive thinner for sealing polyester, vinyl resins and adhesives but can also originate from acetic residue. The higher yield of CO_2 can be assigned to the first decomposition reaction of acetic acid. At temperatures between 460 °C and 600 °C, acetic acid decomposes following two main reactions as shown in equations (1) and (2) below (6):



(1)

and



(2)

From the results presented in Table 1 it can be seen that main obtained pyrolysis products are: carbon dioxide (38wt%), acetone (20 wt%), and acetic acid while methyl as a major co-product can be observed in many other chemical compounds.

Table 1 - Pyrolysis degradation products of dry residue after migration test at 650°C.

ID#	Name	Rt	m/z	wt%
1	Carbon dioxide	1,009	44	38,93
2	Acetone	1,065	43	20,23
3	Acetic acid	1,15	45	21,59
4	Acetic anhydride	1,341	43	5,16
5	4-Penten-2-one, 4-methyl	1,433	43	1,74
6	Toluene	1,52	91	0,72
7	3-Penten-2-one, 4-methyl-	1,596	83	0,73
8	Cyclopentadiene, 2,5,5-trimethyl-	1,7	93	0,06
9	Cyclopentene, 3-ethylidene-1-methyl-	1,889	93	0,09
10	o-Xylene	1,962	91	0,62
11	1,3-Cyclohexadiene, 1,3,5,5-tetramethyl-	2,18	121	0,07
12	Furan, 2,4-dimethyl-	2,498	96	0,04
13	Benzene, 1,3,5-trimethyl-	2,555	105	1,46
14	1-Decene	2,661	41	0,05
15	Benzene, 1-ethyl-3-methyl	2,743	105	0,12
16	Benzene, 1,1'-(1-ethenyl-1,3-propanediyl)bis-	3,069	117	0,04
17	2-Cyclohexen-1-one, 3-methyl-	3,154	82	0,07
18	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	3,195	119	0,04
19	Cinnamaldehyde, (E)-	3,583	131	0,08
20	2-Cyclohexen-1-one, 3,5,5-trimethyl-	3,664	82	0,06
21	2-Methylindene	3,925	130	0,06
22	Phenol, 2,5-dimethyl-	3,986	122	0,07
23	1-Tridecene	4,16	43	0,04
24	1H-Benzimidazole, 5,6-dimethyl-	4,363	146	0,16
25	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	4,755	129	0,10
26	Benzene, 1-(2-butenyl)-2,3-dimethyl-	4,8	145	0,04
27	Naphthalene, 1-methyl-	5,057	142	0,04
28	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-	5,551	143	0,04
29	1-Tetradecene	5,646	43	0,04
30	Naphthalene, 1,7-dimethyl-	5,961	156	0,05
31	Benzene,1,1'-(1,2 ethanediyl)bis-	6,395	91	0,40
32	Benzene, 1,1'-(1,2-dimethyl-1,2-ethanediyl)bis-	6,665	105	0,12
33	1,2-Diphenyl-1-isocyanoethane	7,847	91	0,59
34	Ethanone, 2-(2-ethenylphenyl)-1-phenyl-	7,914	105	0,05
35	trans-2,3,5-Trimethoxy-,beta,-methyl-,beta,-nitrostyrene	8,152	253	0,06
36	1,3-Butadiene, 1,4-diphenyl-, (E,E)-	8,473	206	0,07
37	Phthalic acid, butyl undecyl ester	8,684	149	0,05
38	Z-(13,14-Epoxy)tetradec-11-en-1-ol acetate	8,724	43	0,05

39	2-Nonadecanone	8,843	58	0,12
40	2,5-Diphenyl-1,5-hexadiene	8,891	130	0,09
41	1,4-Ethenoanthracene, 1,4-dihydro-	8,985	204	0,06
42	Cyclooctacosane	9,128	43	0,02
43	Ethanol, 2-(9-octadecenyloxy)-, (Z)-	9,207	41	0,09
44	1,2-Dihydro-3-phenylnaphthalene	9,283	206	0,03
45	9-Tricosene, (Z)-	9,329	97	0,03
46	2-Phenylnaphthalene	9,395	204	0,10
47	9-Undecenal, 2,10-dimethyl-	9,792	43	0,04
48	2-Bromopropionicacid, octadecyl ester	10,008	97	0,05
49	Trihexadecyl borate	10,093	57	0,07
50	Sulfurous acid, butyl undecyl ester	11,718	207	0,07
51	(2,3-Diphenylcyclopropyl)methyl phenyl sulfoxide, trans-	11,651	91	0,28
52	4,6-di-tert-Butylresorcinol	11,718	207	0,07
53	4-Methyl-2,4-bis(4'-trimethylsilyloxyphenyl)pentene-1	12,512	207	0,23
54	9-Hexadecenoic acid, eicosyl ester, (Z)-	13,037	57	0,66
55	erythro-7,8-Bromochlorodisparlure	13,662	69	0,25
56	Silicic acid, diethyl bis(trimethylsilyl) ester	13,557	207	1,06
57	2,4,6-Cycloheptatrien-1-one, 3,5-bis-trimethylsilyl-	14,004	207	0,57
58	2,4(1H,3H)-Pyrimidinedione, 6-amino-1,3-di-2-propenyl-	14,187	207	0,52
59	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	14,474	207	0,93
60	1,2,4-Triazol-3-amine, 5-(1,3,5-trimethyl-4-pyrazolyl)amino-	15,269	207	0,77

Results for evolved gases from the two major peaks (Fig. 2) of acetic acid and acetone are in excellent correlation with pyrolysis degradation products with highest yields detected in Table 1. The assumed origin of the other detected substances is from other non food, contact layers of packaging or from the adhesive. Other detected substances with *m/z of 207* are supposed to originate from pyrolysis degradation byproducts of the separation column phase (siloxane).

4. Conclusions

Results showed that the multilayer sample of laminated aluminium/ poly(ethylene-terephthalate)/ thermal varnish is not inert when in contact with acidic food, which can be concluded with regard to the high values of overall and specific migrations. EGA-GC/MS and Py-GC/MS analysis showed very good correlation in identification of major products of specific migration. Thin layers of thermal varnish in contact with acidic food, at elevated temperatures leads to contamination of food which was manifested through high values of specific migration products and byproducts from all layers of foil.

5. Reference

1. Petersen, J. H. Migration of Compounds from Food Contact Materials and Articles.in J. P.F. D'Mello. *Food Safety:Contaminants and Toxins.* Edinburgh: CAB International, 2003, pp. 271-292.

2. Brody, A.L., Bugusu B., Han,J.H., Sand,C.K., McHugh,T.H., *Journal of Food Science*, 73 (2008) 107-116.
3. Garrido-López, Á .,Tena, M.T. *Applied Surface Science*, 256 (2010) 3799–3805.
4. Schaefer, A.. *Identification and. Quantification of Migrants from Can Coatings. An Approach to Elucidate the Total Migrate below 1000 Da.* Hamburg: Fachbereiches Chemie der Universitat Hamburg, 2004. pp. 33, PhD Thesis.
5. Dimitrov, N. Contaminants from food contact materials: in B. Šarkanj, et al. *Chemical and physical risks in food.* Osijek: Croatian Food Agency, 2010, pp. 146-149.
6. Moldoveanu, S. C. *Pyrolysis Of Organic Molecules With Applications To Health And Environmental Issues.* Amsterdam: Elsevier B.V, 2010. pp. 471-526.
7. Wagner, J.R., Marks, S. B. Introduction. in J. R. Wagner. *Multilayer Flexible Packaging.* Oxford: William Andrew Publishing, 2010, pp. 4-11.

UTJECAJ VREMENA HOMOGENIZACIJE NA MIKROSTRUKTURNA I VLAČNA SVOJSTVA ALUMINIJSKE SLITINE EN AW-5083

INFLUENCE OF HOMOGENIZATION TIME ON MICROSTRUCTURAL AND TENSILE PROPERTIES OF ALUMINUM ALLOY EN AW-5083

N. Dolić, F. Unkić, I. Sudec
Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Aleja narodnih heroja 3
44 103 Sisak

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

SAŽETAK:
U okviru ovog rada ispitivao se utjecaj različitog vremena homogenizacije uzoraka, uzetih iz poprečno izrezane ploče bloka aluminijske slitine EN AW-5083, na mikrostrukturna (srednji broj zrna po jedinici površine) i vlačna svojstva (vlačna čvrstoća, granica razvlačenja i istezljivost). Ispitivanja su provedena na bloku lijevanom polukontinuiranim, vertikalnim postupkom uz izravno hlađenje vodom (Direct Chill postupak). Provedena su ispitivanja srednjeg broja zrna po jedinici površine i vlačnih svojstava na uzorcima bloka koji su homogenizirani u intervalu od 10 minuta do 18 sati, pri temperaturi od 520 °C. Uočeno je da vrijeme homogenizacije na temperaturi od 520 °C ne utječe značajno na promjenu srednjeg broja zrna po jedinici površine, već je taj broj ovisan i o primarnoj mikrostrukturi, tj. poziciji unutar bloka, odnosno poprečno izrezane ploče. Povećanje trajanja vremena homogenizacije očituje se kroz blaži porast vlačnih svojstava, dok granica razvlačenja ostaje nepromijenjena.
Ključne riječi: *EN AW-5083, homogenizacija, Direct Chill postupak, vlačna svojstva, broj zrna po jedinici površine*
ABSTRACT:
The influence of different homogenization time on microstructural (mean number of grains per unit area) and tensile properties (tensile strength, yield strength and elongation) of samples taken from the slice of the slab of aluminum alloy EN AW-5083 has been examined in this thesis. An examination here conducted on the slab has been cast by semi-continuous, vertical direct water cooling (Direct Chill) process. Grain number per unit area and tensile properties have been examined on slab samples homogenized in intervals of 10 minutes to 18 hours at the temperature of 520 °C. It has been noted that homogenization time does not affect significantly of the change of number of grains per unit area, but this number depends and on as-cast microstructure, or position within the slab, or slice. Increase of homogenization time duration has been seen trough a slight growth tensile properties, while yield strength has not been changed.
Key words: *EN AW-5083, homogenization, Direct Chill process, tensile properties, number of grains per unit are*

1. UVOD

U prosjeku, oko 85 % od ukupno proizvedenog aluminija koristi se za proizvode dobivene plastičnom deformacijom, npr. valjane ploče (> 6 mm debljine), limovi (0,2 - 6 mm), folije (< 0,2 mm), cijevi, šipke, gredice, žica [1]. Ti su proizvodi dobiveni iz lijevanih blokova i trupaca slitina za gnječenje, s poboljšanom homogeniziranom strukturom nakon toplinske obrade.

Za aluminijske slitine namijenjene gnječenju struktura zrna u lijevanom (primarnom) stanju ima direktan utjecaj na kasniju obradu i svojstva konačnog proizvoda, pa da bi se osigurala visoka kvaliteta gotovih proizvoda vrlo je važno lijevanje bloka kao poluproizvoda. Ujednačavanje heterogenosti lijevane mikrostrukture i kemijskog sastava na razini mikrostrukture, a s time i poboljšanje mehaničkih i fizikalnih svojstava, prije postupaka oblikovanja deformiranjem, provodi se homogenizacijom blokova i trupaca lijevanih polukontinuiranim postupkom izravnog hlađenja vodom, tzv. „Direct-Chill“ („DC - postupak“). Naime, procesima lijevanja nastaju u Al-Mg slitinama kristalne segregacije i višekomponentni eutektici na granicama zrna - nepoželjne pojave koje smanjuju sposobnost deformacije i mehanička svojstva slitina. Homogenizacijom se uklanjaju kristalne segregacije difuzijskim gibanjem atoma glavnih legirajućih elemenata Mg i Mn s područja veće na područja manje koncentracije, a intermetalne faze na granicama zrna djelomično se otapaju u krutoj otopini aluminija. Na taj način mikrostruktura postaje ravnomjernija i homogenija. Temperatura homogenizacije za komercijalne aluminijske slitine obično je oko 20 - 50 ºC ispod solidus linije i što je moguće bliže početnoj temperaturi tople prerade [2]. Trajanje homogenizacije u praksi obično iznosi od 6 do 48 sati [3].

Cilj rada je ustanoviti utjecaj različitih vremena držanja pri temperaturi homogenizacije od 520 °C na promjenu srednjeg broja zrna po jedinici površine i vlačnih svojstava aluminijske slitine EN AW-5083 koja spada u teško gnjetljive, toplinski neočvrstive slitine aluminija s magnezijem. Te slitine odlikuju se malom specifičnom masom, visokim mehaničkim svojstvima i otpornošću prema koroziji u uvjetima obične i morske atmosfere, uz uvjet da su prisutne nečistoće svedene na dopuštene vrijednosti.

2. METODOLOGIJA ISPITIVANJA

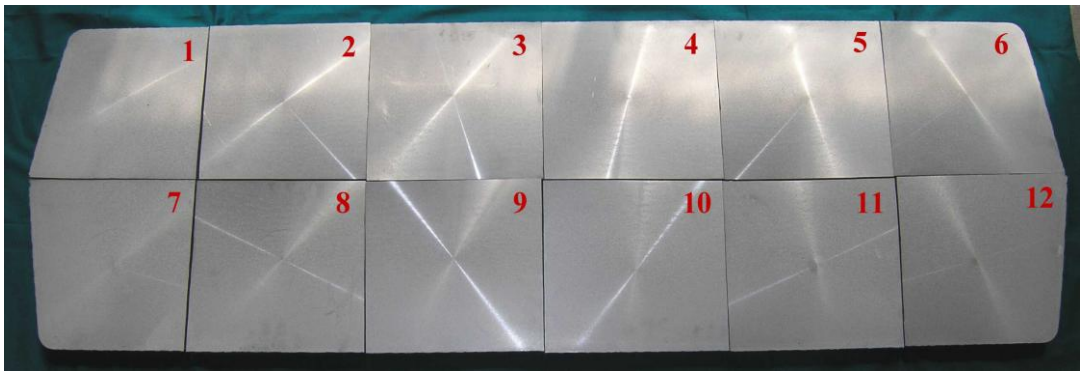
Ispitivanja su provedena na aluminijskom bloku slitine EN AW-5083, šarže 3121 lijevanom „DC“ postupkom u ljevaonici TLM-a d.d. u Šibeniku [4]. Dimenzija bloka je 520x1680x4802 mm. Kemijski sastav ispitivane šarže 3121 određen je optičkim emisionim spektrometrom (OES) firme ARL (tablica 1.), a uzorci za kemijsku analizu uzimani su tijekom lijevanja bloka, kod dužine blokova od cca 0,5 m.

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

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

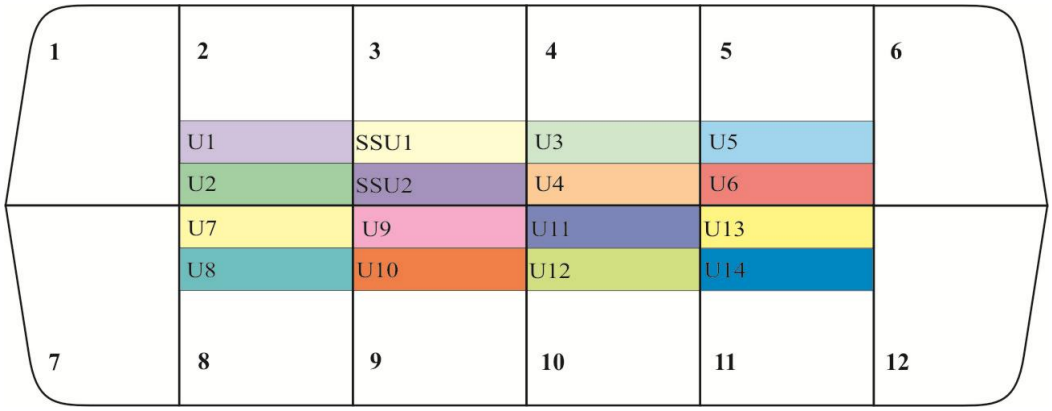
2.1. Uzimanje uzoraka za homogenizaciju

Nakon provedenog lijevanja i hlađenja bloka, s njegovog kraja, nakon što je odrezan tehnološki otpadak (peta bloka), odrezana je poprečno izrezana ploča (u daljnjem tekstu-ploča) debljine oko 30 mm. Ploča je zatim podijeljena i razrezana na 12 manjih segmenata podjednake veličine čije su pozicije u presjeku označene rednim brojevima 1-12 (slika 1.).



Slika 1. Poprečni presjek bloka (ploča) podijeljena na 12 segmenata

Sa segmenata označenih brojevima 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10 i 11 uzimani su uzorci (ispitni komadi) na kojima su provedena daljnja ispitivanja. Ispitni komadi (približnih dimenzija 50×280×30 mm) uzimani su prema shemi na slici 2.



Slika 2. Shema uzimanja ispitnih komada s izrezanih segmenata

Na taj način je dobiveno 16 ispitnih komada, od kojih su dva ostavljena u primarnom (lijevanom), nehomogeniziranom stanju (oznaka **SSU1** i **SSU2)**, dok je ostalih 14 (oznaka **U1-U14**) podvrgnuto daljnjoj homogenizaciji.

2.2. Homogenizacija

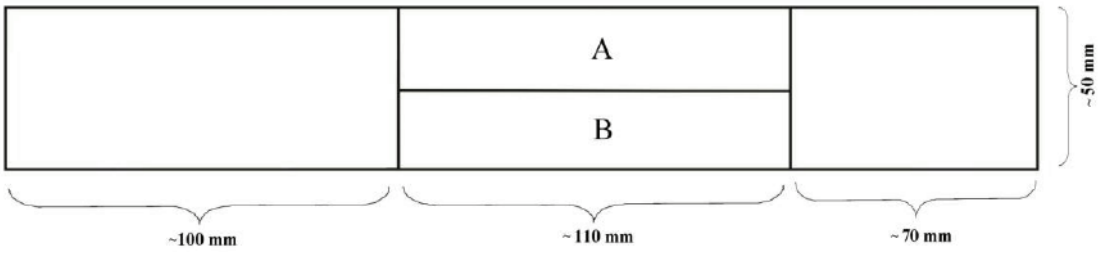
Homogenizacija je provedena na 14 ispitnih komada (oznaka U1-U14) u kadi sa solnom kupkom AVS250 Durferrit (smjesa alkalnih nitrita i alkalnih nitrata), pri temperaturi od 520 °C u TLM-u d.d. u Šibeniku. Svi su ispitni komadi u isto vrijeme uronjeni u kadu sa solnom kupkom, te su nakon odgovarajućeg vremena vađeni u određenim vremenskim intervalima. Režim zagrijavanja ispitnih komada prikazan je u tablici 2. Nakon njihovog vađenja iz solne kupke provedeno je brzo gašenje u kadama s hladnom vodom. Gašenje u vodi provodi se da bi se zadržala mikrostruktura, a s tim i svojstva materijala prisutnih pri povišenoj temperaturi. Prilikom uranjanja uzoraka u kadu sa solnom kupkom na početku postupka homogenizacije svi su uzorci progrijavani u trajanju od 5 minuta da bi se kompenzirao pad temperature solne kupke radi otvaranja poklopca kade. Isti postupak progrijavanja uzoraka od 5 minuta provodio se nakon vađenja svakog slijedećeg uzorka.

Tablica 2. Režim zagrijavanja prilikom homogenizacije izrezanih ispitnih komada

Oznaka uzorka	**Vrijeme homogenizacije ispitnih komada, t [min]**
U7	10
U2	20
U6	30
U10	40
U13	50
U1	60
U3	120
U9	180
U14	240
U4	300
U8	360
U12	420
U11	480
U5	1080

2.3 Ispitivanje vlačnih svojstava

Sa svakog od 16 ispitnih komada uzeta su po dva paralelna uzorka A i B za vlačna ispitivanja prema shemi na slici 3. Iz paralelnih uzoraka A i B izrađena je po jedna epruveta za vlačna ispitivanja, prema normi EN 10002-1 [5], i kao rezultat uzimana je njihova srednja vrijednost.



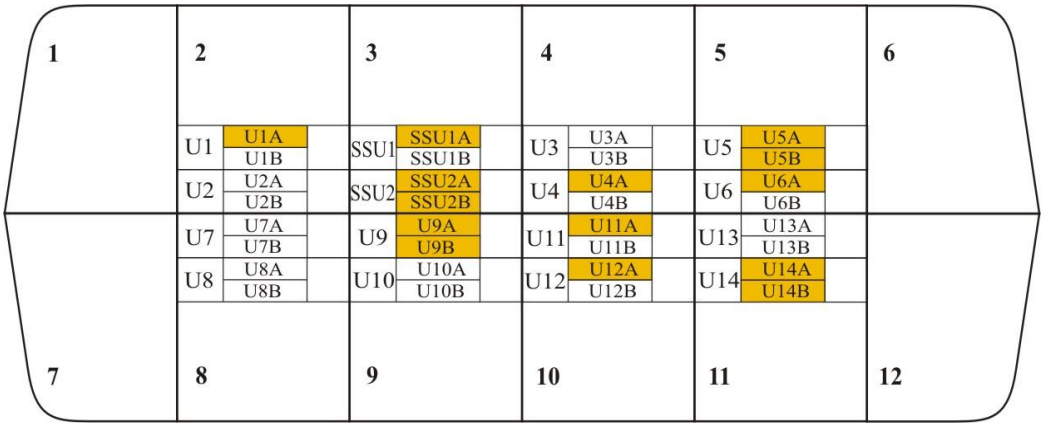
Slika 3. Mjesta (A i B) uzimanja uzoraka s ispitnih komada za vlačna ispitivanja

Vlačna ispitivanja provedena su u mehaničkom laboratoriju u TLM-u d.d. Šibenik na kidalici marke Roell-Korthaus AMSLER, tipa 10THZ722 , maksimalne sile razvlačenja do 100 kN.

2.4. Ispitivanja mikrostrukture

Nakon provedenih vlačnih ispitivanja odrezane su glave epruveta za vlačna ispitivanja u uređaju za rezanje hlađenim vodom i dalje upotrijebljene za metalografsku analizu, odnosno za određivanje srednjeg broja zrna po jedinici površine N_A, odnosno veličine zrna *G-broj*.

Položaj korištenih epruveta za vlačna ispitivanja s kojih su odrezane glave za ispitivanja mikrostrukture prikazan je na slici 4.



Slika 4. Mjesta uzoraka za određivanje srednjeg broja zrna po jedinici površine

Uzorci SSU1A, SSU2A i SSU2B nisu podvrgnuti homogenizaciji, odnosno oni su u lijevanom („as-cast“) stanju, dok su ostali uzorci homogenizirani u vremenu od: 30 min (U6A), 60 min (U1A), 180 min (U9A i U9B), 240 min (U14A i U14B), 300 min (U4A), 420 min (U12A), 480 min (U11A), te 1080 min (U5A i U5B).

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

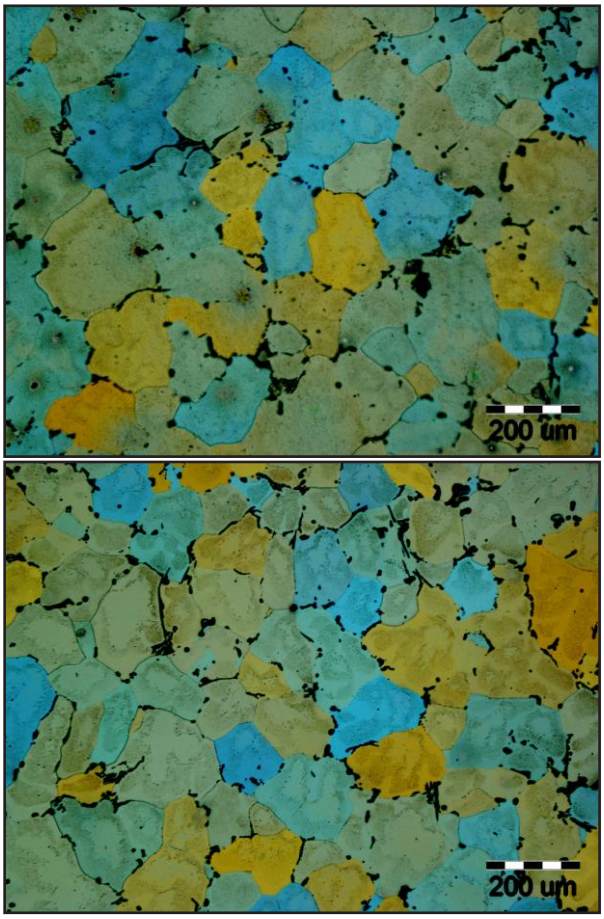
Metalografska ispitivanja uzoraka provedena su na optičkom mikroskopu Olympus GX51 s digitalnom kamerom Olympus DP70 i sustavom za automatsku obradu slike („AnalySIS Materials Research Lab“), s povećanjem od 100x. „AnalySIS Materials Research Lab“ je dio „Soft Imaging Sistem's“ serije software paketa za proučavanja strukture materijala. Software automatski računa prosječnu (srednju) duljinu presijecanja, $\bar{l}$ [μm], iz koje se linearnom aproksimacijom [11] izračuna srednji broj zrna po jedinici ispitivane površine, N_A (No./mm^2) ili *G–broj* za mjerenih *n* područja. Ispitivanje mikrostrukture poluautomatskom metodom određivanja veličine zrna mjerenjem duljine presijecanja zrna (intercept procedura) provedeno je prema ASTM normi E 1382 - 97 [11].

Nakon što je provedeno određivanje broja zrna uzorci SSU1A, U1A, U12A i U5A ponovno su pripremljeni na uređaju za automatsku pripremu uzoraka radi određivanja raspodjele i morfologije prisutnih faza, ta nagriženi u HF-u u trajanju od 15 do 20 sekundi, te promatrani pod svjetlosnim mikroskopom.

3. REZULTATI ISPITIVANJA

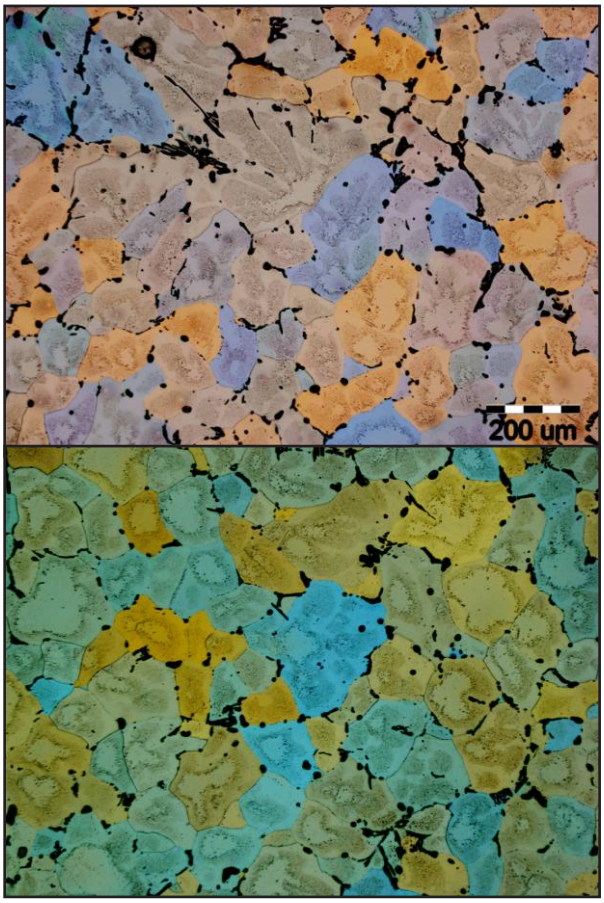
3.1 Ispitivanje mikrostrukture

Slike 5. i 6. prikazuju mikrostrukture homogeniziranih uzoraka U14A, U14B, U5A i U5B nagriženih Barker-ovim reagensom. Uzorci su promatrani svjetlosnim mikroskopom uz primjenu polarizacijskog svjetla i tintnog filtra, uz povećanje mikroskopa 100X.



a) b)

Slika 5. Snimke mikrostruktura uzoraka slitine EN AW-5083, nagriženih elektrolitički Barker-ovim reagensom, promatrano svjetlosnim mikroskopom (polarizacijsko svjetlo i tintni filtar), povećanje 100x:
a) uzorak U14A (homogeniziran 240 min)
b) uzorak U14B (homogeniziran 240 min)



a) b)

Slika 6. Snimke mikrostruktura uzoraka slitine EN AW-5083 šarže 3121, nagriženih elektrolitički Barker-ovim reagensom, promatrano svjetlosnim mikroskopom (polarizacijsko svjetlo i tintni filtar), povećanje 100x
a) uzorak U5A (homogeniziran 1080 min)
b) uzorak U5B (homogeniziran 1080 min)

Na slikama 5. i 6. vidi se da je dobivena dobra razlučivost boja pojedinih zrna, pa su na tako dobivenim uzorcima provedena određivanja srednjeg broja zrna po jedinici površine, odnosno veličine zrna poluautomatskom metodom mjerenja duljine presjeka zrna, čiji su rezultati prikazani u tablici 3. Srednja vrijednost veličine zrna dobivena je metodom intercepta s najmanje 500 duljina presijecanja zrna.

Tablica 3. Rezultati mjerenja srednjeg broja zrna po jedinici površine N_A tj. veličine zrna *G-broj* dobiveni poluautomatskom metodom mjerenja duljine presjeka zrna na uzorcima nagriženim Barker-ovim reagensom

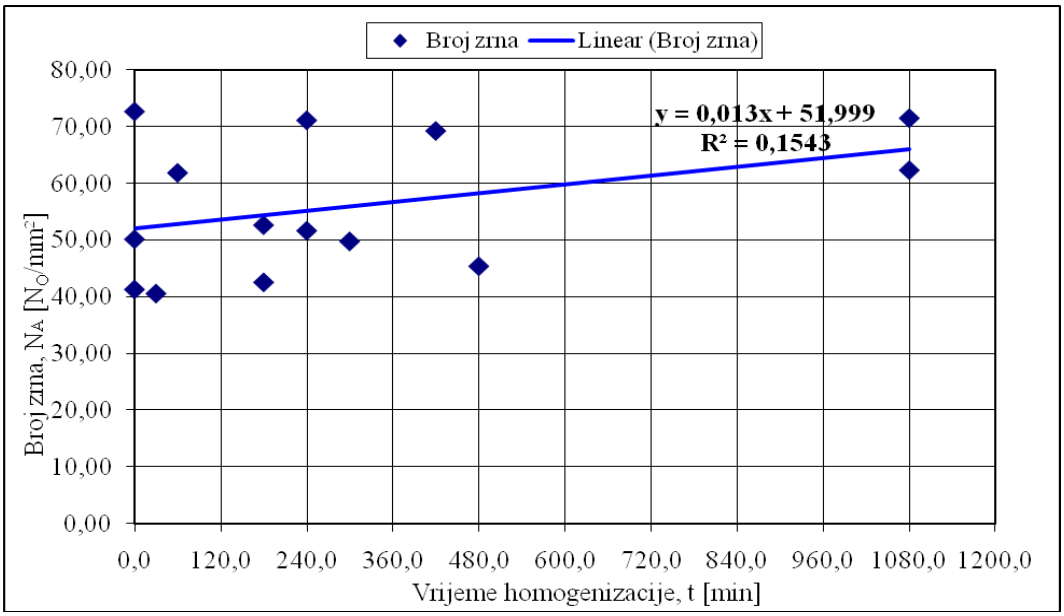
Oznaka uzorka	**$\bar{l}$ [µm]**	**Broj presjeka, c**	**N_A [No./mm²]**	**G-broj**
SSU1A	105,57	466	72,74	3,21
SSU2A	139,46	526	41,34	2,40
SSU2B	127,01	517	50,20	2,68
U6A	140,87	503	40,63	2,38

U1A	113,14	541	61,92	3,00
U9A	136,94	518	42,61	2,45
U9B	124,07	521	52,69	2,74
U14A	125,23	501	51,71	2,72
U14B	106,66	530	71,19	3,18
U4A	127,44	523	49,83	2,66
U12A	107,97	525	69,32	3,14
U11A	132,61	497	45,44	2,54
U5A	106,39	529	71,57	3,19
U5B	112,83	533	62,39	3,01

U tablici 3. $\bar{l}$ predstavlja srednju duljinu presijecanja zrna u [μm] iz koje se linearnom aproksimacijom izračuna srednji broj zrna po jedinici ispitivane površine, $\overline{N_A}$ [No./mm^2] ili *G-broj*. U istoj tablici uočava se da najmanja srednja duljina presijecanja zrna na ispitivanim uzorcima iznosi 105,57 μm (*G-broj* = 3,21) za uzorak SSU1A, što iznosi N_A = 72,74 No./mm^2, a najveća za uzorak U6A od 140,87 μm (*G-broj* = 2,38) što iznosi N_A = 40,63 No./mm^2.

Na slici 7. grafički je prikazana ovisnost srednjeg broja zrna po jedinici ispitivane površine N_A o vremenu provedene homogenizacije *t* pri temperaturi držanja od 520 °C.

Prema grafičkom prikazu na slici 7. promjena srednjeg broja zrna ne pokazuje statističku zavisnost o vremenu držanja na temperaturi homogenizacije od 520 °C, na što ukazuje i nizak koeficijent korelacije (R^2=0,1543). Razlog nepromijenjenosti srednjeg broja zrna s vremenom homogenizacije proizlazi iz činjenice da tijekom homogenizacijskog žarenja ne nastupa rekristalizacija mikrostrukture. Za pretpostaviti je da u ovom slučaju, u velikoj mjeri na veličinu, odnosno srednji broj zrna prevladava utjecaj mjesta uzimanja uzoraka, a ne toliko vrijeme homogenizacije.



Slika 7. Grafički prikaz ovisnosti srednjeg broja zrna po jedinici ispitivane površine, N_A, u ovisnosti o vremenu homogenizacije, *t*

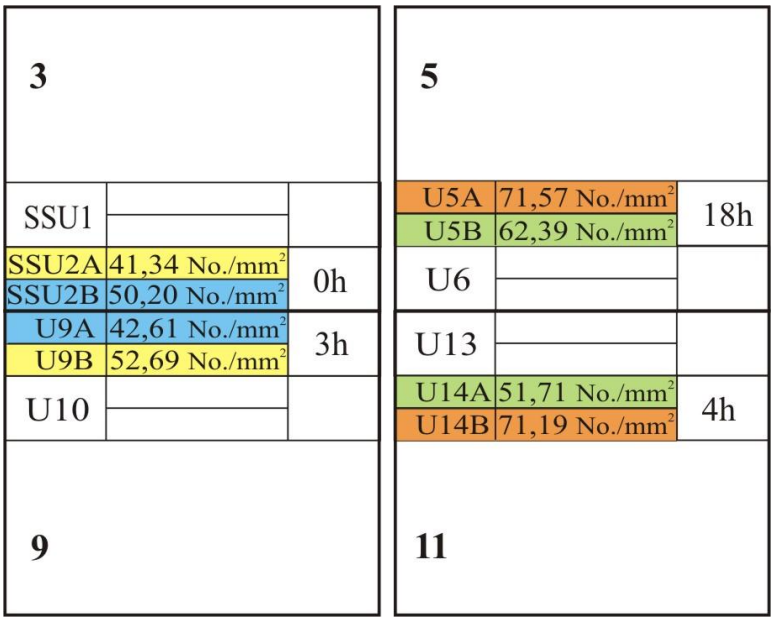
U svrhu dokazivanja **utjecaja mjesta uzimanja uzoraka na veličinu, odnosno srednji broj zrna po jedinici površine** uspoređivani su uzorci koji su uzeti s približno istih mjesta (zrcalno obzirom na os X ispitivane ploče) u bloku, te uspoređivani u odnosu na različita vremena homogenizacije.

Rađene su dvije usporedbe rezultata:

a) uzorci koji su uzimani uz samu sredinu bloka, uz X os ispitivane ploče, s ispitnih komada SSU2 (lijevano stanje) i U9 (homogeniziran 180 min). Na taj način su određivane razlike u mikrostrukturi lijevanog stanja i stanja nakon 180 min provedene homogenizacije. Na slici 8a. uočava se da su uspoređivani uzorak **SSU2A** s uzorkom **U9B** (žuto označeni), te uzorak **SSU2B** s uzorkom **U9A** (plavo označeni);

b) uzorci koji su uzimani s mjesta bliže rubu bloka, s obzirom na X os ispitivane ploče, s ispitnih komada U5 (homogeniziran 1080 min) i U14 (homogeniziran 240 min), te na taj način određivane razlike u mikrostrukturi ovisno o vremenu homogenizacije. Na slici 8b. se uočava da su uspoređivani uzorak **U5A** s uzorkom **U14B** (narančasto označeni), te uzorak **U5B** s uzorkom **U14A** (zeleno označeno).

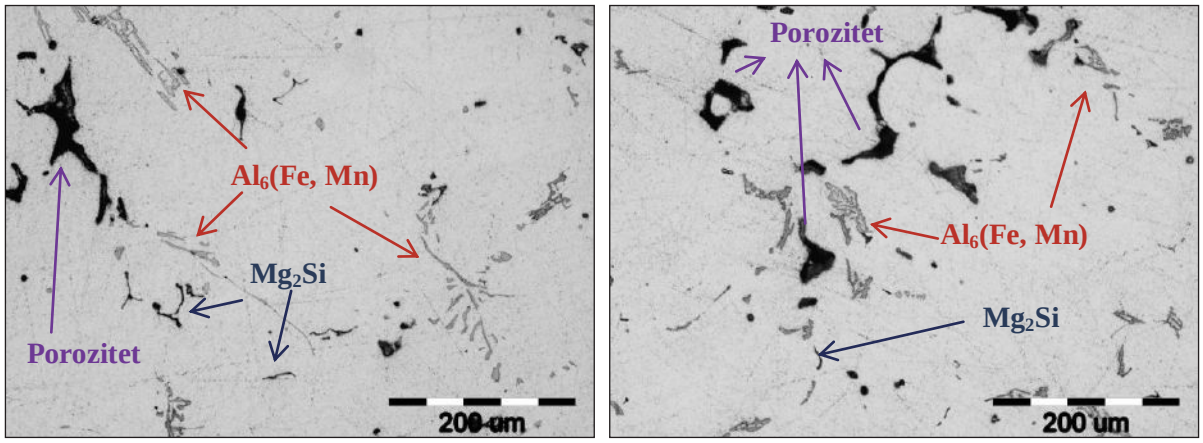
Usporedbom dobivenih rezultata vidi se da uzorci uzeti uz samu sredinu bloka imaju prosječno manji broj zrna po jedinici ispitivane površine (N_A = 40 - 50 No./mm^2) od uzoraka uzetih s mjesta bliže rubu bloka (N_A = 50 - 70 No./mm^2). Može se zaključiti da vrijeme homogenizacije ne utječe na promjenu broja zrna, već je taj broj ovisan samo o poziciji unutar bloka, odnosno ploče [8, 12, 13]. Navedena varijacija broja zrna unutar ploče rezultat je prije svega razlika uvjetovanih intenzitetom odvođenja topline i stvaranjem strukturnih zona u bloku. Intenzivno hlađenje pri rubu bloka osigurava veći iznos pothlađenja i manje zrno, za razliku od njegove sredine, gdje pod djelovanjem negativnih temperaturnih gradijenata i konstitucijskog pothlađenja nukleiraju i rastu istoosna zrna nešto većih dimenzija.



Slika 8. Usporedba rezultata broja zrna po jedinici ispitivane površine N_A [No./mm^2] uzoraka zavisno od mjesta uzimanja uzoraka i vremena homogenizacije

a) uzorci uzimani uz samu sredinu bloka
b) uzorci uzimani s mjesta bliže rubu bloka

Nagrizanjem HF-om i otkrivanjem mikrostrukture uočava se prisutnost izlučenih faza u α_{Al} osnovi. Na slici 9. prikazane su snimke mikrostruktura uzoraka U1A i U5A slitine EN AW-5083 homogeniziranih 60 min, odnosno 1080 min. Uočavaju se dvije vrste faza koje se razlikuju prema morfologiji i boji. Crna faza nepravilnog razgranatog oblika je faza na osnovi magnezija i silicija, koja stehiometrijski odgovara fazi Mg_2Si, a koja je daljnjim ispitivanjima [13] određena kao druga eutektička faza (α_{Al} + Mg_2Si). Bijela faza u strukturi je faza na osnovi željeza i mangana Al_6(Fe, Mn), pojavljuje se u raznim oblicima (kao iglice, u obliku „kineskog pisma“ ili je nepravilnog zaobljenog oblika). Intermetalna faza Al_6(Fe, Mn) zbog neravnotežnog skrućivanja odgovara prvom eutektiku α_{Al} + Al_6(Fe, Mn) [13].



a) b)

Slika 9. Snimke mikrostrukture Al slitine EN AW-5083, šarže 3121, nagriženo 0,5 % otopinom HF-a, promatrano svjetlosnom mikroskopom, povećanje 200x:
a) uzorak U1A (homogeniziran 60 min)
b) uzorak U5A (homogeniziran 1080 min)

Obzirom na nisku točku izlučivanja i taljenja eutektika (oko 450 °C) faza bogata s Mg (Mg_2Si) se pri temperaturi homogenizacijskog žarenja (520 °C) tali, a dio magnezija difundira u krutu otopinu α_{Al}. Tijekom vremena homogenizacije i taljenjem eutektičke komponente nastaje u strukturi sve više poroznosti [4, 12], što se jasno uočava i iz priloženih metalografskih slika (slika 9).

Nedvojbeno je ustanovljeno da s vremenom držanja na temperaturi homogenizacije od 520 °C raste udio poroznosti koje su pozicionirane po granicama primarnih α_{Al} dendrita. Faza bogata željezom i manganom (svijetla faza na slikama) ostaje nepromijenjena tijekom žarenja, a smanjuje se udio faze na osnovi magnezija i silicija (crna faza na slikama).

3.2. Rezultati vlačnih ispitivanja

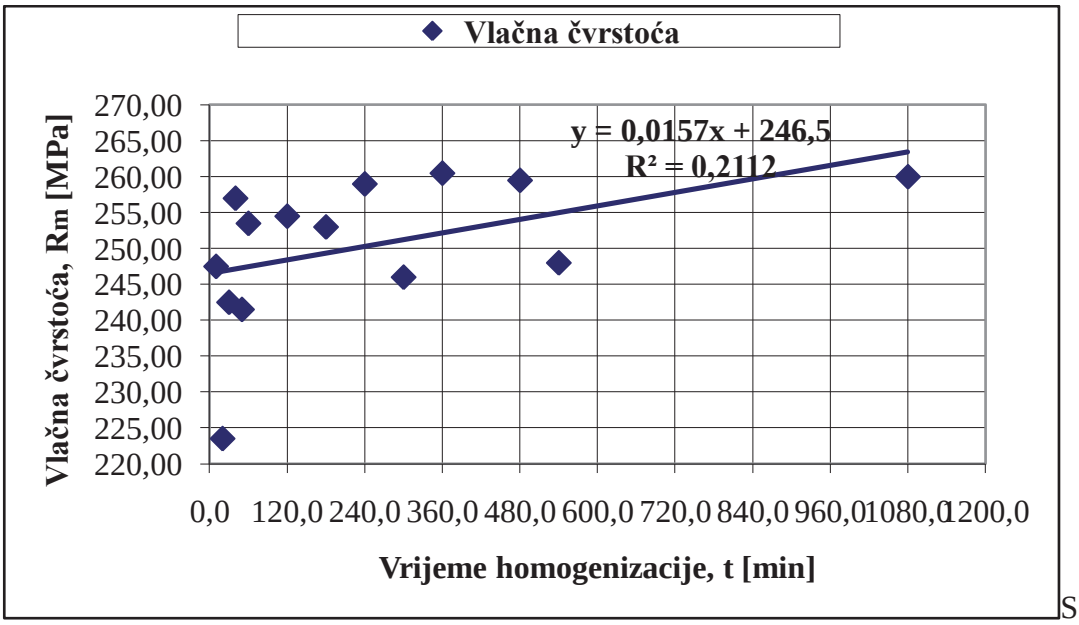
U tablici 4. prikazane su srednje vrijednosti mjerenja vlačnih svojstava za sve ispitane uzorke. Srednje vrijednosti vlačne čvrstoće, granice izvlačenja i istezljivosti dobivene su kao srednja vrijednost dva mjerenja na homogeniziranim uzorcima i kao srednja vrijednost četiri mjerenja na uzorcima u primarnom stanju.

Tablica 4. Srednje vrijednosti vlačne čvrstoće R_m; granice razvlačenja $R_{p0.2}$ i istezljivosti A_{50} za sve ispitivane uzorke

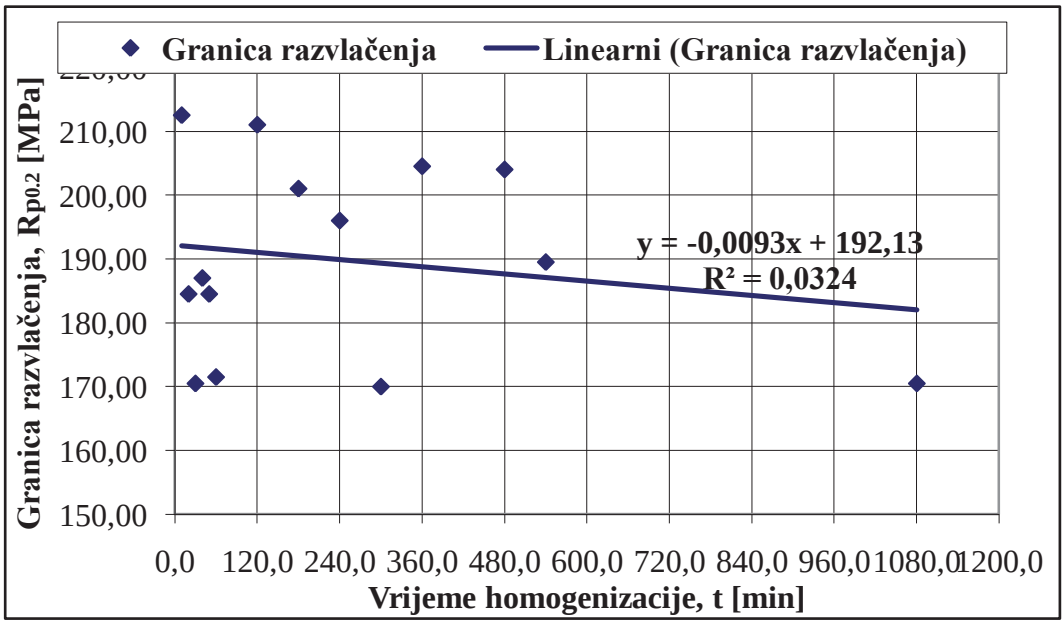
Oznaka uzorka	$\overline{R}_M$ **[MPa]**	$\overline{R}_{po.2}$ **[MPa]**	$\overline{A}_{50}$ **[%]**
SSU1A, B SSU2A, B	254,00	177,75	15,50
U7A, B	247,50	212,50	12,50
U2A, B	223,50	184,50	10,00
U6A, B	242,50	170,50	12,00
U10A, B	257,00	187,00	13,00
U13A, B	241,50	184,50	11,00
U1A, B	253,50	171,50	13,50
U3A, B	254,50	211,00	14,50
U9A, B	253,00	201,00	12,50
U14A, B	259,00	196,00	14,00
U4A, B	246,00	170,00	13,50
U8A, B	260,50	204,50	15,50
U12A, B	259,50	204,00	16,50
U11A, B	248,00	189,50	13,00
U5A, B	260,00	170,50	15,50

Srednje vrijednosti vlačne čvrstoće R_m nalaze se u rasponu od 223,5 MPa (uzorak U2) do 260,5 MPa (uzorak U8); srednje vrijednosti granice razvlačenja $R_{p0.2}$ u rasponu od 170,0 MPa (uzorak U4) do 212,5 MPa (uzorak U7); dok su srednje vrijednosti istezljivosti A_{50} u rasponu od 10,0 % (uzorak U2) do 16,5 % (uzorak U12).

Na slijedećim slikama prikazani su rezultati mjerenja vlačne čvrstoće R_m (slika 10), granice razvlačenja $R_{p0.2}$ (slika 11) i istezljivosti A_{50} (slika 12) u odnosu na vrijeme provedene homogenizacije.

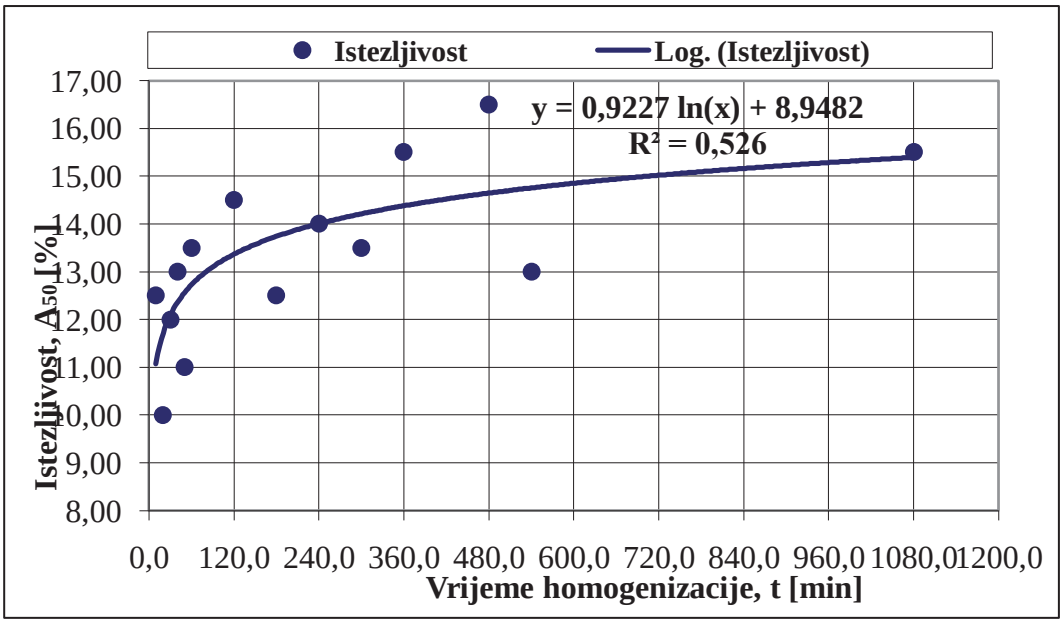


Slika 10. Grafički prikaz ovisnosti vlačne čvrstoće R_m o vremenu homogenizacije t



Slika 11. Grafički prikaz ovisnosti granice razvlačenja $_{Rp0.2}$ o vremenu homogenizacije t

Prema grafičkim prikazima na slikama 10. i 11. uočava se veliko rasipanje rezultata, te da promjene vlačne čvrstoće i granice razvlačenja ne pokazuju statističku zavisnost o vremenu držanja na temperaturi homogenizacije od 520 °C, na što ukazuju i niski koeficijent korelacije (R^2 = 0,2112 i R^2 = 0,0324).



Slika 12. Grafički prikaz ovisnosti istezljivosti A_{50} o vremenu homogenizacije t

Uočava se porast istezljivosti (slika 12.) koji se može povezati s činjenicom da otapanjem eutektika (α_{Al} + Mg_2Si) dolazi do difuzije Mg u α_{Al} metalnu osnovu i njenog očvršćivanja atomima Mg. Samim tim dolazi do smanjenja udjela tvrde i krhke intermentalne faze Mg_2Si, što se očituje u povećanju vrijednosti istezljivosti. Također je vjerojatan utjecaj mjesta uzimanja uzoraka, jer je dokazano [13] da pri istoj temperaturi homogenizacije, a promjenom lokalne brzine hlađenja, odnosno pozicije unutar ploče, dolazi do statistički dokazanih ovisnosti.

Pri razmatranju istezljivosti u ovisnosti o mikrostrukturi potrebno je istaći da se u danom slučaju radi o višekomponentnoj i višefaznoj slitini koja pored Mg_2Si intermetalne faze sadrži i fazu bogatu željezom i manganom i čiji udio, odnosno morfologija sigurno utječu na postignuta svojstva.

Granica razvlačenja ostaje neovisna o vremenu držanja na temperaturi homogenizacije, s najvećim rasipanjem rezultata. Kako se homogenizacija provodi s ciljem povećanja plastičnosti materijala iz provedenog istraživanja jasno je da se iz dobivenih rezultata ispitivanja granice razvlačenja ne može zaključiti o povećanju plastičnosti što upućuje i na neadekvatnost ovog načina ispitivanja u smislu određivanja plastičnosti. Za daljnja ispitivanja bilo bi uputno koristiti torzioni plastometar.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih ispitivanja srednjeg broja zrna, odnosno veličine zrna i vlačnih svojstava uzoraka aluminijske slitine EN AW-5083, te dobivenih rezultata mjerenja mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Istezljivost povećanjem vremena držanja na temperaturi homogenizacije pokazuje blagi porast iako je njihov koeficijent korelacije relativno nizak. Ovakav trend se može objasniti razvojem mikrostrukture, tj. raspadanjem eutektika α_{Al} + Mg_2Si.

2. Ne postoji korelacija niti između vremena homogenizacije i vlačne čvrstoće, niti između vremena homogenizacije i granice razvlačenja, na što sugeriraju i niski koeficijenti (R^2 = 0,2112 i R^2 = 0,0324).

3. Vrijeme homogenizacije na temperaturi od 520 °C ne utječe znatno na promjenu srednjeg broja zrna, nego je taj broj ovisan i o poziciji unutar bloka, odnosno ploče. Razlog nepromijenjenosti srednjeg broja zrna s vremenom homogenizacije proizlazi iz činjenice da tijekom homogenizacijskog žarenja ne nastupa rekristalizacija mikrostrukture.

4. Za detaljniji uvid u djelovanje homogenizacije potrebno je ispitati veći broj uzoraka, ustanoviti udjele, veličinu i broj izlučenih faza u lijevanom stanju (DSC, SEM, EDAX) i ustanoviti promjene tijekom homogenizacijskog žarenja.

5. LITERATURA

[1] I. J. Polmear, Light Alloys, *Metallurgy of the Light Metals*, Arnold, London, 1995.
[2] T. Sheppard, *Extrusion of Aluminium Alloys*, Kluwer Academic Publishers, London, 1999.
[3] Tehnologijski istraživačko-razvojni projekt TP – 01/0023-04., *„Tanke trake iz legure 5052“*, Šibenik, 2005.
[4] I. Sudec, Diplomski rad, *Homogenizacija aluminijske slitine EN AW-5083*, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2007.
[5] EN 10002-1: 2001, *Metallic Materials - Tensile Testing - Part 1: Method of Test at Ambient Temperature*, European Comittee for Standardization (CEN), Brussels, 2001.
[6] ASTM 3 - 01, *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*, ASTM International, 2001.
[7] N. Dolić, K. Terzić, J. Prgin, A. Markotić, F. Unkić, *Kvantitativna metalografska analiza Al-slitina 5083*, Proceedings Book of 6th International Foundrymen Conference: Innovative Foundry Materials and Technologies, ur. F. Unkić, Metalurški fakultet, Opatija, 23. - 25. 05. 2005., CD-ROM izdanje, rad br. 19-2005, 1-15.
[8] N. Dolić, A. Markotić, J. Prgin, K. Terzić, F. Unkić, *Razvoj primarne strukture bloka aluminijeve slitine 5083 lijevanog „VDC“ postupkom*, Proceedings Book of the 7th International Foundrymen Conference: Advanced Foundry Materials and Technologies, ur. F. Unkić, Metalurški fakultet, Opatija, 12. - 14. 06. 2006., CD-ROM izdanje, rad br. 27-2006, 1-14.
[9] N. Dolić, K. Terzić, J. Prgin, A. Markotić, F. Unkić, *Structural Analysis of Al Alloy 5083 Cast by Vertical DC*, Proceedings Book of the 10th International Conference on Materials, Processes, Friction and Wear, MATRIB 2005, ur. K. Grilec, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 23. - 25. 06. 2005., CD-ROM izdanje, 301-308.
[10] ASTM E 407 - 99, *Standard Practice for Microetching Metals and Alloys*, ASTM International, 1999.
[11] ASTM E 1382 - 97, *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis*, ASTM International, 1997.
[12] N. Dolić, A. Markotić, F. Unkić, J. Prgin, K. Terzić: *Utjecaj vremena homogenizacije na mikrostrukturna svojstva Al-slitine EN AW-5083*, Proceedings Book of the 12th International Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB 2007, ur. K. Grilec, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 21. - 23. 06. 2007., CD-ROM izdanje, 52-62.
[13] N. Dolić, Doktorski rad, Utjecaj uvjeta skrućivanja i hlađenja na svojstva polukontinuirano lijevanih blokova Al-Mg slitine, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2010.

UTJECAJ EKSTRUDIRANJA NA TOPLINSKE KARAKTERISTIKE I KINETIKU TOPLINSKE RAZGRADNJE POLIETILENA VISOKE GUSTOĆE

INFLUENCE OF EXTRUSION ON THERMAL CHARACTERISTICS AND KINETICS OF THERMAL DEGRADATION OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE

Matko Erceg, Željana Šalov, Lana Minić
Zavod za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu,Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

Stručni članak/ Professional paper

SAŽETAK:
Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i neizotermne termogravimetrijske analize (TGA) istraživan je utjecaj broja ciklusa ekstrudiranja na toplinske karakteristike polietilena visoke gustoće (PE-HD). PE-HD je ekstrudiran osam puta na laboratorijskom ekstruderu pri temperaturi 190 °C i broju okretaja pužnog vijka od 120 o/min. DSC analiza pokazuje da ekstrudirani uzorci imaju do 4 °C niže talište u odnosu na izvorni PE-HD. Topline taljenja, a posljedično i stupnjevi kristalnosti, se smanjuju porastom broja ciklusa ekstrudiranja. Neizotermna TGA provedena je u temperaturnom području 50-550 °C pri brzinama zagrijavanja 2,5, 5, 10 i 20 °C/min u struji dušika. Toplinska razgradnja svih uzoraka odvija se u jednom razgradnom stupnju, a toplinska stabilnost ekstrudiranih uzoraka je do 6 °C slabija u odnosu na izvorni PE-HD. Iz ovih rezultata se može zaključiti da višestruko ekstrudiranje pri ovim uvjetima blago pogoršava toplinske karakteristike PE-HD-a i može se primijeniti za recikliranje PE-HD otpada. Kinetička analiza procesa neizotermne toplinske razgradnje svih uzoraka provedena je primjenom izokonverzijske Flynn-Wall-Ozawa metode. Ekstrudirani uzorci pokazuju veće vrijednosti aktivacijske energije u odnosu na izvorni PE-HD, a povećanje ne ovisi linearno o broju ciklusa ekstrudiranja
Ključne riječi: *diferencijalna pretražna kalorimetrija, neizotermna termogravimetrija, ekstrudiranje, kinetička analiza, polietilen visoke gustoće*

ABSTRACT:
The influence of extrusion cycles on the thermal characteristics of high density polyethylene (HDPE) was investigated by using differential scanning calorimetry (DSC) and non-isothermal thermogravimetric analysis (TGA). HDPE was extruded eight times on a laboratory extruder at a temperature of 190 °C and screw speed of 120 rpm. DSC analysis shows that extruded samples have up to 4 °C lower melting point than the original HDPE. Heat of fusion, and consequently the degree of crystallinity of samples, are reduced by increasing the number of extrusion cycles. Non-isothermal TGA was performed in the temperature range 50-550 °C at the heating rates 2.5, 5, 10 and 20 °C/min in the nitrogen atmosphere. Thermal degradation of all samples occurs through one degradation step. Thermal stability of the extruded samples is up to 6 °C lower than for the original HDPE. Therefore, under these conditions multiple extrusion slightly deteriorate the thermal characteristics of HDPE and can be used for recycling of HDPE waste. Kinetic analysis of the non-isothermal degradation was performed by using isoconversional Flynn-Wall-Ozawa method. Extruded samples show higher values of activation energy in comparison to the original HDPE, but the increase does not linearly depend on the number of extrusion cycles.
Keywords: *differential scanning calorimetry, non-isothermal thermogravimetry, extrusion, kinetic analysis, high density polyethylene*

1. UVOD

Polietilen (PE) spada u tzv. široko primjenjive plastomere s godišnjom svjetskom proizvodnjom i potrošnjom od preko 70 milijuna tona[1] i jedan od najvažnijih polimera današnjice. Budući da je jeftin, otporan na brojne kemikalije, postojan prema utjecaju otapala i nepropustan za plinove, niske apsorpcije vlage, dobrih električnih svojstava, odličnih mehaničkih svojstava u području nižih temperatura, neotrovan te lako preradljiv, primjenu nalazi u različitim područjima, od ambalaže, poljodjelstva, građevinarstva, preko automobilske, farmaceutske, kozmetičke do sanitarne industrije. Njegova velika primjena rezultira i velikom količinom otpada, a budući da je biološki nerazgradljiv, jednostavnim odlaganjem njegova bi se količina u okolišu kontinuirano povećavala. S druge strane, istraživanja pokazuju da odlaganje plastičnog otpada, pa tako i onog od PE, valja izbjegavati jer to znači ne samo ekološku već i ekonomsku štetu,[2] a i zakonskim aktima se nastoji povećati količine oporabljene plastike. Stoga su razvijeni brojni postupci oporabe plastičnog otpada, među kojima su najpoznatiji postupci materijalne oporabe - recikliranja. Postupci materijalne oporabe su taljevinski postupci kojima se plastični otpad toplinom prevodi u viskofluidno stanje (taljevinu), najčešće u ekstruderima, te se od njega oblikuju novi proizvodi. Budući da prilikom ekstrudiranja može doći do termomehaničke razgradnje,[2] cilj ovog rada je utvrditi utjecaj broja ciklusa ekstrudiranja na toplinska svojstva i toplinsku stabinost polietilena visoke gustoće primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije i neizotermne termogravimetrijske analize. Provedena je i kinetička analiza procesa neizotermne toplinske razgradnje svih uzoraka.

2. OPĆI DIO

PE se industrijski proizvodi polimerizacijom etilena. Ponavljane jedinice PE-a su -CH_2-CH_2- što mu omogućuje laganu kristalizaciju, a o stupnju kristalnosti ovise njegova temeljna svojstva.[3] Stupanj kristalnosti izravno je proporcionalan gustoći PE- i budući da se gustoća može jednostavno mjeriti, svojstva PE-a se upravo prema njegovoj gustoći i ocjenjuju. Na temelju razlika u gustoći razlikuju se polietilen vrlo niske gustoće (PE-VLD), polietilen niske gustoće (PE-LD), linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD), polietilen srednje gustoće (PE-MD), polietilen visoke gustoće (PE-HD) i polietilen ultra visoke molekulske mase (PE-UHMW). PE-LD, PE-LLD i PE-HD su komercijalno vrlo važni materijali i proizvode se u velikim količinama, dok se PE-VLD, PE-MD i PE-UHMW proizvode u manjim količinama. PE se može prerađivati svim glavnim postupcima prerade plastomera, a temperatura preradbe PE-a obično je u rasponu od 180 do 280 °C. O prosječnoj molekulnoj masi PE-a ovisi tecivost (maseni protok taljevine), odnosno sposobnost preradbe. Tako oni niske molekulne mase imaju visoku tecivost i pogodni su za preradbu injekcijom prešanjem, dok oni visoke molekulne mase imaju nisku tecivost i pogodni su za preradbu ekstrudiranjem i toplim oblikovanjem.[4]

2.1. Polietilen visoke gustoće (PE-HD)

PE-HD se komercijalno proizvodi polimerizacijom etilena po Zieglerovom (Ziegler-Natta katalizatori) i Philipsovom (katalizator Cr_2O_3 na Al_2O_3/SiO_2 nosaču) postupku. Godišnja proizvodnja i potrošnja mu se kreće oko 32 milijuna tona.[1] Zbog uglavnom linearne strukture makromolekula i vrlo male razgranatosti ima veliki udjel kristalne faze i gustoću 0,941-0,965 g/cm^3. Zbog visoke kristalnosti ima nisku kemijsku reaktivnost i pokazuje nisku propusnost za većinu kemijskih spojeva. U potpunosti je nepropustan za vodu i anorganske plinove, a

ima vrlo malu propusnost za kapljevite i plinovite organske spojeve. Nije topljiv niti u jednom organskom otapalu pri sobnoj temperaturi iako u nekim otapalima bubri (npr. ksilenu). Međutim, pri temperaturama iznad 80 °C otapa se u mnogim alifatskim i aromatskim ugljikovodicima (toluenu, ksilenu, tetralinu, dekalinu itd.). Naročito je postojan prema alkalijama, otopinama soli i oksidacijskim spojevima kao što su kalijev permanganat i kalijev dikromat. Otporan je na organske kiseline te na klorovodičnu i fluorovodičnu kiselinu. Talište PE-HD je od 128 do 135 °C.
Najčešća metoda prerade PE-HD-a je ekstruzijsko puhanje i to za proizvodnju boca (osobito za mlijeko i sok, te deterdžente i šampone), kućanskih potrepština, igračaka, kanti, spremnika za gorivo u automobilima itd. Ekstrudiranjem se proizvode cijevi za vodovod i kanalizaciju, cijevi za transport plina i kemikalija, cijevi za zaštitu i izolaciju kabela, izolacija žile električnih kabela itd. Injekcijskim prešanjem se od njega izrađuju igračke, kante za smeće, gajbe za pića, čepovi za boce, kutije itd. Od PE-HD-a se proizvode i vrećice za supermarkete, robne kuće i trgovine, te vreće za smeće postupkom ekstrudiranja puhanog filma.

2.3. Oporaba PE-HD-a

Veliku proizvodnju i potrošnju PE-HD-a prati i velika količina otpada kojeg je potrebno oporabiti. 'Oporaba' generički znači 'ponovna uporaba'.[2] Prema Zakonu o otpadu (NN 178/04) oporaba otpada jest svaki postupak ponovne obrade otpada radi njegova korištenja u materijalne i energetske svrhe[5] i obuhvaća postupke kojima se zatvara tok materijala i proizvoda zbog gospodarskih i ekoloških ciljeva. Nadalje, prema Zakonu o otpadu, otpad čija se vrijedna svojstva mogu iskoristiti mora se oporabljivati, a plastični otpad jest visoko vrijedna sekundarna sirovina. Postupci oporabe plastičnog otpada su materijalna, kemijska, energijska i otopinska oporaba. Materijalna oporaba ili recikliranje, najpoznatiji je oblik oporabe polimera i predstavlja simbol zaštite okoliša, a obavlja se taljevinskim postupcima.[2] Ovim postupkom se oporabljuju uglavnom plastomeri i oko 80 % plastomera može se ovako oporabiti. Kod materijalne oporabe plastični se otpad toplinom prevodi u viskofluidno stanje (taljevinu), najčešće u ekstruderima, te se od njega oblikuju nove tvorevine. Reciklirani PE-HD koristi se za izradu manje zahtjevnih tvorevina (boca za motorna ulja, vrećica, odvodnih cijevi, kontejnera, folija i vreća za smeće) ili se u manjem udjelu dodaje izvornom materijalu. Najveći problem pri materijalnoj oporabi je mogućnost termomehaničke razgradnje tijekom ekstrudiranja,[2] pa je cilj ovog rada utvrditi utjecaj ekstrudiranja na toplinske karakteristike PE-HD-a primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije i dinamičke termogravimetrijske analize. Također je provedena kinetička analiza njegove neizotermne toplinske razgradnje čiji rezultati, između ostalog, mogu dati uvid u moguće promjene reakcijskog mehanizma uslijed višekratnog ekstrudiranja.

2.4. Kinetička analiza

Općenito, cilj kinetičke analize je određivanje kinetičkih parametara [aktivacijske energije (E), predeksponencijalnog faktora (A) i kinetičkog modela $f(\alpha)$], odnosno izračunavanje brzine (r) promatranog procesa, $r = A \cdot exp(-E/RT) \cdot f(\alpha)$. Određivanje kinetičkih parametara međusobno je povezano, pa je bitno započeti kinetičku analizu određivanjem jednog parametra s visokom točnošću, a to je E.[6] U tu svrhu primjenjuju se izokonverzijske metode koje ne zahtijevaju ni poznavanje niti pretpostavljanje $f(\alpha)$, ali zahtijevaju snimanje dinamičkih TG krivulja pri različitim brzinama zagrijavanja (β). U ovom radu je primijenjena Flynn-Wall-Ozawa (FWO) izokonverzijska metoda.[7] Izokonverzijske metode se smatraju najpouzdanijim metodama za izračunavanje E toplinski aktiviranih procesa i određivanje

ovisnosti E o konverziji, α.[8,9] Oblik ovisnosti E o α ukazuje na složenost i mogući reakcijski mehanizam promatranog procesa. Ako se E ne mijenja s α proces je kinetički jednostavan, a ako se E mijenja s α proces je kompleksan, a oblik ovisnosti E o α ukazuje na reakcijski mehanizam. U ovom radu, cilj kinetičke analize je odrediti utjecaj ekstrudiranja na E procesa neizotermne toplinske razgradnje PE-HD-a, a iz ovisnosti E o α dobiti uvid u složenost procesa i moguće promjene reakcijskog mehanizma uslijed ekstrudiranja.

2.4.1. Flynn-Wall-Ozawa (FWO) metoda

FWO izokonverzijska metoda dana je jednadžbom (1):

$$\log \beta = \log \frac{AE_{FWO}}{Rg(\alpha)} - 2{,}315 - 0{,}4567 \frac{E_{FWO}}{RT} \quad (1) \qquad g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (2)$$

Crtanjem ovisnosti $\log\beta$ nasuprot $1/T$ za svaku odabranu konverziju (α=konst.) dobije se pravac iz čijeg se nagiba odredi aktivacijska energija (E_{FWO}).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijal

Za pripremu uzoraka korišten je polietilen visoke gustoće (SABIC Stamylan HD 8621, DSM Sales International, Nizozemska) u obliku granulata, gustoće 0,958 gcm^{-3} (HRN EN ISO 1183-2) i masenog protoka taljevine 8,99 g/min (HRN EN ISO 1133:2008; 190 °C, 5 kg). Izvorni PE-HD je ekstrudiran osam puta u laboratorijskom ekstruderu Dynisco LME 230 pri temperaturi 190 °C i broju okretaja pužnog vijka 120 o/min. Uzorci su dobili ime prema broju ciklusa ekstrudiranja kojima su izloženi, tj. 1 (jedan ciklus), 2 (dva ciklusa), ..., te 8 (osam ciklusa).

3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

DSC analiza je provedena diferencijalnim pretražnim kalorimetrom DSC823^e (Mettler Toledo) prema normi HRN ISO 11387-2:2009. Uzorci su prvo zagrijani od 25 do 200 °C brzinom 20 °C/min i na toj su temperaturi zadržani 5 minuta. Zatim su ohlađeni do 25 °C brzinom 20 °C/min i na toj temperaturi zadržani također 5 minuta. Nakon toga uzorci su ponovo zagrijani do 200 °C brzinom 20 °C/min. Masa uzoraka je bila 13,8±1,0 mg.

3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

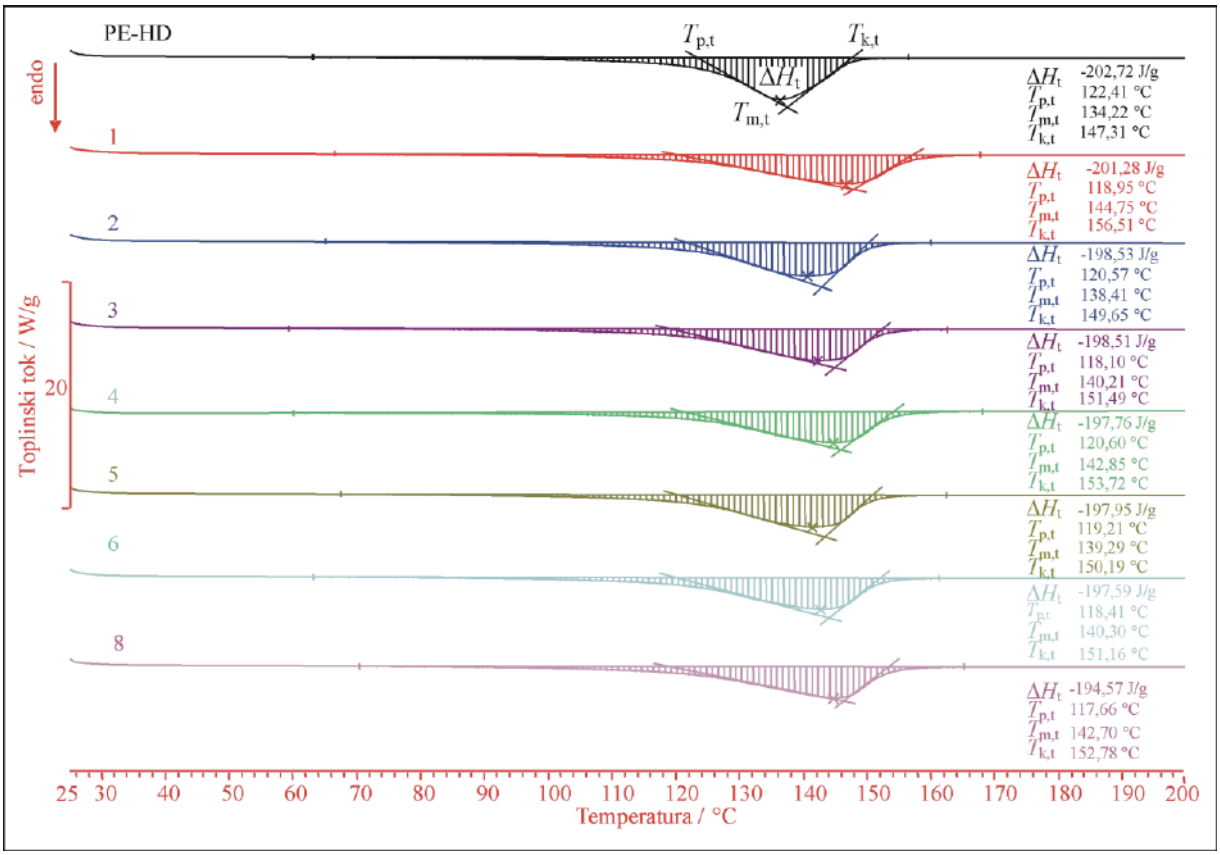
Toplinska razgradnja PE-HD-a je provedena pomoću aparature za termogravimetrijsku analizu Pyris 1 TGA (Perkin Elmer) u temperaturnom području 50-550 °C pri četiri brzine zagrijavanja (2,5, 5, 10 i 20 °C/min) u atmosferi dušika. Masa uzoraka je bila 10,1±2,5 mg.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Sve DSC krivulje su normalizirane, tj. svedene na masu 1 g kako bi se mogli uspoređivati toplinski efekti. Normalizirane DSC krivulje drugog zagrijavanja svih uzoraka prikazane su

na slici 1. Značajke DSC krivulja, talište (T_t) i toplina taljenja (ΔH_t) koje se prema HRN ISO 11357-3:2009 određuju iz DSC krivulja drugog zagrijavanja prikazane su u tablici 1.



Slika 1. Normalizirane DSC krivulje svih uzoraka

Tablica 1. Značajke DSC krivulja zagrijavanja

UZORAK	$T_{p,t}$ (°C)	$T_{m,t}$ (°C)	$T_{k,t}$ (°C)	$-\Delta H_t$ (J/g)	X_c (%)
izvorni PE-HD	122	134	147	202,7	69,2
1	119	145	157	201,3	68,7
2	120	138	150	198,5	67,7
3	118	140	151	198,5	67,7
4	121	143	154	197,8	67,5
5	119	139	150	198,0	67,6
6	118	140	151	197,6	67,4
8	118	143	153	194,6	66,4

Normalizirane DSC krivulje svih uzoraka pokazuju jednu endotermu, tj. jedno talište koje se prema HRN ISO 11357-3:2009 definira karakterističnim temperaturama, i to ekstrapoliranom početnom temperaturom taljenja ($T_{p,t}$), temperaturom u minimumu endoterme taljenja ($T_{m,t}$) i ekstrapoliranom konačnom temperaturom taljenja ($T_{k,t}$) (slika 1). Ekstrudirani uzorci pokazuju do 4 °C nižu vrijednost $T_{p,t}$ u odnosu na izvorni uzorak (tablica 1). Ukoliko se promatraju vrijednosti $T_{m,t}$ onda se uočava porast u ekstrudiranim uzorcima za 4-11 °C u

odnosu na izvorni PE-HD, ali porast nije linearan s brojem ciklusa ekstrudiranja (tablica 1). Slično ponašanje je i kod $T_{k,t}$, gdje se uočava nelinearan porast za 3-10 °C kod ekstrudiranih uzoraka u odnosu na izvorni PE-HD (tablica 1). Ovo znači da se ekstrudirani uzorci nešto ranije počinju taliti, te da imaju širu endotermu taljenja (slika 1) karakterističnu za uzorke s većim udjelom amorfne faze. To potvrđuju i vrijednosti topline taljenja (ΔH_t) koje su proporcionalne količini kristalne faze u uzorcima. Vrijednosti ΔH_t (tablica 1) se smanjuju s porastom broja ciklusa ekstrudiranja, tako da uzorak 8 pokazuje najnižu vrijednost ΔH_t. Iz ΔH_t je prema jednadžbi (3) izračunat i pripadajući stupanj kristalnosti (X_c):

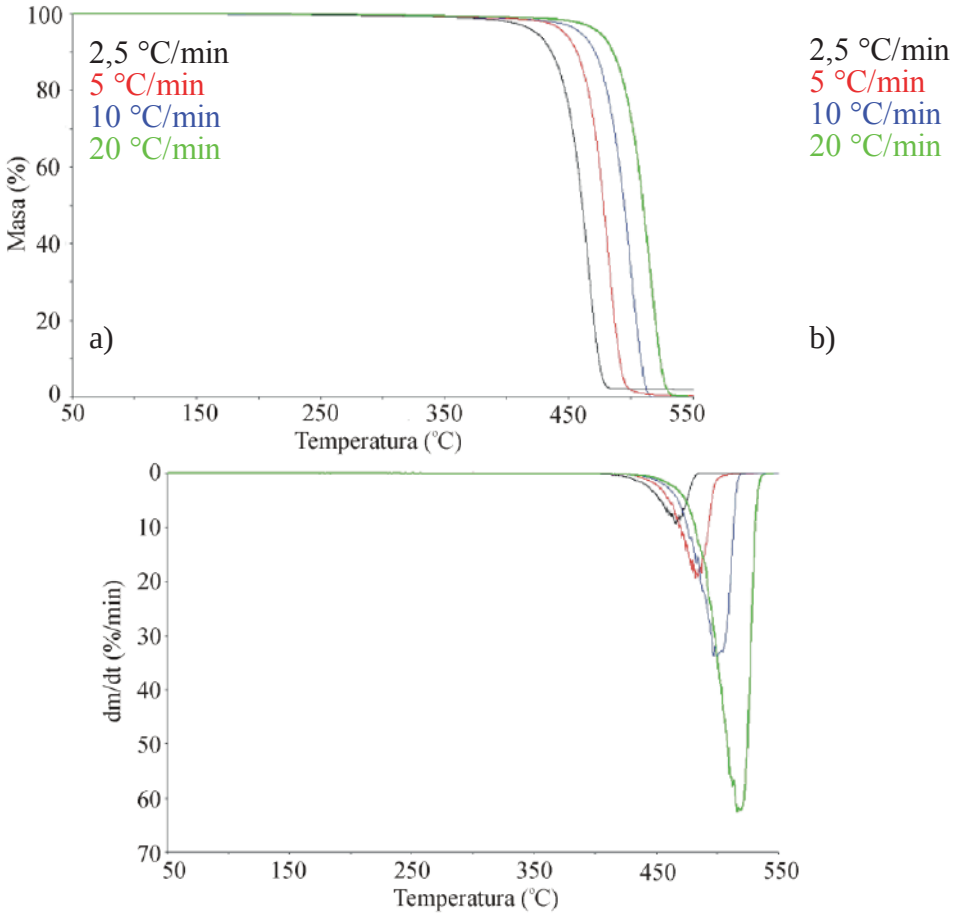
$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0} \times 100 \quad (3)$$

gdje je:
ΔH_t - toplina taljenja uzorka (J/g)
ΔH_0 - toplina taljenja 100 % kristalnog PE koja iznosi 293 J/g.[10,11]

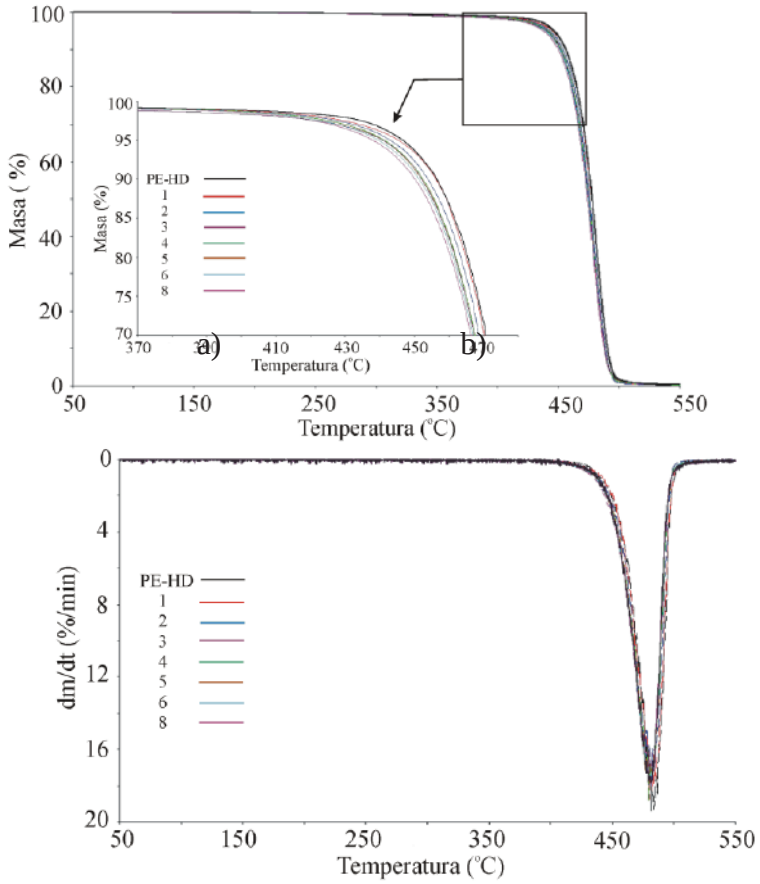
Vrijednosti X_c (tablica 1) se posljedično smanjuju s porastom broja ciklusa ekstrudiranja i uzorak 8 pokazuje najnižu vrijednost X_c koja je za oko 3 % niža u odnosu na izvorni uzorak. Uočene razlike između izvornog PE-HD-a i ekstrudiranih uzoraka mogu se pripisati upravo utjecaju ekstrudiranja, jer se uzorci međusobno razlikuju samo po broju ciklusa ekstrudiranja. Budući da je veći stupanj kristalnosti preduvjet dobrih svojstava PE-HD-a, iz rezultata se može zaključiti da višekratno ekstrudiranje pri ovim uvjetima dovodi do blagog pogoršanja njegovih svojstava.

4.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijske (TG) i derivativne (DTG) krivulje toplinske razgradnje izvornog PE-HD-a prikazane su na slici 2, a na slici 3 TG i DTG krivulje svih uzoraka pri brzini zagrijavanja od 5 °C/min. Značajke TG i DTG krivulja, tj. temperatura početka razgradnje ($T°$), temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}), maksimalna brzina razgradnje (R_{max}) i ostatna masa (m_f) izračunate su pomoću Pyris Softwarea V8.0.0.0172 i prikazane u tablici 2. $T°$ se određuje kao sjecište tangenti povučenih na baznu liniju i na silazni dio TG krivulje u točki T_{max}, dok se T_{max} određuje kao temperatura u minimumu DTG krivulja. R_{max} je maksimalna brzina gubitka mase (dm/dt).



Slika 2. TG (a) i DTG (b) krivulje neizotermne toplinske razgradnje izvornog PE-HD-a



Slika 3. TG (a) i DTG (b) krivulje svih uzoraka pri brzini zagrijavanja od 5 °C/min

Neizotermna toplinska razgradnja svih uzoraka odvija se u temperaturnom području 370-540 °C, ovisno o brzini zagrijavanja. Porastom brzine zagrijavanja toplinska razgradnja započinje i završava pri višim temperaturama (slika 2a), a raste i brzina gubitka mase uzoraka (odnosno brzina razgradnje), *dm/dt* (slika 2b) što znači da su procesi razgradnje brži, veća je i brzina uklanjanja razgradnih produkata iz reakcijske zone, dok TG krivulje zadržavaju isti oblik (slika 2a). Statističko cijepanje polimernih lanaca je osnovna reakcija razgradnje PE-HD-a, ali može doći i do grananja ili umrežavanja.[12,13] Razgradnjom nastaju C_1-C_{70} ugljikovodici, dok su glavni razgradni produkti propen i l-heksen.[12] Procesi razgradnje PE-HD-a kojima nastaju ovi produkti odvijaju se istovremeno kroz jedan razgradni stupanj, što se očituje pojavom samo jednog pika na DTG krivuljama (slike 2b i 3b).

Za definiranje toplinske stabilnosti polimera najčešće se koristi vrijednost $T°$. Ekstrudirani uzorci pokazuju do 6 °C niže vrijednosti $T°$ u odnosu na izvorni PE-HD, ali nije utvrđena linearna ovisnost o broju ciklusa ekstrudiranja (slika 3a i tablica 2). Budući da promjene vrijednosti $T°$ nisu velike u odnosu na izvorni PE-HD, može se zaključiti da višestruko ekstrudiranje pri ovim uvjetima ne slabi značajno toplinsku stabilnost PE-HD-a. Nadalje, vrijednosti T_{max} i R_{max} se gotovo ne mijenjaju povećanjem broja ciklusa ekstrudiranja u odnosu na izvorni PE-HD (slika 3b i tablica 2), što ukazuje da se uslijed ekstrudiranja ne mijenja mehanizam toplinske razgradnje PE-HD-a.

Dakle, viškratnim ekstrudiranjem pri navedenim uvjetima blago se snižava temperatura početka toplinske razgradnje PE-HD-a, dok mehanizam toplinske razgradnje ostaje isti. Svi uzorci se razgrađuju gotovo bez ostataka što je vidljivo iz slika 2a i 3a, te vrijednosti m_f u

tablici 2. Nedostatak karboniziranog ostatka na kraju procesa razgradnje također ukazuje da je neizotermna toplinska razgradnja izvornog i ekstrudiranog PE-HD-a proces u kojem prevladava jedan mehanizam razgradnje.[14]

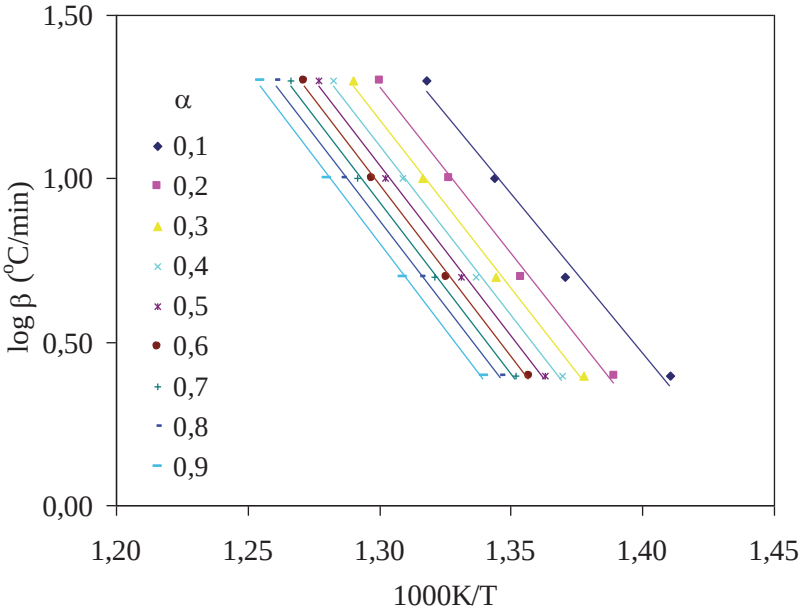
Tablica 2. Značajke procesa neizotermne toplinske razgradnje analiziranih uzoraka

Uzorak	β (°C/min)	T^o (°C)	T_{max} (°C)	R_{max} (%/min)	m_f (%)
izvorni PE-HD	**2,5**	449,7	465,8	9,7	1,79
	5	464,2	483,7	19,4	0,27
	10	480,3	501,1	34,0	0,00
	20	496,3	517,2	62,7	0,20
1	**2,5**	447,3	468,7	9,6	1,51
	5	459,2	480,7	18,1	0,25
	10	476,3	499,7	32,8	0,22
	20	493,8	513,5	61,5	0,01
2	**2,5**	446,7	465,6	8,5	1,43
	5	462,2	483,1	18,3	0,24
	10	476,9	497,7	34,2	0,21
	20	495,3	517,7	67,6	0,24
3	**2,5**	447,4	466,2	9,3	1,67
	5	459,6	481,7	17,8	0,00
	10	477,3	500,2	32,6	0,26
	20	493,7	518,0	60,9	0,00
4	**2,5**	447,1	467,4	9,4	1,60
	5	459,5	480,5	18,9	0,20
	10	477,1	498,7	33,2	0,39
	20	492,7	515,2	61,4	0,00
5	**2,5**	446,4	466,8	9,0	0,68
	5	459,9	480,7	18,8	0,22
	10	473,3	498,8	34,0	0,16
	20	490,0	517,7	61,9	0,12
6	**2,5**	447,9	467,9	8,7	1,90
	5	459,0	480,6	17,5	0,30
	10	476,0	499,4	32,6	0,24
	20	492,0	516,4	63,4	0,14
8	**2,5**	446,3	466,2	8,9	1,64
	5	461,3	479,3	17,3	0,18
	10	478,5	501,4	32,5	0,21
	20	493,9	513,0	61,5	1,33

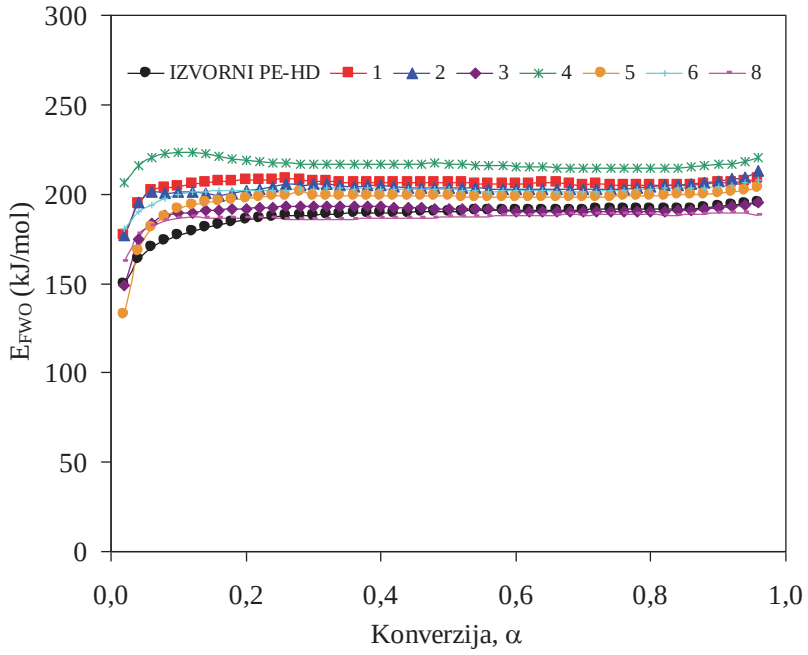
4.3. Flynn-Wall-Ozawa metoda

Odabrani izokonverzijski pravci dobiveni primjenom FWO metode za izvorni PE-HD prikazani su na slici 4, a i iz njihovih nagiba su prema jednadžbi (1) izračunate vrijednosti aktivacijske energije, E_{FWO} Na isti način izračunate su vrijednosti E_{FWO} za ostale uzorke.

Ovisnost E_{FWO} o α za sve analizirane uzorke u području konverzija α=0,04-0,96 prikazana je na slici 5. Kinetička analiza pri vrlo niskim (α<0,04) i vrlo visokim konverzijama (α>0,96) se smatra nepouzdanom[15] pa nije ni provedena. Prosječne vrijednosti E_{FWO} u području gdje praktično ne ovise o α prikazane su u tablici 3.



Slika 4. Odabrani izokonverzijski pravci za izvorni PE-HD



Slika 5. Ovisnost E_{FWO} o α za sve uzorke

Tablica 3. Prosječne vrijednosti E_{FWO} u području gdje praktično ne ovise o α

Uzorak	**Konverzija, α**	**E_{FWO} (kJ/mol)**	**r^2**
izvorni PE-HD	0,20-0,96	187,5±4,0	0,99651
1	0,10-0,96	206,2±1,0	0,99949
2	0,10-0,96	203,5±1,5	0,99161
3	0,10-0,96	193,8±1,3	0,99831
4	0,10-0,96	213,6±1,8	0,99905
5	0,10-0,96	198,4±1,6	0,99909
6	0,10-0,96	202,4±0,9	0,99855
8	0,10-0,96	190,6±1,2	0,99917

Kod izvornog PE-HD-a E_{FWO} raste do α = 0,20 i zatim je gotovo konstantna u cijelom preostalom području konverzija, dok kod ekstrudiranih uzoraka raste do konverzije α = 0,10 i zatim je gotovo konstantna (slika 5, tablica 3). Početne niže vrijednosti E_{FWO} pripisuju se inicijaciji procesa toplinske razgradnje PE-HD-a koji se događa na 'slabim vezama' nastalim tijekom polimerizacije ili preradbe polimera.[12] Kako 'slabe veze' tijekom razgradnje nestaju, statističko cijepanje, koje je osnovni mehanizam toplinske razgradnje PE-HD-a, određuje ukupnu brzinu procesa razgradnje, a karakterizira ga veća aktivacijska energija. Izvorni PE-HD ima najnižu prosječnu vrijednost E_{FWO} zbog toga što kod ekstrudiranih uzoraka već tijekom ekstrudiranja dolazi do djelomične razgradnje 'slabih veza', pa im je potrebno više energije, odnosno veća E_{FWO} za početak toplinske razgradnje u termogravimetru. Povećanje E_{FWO} u odnosu na izvorni PE-HD ne ovisi linearno o broju ciklusa ekstrudiranja (tablica 3).
Konstantnost E_{FWO} u širokom području konverzija ukazuje da je proces neizotermne toplinske razgradnje PE-HD-a nakon inicijacije s kinetičkog stajališta jednostavan, odnosno da prevladava jedan mehanizam razgradnje (statističko cijepanje polimernih lanaca), iako je toplinska razgradnja PE-HD-a heterogeni proces tijekom kojeg se istovremeno odvija niz kemijskih reakcija i fizikalnih procesa. Konačno, oblik ovisnosti E_{FWO} o α se ekstrudiranjem ne mijenja u odnosu na izvorni PE-HD (slika 5), što također potvrđuje raniji zaključak da višekratno ekstrudiranje pri ovim uvjetima ne mijenja mehanizam toplinske razgradnje PE-HD-a.

5. ZAKLJUČAK

1. Izvorni PE-HD i ekstrudirani uzorci pokazuju jedno talište. Ekstrudirani uzorci imaju do 4 °C niže talište u odnosu na izvorni PE-HD, a s porastom broja ciklusa ekstrudiranja smanjuje se i stupanj kristalnosti PE-HD-a.
2. Dinamička toplinska razgradnja svih uzoraka odvija se u jednom razgradnom stupnju. Rezultati termogravetrijske analize pokazuju da je toplinska stabilnost ekstrudiranih uzoraka do 6 °C slabija u odnosu na izvorni PE-HD, te da uslijed višekratnog ekstrudiranja ne dolazi do promjene mehanizma toplinske razgradnje PE-HD-a.
3. Ekstrudirani uzorci pokazuju veće vrijednosti aktivacijske energije od izvornog PE-HD-a, a konstantnost aktivacijske energije u širokom području konverzija potvrđuje da se neizotermna toplinska razgradnja PE-HD-a odvija kroz jedan razgradni stupanj, bez promjene reakcijskog mehanizma uslijed ekstrudiranja.

4. Iz dobivenih rezultata se može zaključiti da višestruko ekstrudiranje pri ovim uvjetima blago pogoršava toplinske karakteristike PE-HD-a i može se primijeniti za recikliranje otpada od PE-HD-a.

6. LITERATURA

1. G. Barić, Zbornik radova, Savjetovanje Polimerni materijali i dodatci polimerima, Zagreb, 19.-20.11.2009., 23-43.
2. M. Šercer, D. Opsenica, G. Barić, Oporaba plastike i gume, mtg topgraf d.o.o., Velika Gorica, 2000.
3. Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
4. A. Rogić, I. Čatić, D. Godec, Polimeri i polimerne tvorevine, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2008.
5. Zakon o otpadu, NN 174/2004.
6. M. J. Starink, Thermochimica Acta 404 (2003) 163-176.
7. T. Ozawa, Thermochimica Acta 203 (1992) 159-165.
8. S. Vyazovkin, A. I. Lesnikovich, Thermochimica Acta 165 (2000) 273-280.
9. S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, Macromolecular Rapid Communications 27 (2006) 1515-1532.
10. S. M. Zebarjad, S. A. Sajjadi, M. Tahani, A. Lazzeri, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 17 (2006) 173-176.
11. R. L. Blaine, TA Instruments Thermal Application Note TN 048.
12. J. D. Peterson. S. Vyazovkin, C. A. Wight, Macromolecular Chemistry and Physics 202 (2001) 775-784.
13. Z. Gao, I. Amasaki, M. Nakada, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 67 (2003) 1-9.
14. R. Navarro, L. Torre, J. M. Kenny, A. Jiménez, Polymer Degradation and Stability 82 (2003) 279-290.
15. M. Maciejewski, Thermochimica Acta 340-341 (1999) 53-68.

RECIKLIRANJE OTPADA OD DISKONTINUIRANIH E-STAKLENIH VLAKANA U GRAĐEVINSKIM MATERIJALIMA

RECYCLING OF DISCONTINUOUS E-GLASS FIBERS IN CONSTRUCTION MATERIALS

Tatjana Haramina[1], Ana Pilipović[1], Tomislav Jelavić[2], Tomislav Šolić[2]
[1] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje
[2] Institut IGH d.d., Institut za materijale i konstrukcije (Laboratorij IGH)

Stručni članak/ Professional paper

SAŽETAK:
Pri tkanju staklenih vlakana obrezuju se rubovi širine od 40 do 60 mm i bacaju na odlagališta otpada. Ovi se rubovi sastoje od rovinga koji su povezani s nekoliko okomito orijentiranih pamučnih niti. U cilju smanjivanja količine otpada, analizirana je mogućnost recikliranja ovako nastalih diskontinuiranih E-staklenih vlakana. Studija nije usmjerena na konkretan proizvod, nego na mogućnost priprave kompozita s dodanim vlaknima. Ispitane se mogućnosti pripreme i utjecaj vlakana na svojstva betona, morta i asfalta.

Ključne riječi: *staklena vlakna, recikliranje, građevinski materijali*

ABSTRACT:
By interweaving direct rovings, 40 – 60 mm wide edges of the fabrics are being cut as a waste. With a goal to reduce the waste accumulation, several possibilities of recycling discontinuous E-glass fibers were studied. The intention of the study was not to develop a particular product, but to test possibilities of materials preparation when discontinuous glass fibers are added. The fibers are added to concrete, mortar and asphalt and their influence to materials properties was tested.

Key words: *glass fibers, recycling, building materials*

1. UVOD

Gospodarenje otpadom je vrlo važno pitanje sa stajališta gomilanja otpada na odlagalištima i zdravlja ljudi pogotovo ako se radi o opasnom otpadu, koji je potrebno zbrinuti na siguran i ekonomski prihvatljiv način. U *Uredbi o izmjenama i dopunama uredbe o kategorijama, vrstama i klasifikaciji otpada s katalogom otpada i listom opasnog otpada* koja je stupila na snagu tek 2009. godine (NN 39/09) staklena vlakna u Republici Hrvatskoj navedena su u popis neopasnog otpada, te je zato bilo potrebno riješiti pitanje zbrinjavanja otpada nastalog pri samoj proizvodnji staklenih vlakana.
Tijekom proizvodnje staklenih vlakana i tkanja nastaje oko 20 % - 25 % otpada. Manja količina takvih vlakna se stavlja u peć i tali, te oblikuju u staklena zrna, dokle u većini slučajeva završavaju na odlagalištima. [1]
Pri tkanju staklenih vlakana u roving, rubni dijelovi tkanine sastoje se samo od osnove stoga se oni obrezuju čime nastaju trake širine od 40 mm do 60 mm koje se sastoje iz poprečno orijentiranih vlakana povezanih pamučnim koncem (slika 1).



Slika 1. Otpad od staklenih vlakana

U cilju smanjivanja količine otpada u proizvodnji u eksperimentalnom dijelu rada analizirati će se mogućnost recikliranja diskontinuiranih staklenih vlakana. Količina otpada ovisi o količini proizvodnje, a doseže u Republici Hrvatskoj do 300 t/a. Otpad se sastoji od vlakana različite debljine i duljine.

2. STAKLENA VLAKNA

Najčešće korištena E - staklena vlakna su alumno – borosilikatna stakla s masenim udjelom alkala manjim od 1 %, a namijenjena su za opće ojačanje. Vlakna s manje od 150 g/m^2 imaju minimalni udio stakla od 85 %, a maksimalni udio organskih spojeva 15 %. Vlakna s više od 150 g/m^2 imaju minimalni udio vlakana 90 %, a maksimalni udio organskih spojeva 10 %. Vlakna su obrađena adhezivom na bazi silana..

E – stakla su na odlagalištima inertna i dugoročno se neće razgraditi. Prema deklaraciji proizvođača, debljina vlakana je veća od 3 μm te se zbog toga ne može nataložiti u plućima. Ipak, općenito je potrebno reducirati količinu otpada na odlagalištima, posebno zbog toga što su ova vlakna iritantna u dodiru s kožom, pogotovo sa sluznicom.
Osnovni problem kod ovakvih diskontinuiranih nejednakih vlakana je što ne postoji tehnologija izrade kompozita ojačanih već izrezanim vlaknima, već kada se koriste rezana vlakna, ona se režu na licu mjesta iz kontinuiranih niti na željenu duljinu te se prikladnim pištoljima nanose na pripremljenu površinu. Do sada su istraživanja provedena uglavnom samo na recikliranim dotrajalim kompozitnim proizvodima na bazi polimera ojačanih staklenim vlaknima, a ne na otpadnim staklenim vlaknima nastalim u proizvodnji. Tako se u [2, 3] uspoređuje krutost i čvrstoća originalnih staklenih vlakana i recikliranih. Krutost je ista u oba ispitna tijela, dok je vlačna čvrstoća niža u ispitnom tijelu s recikliranim staklenim vlaknima. Razlika u vlaknima koja se recikliraju iz kompozita i vlakana koja nastaju kao otpad u pripremi rovinga je u njihovoj toplinskoj povijesti.

Staklena vlakna se mogu upotrebljavati za ojačavanje ne samo polimernih kompozitnih tvorevina, nego i betona, estriha, mortova i asfalta. Vlakna se dodaju kako bi se poboljšala mehanička svojstva betona i asfalta i spriječio nastanak, odnosno širenje pukotina koje se javljaju tijekom dužeg perioda upotrebe. Neke studije pokazale su da upotreba otpada E-stakla u betonima ima puno ekomonskih i tehničkih prednosti. No takva stakla je potrebno samljeti u sitne čestice što zahtijeva dodatnu operaciju mljevenja. [4] No jedan od glavnih problema upotrebe staklenih vlakana u betonu je alkalna reakcija (e. *alkali-silica reaction - ASR*).
Ispitivanja su pokazala da je pritisna čvrstoća ispitnog tijela sa 40 wt % E-stakla 17 %, 27 % i 43 % viša u vremenskom razdoblju od 28, 91 i 365 dana. [4]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Materijalno recikliranje smisleno je samo ako sami postupak ne opterećuje okoliš više od odlaganja na otpad. Iz tog razloga se nastojalo minimirati intervenciju u vlakna. Vlakna nisu kemijski tretirana, već se samo odvajao pamuk od stakla i skraćivana su mehanički. Pregled testiranih metoda je dan u tablici 1.

Tablica 1. Pregled testiranih metoda

	Matrica	**Ojačalo**	**Metoda**
1	Beton	E – vlakna, izvorne duljine	U laboratorijskoj mješalici
2	Beton	E – vlakna, ručno rezana, cca 10 mm - 20 mm	U laboratorijskoj mješalici
3	Mort	E – vlakna, izvorne duljine	U laboratorijskoj mješalici
4	Mort	E – vlakna, ručno rezana, cca 10 mm - 20 mm	U laboratorijskoj mješalici
5	Bitumen (Asfalt)	E – vlakna, izvorne duljine, Agregat kamena	Laboratorijski
6	Bitumen (Asfalt)	E – vlakna, ručno rezana, 10 mm - 20 mm, Agregat kamena	Laboratorijski

3.1. Beton

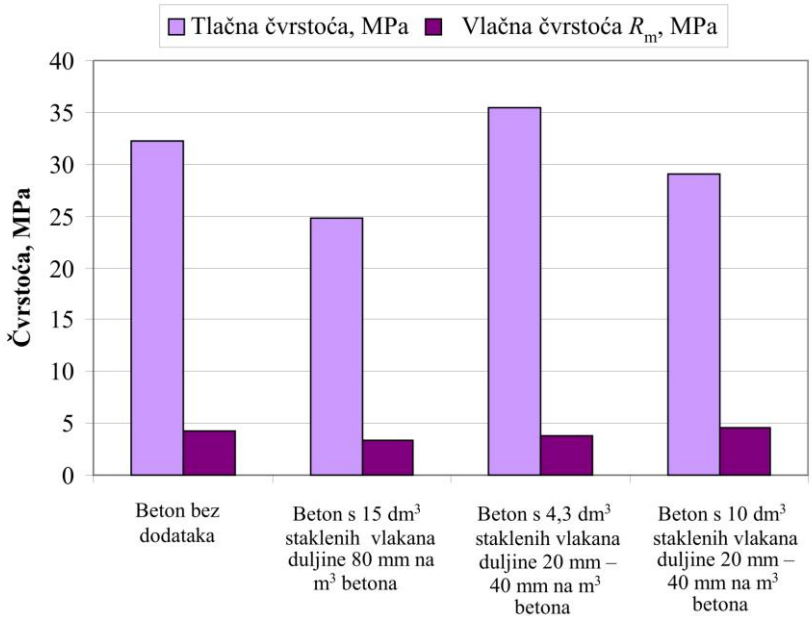
Zbog svojstva krhkosti i niske vlačne čvrstoće, pri opterećenju u betonu se javljaju pukotine. Posljedice raspucavanja betona su: estetski nedostaci na površini i u strukturi betona, povećanje permeabilnosti i sniženje ostalih mehaničkih svojstava. Neposredno nakon miješanja, beton se nalazi u plastičnom stanju i njegova krutost (modul elastičnosti) i čvrstoća su zanemarivo mali. Na početku stvrdnjavanja krutost betona se povisuje, a snižava prekidno istezanje, dok se na kraju stvrdnjavanja povisuje vlačne čvrstoća i istezanje. [5]
Do sada su se istraživanja najviše temeljila na miješanju betona s polipropilenskim vlaknima i AR staklenim vlaknima. U radovima [5, 6] AR staklena vlakna smanjila su širenje pukotine u betonima za 50 % - 70 % u usporedbi s betonom bez staklenih vlakana, te povisila savojnu čvrstoću.

U Laboratoriju za beton i opeku Instituta IGH d.d. napravljeni su uzorci od betona s umiješanim otpadnim staklenim vlaknima izvorne duljine od ~ 80 mm, kao i ručno rezanim na duljinu 20 mm do 40 mm. Uzorci su pripremljeni u laboratorijskoj miješalici. Staklena vlakna se zapetljavaju u mješalici te otežavaju miješanje betona. Svojstva betona s umiješanim staklenim vlaknima uspoređena su sa svojstvima betona bez dodanih vlakana (tablica 2). U eksperimentu je upotrebljen cement oznake CEM I 42,5 R, s vodocementnim omjerom od 0,55. Upotrebljena je voda iz vodovoda, uzorci su uzeti pri temperaturi 23 °C i vlažnosti od 50 % do 60 %. Na ispitnim tijelima nakon 28 dana mjerena je tlačna čvrstoća prema normi HRN EN 12390-3:2009, gustoća prema HRN EN 12390-7:2009, savojna čvrstoća prema HRN EN 12390-5:2009 i modul elastičnosti prema normi ISO 6784:1982. Iz rezultata ispitivanja savojne čvrstoće određena je vlačna čvrstoća

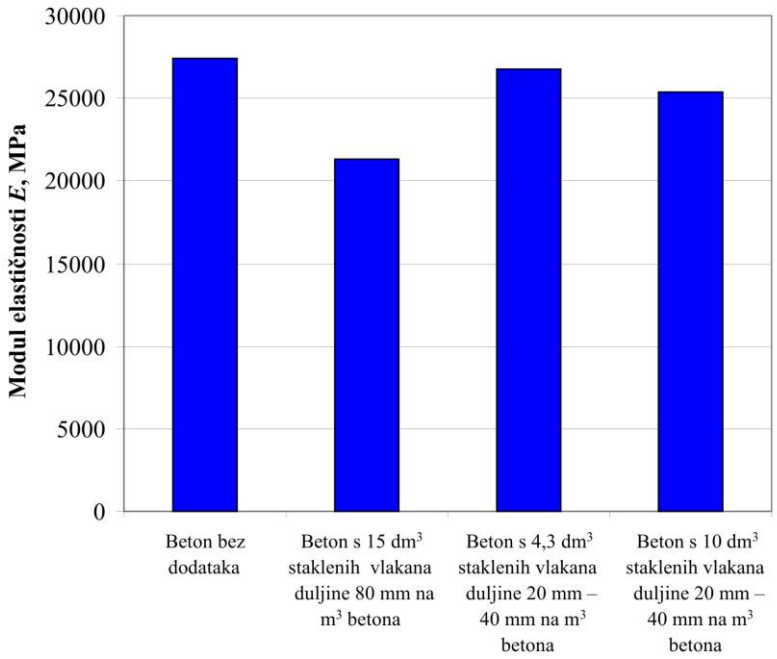
Tablica 2. Mehanička svojstva betona bez staklenih vlakana i sa otpadnim staklenim vlaknima

	Beton bez dodataka	Beton s 15 dm^3 staklenih vlakana duljine 80 mm na m^3 betona	Beton s 4,3 dm^3 staklenih vlakana duljine 20 mm – 40 mm na m^3 betona	Beton s 10 dm^3 staklenih vlakana duljine 20 mm – 40 mm na m^3 betona
Tlačna čvrstoća, MPa	32,2	24,8	35,5	29,1
Gustoća ρ, kg/m^3	2350	2230	2350	2330
Vlačna čvrstoća R_m, MPa	4,3	3,39	3,73	4,52
Modul elastičnosti E, MPa	27433	21300	26800	25400

Nije primijećena značajna razlika niti u jednom svojstvu značajnom za betone (slika 2 i 3).



Slika 2. Tlačna i vlačna čvrstoća s različitim udjelom staklenih vlakana u betonu



Slika 3. Modul elastičnosti s različitim udjelom staklenih vlakana u betonu

Budući da se radi o otpadnim vlaknima koja ne popravljaju svojstva betona, samo u slučaju ekonomske isplativosti, imalo bi smisla umiješati ih u betone. U građevinarstvu je uobičajeno koristiti staklena vlakna za izradu betona, međutim ta vlakna moraju biti otporna na lužine, tzv. AR staklena vlakna (*eng. alkali resistant glass fibers*). Obična stakla su osjetljiva na lužine te u reakciji nastaju gelovi čija je gustoća manja od gustoće stakla. Posljedica toga je da volumen s vremenom raste te se iz tog razloga mogu očekivati lokalna naprezanja u materijalu. Ispitna tijela analizirana u ovom radu nisu pokazala degradaciju svojstava u intervalu od 28 dana.

3.2. Mortovi

Mješanjem AR staklenih vlakana s mortovima snižava se skupljanje i širenje pukotine, ali ne povisuju vlačnu čvrstoću [7], no nije poznato kako na mortove djeluju staklena vlakna koja nisu postojna na alkalne reakcije.

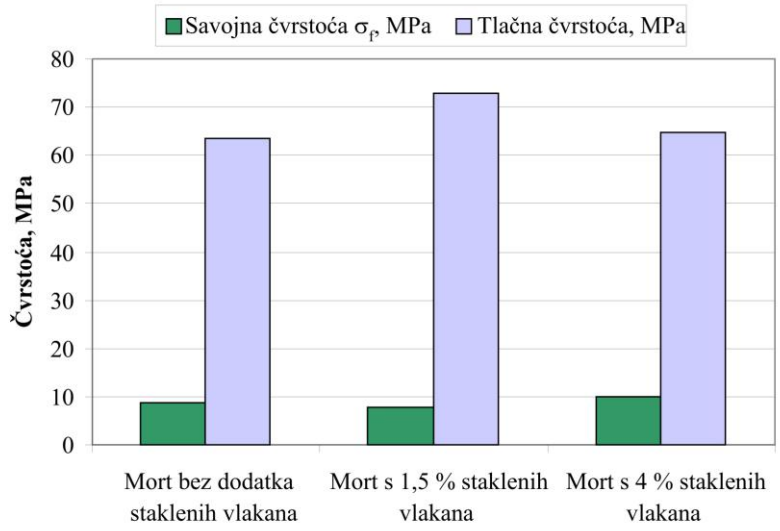
Mortovi su ispitani u Laboratoriju za betone i opeku Instituta IGH d.d. Kako bi se odredio utjecaj staklenih vlakana na svojstva svježeg i očvrslog morta izrađene su tri mješavine morta: referentna mješavina u koju nisu dodana staklena vlakana, mješavine s udjelom od 1,5 % staklenih vlakana (1500 g/m^3 betona) i s udjelom od 4 % staklenih vlakana (4000 g/m^3 betona) (tablica 3). Kako bi se staklena vlakna mogla ugraditi u mješavinu morta bilo ih je potrebno odvojiti od tekstilnog konca i smanjiti njihovu duljinu rezanjem na dijelove duljine ~ 15 mm – 20 mm. Ispitivanje je provedeno prema normama: HRN EN 1015-6:2000 – Gustoća svježeg morta, HRN EN 1015-7:2000 – Udio pora, HRN EN 1170-6:2004 – Upijanje vode i određivanje gustoće u suhom stanju, HRN EN 1170-4:2004 – Savojna čvrstoća i HRN EN 12390-3:2009 – Tlačna čvrstoća.

Sve tri mješavine izrađene su s vodocementnim omjerom 0,37. Upotrebljen je cement CEM I 42,5 R i agregat maksimalnog promjera zrna D_{max} = 4 mm. Miješanje morta izvedeno je pri temperaturi od 20 ± 2 °C i relativnoj vlažnosti od 60 ± 10 %. Nakon ugradbe uzorci su njegovani 24 sata u kalupima u vlažnoj komori (r.h. > 95 %) pri temperaturi od 20 ± 2 °C. Nakon 24 sata uzorci su raskalupljeni i sljedećih 6 dana čuvani u vlažnoj komori (r.h. > 95 %) pri temperaturi od 20 ± 2 °C. Nakon 7 dana iz uzoraka su rezana ispitna tijela, koja su zatim skladištena u vodi pri temperaturi 20 ± 2 °C.

Tablica 3. Utjecaj staklenih vlakana na svojstva svježeg i očvrslog morta

	Mort bez dodatka staklenih vlakana	Mort s 1,5 % staklenih vlakana	Mort s 4 % staklenih vlakana
Gustoća svježeg morta ρ, kg/m^3	2310	2290	2290
Udio pora, %	5,2	4,6	1,4
Upijanje vode uranjenjem c, %	8,28	7,67	8,46
Gustoća u suhom stanju ρ, kg/m^3	2049	2030	2101
Savojna čvrstoća σ_f, MPa	8,6	7,8	9,9
Tlačna čvrstoća, MPa	63,4	72,8	64,7

Iz slike 4 može se primjetiti da savojna čvrstoća raste s dodatkom od 4 % staklenih vlakana, te tlačna čvrstoća s dodatkom od 1,5 % staklenih vlakana, no to nije značajna promjena. Za daljnje ispitivanje potrebno je odrediti koji je maksimalan udio staklenih vlakana gdje se svojstva više povisuju.



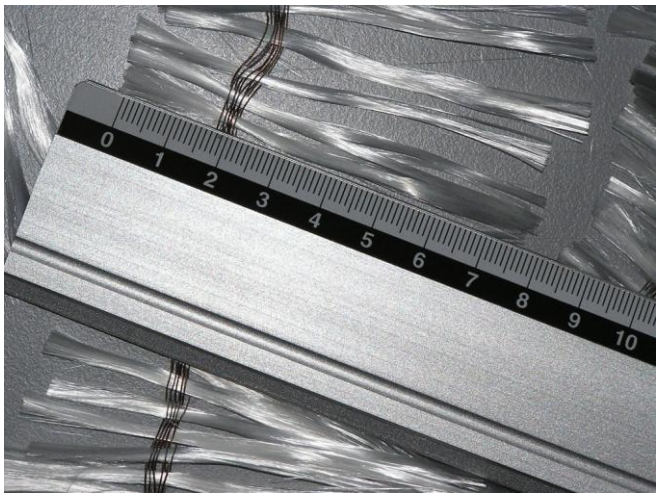
Slika 4. Usporedba savojne i tlačne čvrstoće morta s raznim udjelom staklenih vlakana

3.3. Asfaltne mješavine

Staklena vlakna se u asfaltu primjenjuju prvenstveno zbog visoke čvrstoće i postojanosti na gorenje. Istezanje vlakana je svega 3 % - 4 %, omekšavaju pri temperaturi od 815 °C i čvrstoća se snižava pri temperaturama višim od 315 °C. Dodavanjem staklenih vlakana u mješavinu asfalta povisuje se čvrstoća. Također dodatkom staklenih vlakana može se povisiti cijena izgradnje, ali sniziti cijena održavanja. [8]

Svrha šireg aspekta ovog istraživanja je saznati mogu li se dodavanjem staklenih vlakana u asfaltne mješavine unaprijediti neka od njihovih svojstava vezanih uz trajnost i otpornost završnih asfaltnih slojeva izvedenih od mješavina asfaltbetona s dodanim staklenim vlaknima. Mikroarmiranje betona različitim vrstama vlakana (čelična, polipropilenska, itd.) vrlo se uspješno i učestalo upotrebljavaju u praksi, a mreže za armiranje asfalta od staklenih vlakana i drugih materijala standardno se upotrebljavaju u sanacijama dotrajalih (raspucalih) asfaltnih kolnika. Dodavanjem vlakana u smislu mikroarmiranja asfaltne mješavine trebala bi se povisiti vlačna čvrstoća mješavina, odnosno svojstva koja proizlaze iz poboljšane otpornosti na vlačna naprezanja.

U Odjelu za tehnologiju i kvalitetu prometnih konstrukcija, Instituta za materijale i konstrukcije (Institut IGH d.d.) pripremljena je mješavina asfaltbetona tipa AB 11E od kamenog materijala eruptivnog porijekla uz dodatak punila karbonatnog porijekla. U tako pripremljenu mješavinu kamenog materijala (bez dodanog bitumena kao vezivnog sredstva) dodavana su, uz ručno miješanje, staklena vlakna u izvornoj duljini od oko 45 mm do 80 mm (slika 5).



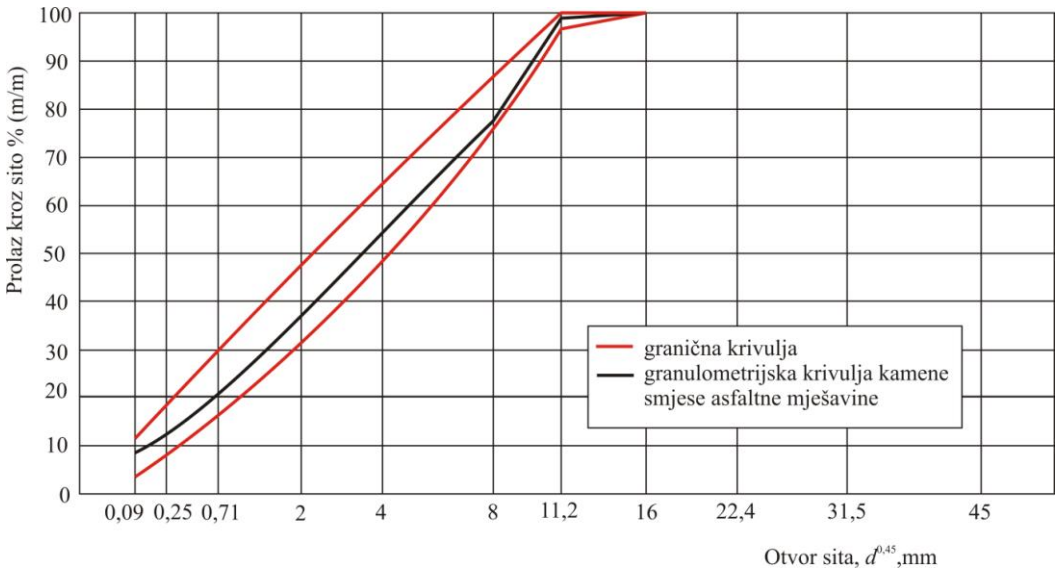
Slika 5. Staklena vlakna izvorne duljine

Na ovaj način pripremljena suha mješavina nema homogenu strukturu, jer su se vlakna vrlo neravnomjerno rasporedila u mješavini međusobno se spajajući u snopiće (slika 6). Rezanje vlakana na približno 22 mm (duljina približna onoj koja se prema nekim istraživanjima pokazala optimalnom [9, 10]), također nije dalo bolje rezultate. Niti dodavanje tako rezanih vlakana u vezivo, prije miješanja sa kamenom smjesom, nije rezultiralo kvalitetnije homogeniziranim uzorkom.



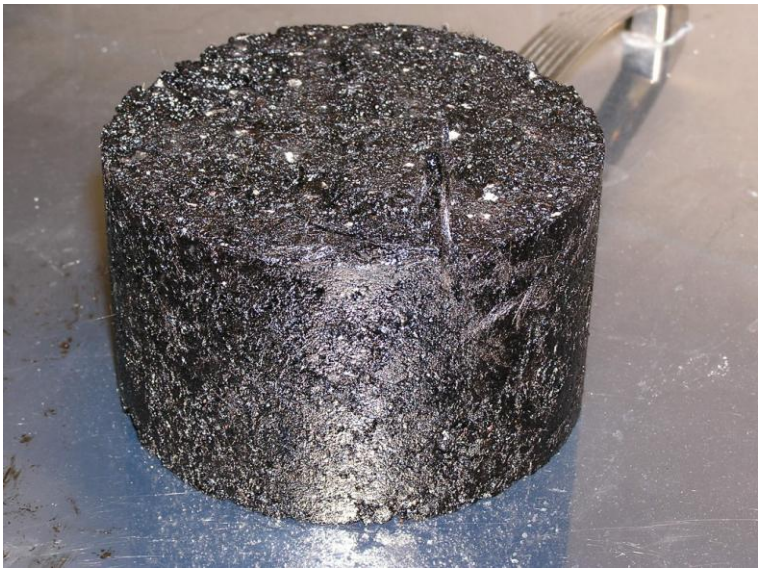
Slika 6. Skupljanje vlakana u snopiće prilikom miješanja

Vlakna su potom dodana u gotovu zagrijanu, unaprijed pripremljenu, mješavinu asfaltbetona. U tu svrhu upotrijebljena je mješavina asfaltbetona tipa AB 11E pripremljena na asfaltnoj bazi od frakcioniranog kamenog materijala eruptivnog porijekla i cestograđevnog bitumena 50/70. Granulometrijski sastav mješavine prikazan je u na slici 7, iz koje se vidi da se granulometrijska krivulja u potpunosti uklapa u granične krivulje za navedeni tip asfaltbetona [11]. Mješavina je zagrijana na temperaturu od 160 ºC u strojnoj miješalici, te je u nju dodano 0,3 % masenog udjela [10] staklenih vlakana duljine 22 mm.



Slika 7. Granulometrijski sastav asfaltne mješavine

Usporedno je ispitano ispitno tijelo iz originalne mješavine (bez dodatka vlakana), kako bi se moglo na analiziranim svojstvima asfaltne mješavine pratiti eventualne promjene. Za svaki uzorak pripremljeno je na Marshall nabijaču po 5 ispitnih tijela (slika 8) prema normiranom postupku navedenom u [12].



Slika 8. Ispitno tijelo asfaltne mješavine s vlaknima

Rezultati laboratorijskih ispitivanja prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Rezultati ispitivanja asfalta

	Bez vlakana		S dodatkom 0,3 % (m/m) vlakana	
Masa *m*, g HRN EN 12697-6	1250,4		1249,3	
Visina, mm HRN EN 12697-29	65,3		66,6	
Gustoća asfaltnog ispitnog tijela ρ, kg/m³ HRN EN 12697-6	2406		2371	
Gustoća asfaltne mješavine ρ, kg/m³ HRN EN 12697-5	2574		2573	
Udio šupljina (vol%) HRN EN 12697-8	6,5		7,9	
Modul krutosti, MPa HRN EN 12697-26; postupak D	5ºC	20ºC	5ºC	20ºC
	15274	5698	14944	6290
Indirektna vlačna čvrstoća, MPa HRN EN 12697-23	20ºC		20ºC	
	1,89		1,97	

Iz provedenih ispitivanja može se pretpostaviti da su vlakna utjecala na „pakiranje“ mješavine jer su za iste mase ispitnih tijela podjednakih promjera (101,5 mm) postignute više visine kod ispitnih tijela s vlaknima za otprilike 2 % u odnosu na originalnu mješavinu. Sukladno tome kod ispitinih tijela s vlaknima zabilježeno je sniženje gustoće od otprilike 1,5 %. Također, povećao se udio šupljina i to za otprilike 21 % u odnosu na originalnu mješavinu. Gustoća se na asfaltnoj mješavini s dodanim vlaknima nije mijenjala što je i bilo očekivano s obzirom na približno podjednaku gustoću vlakana (2,63 g/cm³) i gustoću asfaltne mješavine (2,5 g/cm³).

Rezultati ispitivanja modula krutosti provedeni su na 5 ºC, 20 ºC i 35 ºC. Očito je da pri temperaturi ispitivanja od 5 ºC ispitna tijela s dodanim vlaknima bilježe blagi pad modula krutosti u odnosu na originalne, dok je pri temperaturi ispitivanja od 20 ºC zabilježen prirast od 10 %. Vrijedi spomenuti da moduli krutosti izmjereni pri temperaturi ispitivanja od 35 ºC nisu prikazani u tablici jer više od 50 % ispitanih tijela s dodanim vlaknima nije zadovoljilo uvjet homogenosti, a što se može pripisati visokoj temperaturi na koju su ispitna tijela kondicionirana tijekom ispitivanja.

Vlačna čvrstoća pri temperaturi od 20 ºC se povećava za ~ 4 % na ispitinim tijelima s vlaknima u odnosu na izvorne.

Ipak, primijećeno je da se pri dinamičkom opterećenju asfalti s dodanim vlaknima ponašaju nešto bolje od onih bez vlakana. Ispitivanjem dinamičke krutosti (dinamičkog modula elastičnosti) postignuti rezultati pokazuju porast od 10 % - 15 % na ispitnim tijelima s dodanim vlaknima u odnosu na ispitna tijela bez vlakana. Stoga se dodavanjem otpadnih staklenih vlakana mogu postići niže cijene asfaltiranja prometnica. Potrebna je međutim detaljnija analiza asfalta pri dinamičkom opterećenju.

Tvrtka *LDV Ingenierie* iz Francuske razvija vozila koja se upotrebljavaju u cestogradnji, a namjera im je nanijeti sloj staklenih vlakana kod izgradnje novih ili popravaka već postojećih prometnica (slika 9).



Slika 9. Nanošenje sloja vlakana na asfalt [13]

Sloj staklenih vlakana ima prvenstvenu ulogu spriječiti širenje pukotina u asfaltu, što je jedan od većih problema u cestogradnji. Sloj s vlaknima ne smije biti poslijednji zbog mogućeg proklizavanja vozila. Prema tvrdnji proizvođača, desetogodišnja primjena na prometnicama u Njemačkoj i Francuskoj pokazala je izvrsnu izdržljivost ovih prometnica. U Hrvatskoj takva metoda još nema tržište. Kod ove metode problem je što se vlakna izvlače kontinuirano i režu na duljinu od 60 mm i nakon toga rasipavaju po površini, pa već izrezana otpadna vlakna nisu prikladna za ovakvo nanošenje.

4. ZAKLJUČAK

Umiješavanje vlakana u betone i mortove opravdano je isključivo ekonomski i ekološki, dok značajan utjecaj na svojstva nije primijećen. Niti nakon 28 dana nije primijećen utjecaj alkalne reakcije na betone i mortove. Ipak, potrebno je ispitati smjese s većim udjelom vlakana i na dulji vremenski period.

U cestogradnji je primjena moguća. Na temelju provedenih ispitivanja može se zaključiti da je dodavanje 0,3 % masenog udjela staklenih vlakna u prethodno pripremljenu mješavinu asfaltbetona tipa AB 11E utjecalo na gotovo sva fizičko-mehanička svojstva, u odnosno na ispitna tijela pripremljena iz originalne mješavine. Kako se i pretpostavljalo [9, 10] pokazalo se da staklena vlakna imaju karakteristiku velike specifične površine uslijed koje vežu bitumen na sebe i time mijenjaju količinu i kvalitetu bitumenskog morta u mješavini, što je rezultiralo povećanim šupljinama, a što bi se moglo povezati sa povišenim modulom krutosti.

U daljnjem istraživanju biti će potrebno u laboratorijski kontroliranim uvjetima pripremiti mješavine bez i sa različitim udjelima dodanih vlakana i sukladno tome modificiranim količinama bitumenskog veziva. Ispitna tijela iz tako pripremljenih mješavina trebaju zadovoljili osnovna propisana fizičko-mehanička svojstva [11], kako bi se mogli analizirati postignuti rezultati.

Međutim nije poznato da trenutno postoji tehnologija nanošenja gdje bi se mogla koristiti već izrezana vlakna. S obzirom da se u domaćoj cestogradnji ne koriste slični uređaji, recikliranje otpada na ovaj način se može očekivati tek dugoročno.

Rad je proizašao iz znanstvenog projekta iz programa Uspostavna potpora Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Dinamička mehanička analiza polimera i kompozita. Autori zahvaljuju Zakladi na potpori.

5. LITERATURA

1. Bobkova, N. M., Ermolenko, N. N., Kotyak, G. F.: *The re-use of waste in the production of continuous glass fibre*, Glass and Ceramics, Volume 25, Number 3, 162-163,
2. Feih, S., Boiocchi, E., Mathys, G., Mathys, Z., Gibson, A.G., Mouritz, A.P.: *Mechanical properties of thermally-treated and recycled glass fibres*, Composites: Part B 42 (2011), 350–358.
3. Zheng, Y., Shen, Z., Ma, S., Cai, C., Zhao, X., Xing, Y.: *A novel approach to recycling of glass fibers from nonmetal materials of waste printed circuit boards*, Journal of Hazardous Materials 170 (2009), 978–982.
4. Chen, C.H., Huang, R., Wu, J.K., Yang, C.C.: *Waste E-glass particles used in cementitious mixtures*, Cement and Concrete Research, 36 (2006) 449–456.
5. Barluenga, G., Hernández-Olivares, F.: *Cracking control of concretes modified with short AR glass fibers at early age. Experimental results on standard concrete and SCC*, Cement and Concrete Research 37 (2007), 1624–1638.
6. Mirza, F. A., Soroushian, P.: *Effects of alkali-resistant glass fiber reinforcement on crack and temperature resistance of lightweight concrete*, Cement & Concrete Composites 24 (2002), 223–227.
7. Messan, A., Ienny, P., Nectoux, D.: *Free and restrained early-age shrinkage of mortar: Influence of glass fiber, cellulose ether and EVA (ethylene-vinyl acetate)*, Cement & Concrete Composites 33 (2011), 402–410.
8. Mahdi Abtahi, S., Sheikhzadeh, M., Mahdi Hejazi, S.: *Fiber-reinforced asphalt-concrete – A review*, Construction and Building Materials 24 (2010), 871–877.
9. Jahromi, S. G., Khodaii, A.: *Carbon fiber reinforced asphalt concrete*, The Arabian Journal for Science and Engineering, Volume 33, Number 2B
10. Mahrez, A., Karim, M. R.: *Fatigue and deformation properties of glass fiber reinforced bituminous mixes*, Journal of the Eastern Asia Society for Transportation Studies, Vol. 6, pp. 997 - 1007, 2005.
11. Opći tehnički uvjeti za radove na cestama, HC i HAC, Zagreb, 2001
12. Roberts, F. L., Kandahl, P. S., Brown, E. R., Lee, D. Y., Kenedy, T. W.: *Vruće asfaltne mješavine*, Hrvatsko izdanje – Hrvatski savez građevinskih inženjera, 2003.
13. Lariviere – Doublard: Prezentacija tehnologije primjene staklenih vlakana za održavanje asfaltne površine, (Introducing Glass Fibres into Carriageway maintenance), LDV Ingenierie, 18.10.2010., Institut IGH

THE EFFECT OF SEBS BLOCK COPOLYMER ON MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE

UTJECAJ SEBS BLOK KOPOLIMERA NA MEHANIČKA I TRIBOLOŠKA SVOJSTVA POLIPROPILENA

T. Holjevac Grgurić[a], V. Rek[b], I. Brnardić[a]
[a] University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, Sisak, Croatia
[b] University of Zagreb Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, Zagreb

Prethodno priopćenje/ Preliminary notice

ABSTRACT:
Polypropylene, PP, is a versatile commodity plastic with one of the largest global consumption because of its low cost and attractive final properties. Although, its application is rather limited because of its relatively moderate fracture performance. The addition of thermoplastic elastomer could lead to improving impact properties of plastomer materials.

In this paper, effort has been undertaken to study the effect of thermoplastic elastomer styrene-ethylene/butylene-styrene block copolymer, SEBS, as impact modifier for polypropylene, PP. Blends of plastomer/thermoplastic elastomer, PP/SEBS, were prepared by twin-screw extruder and parameters of torque, pressure and capacity were followed during processing. Fractal analysis of processing parameters was performed and Hurst index determined. Instron Mechanical Machine was used to determine mechanical properties of investigated blends, tensile strength, elongation at break and yield, while impact properties of PP/SEBS blends were obtained by Izod. Tribological behaviour of PP/SEBS blends were investigated by multiple scratch tests performed by CSEM Micro-Scratch Tester. Results show that styrene-ethylene/butylene –styrene block copolymer acts as a good impact modifier for polypropylene.
Keywords: *Polypropylene, thermoplastic elastomer, impact strength, tribological properties*
SAŽETAK:
Polipropilen spada u plastomere masovne uporabe zahvaljujući niskoj cijeni koštanja te vrlo atraktivnim primjenskim svojstvima materijala. Unatoč tome, nedovoljna udarna žilavost polipropilena predstavlja ograničenje u određenim područjima primjene, što je moguće poboljšati dodavanjem termoplastičnog elastomera plastomeru.

U ovom radu ispitan je utjecaj termoplastičnog elastomera stiren-etilen/butilen-stiren blok kopolimera, SEBS, kao modifikatora udarne žilavosti polipropilena, PP. Mješavine plastomera/termoplastičnog elastomera, PP/SEBS, pripremljene su dvopužnim ekstruderom, pri čemu su konstantno praćeni procesni parametri: zakretni moment, tlak i kapacitet prerade. Provedena je fraktalna analiza procesnih parametara i određen je Hurstov indeks. Određena su rastezna mehanička svojstva materijala, prekidna rastezna čvrstoća, prekidno istezanje i granica razvlačenja, te savojna žilavost materijala prema Izod-u. Stabilnost na trošenje materijala ispitana je višekratnim zagrebanjem površine uzoraka na uređaju Micro-Scratch Tester. Dobiveni rezultati provedenih ispitivanja pokazali su da termoplastični elastomer stiren-etilen/butilen-stiren blok kopolimer djeluje kao vrlo dobar modifikator udarne žilavosti polipropilena.
Ključne riječi: *Polipropilen, termoplastični elastomer, udarna žilavost, tribološka svojstv*

INTRODUCTION

Thermoplastic elastomers, especially styrene-butadiene-styrene block copolymers, styrene-isoprene-styrene block copolymers and styrene-ethylene/butylene-styrene block copolymers have been succesfully used as a impact modifiers for different plastomers. [1-9] Thermodynamic incompatibility of the styrene and elastomeric midblock causes the microphase separation of the material. The polystyrene microdomains act as a physical crosslinks between elastomer sequencies, which results with high tensile strength of material, while rubber midblock gives its elasticity. Recent articles report improvements in mechanical properties by addition of styrene-butadiene-styrene block copolymer to grafted polymer, high-impact polystyrene [10], to blends of polyethylene and polypropylene [11-14]. However, only few authors have report investigations of tribological behaviour of polymer blends, as well as fractal analysis of processing features. [15-17] In this work, the effect of styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer on processing and final tribological properties of polypropylene was studied.

EXPERIMENTAL

Investigations were done with polypropylene, PP Moplen HP 500N, Basell, Germany and styrene-ethylene/butylene-styrene block copolymer, SEBS, Kraton G1650, Kraton Polymers, Germany, with 29 % weight of polystyrene. Polymer properties are summarized in Table 1.

Table 1. Characteristics of polystyrene and SEBS block copolymer

POLYMER	**M_w[a] (g/mol)**	**M_n[a] (g/mol)**	**MFI (g/10 min)**	**ρ (g/cm^3)**
PP	-	-	12	0.90
SEBS	112368	100943	-	0.91
Characteristics of SEBS copolymer blocks:				
M_n ($x10^{-3}$)	PS block - 10.3		EB block - 53.3	

Polypropylene/styrene-ethylene/butylene-styrene block copolymer blends were prepared by twin-screw extruder Haake Record 90, with following temperatures in zone 150/200/200/210 °C and screw speed of 60 rpm. Investigated specimens were prepared by compression moulding at 180 °C. Content of prepared blends are listed in Table 2.

Table 2. Compositions of investigated PP/SEBS blends

SAMPLE	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
PP/SEBS % weight	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100

Processing properties

Torque, TQ, output, Q, and pressures at different zones, in front die pressure, die pressure and back pressure, were followed during blend processing in twin-screw extruder. Torque values were collected each 1 second and pressure values each 6 seconds. The Hurst roughness exponent H was calculated from meaurement time series y(t) of torque and pressures, by a method of sliding average values. The sliding average values is determined as the average of last θ data points:

$$y(t) = \frac{1}{\theta}\sum_{i=0}^{\theta-1} y(t-i)$$

Mechanical properties

Tensile mechanical properties were determined using an Instron Mechanical Tester 1185, at room temperature and the crosshead speed of 50 mm/min. The geometry of test specimens were 170 mm x 10 mm x 4 mm. 5 test specimens for each PP/SEBS composition were tested. Tensile strength, yield and elongation at break were obtained according to ISO-527-1 and ISO-527-2 standards. Impact strength was determined at Franck tester 565/K, related to ISO-180 standard.

Tribological properties

Sctrach resistance of investigated PP/SEBS blends were obtained using a CSEM Micro-Scratch Tester, Neuchatel, Switzerland, at room temperature. Surface sctraching were performed by the diamond indenter with diameter of 200 μm and cone angle of 120 °. SEM microphotograph of diamond indenter is given on Figure 1.

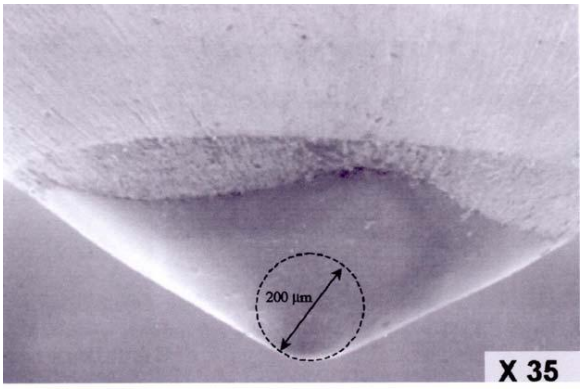


Figure 1. Diamond indenter of CSEM Micro-Scratch Tester

Investigated samples were multiple scratched along the same groove for 15 times, with the speed at 5 mm/min for 1 minute, and at constant forces from 5 N to 20 N. Initial or penetration depth, Rp, and residual or healing depth, Rh, were measured by CSEM Scratch software.

RESULTS AND DISCUSSION

Rheological properties in processing of PP/SEBS blends are shown at Figures 2-4. Figure 2. presents torque values, TQ, for PP/SEBS blends in dependence of SEBS block copolymer content. It can be seen a parabolic function of torque with minimum at 40 % weight of SEBS block copolymer in blends. Torque decreases with increasing of SEBS content until 40 % weigth, and after that torque increases due to the increasing of ethylene/butylene phase (EB) viscosity (Figure 2.). Results indicate easier and better processing of PP/SEBS blends with lower content of SEBS block copolymer.
Figure 3. shows that output, Q, decrease with higher content of thermoplastic elastomer in investigated blends, as a result of higher PP/SEBS viscosity. Pressures increase with increasing of SEBS block copolymer content in PP/SEBS blends (Figure 4.).

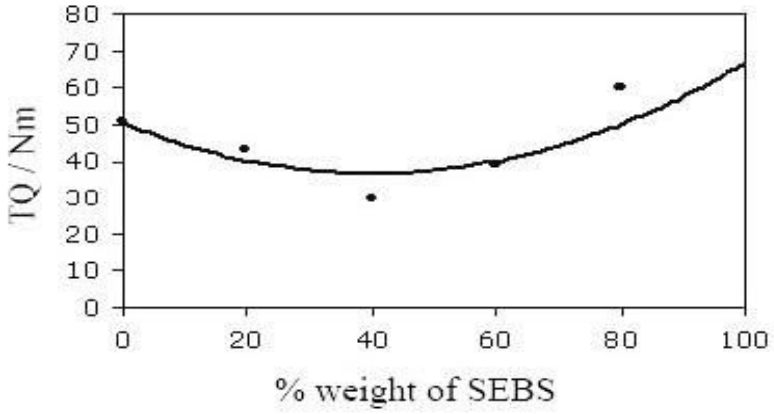


Figure 2. Torque values for PP/SEBS blends

Figures 5.-6. show results of fractal analysis of processing parameters. Hurst roughness index is a measure of torque-time curve roughness in exstrusion of PP/SEBS blends. Hurst index is determined according to time intervals (R) splitted with standard deviation (S) of n data (Figure) and following relation:

$$R/S = k*(n)^{H}$$

Hurst exponent increase until 60 % weight of SEBS block copolymer content in PP/SEBS blends. At higher content of thermoplastic elastomer Hurst exponent decrease (Figure 6.). All values of Hurst exponent are higher than 0.9, what indicates positive correlation between steps and persistance in processing of PP/SEBS blends with different content of block copolymer.

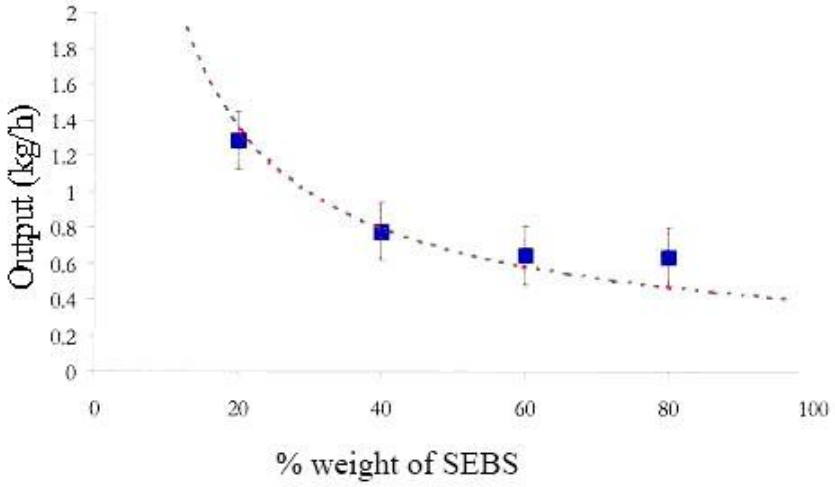


Figure 3. Output of PP/SEBS blends during extrusion

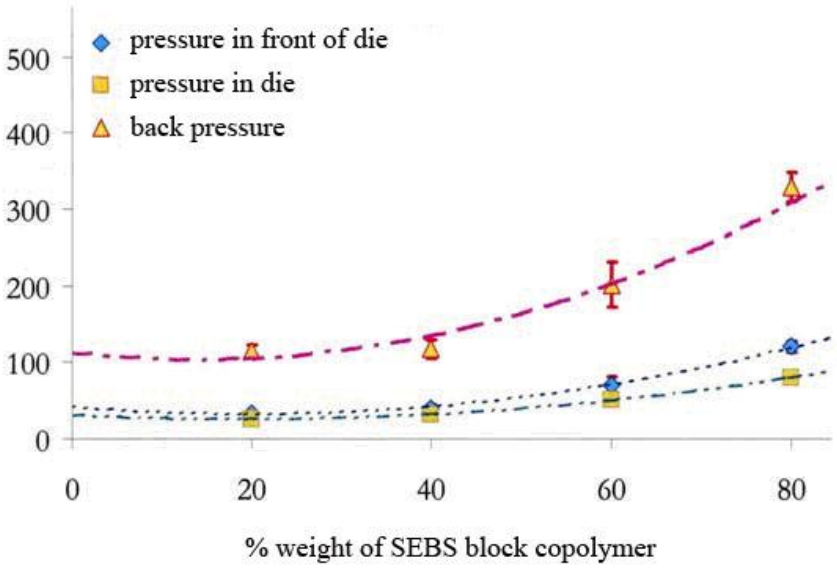


Figure 4. Pressures measured during extrusion of PP/SEBS blends

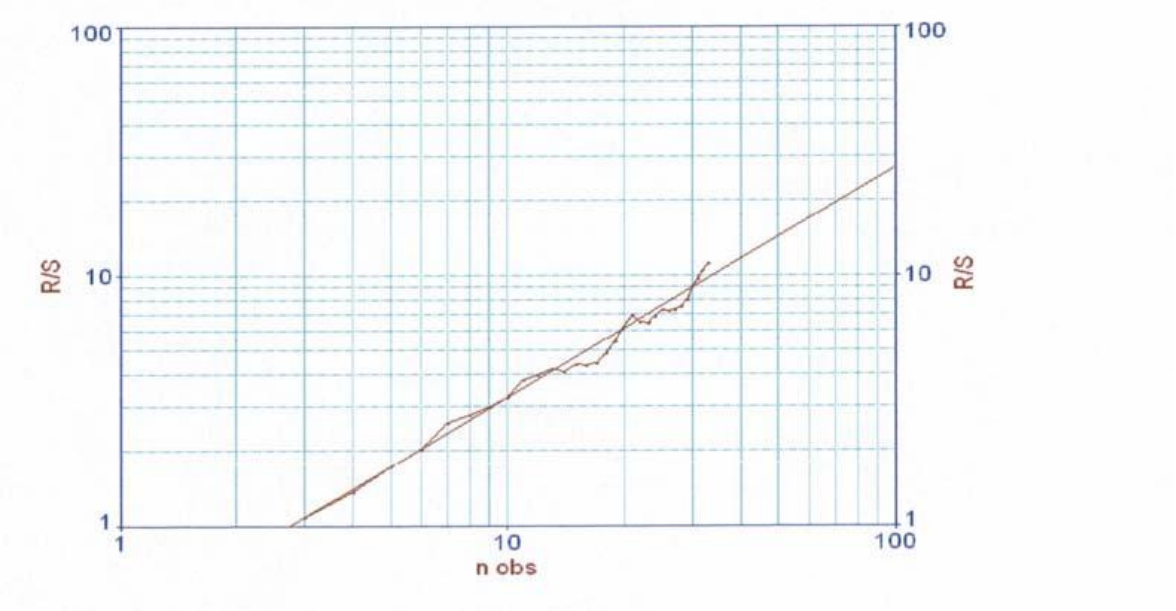


Figure 5. Example of Hurst exponent determination given for PP/SEBS 80/20 blend

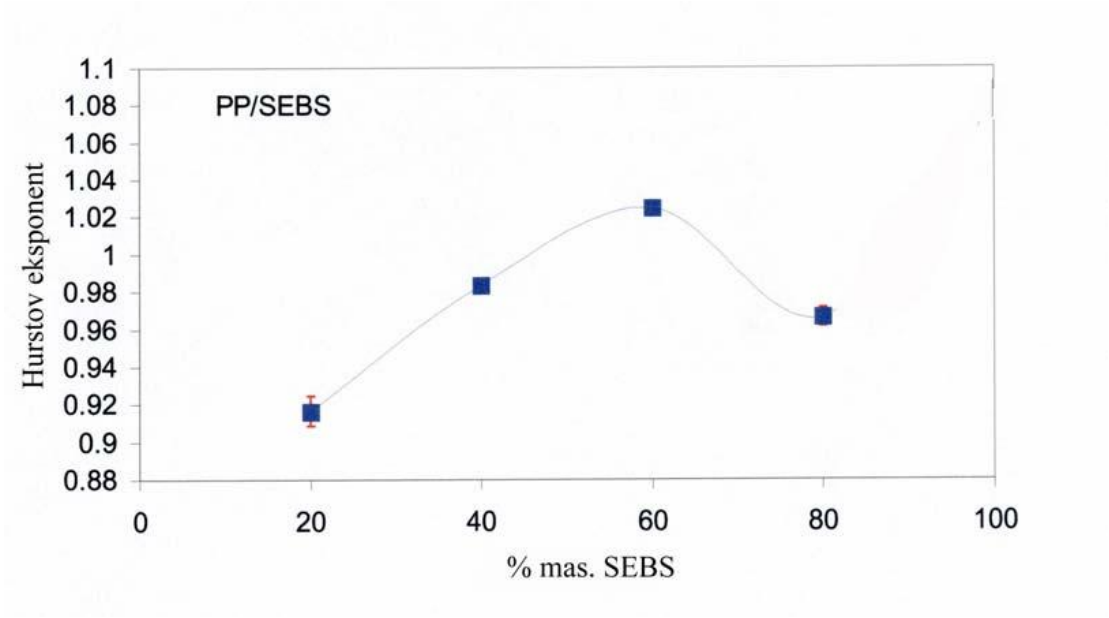


Figure 6. Hurst exponent as function of SEBS content in blends

Results of mechanical investigations are reported at Figures 7.-9. Polypropylene has a ductile behaviour, with significantly higher tensile strength in comparision with thermoplastic elastomer SEBS block copolymer, while block copolymer shows high elongation at break (Figure 8.). Addition of SEBS block copolymer to plastomer decreases tensile strength and

yield in PP/SEBS blends, as a result of soft, ethylene/butylene phase, EB (Table 3., Figure 7.). Resuts shows that even 20 % weight of thermoplastic elastomer significantly increases elongation at break of polypropylene (Table 3., Figure 8.). Further increasing of SEBS content in PP/SEBS blends doesn`t cause bigger effects on elongation properties of materials (Figure 8., Table 3.). Impact strength is also improved in all PP/SEBS blends (Figure 9., Table 3). The highest value is obtained for blend with 40 % weigth of SEBS block copolymer (Figure 9.), and further increasing of SEBS content affects lower impact strength of PP/SEBS blends (Table 3., Figure 9.). Results are in correlation with results presented in previous investigations. [17]

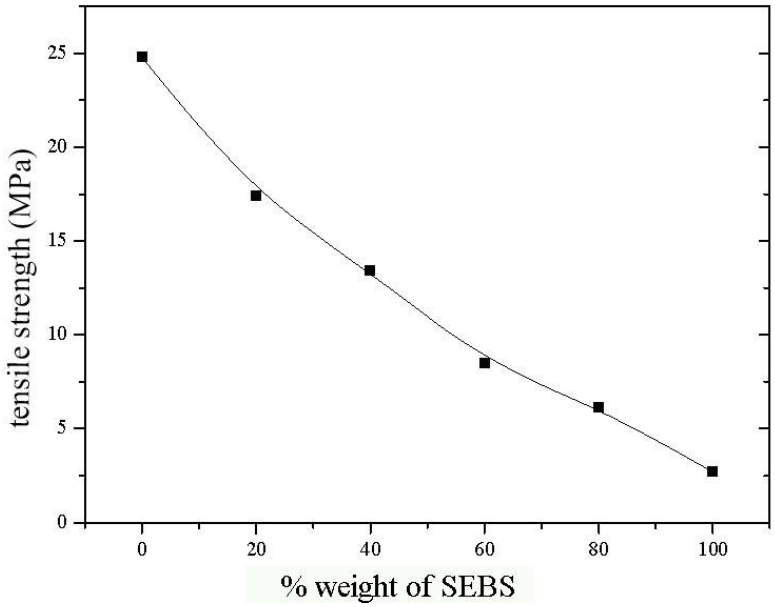


Figure 7. Tensile strength for PP/SEBS blends

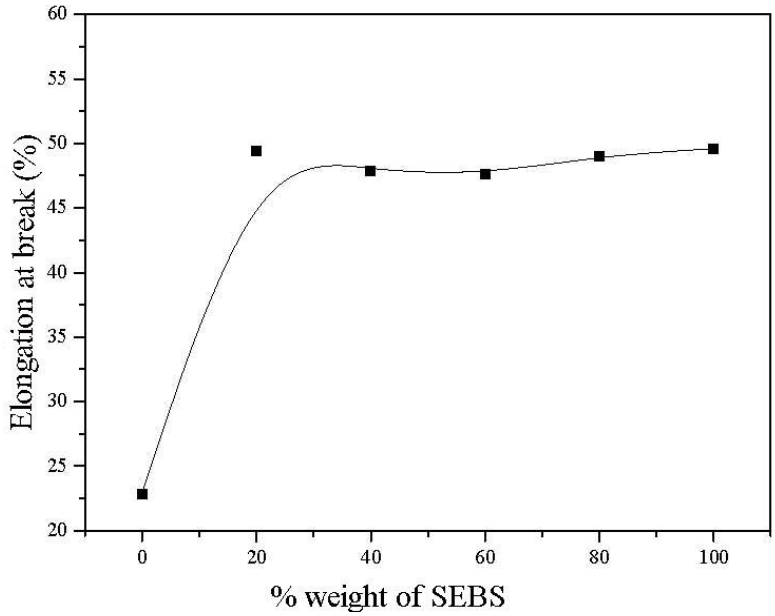


Figure 8. Elongation at break for PP/SEBS blends

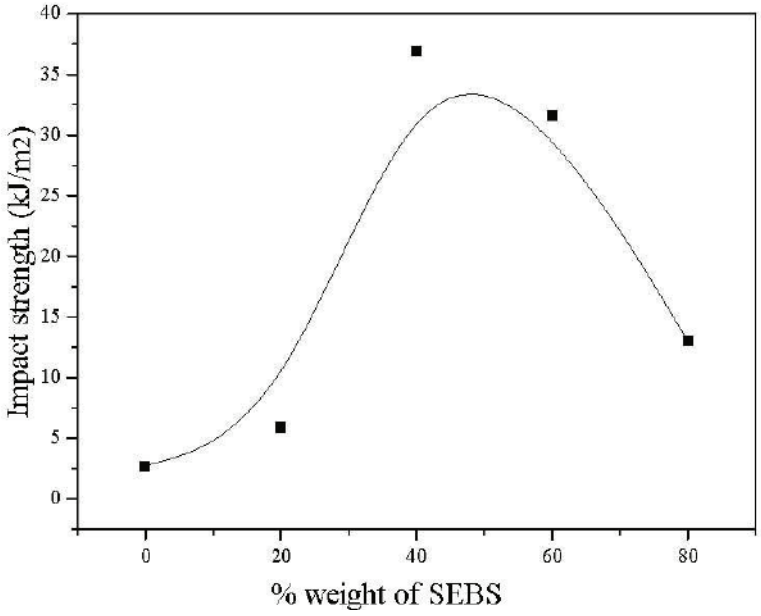


Figure 9. Impact strength for PP/SEBS blends

Table 3. Mechanical properties of PP/SEBS blends

SAMPLE	Yield stress, MPa	Tensile strength, MPa	Elongation at break, %	Impact strength, kJ/m^2
PP	31,78	24,81	22,87	2,69
PP/SEBS 80/20	19,59	17,41	49,45	5,89
PP/SEBS 60/40	14,49	13,42	47,85	36,94
PP/SEBS 40/60	8,38	8,52	47.59	31,56
PP/SEBS 20/80	5,87	6,15	49,02	12,99
SEBS	2,45	2,71	49,90	/

PP/SEBS blends were multiple scratched at applied load at 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5 i 20 N. The example of multiple scratching in dependence of cycle number is given for blend PP/SEBS 60/40 (Figures 10., 11.). It can be seen increasing of material deformation with applied load (Figure 10.). Penetration depth, Pd, as well as residual depth, Rd, of investigated blends stabilize during scratching with increased cycle number (Figures 10.,11.). Addition of SEBS block copolymer to polypropylene and higher content contributes to higher penetration and residual depth of material (Figure 12.). From Figure 13. it can be seen that recovery decreases with applied load. Higher content of thermoplastic elastomer contributes to higher values of materials recovery (Figure 13.), as a result of viscoelasticity and contribution of soft, EB phase in investigated blends. Although, penetration depth is much higher in blend PP/SEBS 40/60, what indicates higher deformation and lower scratch resistance.

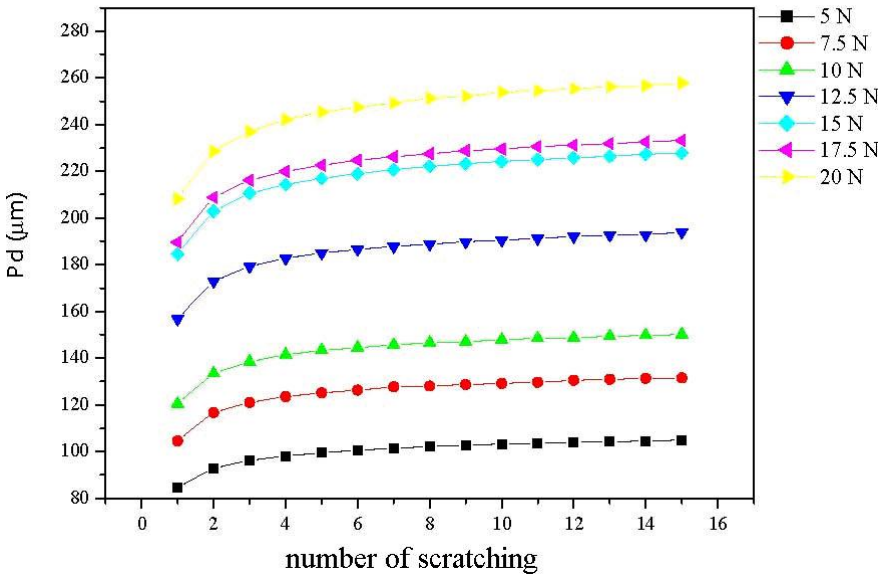


Figure 10. Penetration depth, Pd, after multiple scratching for blend PP/SEBS 60/40

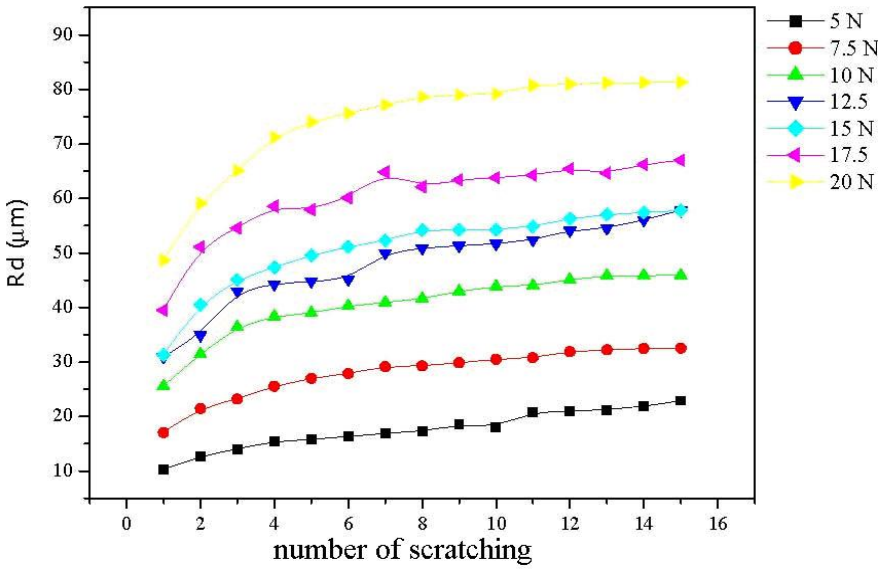


Figure 11. Residual depth, Rd, after multiple scratching for blend PP/SEBS 60/40

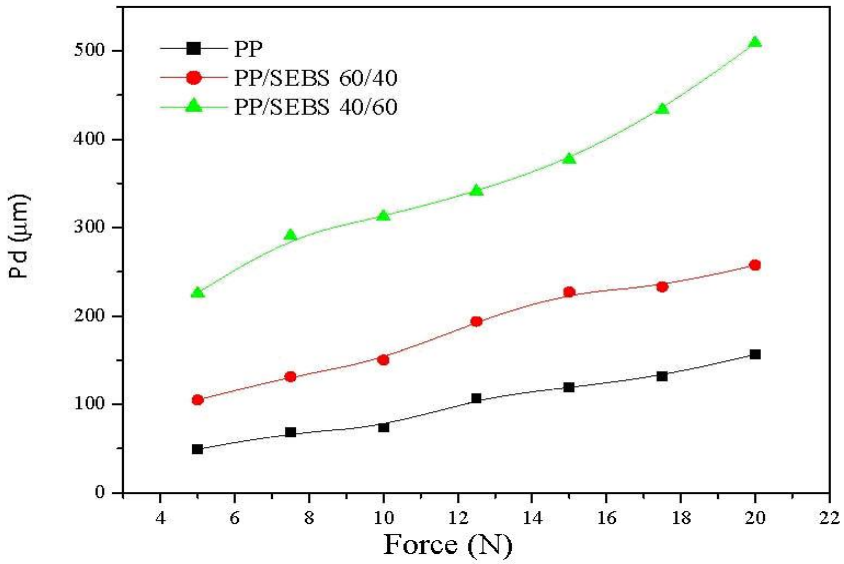


Figure 12. Penetration depth vs. applied load for PP/SEBS blends after 15. scratch

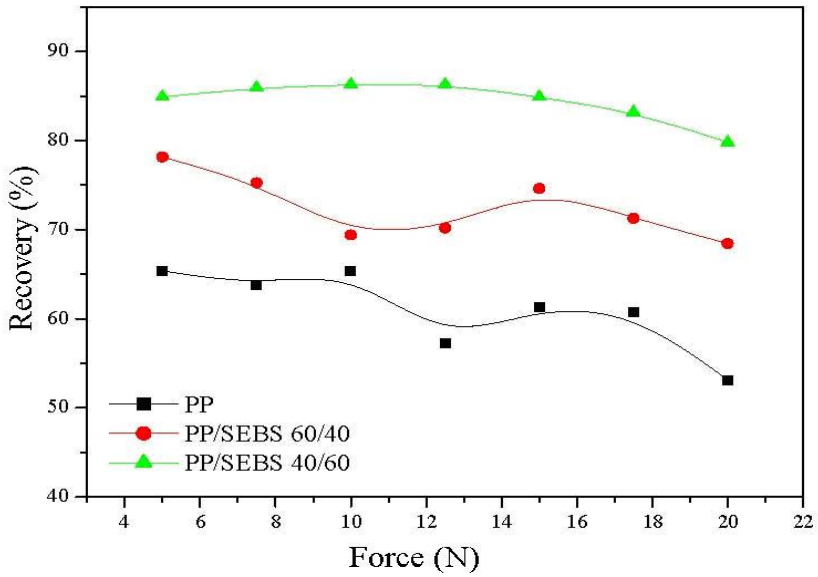


Figure 13. Recovery vs. applied load for PP/SEBS blends

CONCLUSION

Processing parameters during extrusion and fractal analysis show easier and better processability of PP/SEBS blends with lower content of thermoplastic elastomer. Mechanical investigations show that SEBS block copolymer is a good impact modifier for plastomer

polypropylene. Addition of thermoplastic elastomer increases elongation at break as well as impact strength of polypropylene, but decreases its scratch resistance.

LITERATURE

1. Stribeck N, Remiera C, Ghioca P, Buzgudan E, J. Polym. Sci. Part B Polym Phys 1998., 36, 1423 – 1432.
2. Brahimi B., Ait-Kadi A., Ajji A., Fayt R., J. Polym. Sci Part B Polym Phys. 1991., 29, 945-961
3. S. K. Chattopadhyay, R. K. Khandal, R. Uppaluri, A. K. Ghoshal, Journal of Applied Polymer Science, 117, 3, 2010, 1731-1740
4. R. Li, X. Zhang, L. Zhou, J. Dong, D. Wang, Journal of Applied Polymer Science, 111, 2, 2009, 826-832
5. Y. Li, Y. Wang, W. Li, J. Sheng, Journal of Applied Polymer Science, 103, 1, 2007, 365-370
6. G. Radonjić, V. Musil, Angewandte Makromolekulare Chemie, 251,1, 1997, 141-156
7. 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
8. W. Brostow, T. H. Grgurić, O. Olea-Mejia, V. Rek, J. Unni, e-polymers, 033, 2008.
9. G. Radonjić, Journal of Applied Polymer Science, 72, 2, 1999, 291-307
10. W. Brostow, T.H. Grgurić, V. Rek, D. Pietkiewiczs, e-polymers, 034, 2008.
11. Macaubus PHP, Demarquete NR, Polimerios 1999., 9, 4, 71-77.
12. Raghu P, Nere CK, Jagtap RN, J. Appl. Polym. Sci., 2003, 88, 2, 266-277.
13. Wang Z., J. Appl. Polym. Sci, 1996, 60, 12, 2239-2243.
14. Holjevac Grgurić, T., Rek, V., Jelcic, Ž., J. Macromol Sci Pure Appl Chem Part A, 1998, 35, 7-8, 1375-1384.
15. Jelcic, Ž., Holjevac Grgurić, T., Rek, V., Polym Deg Stab 90, 2005, 295-302.
16. Tzogakanis, C., Price, BC, Hatzikiriakos, SG, J. Rheol., 1993., 37, 2, 355-366.
17. Gonzales VA, Alanis, M., Guerrero, C., Ortiz, U., J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys., 2004., 42, 4, 646-655.

KARAKTERIZACIJA IZOTERMIČKI POBOLJŠANOG NODULARNOG LIJEVA

CHARACTERIZATION OF AUSTEMPERED DUCTILE IRON

Marko Ilić, Zdravko Schauperl, Sanja Šolić
Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu
Ivana Lučića 1, 10000 Zagreb, Hrvatska
e-mail: zdravko.schauperl@fsb.hr

Stručni članak/Professional paper

SAŽETAK:

U ovom radu opisan je postupak poboljšavanja mehaničkih i triboloških svojstava izotermički poboljšanog nodularnog lijeva (ADI) primjenom postupka površinskog kugličarenja.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitana je otpornost na abrazijsko i erozijsko trošenje u svrhu utvrđivanja utjecaja kugličarenja na površinska svojstva izotermički poboljšanog nodularnog lijeva. U tu svrhu provedena je analiza mikrostrukture i mjerenje mikrotvrdoće. Utvrđeno je da se postupkom kugličarenja povećala površinska tvrdoća materijala i poboljšala otpornost na abrazijsko trošenje ali nije bilo utjecaja na otpornost prema eroziji česticama.

Ključne riječi: *Izotermički poboljšan nodularni lijev, kugličarenje, otpornost na abraziju, otpornost na eroziju*

ABSTRACT:

This paper describes attempt to improve the mechanical and tribological properties of austempered ductile iron (ADI) using a shoot peening process. In experimental part resistance to abrasion and erosion were tested in order to determine the impact on the surface properties of austempered ductile iron. For this purpose, microstructural analysis and microhardness measurement were performed. It was found that shoot peening increases the surface hardness of tested material and improves resistance to abrasive wear, but results with no effect on resistance to erosion.

Key words: *Austempered ductile iron (ADI), shoot peening, abrasion resistance, erosion resistance*

1. UVOD

Izotermički nodularni lijev je nodularni lijev podvrgnut izotermičkoj obradi sa svrhom postizanja bainitne mikrostrukture. Pri tome se toplinska obrada provodi u dva koraka. Prvo ugrijavanje na temperaturu austenitizacije od 850–950 °C u cilju postizanja austenitne strukture matrice, pri čemu se sadržaj ugljika kontrolira temperaturom austenitizacije te kemijskim sastavom. Drugi korak je hlađenje na temperaturu izotermičke pretvorbe između 250–450 °C, na kojoj se drži određeno vrijeme tijekom kojega bainit izotermički raste prije hlađenja na sobnu temperaturu.
Svojstva izotermički poboljšanog nodularnog lijeva ovise o kvaliteti polaznog materijala, te o parametrima postupka toplinske obrade i to o:

- temperaturi austenitizacije;
- vremenu držanja na temperaturi austenitizacije;
- brzini ohlađivanja sa temperature austenitizacije na temperaturu izotermičke pretvorbe;
- temperaturi izotermičke pretvorbe;
- vremenu držanja na temperaturi izotermičke pretvorbe.

Izotermičkim poboljšavanjem nodularnog lijeva mogu se postići znatno više vrijednost čvrstoće nego kod standardnih kvaliteta nodulanog lijeva, a da pri tom žilavost i duktilnost ostanu gotovo nepromijenjene. Visoka žilavost i duktilnost izotermički poboljšanog nodularnog lijeva rezultat je austenita u pretežno bainitnoj matrici. Austenit se može pretvoriti u martenzit primjenom postupka hladne deformacije. Iako se izotermičkom toplinskom obradom poboljšavaju neka osnovna mehanička svojstva nodularnog lijeva, dodatnim obradama je moguće poboljšati i druga svojstva. To se može ilustrirati zahtjevima za što višom tvrdoćom površinskog sloja materijala, a da se istovremeno zadrži što veća žilavost jezgre. U slučaju nodularnog lijeva tu kombinaciju svojstava se može postići postupkom kugličarenja (sačmarenja).
Svrha eksperimentalnog dijela ovog rada bila je utvrđivanje utjecaja parametra kugličarenja na otpornost na abrazijsko i erozijsko trošenje izotermički poboljšanog nodularnog lijeva, te usporedba s materijalom koji nije kugličaren.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U svrhu provedbe ispitivanja izrađeni su uzorci iz nodularnog lijeva NL 60 proizvedenog u brodogradilištu „Brodosplit“. Homogenost odljevaka rendgenski je ispitana te je ustanovljeno da su odljevci bez značajnih grešaka. [1] Kemijski sastav uzoraka dan je u tablici 1.

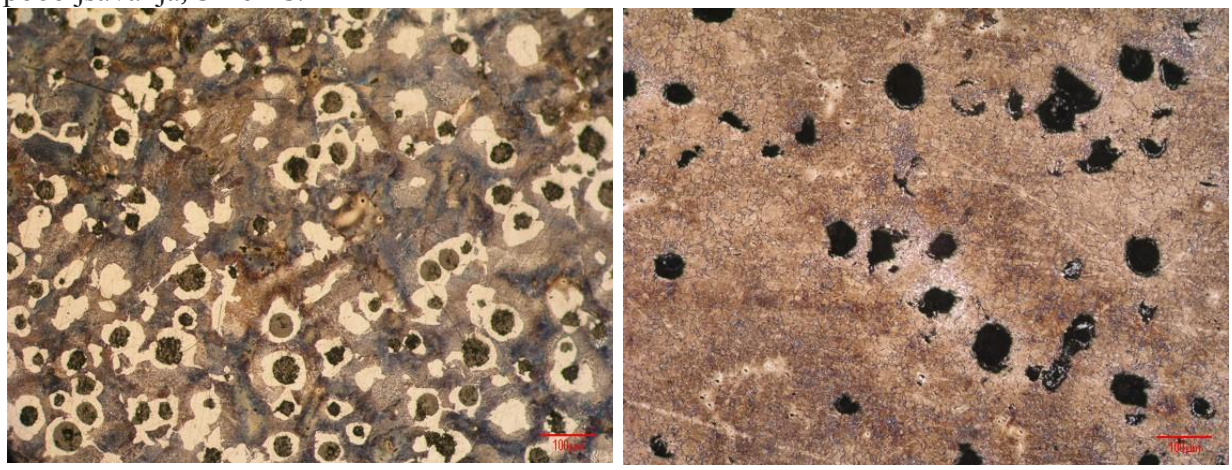
Tablica 1: Kemijski sastav uzoraka

C	Si	Mn	P	S	Cu	Mg	Fe
3.57 %	2.49 %	0.113 %	0.029 %	0.007 %	0.4 %	0,057%	ostalo

Nakon izrade odljevaka provedeno je ispitivanje mehaničkih svojstava lijeva. Proveden je statički vlačni pokus, te ispitana tvrdoća i žilavost materijala. Srednje vrijednosti dobivenih

rezultata statičkog vlačnog pokusa su: R_m = 638 MPa, $R_{p0,2}$ = 452 MPa, A_5 = 11,3 %. Izmjerena vrijednost tvrdoće iznosi 190 HB. Žilavost materijala ispitana je pomoću Charpy-evog bata. Srednja vrijednost rezultata ispitivanja udarnog rada loma iznosi 2 J.
Nakon karakterizacije lijeva, provedena je toplinska obrada koja se sastojala od austenitizacije na 900°C u trajanju od 60 min, naglog ohlađivanja na temperaturu izotermičke pretvorbe od 240°C na kojoj su držani 60 min u solnoj kupki AB1. Nakon toga je uslijedilo postupno hlađenje do sobne temperature. Tvrdoća izotermički poboljšanog nodularnog lijeva iznosila je 449 HB, a srednja vrijednost žilavosti narasla je na 4,5 J.

Analizirana je mikrostruktura uzoraka nakon lijevanja, slika 1a , i nakon izotermičkog poboljšavanja, slika 1b.

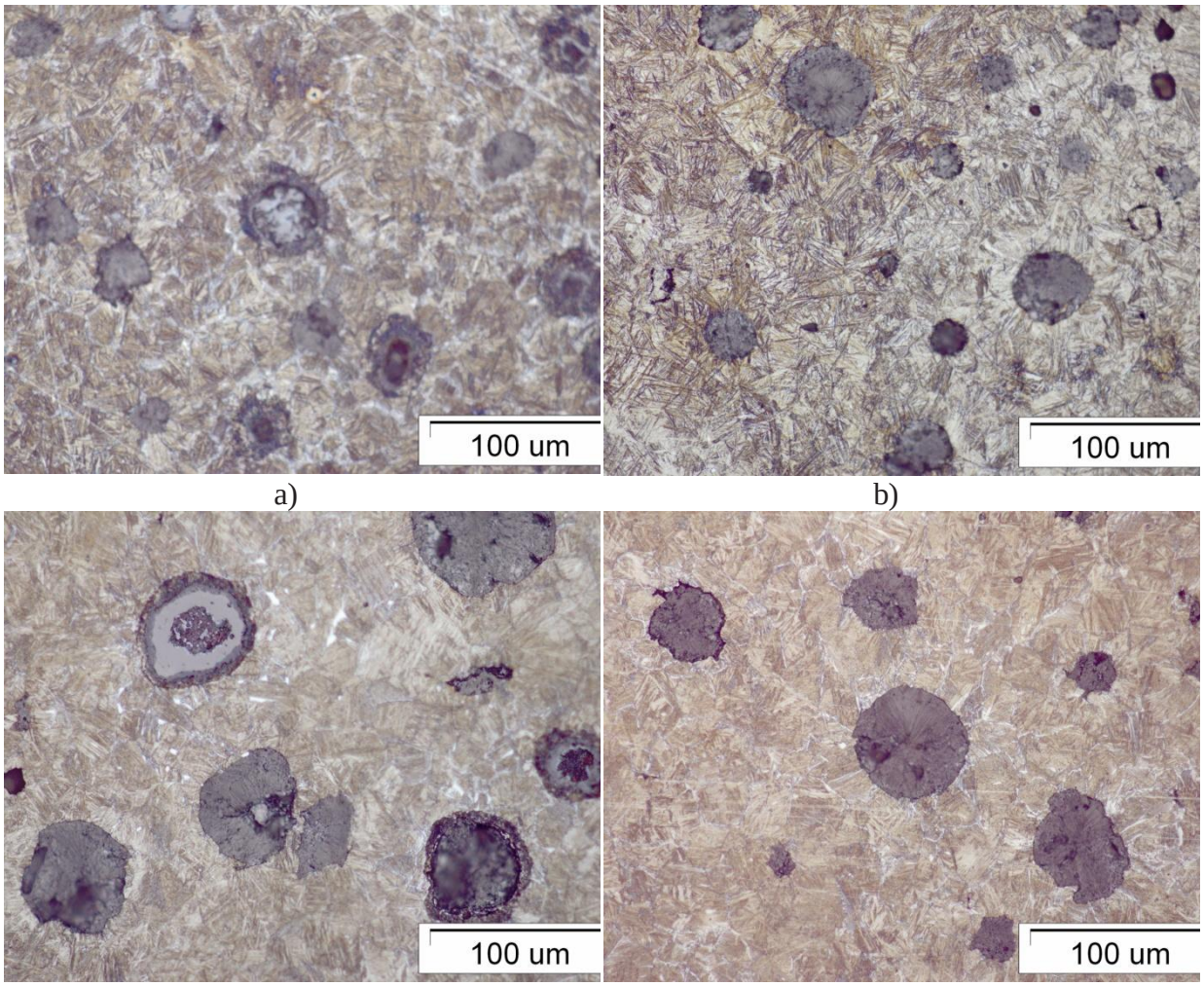


a) b)

Slika 1: a) Mikrostruktura uzorka nodularnog lijeva NL 60 prije toplinske obrade
b) Mikrostruktura uzorka nakon provedenog izotermičkog poboljšavanja

Mikrostruktura NL60, slika 1a, sastoji se od nodula grafita u feritno perlitnoj matrici. Nakon izotermičkog poboljšavanja vidljive su nodule grafita u trasnformiranoj matrici.

Površina toplinski obrađenih uzoraka kugličarena je sa tri različita tlaka: 5 bar, 6,5 bar i 8 bar. Nakon te obrade napravljena je metalografska analiza uzoraka uz kugličarenu površinu kako bi se utvrdila razina plastične deformacije površine. Slike 2a, b, c i d prikazuju mikrostrukturu sredine kugličarenih uzoraka.

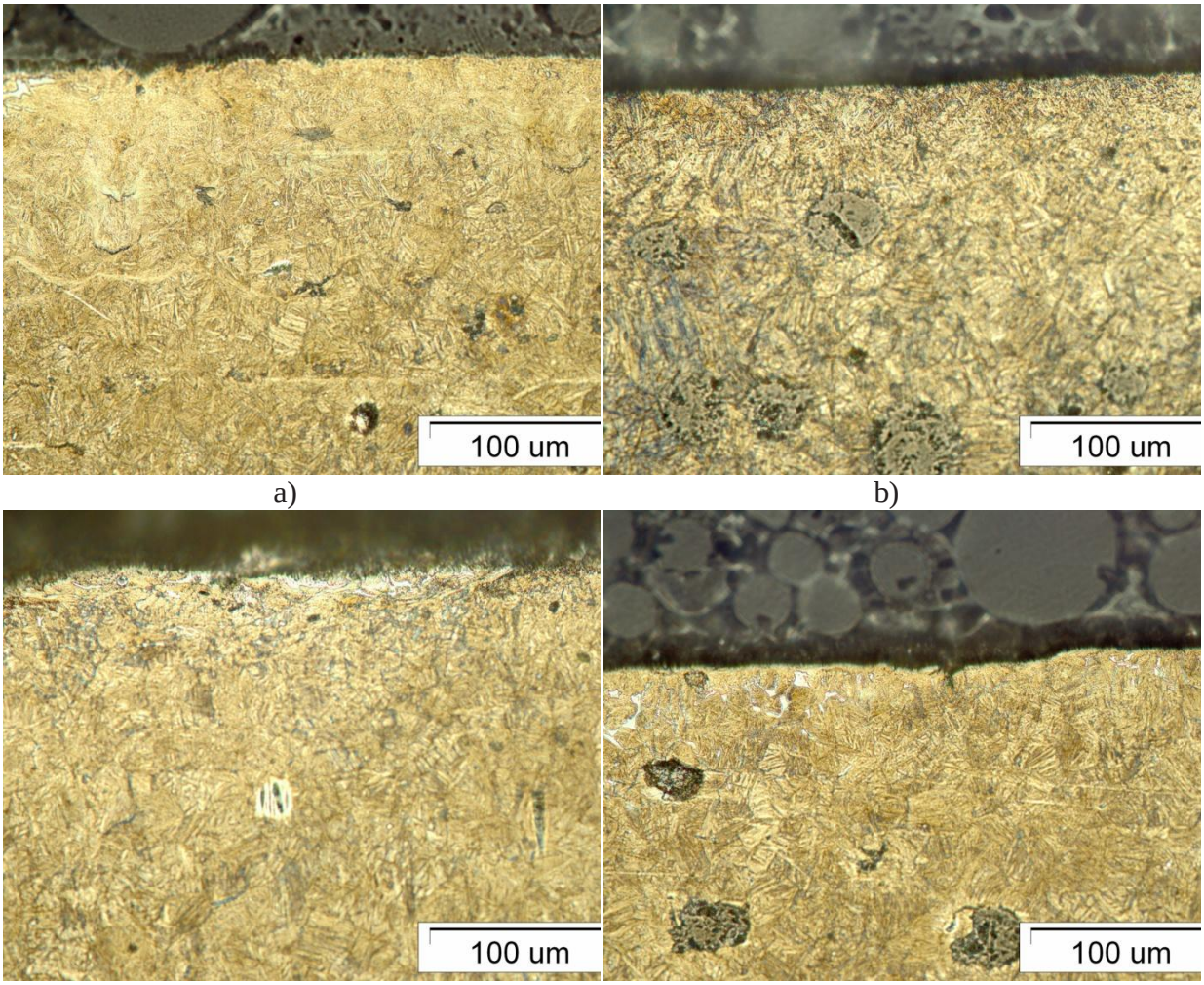


a) b)

c) d)

Slika 2: a) Mikrostruktura uzorka kugličarenog pri tlaku od 8 bar
b) Mikrostruktura uzorka kugličarenog pri tlaku od 6,5 bar
c) Mikrostruktura uzorka kugličarenog pri tlaku od 5 bar
d) Mikrostruktura nekugličarenog uzorka

Slike 3a, b, c i d prikazuju mikrostrukturu istih uzoraka ali uz kugličarenu površinu.

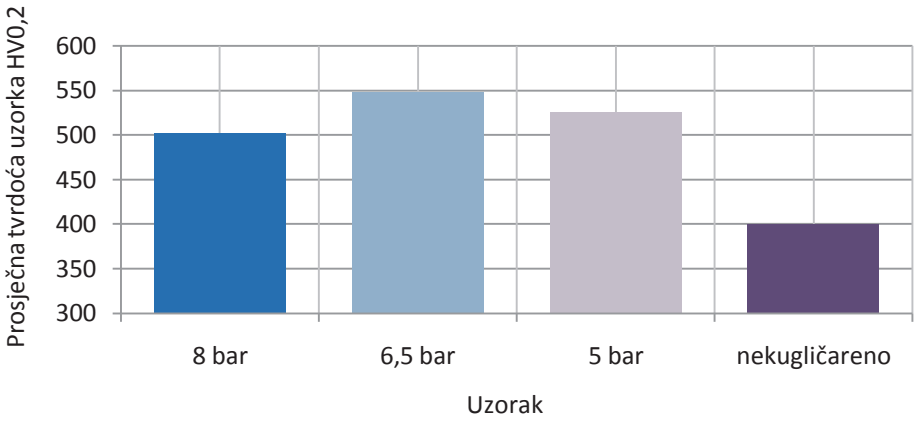


a) b)

c) d)

Slika 3: a) Mikrostruktura ruba uzorka kugličarenog pri tlaku od 8 bar
b) Mikrostruktura ruba uzorka kugličarenog pri tlaku od 6,5 bar
c) Mikrostruktura ruba uzorka kugličarenog pri tlaku od 5 bar
d) Mikrostruktura ruba nekugličarenog uzorka

Kod uzorka koji je kugličaren pri najvišem tlaku uočavamo najveću deformaciju kristalnih zrna. Kod svih kugličarenih uzoraka vidljiv je značajno manji udio grafitnih nodula uz površinu kao posljedica mehaničkog izbijanja te mekane faze.
Mjeren je i niz mikrotvrdoće metodom Vickers, HV 0,2. Prosječene vrijednosti tvrdoće dijagramski su prikazane na slici 4.



Slika 4: Prosječne vrijednosti tvrdoće uzoraka

2.1 TRIBOLOŠKA ISPITIVANJA

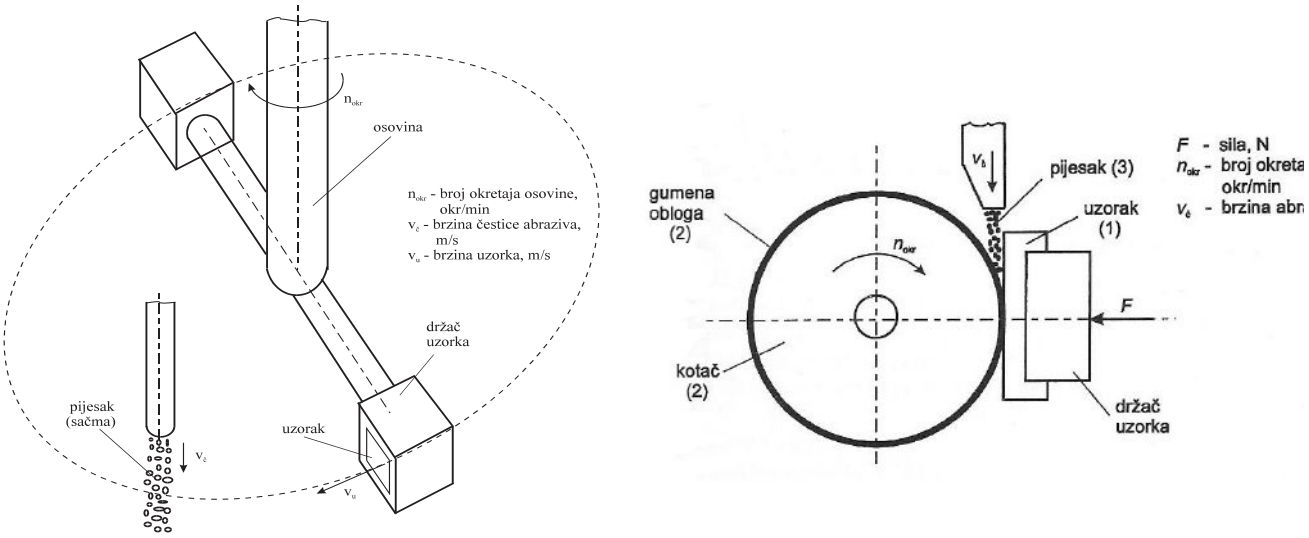
Za ispitivanje triboloških svojstava koristilo se 12 uzoraka: 4 za ispitivanje otpornosti na eroziju kvarcnim pijeskom, 4 za ispitivanje otpornosti na eroziju sitnom sačmom i 4 za ispitivanje otpornosti na abrazijsko trošenje. Svi su uzorci označeni kombinacijom slova, kao što je prikazano u tablici 2.

Tablica 2: Podjela i označavanje uzoraka

Oznaka	Tlak kugličarenja	Vrsta ispitivanja
AA	**8 bar**	erozija kvarcnim pijeskom
AB		erozija sitnom sačmom
AC		abrazija
BA	**6,5 bar**	erozija kvarcnim pijeskom
BB		erozija sitnom sačmom
BC		abrazija
CA	**5 bar**	erozija kvarcnim pijeskom
CB		erozija sitnom sačmom
CC		abrazija
DA	**nekugličareno**	erozija kvarcnim pijeskom
DB		erozija sitnom sačmom
DC		abrazija

Dimenzije uzoraka namijenjenih erozijskom trošenju iznose 18×18×18 mm, dok su dimenzije uzoraka za abraziju 25×10×75 mm.

Ispitivanje otpornosti uzoraka na erozijsko trošenje česticama provedeno je u Laboratoriju za tribologiju FSB u Zagrebu. Shema uređaja za ispitivanje erozijskog trošenja prikazana je na slici 5a.



a) b)

Slika 5: a) shematski prikaz uređaja za ispitivanje erozijskog trošenja
b) shematski prikaz ispitivanja abrazijskog trošenja metodom „suhi pijesak/gumeni kotač“

U ispitivanju su korištene dvije vrste erodenta: kvarcni pijesak Ottawa 50/70 i sitne čelične kuglice srednjeg promjera 700μm. Ostali parametri ispitivanja otpornosti na erozijsko trošenje česticama prikazani su u tablici 3.

Tablica 3: Parametri ispitivanja otpornosti na erozijsko trošenje česticama

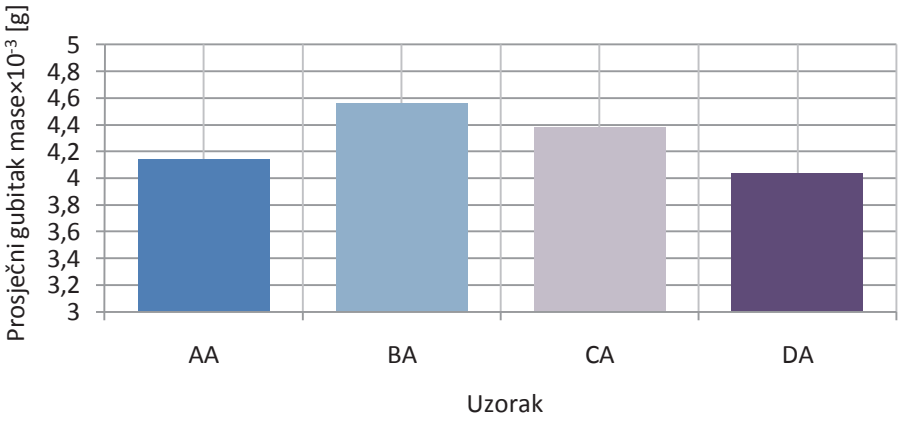
Vrijeme trajanja ispitivanja	t = 13' 53"
Brzina vrtnje držača	n_{okr} = 1440 $^{okr}/_{min}$
Broj udara uzorka o mlaz čestica	~ 20 000
Kut udara čestica o uzorak	α = 90°

Intenzitet erozijskog trošenja utvrđen je gubitkom mase uzorka nakon ispitivanja. U tablici 4 prikazani su iznosi mase uzoraka nakon erozije kvarcnim pijeskom Ottawa 50/70.

Tablica 4: Iznosi mase uzoraka nakon erodiranja kvarcnim pijeskom.

Uzorak	**Iznos mase, g**					
	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje	5.mjerenje	6.mjerenje
AA	41,5871	41,5829	41,5786	41,5749	41,5708	41,5664
BA	41,5547	41,5504	41,5455	41,5414	41,5364	41,5319
CA	41,6178	41,6135	41,6090	41,6053	41,6018	41,5959
DA	41,5087	41,5047	41,5007	41,4928	41,4900	41,4885

Prosječi gubitak mase uzoraka prikazan je dijagramski na slici 6.



Slika 6: Prosječni gubitak mase pri erozijskom trošenju kvarcnim pijeskom

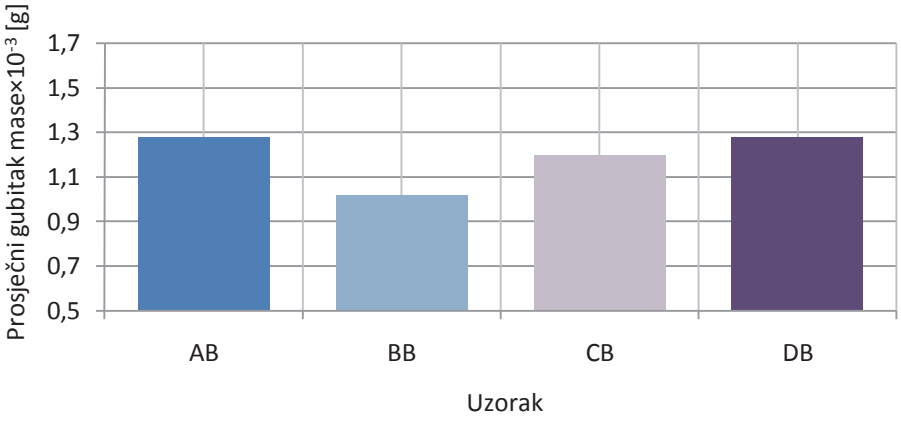
Iz dobivenih rezultata nije vidljiv utjecaj postupka kugličarenja na otpornost erozijskom trošenju s kvarcnim pijeskom.

U tablici 5 prikazan je iznos mase uzoraka nakon erozijskog trošenja čeličnim kuglicama.

Tablica 5: Iznos mase uzoraka nakon erodiranja čeličnim kuglicama

Uzorak	**Iznos mase, g**					
	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje	5.mjerenje	6.mjerenje
AB	41,4663	41,4662	41,4634	41,4616	41,4605	41,4599
BB	41,8385	41,8384	41,8366	41,8345	41,8339	41,8334
CB	41,6142	41,6127	41,6115	41,6107	41,6093	41,6082
DB	41,6094	41,6087	41,6066	41,6059	41,6050	41,6031

Prosječni gubitak mase uzoraka nakon erodiranja čeličnim kuglicama prikazan je dijagramski na slici 7.



Slika 7: Prosječni gubici mase uzoraka pri eroziji čeličnim kuglicama

Dobiveni rezultati pokazuju da se kugličarenjem površine uzorka nije postigla veća otpornost na erozijsko trošenje čeličnim kuglicama.

Ispitivanje otpornosti na abrazijsko trošenje provedeno je pomoću uređaja „suhi pijesak/gumeni kotač“ shematski prikazanog na slici 5 b. U ispitivanju je kao abraziv korišten standardni pijesak Ottawa 50/70. Nakon zadanog broja okretaja ispitivanja uzorci su vagani te im je određen gubitak mase na temelju čega je procijenjen intenzitet abrazijskog trošenja. Parametri ispitivanja prikazani su u tablici 6.

Tablica 6: Parametri ispitivanja otpornosti na abraziju

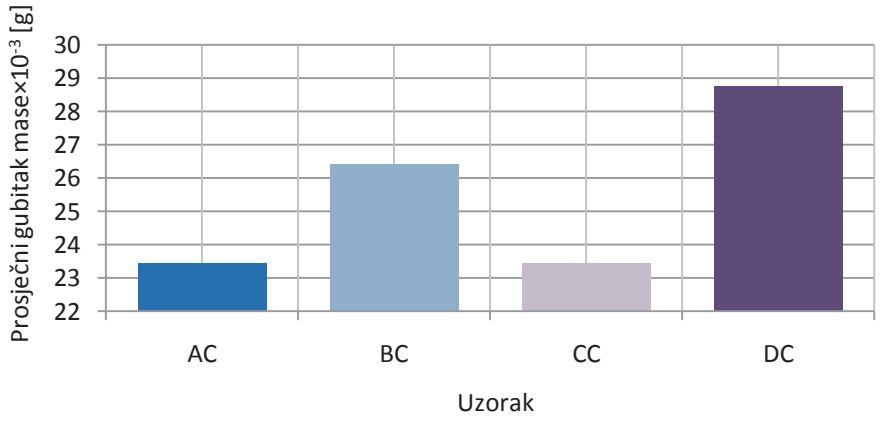
Ukupan broj okretaja kotača	N = 100
Brzina rotacije kotača	n = 60 $^{okr}/_{min}$
Sila pritiska uzorka o kotač	F = 130 N
Broj ispitivanja po uzorku	3

Gubitak mase uzoraka prikazan je u tablici 7, s time da se iznos prvog mjerenja odnosi na masu uzorka prije ispitivanja.

Tablica 7: Iznos mase uzoraka nakon svakog abradiranja

Uzorak	**Iznos mase, g**			
	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	4.mjerenje
AC	154,5750	154,5500	154,5284	154,5047
BC	159,5824	159,5540	159,5305	159,5031
CC	159,6758	159,6510	159,6283	159,6055
DC	159,2060	159,1729	159,1460	159,1197

Prosječni gubici mase uzoraka prikazani su dijagramski na slici 8.



Slika 8: Prosječni gubici mase uzoraka pri abrazijskom trošenju

Iz dobivenih rezultata moguće je uočiti povećanje gubitka mase nekugličarenog uzorka pri abrazijskom trošenju, iz čega se može zaključiti da je obrada kugličarenjem pozitivno utjecala na otpornost površinskog sloja materijala na abraziju pijeskom.

3. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih analiza može se zaključiti da je postupkom kugličarenja postignuta viša mikrotvrdoća površinskog sloja materijala nego što je slučaj kod materijala koji nije tretirani tom tehnologijom. Korišteni tlak kugličarenja ne utječe značajnije na sam iznos mikrotvrdoće.

Postupak kugličarenja je povoljno utjecao na otpornost materijala abrazijskom trošenju, koja je povećana za oko 17,7 %. Ni u ovom slučaju pojedini parametri kugličarenja nisu imali značajnijeg utjecaja na otpornost abrazijskom trošenju.

Pri ispitivanju erozije s kvarcnim pijeskom kao erozivom nije uočen nikakav utjecaj kugličarenja (pri bilo kojim parametrima) na otpornost materijala, dok je kod erozije sačmom zamjetno blago poboljšanje površinskih svojstava kod uzorka kugličarenog pri 6,5 bar, a što se može pripisati relativno slaboj kontroli uvjeta ispitivanja.

4. LITERATURA

[1] Z. Veljačić, Z. Schauperl: „Utjecaj temperature izotermičkog poboljšanja na svojstva nodularnog lijeva“, znanstveni rad

[2] D. Aquaro, E. Fontani: „Erosion of Ductile and Brittle Materials“, Meccanica 36: p. 651–661, 2001.

[3] S. Bockus, A. Dobrovolskis: „Effect of melting techniques on ductile iron castings properties“, znanstveni rad, 2005.

[4] Rs metali d.o.o., www.rsmetali.hr/nodularni_ljev.htm

[5] M. Novosel, D. Krumes: „Željezni materijali (metalografske osnove i tehnička primjena željeznih ljevova)“, Strojarski fakultet Slavonski Brod, 1997.

[6] L.C. Chang, I.C. Hsui, L.H. Chen, T.S. Lui: „Effects of heat treatment on the erosion behavior of austempered ductile irons“, Wear 260: 783–793, 2006.

[7] V. Ivušić: „Tribologija“, FSB, 2002.

OTPORNOST NA TROŠENJE PREVLAKA DOBIVENIH HVOF POSTUPKOM

WEAR RESISTANCE OF HVOF COATINGS

Davor Ivaniš, Zdravko Schauperl, Sanja Šolić
Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu
Ivana Lučića 1, 10000 Zagreb, Hrvatska
e-mail: zdravko.schauperl@fsb.hr

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

SAŽETAK:
U radu su prikazani rezultati ispitivanja triboloških svojstva *HVOF* prevlaka na bazi WC-Co i WC-Co-Cr, te njihova usporedba s triboloških svojstvima uobičajenih tvrdo-kromiranih prevlaka. Nanijete su prevlake s prašcima dobivenim različitim postupcima obrade uz različitu veličinu i morfologiju čestica. Rezultati ispitivanja pokazuju značajan utjecaj veličine i oblika čestica praha na dobivena mehanička i tribološka svojstva naštrcanih slojeva.

Ključne riječi: *HVOF*, tvrdo kromiranje, otpornost na abraziju, otpornost na eroziju, tvrdoća.

ABSTRACT:
In this paper tribological and mechanical properties of HVOF (High velocity oxy fuel) coatings has been presented. Coatings were made of WC-Co an WC-Co-Cr powders using different particle size and morfology. Results show significant influence of morfology of powder particles on mechanical and tribological properties of coatings. Properties of HVOF coatings were comaperd with properties of hard chromium plating.

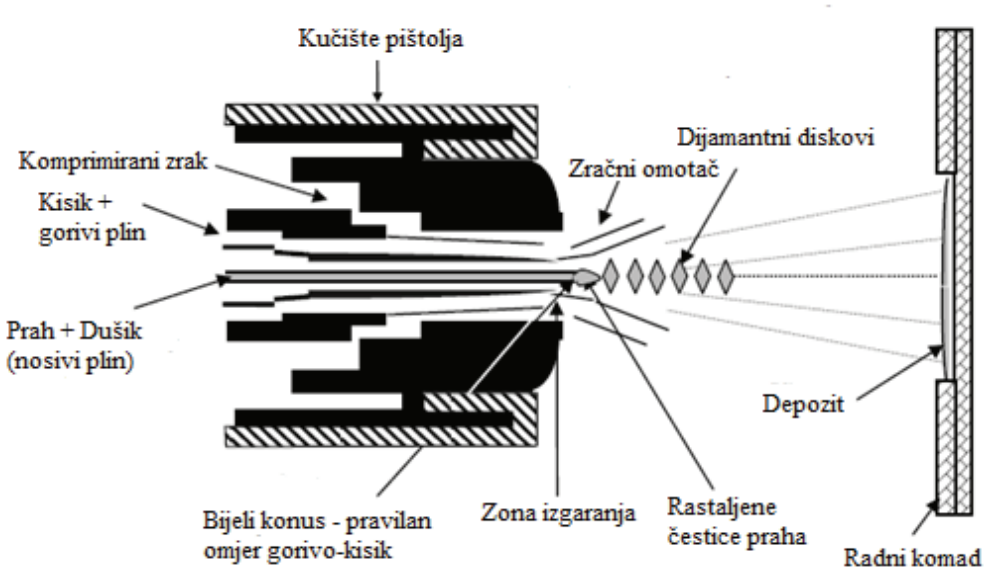
Key words: *HVOF*, hard chromium plating, abrasion resistance, erosion resistance, hardness

1. UVOD

Konvencionalni postupak tvrdog kromiranja se već desetljećima primjenjuje u industriji kao zamjena za nitriranje ili postupke površinskih kaljenja zbog niže temperature postupka, pri čemu dolazi do znatno manjih deformacija i zaostalih naprezanja. Ovakve prevlake odlikuje visoka tvrdoća i povoljna klizna svojstva, te otpornost na koroziju. Ipak svojstva ovih prevlaka bitno ovise o parametrima postupka i debljini prevlake. Uočeno je kako kod tankih prevlaka dolazi do učestalih pukotina, te smanjenja tvrdoće i korozijske postojanosti posebice na temperaturama preko 450°C. Propisi Europske komisije za zaštitu okoliša također nalažu kako postoji izrazita opasnost za okoliš odlaganjem kromne kiseline, dok pri samom postupku nanošenja spojevi šesterovalentnog kroma – Cr(VI) postaju kancerogeni za dišne organe ljudskog tijela.

Upravo zbog takvih razloga, postupci toplinskog naštrcavanja postali su najbolja alternativa u većini slučajeva primjene. Jedna od najboljih zamjenskih tehnologija je svakako visokobrzinsko plameno naštrcavanje - *HVOF* (High velocity oxy fuel). To je noviji postupak dobivanja prevlaka visoke čvrstoće prianjanja, niske poroznosti, s malim sadržajem oksida, niskim izgaranjem legirnih elemenata i dobrim očuvanjem faza. Zbog svojih dobrih svojstava koristi se u primjeni gdje se traži visoka otpornost na trošenje i dobra klizna svojstva. Za razliku od ostalih varijanti postupaka toplinskog naštrcavanja, kod *HVOF* postupka ne dolazi do potpunog taljenja čestica dodatnog materijala, već se prionjivost ostvaruje pretvaranjem vlastite kinetičke energije čestica (brzine veće od 2000 m/s) u energiju deformiranja čime se ostvaruje bolje mehaničko sidrenje. *HVOF* postupak je svoju primjenu u početku našao u zrakoplovnoj industriji kao pouzdana i kvalitetna zamjena postupku tvrdog kromiranja, pogotovo koristeći prevlake na bazi WC-Co, WC-Co-Cr [1,2,3].

HVOF je postupak visokobrzinskog naštrcavanja u kojemu pogonski plinovi postižu nadzvučne brzine (>1 mach), pa se ovakav proces može prepoznati po specifičnom obliku plinskog mlaza u obliku dijamantnih prstena koji međusobnim sudaranjem u slobodnom letu izazivaju eksplozije. Slika 1 prikazuje shematski prikaz principa rada *HVOF* pištolja.



Slika 1: Shematski prikaz principa rada *HVOF* pištolja [4]

Specifična svojstva plinskog mlaza zbivaju se u pištolju, a proizlaze iz kemijske reakcije gorivih plinova (propan, propilen, vodik, kerozin, metan), kisika, te nosivog plina:

$$\textit{Gorivi plin} + O_2 + N_2 \rightarrow H_2O + CO_2 + N_2 + \textit{Toplina (Q)}$$

Nosivi plin, koji je najčešće dušik ili argon, služi za dobavu praška do komore za izgaranje, te sprečava njegovu kontaminaciju.
Promjene kemijskog sastava naštrcavanih čestica se mogu pripisati visokim temperaturama i kemijskoj aktivnosti plinskog plamena. Visoke temperature uzrokuju isparavanje čestica manjih dimenzija, a moguće je i promjena nominalnog kemijskog sastava čestice zbog selektivnog isparavanja nekog kemijskog elementa odnosno faze. Zbog kemijske aktivnosti plinskog plamena može doći do oksidacije ili redukcije.
Male čestice oksidiraju vrlo brzo, ponekad u potpunosti, što predstavlja glavni izvor uključaka oksida u naštrcanim slojevima. Također, na periferiji mlaza, gdje se njegov rubni dio turbulentno miješa s okolnom atmosferom, dolazi do oksidacije čestica te one tako oksidirane bivaju ugrađene u sloj kao uključci oksida koji se povećavaju sa smanjenjem vremena leta čestice i brzine plina, te povišenjem temperature čestica praha. Uključci oksida su poželjni jer zbog visoke tvrdoće i malog koeficijenta toplinske vodljivosti povećavaju otpornost na trošenje i toplinska svojstva, no kada se toplinski naštrcavaju prevlake deblje od 50 μm zbog visoke tvrdoće izazivaju pojavu krhkosti, a ukoliko su koncentrirani smanjuju koheziju između pojedinih „deformiranih čestica“ čime se povećava mogućnost pojave krhkog loma.

Pored uključaka oksida druga najvažnija karakteristika je poroznost koja značajno utječe na svojstva prevlaka. Nastaje kao posljedica većeg broja nerastaljenih i polu rastaljenih čestica praha koje ostaju zarobljene u procesu prevlačenja. Poroznost je uglavnom nepoželjna jer predstavlja polaznu točku budućih korozijskih procesa i mjesta

inicijalnih pukotina. Pokazalo se kako povećana poroznost smanjuje tvrdoću prevlaka otpornih na trošenje, koheziju prevlake ali i znatno utječe na kvalitetu površinske hrapavosti čime se smanjuje otpornost na adhezijsko trošenje. Ovo je značajno izraženo kod površina kod kojih se traži vrlo niska hrapavost (kod ležajeva) gdje povećana poroznost uzrokuje pojavu „izjedanja“ (fretting) površine.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu provedena su ispitivanja triboloških svojstva *HVOF* prevlaka na bazi WC-Co i WC-Co-Cr, te je napravljena usporedba dobivenih rezultata s tribološkim svojstvima tvrdo-kromiranih prevlaka. Korišteni su prahovi dobiveni različitim postupcima obrade uz različite veličine i morfologije čestica kako bi se istovremeno ispitao utjecaj veličine i oblika čestica praha na dobivena svojstva.

Osnovni materijal na koji su nanesene prevlake bio je toplo valjani lim oznake S235JR+AR po EN normi, negarantiranog kemijskog sastava. Kvantitativna kemijska analiza osnovnog materijala obavljena je spektrometrijskom metodom na spektrometru GDS 850A na FSB Zagreb, a rezultati analize prikazani su u tablici 1.

Tablica 1: Kemijski sastav lima oznake S235JR+AR (EN-10025-2)

Kemijski element	**C**	**Mn**	**Si**	**Cu**	**Ni**	**Cr**	**P**	**S**	**Fe**
Udio, %	0,09	0,40	0,20	0,29	0,16	0,09	0,011	0,002	ostalo

Dimenzije epruveta odgovaraju propisanim standardima za pojedina ispitivanja: 75x25x15 mm za ispitivanje otpornosti na abraziju i 18x18x18 mm za ispitivanje otpornosti na eroziju. Napravljene su dvije grupe epruveta: epruvete za tvrdo kromiranje i epruvete za nanošenje HVOF prevlaka. Površine epruveta na koje je nanesen sloj kroma grubo i fino su brušene, te polirane.

Epruvete koje su bile predviđene za *HVOF* naštrcavanje su grubo brušene i potom pjeskarene. Pjeskarenjem se povećava površinska hrapavost koja pozitivno djeluje na adhezijsku čvrstoću[5]. Radni parametri pjeskarenja prikazani u tablici 2.

Tablica 2: Parametri pjeskarenja ispitnih uzoraka

Parametar pjeskarenja:	Vrijednost:
Radni tlak (bar):	5 - 6
Udaljenost površine (mm):	150 - 200
Kut pjeskarenja (°):	70 - 80
Vrsta abraziva :	Al_2O_3
Promjer čestica abraziva (μm):	180 - 220

Dodatni materijal za naštrcavanje bio je prašak tvrtke **Sulzer Metco Diamalloy 2004** i **Diamalloy 5848.** Oba praška su dobivena postupkom aglomeracije sa naknadnim sinteriranjem, a prašak Diamalloy 5848 je naknadno mljeven. Relativna gustoća čestica oba praška prema ISO 3923-2 iznosi 4,3-5,4 g/cm^3. Kemijski sastavi prahova prikazani su u tablici 3.

Tablica 3: Kemijski sastav materijala praška

Oznaka praška	Kemijski element, %				
	W	Co	C	Fe	Cr
Diamalloy 2004	82,20	11,41	5,13	0,60	-
Diamalloy 5848	79,75	10,62	4,95	0,55	4,1

Pištolj za naštrcavanje je vodom hlađeni DJ2700 Hybrid. Kao gorivo koristio se propilen, nosivi plin je dušik, plin za hlađenje je CO_2/Ar 1,5 %. Prije procesa naštrcavanja radni komad je predgrijan na temperaturu od 160°C uz pomoć plinskog plamenika koji kao gorivi plin koristi acetilen. Zatim se na epruvetu nanosi Diamalloy 4008NS na bazi Ni+5%Al; -45+11µm(-325mesh +11 µm), koji je zapravo samo prionjivi sloj i koji omogućava još bolju adheziju završnog sloja.
Odmah nakon nanošenja predsloja, nanesen je završni sloj Diamalloy 3004 i Diamalloy 5848 u 30 prolaza. Prilikom naštrcavanja kraj pištolja sa svake strane se prema radnom predmetu usmjeravao plin za hlađenje. Konačna debljina prevlake, zajedno sa predslojem iznosila je 400µm, a parametri naštrcavanja su za oba praška držani konstantnima, tablica 4.

Tablica 4: Parametri naštrcavanja za Diamalloy 3004 (WC+12%Co) i Diamalloy 5848 (WC+10%Co+4%Cr)

Parametri naštrcavanja	Vrijednosti
Protok kisika (l/min):	241
Protok propilena (l/min):	638
Protok zraka (l/min):	375
Protok dušika (l/min):	17
Udaljenost predmeta od pištolja (mm):	300
Protok praška (g/min):	42
Broj prolaza:	30
Brzina posmaka pištolja (mm/s):	5
Pritisak zraka (bar):	6.9
Pritiska propilena (bar):	6.9
Pritisak kisika (bar):	10.3

2.1 Ispitivanje svojstava prevlaka

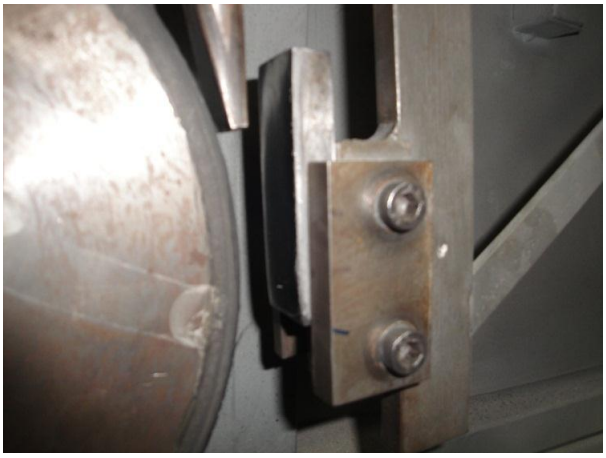
Na dobivenim uzorcima ispitana je debljina prevlake, tvrdoća prevlake, otpornost na abraziju, otpornost na eroziju te adhezivnost - prionjivost prevlake. Sva ispitivanja na tvrdo kromiranim prevlakama provedena su u Laboratoriju za tribologiju te u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu dok su uzorci s *HVOF* prevlakama ispitani u laboratorijima tvrtke *TL Beteiligungsgesellschaft m.b.H*. u Beču.

Debljine prevlaka izmjerene su korištenjem ultrazvučnog uređaja Posi Tector PT-200 na 3 ispitne epruvete tvrdog kroma i 4 ispitne epruvete *HVOF* prevlaka. Mjerenja su izvršena nakon što su prevlake na epruvetama strojno obrađene brušenjem i poliranjem.

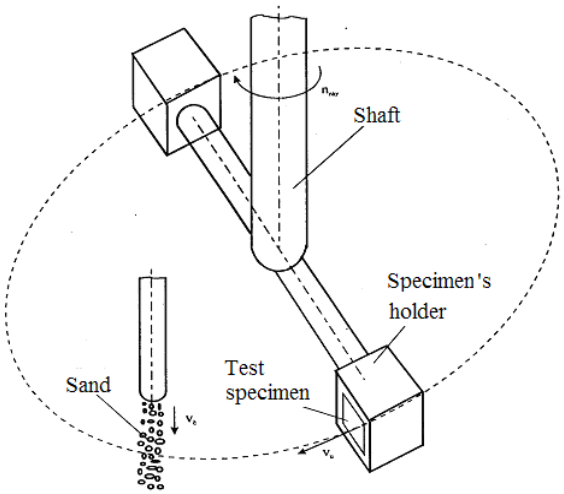
Tvrdoća prevlaka mjerena je Vickersovom metodom, opterećenjem mase 300 g (HV0,3) s trajanjem utiskivanja indentora od 10 s na uređaju Zwick s mjernom nesigurnosti ±2HV.

Ispitivanje otpornosti na abraziju provodilo se po normi ASTM G65-94, metodom „suhi pijesak/gumeni kotač“ (slika 2) koja se sastoji od abradiranja epruvete standardnih dimenzija kvarcnim pijeskom za ispitivanje. Uzorci su prije ispitivanja polirani te im je mjerena masa. Ispitivanje je provedeno opterećenjem ispitnih uzoraka silom od 45 N u trajanju od 2000 okretaja nakon čega im je mjeren gubitak mase.

Ispitivanje otpornosti na eroziju *HVOF* prevlaka provodilo se po normi ASTM G73-82, a tvrdo kromiranih uzoraka metodom shematski prikazanoj na slici 3. Korišteni erodent u oba ispitivanja bio je kvarcni pijesak. Upadni kut erodenta bio je 90° što odgovara eroziji s primarnim mehanizmom trošenja umora površine. Prije ispitivanja ispitne površine uzoraka su polirane te im je mjerena masa. Trajanje ispitivanja bilo je 15 min nakon čega je mjerenjem utvrđen gubitak mase uslijed djelovanja erodenta.



Slika 2: Metoda „suhi pijesak/gumeni kotač“, uzorak i gumeni kotač



Slika 3: Shematski prikaz ispitivanja otpornosti na eroziju

Ispitivanje prionjivosti prevlaka primijenjeno je samo na *HVOF* prevlakama obzirom da prevlake od tvrdog kroma uglavnom zbog malih varijacija u samome procesu daju

poznate i sljedive rezultate vrijednosti adhezijskih čvrstoća. Ispitivanje je provedeno u ispitnom laboratoriju tvrtke *TL Beteiligungsgesellschaft m.b.H*. po normi ASTM D4541-02, a sastoji se od lijepljenja ispitnog uzroka prevlake uz primjenu sile za pomoćni uzorak pomoću ljepila koje ima visoku čvrstoću na odljepljivanje. Postupak lijepljenja se izvodi pri povišenoj temperaturi. Nakon što je ljepilo otvrdnulo, epruveta se postavlja na kidalicu i vlačno opterećuje do loma. Prionjivost sloja je tada moguće kvantitativno izraziti ako se lom dogodi u kontaktnoj površini sloja i podloge.

2.1.2 Analiza rezultata

Analizom dobivenih rezultata mjerenja debljina prevlaka može se zaključit kako je prosječna izmjerena debljina kod tvrdo-kromiranih epruveta iznosila 50 μm, dok kod *HVOF* naštrcanih prevlaka prosječna debljina iznosila 401 μm.

Rezultati mjerenja tvrdoće prevlaka prikazani su u tablici 5.

Tablica 5: Rezultati mjerenja tvrdoće prevlaka HV 0,3

broj mjerenja	**Tvrdi krom** Uzorak 1	**Tvrdi krom** Uzorak 2	**Tvrdi krom** Uzorak 3	***HVOF* WC-12Co** Uzorak 1	***HVOF* WC12Co** - Uzorak 2	***HVOF* WC10Co4Cr –** Uzorak 1	***HVOF* WC10Co4Cr –** Uzorak 2
1.	934	912	934	1206	1241	1231	1207
2.	966	990	942	1276	1315	1192	1205
3.	982	950	966	1245	1307	1225	1232
4.	950	966	950	1288	1277	1160	1198
5.	966	912	966	1305	1289	1213	1187
6.	934	950	982	1265	1301	1211	1223
7.	982	934	942	1232	1288	1191	1204
$\bar{x}$	**959**	**941**	**954**	**1259**	**1288**	**1207**	**1208**
σ	±20	±23	±17	±34	±24	±24	±15

Dobivene vrijednosti tvrdoće ukazuju na znatno višu tvrdoću *HVOF* uzoraka što se može opisati utjecajem tvrde karbidne faze WC. Rezultati tvrdoća tvrdo-kromiranih uzoraka pokazuju nešto manje rasipanje rezultata, tj. nižu vrijednost standardne devijacije što može ukazati na dobru kompaktnost i homogenost prevlake dok kod *HVOF* prevlaka manje rasipanje pokazuje prevlaka na bazi WC-Co-Cr. Više vrijednosti tvrdoća kod WC-12%Co rezultat su višeg udjela W koji osim stabilnih karbida stvara i W_2C koji povisuje tvrdoću, ali negativno utječe na čvrstoću. Također rezultati tvrdoća za *HVOF* WC-12%Co u usporedbi sa drugim istraživanjima pokazuju nešto više vrijednosti tvrdoće, što se može pripisati jako dobro provedenom postupku naštrcavanja, odnosno stehiometrijski odnos gorivo-kisik je bio optimalan.
Ako bi se udio kobalta povisio, što je slučaj kod praška na bazi WC-17%Co, smanjila bi se relativna veličina WC zrna i njihov udio, odnosno došlo bi do povećanog trošenja. Što se tiče prevlake na bazi WC-Co-Cr, ona pokazuje visoku homogenost za koju se

pretpostavlja da je rezultat stvaranja precipitata Cr_2C_3 koji su vrlo stabilni i osiguravaju dobru koheziju između čestica. Problem može nastati zbog sklonosti kroma prema oksidaciji, pa je za očekivati nešto viši udio oksida za razliku od WC-12Co, ali i manju sklonost nastajanju neželjenih intermetalnih faza.

Rezultati ispitivanja otpornosti na abrazijsko i erozijsko trošenje prikazani su u tablici 6.

Tablica 6: Gubitak mase pri ispitivanju otpornosti na abrazijsko i erozijsko trošenje

Vrsta prevlake		Gubitak mase, g	
		Abrazija	Erozija
Tvrdi krom	Uzorak 1	$1 \cdot 10^{-4}$	$83 \cdot 10^{-4}$
	Uzorak 2	$1 \cdot 10^{-4}$	$79{,}1 \cdot 10^{-4}$

Vrsta prevlake		Gubitak mase, g	
		Abrazija	Erozija
WC-12%Co	Uzorak 1	$0{,}798 \cdot 10^{-4}$	$8{,}98 \cdot 10^{-4}$
	Uzorak 2	$0{,}789 \cdot 10^{-4}$	$8{,}91 \cdot 10^{-4}$
WC-10%Co-4%Cr	Uzorak 1	$0{,}769 \cdot 10^{-4}$	$8{,}81 \cdot 10^{-4}$
	Uzorak 2	$0{,}776 \cdot 10^{-4}$	$8{,}79 \cdot 10^{-4}$

Uzorci tvrdog kroma pokazuju identičan gubitak mase, što je rezultat homogene strukture i male poroznosti. WC-12%Co u usporedbi sa WC-10%Co-4%Cr pokazuje neznatno veće trošenje koje je mogući rezultat manjeg udjela W_2C faze koja pri opterećenju uzrokuje više mikropukotina. Mnoga istraživanja [4,7,8] pokazuju da pri većim opterećenjima dolazi do značajnog stvaranja mikropukotina i trošenja Co-matrice, što je karakteristično za WC-17%Co. Samim time viši udio kobalta može značiti i veći gubitak mase. Veće trošenje ovakvih prevlaka objašnjava se otapanjem manje količine WC zrna u Co-matrici, a kako intermetalni spojevi Co(W,C) imaju nižu tvrdoću od WC zrna, trošenje je izraženije. Iz ovoga je moguće zaključiti kako na gubitak mase ne utječe iznos tvrdoće nego mikrostruktura i kemijski sastav.
Kod ispitivanja erozije, *HVOF* prevlake pokazuju znatno niži gubitak mase u odnosu na tvrdi krom što se može opravdati činjenicom kako sadrže više tvrdih konstituenata koji smanjuju trošenje materijala. Također obje *HVOF* prevlake kod erozije pokazuju slični gubitak mase koji je manje izražen nego kod ispitivanja abrazije. To se može opravdati višim sadržajem Co kod WC-12%Co koji poboljšava žilavost prevlaka, tj, daje određenu otpornost prema udarnom opterećenju.

Ispitivanja adhezivnosti prevlake izvršena su samo na *HVOF* ispitnim uzorcima. Kako je prije naštrcavanja završnih prevlaka (WC-12%Co i WC-10%Co-4%Cr) naštrcan predsloj Diamalloy 4008NS na bazi Ni+5%Al, ispitivanjima se zapravo mjerila adhezija tog sloja koja korelira s adhezijom cijele prevlake. Rezultati su prikazani u tablici 8.

Tablica 8: Adhezijska čvrstoća *HVOF* prevlaka

Vrsta prevlake		Adhezijska čvrstoća, MPa
WC-12%Co	Uzorak 1	68
	Uzorak 2	69
WC-10%Co-4%Cr	Uzorak 1	67
	Uzorak 2	68

Mnoga istraživanja također ukazuju kako povišen udio Co-matrice utječe na povišenje adhezijske čvrstoće, pa je moguće očekivati da bez korištenja predsloja, uz vrlo dobru pripremu površine, vrijednosti adhezije budu oko 75 MPa. Adhezijske čvrstoće tvrdo kromiranih slojeva prema literaturi se kreću 32-50 MPa, ovisno od debljini prevlake.

3. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih istraživanja može se zaključiti slijedeće:

- Rezultati ispitivanja tvrdoće pokazuju znatno veće vrijednosti kod *HVOF* prevlaka, što se objašnjava većim brojem različitih precipitata i faza. No ipak pravi pokazatelj utjecaja tvrdoće je ispitivanje abrazijskog trošenja u kojem su obje *HVOF* prevlake pokazale 20% manji gubitak mase. Prevlaka na bazi WC-Co-Cr zbog sadržaja Cr- karbida ima nešto sitniju mikrostrukturu, ali i manju veličinu WC zrna (zbog nižeg sadržaja Co u odnosu na prevlaku WC-Co), što u konačnici rezultira ravnomjernijom raspodjelom tvrdoće po presjeku i nešto manjem gubitku mase pri ispitivanju abrazijskog trošenja
- Kod ispitivanja erozijskog trošenja relativni gubitak mase kod tvrdog kroma je za 30% veći nego kod *HVOF* prevlaka koje međusobno pokazuju slična svojstva po pitanju gubitka mase. Razlog tome jest i veći udio kobalta kod WC-Co koji poboljšava žilavost prevlake i otpornost prema udarnim opterećenjima.
- Obje *HVOF* prevlake pokazuju visoku adhezijsku čvrstoću tj. adhezivnost, kao rezultat visoke energije deformiranja prilikom udara (68-69 MPa), dok slojevi tvrdog kroma pokazuju vrijednost adhezijske čvrstoće prosječno 40 MPa.
- *HVOF* prevlaka na bazi WC-12%Co pokazala je visoke vrijednosti tvrdoće i dobru otpornost prema abraziji i eroziji, pa obzirom na nešto viši udio kobalta, ova prevlaka podnosi nešto više temperature (550°C), stoga će biti primjenjiva na mjestima gdje simultano djeluju temperature i određeni mehanizam trošenja. Obzirom na udjele Co i Cr, prevlaka na bazi WC-Co-Cr, ima i odgovarajući antikorozivni potencijal, pa će biti primjenjiva za dijelove izložene tribokorozijskim procesima.

LITERATURA

[1] Grilec K. ,Filetin T: Postupci modificiranja i prevlačenja površina-priručnik za primjenu, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb 2004
[2] Stokes J: Production Of Coated And Free-Standing Engineering Components Using The *HVOF* (High Velocity Oxy-Fuel) Process, Universitiy of Dublin, Dublin 2008, str. 21-23
[3] Davis R.Joseph: Thermal spray technology, ASM International, Thermal spray society, Chicago 2004, str.6-7, 44-48
[4] Stokes J: Theory and application of the Sulzer Metco *HVOF* (High Velocity Oxy-Fuel) thermal spray process, Dublin City University, Dublin 2008, str. 44-78
[5] Joint test protocol, Validation of *HVOF* Thermal Spray Coatings as Replacements for Hard Chrome Plating on helicopter dynamic components, Hard Chrome alternatives team (HCAT), U.S Department of defense, Washington 2005
[6] Rabei A., Hutchinson J.W., Evans A.G: Microstructure , deformation and cracking characteristics of thermal spray ferrous coatings, Materials science & engineering, Elsevier, Stuttgart 1999
[7] Pawlowski L: The science and engineering of thermal spray coatings-second edition, Wiley & sons, London 2008, str. 167-233
[8] Schneider K.E, Belashchensko V, Zagorski A: Thermal spraying for power generation components, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, Weinheim 2006, str 46.

TEHNOLOŠKI POSTUPCI IZRADE I POPRAVKA ZRAKOPLOVNIH DIJELOVA OD KOMPOZITNIH MATERIJALA

TECHNOLOGICAL PROCESS OF MAKING AND REPAIR OF COMPOSITE MATERIALS AIRCRAFT PARTS

Mirko Jakopčić, Danijel Babić
Croatian Defence Academy ''Petar Zrinski", Ilica 256 B, 10000 Zagreb, Croatia
e-mail: mjakopc@yahoo.com, e-mail: danijelbabic@yahoo.com

Pregledni članak/ Subject review

SAŽETAK:
Kompozitni materijali zauzimaju sve značajniji udio u ukupnoj strukturi materijala konstrukcijskih dijelova zrakoplova. Opravdanje za to je velika čvrstoća kompozita i odlične mogućnosti oblikovanja velikog broja dijelova, te mala težina dijelova. Smanjenje mase samog zrakoplova omogućava povećanje mase korisnog tereta, što daje ogromnu uštedu operaterima. Razvoj i usavršavanje tehnologije proizvodnje kompozita dovode do pada cijene proizvoda i masovnije uporabe.
U radu se prikazuju primjeri primjene kompozita u proizvodnji dijelova komercijalnih zrakoplova, kao i specifični postupci oblikovanja i obrade kompozita. Također su opisani postupci popravka kompozitnih dijelova. Zaključno se ukazuje na promjene u procesu održavanja zrakoplova izazvane sve većim udjelom kompozita u njihovoj strukturi. Održavanje će u narednim godinama imati ključnu ulogu u odlučivanju o prihvatljivosti novih materijala u izgradnji zrakoplova.
Ključne riječi: *dijelovi zrakoplova, kompozitni materijali, izrada, popravak*

ABSTRACT:
Composite materials occupy an increasingly important share of the overall structure materials used in aircraft design. This is due to some of the excellent properties that composite materials posses, such as, great strength, excellent formatting capabilities of a large number of parts and light weight. Reducing the mass of the aircraft to increase the payload, gives a huge saving to operators. Development and improvement of production technology, for composite materials, lead to a drop in product prices and massive use.
The paper presents examples of composite parts application in the production of commercial aircraft, as well as the specific processes of forming and machining of composites. It also describes repair methods of composite parts. In conclusion, it points to changes in the aircraft maintenance procedures caused by the increasing share of composites in aircraft structure. Aircraft maintenance will play a key role in determining the eligibility of new materials in future aircraft construction.
Key words: *aircraft parts, composite materials, making, repair*

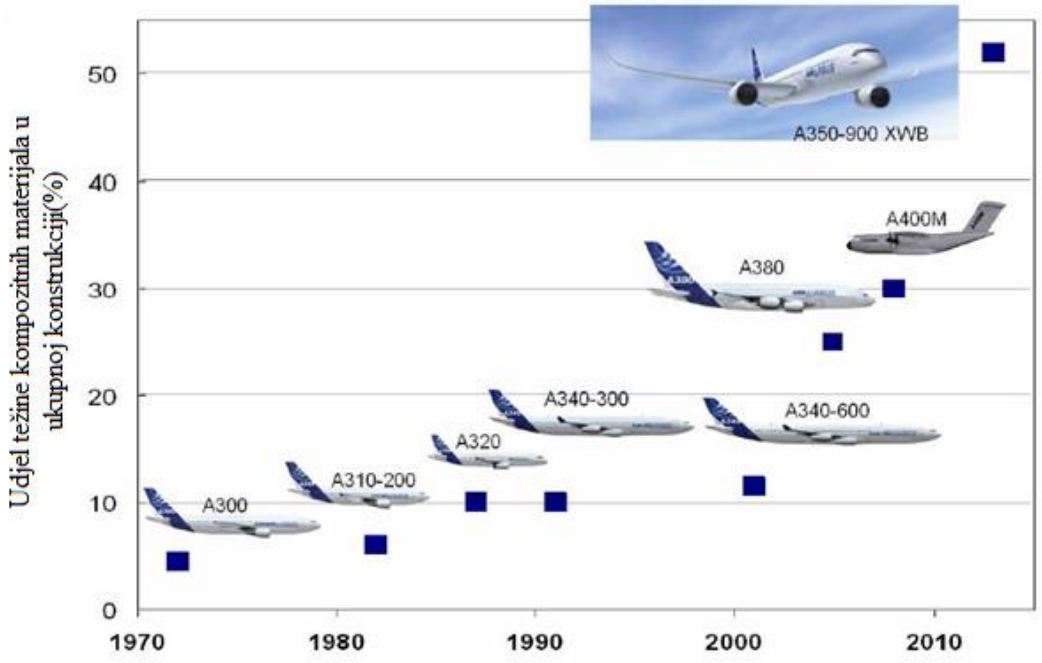
1. UVOD

Ovaj rad prikazuje važnost kompozitnih materijala u današnjoj zrakoplovnoj industriji, kao i upoznavanje s proizvodnim procesima vezanim za izradu i popravak konstrukcijskih dijelova od kompozitnih materijala.
Prema osnovnoj podjeli, konstrukcijski materijali su s obzirom na kemijsku strukturu svrstani u tri osnovne grupe: metali, keramika i polimeri. Njihovo spajanje na makroskopskoj razini neovisno o tome kojoj grupi pripadaju, otvorilo je neograničene mogućnosti moderiranja svojstava novih hibridnih materijala nazvanih kompoziti. Pa iako kompoziti predstavljaju relativno mladu porodicu materijala, danas je tehnologija njihove proizvodnje jako napredovala i omogućila proizvodnju specijaliziranih kompozitnih sastava sačinjenih od više različitih materijala, od kojih je svaki namjenski razvijen za obavljanje određene funkcije u eksplatacijskoj primjeni.
Ekskluzivnost uporabe kompozita je zbog njihove visoke cijene do nedavno pripadala zračnim i svemirskim letjelicama. Poboljšanjem postojećih i razvojem novih tehnologija proizvodnje, cijena ovih materijala znatno pada, što omogućava njihovu širu uporabu (super brzi vlakovi, osobna vozila...).
Značajan nedostatak kompozitnih materijala predstavlja problem reciklaže i popravljivosti, pa se radi na pronalaženju novih proizvodnih postupaka koji bi omogućili bolju popravljivost i lakše recikliranje dijelova od ovih materijala koji više nisu za uporabu.

2. UPORABA KOMPOZITA U ZRAKOPLOVSTVU

Najveći korisnici kompozitnih materijala proteklih desetljeća a i danas su industrije svemirskih, vojnih i komercijalnih letjelica. Kompoziti su najviše zastupljeni u mehaničkim, elektrotehničkim i optičkim sustavima. Uglavnom su to kompoziti na bazi vlakana u obliku laminata, panela i trodimenzionalnih pletenih struktura. Udio u konstrukciji varira ovisno o namjeni letjelice. Neke letjelice, poput Boeing-ova helikoptera modela 360, u cijelosti su kompozitne. Kod velikih putničkih letjelica, gdje dominantnu ulogu imaju aluminijske slitine, udio kompozita iznosi otprilike 20-25% (Airbus A319, A320, A340). Zamjena aluminijskih slitina kompozitima bilježi rast, što je vidljivo i kod novog Boeinga 787, te Airbusa A350.
Razloga za upotrebom kompozitnih materijala ima puno, no neki od najvažnijih su mogućnost izrade materijala velike čvrstoće i poboljšane otpornosti na zamor i koroziju. Također, veliki razlog upotrebe kompozita u izgradnji novih zrakoplova je veliko smanjenje težine i odlične mogućnosti oblikovanja velikog broja dijelova, što dovodi do smanjenja ukupne potrošnje goriva, smanjenja troškova održavanja i produženja životnoga vijeka dijelova i samog zrakoplova. Za navedene visokobudžetne industrije, visoka cijena proizvodnje nije ograničavajući faktor zbog jednostavne ekonomske računice: smanjenje mase samog zrakoplova dopušta povećanje mase korisnog tereta tijekom njegovog uporabnog vijeka, što je proporcionalno vrijednosti zlata jednake mase [1]. Za svemirske letjelice taj je odnos nekoliko stotina puta veći. Razvoj i usavršavanje tehnologije proizvodnje kompozita dovodi do pada cijene proizvoda i masovnije uporabe, koja se ubrzano širi u proizvodnji modernih vodnih, cestovnih i željzničkih prijevoznih sredstava.
Iz grupe kompozita na bazi vlakana, zbog najniže cijene proizvodnje, najviše se rabe oni sa staklenim vlaknima. Od ostalih, najzastupljeniji su aluminijski s keramičkim česticama. Praktična primjena varira o vrsti i tipu zrakoplova no neki dijelovi su primjenjivi na svim vrstama, pa tako postoje rezervoari za gorivo napravljeni s karbonskim vlaknima i vlaknima kelvara. Gume zrakoplova se također modificijaru, te se u njih ugrađuju vlakna kelvara radi

veće nosivosti i sigurnosti. Manji zrakoplovi generalne avijacije, te većina jedrilica, u potpunosti se izrađuju od kompozita, što ih čini lakšima, ekonomičnijima i najvažnije od svega sigurnijima. U slučaju pojave pukotina na kompozitnom materijalu neće doći do širenja i gubljenja strukturnog integriteta, za razliku od metala gdje se pri pojavi i najmanjih pukotina razvijaju ekstremna oštećenja.
Airbus je s primjenom kompozitnih materijala počeo već u 70-tim godinama na tipu A300 koji je i danas u upotrebi. Ulaganje u daljnji razvoj kompozitnih materijala i njihova implementacija u razvoj zrakoplova, Airbus su doveli na prvo mjesto po broju prodanih aviona u cijelom svijetu. Na slici 1 prikazan je udjel primjene kompozita u ukupnoj konstrukciji raznih modela Airbusovih zrakoplova.



Slika 1. Udjel primjene kompozitnih materijala u proizvodnji Airbusovih zrakoplova [2]

Airbusov najnoviji zrakoplov je A350, koji tek treba stići u proizvodnju. Očekuje se da će njegova konstrukcija biti izvedena od čak 52% kompozitnih materijala.
Napredak tehnologije materijala može se vidjeti i kroz njihovu primjenu u zrakoplovstvu, pa tako za samo 40 godina dolazi do drastične promjene materijala za gradnju zrakoplova. Danas se nastoji da većina zrakoplova, bilo generalne avijacije ili velikih putničkih zrakoplova, sadrži što veći postotak kompozitnih materijala u svojoj konstrukciji.
Na slici 2 prikazani su dijelovi zrakoplova A320 napravljeni od kompozita:

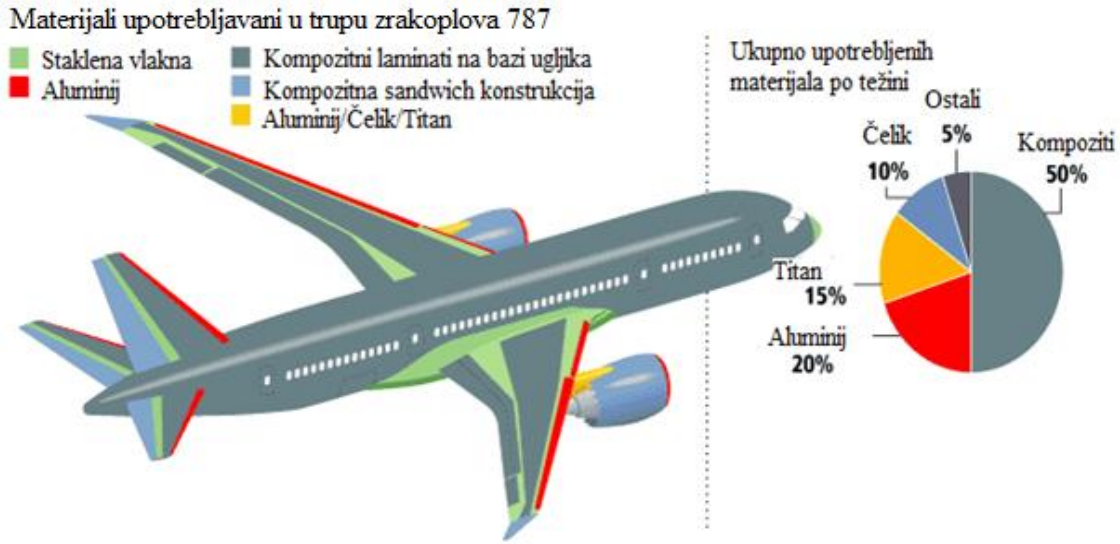
- vertikalni i horizontalni stabilizatori i kormila,
- eleroni, spoileri, napadne ivice krila,
- podni paneli,
- nos zrakoplova, vrata stajnog trapa,
- akustični paneli motora.

Kao što se vidi na slici, od kompozita su upravljačke površine, stabilizatori, napadne ivice krila, nosači motora, unutrašnjost zrakoplova, podni paneli, spoileri, paneli u kokpitu...



Slika 2. Dijelovi zrakoplova A320 izrađeni od kompozita [2]

Još jedan novi zrakoplov koji će obilježiti početak masovne uporabe kompozitnih materijala je novi Boeing 787. Dok je prethodni Boeing 777 napravljen od 12% kompozita i 50% aluminija, Boeing 787 je, kao što se vidi na slici 3, primjenu aluminija smanjio za više od dvostruko, a udjel kompozita povećao za čak četiri puta.



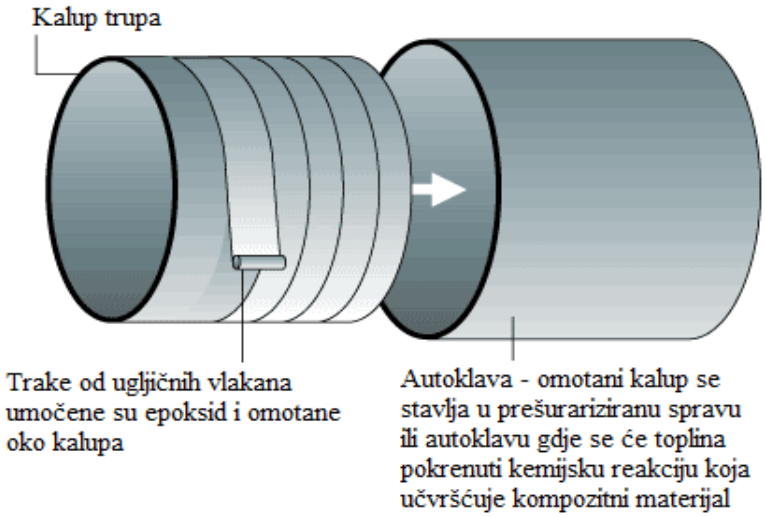
Slika 3. Upotreba kompozita na zrakoplovu Boeing 787 [3]

Za razliku od Airbusa A350, Boeing B787 je već napravio većinu svojih testiranja na protutipovima i očekuje se u skoroj komercijalnoj eksploataciji.

3. POSTUPCI OBLIKOVANJA I IZRADE DIJELOVA OD KOMPOZITNIH MATERIJALA

Oblikovanje kompozita izvodi se u toplom i u hladnom stanju, a postignuti oblik mora se učvrstiti hlađenjem ili umrežavanjem [4].

Boeing je modelom B787 postavio novi trend u načinu konstrukcije i proizvodnje dijelova putničkih zrakoplova. Inovativno se pristupilo pravljenju trupa iz jednog komada, što u veliko smanjuje težinu konstrukcije i broj potrebnih dijelova. Primijenjena je proizvodnja trupa u autoklavi, prikazana na slici 4.



Slika 4. Način izrade trupa Boeinga 787 [3]

Autoklave su međusobno odvojene, a veličina ovisi o njihovoj namjeni. Jedna od autoklava za B787 dugačka je 23 metra, a promjer je veličine 9 metara (slika 5).



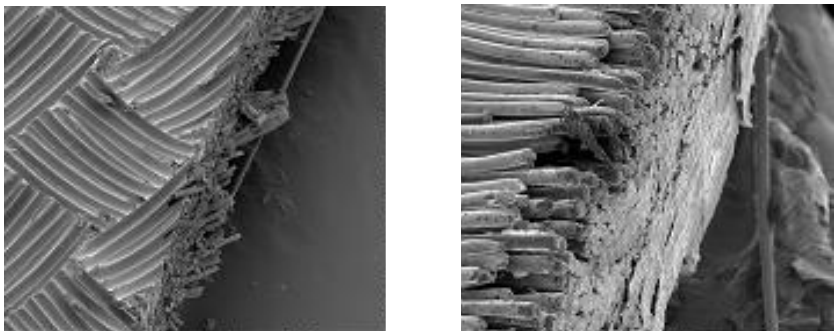
Slika 5. Dio kompozitnog trupa Boeinga 787 [5]

Ovako izrađen trup ima znatno manji broj sastavnih dijelova, čime se dobiva na smanjenju težine i smanjenju potrebnog vremena sklapanja, a ostvaruju se i bolja mehanička svojstva završnog proizvoda.

- **Obrada odvajanjem čestica** kompozitnih materijala izvodi se nekonvencionalnim i konvencionalnim postupcima obrade, među kojima pri izradi dijelova zrakoplova značajno mjesto imaju postupci rezanja laserom i ortogonalno rezanje.

Postupak rezanja kompozitnih materijala laserom dugo se vremena činio neadekvatnim zbog termalnog oštećenja matrice. Napredak tehnologije i nove generacije lasera učinile su

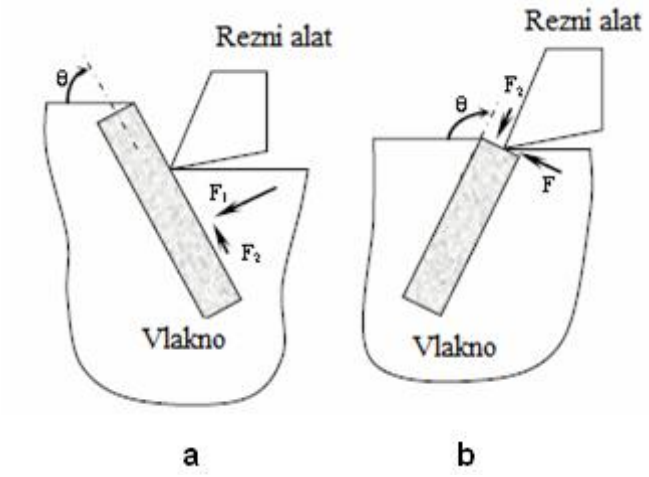
ovu metodu jednom od najperspektivnijih za obradu kompozitnog materijala. Glavna prednost ovog postupka je kvaliteta obrađene površine, što se vidi i na slici 6.



Slika 6. Dio obrađen klasičnom metodom (lijevo) i laserom (desno) [6]

Kod laserskog rezanja obrađena površina je jednolika i nema dijelova vlakana izvan ravnine rezanja. Također, vlakna nisu pretrpjela nikakvo termičko oštećenje, dok matrica pokazuje znakove zanemarivo malog topljenja. Još jedna od glavnih prednosti ove metode je i brzina rezanja.

Ortogonalno rezanje je jedan od postupaka strojne obrade odvajanjem čestica. Kompozit s karbonskim vlaknima i epoksidnom matricom koji ima vlakna orijentirana pod kutom Θ, obrađivan je reznim alatom od volframa, s definiranom geometrijskom oštricom (slika 7). Pri obradi se pokazalo da postoji granica na kojoj hrapavost naglo raste, odnosno opada kvaliteta obrađene površine. Granična vrijednost određena je kutom orijentacije vlakana Θ = 90°, iznad kojega hrapavost drastično raste.



Slika 7. Shematski prikaz smjera rezanja u odnosu na orijentaciju vlakana [7]

Hrapavost je ovisna i o veličini dubine rezanja u odnosu na promjer vlakana, kao i o kutu nagiba klina β [7]. Za velike pozitivne vrijednosti kuta klina dobivaju se i velike hrapavosti, ali samo za orijentaciju vlakana Θ > 90°, što znači da je granična vrijednost za povećanje hrapavosti jednaka.

Za slučaj **a**, vlakno se potiskuje silom alata F_1 u smjeru svoje orijentacije u materijal. U ovom slučaju vlakno je oslonjeno na materijal i moguća su samo manja savijanja. Sila F_2 uzrokuje opterećenje na vlak te se vlakna lako lome u zoni rezanja. U slučaju **b** vlakno je izloženo aksijalnoj kompresiji i teško se lomi zbog toga što je okruženo matricom koja mu pruža oslonac. Površina s ovakvom orijentacijom vlakna obično nakon obrađivanja ima dosta zaostataka u vidu vlakna izvan ravnine rezanja.

4. POSTUPCI POPRAVKA KOMPOZITNIH DIJELOVA

Postoje karakteristična oštećenja koja se češće javljaju kod dijelova od kompozitnih materijala nego kod klasičnih materijala. Neka od njih su: oštećenja od udarca, kontaktna oštećenja na mjestu spajanja pokretnih dijelova (vrata), delaminacija i lokalna pregrijavanja (npr. zbog ispušnih plinova motora) [8].
Oštećenja najčešće nastaju u površinskom sloju mehaničkim kontaktom. Ulazak vlage u matricu kroz površinski sloj može uzrokovati koroziju kod dijelova s aluminijskom matricom te se taj dio mora zamijeniti. Oštećenja se češće javljaju na starijim modelima zrakoplova koji imaju više sendvič konstrukcije u svojim dijelovima. Trend je da se sendvič konstrukcija u potpunosti izbaci, te da se upotrebljavaju integralne ojačane strukture.
Postoji više metoda popravka kompozitnih dijelova, ovisno o oštećenju dijela. Neke od njih su: popunjavanje smjesom, injektiranje punila u delaminaciju, popravljanje spajanjem itd.

- **Popunjavanje smjesom** je postupak kojim se oštećenje dijela popunjava određenim punilom ovisno o vrsti kompozita (npr. smola). Punilo se obično upotrebljava za popunjavanje udubina kod laminata gdje se nerazornom inspekcijom utvrdilo da unutarnja matrica nije oštećena. Ova metoda popravka primjenjiva je samo za površinska oštećenja. U slučaju sendvič konstrukcije, punilo može služiti osim za popravke udubljenja i za stabilizaciju površinskog sloja, odnosno, zatvaranje područja gdje dio površinskog sloja nedostaje. U tom slučaju, ako je preostalo još čestica površinskog sloja, one se uklanjaju, te se na njihovo mjesto stavlja mješavina pogodnog punila s vlaknima stakla ili ultra finim sferičnim česticama stakla. Treba još spomenuti da uz ovu metodu popravka može doći do znatnog povećanja težine iznad težine originalnog dijela, što može nepovoljno utjecati na letne sposobnosti zrakoplova.
- **Injektiranje punila u deliminaciju** upotrebljava se kod površinskih slojeva koji su se razdvojili u sendvič konstrukciji. Metoda uključuje ubrizgavanje odgovarajućeg punila pod pritiskom izravno u delaminirane slojeve. Dio u koji se punilo ubrizgava mora se zagrijati na 70° C prije početka ubrizgavanja. Pri stvrdnjavanju se na delaminirane slojeve u kojima je punilo djeluje pritiskom, kada je temperatura punila manja od 150° C. Ova metoda se smije primjenjivati samo na nekritične dijelove zrakoplovnih dijelova, koji ne spadaju u primarnu strukturu.
- **Spajanje kompozitnih dijelova** primjenjuje se kada je u okviru popravka potrebno segment oštećenog dijela odstraniti i zamijeniti ga novim, čime popravljeni dio postaje sklop. Ovisno o opterećenju, spoj je moguće izvesti s različitim oblicima preklapanja: jednoslojno i stepenasto preklapanje, koso preklapanje, dvoslojno preklapanje i slično. Da bi se mogla dopustiti daljnja eksplatacija dijela s ovakvim popravkom, treba se konzultirati sa konstruktorima zrakoplova. Osim maksimalnog opterećenja, potrebne su informacije i o geometriji spoja, te opterećenjima unutar samog spoja i na rubovima.

5. ZAKLJUČAK

Kompozitni materijali su nova generacija materijala koja vrlo uspješno zamjenjuje tradicionalne materijale na raznovrsnim konstrukcijama, a posebno na konstrukciji zrakoplova. Njihovom primjenom značajno se smanjuje masa konstrukcije, povećava

pouzdanost, nosivost i vijek trajanja. Ove prednosti kompozitnih materijala podigle su njihovu zastupljenost u konstrukciji modernih komercijalnih zrakoplova preko 50 % u odnosu na ostale materijale.
Kao eksploatacijski nedostatak kompozita treba navesti teže mogućnosti popravka oštećenih dijelova (udar ptice, let kroz tuču, oštećenja stranim tijelom i sl), te potrebnu zamjenu većeg dijela strukture i kod manjih oštećenja zbog veće kompaktnosti konstrukcije. Još jedan od nedostataka kompozitnih materijala predstavlja problem reciklaže i popravljivosti. Zbog toga se stalno radi na pronalaženju novih proizvodnih postupaka koji bi omogućili lakšu popravljivost i lakše recikliranje kompozitnih dijelova nakon uporabe.
S aspekta održavanja zrakoplova, kompoziti su pridonijeli mnogim promjenama u proceduri pregleda i popravka zrakoplova i njihovih dijelova, te se mogu očekivati izmjene u procesu održavanja tijekom narednih godina. Očekuje se povećan broj pregleda na novim zrakoplovima s povećanom zastupljenošću kompozitnih materijala, da bi se dobilo što više informacija iz eksploatacije. Zbog toga će sektor održavanja zrakoplova u narednih 10 do 15 godina imati ključnu ulogu u odlučivanju o prihvatljivosti novih materijala u izgradnji zrakoplova.

LITERATURA

[1] Miloš, K., Čurepić, D.,"Kompozitni materijali u konstrukciji prometnih sredstava" Fakultet Prometnih Znanosti, Zagreb
[2] Jens, B., VPD Conference, Frankfurt 2007.
[3] http://www.seattlepi.com/boeing/787/787primer.asp
[4] Filetin, T.,"Izbor materijala pri razvoju proizvoda", Fakultet Strojarstva i Brodogradnje u Zagrebu, Zagreb, 2000.
[5] Boeing 787 Dreamliner-Wikipedia, the free encyclopedia
[6] GSI JK Lasers, "Laser machining of aerospace composite materials"
[7] J. Paulo Davim,"Machining Composite Materials", University of Aveiro, Portugal, 2009.
[8] Kelly D.,"Composite Materials For Aircraft Structure", University of New South Wales, 2004.

PLATFORM INNOVMAT SUPPORTS INDUSTRIAL ENTERPRISES BY APPLICATION OF ADVANCED ENGINEERING MATERIALS

Jaroslav Jerz
Institute of Materials & Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences
Račianska 75, 83102 Bratislava 3, Slovakia (ummsjerz@savba.sk)

Pregledni članak/ Subject review

ABSTRACT
Technology transfer platform INNOVMAT created in 2010 supports innovation activities of enterprises from the region Vienna – Bratislava by transfer of knowledge acquired by R&D in the field of advanced engineering materials and related technologies into the industrial praxis (http://www.innovmat.eu).
The mission of INNOVMAT is to consolidate in Central European region material research as a forerunner of a sustainable economic and social development by invigorating a technology transfer platform which strengthens the knowledge generation stages in this scientific field and its transfer into various industrial sectors. INNOVMAT accelerates economic development by R&D of engineering materials, supports development of industrial products with extremely high added value in order to increase competitiveness of companies with high potential to apply newly developed advanced engineering materials. Activities of this recently established platform links together enterprises, research institutions, universities and industrial regions. The main role of platform INNOVMAT is to promote the participation of regional companies, especially SMEs in innovative projects. The fostering of knowledge transfer means to align missions of industrial enterprises with high innovative potential and to create synergy effects.
The guide to clustering of scientists working in the field of material science and technological development with the aim to fulfil needs of manufacturing SMEs and multinational industrial companies, to increase their innovation capacity and particularly to improve their competitiveness on world-wide markets in areas related to materials engineering has been outlined in this contribution.

Key words: *advanced engineering materials, knowledge transfer, regional development*

INTRODUCTION

Research institutions and universities can be a significant factor during an economic recovery by creating new businesses based on advanced technologies developed by R&D activities of their scientists. The mutually beneficial cooperation relationships between research laboratories and private sector funding are unavoidable for recovery efforts. The commercialization of knowledge acquired by basic and applied research in the field of engineering materials and development of advanced technologies of their production and processing fosters the creation of new businesses in the case that various stimulus funding and venture capital are continually in the equation. That is why the excellent material research in Central European industrial region is a forerunner of a sustainable regional economic and social development.

TRANSFER OF KNOWLEDGE INTO INDUSTRY

The cross-border technology transfer platform INNOVMAT has been created in Austria and Slovakia with the aim to transfer potential benefits of the knowledge acquired by material research and technological development to industrial sector. The main mission of INNOVMAT is to support development of industrial products with extremely high added value and to increase competitiveness of industrial enterprises with high potential for application of newly developed advanced engineering materials. The objective is to integrate the scientific groups that work in this field in the region of Vienna – Bratislava, so they contribute to the critical mass necessary to generate knowledge in applied research of engineering materials. This knowledge will be used preferably by regional SMEs for development of commercial products competitive on world markets. The main activities of the platform INNOVMAT is structured in following steps:

- initiation of cooperation between Austrian and Slovak R&D institutions in identification of potential industrial applications for newly developed engineering materials and advanced technologies of their production,
- support industrial production of innovative products produced using engineering materials as well as advanced technologies for their production and processing,
- increase the innovative potential and competitiveness of industrial enterprises in the region of Vienna – Bratislava using high-tech acquired by R&D in the field of advanced engineering materials.

There are three major forms of mechanisms through which the scientists from R&D institutions transfer their knowledge:

- Firstly there is the traditional academic dissemination of research results through formal academic channels such as scientific publications in journals and conferences.
- The second similarly traditional academic type of transfer is the training of academically skilled labour force.
- The third type of knowledge transfer mechanisms entails the commercialization of knowledge, which forms the focus of INNOVMAT activities. The commercialization of knowledge can involve many different knowledge transfer channels and mechanisms, either formal channels such as patenting and licensing of acquired know-how and creating of spin-offs, but also various informal channels such as consulting, mobility of science-industry researchers, etc.

Policy instruments or regulation related to first two forms of mechanisms are represented in the science and higher education policies of most European countries. European knowledge policy includes the incentives that try to stimulate and improve the knowledge transfer interactions that involve the commercialization of scientific research. The Austrian – Slovak cross-border platform INNOVMAT for transfer of knowledge aimed at the application of advanced engineering materials established by financial support of European Regional Development Fund is the typical example of such very profitable initiative.

INSTITUTIONS OF PLATFORM INNOVMAT

INNOVMAT provides gathering of useful information about R&D activities in the field of material science from the region Vienna – Bratislava. It is at present created by co-operation of 6 Institutions (2 Economic Chambers, 1 institute of Slovak Academy of Sciences, 2 Technical Universities and private automotive cluster):

- Institute for Economic Promotion, Austrian Federal Economic Chamber, Vienna, Austria (www.wifi.at)
- Slovak Chamber of Commerce and Industry, Bratislava, Slovakia (www.scci.sk)
- Institute of Materials & Machine Mechanics, SAS (www.umms.sav.sk)
- Vienna University of Technology, Austria (www.tuwien.ac.at)
- Slovak University of Technology, Bratislava, Slovakia (www.stuba.sk)
- Automotive Cluster – West Slovakia (www.autoklaster.sk)

INNOVMAT – the initiative of the Austrian-Slovak technical universities, research institutes and professional associations, which together effectively promote the transfer of knowledge by application of modern engineering materials, offers:

- ***Troubleshooting:*** assessment of specific needs of experts in materials research – appropriate expert is able to solve material problems of industrial enterprises.
- ***Search of experts:*** virtual network of professionals provides direct access to experts, equipment and services in the field of engineering materials, technologies of their production and processing, legal issues, grants, etc.
- ***Expertise:*** workshops on current topics of material research and technological development offer an overview of current trends.
- ***Implementation:*** support of the funding and legal issues (intellectual property, preparation of license agreements, etc.) during cooperation in R&D through consultations and manuals.
- ***Looking for partners:*** mediation of contacts though the cross-border cooperation B2B meetings of R&D institutions and industrial SMEs.

INNOVMAT strengthens the economic region of Central Europe by better access to knowledge obtained from material research and technological development.

Fig. 1 shows graphic design of INNOVMAT web-page and an example of successful industrial application of engineering material developed by Institute of Materials & Machine Mechanics SAS published by means of platform web-portal.



Figure 1 Graphic design of INNOVMAT webpage (http://www.innovmat.eu).

CONCLUSIONS

The technology transfer platform INNOVMAT supports innovation activities of enterprises from the region Vienna – Bratislava by transfer of knowledge acquired by R&D in the field of advanced engineering materials and related technologies into the industrial praxis.

Many new innovative engineering materials and advanced technologies developed by IMMM SAS, TU Vienna, STU Bratislava and other scientific institutions active in the region of Central Europe have been successfully applied in various industrial fields. Intensive development of innovative products by regional enterprises supported by technology transfer platform INNOVMAT is systematically focused preferably on those with great potential to achieve particularly high added value thanks to effectively utilized know-how. Achieving global sustainability is a major challenge for the nearest future and that is why international

cooperation in research, development and technology transfer of modern engineering materials into the industrial praxis is unavoidable.



ACKNOWLEDGEMENT

The article was elaborated within the project "Establishment of a cross-border platform for technology transfer aimed at the application of advanced engineering materials in the region of Vienna – Bratislava" co-financed by European Regional Development Fund under the programme of Slovak-Austrian cross-border cooperation 2007-2013.

REFERENCES

[1] J. Jerz (2009). Research, Development and Technology Transfer (R & D & TT) in the Field of Engineering Materials and Related Technologies, Advances in Technology, Education and Development, Wim Kouwenhoven (Ed.), ISBN: 978-953-307-011-7, INTECH, Available from: http://sciyo.com/articles/show/title/research-development-and-technology-transfer-r-amp-d-amp-tt-in-the-field-of-engineering-materials-an

[2] http://www.innovmat.eu

[3] J. Jerz. Modern Engineering Materials for Design of Sustainable Products. In Strojarske tehnologije i konstrukcijski materijali. - Split: Hrvatsko Društvo za strojarske tehnologije, 2010, p. 60-68. ISSN 1847-7917.

KINETICS OF CEMENT HYDRATION WITH REPLACEMENT ADDITION OF FLY ASH INTO AQUEOUS SUSPENSION SYSTEMS

Dražan Jozić[a,b], Ivana Knezović[a] and Sigrid Bernstorff[b]
[a] University of Split, Faculty of Chemical Technology, Department of Inorganic Technology, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia
[b] Sincrotrone Trieste S.C.p.A., Strada Statale 14 - km 163,5 in AREA Science Park, 34149 Basovizza, Trieste, Italy
jozicd@ktf-split.hr

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

ABSTRACT:

Fly ash is a waste material formed by combustion in coal fired thermal power plants. It is usually used as a replacement material for cement in the cement industry, in this way is solved the environmental problem of waste disposal, are reduced CO_2 emissions from cement production, protected natural resources and reduced the production cost of cement.

In this paper is presented the influence of the addition of fly ash (from the Thermal power plant Plomin2, HEP) as replacement material on the kinetics in the early phase of cement hydration (type CEM IIA-S 42.5 N). Hydration was carried out in isothermal conditions (20 ± 1 ° C) and till 72 hours of hydration in aqueous suspensions with and without the addition of fly ash in the amount of 5 and 10 wt.%. Aqueous suspensions were prepared with weight ratio of w/s=4 (water/solid (solid = cement + fly ash)). Hydration in aqueous suspensions was stopped in specific times after 30 min., 1, 3, 5, 7, 9, 11, 15, 17, 20, 24, 48 and 72 hours. The content of hydration produced portlandite ($Ca(OH)_2$) was determined by using thermal methods (TG / DTG-DTA).

The results of mathematical modelling of hydration indicate that an increasing replacement addition of fly ash increases the hydration degree of cement. The observed change is a direct consequence of extending the duration of hydration in which the slowest processes that determine the speed of the reactions are the processes of nucleation and growth and interaction at boundary interfaces.

***K ey words**: fly ash, cement, portlandite, hydration, kinetics, TG/DTG*

1. INTRODUCTION

Various types of additions that improve cement properties have been used in the cement industry for a long time. The most frequently used materials are blast furnace slag, silica fume, fly ash (FA) or natural pozzolans such as burned clay, vitreous pumice, diatomite earths and zeolitised tuffs [1,2]. The use of waste materials as a replacement addition to cement in the production is useful for a number of purposes: reduction of CO_2 emission, reduction of power needed for the cement production, reduction in the quantity of waste material and the protection of natural raw materials. There are numerous studies using fly ash as an addition to mortars/concrete and it is widely accepted that they affect fluidity, reduce the hydration heat, and block the alkali-silicate reactions [3]. The effect of fly ash on the hydration rate and on the final properties of hardened cement composites depends on the chemical composition, specific surface and chemical reactivity (the content of the amorphous phase) of fly ash in cement systems [4,5]. Calcium hydroxide ($Ca(OH)_2$ denoted as CH) is one of the major phases formed during hydration of Portland cements. The formed CH in hydrating Portland cement not only determines the percentage of the hydration reaction, but it can also influence its mechanical properties, especially in the presence of reactive pozzolanic materials [2]. The broad group of pozzolanic materials consists mainly of (alumino-)silicate materials which share the ability to combine with portlandite (CH) in the presence of water to form reaction products with binding properties in a process designated as the pozzolanic reaction. Fly ash, unlike silica fume, is a less reactive material (pozzolanic reaction) where the pozzolanic reaction can be detected only after 60 days of hydration [6]. The hydration degree α(t) is defined as the ratio of the amount of CH formed at time t ($m(CH)_t$) to the total amount of CH formed after 72 hours of hydration ($m(CH)_{72h}$) ($\alpha=(m(CH)_t/m(CH)_{72h})$) in the cement suspension without addition of FA. The measured hydration degree (α) is an average value, determined over all chemical species in the cement, all of which may not hydrate at the same rate [6].

This paper will present the influence of each the addition of fly ash into the cement type CEM IIA-S 42.5 N in the range from 0-10 mass.% on the kinetics of hydration. The influence of additives on the kinetics of hydration will be determined using a mathematical model employing the hypothesis that the hydration process takes place in the order of nucleation and growth (NG) - interaction on boundary phase (I) – diffusion (D). For this purpose the change of CH, content at the different times of cement hydration is determined by using thermal gravimetry for monitoring the progress of the cement hydration in the early phase.

1.1.Mathematical model for kinetic analysis of cement hydration

The basis for the development of a cement hydration model is an α-t function derived under the assumption that only one of several simultaneous processes controls the hydration rate [7-10]. If nucleation and growth (NG) govern the hydration process, the α-t function has the form:

$$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{n}} = k_{NG}t \quad 0=t\leq\infty \qquad \textbf{(1)}$$

where n is the value of the Avrami exponent that reflects the details of the nucleation and growth mechanism and its value usually ranges from 1 to 3 (value of 1 determines one dimensional growth, 2 two dimensional growth (plate) and 3 three dimensional growth (sphere)). The derived differential equation (kinetics form of the equation) is:

$$\frac{d\alpha}{dt} = nk_{NG}^{n}t^{n-1}e^{-(k_{NG}t)^{n}},\ 0=t\leq\infty \qquad \textbf{(2)}$$

If the process is governed by the phase boundary reactions (0=t≤∞), the function and the differential equations are:

$$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}=k_I t \qquad \textbf{(3)}$$

$$\frac{d\alpha}{dt}=3k_I(1-k_I t)^2 \qquad \textbf{(4)}$$

while if diffusion governs the process (0=t≤∞), the starting and the derived expression will be:

$$(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})^2=k_D t \qquad \textbf{(5)}$$

$$\frac{d\alpha}{dt}=\frac{3}{2}\frac{k_D((1-k_D t)^{\frac{1}{2}})^2}{(k_D t)^{\frac{1}{2}}} \qquad \textbf{(6)}$$

These functions, depending on the degree of product hydration (α=f(t), Eqs. 1,3,5) as well as the derived forms of the same function (dα/dt=f(t), Eqs. 2,4,6) are defined in the same range 0-∞. This condition is valid when only one reaction type is present in the reaction mechanism.

In reality the hydration of cement, all of those processes are active and they are taking place simultaneously on the surface of the cement grains from the moment of the contact between the cement and water. The total duration of the hydration process is defined by the total duration of each process. The duration of a single process is the time which determines the overall rate of hydration. Assuming that a sequence of processes determines the overall hydration rate in a series of nucleation and growth (NG) - phase boundary reactions (I) and diffusion (D) (NG-I-D), then it is possible to define a particular time of transition between the processes in the following conditions:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{NG}=\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{I} \qquad \textbf{(7)}$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{I}=\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{D} \qquad \textbf{(8)}$$

At the beginning, the NG is the first controlling process (according to the supposed mechanism of cement hydration), so that the initial time $t_{NG} = 0$, while the takeover of control by the interaction and diffusion processes will be defined by the transition times from one process to another. According to the previous assumption, the process of phase boundary reactions (interaction, I) takes control after the nucleation and growth process, the transition time is denoted as t_{NG-I}; and diffusion takes control after interaction, the transition time is t_{I-D}.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Cement

The cement used for experimentation was CEM IIA-S 42.5 N, produced by CEMEX-Hrvatska, Kaštel Sućurac, Croatia. The Blaine specific surface was 3400 cm^2/g. The Bogue composition of cement clinker was: 65.7% C_3S, 9.2% C_2S, 6.1% C_3A, 9.0 % C_4AF.

2.2. Fly ash

The fly ash (FA) used is a waste material formed by burning coal in the Plomin 2 thermal power plant (Croatian Power Supply (HEP), Croatia) that has been separated from the waste gases by electrostatic separation. Fly ash is generally found in small spherical particles that differ significantly in size and shape. The specific gravity of fly ash used is 1.839 g/cm^3 and the specific surface area is about 3129 cm^2/g. The results of the grain size

distribution analysis (obtained by sieving) show that the fraction passed through a 0.045 mm sieve is 71.8 %, which meets the criteria for application in the production of cement/concrete as required by the EN 450:1994 standard. The XRD powder pattern of the used fly ash is shown in Fig. 1. Qualitative analyses of the powder pattern (fly ash sample) were made by comparing the experimental diffraction data with the diffraction data for known compounds stored in the JCPDS database [11]. Two diffraction maximums at 2Theta = 44,9^o and 38,3^o arise from the sample holder, not from the fly ash sample. The other diffraction maximums are all from the fly ash, and the analysis revealed that three main crystal phases were present: mullite (PDF # 15-0776), quartz (PDF # 12-0708) and hematite (PDF # 24-0072). The diffuse diffraction maximum in the region 15^o<2Theta<30^o is due to the amorphous (glass) phase.

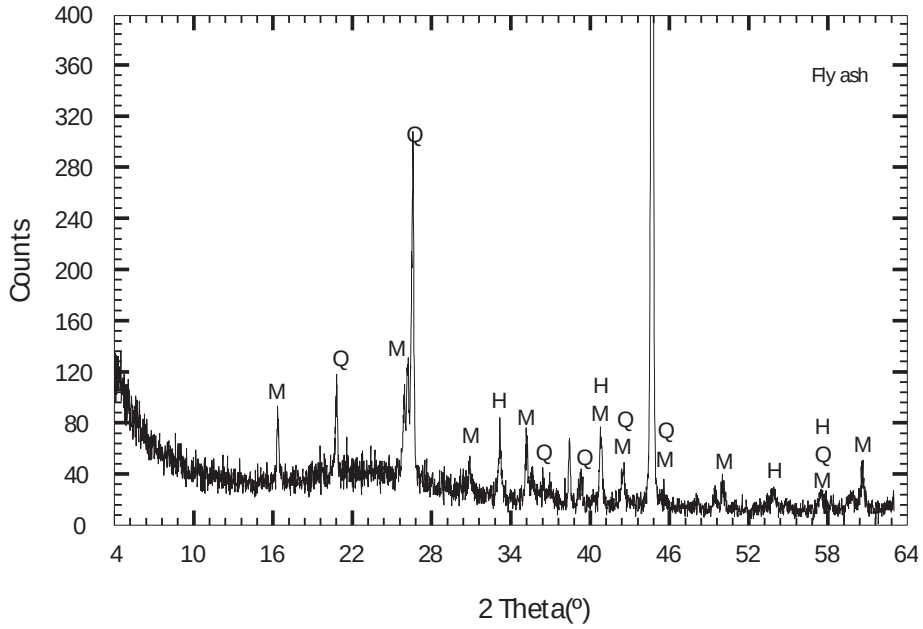


Figure 1. XRD powder pattern of fly ash (Q: Quartz, M: Mullite, H: Hematite)

2.3. Sample preparation

Aqueous suspensions have been prepared with a replacement part of cement with fly ash in the amounts of 0, 5, 10 mass % (samples designated PF0, PF5 and PF10 respectively) with the water/solid ratio (w/s = 4) at the hydration temperature of 20^{o}C. The cement – fly ash mixture was homogenized in mills with ceramic spheres, the homogenization process lasting for 30 minutes. After adding the homogenized mixture to the thermostated water, the system was left to mix in a magnetic mixer. In order to determine the quantity of CH formed in the solid part of the suspension, the hydration was interrupted at precisely defined time intervals, at 0.08, 0.25, 0.75, 1, 3, 7, 12, 13, 16, 17, 24, 48, and 72 h. The separation of the solid and liquid phase was made by vacuum filtration, the solid part of the suspension was immediately mixed with acetone in order to stop hydration and to remove free water. After removing the free water the samples were dried in vacuum at room temperature and placed in an exicator.

Thermal gravimetric analysis (TG/DTG-DTA Pyris Diamond, Perkin-Elmer) was used to determine the content of CH at non-isothermal conditions in the thus prepared partly hydrated cement samples. Scanning experiments were run with a linear heating rate 20°C/min in a nitrogen atmosphere (100 ml/min). The quantity of CH present in each sample was calculated by using the mass loss in the range of ~370-480°C.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The results for the degree of cement hydration without and with addition of fly ash (5 and 10 mass.%) are shown in Figure 2. The reaction degree of hydration of cement with the addition of fly ash (PF5) throughout the period of hydration was higher than in the case of cement hydration without the addition of fly ash (PF0). This indicates that fly ash in cement suspensions, such as in the pastes, has an important role as nucleation place [6,12]. Nucleation places have a positive influence on cement hydration because the surface of fly ash particles is used for the deposition of hydration products. In this way, under the influence of the fly ash, the anhydride surface of the cement grains is more free to react with water. Unlike PF5, the PF10 system shows a lower degree of hydration reactions in relation to the reference sample of pure cement which is most likely due to the large dilution of the system [12,13]. Namely, in this experiment cement was used which contained an addition of slag, and the extra addition of fly ash in excess of 5 wt% causes a lower content of CH in the hydrated cement.

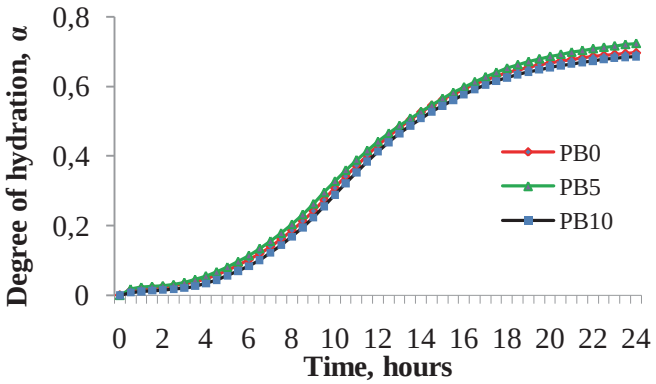


Figure 2. Degree of hydration vs time of hydration in the cement suspensions prepared by using cement without and with addition of fly ash

The presented change of the degree of hydration in dependence on the time of hydration ($\alpha=f(t)$) were used for creating $(d\alpha/dt)=f(t)$ curves, and they have been used for mathematical modeling of each of the governing processes in the sequence of substitution, that is in the order NG-I-D, by applying equations 2, 4 and 6. The first step was to show graphically the experimentally determined $(d\alpha/dt)=f(t)$ functions (Fig. 3). Then, it was necessary to determine the optimum parameters n, k_{NG}, k_I, and k_D from the kinetic models which would best fit the experimental data.

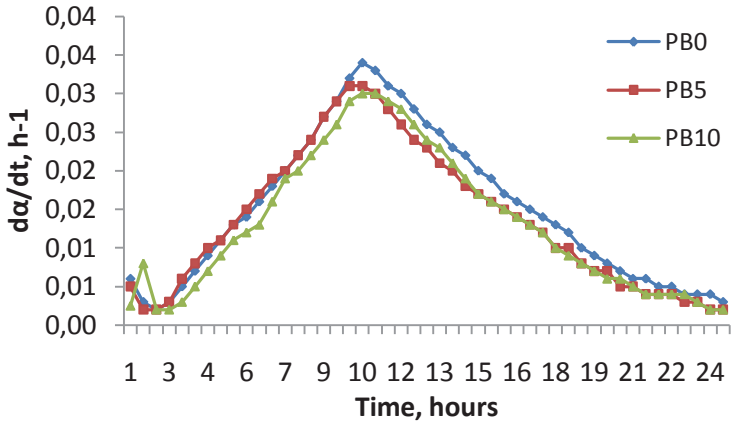
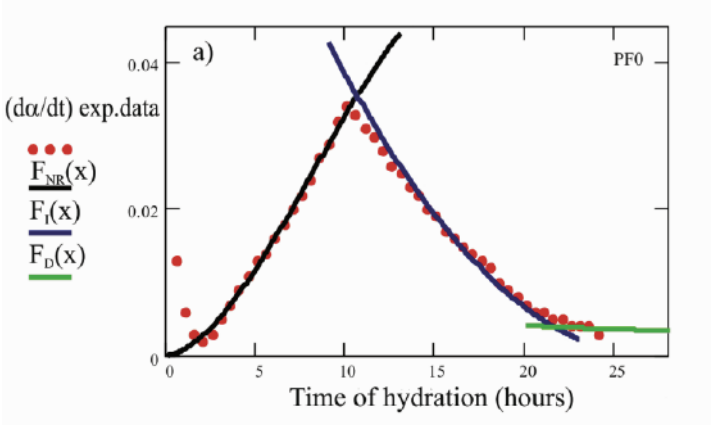


Figure 3. The experimental dα/dt curves used in the mathematical modeling of the hydration process in the cement suspensions (V/S=4)

The results of mathematical modeling of each governing process according to the supposed hydration mechanism is presented in Fig. 4, and summarized in table 1. From these results it can be seen that the theoretical kinetic function $(d\alpha/dt)_{NG}$-t (Eq. (2)), used to describe the kinetics of the nucleation and growth process at the beginning of the hydration, shows a very good correspondence with the experimental data until the moment when the experimental function dα/dt-t achieves its maximum, after which significant deviations are observed. This indicates that the nucleation and growth process is no longer the governing process. According to the supposed mechanism of cement hydration after the nucleation and growth process the governing process which determines the speed of hydration is the phase boundary interaction process. The best correspondence with the experimental data, dα/dt-t, is observed with the theoretical kinetic function, $(d\alpha/dt)_I$-t (Eq. (4)), which is used to describe the kinetics of the interaction at the phase boundary. The estimated parameters n, k_{NG}, and k_I, make it possible to determine the time of transition (t_{NG-I}) from the two successive governing processes NG into I from the conditions described by Eq. (7).



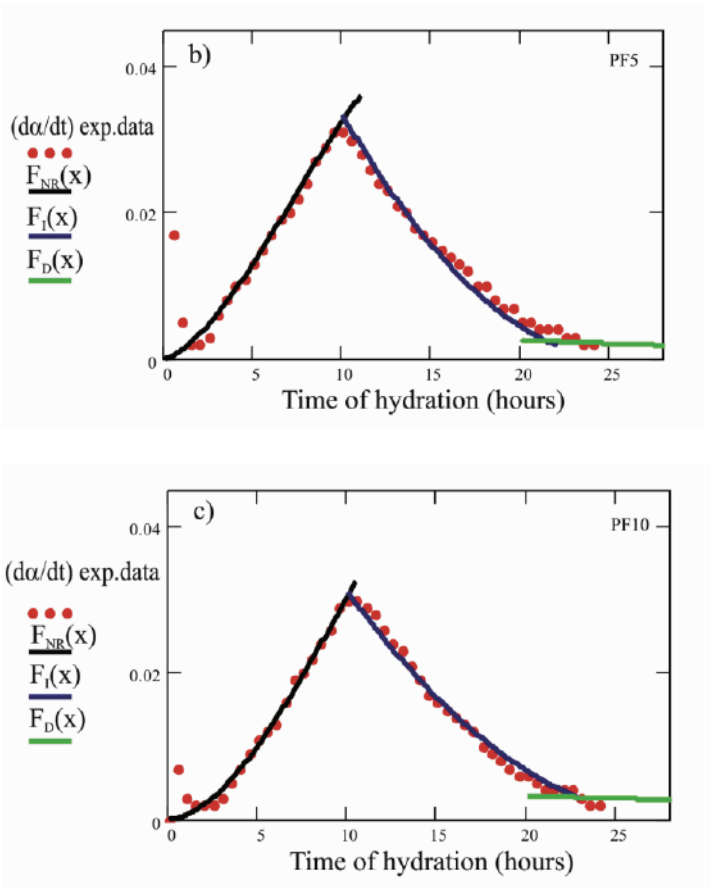


Figure 4. Hydration rates relative to the process duration for the systems denoted as PF0, PF5 and PF10. Simulation of the process: The black line ($F_{NG}(x)$) corresponds to the NG process (Eq. (2)), the blue line ($F_I(x)$) corresponds to the I process (Eq. (4)), the green line ($F_D(x)$) corresponds to the D process (Eq. (6)) and the red dots represent the experimental data for the samples PF0, PF5 and PF10.

From figure 4 can be seen that Eq.4 doesn't follow the experimental data till the end but deviates from the experimental data which indicates that another process takes control over the process of cement hydration and thus the phase boundary interaction process is no longer the governing process. According to the supposed model of cement hydration the next governing process is diffusion. Diffusion is a process that occurs as a consequence of the increased density of hydration products on the surface of anhydrates cement grains. The model confirms this: the theoretical kinetic function $(d\alpha/dt)_D$-t [Eq. (6)], shows the best correspondence with the experimental data (after 20 hours of hydration). From the fitting parameters it is now possible to determine the time of the process transition from phase boundary interaction into the diffusion process (t_{I-D}), from the conditions of Eq. (8). According to the obtained data it is obvious that the addition of fly ash into CEM IIA-S 42.5 N has a very small influence on the increase/decrease of the velocity of cement hydration in the early phase of hydration. The small difference between the obtained values for k_{NR}, k_I, k_D for the samples with and without the addition of fly ash influences the durability of the separate governing processes. A higher influence is registered on the duration of the time when nucleation and growth are the governing process, as well as on the duration of the time when phase boundary interaction is the governing process. Namely, it is observed that an increased addition of fly ash has little effect on acceleration the transition from the process

NG into I, but it postpones the time in which the diffusion D is the governing process. The reason for this is that a higher amount of fly ash produces a higher density product of hydrated cement and thus decreases k_I, and this influences the duration of the interaction on the boundary phase (I) as governing process of hydration.

Table 1. Kinetic parameters obtained by using mathematical modeling according to the supposed mechanism of hydration of cements of type CEM IIA-S 42.5 N at the experimental condition of w/s=4 and T=20°C

Kinetic parameter	Samples		
	PFO	PF5	PF10
n	2.64	2.53	2.75
k_{NG} , h^{-1}	0.048	0.047	0.047
k_I, h^{-1}	0.037	0.039	0.035
k_D, h^{-1}	1.92×10^{-3}	4.937×10^{-3}	6.92×10^{-4}
t_{NG-I}, h	10.00	9.96	10.00
t_{I-D}, h	21.88	22.00	23.16

4. CONCLUSIONS

The experimental data from a previous study [13] show that the pozzolanic reaction between fly ash and portlandite ($Ca(OH)_2$) formed during cement hydration begins to occur after 60 days of hydration. Therefore, the pozzolanic reaction has no affect on the reaction mechanisms during the early stage of hydration in Portland cement-fly ash systems.

Thermogravimetry is a very simple and reliable method in determining the content of portlandite as a reaction product in the cement hydration process. Namely thermogravimetry is not just suitable for the determination of portlandite, which was essential for the mathematical modeling of cement hydration in this paper, but also for the determination of other chemical compositions in the reaction of a cement-water system.

The estimated kinetic parameter, k_{NG}, for the studied systems PF0, PF5 and PF10 was in the range from 0.047 h^{-1} to 0.048 h^{-1}, which indicates that fly ash does not affect the speed of the nucleation and growth process. The constant n is similar for all samples and lies between 2 and 3, which indicates that the developed products tend to grow up in all three directions, very close to a regular shape, but with also still some preference for two dimensional growth.

The time duration in which nucleation and growth is the governing process is unchanged by increasing fly ash content. With addition of fly ash the constant k_I, which determines the velocity of the phase boundary interaction process, increases from 0.037 h^{-1} (PF0) to 0.039 h^{-1} (PF5) and decreases to the value 0.035 h^{-1}(PF10). This result shows that an increasing content of fly ash increases (PF5) / decreases (PF10) the velocity of interaction on the boundary phase and the duration of that process is shorter for an addition of 5 wt.% and longer for an addition of fly ash of 10 wt.%. Thus increasing fly ash content postponed the initiation of the diffusion process as the governing process of cement hydration.

5. REFERENCES

[1] Ş. Targan, A. Olgun, Y. Erdogan, V. Sevinc, Influence of natural pozzolan, colemanite ore waste, bottom ash, and fly ash on the properties of Portland cement, Cement and Concrete Research, 33 (2003) 1175-1182.
[2] R. Snellings, G. Mertens, Ö. Cizer, J. Elsen, Early age hydration and pozzolanic reaction in natural zeolite blended cements: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder diffraction, Cement and Concrete Research, 40 (2010) 1704–1713.
[3] E. Sakai, S. Miyahara, S. Ohsawa, S.-H. Lee, M. Daimon, Hydration of fly ash cement, Cement and Concrete Research, 35 (2005) 1135-1140.
[4] G. Li, X. Wu Li G., Wu X., Influence of fly ash and its mean particle size on certain engineering properties of cement composite mortars, Cement and Concrete Research, 35 (2005) 1128-1134.
[5] D. M. Roy, P. Arjunan, M.R. Silsbee, Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete, Cement and Concrete Research, 31 (2001) 1809-1813.
[6] D.Jozić, Studija utjecaja letećeg pepela na procese hidratacije cementa, PhD Thesis, University of Split, Faculty of Chemical Technology, Split, 2007.
[7] J. Zelić, D. Rušić, D. Veža, R. Krstulović, The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stage of cement hydration, Cement and Concrete Research, 30 (2000) 1655-1662.
[8] R. Krstulović, P. Dabić, A conceptual model of the cement hydration process, Cement and Concrete Research 30 (2000) 693-698.
[9] P. Dabić, R. Krstulović, D. Rušić, A new approach in mathematical modelling of cement hydration development, Cement and Concrete Research 30 (2000) 1017-1021.
[10] Bezjak, Nuclei growth model in kinetic analysis of cement hydration, Cement and Concrete Research, 16 (1986) 605-609.
[11] JCPDS (1996): Powder Diffraction file PDF-2 Database sets 1-46, International Center for Diffraction Data, Philadelphia.
[12] D.Jozić, J.Zelić, The effect of fly ash on cement hydration in aqueous suspensions, Ceramics Silikáty 50 (2006) 98-105.
[13] D.Jozić, J.Zelić, I. Janjatović, Influence of the coarse fly ash on the mechanical properties of the cement mortars, Ceramics Silikáty 54 (2010) 144-151.

REUSE OF FLY ASH IN THE PREPARATION OF GEOPOLYMERS

Dražan Jozić[a,c], Jelena Mandić[a], Darko Tibljaš[b] and Sigrid Bernstorff[c]
[a] University of Split, Faculty of Chemical Technology, Department of Inorganic Technology, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia
[b] Faculty of Science, Horvatovac, 10000 Zagreb, Croatia
[c] Sincrotrone Trieste S.C.p.A., Strada Statale 14 - km 163,5 in AREA Science Park, 34149 Basovizza, Trieste, Italy
jozicd@ktf-split.hr

Stručni članak/Professional paper

ABSTRACT:

Fly ash represents a waste material that remains after the coal burning process in thermal power plants. A potential reuse of fly ash as a raw material for producing geopolymer has been studied in this work. The influence of different concentrations of NaOH (c (NaOH) = 8, 10 and 12 mol/dm^3) in the solution of alkali activator (AA) was investigated and also the impact of varying the ratio of AA and fly ash (FA) (AA/FA=0.3, 0.35 and 0.40) on the geopolymerisation processes in the system of geopolymer paste. Activation of geopolymerisation was carried out in sealed polyethylene moulds, lasting 24 hours at 85 ^{o}C. The geopolymerisation efficiency was monitored by determining the compressive strength after 1, 7, 14 and 28 days at room temperature curing carried out after activation.

The results indicate that extremely important factors, which largely determine the mechanical properties of the reactive phase fraction, are the ratio of AA/FA, the proportion of water and especially the concentration of NaOH and dissolved silicate. The highest values of developed compressive strength were in systems with c(NaOH) = 8 and 10 mol/dm^3 and the ratio of AA/FA = 0.3-0.4. The lowest developed compressive strength values show samples with c(NaOH) = 12 mol/dm^3 for all three ratios AA/FA. The paper also presents the research results on thermal stability, structural reorganization, crystallinity and microstructure obtained by using TG/DTG-DTA, XRD, FTIR and SEM.

Key words: *fly ash, geopolymer, alkali activation, compressive strength, XRD, FTIR, TG, SEM.*

1) INTRODUCTION

Fly ash is an industrial waste material generally used in the cement industry as replacement material for cement or can be used as an additive in concrete/mortar preparation. The reactivity of the amorphous phase (pozzolanic reaction), arises from the fly ash and improves the properties of the cement composite such as resistance against aggressive environment influences (sulphate or chloride). The disadvantages of using fly ash in the cement industry are low early strength and the limited amount and type of fly ash that can be added to cement / concrete / mortar [1-3].

Recently, another form of cementitous materials called geopolymers has been developed [4-6]. Geopolymers are generally synthesized by activation of raw materials based on alumosilicate composition such as fly ash, metakaoline and/or blast furnance slag with alkaline solution (alkaline hydroxide and silicate solution) [5]. The dissolving of silica and alumina species from a raw material requires a high pH value solution and a certain amount of soluble silica that have to be added to the raw material in form of alkaline solution. A combination of sodium (potassium) silicate and sodium (potassium) hydroxide is usually used as an alkaline activator [4]. Geopolymers, also called polysilates, are amorphous to semi-crystalline three-dimensional alumosilicate polymers considered to be the analogues of certain zeolites. They are also referred to as alkali-activated alumosilicate binders and comprise three classes of inorganic polymers that, depending on the silica to alumina ratio, are based on the following three different monomeric units: (-Si-O-Al-O-) polysilate (PS); SiO_2/Al_2O_3=2; (-Si-O-Al-O-Si-O-) polysilatesiloxo (PSS), SiO_2/Al_2O_3=4; and (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) polysilatedisiloxo (PSDS), SiO_2/Al_2O_3=6. The general formula to describe the chemical composition of these mineral polymers is $M_n[-(SiO_2)_z\text{-}AlO_2]_n \cdot wH_2O$ where z is 1,2 or 3, M is an alkali cation (such as Na^+ or K^+), n is the degree of polymerization and w is the content of water [4-8]. Geopolymers are attractive materials for the building industry as they obtain superior mechanical, chemical and thermal properties when compared to Portland cement based materials and they are suitable for hazardous waste encapsulation [9,10].

This paper presents a study the impact of different mass ratios of alkaline activator solution (AA) and fly ash (FA) (AA / FA = 0.3, 0.35 and 0.40). Different concentrations of NaOH (8, 10 and 12 mol/dm^3) in alkaline activator solution are and the final properties such as compressive strength, well-developed microstructure, thermal stability and phase composition of geopolymers is investigated.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Raw materials

The fly ash (FA) used in this study is a waste material formed by the coal burning process in the Plomin 2 thermal power plant (Croatian Power Supply (HEP), Croatia) where it has been separated from the waste gases by electrostatic separation. This fly ash usually consists of small spherical particles that significantly differ in size and shape [2]. The specific gravity of the used fly ash is about 1839 kg/m^3 and the specific surface area is about 312.9 m^2/kg. Table 1 shows the chemical composition of fly ash. Fly ash from the TE Plomin-2, HEP belongs to the class "F" fly ash according to the ASTM C618 standard [11], or to the class "V" according to the HRN EN 197-1:2000, both standard classifications are based on the low CaO content (content CaO<10 mass.%). The XRD powder pattern of the fly ash is shown in Figure 1. Qualitative analyses of the powder pattern (fly ash sample) were made by comparing experimental diffraction data with the diffraction data for already known

compounds stored in the JCPDS database [12]. The results of the analyzed diffraction powder pattern show that the main diffraction maximums arise from the three main crystal phases: mullite (PDF # 15-0776), quartz (PDF # 12-0708) and hematite (PDF # 24-0072). The diffuse band which is present in the region $15^o<2Theta<32^o$ indicates the presence of the amorphous (glass) phase. The two diffraction maximums at 2Theta = $44,9^o$ and $38,3^o$ arise from the sample holder, not from the fly ash sample.

Table 1. Physical properties and chemical composition (expressed through the metal oxides) of the used fly ash

Component	*Mass. %*	*Component*	*Mass. %*
SiO_2	61.46	**SO_3**	0.18
Al_2O_3	19.91	**Na_2O**	0.40
Fe_2O_3	9.93	**K_2O**	1.27
CaO	2.81	**Loss on ignition**	1.6
MgO	0.84	**Humidity**	0.1
C	0.6		
Specific mass, kgm^{-3}			1839
Specific surface (Blain), $m^{2k}g^{-1}$			312.9

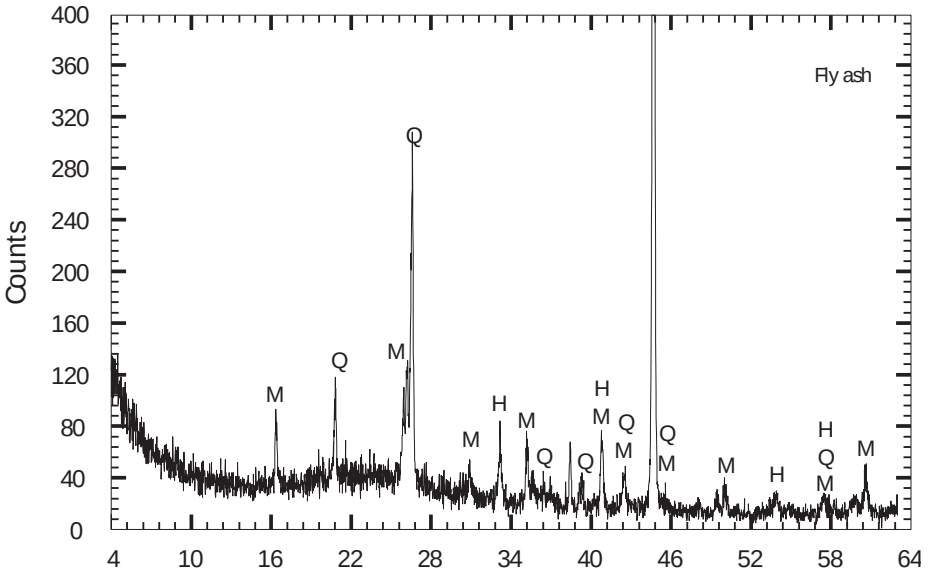


Figure 1. XRD powder pattern of the fly ash (Q-Quartz, M-Mullite, H-Hematite)

2.2.Alkaline activator solutions

Alkaline activator solutions (AA) were prepared by mixing sodium hydroxide and sodium silicate together. The sodium silicate solution used in the experiment is the commercially available sodium silicate produced by Matrix co. The chemical composition of sodium silicate is: SiO_2 (26,5 %), Na_2O (12 %) and H_2O (62%) with specific mass of 1.41 g/cm^3. The NaOH concentration in sodium silicate solution, determined by titration, was 3 mol/dm^3. The sodium hydroxide solution was prepared by dissolving NaOH pellets in distilled water. In order to achieve 16 M solution, 640.6 g of NaOH pellets were dissolved with 1000 cm^3 of distilled water.

2.3.Geopolymer samples preparing and testing procedures

To study the influence of different concentrations of NaOH and different mass ratios of alkaline activator solution/fly ash (AA/FA) on the compressive strength development, three series of geopolymers with different AA/FA ratios were made. The rate used were as follows: 0.30, 0.35 and 0.40 (samples designated CI, CII and CIII respectively). In each series, NaOH concentrations in alkaline activator solution were 8, 10 and 12 M, respectively. Samples were marked as follows: CI 8, CI 10 and CI 12 (same for series CII and CIII). Except from alkaline solution, to each sample was added an additional amount of distilled water to obtain a mixture with a viscosity appropriate for pouring it into cylindrical polyethylene (PE) moulds. The mass of fly ash, used in each mixture, was 100 g. The volume of each component used in geopolymer preparation is shown in table 2.

Table 2. Volume of each component used to prepare geopolymer

Sample	AA / FA	c(NaOH) mol/dm^3	V(Na – silicate) cm^3	V(NaOH) cm^3	V(H_2O) cm^3
CI	0,30	8	13,2	8,3	16
		10	9,9	11,6	16
		12	6,6	14,9	16
CII	0,35	8	15,4	9,6	10
		10	11,5	13,5	10
		12	7,3	17,7	10
CIII	0,40	8	17,6	11	10
		10	13,2	15,4	10
		12	8,8	19,8	10

After mixing all components together, the fresh mixtures were poured into cylindrical PE moulds with a top cover. The moulds were covered and kept at room temperature for 24 hours before thermal activation. Thermal activation was performed in a furnace at 85 °C for 24 hours. After this, the samples were kept (1, 7, 14 and 28 days) in the covered moulds at room temperature and after each interval a compression strength test was performed. In order to study the correlation between the preparation conditions and the mechanical strengths, for each geopolymer sample the characteristic ratios were calculated and are shown in table 3.

Table 3. Characteristic ratios in geopolymer samples

Serie	c(NaOH) mol/dm^3	Na_2O/Al_2O_3 molar	SiO_2/Al_2O_3 by mass	Na_2O/SiO_2 molar	w/s*	$V_{w.g.}$**/ V_{NaOH}
CI	8	0.47	3.46	0.08	0.27	1.59
	10	0.57	3.34	0.10	0.28	0.85
	12	0.68	3.22	0.13	0.28	0.44
CII	8	0.53	3.54	0.10	0.23	1.60
	10	0.66	3.39	0.12	0.24	0.85
	12	0.80	3.25	0.15	0.25	0.41
CIII	8	0.61	3.62	0.10	0.25	1.60
	10	0.75	3.46	0.13	0.26	0.86
	12	0.89	3.3	0.16	0.27	0.44

*w/s= mass ration between used mass of water (w) and solids (s=m(NaOH) + m (Fly ash)
**$V_{w.g.}$= volumen of glass water

The fly ash reactivity was determined with a procedure based on selective chemical treatment that dissolves the vitreous, reactive phase of the fly ash, but not the crystalline

phases [13]. For that purpose, 1 g of fly ash was added into a solution of 100 ml of 1% HF in a plastic beaker, stirred for six hours and filtered. The filter paper with the insoluble residue was washed to eliminate the acid and oven dried for 1-2 hours at 100 °C. The ash was subjected to a second HF treatment to verify the effectiveness of the method. After the second HF treatment, the filter paper was placed in a platinum crucible and heated at 1000 °C. The vitreous phase was determined by subtracting the final from the initial mass.

Examinations of the mechanical properties (compressive strengths) of the geopolymers were carried out on a *Toni Technik* modular system of hydraulic presses. The increase rate of the compressive load was 1.50 $Nmm^{-2}s^{-1}$. XRD powder pattern were recorded on a Philips X'Pert Pro, the PW 3040/60 model with an X-Ray tube PW 3373/00 Cu LFF DK119707 at a current of 40mA and a voltage of 40kV, and a goniometer PW 3050/60. The recording was made in the range $4^o < 2Theta < 64^o$. The observed phases were identified by comparison of the position of the diffraction maximums with the pattern deposited in the ICDD (International Centre for Diffraction Data) database. Scanning Electron Microscopy, with a FE SEM Jeol 7000F, examined the geopolymer microstructure. The thermal stability of the prepared geopolymers was determined by the Thermal method. The differential thermal analysis (DTA) and thermo gravimetric analysis (TG) were performed on a Perkin Elmer simultaneous DTA/TG analyser (Pyris Diamond model), in the temperature range from room temperature to 1000^oC with a linear heating rate of 20^oC/min in nitrogen atmosphere. The FTIR spectrum was made using KBr as a substrate and spectrums were recorded on the Perkin Elmer spectrophotometer (Spectrum One model), in the range of 4000 - 400 cm^{-1}.

3. RESULTS AND DISCUSSION:

In the diffraction powder pattern of fly ash, shown in Figure 1, the diffuse diffraction maximum that appears in the angular range $2Theta=15\text{-}34^o$ confirms the presence of the amorphous alumosilicate phase. The amount of this reactive amorphous phase is determined by dissolving it in HF (previously described method) and the results are showing that the fly ash contains 80.12% of the reactive amorphous phase. This high amount of the reactive phase makes fly ash, from the Thermal Power Plant Plomin 2 (Croatian Power Utility), a very suitable material for geopolymer preparation.

The compressive strength of the prepared geopolymers was examined after 1, 7, 14 and 28 days of geopolymerisation and the results are shown in Fig 2a-c. The results clearly show that the series prepared with a NaOH concentration 8 and 10 mol/dm^3 show the highest values of measured compressive strength. In this it can be noted that in the during the whole experiment the compressive strength values increase steadily, reaching their maximum after 14 or 28 days. For comparison: the compressive strengths in cement systems, i.e. pure Portland cement (CEM I 42.5 R), after 1 day of hydration are usually in the range up to 10-15 MPa [1,3]. However, unlike cement, the prepared geopolymers show a value of compressive strength after 1 day of geopolymerisation in the range between 15 and 52 MPa. According to the mechanical properties, these results especially stand out in the series denoted as CII and CIII (with concentration of NaOH 8-10 mol/dm^3) where the developed strength after 28 days of geopolymerisation were in the range of 39-58 MPa. Only the series denoted as CI with the same concentration of NaOH in the alkaline activator solution shows a little lower compressive strenght, which was in the range between 14-29 MPa. The samples of all three series denoted as CI-CIII prepared with alkaline activator solution, where the concentration of NaOH has been 12 mol/dm^3, show the lowest values of compressive strength. The compressive strength in these samples after 1 day was in the range of 1-5 MPa, and the strength increased slightly over the 28 day of geopolymerisation reaching maximum values in the range of 6-14 MPa. The explanation for this deviation lays in the fact that all alkaline

activator solutions were made by mixing a solution of NaOH (c(NaOH)=16 mol/dm^3) with a solution of water glass. In order to remain at the required NaOH concentration, the amount of added water glass was decreasing as the required NaOH concentration in alkaline solution was increasing. The soluble silica contained in the water glass plays an important role in the geopolymerisation process by initializing and improving the solubility of the silica species contained in the fly ash [14,15].

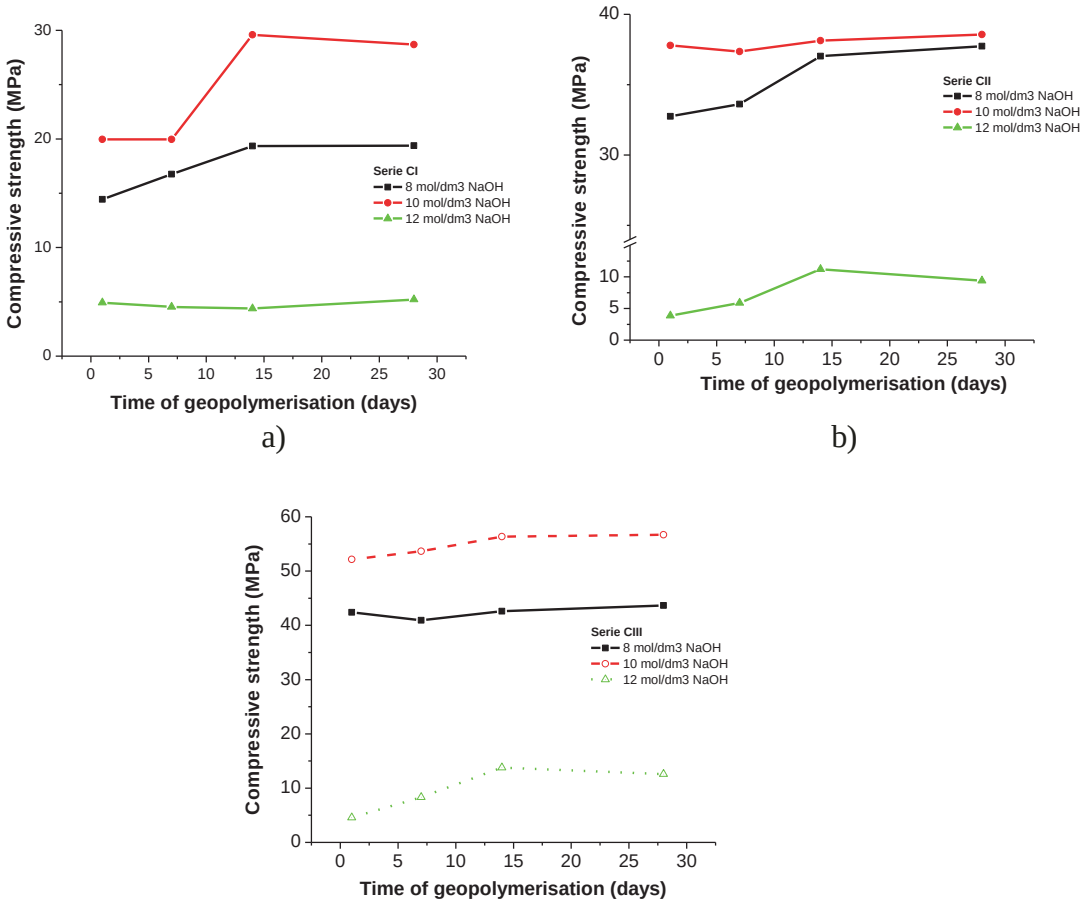


Figure 2. Relation between the compressive strength of the samples and the time of geopolymerisation, NaOH concentration (8, 10 and 12 mol/dm^3) and the ratio of AA/FA (CI=0.30, CII=0.35 and CIII=0.40)

When the amount of dissolved silica is low, reactions are slower and the final product contains a higher amount of raw material that did not react, which results in unsatisfactory mechanical properties. Geopolymer samples made with 12 mol/dm^3 alkaline solutions not only possess a low value of $V_{w.g.}/V_{NaOH}$ ratio but they had the lowest value of SiO_2/Al_2O_3 ratio. This shows the degree of influence of the chemical composition on the geopolymeric microstructure and efficiency of the geopolymerisation process. This is reflected in the mechanical properties, according to the ratio of SiO_2/Al_2O_3 (table 3) and it is obvious that a lower value of this ratio has negative influence on the mechanical properties. An increase of the mechanical properties can be realised by replacing the solution of NaOH (16 mol/dm^3) by a more concentrated one. In the final alkaline activator solution the $V_{w.g.}/V_{NaOH}$ ratio would be higher, the geopolymerisation reaction would be faster and the final product would contain

a smaller amount of non-reacted raw material. The SiO_2/Al_2O_3 ratio would also rise, providing a more stable geopolymer structure with better mechanical properties.

The results of the TG-DTG analyses are shown in Figure 3, those for the geopolymer samples indicate two significant mass losses that occur between 30 and 283 ^oC and between 395-688 ^oC. The first temperature interval in which a loss of 5.2 - 6.5 mass.% was noticed, is assumed to be due to the loss of absorbed water that occurs between 30-105 ^oC and due to dehydroxilation of the geopolymer. The second mass loss noticed in the interval between 395-688 ^oC is almost equal in all samples (1.7-1.8 mass %) and is probably due to a second step of dehydroxilation of the geopolymer.

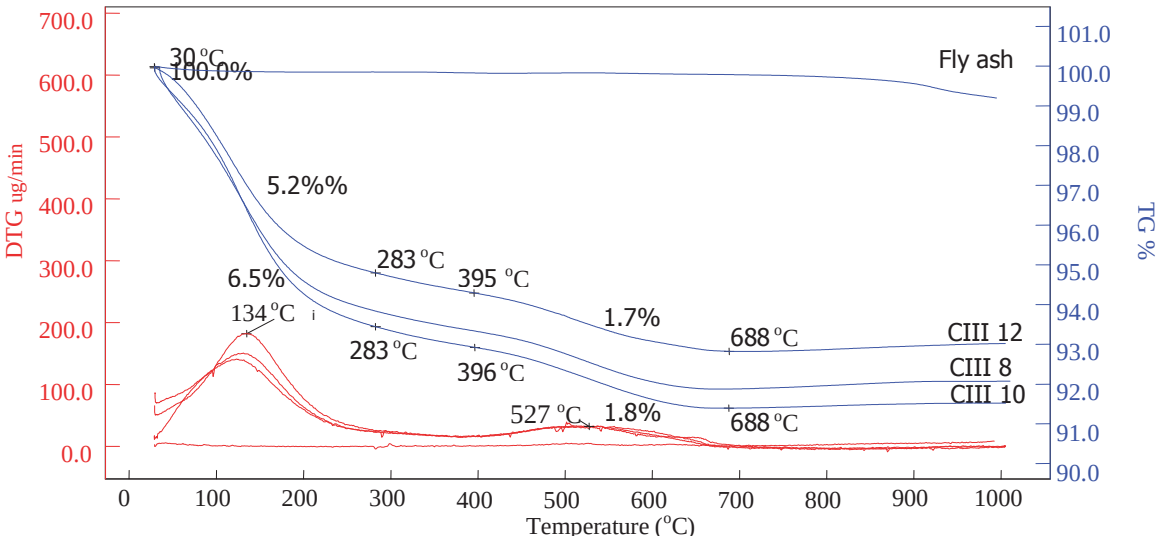
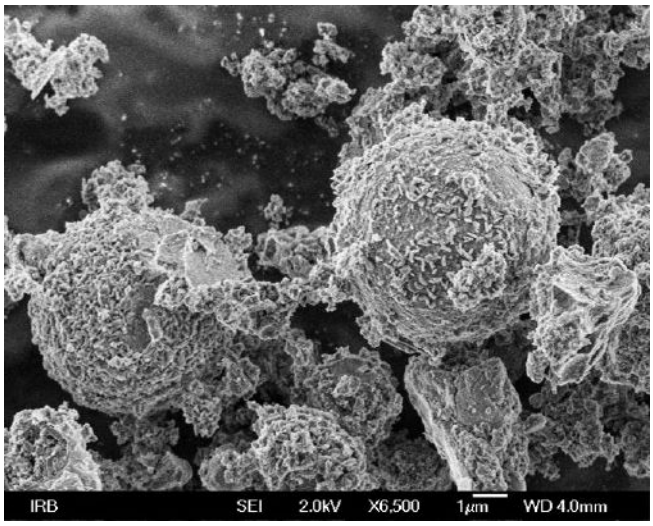


Figure 3. Thermal stability of the geopolymers series CIII after 28 days of geopolymerisation, in the temperature interval from room temperature up to 1000^oC.

The developed microstructure of the prepared geopolymers was investigated by using Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The SEM image of the geopolymer CIII 12 sample synthesized by using AA (c(NaOH)=10 mol/dm^3) after 28 days of geopolymerisation is shown in Figure 4. On the surface of spherical fly ash particles products of geopolymerisation have formed. Since the solid–liquid reaction system can be described as a gel system with relatively low water content, it is reasonable to assume that the form of the solid raw material remains almost unchanged. These results show that the geopolymeric reaction is mainly taking place at the surface of the solid particles, this observation corresponds to literature data [16].



Figures 4. SEM images of geopolymers samples (CIII 12) after 28 days of curing.

The diffraction patterns presented in Figure 5 include the XRD patterns of the geopolymer samples series CI-CIII (AA/FA = 0.30-0.40, c(NaOH) =8, 10 and 12 mol/dm^3) after 28 days of geopolymerisation and of the fly ash which has been used as raw material. The XRD powder patterns of all geopolymer samples denoted as CI, CII and CIII (c(NaOH=8, 10 and 12 mol/dm^3) show the presence of almost the same phases; differences are noticed in the series CII and CIII in the samples denoted as CII 12 and CIII 12 (c(NaOH)= 12 mol/dm^3): the new crystal phases in these two diffraction patterns are marked by X. These new diffraction maximums were analysed and compared with data from the ICSD database. It was found that these new diffraction maximums belong to the Na-X type of zeolite, called faujasite-Na. The other diffraction maximums, noticed in geopolymer diffraction patterns, are also present in the diffraction pattern of the fly ash. They belong to the crystal phases of quartz, mullite and hematite. By comparing the diffuse diffraction maximums from the fly ash pattern to those present in the CI-CIII samples, the growth of amorphous phases in the geopolymer samples is obvious and it confirms that the main product of geopolymerisation is the structurally disordered alumosilicate phase (amorphous alumosilicate). The diffuse diffraction maximum which is characteristic for of geopolymers appears in the range $15^o<2Theta<38^o$, and is centered at $2Theta=27^o$. This diffuse diffraction maximum is the consequence of the short range ordering of the geopolymers phases and it can be used as a first indication for the presence of a new amorphous (glass) geopolymeric phase. However, the appearance of zeolite as new crystalline phases after 28 days in the samples series CII and CIII (c (NaOH) = 12 mol/dm^3) indicates that it is possible to expect a mixture of the amorphous phase (geopolymer) together with the structurally ordered phase (zeolite) as a product of geopolymerisation in a relatively short period.

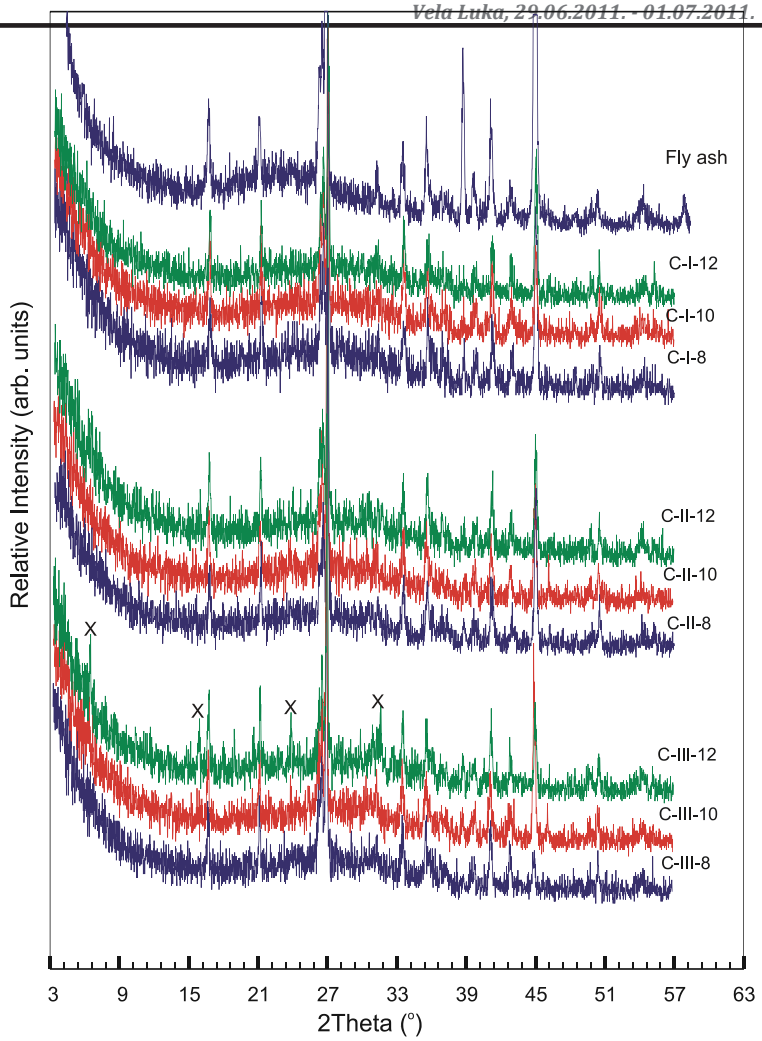


Figure 5. XRD patterns of the geopolymers samples after 28 days of curing under hermetically closed conditions.

FTIR spectra of the geopolymer samples are shown in Figure 6. The results indicate that all geopolymer samples show very similar spectroscopic picture, regardless of the NaOH concentration in the activator solution and of the curing time. These data obtained by FTIR confirm the presence of the geopolymer phase in all samples.

The H-O-H stretching absorption centred in the wave number area between 3449 – 3471 cm^{-1} in each spectra and also the strong H-O absorption in the area between 1647 – 1655 cm^{-1} are ascribed to both free and bound water. Comparing FTIR spectra of the a fly ash with spectra of the geopolymer samples, a few number of differences are noticeable. The FTIR spectrum of fly ash indicates two main absorption bands at about 476 and 1086 cm^{-1} that belong to Si-O-Si and Al-O-Si asymmetric stretching. Except for those two bands, the fly ash FTIR spectrum also shows the presence of four more bands at 797, 740, 635 and 554 cm^{-1} that are ascribed to Si-O-Si and Al-O-Si symmetric stretching [1,2,17-19]. Stretching modules of these bonds have been significantly influenced by the composition of the Si-Al framework: as the number of tetrahedron alumina atoms grows, a shift to lower wave number occurs.

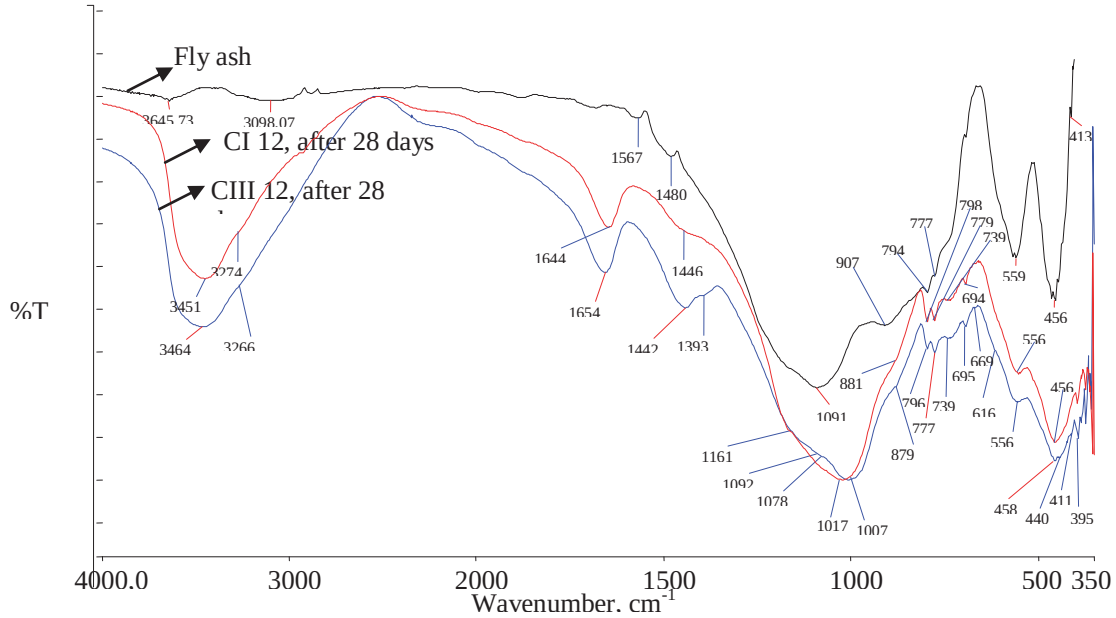


Figure 6. FTIR spectrums of the prepared geopolymers, after 28 day of curing.

The spectral shifts observed in the geopolymer FTIR spectra are associated with the structural reorganisation that occurs when the activator solution has been added to the raw fly ash. The main absorption band that appears at 1086 cm^{-1} in the original fly ash spectrum is shifted towards a lower wave number down to 1007-1017 cm^{-1} in the geopolymer spectra and its positions are dependent on the NaOH concentration in the activator solution and the curing time of the final geopolymer product. The intensity of this absorption band is very important; as the geopolymer chain grows the intensity of this band is also increased. Other absorption bands are also indications for the geopolymerisation process. The decrease of the absorption band at 797 cm^{-1} and the presence of the new one at 667 cm^{-1} are associated with Si-O-Si and Al-O-Si symmetric stretching. A very weak absorption band at about 1438 cm^{-1} that appears in several geopolymers is characteristic for the C-O carbonate asymmetric stretching and it indicates the presence of Na_2CO_3, which is forming under atmospheric influence in geopolymer samples. The obtained data is in correspondence with literature. [17-19].

3.2.CONCLUSIONS

The study presented here indicates that fly ash obtained from the Plomin 2 power plant is a valuable alumosilicate material for producing geopolymers:

- The compressive strength tests conducted on the geopolymer samples indicate that geopolymer pastes with an AA/FA ratio of 0.4 have developed the best mechanical properties, especially those samples made with an alkaline solution in which the NaOH concentration was in the range 8 to 10 mol/dm^3
- The geopolymer samples with an AA/FA ration between 0.3 – 0.4 in which the NaOH concentration was 12 M obtained only a very low compression strength value in the whole research period. A noticed decrease in strength was due to a decreasing amount of the Na – silicate added to the system. Na-silicate contains soluble silicate which is necessary for the geopolymerisation processes. With a sufficient amount of soluble silica, dissolution, as the first step in geopolymerisation, is improved. Soluble silica than leads to alumosilicate gel

formation with two and three-dimensional configurations as the main reaction product, and thus is responsible for the beneficial properties of the final products.

- Thermal stability analyses show a very small mass loss in geopolymer systems over the temperature range of 30-1000^{o}C of 7.0-8.4 % by mass, which indicates a very good thermal stability. Please note that a significant mass loss of 5.2-6.5 takes place in the temperature range between 30-283 °C.
- Results, obtained from XRD and FTIR spectroscopy, indicate that geopolymer is present in the final products. The X-Ray powder diffraction pattern shows clearly that a new amorphous phase has formed with short-range ordering and a diffuse diffraction maximum centered at 2Theta=27^{o}.
- The presence of the new crystalline zeolite phase (Na-X type of zeolite called faujasite-Na) is confirmed after 28 days of curing, and it is obvious that a higher concentration of NaOH (12 mol/dm^3) is much more suitable for the crystallisation of zeolite.

3.3.ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank prof. Dr.sc. Svetozar Musić and Dr.sc. Mira Ristić for the SEM photographs (Institute Ruđer Bošković, Department of Materials Chemistry, Zagreb, Croatia).

3.4.REFERENCES:

1. D.Jozić, Study the influence of fly ash from thermal power plants on the physico-chemical properties and behavior of cement composites, Ph.D. Thesis, University of Split, Faculty of Chemical Technology, Split 2007.
2. D.Jozić, J.Zelić, The effect of fly ash on cement hydration in aqueous suspensions, Ceramics Silikáty 50 (2006) 98-105.
3. D.Jozić, J.Zelić, I. Janjatović, Influence of the coarse fly ash on the mechanical properties of the cement mortars, Ceramics Silikáty 54 (2010) 144-151.
4. J. Davidovits, SPE PATEC ′79, Society of Plastic Engineering, Brookfield Center, USA
5. J. Davidovits, Geopolymers: inorganic polymeric new materials, Journal of Thermal Analysis 37 (1991) 1633-1656.
6. J.Davidovits; Geopolymer, green chemistry and sustainable development: The poly(sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green chemistry; Proceedings of the world congress Geopolymer 2005; Ed: J.Davidovits, Published by Institut Geopolymer, 2005 p.9-17.
7. F. Škvara, L. Kopecky, J. Nemeček, Z. Bittnar, Microstructure of geopolymer based on fly ash, Ceramics Silikaty, 50 (4) (2006) 208-215.
8. P. De Silva, K. Sagoe – Crenstil, V. Sirivivatnanon, Kinetics of geopolymerisation: Role of Al_2O_3 and SiO_2, Cement and Concrete Research, 37 (2007) 512-518.
9. K. Komnitsas, D. Zaharaki, Geopolymerisation: a review and prospects for the mineral industry, Minerals Engineering 20 (2007) 1261-1277.
10. P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey and J. S. J. van Deventer, The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete’, Cement and Concrete Research 37 (2007) 1590–1597.
11. ASTM C 618 Standard Specifications for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.

12. JCPDS (1996): Powder Diffraction file PDF-2 Database sets 1-46, InternationalCenter for Diffraction Data, Philadelphia
13. A. Fernandez-Jimenez, A.G. de la Torre, A. Palomo, G. Lopez-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda, Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash.Part 1. Potential ash reactivity, Fuel 85 (2006) 625-634.
14. F.Pacheco-Torgal, J.Castro-Gomes, S. Jalali, Alkali activated binders, A review. Part 2. About materials and binders manufacture, Constructions and Building Materials, 22 (2008) 1315-1322.
15. M.Criado, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products, Fuel, 84 (2004) 2048 – 2054.
16. V.F.F. Barbosa, K. J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgoa, Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, International Journal of Inorganic Materials 2 (2000) 309–317.
17. J. G. S. van Jaarsveld, J. S. J. van Deventer, G. C. Lukey, The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers, Materials Letters, **57** (2003) 1272 - 1280.
18. Kiatsuda Somna, C. Jaturapitakkul, P. Kajitvichyanukul, P. Chindaprasirt, NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature, Fuel 90 (2011) 2118–2124.
19. X. Guo, H. Shi, W. A. Dick, Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer, Cement & Concrete Composites 32 (2010) 142–147.

COMPARING THE EFFICIENCY OF DIFERENT CORROSION INHIBITORS FOR THE CORROSION PROTECTION OF CARBON STEEL

USPOREDBA DJELOTVORNOSTI RAZLIČITIH INHIBITORA KOROZIJE U ZAŠTITI UGLJIČNOG ČELIKA

Frankica Kapor[1], Petar Jelić[1], Gordana Pustaj[1] i Vesna Alar[2]
[1]Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, HR- Zagreb, Hrvatska
[2]Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, I.Lučića 1, HR- Zagreb, Hrvatska

Stručni članak/Professional paper

SAŽETAK:
U ovom radu ispitana je djelotvornost četiri različita inhibitora korozije na ugljičnom čeliku Č0361, u sintetskoj morskoj vodi (ASTM 1141) sa soli dikarbonske kiseline, soli glukonske kiseline, natrijevim molibdatom dihidratom i natrijevim nitritom. Djelotvornost inhibitora ispitana je gravimetrijskom metodom, te je određena brzina korozije i prekrivenost površine. Ispitivanja su napravljena na temperaturama od 25 ^{0}C i 50 ^{0}C. Rezultati ispitivanja prikazuju djelotvornost pojedinih inhibitora korozije na uzocima ugljičnog čelika. Lako hlapljivi inhibitori i natrijev molibdat dihidrat manje su djelotvorni od natrijeva nitrita.

Ključne riječi: *korozija, ugljični čelik, djelotvornost inhibitora*

ABSTRACT:
This paper investigates the efficiency of four different corrosion inhibitors on carbon steel Č0361, in the artificial sea water using salts of bicarboxylic acid and gluconic acid, sodium nitrite and sodium molybdate dehydrate. Using gravimetric analysis, the efficiency of the inhibitor was measured, as well as corrosion rate and surface coverage. The experiments were conducted under two separate temperature conditions, that of room temperature value and of 50 ^{0}C.
The results show successful corrosion inhibition on carbon steel samples. Vapour-phase inhibitors and sodium molybdate dehydrate were less effective in comparison to sodium nitrite.

Keywords: *corrosion, carbon steel, efficiency of inhibitors*

COMPARING THE EFFICIENCY OF DIFERENT CORROSION INHIBITORS FOR THE CORROSION PROTECTION OF CARBON STEEL

USPOREDBA DJELOTVORNOSTI RAZLIČITIH INHIBITORA KOROZIJE U ZAŠTITI UGLJIČNOG ČELIKA

Frankica Kapor[1], Petar Jelić[1], Gordana Pustaj[1] i Vesna Alar[2]
[1]Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, HR- Zagreb, Hrvatska
[2]Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, I.Lučića 1, HR- Zagreb, Hrvatska

Sažetak:

U ovom radu ispitana je djelotvornost četiri različita inhibitora korozije na ugljičnom čeliku Č0361, u sintetskoj morskoj vodi (ASTM 1141) sa soli dikarbonske kiseline, soli glukonske kiseline, natrijevim molibdatom dihidratom i natrijevim nitritom. Djelotvornost inhibitora ispitana je gravimetrijskom metodom, te je određena brzina korozije i prekrivenost površine. Ispitivanja su napravljena na temperaturama od 25 ^{0}C i 50 ^{0}C. Rezultati ispitivanja prikazuju djelotvornost pojedinih inhibitora korozije na uzocima ugljičnog čelika. Lako hlapljivi inhibitori i natrijev molibdat dihidrat manje su djelotvorni od natrijeva nitrita.

Abstract:

This paper investigates the efficiency of four different corrosion inhibitors on carbon steel Č0361, in the artificial sea water using salts of bicarboxylic acid and gluconic acid, sodium nitrite and sodium molybdate dehydrate. Using gravimetric analysis, the efficiency of the inhibitor was measured, as well as corrosion rate and surface coverage. The experiments were conducted under two separate temperature conditions, that of room temperature value and of 50 ^{0}C.
The results show successful corrosion inhibition on carbon steel samples. Vapour-phase inhibitors and sodium molybdate dehydrate were less effective in comparison to sodium nitrite.

Ključne riječi: korozija, ugljični čelik, djelotvornost inhibitora

Keywords: corrosion, carbon steel**,** efficiency of inhibitors

UVOD

Korozija metala i stvaranje oksida na površini metala je proces povratka metala u prirodno stabilnije stanje. Gubici koji nastaju uslijed korozije znatno poskupljuju korištenje metalnih materijala. Mnoge studije koje su napravljene pokazale su da se investiranjem kapitala u zaštitu materijala dobiva produženi vijek trajanja konstrukcija, pa tako i produženi rok trajanja tehničkog zastarijevanja, odnosno uloženi kapital se isplatio u pogledu dužeg vijeka trajanja konstrukcija [1].
Sprečavanje korozije različitim sredstvima i postupcima samo je dio bitke između čovjekove želje da metale održi stabilnima i spontane tendencije metala da se tome odupru. Smanjenje korozivnosti vanjske sredine koja djeluje na metale i legure može se provesti uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne sredine i uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu.
Preventivna mjera protiv korozije metala je upotreba inhibitora korozije, kemijskih supstanci koje kada se koriste u malim koncentracijama u agresivnom mediju smanjuju koroziju metala izloženog tom mediju [3].
Iako se inhibitori korozije mogu klasificirati u tipove ili grupe, prema Merceru [2] niti jedna klasifikacija ne zadovoljava u potpunosti jer one nisu međusobno isključive. Prema kemijskoj prirodi inhibitore možemo podijeliti na organske i anorganske. U grupu anorganskih inhibitora spadaju nitriti, molibdati, fosfati, silikati, borati, kromati i drugi. Organski spojevi koji se koriste kao inhibitori korozije pripadaju svim grupama organske kemije.
Prema mehanizmu djelovanja inhibitori mogu biti: anodni (koče anodnu reakciju), katodni (koče katodnu reakciju) i mješoviti (koče i anodnu i katodnu reakciju). Anodni inhibitori koji djeluju tako da pasiviraju površinu metala nazivaju se još i "opasni" inhibitori, jer dodani u nedovoljnoj količini, anodne površine pasiviraju samo djelomično. U tom slučaju, dolazi do povećanje omjera katodnih i anodnih površina, pa se na preostalim anodnim mjestima korozija odvija većom brzinom nego u sustavu bez inhibitora. Za željezo i čelik važna su dva tipa anodnih inhibitora: oni koji nisu oksidirajuća sredstva i zahtijevaju prisutnost kisika u elektrolitu (molibdati, silikati, fosfati i borati) i oni koji su sami po sebi oksidirajuća sredstva (kromati i nitriti). Prema riziku korištenja dijelimo ih na sigurne i opasne. Sigurni inhibitori su oni koji u slučaju da njihov omjer koncentracije nije dobro određen neće ubrzati ili promijeniti tok korozivnog djelovanja dok će kod opasnih inhibitora nedovoljna koncentracija ubrzati koroziju te štetnije djelovati na materijal nego u slučaju u kojem inhibitor uopće nije prisutan. [5] Veliki nedostatak kod korištenja inhibitora u zaštiti od korozije je upravo toksičnost. Većina inhibitora korištenih u prošlosti su se pokazali kao veoma toksični i kancerogeni te je nužno otkrivanje novih ekološki pogodnih inhibitora. Kromati su poznati kao vrlo djelotvorni inhibitori korozije kod velikog broja različitih metala pa se još nazivaju i univerzalnim inhibitorima međutim kromati su prvi među inhibitorima korozije čija je uporaba zabranjena zbog visoke toksičnosti. USEPA (United States Enviromental Protection Agency) na svojoj listi glavnih zagađivala ima krom i molibden, čija bi upotreba trebala biti kontrolirana. Oba metala su također i na sivoj listi zagađivača okoliša EEC od 1976. godine. Kromati su kancerogeni, a kromVI je čak tisuću puta otrovniji od kroma III. Natrijev nitrit također djelotvoran inhibitor se ne smije više koristiti zbog visoke toksičnosti. Kod organskih inhibitora klorirani ugljikovodici su kancerogeni, policiklički ugljikovodici su otrovni (posebno benzopiren). U nedavnoj prošlosti je zanemarivan faktor utjecaja na okoliš pa se odabir inhibitora ravnao samo prema njihovoj djelotvornosti. Prije 1960. godine najvažnije svojstvo inhibitora je bila djelotvornost pa su i najzastupljeniji inhibitori bili: kromati, fosfati, nitrati i silikati. U

razdoblju od 1960. do 1980. godine se odabir inhibitora bazirao na ekonomičnosti pa su najčešće korišteni polifosfati, glukonati, molibdati i karboksilati. Od godine 1980. veća pažnja se posvećuje utjecaju inhibitora na okoliš pa se tako u današnjoj primjeni većinski nalaze samo inhibitori prihvatljivi za okoliš kao što su tanini, prirodni polimeri i ekstrakti bilja. U današnje vrijeme su za mnoge postupke zaštite od korozije doneseni zakoni koji zabranjuju uporabu toksičnih tvari te reguliraju emisije otpadnih tvari iz tih procesa. Ekološki povoljniji način rada ne nosi nužno i gubitke. Radi racionalnijeg korištenja energije i sirovina koji se primjenjuju po načelima čistije ekološki prihvatljive proizvodnje može se doći do značajnih ušteda. Velika potreba za ekološki prihvatljivim a djelotvornim inhibitoroma je danas potaknula mnoga istraživanja inhibitorskih svojstava prirodnih tvari dobivenih iz biljaka. Cilj dizajniranja novih proizvoda za zaštitu materijala u eliminiranju ili bar u smanjivanju na najmanju moguću mjeru količine inhibitora korozije koji štetno djeluju na zdravlje čovjeka [4].
Ispitivanja toksičnosti inhibitora se provode raznim metodama od kojih su najviše zastupljene metode inhibicije mikrobiološkog rasta u aerobnim i anaerobnim uvjetima kao i određivanje smrtonosne doze. Određivanje brzine korozije metodom gubitka mase definira norme ASTM G 31-72.
Gravimetrijske metode se temelje na mjerenju promjene mase uzorka izloženog agresivnom mediju. Upotrebljava se metoda mjerenja gubitka mase (vaganje uzorka prije i nakon izlaganja agresivnoj sredini) i metoda mjerenja prirasta mase (uzorak se važe zajedno sa korozijskim produktima, a količina korodiranog metala se računa iz prirasta mase).
Brzina korozije se dobiva prema formuli (1):

$$v_{kor} = \frac{\Delta m}{S \Delta t} \left[kg\, m^{-2} d^{-1} \right] \tag{1}$$

Δm – razlika u masi prije i nakon pokusa
S – površina uzorka
Δt – vrijeme trajanja pokusa

Djelotvornost inhibitora definirana je relacijom (2):

$$z = \Theta * 100\% \tag{2}$$

Θ – pokrivenost površine.

Pokrivenost površine definirana je relacijama (3):

$$\Theta = \frac{j_{kor}^{bezinh} - j_{kor}^{sainh}}{j_{kor}^{bezinh}} \tag{3}$$

j_{kor}^{bezinh} – gustoća korozijske struje u otopini bez inhibitora

j_{kor}^{sainh} – gustoća korozijske struje u otopini sa inhibitorom

ili (4):

$$\Theta = \frac{v_{kor} - v_{kor}^{inh}}{v_{kor}} \tag{4}$$

v_{kor} – brzina korozije metala u otopini bez inhibitora.

v_{kor}^{inh} – brzina korozije metala u otopini sa inhibitorom.

Pri čemu je brzina korozije metala u otopini bez inhibitora jednaka (5):

$$v_{kor} = \frac{\Delta m}{S\,\Delta t} \tag{5}$$

Δm – promjena mase metalnog uzorka (g)

S – površina metala (cm^2)

Δt – vrijeme izloženosti metala korozijskom okolišu (d).

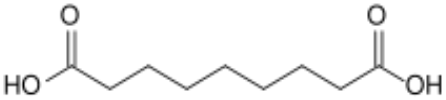
Prilikom odabira pojedinog inhibitora korozije potrebno je odabrati i koncentraciju inhibitora kod koje će inhibitor pružati učinkovitu zaštitu od korozije. Zahtijevana koncentracija inhibitora za djelotvornu zaštitu od korozije ovisi o vrsti metala koji se zaštićuje i o temperaturi na kojoj će inhibitor djelovati. Isto tako, vrijeme zaštite i pretpostavljeni stupanj zaštite preko gubitka mase metala na jedinicu površine, određuju koncentraciju inhibitora. Općenito se odabiru inhibitori korozije koji su djelotvorni pri niskim koncentracijama.
Pošto je jasno izražena povezanost između koncentracije inhibitora i brzine korozije potrebno je precizno odrediti koncentraciju inhibitora kojeg dodajemo otopini a to se prikazuje slijedećom formulom (6):

$$Q = \frac{V}{10^6} \times x \tag{6}$$

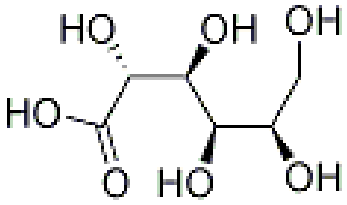
Gdje je zadana koncentracija inhibitora x u jedinici ppm ili mg/dm^3 dok je volumen inhibitora Q koji trebamo dodati u otopinu volumena V**.**

EKSPERIMENTALNI DIO

Ispitano je inhibitorsko djelovanje ekološki prihvatljivih hlapivih korozijskih inhibitora VCI 644 i VCI 645 (Slika 1.) na ugljičnom čeliku oznake Č0361 (sastava C 0.17%; P 0.05%; S 0.05%; N 0.007%) u umjetnoj morskoj vodi. Inhibitorsko ponašanje ekološki prihvatljivih korozijskih inhibitora uspoređeno je s otprije poznatim i djelotvornim inhibitorima natrij nitritom i natrij molibdat dihidratom (Slika 2.). Mjerenja su provedena gravimetrijskom metodom pri sobnoj temperaturi i 50 °C u vremenskom periodu od 24 i 48 h. Pločice ugljičnog čelika vagane su prije i nakon izlaganja umjetnoj morskoj vodi sa i bez inhibitora. Iz promjene mase pločica izračunate su korozijske brzine, djelotvornosti inhibitora i prekrivenosti površina. Pločice ugljičnog čelika, površine 22.8 cm^2, zanemarive debljine, prije svakog mjerenja mehanički su obrađene SiC brusnim papirom završne finoće 600 i 1200, odmašćene etanolom i isprane destiliranom vodom.

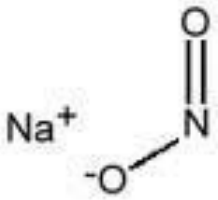


VCI 644, amido soli dikarboksilne kiseline

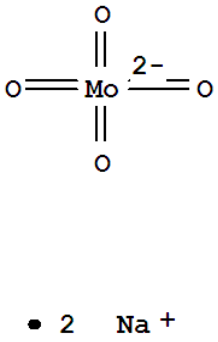


VCI 645, soli glukonske kiseline

Slika 1. Strukturne formule ekološki prihvatljivih inhibitora ispitivanih u radu



Natrij nitrit, $NaNO_2$

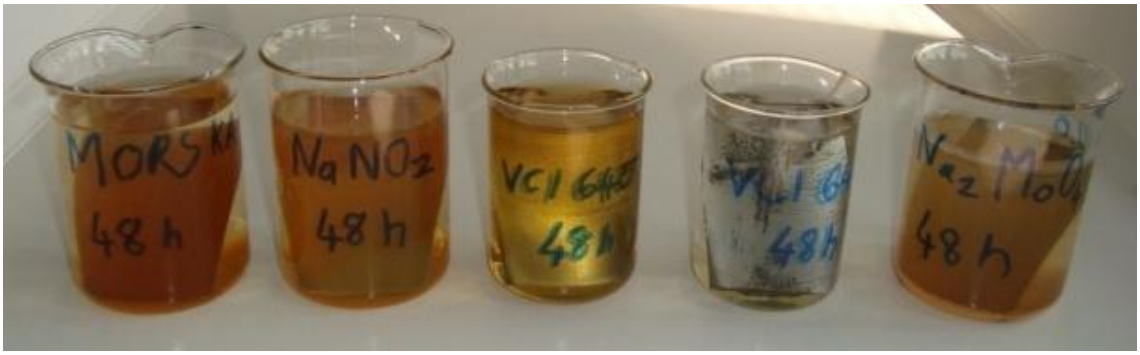


Natrij molibdat, $NaMoO_4$

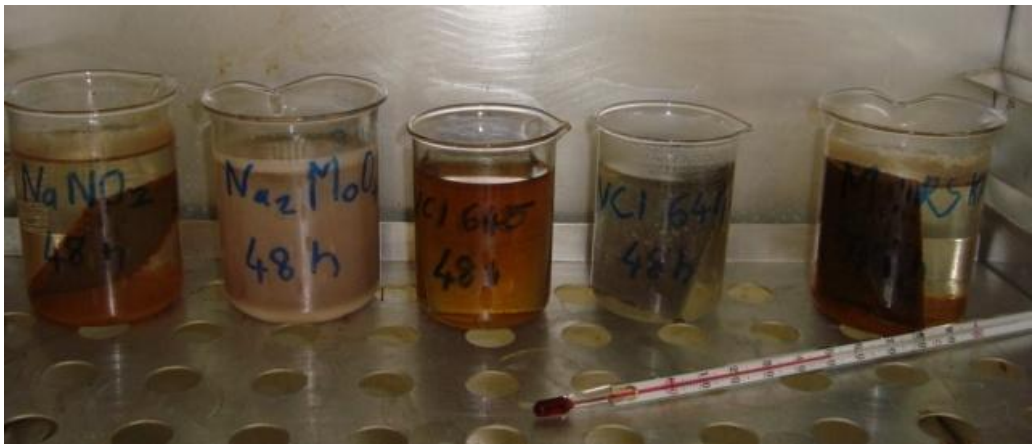
Slika 2. Strukturne formule ekološki neprihvatljivih inhibitora ispitivanih u radu

REZULTATI I RASPRAVA

Djelovanje korozijskih inhibitora na korozijsku brzinu ugljičnog čelika u umjetnoj morskoj vodi provedeno je gravimetrijskom metodom uz dodatak inhibitora VCI 644 u koncentraciji od 2 mg/L i VCI 645 u koncentraciji od 9 mg/L, te natrij nitrita i natrij molibdat dihidrata u koncentracijama od 10^{-3} M.



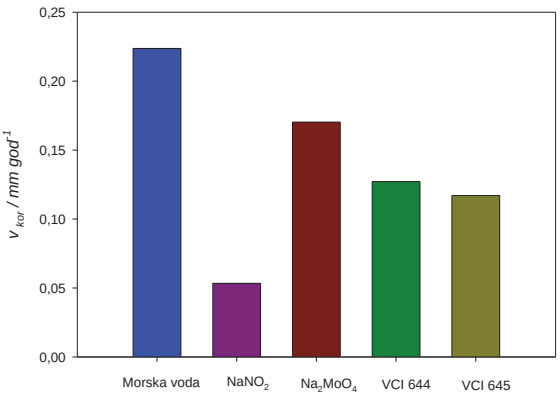
Slika 3. Pločice uronjene u otopine na sobnoj temperaturi nakon 48h.



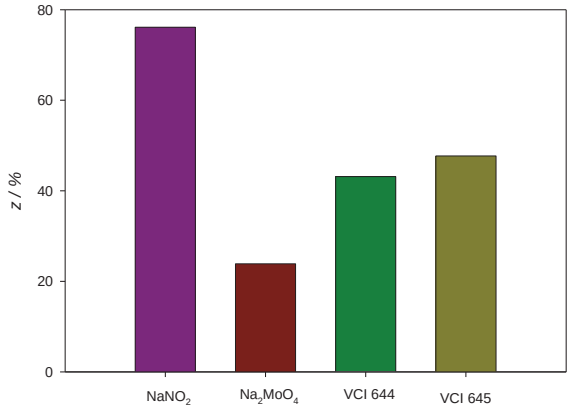
Slika 4. Pločice uronjene u otopine na temperaturi od 50ºC nakon 48h.

Tablica 1. Usporedni prikaz korozijskih parametara ugljičnog čelika u umjetnoj morskoj vodi sa i bez inhibitora u vremenskom periodu od 24h i sobnoj temperaturi.

Sustav	Δm, g	v_{kor}, mm god^{-1}	Θ	z, %
Bez inhibitora	0.0109	0.2237	/	/
$NaNO_2$	0.0026	0.0534	0.7613	76.13
Na_2MoO_4	0.0083	0.1703	0.2387	23.87
VCI 644	0.0062	0.1272	0.4314	43.14
VCI 645	0.0057	0.1170	0.4770	47.70



Slika 5. Korozijske brzine ugljičnog čelika određene gravimetrijskom metodom u umjetnoj morskoj vodi sa i bez inhibitora, vrijeme ispitivanja 24 h, sobna temperatura.

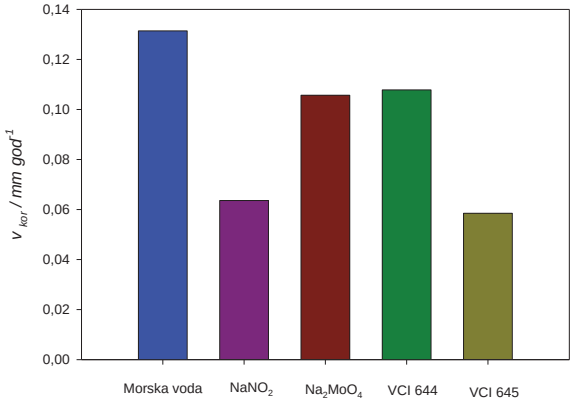


Slika 6. Djelotvornosti ispitanih korozijskih inhibitora određene gravimetrijskom metodom, vrijeme ispitivanja 24 h, sobna temperatura.

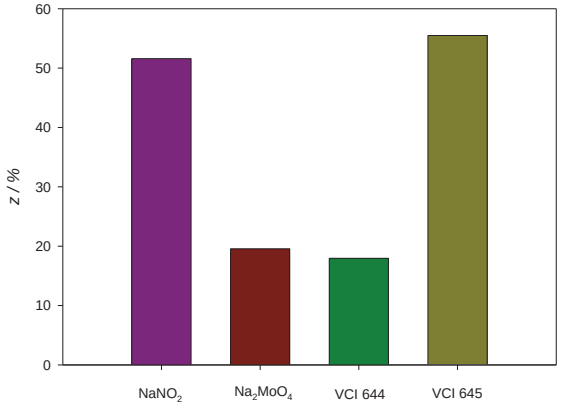
Rezultati ispitivanja pri sobnoj temperaturi i vremenskom periodu od 24h (Tablica 1. i Slika 5. i 6.) pokazuju u prisutnosti inhibitora $NaNO_2$ najnižu korozijsku brzinu ugljičnog čelika, odnosno najvišu korozijsku djelotvornost (76.13 %). Ekološki prihvatljivi korozijski inhibitori VCI 644 i VCI 645 ostvarili su više djelotvornosti (43.14 % i 47.70 %) od Na_2MoO_4 (23.87 %).

Tablica 2. Usporedni prikaz korozijskih parametara ugljičnog čelika u umjetnoj morskoj vodi sa i bez inhibitora u vremenskom periodu od 48h i sobnoj temperaturi.

Sustav	Δm, g	v_{kor}, mm god^{-1}	Θ	z, %
Bez inhibitora	0.0128	0.1314	/	/
$NaNO_2$	0.0062	0.0636	0.5160	51.60
Na_2MoO_4	0.0103	0.1057	0.1956	19.56
VCI 644	0.0105	0.1078	0.1796	17.96
VCI 645	0.0057	0.0585	0.5548	55.48



Slika 7. Korozijske brzine ugljičnog čelika određene gravimetrijskom metodom u umjetnoj morskoj vodi sa i bez inhibitora, vrijeme ispitivanja 48 h, sobna temperatura.

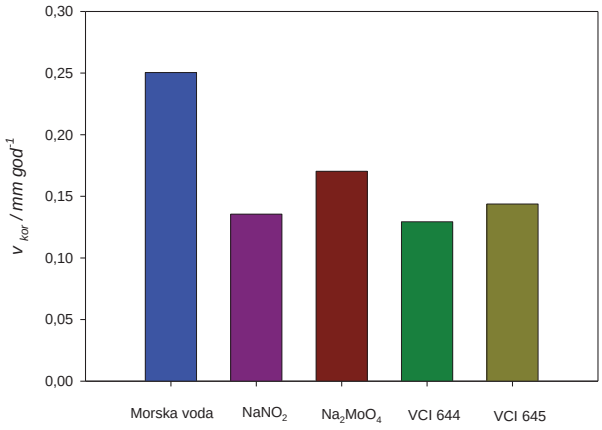


Slika 8. Djelotvornosti ispitanih korozijskih inhibitora određene gravimetrijskom metodom, vrijeme ispitivanja 48 h, sobna temperatura.

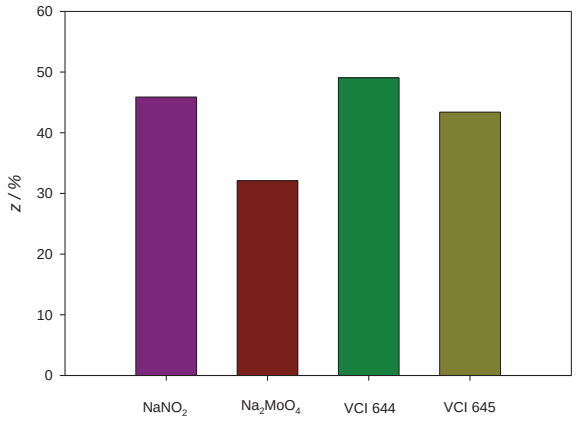
U usporedbi s ispitivanjima nakon 24h ispitivanja nakon 48 h pri sobnoj temperaturi (Tablica 2. i Slika 7. i 8.) pokazuju smanjenje djelotvornosti inhibitora $NaNO_2$, Na_2MoO_4 i VCI 644 (51.60 %, 19.56 %, 17.96%) dok je inhibitor VCI 645 ostvario višu djelotvornost (55.48 %).

Tablica 3. Usporedni prikaz korozijskih parametara ugljičnog čelika u 3.5 % otopini NaCl sa i bez inhibitora u vremenskom periodu od 24 h i 50ºC.

Sustav	Δm, g	v_{kor}, mm god^{-1}	Θ	z, %
Bez inhibitora	0.0122	0.2504	/	/
$NaNO_2$	0.0066	0.1355	0.4589	45.89
Na_2MoO_4	0.0083	0.1703	0.3197	31.97
VCI 644	0.0063	0.1293	0.4836	48.36
VCI 645	0.0070	0.1437	0.4262	42.62



Slika 9. Korozijske brzine ugljičnog čelika određene gravimetrijskom metodom u umjetnoj morskoj vodi sa i bez inhibitora, vrijeme ispitivanja 24 h, 50 °C.

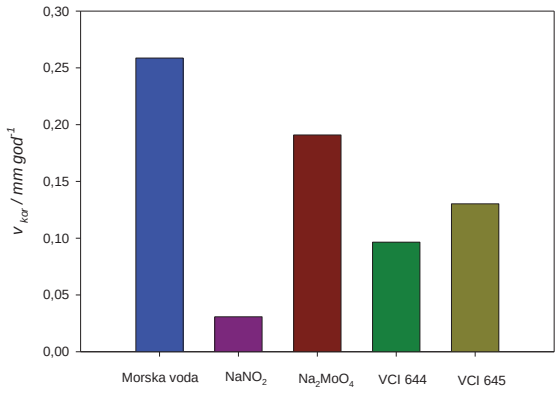


Slika 10. Djelotvornosti ispitanih korozijskih inhibitora određene gravimetrijskom metodom, vrijeme ispitivanja 24 h, 50 °C.

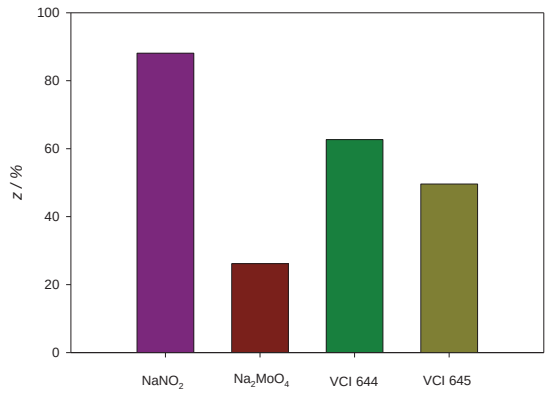
Pri 50 °C nakon 24 h (Tablica 3. i Slika 9. i 10.) najvišu djelotvornost postigao je ekološki inhibitor VCI 644 (48.36 %), dok su $NaNO_2$ i VCI 644 postigli bliske vrijednosti djelotvornosti (45.89% i 42.62%).

Tablica 4. Usporedni prikaz korozijskih parametara ugljičnog čelika u 3.5 % otopini NaCl sa i bez inhibitora u vremenskom periodu od 48 h i 50ºC.

Sustav	Δm, g	v_{kor}, mm god^{-1}	Θ	z, %
Bez inhibitora	0.0252	0.2586	/	/
$NaNO_2$	0.0030	0.0308	0.8809	88.09
Na_2MoO_4	0.0186	0.1909	0.2618	26.18
VCI 644	0.0094	0.0965	0.6268	62.68
VCI 645	0.0127	0.1303	0.4961	49.61



Slika 11. Korozijske brzine ugljičnog čelika određene gravimetrijskom metodom u umjetnoj morskoj vodi sa i bez inhibitora,



Slika 12. Djelotvornosti ispitanih korozijskih inhibitora određene gravimetrijskom metodom, vrijeme ispitivanja 48 h, 50 °C.

vrijeme ispitivanja 48 h, 50 °C.

Daljnjim izlaganjem (48 h) na temperaturi od 50 °C (Tablica 4. i Slika 11. i 12.) znatno su porasle djelotvornosti inhibitora $NaNO_2$ (88.09 %), VCI 644 (62.68 %) i VCI 645 (49.61 %) dok se djelotvornost Na_2MoO_4 (26.18 %) smanjila u odnosu na ispitivanja nakon 24 h. Najvišu djelotvornost postigao je $NaNO_2$ (88.09 %).

ZAKLJUČCI

- Cilj ovog rada bio je ispitati i usporediti djelotvornosti ekološki prihvatljivih isparljivih inhibitora s otprije poznatim djelotvornim korozijskim inhibitorima natrij nitritom i natrij molibdat dihidratom na brzinu korozije ugljičnog čelika Č0361 u umjetnoj morskoj vodi.
- Ispitivanja su provedena inhibitorima: natrij nitritom, natrij molibdat dihidratom, te amido soli dikarboksilne kiseline oznake VCI 644 i inhibitorom soli glukonske kiseline oznake VCI 645.
- Ispitivanja su provedena pri sobnoj temperaturi, 25ºC, i temperaturi od 50ºC.
- Djelotvornosti svih ispitanih inhibitora izračunata je iz podataka o promjeni mase uzorka ugljičnog čelika Č0361 izloženog agresivnom mediju bez inhibitora i uz dodatak inhibitora.
- Pri sobnoj temperaturi i vremenskom periodu od 24h najvišu korozijsku djelotvornost ostvario je $NaNO_2$. Ekološki prihvatljivi korozijski inhibitori VCI 644 i VCI 645 ostvarili su više djelotvornosti od Na_2MoO_4.
- U usporedbi s ispitivanjima nakon 24h ispitivanja nakon 48 h pri sobnoj temperaturi pokazuju smanjenje djelotvornosti inhibitora $NaNO_2$, Na_2MoO_4 i VCI 644 dok je inhibitor VCI 645 ostvario višu djelotvornost.
- Pri 50 °C nakon 24 h najvišu djelotvornost postigao je ekološki inhibitor VCI 644 dok su $NaNO_2$ i VCI 644 postigli bliske vrijednosti djelotvornosti.
- Daljnjim izlaganjem (48 h) na temperaturi od 50 °C znatno su porasle djelotvornosti inhibitora $NaNO_2$, VCI 644 i VCI 645 dok se djelotvornost Na_2MoO_4 smanjila u odnosu na ispitivanja nakon 24 h. Najvišu djelotvornost postigao je $NaNO_2$.

Literatura:

1. Stupnišek-Lisac, E., 2007. Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva I tehnologije
2. A.D.Mercer, Corros (L.L.Shreie ed.), Newnes-Butterworth, London, (1976), p.18.2.
3. S. Papavinasam, R. W. Revie, M. Attard, A. Demoz, K. Michaelian, *Corrosion* 59 (2003) 897-912
4. D.A. Lopez, T. Perez, S.N. Simison, *Materials and Design* 24 (2003) 561-575
5. G. Pustaj, F. Kapor, V. Alar, Zbornik sažetaka MATRIB 2009, MATRIB 2009, 24.-26. lipnja 2009, Vela Luka

MECHANICAL PROPERTIES OF ELASTOMER MODIFIED WOOD PLASTIC COMPOSITES

MEHANIČKA SVOJSTVA DRVNO-PLASTIČNIH KOMPOZITA MODIFICIRANIH ELASTOMEROM

Zvonimir Katančić, Anita Ptiček Siročić, Gojko Marić*, Zlata Hrnjak Murgić
Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, P.O.Box 177
*Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb, P.O.Box 102HR-10000 Zagreb, Croatia, katancic@fkit.hr

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

ABSTRACT:
Global ecological concern has resulted in an interest in renewable natural materials. Much work has been done in studying and developing general thermoplastic/natural fibers composites, especially wood plastic composites (WPCs). WPCs have successfully proven their application in various fields such as lumber, decking and railing, window profiles, wall studs, door frames, furniture, pallets, fencing, docks, siding, architectural profiles, boat hulls, and automotive components. Wood plastic composites (WPCs) are roughly 50:50 mixtures of thermoplastic polymers and small wood particles. The wood and thermoplastics are usually compounded above the melting temperature of the thermoplastic polymers and then further processed to make various WPC products. Compared with unfilled thermoplastics, the advantages of WPCs include increased bending strength, stiffness (both flexural and tensile modulus), reduced thermal expansion, and lowered cost. However, mechanical properties such as creep resistance, modulus, and strength are usually lower than those of solid wood. Thus, WPCs are not currently being used in applications that require considerable structural performance, and research is needed towards engineering WPCs. Wood–plastic composites (WPCs) undergo cyclic dimensional changes due to periodic absorption and desorption of moisture, and the resulting loss of mechanical integrity can be ameliorated using a coupling agent. Elastomers have also been used to modify the performance of filled polyolefins such as wood–plastic composites (WPCs). The chemical architecture of the elastomer influences how it functions in the composite. For example, it can toughen the matrix, usually by generating localized yielding rather than catastrophic failure.
The objective of this study was to investigate the effect of the material composition on the mechanical and thermal properties of high density polyethylene/wood composites. For this purpose WPCs were prepared with and without recycled rubber. The first series contained HDPE and wood flour in ratios 70:30, 60:40 and 50:50 while the second series contained 5 % of finely minced recycled rubber. Mechanical properties (impact strength and elongation at break) were determined for all prepared samples. Thermogravimetric analysis was used for determination of thermal stability of composites. Results show differences in mechanical properties and thermal stability due to sample composition. It can be generally concluded that the material composition of WPCs is a crucial factor for achievement of their good properties.

Key words: *mechanical properties, polyethylene, recycled rubber, wood plastic composite*

SAŽETAK

Svjetska potražnja za obnovljivim prirodnim materijalima posljednjih godina potaknula je istraživanja i razvoj plastomernih kompozita s prirodnim vlaknima kao što su drvno-plastični kompoziti (WPC). Drvno-plastični kompoziti primjenjuju se u izradi podova, ograda, prozora, vrata, namještaja, automobilskih komponenti te brodskih oplata. Drvno-plastični kompoziti su mješavine plastomera i sitnih čestica drveta u približnom omjeru 50:50. Kompoziti se dobivaju miješanjem čestica drveta i rastaljenog plastomera, a zatim se dalje prerađuju kako bi se dobili konačni proizvodi. U usporedbi s plastomerima, prednosti drvno-plastičnih kompozita su: povećana savojna čvrstoća, tvrdoća, smanjeno toplinsko širenje te smanjeni troškovi proizvodnje. Međutim, mehanička svojstva kao što su otpornost na puzanje i čvrstoća obično su niže od vrijednosti za čisto drvo. Stoga, WPC trenutno se ne koriste u primjenama koje zahtijevaju visoke vrijednosti navedenih mehaničkih svojstava te su potrebna daljnja istraživanja. Drvno-plastični kompoziti podliježu cikličkim promjenama dimenzija uslijed periodičke apsorpcije i desorpcije vlage što za posljedicu ima lošija mehanička svojstva koja se mogu poboljšati dodatkom veziva za poboljšanje interakcija između čestica drveta i polimerne matrice. Osim toga, svojstva WPC-a mogu se poboljšati i dodatkom elastomera koji ovisno o svojoj kemijskoj strukturi različito djeluju u kompozitu. Tako primjerice elastomer može ojačati matricu stvarajući lokalna popuštanja umjesto potpunih lomova.
Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj sastava materijala na mehanička i toplinska svojstva drvno-plastičnih kompozita na bazi polietilena visoke gustoće (HDPE). Pripremljene su dvije serije uzoraka, jedna bez i jedna s recikliranom gumom. Prva serija je sadržavala HDPE i drvno brašno u omjeru 70:30, 60:40 i 50:50 dok je druga serija još imala dodano 5% fino mljevene reciklirane gume. Uzorcima su određena mehanička svojstva (udarna žilavost i prekidno istezanje) dok je toplinska stabilnost određena termogravimetrijskom analizom. Rezultati su pokazali da dodatak gume utječe na navedena svojstva te da je sastav kompozita presudan za postizanje dobrih svojstava.

Ključne riječi: drvno-plastični kompoziti, mehanička svojstva, polietilen, reciklirana guma

1. INTRODUCTION

Wood-plastics composites (WPCs) are a new group of materials that are experiencing big market growth as part of global interest in using biodegradable natural organic fibers instead of inorganic fillers [1,2]. WPCs have found their way into consumer, automotive and construction applications and are being used as decking and railing, window profiles, wall studs, furniture, door frames, docks and boat hulls. Wood plastic composites are roughly 50:50 mixtures of thermoplastic polymers, mostly polyethylene (PE) or polypropylene (PP), and small wood particles, usually from 80 to 10 US mesh size. The wood and thermoplastics are usually compounded above the melting temperature of the thermoplastic polymers and then further processed to make various WPC products. They combine best properties of neat components and can show outstanding performance. WPCs offer appearance rather similar to that of wood which is important for aesthetics, the addition of wood to a polymer increases the stiffness and strength of resulting material [3-5], they have good dimensional stability i.e. lower water uptake and durability against fungi and insects compared with wood [6] which results in lower maintenance costs and longer working life. WPCs are often seen as green composites since the wood is a renewable component sourced as a by-product from a wood-processing waste stream and the entire composite can be recyclable [7]. However mechanical properties such as creep resistance, modulus and strength are usually lower than those of solid wood and because of that more research is required towards engineering WPCs. Moisture sorption is still a problem albeit at a much lower rate and level compared to solid wood. Colour fade from sunlight is also accelerated when wood is added to thermoplastics, causing whitening or greying of the composite surface so usually pigments or light stabilizers are added to minimize fading. To modify and improve mechanical properties recycled rubber can be used as filler. The chemical architecture of the elastomer influences how it functions in the composite. It can toughen the matrix by generating localized yielding rather than catastrophic failure [8] and some elastomers can partially or completely encapsulate wood flour particles reducing stress concentrations created by the fillers and improve filler-matrix adhesion and stress transfer [9]. Focus of this study was to examine influence of recycled rubber particles on properties of high density polyethylene (HDPE) matrix based wood plastic composite. For that purpose mechanical properties (elongation at break and impact strength) were tested and thermogravimetric analysis was conducted since fire safety and thermal stability are also very important aspects for WPCs.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

The polyethylene used was HDPE KT 1000 from Dow Plastics (density 0.964 g/cm^3, melt flow rate (190/5), 22 g/10 min). The pine wood flour was obtained from local wood processing plant with particle size 50 to 100 μm (270 to 140 mesh). Flour was dried in an oven for 5 h at 100 °C with final moisture content below 0.1 %. Recycled rubber was used as received with particle size 125 to 500 μm. To enhance processing 8 phr of stearate pre-treated nanosized $CaCO_3$ and 1.5 phr Zn-stearate was added to formulation. Composition of studied samples is shown in Table 1.

Table 1 - Composition of studied wood plastic composites

Sample	Polymer (%)	Wood flour (%)	Rubber (%)	$CaCO_3$ (phr)	Zn-stearate (phr)
70/30	70	30	-	8	1.5
60/40	60	40	-	8	1.5
50/50	50	50	-	8	1.5
70/30 RR	66.5	28.5	5	8	1.5
60/40 RR	57	38	5	8	1.5
50/50 RR	47.5	47.5	5	8	1.5

2.2. Sample preparation

Prior to extrusion all blends were premixed in Turbula T2F shaker for 10 min. The compounded materials were then melt blended in a co-rotating, 21 mm twin screw extruder (Rondol Bench Top). The temperature profile from hopper to die and the rotational speed of the screws were set at 150/160/170/175/175/180 °C and 100 rpm, respectively.

The extrudates were then granulated and a hydraulic Dake press was used to obtain ISO 527 test specimens for tensile properties and ISO 180 specimens for impact strength measurement. Pressing conditions were as follows: temperature 185 °C, pressure 268 bar and time 8 min.

2.3. Characterization

Elongation at break was determined on an Instron Universal testing machine with a gauge length of 50 mm, a strain rate of 7 mm/min and an impact strength on a Charpy pendulum.

Thermogravimetric analysis (TGA) was 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 rate of 5 °C/min.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Thermal stability

The TGA curves for thermal degradation of the WPCs with and without recycled rubber are shown on Fig 1., while degradation onset temperatures, maximum decomposition rate temperatures and char residues at 550 °C are shown in Table 2. It can be noticed that all thermograms represented in Fig. 1 are of similar shape and composites show a two-step weight loss. The first degradation step represents the decomposition of individual wood components such as hemicelluloses, lignin and extractives at the temperature range of 270-350 °C [10]. The second degradation step occurring over the range of 400-470 °C can be attributed to the decomposition of cellulosic materials in the wood and the C-C bonds in the polyethylene matrix.

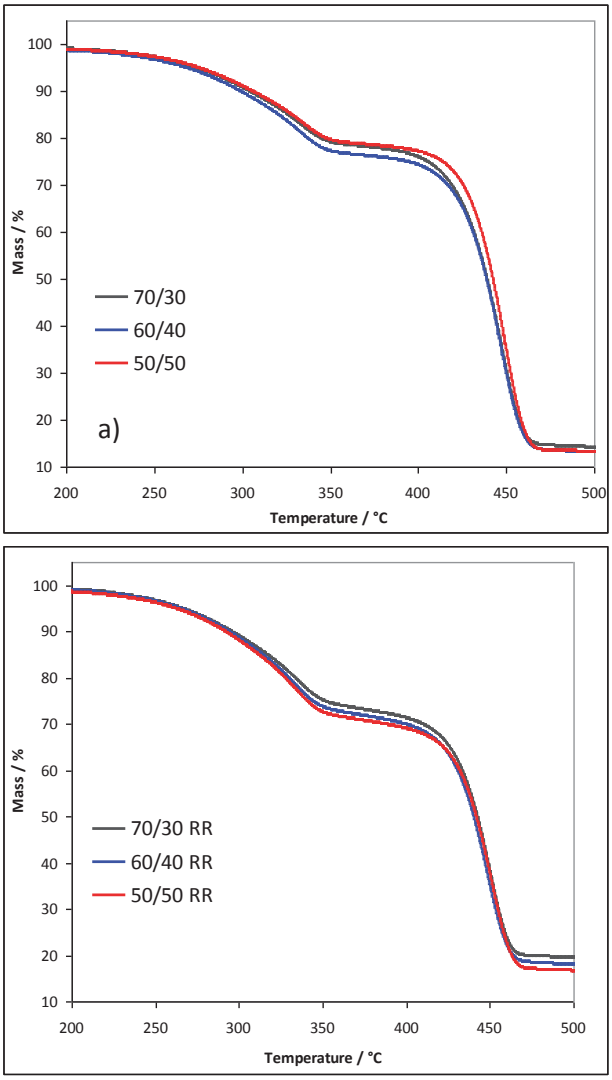


Figure 1 – Thermogravimetric analysis of wood plastic composites a) without and b) with addition of recycled rubber

Although wood has a lower thermal stability compared to a polymer, increased content of wood flour does not have a noticeable effect on the thermal stability of composites. For all wood concentrations, the onset of degradation, maximum decomposition rate and char yields are similar. Samples containing rubber begin decomposition at 5-10 °C lower temperature than those without. This can be explained by the lower decomposition onset temperature of rubber itself which is around 240 °C. While the maximum decomposition rate temperature values are equal to first series of samples, char yield increased by approximately 30 %. Although thermal stability for different formulations is similar, increased char residue has a positive effect on fire performance of composites since char acts as a heat shield from fire for the underlying material. A smaller decrease in char residue at higher wood loadings is expected due to the lower thermal stability of wood.

Table 2 – Results of thermogravimetric analysis: onset degradation temperature (T_{95}), maximum decomposition rate temperature (Tmax) and residue percentage

Sample	T_{95} (°C)	Tmax (°C)	char residue (mass %)
70/30	273.5	450.2	13.6
60/40	268.1	449.1	12.6
50/50	274.9	450.4	13.0
70/30 RR	266.4	450.5	18.8
60/40 RR	265.1	450.3	17.2
50/50 RR	262.2	451.7	16.2

3.2. Mechanical properties

Results of elongation at break and impact strength of prepared composites are summarized in Table 3. The highest elongation of 1.00 % was observed for sample with the lowest wood flour concentration while an increase in wood particles load caused a sharp decrease of elongation. Sample with 50 mass % of flour had almost 60 % lower elongation at break. The addition of rubber particles into mixtures further reduced the elongation for 15-20 % when compared to samples without rubber. Impact properties show similar results, where increased wood content decreases impact strength. Sample with 30 mass % of wood has impact strength of 34.5 kJ/m^2 while sample with 50 mass % has 21.1 kJ/m^2 which is almost a 40% drop. While the addition of rubber has negative effect on elongation properties, the impact properties are improved. Values of impact strength are 15-20 % higher when compared to samples without rubber and it can be noticed that composite 60/40 RR has almost same impact strength as sample 70/30 despite having 10 mass % higher wood concentration. Such behavior is expected since improving impact performance is one of the major reasons for adding elastomers to polymers. [11]

Table 3 – Elongation at break and impact strength of tested samples

Sample	Elongation at break (%)	Impact strength (kJ/m^2)
70/30	1.00	34.5
60/40	0.78	31.8
50/50	0.41	21.1
70/30 RR	0.82	40.9
60/40 RR	0.65	33.1
50/50 RR	0.35	24.8

4. CONCLUSION

The elongation at break, impact strength and thermal stability were determined for HDPE based wood plastic composites with variable wood content in the range of 30 to 50 mass %. WPCs with the same plastic/wood ratio were prepared with the addition of recycled rubber to examine the influence of the elastomer on mechanical and thermal properties of such composites. Overall results of mechanical testing showed that wood flour at increasing content decreases elasticity and impact

strength. Although addition of recycled rubber does not improve elongation, impact strength (which is of higher importance for the final application) is improved by 15-20 %. Increased wood content did not affect thermal stability while samples containing rubber have higher char yields after pyrolysis which indicates increased stability and fire resistance.

5. LITERATURE

1. J. George, M.S. Sreekala, S. Thomas, 2001. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites, Polym Eng Sci 2001, 41 (9), 1471–1485.
2. N. Nabi Saheb, J.P. Jog, 1999. Natural fiber polymer composites: A review, Adv Polym Technol, 1999, 18 (4), 351–363.
3. L. Dányádi, T. Janecska, Z. Szabó, G. Nagy, J. Móczó, B. Pukánsky. Wood flour filled PP composites: compatibilization and adhesion, Composite Sci Tech, 2007, 67, 2838-2846
4. M. García, I. Garmendia, J. Garcia, Influence of natural fibre type in ecocomposites, J Appl Polym Sci, 2008, 107, 2994–3004.
5. M.H. Schneider, J.G. Phillips, L. Stig, Physical and mechanical properties of wood polymer composites, J Forest Eng, 2000, 11, 1–2.
6. J.J. Morrell, N.M. Stark, D.E. Pendleton, A.G. McDonald, Durability of wood–plastic composites. Wood Des Focus, 2006, 16, 7–10.
7. C. M. Clemons, Wood plastic composites in the United States: the interfacing of two industries. Forest Prod J, 2002, 52, 6-8.
8. B.Z. Jang, D.R. Uhlmann, J.B. Vander Sande, The rubber particle size dependence of crazing in polypropylene, Polym Eng Sci, 1985, 25 (10), 643–51.
9. K. Oksman, Improved interaction between wood and synthetic polymers in wood/polymer composites, Wood Sci Technol 1996, 30, 197–205.
10. J.S. Fabiyi, A.G. McDonald, Effect of wood species in property and weathering performance of wood plastic composites, Composites: Part A 41, 2010, 1434-1440.
11. C. Clemons, Elastomer modified polypropylene-poylethylene blends as matrices foe wood flour-plastic composites, Composites: Part A 41, 2010, 1559-1569.

ROBOT KINEMATICS of THERMAL SPRAYING

David M. Kennedy, Eugene Coyle and Dermot Breen
Mechanical Engineering
Dublin Institute of Technology, Dublin, Ireland
Email: david.kennedy@dit.ie

Pregledni članak/ Subject review

ABSTRACT:
Surface coatings deposited by thermal spraying methods are applied primarily by manual and pre-programmed robotic systems. The Surface geometry of components to be coated can be simple and also very complex in shape, making it more difficult to deposit a uniform high quality coating. Under manual conditions, the environment is hazardous and toxic and therefore a low cost solution to replace manual methods is desirable. This work presents a geometric forward and inverse kinematics solution for a non standard articulated robotic manipulator which includes continuous 360^0 axis rotation for waist, shoulder and elbow joints with a commercially available joint for tilt and pitch. The work also led to the development of PTFE electroless nickel slip rings and brushes for providing delivery of power and data through 360^0 continuous rotation joints. This design helps to reduce wear and tear of robotic joints and makes the robot more flexible and versatile. The automatic analysis of distance and orientation measurement via a pattern producing laser and camera system are described which can be applied to the thermal spraying process for automatic feedback control of the robotic arm manipulator.
Keywords: *Thermal spraying, Kinematics, Vision Analysis, Laser Pattern Control.*

1.1 Introduction

Thermal spraying is a very sustainable surface coating technique as it provides a wide and expanding choice of coating materials and processes [1]. In the literature [2] up to 34 industrial sectors that rely on thermal spray processes and coatings are highlighted, most employing oxy-acetylene. The global market for thermal sprayed coatings is in the region of $1.35 billion [1]. The UK sales of metallic coatings by thermal spraying [3] has increased from £45.251 million in 1999 to £48.377 million in 2002, a 6.9% increase. The growth of the thermal spray technology sector will require continued advances in Health & safety as well as process control equipment such as robotics and real time sensors [2]. A significant proportion of thermal spray coating is still conducted manually.

Thermal spraying involves the application of wear and corrosion resistant coatings to various substrates and has been traditionally carried out in the transport, aerospace, power generation and petrochemical industries. There are four main systems consisting of High Velocity Oxyfuel, (HVOF), Plasma spraying, Arc spraying and Flame spraying. Flame spraying for example is used in the application of wear and corrosion resistance coatings for off-shore oilrigs and as a biocompatible hydroxylapatite coating for titanium based prostheses via the HVOF system. Automated systems are now current in terms of Thermal Spray deposition units via robotics and 3-dimensional mechanisms for repeatable tasks. One aim of this research was to design a low-cost vision system that can be fitted to an existing thermal spraying robot system. The thermal spraying process used in this investigation was the Castodyn Superjet powder flame spraying equipment. Research and development on the design of a Robotic Arm Spraying system is outlined in this research work.. The research determined the geometric forward and inverse kinematics solution for a manipulator which includes continuous 360^0 link rotation for waist, shoulder and elbow joints with a commercially available joint for tilt and pitch. Electroless nickel coated slip rings and brushes were employed as a means of delivering 360^0 continuous rotation joints. This has major advantages in terms of reduced maintenance and speed of process. Distance and orientation measurements via a low cost laser and camera system are described. This can be incorporated into thermal spraying processes for feedback control of the manipulator. This design will provide for the automatic application of surface coatings via a low cost feedback process. This paper also identified the specific issue of controlling the thermal spraying torch tip at a fixed distance from the substrate for the pre-heating and spraying process and to identify the shape, area and perimeter of plates of various materials such as steel, brass and aluminium.

1.2 Flame Spraying control

When depositing coatings with the Superjet thermal spray process, the substrate is initially preheated with the torch located 75mm to 100mm from the substrate. The powder is then sprayed at a distance of 75mm from the substrate and finally the coating material is fused to the substrate by heating with the torch 3 to 4mm from the substrate. All distances are measured from the tip of the flame as shown in Figure 1. In the manual process, the operator moves the torch relevant to the substrate via hand-eye coordination. A robotic open loop control system would require detailed information on substrate shape, position and orientation before time consuming pre-programming. By fitting a low-cost transducer to the torch to measure distance, shape, position and orientation, set-up times can be reduced as different substrates can be presented to the robotic system without the need to reprogram. An advantage would be achieved if different materials could also be presented such as steel, brass or aluminium without the need for manual reprogramming. The substrate may be considered as a flat plate of varying thickness, shape and material with different reflectivity. This reduces the problem of identifying the substrates three real world coordinates X, Y, and Z in terms of the camera charged coupled device (CCD) coordinate frame. The camera CCD frame Z axis can be placed perpendicular to the substrate via the robot manipulator. One solution presented was to fit a standard composite video monochrome camera, low cost laser and infrared lighting to the thermal spraying robot arm. By attaching the camera CCD coordinate frame to the robot arm, coordinates in this frame can be converted to coordinates in the robot's base frame using standard techniques such as Denavit-Hartenberg [4] for any robot arm position. Once the X, Y, and Z points on the object are measured the robots inverse kinematic equations can be used to servo the robot actuators to the desired locations for spraying. Thermal spraying is harsh from an optical perspective; therefore the development of a single wavelength lighting environment was considered. A schematic of a thermal-spraying process is shown in Figure 2. and the actual spraying process shown in Figure 3. The coating process occurs in a very precise manner to ensure quality control. In some processes, the coating and fusion process takes place in a single step such as in the plasma or HVOF processes.

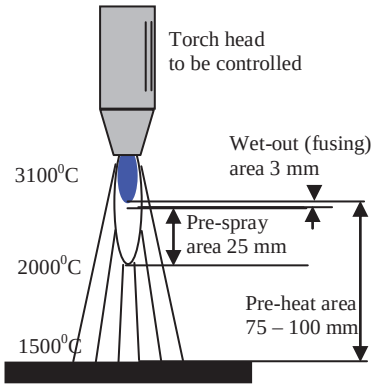


Figure 1. Torch control position locations

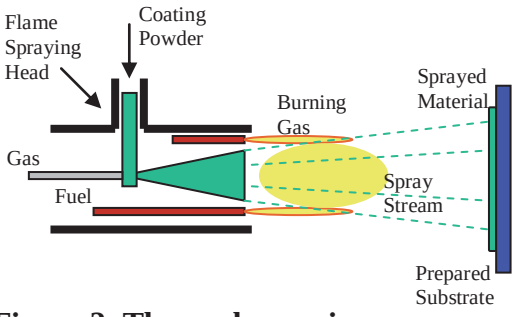


Figure 2. Thermal-spraying process



Figure 3. Thermal-spraying environment

2.1 Five-axis articulated robot arm with 360^0 joints.

The model of a five-axis articulated robot arm design, which has continuous 360^0 rotation waist, θ_1 shoulder, θ_2 and elbow, θ_3 joints is shown in Figure 4. A commercially available Omni-Wrist unit provides the pitch and yaw axis joints. Spraying does not require a roll axis.

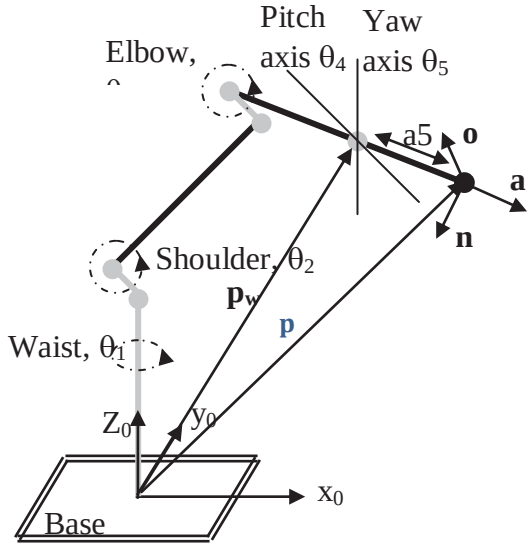


Figure 4. Five axis robot arm model

2.2 Forward Kinematics

Using the Denavit and Hartenberg method and standard notation for developing the robots forward kinematic arm matrix, ${}^{R}T_{H}$ produces a set of highly coupled, non linear equations in θ_1, θ_2 , θ_3, θ_4, and θ_5 for this particular robot design. The Matlab™ [5] symbolic toolbox was used to produce the equations. To test these equations, a physical model of the robot arm was made and sample solutions were tested successfully against the physical model. To solve the inverse kinematics for this robot arm with 360^0 continuous rotation joints the techniques detailed in Sciavicco and Siciliano [6] have been combined and modified as necessary.

2.3 Inverse Kinematics

Step 1: From Figure 4 the wrist position vector is given by $\mathbf{p}_w = \mathbf{p} - a_5\mathbf{a}$.
Step 2: The second step is to determine the waist angle θ_1. This can be obtained by considering the plan view of a general position angle θ_1 shown in Figure 5.

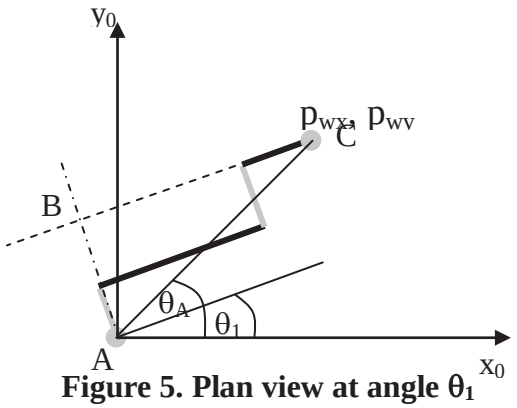


Figure 5. Plan view at angle θ_1

The angle that |AC| makes with the x_0 axis can be determined from θ_{AC} = ATan2(p_{wy}, p_{wx}). The length |AB| is a fixed quantity therefore ∠BAC can be determined from trigonometry. The angle that |AB| makes with the x_0 axis is ∠BAC + θ_{AC} therefore θ_1 = ∠BAC + θ_{AC} – 90 degrees. The angle θ_1 for any point on the circle scribed by |AC| can be obtained with this technique as can the angle on any plan view circle within the robot arms workspace.
Step 3: Once θ_1 is determined the solution for angles θ_2 and θ_3 become solutions for a simple two axis robot arm in two dimensions as long as the p_{wx} component is the length |BC| shown in Figure 5.
Step 4: Now that the waist, shoulder and elbow joint angles have been identified, solutions for the pitch and tilt angles are required. The forward arm matrix is made up of the multiplication of six translation and rotation matrices

${}^{R}T_{H} = A_1A_2A_3A_4A_5A_6$

The product $A_1A_2A_3$ and its inverse can now be calculated, therefore multiplying the given position and orientation matrix by the inverse of $A_1A_2A_3$ will provide a pan_tilt matrix, which is equal to $A_4A_5A_6$. A_6 is a constant known rotation and inspection of the coefficients of $A_4A_5A_6$ provides solution equations for θ_4 and θ_5 which are:

θ_4 = Atan2(pan_tilt(1,1), -1*pan_tilt(2,1))
θ_5 = Atan2(-1*pan_tilt(3,3),-1*pan_tilt(3,2)).

The solution does not use the 360^0 continuous rotation capability of shoulder and elbow joints. Solutions will always place these angles in the right half circle whose centre line is along |AB| and containing the point C. However if the shoulder and elbow joints make angles which move point C into the opposite half of the circle then a simple change will produce the alternative solution; θ1 = θAC - ∠BAC – 90. The pwx component will be negative for this condition.
Most robot manipulators are pre-programmed and components to be sprayed must be placed in an exact location and orientation, which is time consuming. This highlights one of the key areas for more advanced research such as the generation of trajectory data using information from 3D transducers for the robot to operate autonomously and to carry out requested random movements efficiently.

An advantage of continuous rotation 360^0 joints is the travel distance/time required. For example, if the robot arm is in the home position and a call is made for the shoulder joint to rotate 260^0 the robot can move in the opposite direction by -100^0 in a shorter time and distance. If the same time is acceptable, the robot can move slower with less vibration. Safety is a key issue and must be taken into consideration with 360^0 continuous rotation calls as the spray torch may hit the vertical joint.

2.4 Joint cabling

Joint cabling is leading to the use of PTFE electroless nickel slip rings and brushes. PTFE electroles nickel has low coefficient of friction, low wear and is a good conductor. A prototype slip ring and brushes test rig using electroless nickel coated copper samples was set up and zero resistance was recorded on the lowest resistance setting (200Ω). A coefficient of friction for electroless nickel on electroless nickel indicate a 30% improvement compared to copper on copper. PTFE electroless nickel may provide more optimum results.

3. Laser Pattern Control

Research is now focusing on mapping autonomously complex 3D surfaces and this could be highly applicable in the harsh environment of thermal spraying. This will reduce pre-programming and set up times significantly. Initial depth measurement tests have been carried out on the steel plate shown in Figure 6 with a web camera and presentation laser. Image processing and analysis has been carried out using NeatVision by Whelan and Molloy [7], an open source Java based image processing software package and Matlab™ Image Processing Toolbox. Figure 7 shows two white dots clearly separated, correlating to the raising of the plate.



Figure 6. Steel plate

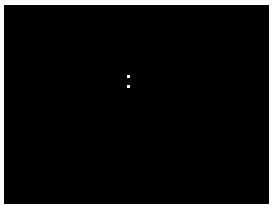


Figure 7. Depth

If the surface of an object can be mapped and the position and normal vector to the surface identified with respect to robot base co-ordinates, it is then a relatively simple matter to identify the most efficient joint angles from the inverse kinematics and control the robot arm to conduct the thermal spraying of the object.
A useful design feature would be to measure depth of coating material as it is being laid down automatically. Figure 8. provides an outline on how this may be achieved.

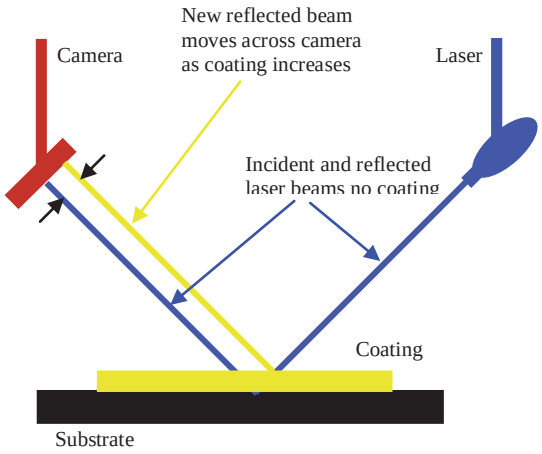


Figure 8. Depth measurement

Both pictures were grey scaled and subtracted leaving only the laser light. This image was thresholded leaving a small white object in the scene. The centroid of the white spot was found leaving a single white pixel

The process was repeated to the same plate raised up by 3mm. Figure 13 shows two white dots clearly separated which relate to the raising of the plate. Further work on relating the pixel co-ordinates to depth and robot base co-ordinates is ongoing, as is the resolution obtainable with this technique for thermal spraying applications. A development for further research is the use of patterns produced by the laser when passed through a diffraction grating. As an example the patterns shown in Figures 9, and 10 provide information on depth (size of circle), flat surface angle (elongation of circle) and sharp edges (discontinuity of the circle).



Figure 9. Circle and Elongation



Figure 10 Discontinuity on surface

Applying image subtraction tresholding ion dilation and thinning provides black and white outline images of the circle, oval and semicircle. Figure 10. is an example of the discontinuity semicircle. Image processing values were chosen manually and the aim of the research is for these values to be determined automatically.

4 CONCLUSION

This paper presented the forward and inverse kinematics solution for a 5-axis articulated robot manipulator with 360^0 continuous rotation of the waist, shoulder and elbow joints, and providing an efficient method to determine joint angles from given tool tip position and orientation. The paper also highlighted techniques for vision systems and their effectiveness in the harsh environment of thermal spraying. Solutions will transform time-consuming pre-programmed thermal spraying operations to an efficient autonomous operation.

REFERENCES

1. AZoM, Thermal Spraying – An Overview, http://www.azom.com/detailes.asp?AtricleID=511
2. Davis J.R., Handbook of Thermal Spray Technology, 1st edition, Thermal Spray Society and ASM International, 2005. p7- 8.
3. Air Products,. *"Thermal Spraying"* http://www.airproducts.com/
4. Niku, Saeed B., 2001. *Introduction to Robotics Analysis, Systems, Applications,* Prentice Hall. New Jersey 1st edition.
5. Matlab™. http://www.mathworks.com
6. Sciavicco Lorenzo, Siciliano Bruno, 2000. *Modeling and Control of Robot Manipulators.* Springer, London 2nd edition.
7. Whelan, Paul F., Molloy, Derek, 2001. *Machine Vision Algorithms in Java Techniques and Implementation,* Springer, London 1st edition.

OPTIMIZACIJI PARAMETARA OBRADE BRUŠENJEM Ti - LEGURA

Prof. dr. sc. Jusuf Kevelj, Doc. dr. sc. Lutvo Haznadarević
Univerzitet „Džemal Bijedić“ u Mostaru, Mašinski fakultet
Sjeverni logor bb
BiH – 88104 Mostar

Stručni članak/ Professional paper

SAŽETAK:

Zbog svojih karakteristika titan predstavlja materijal kojeg inženjeri sve više koriste i mnogi ga nazivaju materijalom budućnosti. Područja primjene nisu usko ograničena na avio i raketnu industriju nego su se proširila na gotovo sve sfere ljudskog stvaranja. Limitirajući faktor je još uvijek cijena titana.

Dosadašnja istraživanja obradivosti obradom brušenjem Ti-legura ne pružaju dovoljno odgovora u kojem području (kojim parametrima) treba vršiti obradu. Proces brušenja iako se elementarno može svesti na klasičan proces, sadrži u sebi mnogo neodređenih faktora, tako da se empirijski i teoretski podaci raznih autora veoma razlikuju.

Ključne riječi: *Ti-legure, obrada, brušenje*

ABSTRACT:

Due to its characteristics, titanium is a material that engineers increasingly use and many call it a material of the future. Fields of application are not closely confined to air and missile industry, but have spread to almost all spheres of human creation. The limiting factor is still the price of titanium.

Previous workability studies of Ti-alloys grinding finish do not provide sufficient answers in which area (which parameters) processing should be done. Although, essentially, the process of grinding, can be reduced to the classical process, it still contains many undetermined factors, so that the empirical and theoretical data of different authors differ greatly.

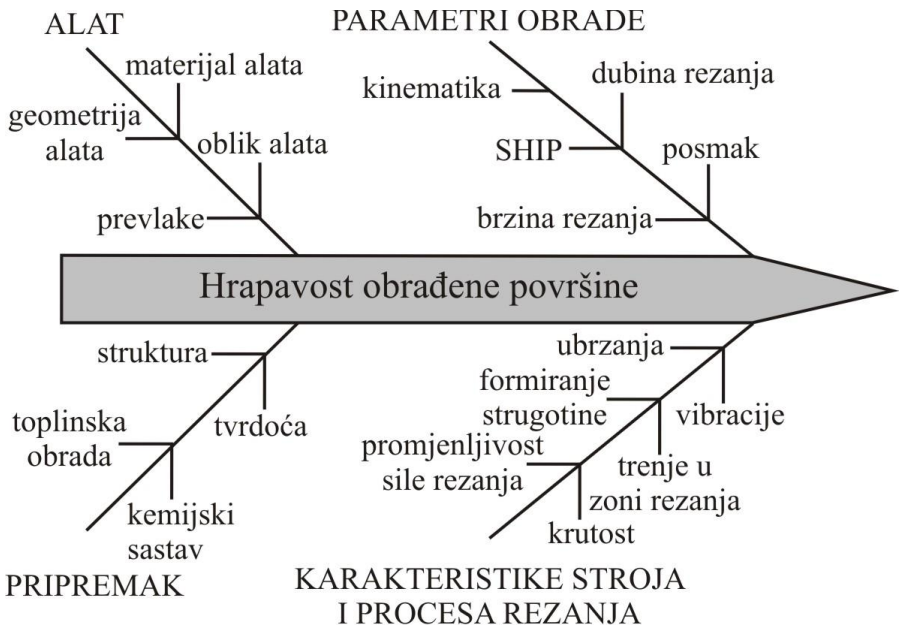
Keywords: *Ti-alloys, machining, grinding*

UVOD

Prema zahtjevima moderne proizvodnje i tehno-ekonomske analize operacija obrade, u fazi projektiranja procesa obrade potrebno je definirati optimalne parametre obrade kako bi se ostvarili minimalni troškovi i minimalno vrijeme izrade.

Pri određivanju parametara obrade potrebno je osigurati definiranu kvalitetu i ekonomičnost procesa. Pri tome se često polazi od tehnoloških i tehničkih zahtjeva kada se parametri obrade određuju s obzirom na krutost i iskoristivost instalirane snage obradnog sustava.

Veliki broj signifikantnih parametara utječe na hrapavost obrađene površine (sl. 1.). Njihovim upravljanjem moguće je dobiti potrebne vrijednosti hrapavosti (R_a, R_z, R_{max}). Stvarna površina oslanjanja ovisi o hrapavosti i postupku obrade tako da za visinu neravnina od 2,5÷8 μm (brušenje) dodirna površina iznosi 10%, pri visini od 0,8÷2,5 μm površina oslanjanja iznosi 40%, dok za finu obradu (fino brušenje)površina oslanjanja iznosi i do 90%. U radu su date uporedne vrijednosti hrapavosti sendvič konstrukcije Č.1530 i TA6V.



Slika 1. Utjecajni parametri na hrapavost obrađene površine

2. UVJETI EKSPERIMENTA UTVRĐIVANJA KVALITETE OBRAĐENE POVRŠINE SENDVIČ KONSTRUKCIJE Č.1531-TA6V

2.1. Materijal

Materijal epruvete (sendvič konstrukcije) je komercijalni čelik Ck45 (DIN), AISI 1045, C45E (EN 10083/1996) tj. Č.1530 BAS, dobiven toplim valjanjem. Materijal je nakon toga termički obrađen normalizacijom i žarenjem, a drugi materijal je legura TA6V.

Tabela 1. Mehaničke karakteristike i kemijski sastav materijala epruvete

Č.1331 BAS Cg 32 DIN 1.0612 WNr

Mehaničke karakteristike				
vlačna čvrstoća N/mm^2	granica razvlačenja N/mm^2	tvrdoća HB	istezljivost A_5 %	kontrakcija %
650	420	179	24,2	48,2

Kemijski sastav %						
C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo
0,467	0,309	0,657	0,0141	0,0211	0,0339	0,0087

Titanova legura T-A6V

Mehaničke karakteristike			
vlačna čvrstoća N/mm^2	granica razvlačenja N/mm^2	tvrdoća HB	istezljivost A_5 %
400-900	500-600	200-220	20-25

Kemijski sastav %						
Al	V	Fe	C	N_2	O_2	Ti
6,87	4	0,13	0,08	0,07	0,02	ostalo

2.2. Oblik epruvete



Sl.2. Izgled epruvete

2.3. Alat - brus

Korišten je brus oznake 2B 46 J 6V, proizvođač "SWATY", Tovarna umjetnih brusov, ISO 525. Dimenzije brusa ϕ250x35x26.

2.4. Mjerno mjesto

Uređaj za mjerenje hrapavosti površine – profilmetar. Kako bi se dobili podaci o kvaliteti obrađene površine korišten je uređaj za mjerenje hrapavosti (R_a, R_z, R_{max}) proizvođača Mitutoyo, oznake SJ-201P, referentne dužine 2,5 mm.

3. REZULTATI EKSPERIMENTA

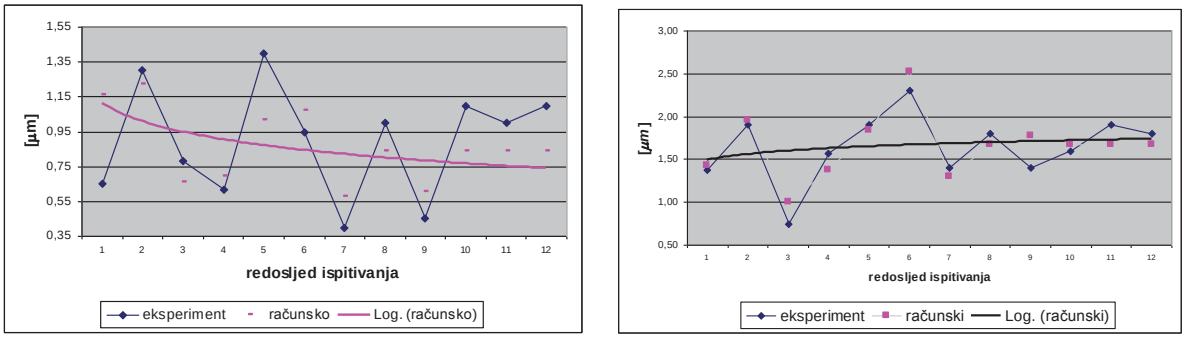
Tabela 2. Rezutat mjerenja kvalitete obrađene površine sendvič konstrukcije

								Č.1530			*TA6V*		
	posmak stola s [mm/o]	dubina rezanja t [μm]	Brzina stola v [m/min]	X_0	X_1	X_2	X_3	R_a [μm]	R_a Racunsko	ln R_a	R_a [μm]	R_a Racunsko	ln R_a
13	4	0,015	10	1	1	1	1	0,65	**1,1623**	-0,43	1,37	**1,427769**	0,31
10	1	0,015	10	1	-1	1	1	1,30	**1,2200**	0,26	1,90	**1,954877**	0,64
6	4	0,005	10	1	1	-1	1	0,78	**0,6583**	-0,25	0,75	**1,00165**	-0,29
15	1	0,005	10	1	-1	-1	1	0,62	**0,6910**	-0,48	1,57	**1,371442**	0,45
4	4	0,015	2	1	1	1	-1	1,40	**1,0169**	0,34	1,90	**1,846008**	0,64
1	1	0,015	2	1	-1	1	-1	0,95	**1,0673**	-0,05	2,30	**2,527522**	0,83
2	4	0,005	2	1	1	-1	-1	0,40	**0,5760**	-0,92	1,40	**1,295065**	0,34
5	2	0,008	4,47	1	0	0	0	1,00	**0,8382**	0,00	1,80	**1,666714**	0,59
3	1	0,005	2	1	-1	-1	-1	0,45	**0,6045**	-0,80	1,40	**1,773181**	0,34
8	2	0,008	4,47	1	0	0	0	1,10	**0,8382**	0,10	1,60	**1,666714**	0,47
12	2	0,008	4,47	1	0	0	0	1,00	**0,8382**	0,00	1,90	**1,666714**	0,64
14	2	0,008	4,47	1	0	0	0	1,10	**0,8382**	0,10	1,80	**1,666714**	0,59

Obradom rezultata mjerenja iz Tabele 2. imamo:

$$R_a = \frac{8{,}85 \cdot t^{0{,}51743} \cdot v^{0{,}08306}}{s^{0{,}0349}} [\mu m] \qquad \textit{Č.1530}$$

$$R_a = \frac{10{,}95 \cdot t^{0{,}32265}}{s^{0{,}2267} \cdot v^{0{,}1596}} [\mu m] \qquad \textit{TA6V}$$



Sl.3. Prikaz računskih i eksperimentalnih rezultata hrapavosti R_a - Č.1530 i R_a - TA6V

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu tehnološkog znanja i izvršenih ispitivanja brušenjem legure titana TA6V i Č.1530 u sendvič konstrukciji, može se zaključiti:

- Optimizacija ulaznih parametara (brzine rezanja, posmaka i dubine rezanja) na osnovi postavljenih ograničenja obrade (karakteristike mašine alatke, kvalitet i točnost obrađene površine, a s ciljem ostvarivanja jedne ili više funkcija cilja, kao što su minimizacija jediničnih troškova obrade i/ili minimizacija jediničnog vremena obrade, kao i primjena kriterija obradivosti materijala, imaju s ekonomskog stajališta najveću praktičnu vrijednost i značenje u proizvodnom okruženju.

- Primjećeno je da je postojanost alata sa preporučenim karakteristikama obradivosti znatno niža nego u slučaju brušenja konvencionalnih materijala.
- Od parametara režima rezanja za sve slučajeve ispitivanja posmak ima najveći utjecaj dok suprotno tome, brzina vrlo malo utječe na otpore i parametar hrapavosti R_a.
- Kod analize parametara R_a primjećeno je da se hrapavost obrađene površine formira uglavnom djelovanjem geometrijskih utjecaja vezanih za alat i posmak, dok je utjecaj elastično-plastičnih deformacija minimalan.

5. LITERATURA

[1] Haznadarević L., Mišković A.: „Appendix to the study of thermal condition by process of grinding", Naučni skup "MATRIB '05", Vela Luka, 2005.

[2] Kevelj J., Haznadarević L.: „ Contribution to Studies in Grinding Machining Ti Alloys", 14th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2010, Mediterranean Cruise, 11-18 September 2010.

[3] Haznadarević L., Kevelj J.: „Optimalno područje brušenja titanovih legura", 3rd International Conference on Computer Aided Design and Manufacturing CADAM 2005, September 27th – October 1st 2005, Supetar – Brač, Croatia.

[4] Ekinović S.: Postupci obrade rezanjem, Univerzitet u Sarajevu, Mašinski fakultet u Zenici, Zenica, 2003.

[5] Jurković Z.: Modeliranje i optimizacija parametara obrade primjenom evolucijskih algoritama kod inteligentnih obradnih sustava, Doktorska disertacija, Tehnički fakultet Rijeka, Rijeka, odbranjena 09. 10. 2007.

[6] Ekinović S.: Metode statističke analize u Microsoft EXCEL-u, Mašinski fakultet u Zenici Univerziteta u Sarajevu, Zenica, 1997.

PHOTOCHEMICAL STABILIZATION OF WOOD PLASTIC COMPOSITES

FOTOKEMIJSKA STABILIZACIJA DRVNO-PLASTIČNIH KOMPOZITA

Ljerka Kratofil Krehula, Maja Dukić, Jasenka Jelenčić
Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb, P.O.Box 177
HR-10000 Zagreb, Croatia, krehula@fkit.hr

Stručni članak/Professional paper

ABSTRACT:

This work reports a study of the chemical stabilization of HDPE wood plastic composites (WPC) exposed to UV light in conditions of artificially accelerated ageing. Protection against photooxidation was tested with different concentration of UV stabilizers. The photochemical behaviour of WPC is of prime importance because the durability is the key factor for outdoor applications.

Wood plastic composites are typically comprised of wood or other natural lignocellulosic fibers in a thermoplastic matrix. They have found their way into consumer, automotive and construction applications and are experiencing tremendous growth in these applications. WPCs are often seen as green composites because the wood is a renewable component sourced from a waste stream and the entire composite can be recyclable [1]. Furthermore, WPC lumber is promoted as a lower-maintenance alternative compared with solid wood. Most WPCs use wood flour as the wood component. Pine, maple, and oak with mesh sizes between 20 and 100 mesh are commonly available for WPCs. Wood flour is typically incorporated into WPCs at 50-60 % by weight.

The growth in exterior applications results in a need to understand the durability of WPCs. Durability issues such as weatherability, moisture resistance, thermal and fire performance are needed to be set up. It is especially important to characterize and understand the changes that occur when WPCs are exposed to different weather conditions. Analysis by infrared spectroscopy of the WPCs after photoageing shows the presence of the products caused by degradation i.e. oxidation, which results in lower durability of the WPCs [2].

The aim of this study is to determine the optimum concentration of the photostabilizer in WPCs in order to ensure the most efficient durability of WPCs and delay the oxidation of the polymer matrix. In this study pine wood flour filled high-density polyethylene (HDPE) composites were manufactured through extrusion. The HDPE/wood fluor ratio in composites was 70/30 while the content of UV stabilizer was 0.5 and 1.5 phr. In order to simulate outdoor weathering conditions composites were exposed to UV light (vawelength 290 nm) in UV chamber (xenon-arc weathering apparatus). Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) was useful in showing the changes in composite surface after weathering due to partial degradation.

Key words: *wood plastic composites (WPC), polyethylene, degradation, UV stabilization*

SAŽETAK

U ovom je radu ispitivana otpornost drvno-plastičnih kompozita na bazi polietilena visoke gustoće (HDPE) prema UV zračenju. Uvjeti stvarne upotrebe tj. izloženost UV zračenju oponašani su metodom ubrzanog starenja. Da bi se ispitala otpornost drvno-plastičnih kompozita prema fotooksidaciji, uzorci su pripremljeni uz dodatak različite koncentracije UV stabilizatora. Fotokemijska svojstva drvno-plastičnih kompozita ključan su faktor u njihovoj otpornosti prema štetnim vanjskim utjecajima čime se omogućuje njihova široka primjena na otvorenom.
Općenito, drvno-plastični kompoziti sastoje se od drveta ili drugih celuloznih vlakana u polimernoj matrici. Imaju primjenu u različitim područjima, posebno u građevinskoj industriji gdje se najčešće koriste za izradu podova. U odnosu na drvo drvno-plastični kompoziti jeftiniji su za održavanje. Uobičajeno se nazivaju zelenim kompozitima jer je drvo obnovljiv materijal i cijeli se proizvod može reciklirati [1]. Kao drvena komponenta u ovim se kompozitima uglavnom koristi drveno brašno u udjelu od 50 do 60 %. Najčešće se koriste bor, javor i hrast s veličinom čestica koja odgovara veličini sita od 20 do 100.
Sve veća primjena drvno-plastičnih kompozita u vanjskim uvjetima nameće potrebu poboljšanja trajnosti ovih materijala. Tako se mora postići sve veća otpornost prema štetnim atmosferskim utjecajima kao što su otpornost na vlagu i toplinu te što manja zapaljivost. Iz ovog je razloga posebno važno proučiti promjene koje se događaju u toj vrsti materijala tijekom izloženosti navedenim utjecajima. Analize provedene infracrvenom spektroskopijom (IR) nakon namjerne izloženosti svjetlosnom starenju (fotodegradaciji) pokazuju produkte nastale oksidacijom što sve rezultira smanjenom trajnošću ove vrste materijala [2].
Cilj ovog rada bio je odrediti optimalnu koncentraciju fotostabilizatora u drvno-plastičnim kompozitima da bi se osigurala što veća otpornost polimerne matrice prema degradaciji, a time produljila i trajnost materijala. U ovom su radu pripremljeni drvno-plastični kompoziti na bazi polietilena visoke gustoće (HDPE) i drvnog brašna (bor). Udio HDPE/drvno brašno u ovim je kompozitima bio 70/30 dok je udio stabilizatora iznosio 0,5 i 1,5 phr. U svrhu oponašanja vanjskih uvjeta kompoziti su izloženi UV svjetlu valne duljine 290 nm u UV komori (ksenonova lampa). ATR-FTIR spektroskopija korištena je za praćenje promjena na površini kompozita uzrokovanih starenjem materijala tj. degradacijom.

Ključne riječi: drvno-plastični kompoziti, polietilen, degradacija, UV stabilizacija

1. INTRODUCTION

During the last decade, wood-plastic composites (WPC) have emerged as an important group of engineering materials. They have become prevalent in many building applications, such as decking, docks, furniture, fencing etc. due to the need to replace solid lumber [3,4]. Wood plastic composites' popularity and expansion into residential markets and construction industries is due to the product's low maintenance and environmental performance (recyclability and absence of toxic chemicals). Furthermore, the dimensional stability of these materials tends to be greater than that of traditional wood products because of the incorporated plastic. They are generally viewed as inherently more durable structural material than untreated solid wood of the same species because the plastic matrix encapsulates the wood and slows moisture uptake [5]. Additionally, incorporation of wood fibers into plastics improves the flexural and tensile properties of the resulting composite material relative to pure plastics. Although WPCs are commercialized, they are mainly used in semi structural applications because they do not possess the bending strength and modulus required for some structural applications. Indeed, most of WPCs have lower stiffness and strength compared to solid wood. For that reason it is necessary to improve their physical and mechanical properties as well as appearance of such products to have a strong market share in wood composite panel industry. There are several ways to improve overall properties of WPC panels, namely using right size of raw material, predicting the optimum components' ratio and adding small amounts of additives such as coupling agents, pigments, antimicrobials or light stabilizers during their production [6]. Unfortunately, there is a significant problem with wood-plastic composites when they are exposed to UV light because it causes deteoriration of their mechanical properties and also influences natural wood or pigmented color to fade away. Therefore, depending on the final application, UV stabilizers have to be added to stabilize WPC's properties for a longer time. In this study, wood flour/polyethylene composites were manufactured by extrusion and molding. The objective of this study was to gain insight into how the surface of WPCs changes during weathering. To accomplish this we determined surface characteristics of WPCs before and after weathering using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

The materials used in this study were pine wood flour (WF) and high-density polyethylene (HDPE). The HDPE was purchased as virgin material (HDPE KT 1000, *Dow Plastics*; density 0.964 g/cm^3, melt flow rate 22g/10 min). The wood flour supplied was pine with particle size from 50 to 100 μm (270-140 mesh) obtained from local wood processing plant. Wood flour was dried in an oven for 5 h at 100°C with final moisture content below 0.1%. To enhance processing HDPE was first conditioned with plasticizer for 30 minutes. Then 8 phr of Zn stearate was added to HDPE and dry mixed in *Turbula T2F* shaker for 10 minutes. In second step of mixing wood flour, antioxidant *Irganox* and UV stabilizer *Tinuvin* (0.5 or 1.5 phr) were added to HDPE and also mixed for 10 minutes. Composition of samples is shown in Table 1.

Table 1 Composition of studied samples.

Sample	HDPE (%)	Wood flour (%)	Zn-stearate (phr)	UV stabilizer (phr)
70/30	70	30	8	-
70/30 0.5 UV	70	30	8	0.50
70/30 1.5 UV	70	30	8	1.50

2.2. Sample preparation

The compounded materials were then melt blended in a co-rotating 21 mm twin screw extruder *Rondol Bench Top*. The temperature profile from hopper to die was set at 150/160/170/175/175/180 °C and the rotational speed of the screws was 100 rpm. The extrudates were then granulated and a hydraulic press *Dake* was used to obtain ISO 527 test specimens. Pressing conditions were as follows: temperature 185°C, pressure 268 bar and pressing time 8 min.

2.3. Weathering

Composites were thermally treated in a dryer *Memmert* for 24 h at 80 °C. After that composites were placed in a ultraviolet (UV) light exposure apparatus *SUNTEST* (λ = 290 nm) with air stream and weathered for up to 11 days. The temperature in UV chamber was approximately 40 °C.

2.4. Water absorption

For this test the weight of each specimen was measured. The samples were then immersed in water for 24 h at a temperature of 40 °C. After this period of time all samples were weighted to calculate the moisture content. The values of the water absorption degree (α) were calculated using the following equation [7]:

$$\alpha\ (\%) = 100\ (m_2-m_1)/m_1 \quad (1)$$

α = water absorption degree, %
m_2 = mass after swelling, g
m_1 = mass before swelling, g

2.5. Characterization

To observe changes in a material caused by thermal and UV treatment composites were characterized by Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR FTIR), *Spectrum One* FTIR spectrometer, Perkin Elmer, in the range from 4000 to 450 cm^{-1}.

3. RESULTS

The growth in exterior applications results in a need to understand the durability of WPCs. Durability issues such as weatherability, moisture resistance, thermal performance, fungal attack and fire performance need to be addressed. It has been shown that the color of WPCs lightens during weathering [2,8]. The amount or rate of lightening can change depending upon the manufacturing method, employed exposure type and the photostabilization system added. Lightening has been shown to be more evident when composites were exposed to both thermal and ultraviolet degradation as opposed to UV radiation only [2,8]. Ultraviolet radiation can degrade WPCs by causing the surface of the polymer matrix to crack and also creates a whitening effect. Photostabilizers are commonly added to stabilize the properties of WPCs. Ultraviolet absorbers and pigments can affect weathering and can alter the WPC's color. The surface chemistry of WPC also changes during weathering. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy can be used to determine changes in the chemistry of the composite surface during weathering.

Figure 1 shows FTIR spectra of HDPE, wood flour and a HDPE/wood composite. HDPE is charactrized by peaks at 722 cm^{-1} and 1460 cm^{-1} for $–CH_2$ groups. Furthermore, the peak at 2912 cm^{-1} is assigned to CH stretching in $–CH_2$- groups. FTIR spectra of wood flour characterizes peak at 1023 cm^{-1}, which is associated with both the C-O stretch in cellulose and the C-O deformation in the primary alcohols of lignin [2]. The broad peak, that occurs at 3400-3200 cm^{-1}, is associated with -OH stretching in hydroxyl groups originating mainly from cellulose. It can be observed that the peak at 2912 cm^{-1} appears as a very strong peak in HDPE/wood composite and HDPE while it is much weaker in wood flour.

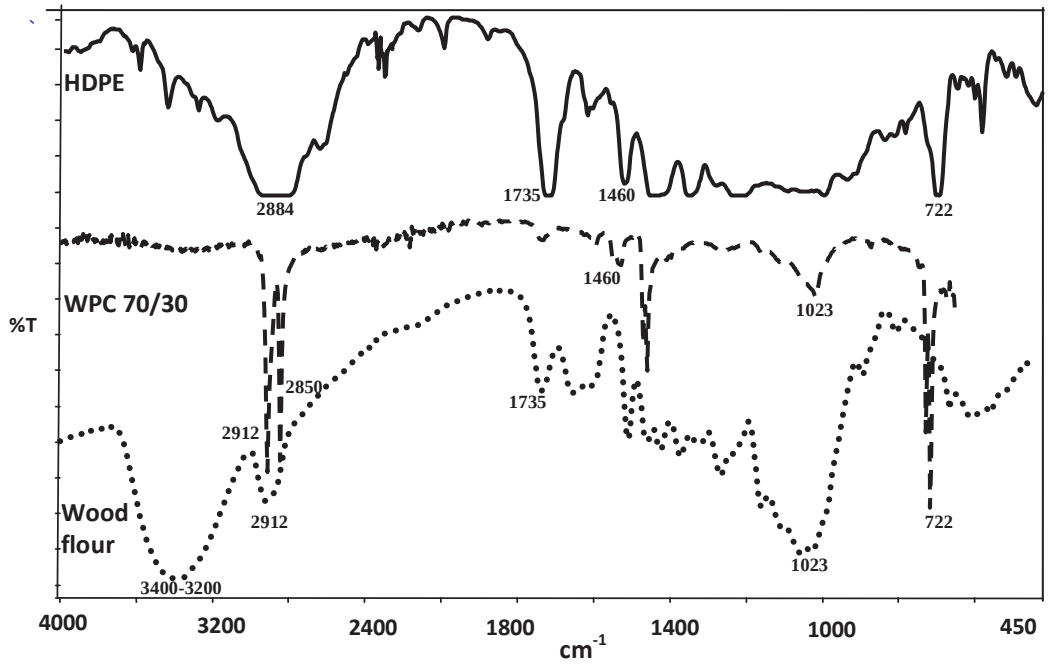


Figure 1. FTIR spectra of HDPE, HDPE/wood composite and wood flour.

Sensitivity of C-O groups in cellulose to UV degradation is used for monitoring the material degradation. For that reason we monitored the changes of peak intensity (absorbance) at 1023 cm^{-1} (Figure 2). It can be observed that the peak at 1023 cm^{-1} is greatly diminished after weathering for the composites weathered for 6 and 11 days due to CO group disappearance caused by chain scission and wood degradation. Figure 3 shows absorbance at 2912 cm^{-1}, which assignes to CH stretching in $–CH_2$- groups.

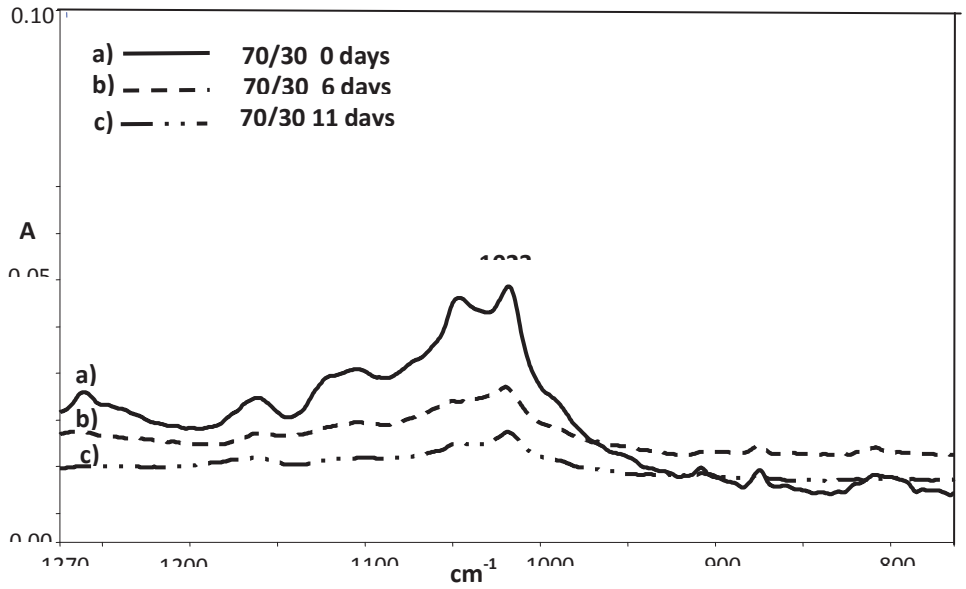


Figure 2. Changes in peak intensity at 1023 cm^{-1} for the untreated WPC sample and for the samples exposed to UV light for 6 and 11 days.

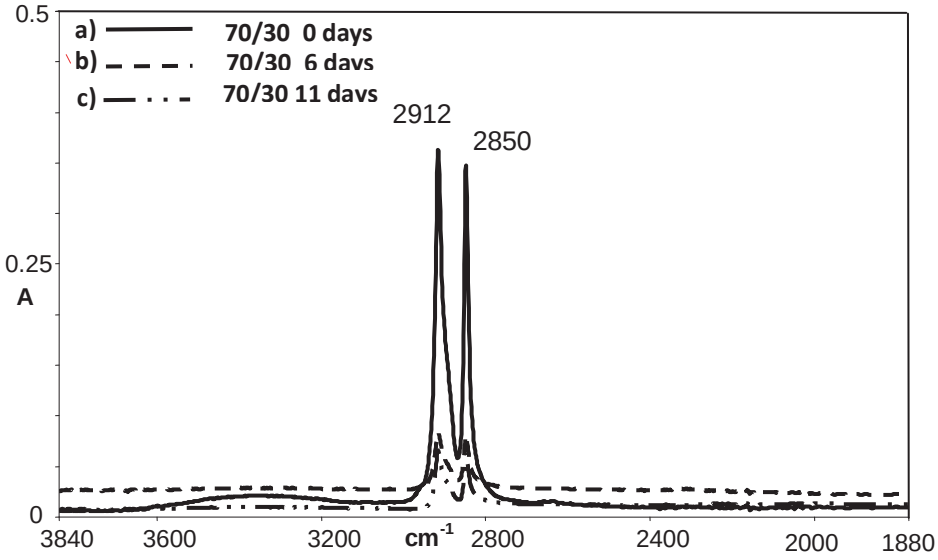


Figure 3. Changes in peak intensity at 2912 cm^{-1} for the untreated WPC sample and for the samples exposed to UV light for 6 and 11 days.

The absorbances of this peak at 2912 cm^{-1} as well as the absorbances of the peak at 1023 cm^{-1} are used to define a wood index (WI). It is a ratio of peak absorbance at 1023 cm^{-1} to peak absorbance at 2912 cm^{-1}, multiplied by 100 [2].

$$\text{Wood index} = A_{1023}/A_{2912} \times 100 \quad (2)$$

Through the calculation of wood index UV degradation of WPC could be successfully monitored. Such observed changes in FTIR spectra of weathered WPC samples are shown in Figure 4. It represents obtained results for wood index (Eq. (2)) as a function of time of UV light exposure. Figure also shows the results of WI depending on the content of added UV stabilizer. It can be observed that after weathering the wood index for all studied composites is decreased. It is the consequence of UV treatment which causes material degradation and formation of microcracks in the matrix at the interface and fracture of wood particles. In other words, UV degradation causes a loss of wood at the composite surface. From the results it can be observed that, when UV stabilizer is added, the wood index shows higher values in comparison to the untreated samples. UV stabilizer acts as a radical scavenger i.e. it prevents UV degradation to some extent. The higher content of UV stabilizer (1.5 phr) shows better sample resistance to UV degradation, which could be observed from the higher value of wood index in comparison to the sample with lower UV stabilizer content (0.5 phr).

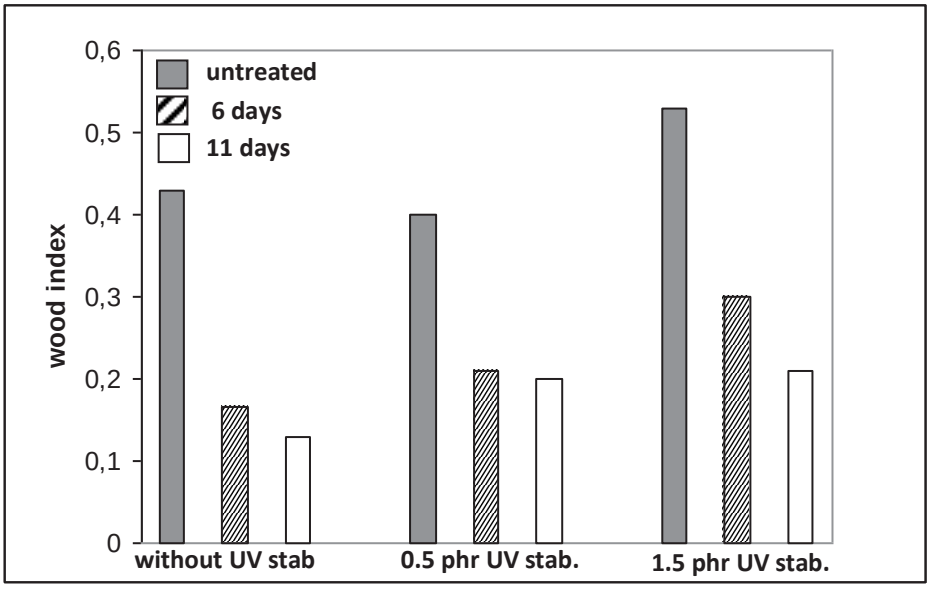


Figure 4. Wood index of studied samples.

Because of high WPC application in outdoor conditions their another important characteristic is the degree of water absorption (α). It is necessary to maintain the lowest possible value of α to gain WPC's dimensional stability and overall quality. Table 2 shows the results of water absorption degree for studied samples. It can be observed that the results show a certain

discrepancy but it is still obvious that the highest water absorption degree occurs in the samples exposed for greater period of time to UV treatment, due to degradation of the WPC surface, which becomes more porous and allows higher content of water to be absorbed. Furthermore, the results show that the samples prepared with UV stabilizer have a lower water absorption degree. It could be explained by hidrophobicity of UV stabilizer, which prevents water absorption.

Table 2. Water absorption degree for studied WPC samples.

Sample	α(%)
70/30	6.39
6 days UV	4.87
11 days UV	7.73
70/30 0.5 UV	3.47
6 days UV	3.14
11 days UV	7.68
70/30 1.50 UV	3.26
6 days UV	4.31
11 days UV	5.05

4. CONCLUSION

UV treatment of WPC samples causes degradation, which could be successfully monitored by ATR FTIR spectroscopy through the changes in molecular structure.

UV degradation of WPC samples is followed through the changes of wood index. It decreases with longer UV treatment time. Samples with UV stabilizer shows higher values of wood index due to higher sample resistance to UV degradation.

Water apsorption degree with prolonged time of UV treatment is higher due to degradation of the WPC surface, which becomes more porous and allows higher content of water to be absorbed.

5. LITERATURE

[1] Clemons C.M. / Forest Prod J 52(6) (2002) 1-8.

[2] Stark N.M., Matuana L.M. / Polymer Degradation and Stability 92 (2007) 1883-1890.

[3] Wechsler A., Hiziroglu, S. / Building and Environment 42 (2007) 2637-2644.

[4] Pilarski J.M., Matuana L.M. /J Vinyl AdditiveTechnol 11 (1) (2005)1–8.

[5] Clemons C., Ibach R.E. / Forest Prod J 54(4) (2004) 50–57.

[6] Verhey A.S., Lacks E.P., Richter L.D., Keranen D.E., Larkin M.G. / Forest Products

Journal 53(5) (2002) 67–74.

[7] Kamdem D. P., Jiang H., Cui W., Freed J., Matuana L. M. / Composites: Part A 35 (2004) 347-355.

[8] Stark N.M., Matuana L.M. / Polymer Degradation and Stability 86 (2004) 1-9.

UTJECAJ NORMALIZACIJE NA STRUKTURU ZAVARENOG SPOJA KOD ELEKTROLUČNOG ZAVARIVANJA SVORNJAKA

INFLUENCE OF NORMALIZING ON THE WELD JOINT STRUCTURE AT STUD ARC WELDING PROCESS

[1)]Krumes, Dragomir; [2)]Klarić Štefanija; [3)]Kladarić, Ivica; [4)]Hadžiahmetović, Halima, [5)]Duga, Krunoslav
[1,2,3,5)] Mechanical Engineering Faculty, Trg I.B. Mažuranić 2, 35000 Slavonski Brod, Croatia
[4)] University of Sarajevo, Faculty of Mechanical Engineering, Vilsonovo 9, 71000 Sarajevo, Bosnia and Herzegovina

Stručni članak/ Professional paper

SAŽETAK:
Elektrolučno zavarivanje svornjaka karakterizira kratkotrajno zagrijavanje i hlađenje područja zavarenog spoja. Kao i kod ostalih postupaka zavarivanja, svojstva zavarenog spoja (strukturne transformacije) kod elektrolučnog zavarivanja svornjaka ovise o parametrima zavarivanja.
U ovom radu, uzorci nakon zavarivanja su metalografski pripremljeni i načinjena je analiza mikrostrukture. Naknadno su podvrgnuti toplinskoj obradi, normalizaciji, te su analizirane promjene svojstava u zavarenom spoju.

Ključne riječi: *elektrolučno zavarivanje svornjaka, toplinska obrada, mikrostruktura*

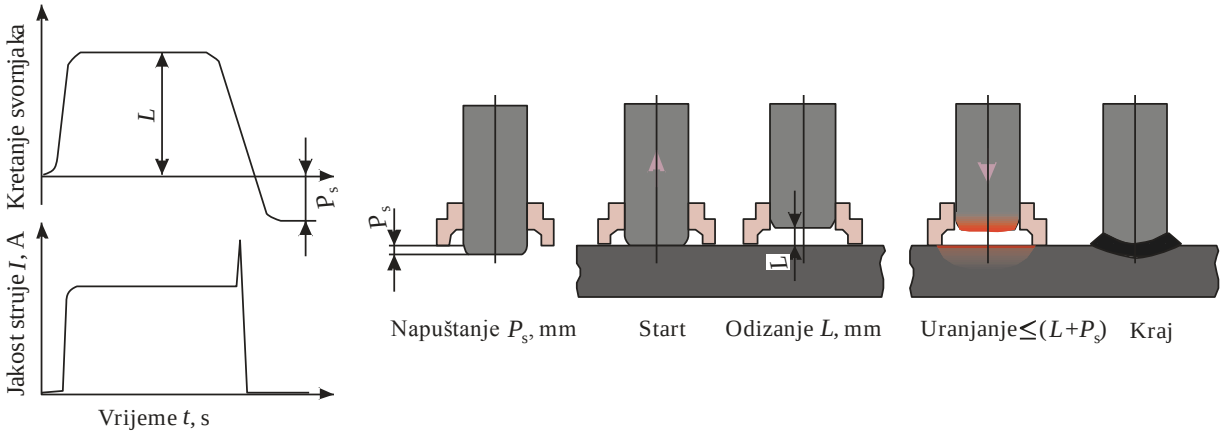
ABSTRACT:
Arc stud welding process is characterized by short time heating and cooling of weld area. Like in other welding processes, properties of weld joint (structural transformations) are determinate by welding parameters.
In this paper, micro structure is analyzed on welded sample. Afterwards, weld joint is submitted to heat treatment (normalizing) and changes of weld joint characteristics are analyzed.

Key words: *stud welding process, heat treatment, micro structure*

1. UVOD

Elektrolučno zavarivanje svornjaka (*eng. Arc stud welding, SW*) je elektrolučni postupak zavarivanja koji koristi električni luk uspostavljen između metala svornjaka i drugog radnog komada. Proces se primjenjuje bez dodatnog materijala, sa ili bez zaštitnog plina, sa ili bez djelomične zaštite od strane nemetalnog prstena oko svornjaka, te uz primjenu pritiska nakon dovoljnog omekšavanja materijala u zoni zavarivanja [1, 2].

Kod ovog se postupka zavarivanja kraj svornjaka spaja s drugim radnim komadom zagrijavanjem svornjaka i radnog komada u zoni zavarivanja uz pomoć električnog luka. Kada materijali u zoni zavarivanja dovoljno omekšaju, spoj se uspostavlja uz pomoć pritiska. Pištolj za elektrolučno zavarivanje svornjaka pridržava svornjak i upravlja njegovim gibanjem pri stvaranju zavarenog spoja. Procedura ovog postupka zavarivanja sastoji se od dva koraka: toplina za zavarivanje razvija se uz pomoć električnog luka "povučenog" između svornjaka i radnog komada, te se dva komada dovode u kontakt kada se postigne odgovarajuća temperatura [2] (slika 1).



Slika 1. Kretanje svornjaka kod elektrolučnog zavarivanja svornjaka s keramičkim prstenom *[3]*

Elektrolučno zavarivanje svornjaka primjenjuje se u mnogim područjima metaloprerađivačke industrije. Posebice se često primjenjuje u automobilskoj industriji, kotlogradnji, građevinskoj industriji (mostogradnja), proizvodnji opreme za industriju, poljoprivredu ili domaćinstva te u brodogradnji. Iako se može reći da je primjena ovog postupka moguća kod svih materijala koji su zavarljivi elektrolučnim postupcima zavarivanja, svornjak i osnovni materijal moraju biti kompatibilni jer se pri kratkotrajnom djelovanju električnog luka tale svornjak i osnovni materijal te se u rastaljenoj kupki ova dva materijala miješaju uz fazne promjene u zoni utjecaja topline. [4]

U eksperimentalnom dijelu rada obratit će se pažnja na utjecaj toplinske obrade normalizacije na karakteristike zavarenog spoja. Valja napomenuti da svornjaci korišteni za provedbu ovog eksperimentalnog dijela rada imaju primjenu u kotlogradnji, i to za pričvršćivanje obloga. Naime, u industriji generatora pare, kotlova na otpadno gorivo i peći koriste se vatrootporni materijali za oblaganje, kao što su keramički dijelovi, zaštita od vlaknastih materijala (izolacijski materijali) ili vatrootporni beton. Oni su pričvršćeni svornjacima različitih oblika koji su također često od materijala otpornih na plamen i oksidaciju te su spojeni s čeličnom konstrukcijom [5, 6].

2. EKSPERIMENTALNI RAD

Primarni cilj ovog eksperimenta je utvrditi promjene strukture zavarenog spoja nakon toplinske obradbe na uzorcima zavarenim poluautomatskim postupkom zavarivanja svornjaka povlačenjem luka s keramičkim prstenom (DAW with ceramic ferrule). Vrsta i debljina osnovnog materijala, tip i promjer svornjaka, keramičkog prstena i vrsta izvora struje za zavarivanje korištenih u ovom eksperimentu prikazani su u tablici 1, dok su parametri elektrolučnog zavarivanja svornjaka prikazani u tablici 2.

Tablica 1. Postavke pokusa

Osnovni materijal / Debljina osnovnog materijala, mm	16 Mo 3 (EN 10028-2) / 5
Materijal svornjaka / Oznaka proizvođača	X10CrAl18 (EN 10095) / Nelson KS 10,0×50
Promjer svornjaka, mm/duljina svornjaka, mm	10/50
Tip keramičkog prstena	Nelson KW 10/5,5
Oprema za zavarivanje	ALPHA 850 Pištolj za zavarivanje NS 40 B Nelson Bolzenschweiss-Technik GmbH Co. & KG

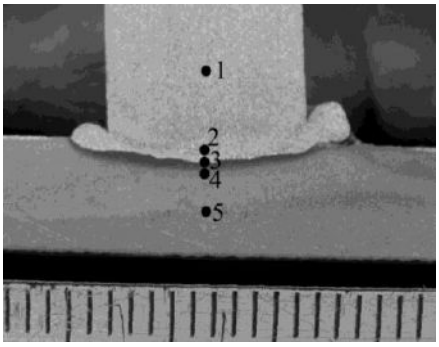
Tablica 2. Postavljeni parametri zavarivanja

Jakost struje I, A	500
Vrijeme zavarivanja t, s	0,35
Napuštanje svornjaka P_s, mm	2,0
Odizanje svornjaka L, mm	1,5

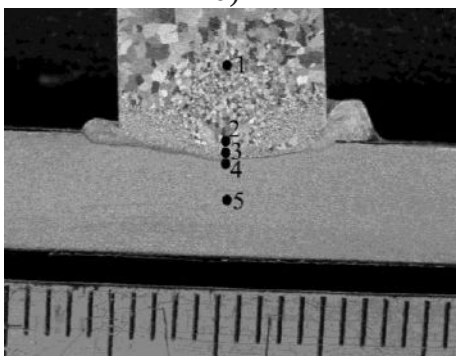
Nakon eksperimentalnog zavarivanja i analize mikro strukture, na istom je uzorku provedena toplinska obrada. Parametri toplinske obrade (normalizacije) odabrani su s obzirom na osnovni materijal, odnosno čelik oznake 16Mo3. Postupak toplinske obrade proveden je tako da su zavareni uzorci zagrijani temperaturu (normalizacije) 900°C, zadržani na toj temperaturi 30 min, a zatim izvađeni iz peći i ohlađeni na mirnom zraku.

3. ANALIZA MAKRO I MIKROSTRUKTURE

Nakon metalografske pripreme presjeka zavarenog spoja prije i nakon toplinske obrade izvršena je analiza makrostrukture i mikrostrukture prije i nakon toplinske obrade. Na slici 2a i 2b označena su brojevima od 1 do 5 mjesta metalografskih ispitivanja.



a)

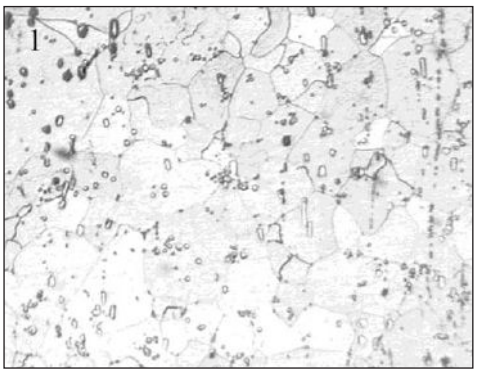


b)

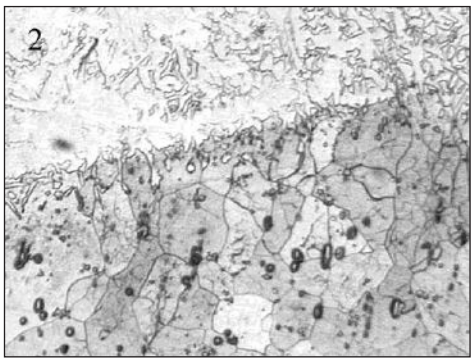
Slika 2. Prikaz presjeka zavarenog spoja
a) prije toplinske obrade, b) nakon toplinske obrade

Analizom makrostrukture presjeka zavarenog spoja može se istaknuti kako je strukturna promjena nakon izvršene toplinske obradbe znatno vidljiva. Normalizacijom je došlo do smanjenja zone utjecaja topline nastale nakon zavarivanja u osnovnom materijalu i uočeno je značajno pogubljenje zrna na osnovnom materijalu svornjaka.

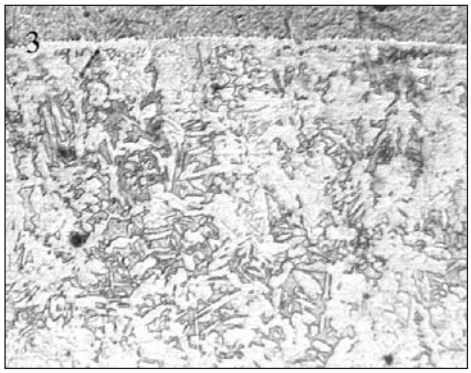
U eksperimenatalnom dijelu rada pri elektrolučnom zavarivanju svornjaka zavarivani su raznorodni materijali (korozijski postojani materijal svornjaka X10CrAl18 [6] i niskolegirani kotlovski lim kvalitete 16Mo3). Na slici 3 prikazani su metalografski snimci toplinski ne obrađenog uzorka zavarenog spoja. Uzorci su snimljeni svjetlosnim mikroskopom prema planu prikazanom na slici 2a.



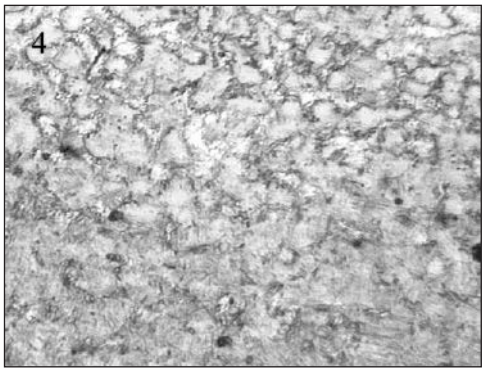
100:1, po Adleru



100:1, po Adleru



100:1, po Adleru



100:1, 2 % Nital



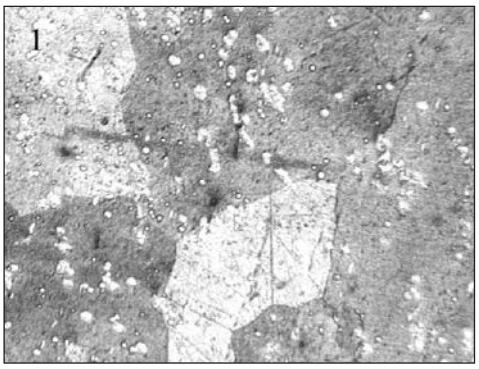
100:1, 2 % Nital

Slika 3. Mikro analiza zavarenog spoja kod elektrolučnog zavarivanja svornjaka prije toplinske obrade (parametri zavarivanja prema tablici 2)

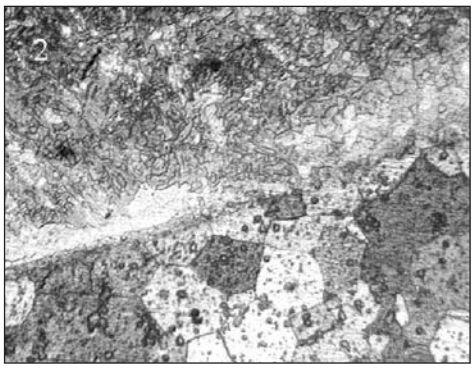
Analizirajući metalografske slike toplinski neobrađenih zavarenih uzoraka (slika 3) zapaža se slijedeće [4, 7]:

- Na osnovnom materijalu svornjaka X10CrAl18 vidljiva je feritna struktura (slika 3-1).
- U ZUT-u na čeliku X10CrAl18 nisu izražene strukturne transformacije (slika 3-2).
- U zoni taljenja vidljivi izraženi su dendritični oblici novonastalih zrna (slika 3-3).
- U ZUT-u na čeliku 16Mo3 uočava se strukturna transformacija s izraženim martenzitnim tvorevinama (slika 3-4).
- Struktura osnovnog materijala pločice 16Mo3 je feritna s malim tragovima perlita s izraženim blagim usmjerenjem od valjanja (slika 3-5).

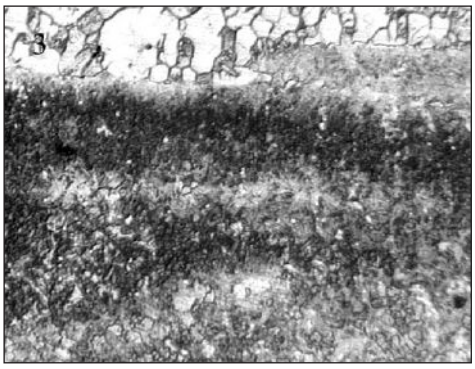
U nastavku na slici 4 je prikazana mikrostruktura kod uzorka zavarenih ovim postupkom nakon toplinske obrade normalizacije.



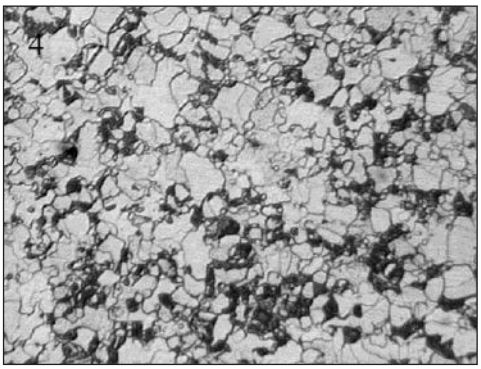
100:1, po Adleru



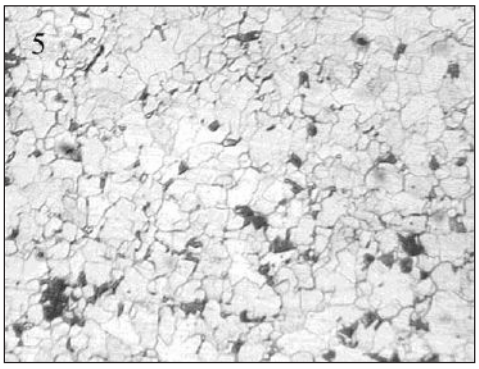
100:1, po Adleru



100:1, po Adleru



100:1, 2 % Nital



100:1, 2 % Nital

Slika 4. Mikro analiza zavarenog spoja kod elektrolučnog zavarivanja svornjaka nakon normalizacijskog žarenja

Analizirajući metalografske slike toplinski obrađenog, tj. normaliziranog zavarenog uzorka (slika 4) zapaža se:

- Na osnovnom materijalu svornjaka X10CrAl18 je izražena grubozrnata feritna struktura (slika 4 -1).
- U ZUT-u na čeliku X10CrAl18 nisu izražene značajne strukturne transformacije (slika 3-2).
- U zoni taljenja vidljiva je djelomična transformacija strukture (slika 3-3)..

- U ZUT-u na čeliku 16Mo3 uočava se nestanak martenzitnie strukture i ponovna pretvorba u feritno perlitnu (slika 4-4).
- Struktura osnovnog materijala 16Mo3 je sitnozrnata feritna s tragovima perlita bez izražene usmjerenosti (slika 4-5).

4. ZAKLJUČAK

U radu je opisan postupak elektrolučnog zavarivanja svornjaka, te je prikazan utjecaj postupka toplinske obradbe normalizacije na promjenu strukture u pojedinim zonama zavarenog spoja. Nakon provedenog eksperimentalnog zavarivanja svornjaka provedena su ispitivanja makro i mikro strukture. Strukturna ispitivanja provedena su nakon zavarivanja i nakon toplinske obrade normalizacijskog žarenja na temperaturi od 900°C. Normalizacijskim žarenjem na čeliku 16Mo3 postiže se ujednačenje i usitnjenje zrna s redukcijom lokalnih zakaljenih zona. Kod čelika X10CrAl18 normalizacijskim žarenjem dolazi do pogrubljenja zrna. Kako se postupak elektrolučnog zavarivanja svornjaka često koristi u kotlogradnji radi pričvršćivanja obloga, tada je bitno naglasiti potrebu normalizacijskog žarenja radi korekcije lokalnog zakaljenja na osnovnom materijalu kotla (npr. čelik 16Mo3) kako bi se vratila duktilnost čelika.

5. LITERATURA

[1] …, ASME Boiler and Pressure Vessel Code and International Code, Qualification Standard for Welding and Brazing procedures, Welders, Brazers, and Welding and Brazing Operators, ASME IX, The American Society of Mechanical Engineers New York, New York, 2004, 190 str.

[2] …, Jefferson's Welding Encyclopedia on CD-ROM, Eighteenth Edition, Edited by Robert L. O'Brien, American Welding Society, 1997, str. 34-38.

[3] …, "Schweissen-Bolzenschweißen von metallischen Werkstoffen", EN ISO 14555:1998, International Organization for Standardization, 1998, str. 5-32.

[4] Klarić, Š.: Utjecaj parametara elektrolučnog zavarivanja svornjaka na kvalitetu zavarenog spoja / doktorski rad. Slavonski Brod : Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, 2009

[5] Trillmich, R: Bolzenschweißen in Übereinstimmung mit DIN EN ISO 14555, Köco/K.S.M.Holland.
www.stiftlassen.nl/Downloads/artikel%20stiftlassen%20techinfo1_d.pdf. (26.04.2006.)

[6] …, High Temperature Ferritic Stainless Steel, Outokumpu Stainless AB, Hot Rolled Plate, Sweden, www.outokumpu.com/29154.epibrw. (05.02.2009.)

[7] Samardžić, I; Klarić, Š; Kladarić, I.: Utjecaj parametara zavarivanja i toplinske obrade na svojstva zavarenog spoja kod elektrolučnog zavarivanja svornjaka. // Zavarivanje. 51 (2008) ; 185-194

KEMIJSKA POSTOJANOST KERAMIČKIH DIMOVODNIH CIJEVI

CHEMICAL STABILITY OF CERAMICS CHIMNEY FLUE PIPES

Marija Kostanjevec, Dino Sajko, Vera Rede, Lidija Ćurković
Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, Zagreb

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

SAŽETAK:
Dimovodni sustavi služe za neometano odvođenje dimnih plinova koji nastaju izgaranjem. Procesi koji se odvijaju pri izgaranju dovode do stvaranja kiselog kondenzata u dimnjaku koji može uzrokovati propusnost dimovodne cijevi, što u eksploataciji može negativno utjecati na mehanička svojstva i nosivost konstrukcije. Kondenzat između ostalog sadrži 4%-tnu HNO_3 kiselinu. U radu je ispitana kemijska postojanost keramičkih dimovodnih cijevi proizvođača Schiedel u navedenoj kiselini. Analiza mikrostrukture obavljena je optičkim mikroskopom. Prema deklaraciji proizvođača nije poznat kemijski sastav ispitivane keramičke dimovodne cijevi, stoga je prije ispitivanja kemijske postojanosti rentgenskom difrakcijom (XRD) napravljena kvalitativna fazna analiza. Kemijska postojanost keramičke dimovodne cijevi praćena je mjerenjem količine eluiranih iona Al^{3+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Si^{4+}i K^{+} tijekom 96, 192 i 288 sati. Određena je i konstanta brzine korozije.

Ključne riječi: *keramička cijev, dimnjak, kemijska postojanost.*

ABSTRACT:
Flue systems are used for evacuation of flue gases generated by combustion. Processes that occur during combustion lead to the formation of acid condensate in the chimney that can cause porosity of pipes, which can influence negatively on their mechanical properties and construction capacity during exploitation. One component of condensate is 4 % HNO_3 acid. In this paper, chemical resistance of the ceramic pipe (manufacturer Schiedel) in mention acid was investigated. Microstructure of investigated sample was analyzed by optical microscopy. There was no manufacturer specification about chemical composition of testing sample. Therefore, qualitative phase analysis of ceramic pipe was determined by X-ray diffraction (XRD). Chemical resistance of ceramic pipe was monitoring by measuring amout of eluted Al^{3+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Si^{4+} and K^{+} ions during the period of 96, 192 and 288 hours. Corrosion rate constant was also determined.

Key words: *ceramic pipe, chimney, chemical stability.*

1. UVOD

Korozija je danas jedan od važnih čimbenika svjetske krize materijala i energije i uzrok je znatnih gubitaka u gospodarstvu svake zemlje. Također, jedan je od vodećih problema koji se javlja u dimovodnim sustavima. U slučajevima kada postoji opasnost od pojave korozije, kao što je slučaj s dimovodnim cijevima, važno je obratiti pozornost na neželjene pojave kao što su zagađivanje produktima korozije, propuštanje konstrukcija (cjevovoda, spremnika i sl.) te narušavanje integriteta konstrukcije promjenom mehaničkih i fizikalnih svojstava. Ukoliko se materijal dimovodnih cijevi ne izabere na ispravan način, tj. ukoliko se u obzir ne uzmu svi procesi koji se odvijaju u dimnjaku i produkti koji nastaju, dimnjak ne može ispravno ispunjavati svoju funkciju.[1] Specifična svojstva keramičkih materijala omogućuju njihovu široku primjenu. U izuzetno dobra svojstva ubrajaju se visoka tvrdoća, visoka tlačna i savojna čvrstoća, visoki modul elastičnosti, niska toplinska rastezljivost, niska toplinska i električna vodljivost, visoka otpornost na trošenje, mala gustoća i dobra kemijska postojanost. Kemijska postojanost uglavnom se smatra jednim od glavnih prednosti tehničke keramike. Proučavanjem sastava, strukture i tehnologija preoblikovanja, žele se popraviti neka nepovoljna svojstva tehničke keramike kao što su krhkost i nepredvidivost ponašanja u složenim uvjetima opterećenja, osjetljivost na pojavu napuklina, otpornost na toplinski umor i toplinske šokove. [2-6]
U radu su navedene općenite informacije o dimovodnim sustavima, procesima koji se odvijaju u dimnjaku i zahtjevima koji se postavljaju na materijal dimovodnih cijevi. Posebna pozornost je dana tehničkoj keramici i njezinoj primjeni u dimovodnim sustavima.

Dimovodne cijevi unutar dimnjaka služe za neometano odvođenje dimnih plinova koji nastaju izgaranjem. Temperature dimnih plinova kod primjene konvencionalnih ložišta iznose max. 250°C, a kod primjene kondenzacijskih ložišta max. Teperature su do 120°C. Procesi koji se odvijaju pri izgaranju mogu dovesti do korozije dimovodnih cijevi, čime iste postaju propusne te dimni plinovi dospjevaju u zrakoprovodni prostor dimnjaka. Naime, dimovodne cijevi, ukoliko su neispravno instalirane i od neprikladnih materijala, mogu dovesti do propuštanja dimnih plinova te tako uzrokovati opasnost za ljudski život i zdravlje u smislu trovanja ugljičnim monoksidom koji se javlja u dimnim plinovima. Dimovodne cijevi također trebaju spriječiti nekontrolirani izlasak štetnog kiselog kondenzata koji nastaje prolaskom dimnih plinova kroz cijev. S vremenom ovi procesi mogu utjecati i na promjenu mehaničkih svojstava instalacija i na nosivost cijele konstrukcije. Zbog toga je potrebno pravilno odabrati materijal koji će se upotrijebiti za dijelove dimovodne instalacije te ga pravilno primijeniti u eksploataciji.

Iz svega navedenog, može se zaključiti da se od dimovodnih cijevi zahtjeva sljedeće [1]:

- nepropusnost za dimne plinove i okolni zrak,
- otpornost na toplinska naprezanja koja nastaju zbog temperature dimnih plinova i temperature koja nastaje izgaranjem čađe unutar dimnjaka (samo kod primjene krutih goriva),
- negorivost,
- čvrstoća, otpornost na torzijska naprezanja i tlak,
- što manja masa da bi se olakšala montaža,
- tehnologičnost što podrazumijeva postizanje propisane kvalitete primjenom najjednostavnijih i najjeftinijih proizvodnih postupaka,
- masovna proizvodnja,

- otpornost na eroziju kapljevinom (iako malo vjerojatna, erozija kapljevinom je moguća jer dimovodne cijevi nisu zatvorene na krovu, tj. kiša i snijeg mogu ulaziti u dimnjak),
- toplinska izolacija.

Dimni plinovi nastali izgaranjem sadrže ugljični dioksid i monoksid, dušikove okside i sumporne okside. Ako je temperatura dima ili unutrašnje površine dimnjaka niža od temperature rosišta, tada se pri kontaktu dima s kondenziranom vodenom parom stvara u dimnjaku sulfatna i/ili nitratna kiselina.
Navedene kiseline djeluju na unutarnju stijenku cijevi i pri tome je mogu oštetiti, prije svega kemijski, te samim time ugroziti postojanost dimovodnih cijevi. Kako je otpornost na koroziju jedno od najvažniji svojstava materijala dimovodnih cijevi, u radu je ispitana kemijska postojanost keramičke dimovodne cijevi u 4 % nitratnoj kiselini.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Sva ispitivanja su provedena na uzorku keramičke dimovodne cijevi „ADVANCE“ proizvođača Schiedel (slika 1). U deklaraciji proizvođača kemijski sastav nije naveden. Cijev je oblikovana izostatičkim prešanjem. Debljina stijenke cijevi nakon sinteriranja je 6 mm. Takav postupak osigurava profilnoj cijevi od tehničke keramike vrhunske karakteristike za siguran rad, otpornost na temperaturne promjene, kemijsku postojanost na kondenzat, te visoku tvrdoću, bez obzira o kakvom se ložištu ili vrsti goriva radi.



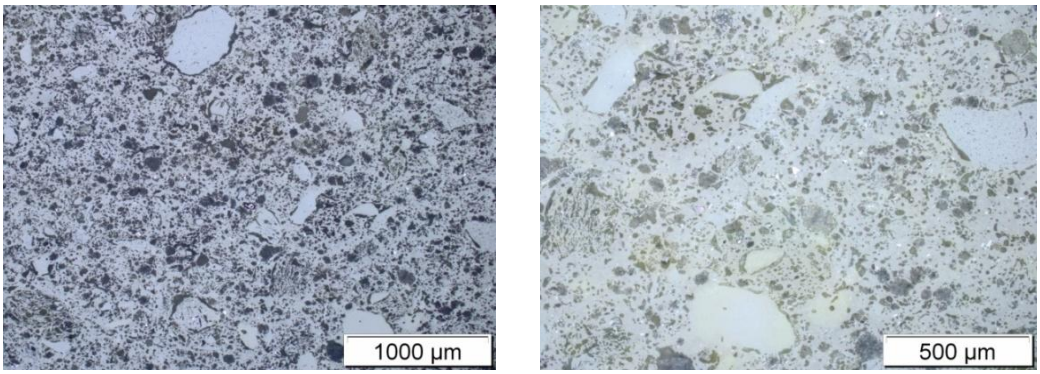
Slika 1- Keramička dimovodna cijev „ADVANCE“, proizvođača Schiedel.

U svrhu karakterizacije uzorka keramičke dimovodne cijevi određena je mikrostruktura i kvalitativni fazni sastav. Mikrostruktura ispitnog uzorka (nakon rezanja, zalijevanja u polimernu masu, brušenja i poliranja) je promatrana svjetlosnim mikroskopom sa CCD kamerom, Olympus BH.
Za određivanje faznog sastava pripremljen je praškasti uzorak usitnjavanjem u ahatnom tarioniku. Kvaliatativna fazna analiza ispitnog uzorka keramičke dimovodne cijevi određena je rendgenskom difrakcijskom analizom na uređaju Shimadzu 6000 sa okomitim goniometrom u području kuteva $2\theta = 0\text{-}80°$, uz $CuK\alpha = 0{,}15418$ nm. Radni napon generatora iznosi 30 kV, struja 30 mA.
Nakon analize mikrostrukture i faznog sastava ispitana je u laboratorijskim uvijetima kemijska postojanost uzorka keramičke dimovodne cijevi u 4%-tnoj HNO_3. Ispitivanja su provedena na ispitnim uzorcima dimenzija 0,6 cm × 2,0 cm × 3,0 cm. Nakon rezanja uzorci su oprani destiliranom vodom u ultrazvučnoj kupelji i sušeni u sušioniku na temperaturi od $110 \pm 5\ ^{o}C$, 4 sata. Potom je određena masa i ukupna površina uzoraka. Masa uzoraka određena je na preciznoj analitičkoj vagi s točnošću mjerenja 10^{-5} g (Ohaus, Analytical plus). Četiri uzorka prenesena su u staklene bočice s čepom, te im je dodano po 25 ml otopine korozivnog medija tako da je uzorak bio posve okružen korozivnim medijem. Ispitivanje

kemijske postojanosti keramičkih dimovodnih cijevi provedeno je u vremenu od 96, 192 i 288 sati u 4%-tnoj HNO_3, dok su dva uzorka uronjena u destiliranu vodu kao slijepa proba. Nakon isteka navednih vremenskih intervala otopina je odjeljenja od keramike. Uzorci keramike su isprani destiliranom vodom, osušeni na temperaturi od 110 °C i izmjerena im je masa. Budući da nije bilo mjerljivih promjena mase ispitnih uzoraka (mjerenjem mase analitičkom vagom s točnosću od 10^{-5} g) u izdvojenim eluatima određena je masena koncentracija iona Al^{3+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Si^{4+}i K^{+}. Rezultati ispitvanja iskazani su kao količina eluiranih metalnih iona (M^{n+}) po jedinici ispitne površine (μg M^{n+}/cm^2). Količina navedenih eluiranih iona određena je atomskom apsorpcijskom spektrometrijom na uređaju AAS-6800, Shimadzu. Sva ispitivanja provedena su paralelno na 4 uzorka.

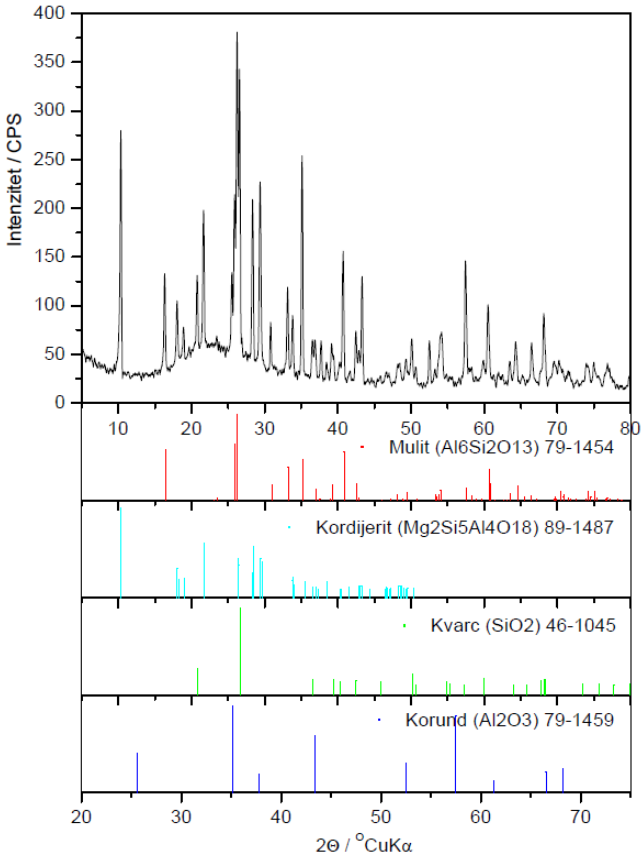
3. Rezultati i rasprava

Snimke uzoraka dobivene optičkim mikroskopom uz različito povećanje prikazane su na slici 2. Na snimkama se može jasno vidjeti da se radi o polifaznom materijalu.



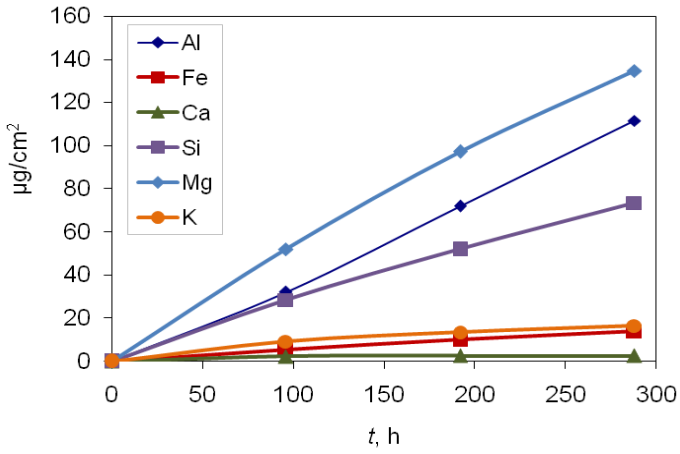
Slika 2 - Prikaz mikrostrukture poprečnog presjeka keramičke dimovodne cijevi dobiven optičkim mikroskopom pri različitom povećanju.

Rentgenski difraktogram praškastog uzorka keramičke dimovodne cijevi prikazan je na slici 3. Rezultati rentgenske difrakcijske analize ukazuju da se ispitivana keramika sastoji od sljedećih faza: mulit ($Al_6Si_2O_{13}$), kordijerit ($Mg_2Si_5Al_4O_{18}$), korund (Al_2O_3) i kvarc (SiO_2). U uzorku je prisutna i staklena faza.



Slika 3 - Rentgenski difraktogram praškastog uzorka keramike za dimovodne cijevi.

Tijekom ispitivanja kemijske postojanosti masa uzoraka se nije relevantno promijenila (mjerenjem mase na analitičkoj vagi s točnošću od 10^{-5} g). Stoga je kemijska postojanost praćena određivanjem količine eluiranih iona Al^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^{+} , Si^{4+} i Fe^{3+} u korozijskoj otopini. Usporedba količine svih eluiranih iona, iskazana kao količina eluiranih iona po jedinici ispitne površine, u ovisnosti o vremenu izloženosti korozivnom mediju prikazana je na slici 4.



Slika 4 - Usporedba količine svih eluiranih iona ovisno o vremenu izloženosti u HNO_3 kiselini.

Iz dobivenih rezultata može se uočiti da količina eluiranih iona raste s porastom vremena izloženosti. Najveća je količina eluiranih iona Mg^{2+}, potom slijede Al^{3+}, Si^{4+}, K^{+}, Fe^{3+} te Ca^{2+}.

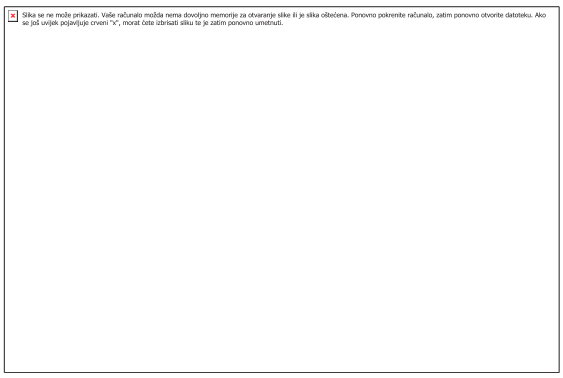
Brzina korozije ispitivane keramike pokazuje linearnu ovisnost prema relaciji:

$$\sum \mu g M^{n+} / cm^2 = K_1 \cdot t \qquad (1)$$

pri čemu je:

- K_1 (μg cm^{-2} s^{-1}) linearna konstanta brzine korozije,
- t (s) vrijeme izlaganja djelovanju korozivne otopine, a
- $\sum \mu g M^{n+} / cm^2$ ukupna količina eluiranih iona (Al^{3+}, Si^{4+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Ca^{2+} i K^{+}) izražena po jedinici površine.

Prikaže li se grafička ovisnost ukupne količine eluiranih iona o vremenu izloženosti dobiva se linearan odnos (pravac, slika 5).



Slika 5 - Linearna ovisnost ukupne količine eluiranih iona u 4 %-tnoj HNO_3 kiselini o vremenu, za određivanje vrijednosti konstante brzine reakcije.

Linearnom regresijskom analizom iz nagiba pravca određena je konstanta brzine korozije koja iznosi $3{,}40 \times 10^{-4}$ μg/$cm^2 s^1$.

4. ZAKLJUČAK

Iz slika dobivenih optičkim mikroskopom može se zaključiti da se ispitivana keramika sastoji iz više faza, što je potvrđeno i kvalitativnom rentgenskom difrakcijom (XRD). Rentgenskom difrakcijskom analizom utvrđeno je da se ispitivana tehnička keramika sastoji od sljedećih faza: mulit ($Al_6Si_2O_{13}$), kordijerit ($Mg_2Si_5Al_4O_{18}$), korund (Al_2O_3) i kvarc (SiO_2). Uzorak sadrži i staklenu fazu. Može se zaključiti da se radi o kombinaciji silikatne i oksidne keramike.
Rezultati ispitivanja kemijske postojanosti pokazuju da je u nitratnoj kiselini izmjerena određena količina iona Al^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^{+}, Si^{4+} i Fe^{3+}. Količina eluiranih iona opada u sljedećem nizu: $Mg^{2+} > Al^{3+} > Si^{4+} > K^{+} > Fe^{3+} > Ca^{2+}$. Količina eluiranih iona raste s porastom vremena izloženosti korozivnom mediju i pokazuje linearnu ovisnost. Uzevši u obzir rezultate rentgenske difrakcije, može se zaključiti da ioni Ca^{2+}, K^{+} i Fe^{3+} pripadaju staklenoj fazi, nečistoćama ili sredstvima koja se dodaju pri sinteriranju. Prema dobivenoj

vrijednosti konstante brzine korozije ($3{,}40 \times 10^{-4}$ $\mu g/cm^2 s^1$) može se zaključiti da keramičke dimovodne cijevi pokazuju dobru kemijsku postojanost na djelovanje nitratne kiseline koja se stvara kao kondenzat uslijed procesa izgaranja u dimnjaku.

Zahvala
Zahvaljujemo se prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, na kvalitativnoj rentgenskoj analizi uzorka keramičke dimovodne cijevi.

LITERATURA

[1] http://energetika-net.hr/skola/kgv/instalacije/dimovodni-sustavi
[2] T. Filetin, I. Kramer, Tehnička keramika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2005.
[3] J.S. Reed, Principles of Ceramics Processing, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995.
[4] A.G. King, Ceramic Technology and Processing, William Andrew Publishing, Inc.,Delhi, India, 2005.
[5] M. W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill, 2003.
[6] D.R. Askeland, P.P. Phule, The Science and Engineering of Materials, Thomson, Brooks/Cole, USA, 2003.

THE EFFECT OF EXTRUSION TEMPERATURE ON YOUNG´S MODULUS OF AL/SIC$_P$ COMPOSITE

Peter Krížik, Martin Balog[a], František Simančík, Tomáš Švantner
Institute of Materials & Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences
Račianska 75, 83102 Bratislava 3, Slovakia
([a]corresponding author: ummsbama@savba.sk)

Stručni članak/Professional paper

ABSTRACT

The effect of the extrusion temperature on the Young´s modulus of A5083+20 and 40 vol. % SiC_p composites prepared by powder metallurgy is presented. Microstructural characterization of extruded composites is presented. Young´s modulus in the as-produced condition was measured. The higher extrusion temperature yielded the higher Young´s modulus what was found to be attributed to higher thermal residual stresses due to the CTE mismatch between Al and SiC. This effect is more significant by higher reinforcement volume fraction.

Key words: *metal matrix composite, Young´s modulus, extrusion temperature, powder metallurgy*

1. Introduction

The weight reduction of structural parts is a general requirement if the power efficiency and environmental compatibility of various products needs to be improved. The main attention in this effort is paid to the increase of stiffness to weight ratio of structural components. This can be done either by proper geometrical changes and/or by using of materials with higher Young´s modulus to density ratio. Particulate reinforced Aluminium Matrix Composites (PAMCs) have the high potential to be the right choice for this purpose. They combine improved mechanical and physical properties (high strength and Young´s modulus, low coefficient of thermal expansion, low density) with favourable metalworking characteristics given by their still good ductility and isotropy. They can be manufactured by two principal production routes: (i) in liquid state by casting of the melt containing dispersed ceramic particles or by infiltration of particulate preform with molten aluminium alloy; (ii) in solid state by compaction of mixture made from Al alloy and ceramic powders [1,2]. The powder metallurgical (PM) approach possesses several advantages including lower processing temperature and thus better control of interfacial reaction between Al matrix and reinforcements, lower residual stresses, more uniform distribution of ceramic phase, fine-grained structure of matrix and the possibility to use wide range of Al alloys [3,4]. Moreover conventional and thus less expensive technologies can be used for the manufacturing in industrial scale.
For successful application attention needs to be paid to processing and microstructural aspects that contribute to Young´s modulus. As the spatial distribution of ceramic particles affects significantly mechanical properties [13,14] of composites, homogeneous structure without clusters of ceramic particles must be assured. The clusters, especially those ones without matrix filling the inside space, substantially decrease Young´s modulus [7,13] of composites and worsen also the surface quality of product [15,16]. The cluster free structure can be achieved by: (i) proper Al alloy powder to reinforcement particle size ratio (PSR) [5,6], (ii) sufficient amount of plastic deformation during secondary processing [7,8,9,10,11] and (iii) appropriate method and parameters of blending or milling [12].

Thermal residual stresses (TRS) always occur after manufacturing of metal matrix composites reinforced with ceramic phases, due to the mismatch in the coefficients of thermal expansion (CTEs) of both composite constituents. In particular tensile stresses in Al matrix and compressive stresses in SiC particles are induced during cooling. TRS are generally regarded as undesirable phenomena [17].

2. Experimental

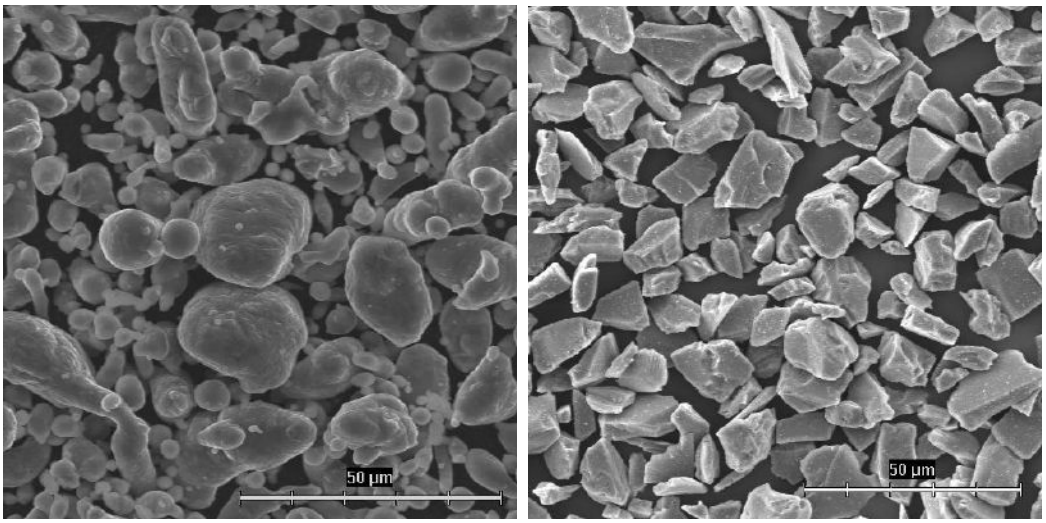
Nitrogen atomised A5083 powder with chemical composition listed in Tab.1 was supplied by company NMD G.m.b.H. Particle size less than 40 μm was used. Angular shaped SiC particles type α-6H (abrasive grade F600 FEPA Standard) with nominal particle size – 9.3 μm were supplied by Carborundum Universal LTD. 20 and 40 vol.% of SiC particles were admixed into A5083 powder and blended in 1 liter volume Turbula shaker for 30 min. The as-mixed powders were cold isostatic pressed (CIP) at 200 MPa into cca.75% dense green billets. CIP-ed billets were degassed in vacuum tube furnace by temperature 350°C for 3 h and consolidated by means of direct extrusion (using flat face die, container diameter 20 mm, extrusion ratio 11:1, ram speed of 0.5-0.8 $mm.s^{-1}$) to form 6 mm diameter rods. Material was heated up together with tool (container and die) for 45 min prior to extrusion.

Dynamic mechanical analysis (DMA) - 3-point bending tests were performed on DMA Q800 TA Instruments. Dimensions of DMA specimens were 2x4x50 mm, those were measured with accuracy 0.005 mm. Temperature of room 28 °C, frequency of 1 Hz, preload force 0.5 N and force 5 N (bending stress 25 MPa) and duration 2 minutes were set up for DMA tests. DMA specimens were machined out of extruded bars longitudinally to extrusion direction. The result of the measurement was averaged over 4 samples, each sample was measured 4 times and the error of measurement did not exceed 1%. Samples for measurement of temperature dependency of Young ´s modulus were annealed at 375°C for 5 hours before DMA tests.

Chemical composition of A5083 powder was determined by means of Inductively-Coupled Plasma Spectrometer PE ICP 5500. The density of the composites was measured via Archimedes method (balance type RADWAG AS220/X), distilled water was used as the liquid for this measurement. Morphology of powders was observed by SEM JEOL 5800. Microstructures of composites were examined by means of light microscopy - Olympus GX 51, samples were polished using standard metallographic techniques.

Table 1 The chemical composition of A5083 powder (wt.%).

	Cu	Cr	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zn	Al
A 5083	0.004	0.15	0.10	4.51	0.66	0.050	0.006	0.016	balance



a **b**

Fig.1. SEM images of a) A5083 powder (<40 µm) and b) SiC particulates F600 (9.3 µm).

3. Results and discussion

3.1 Microstructure

The microstructure of longitudinal cross-sections of the studied composites is shown in Fig.2. Mixtures made from small matrix alloy powders (less than 40 µm) and 9.3 µm SiC_p (PSR = 40/9.3 = 4.3) in combination with extrusion ratio 11:1 appeared to be appropriate to achieve uniform distribution of ceramic particles for both examined particle contents, although a few voids and clusters are visible in the case of 40 vol. % SiC_p. Extruded composites can be regarded as isotropic.

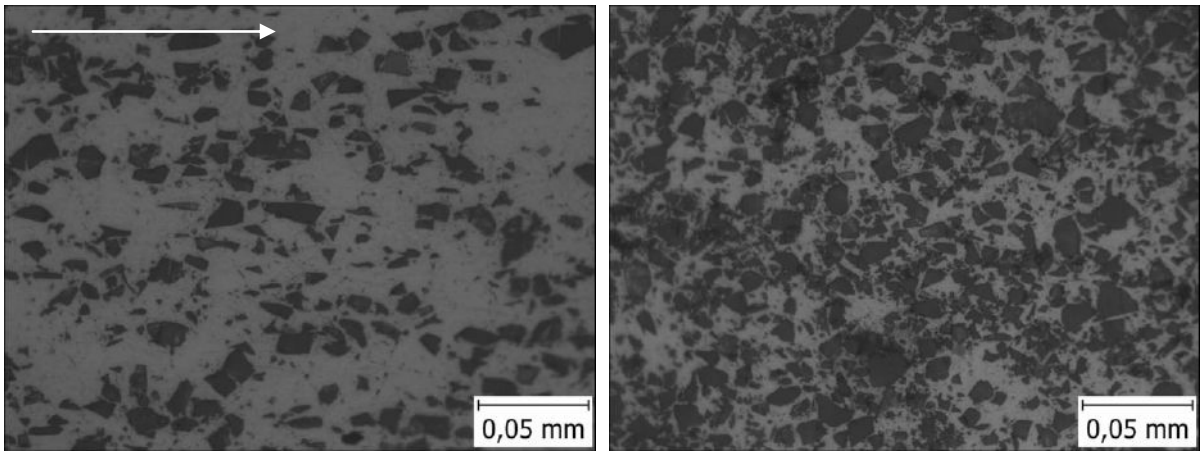


Fig.2. Longitudinal cros-section images of a) A5083+20 $\%_{vol}$ SiC_p and b) A5083+40 $\%_{vol}$ SiC_p extruded at 450°C. The arrow indicates extrusion direction (light microscopy).

3.2 Porosity

The porosity of composites was calculated using the relation:

$$\theta = 1 - \frac{\rho_c}{\rho_m(1 - V_p) + \rho_p V_p} \qquad (1.1)$$

where ρ_c is the measured density of composite, ρ_m is density of matrix alloy (2.66 $kg.m^{-3}$), ρ_p is density of SiC (3,21 $kg.m^{-3}$), V_p is volume fraction of particles. The results are given in Table 2. As can be seen almost theoretical density with residual porosity below 1 % has been achieved for both investigated systems.

Table 2 Young´s modulus, density and porosity of composites.

	Young´s modulus (GPa)		density ($kg.m^{-3}$)		porosity (%)	
Extrusion temperature (°C)	A5083+20% SiC	A5083+40% SiC	A5083+20% SiC	A5083+40% SiC	A5083+20% SiC	A5083+40% SiC
375	102.48	—	2.772	—	0.216	–-
400	101.25	135.11	2.766	2.854	0.432	0.69
450	104.36	133.64	2.773	2.835	0.18	1.36
500	104.42	139.92	2.778	2.857	0	0.59
525	–-	146.16	—	2.849	–-	0.87

3.3 Young´s modulus

Young´s modulus in as-extruded conditions is presented in Table 2 and Fig.3. As can be seen Young ´s modulus of both composite types increases with increasing extrusion temperature. The exception from this rule was observed only for two cases (for SiC content 20% at 400°C and for SiC content 40% at 450°C), where the residual porosity significantly exceeded the average value.

Significant increase of Young´s modulus was observed especially for composite with 40 vol. % SiC_p at temperatures above 450°C. It should be noted, that matrix alloy at

temperatures of 500°C and 525°C was already partially melted and extrusion in semi-solid state provided better matrix to particle interfacial contact. The decrease of residual porosity at extrusion above 500°C may confirm this assumption.

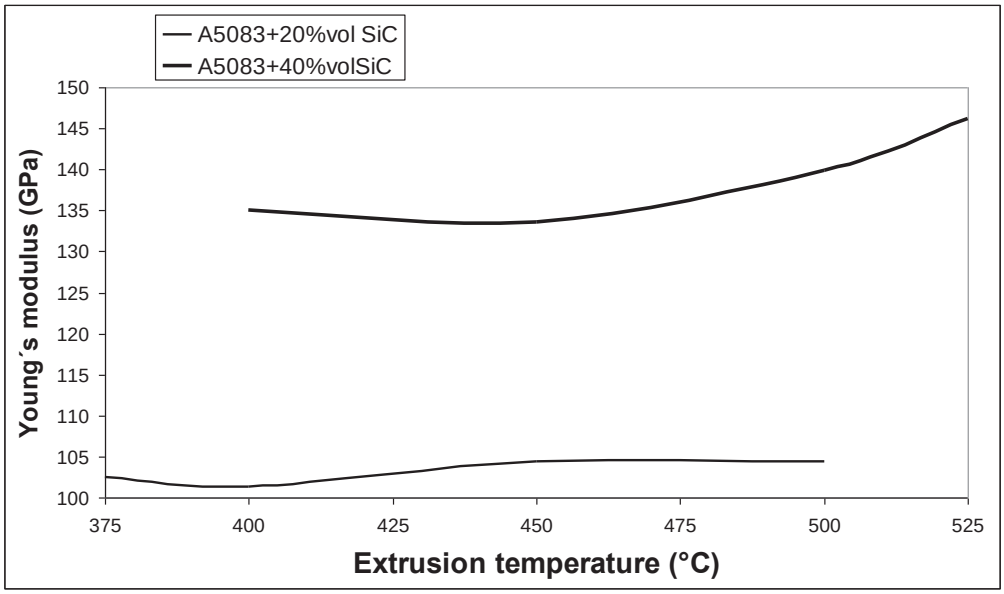


Fig.3. Young´s modulus of extruded composites.

Temperature dependency of Young´s modulus of composites A5083+20 vol.% SiC extruded at 375°C and 500°C respectively, is depicted in Fig.4. In both cases the Young´s modulus decreases with measuring temperature. The slope of this decrease significantly changes at about 160°C, where the radical reduction of matrix yield strengths is expected. The change of the slope indicates high level of residual stresses in composites at temperatures below 160°C (particles are compressed). Such residual stress improves contact between matrix and ceramic particle and thus load transfer from the matrix into reinforcements.

The decrease of Young´s modulus with increasing temperature is more pronounced for composite extruded at 375°C, though the values of Young´s modulus at room temperature are similar for both composites. This behaviour may be attributed to the better quality of interfacial contact between matrix and ceramic particles (see residual porosity) and also to high level of residual stresses at 375°C expected for composites extruded at 500°C.

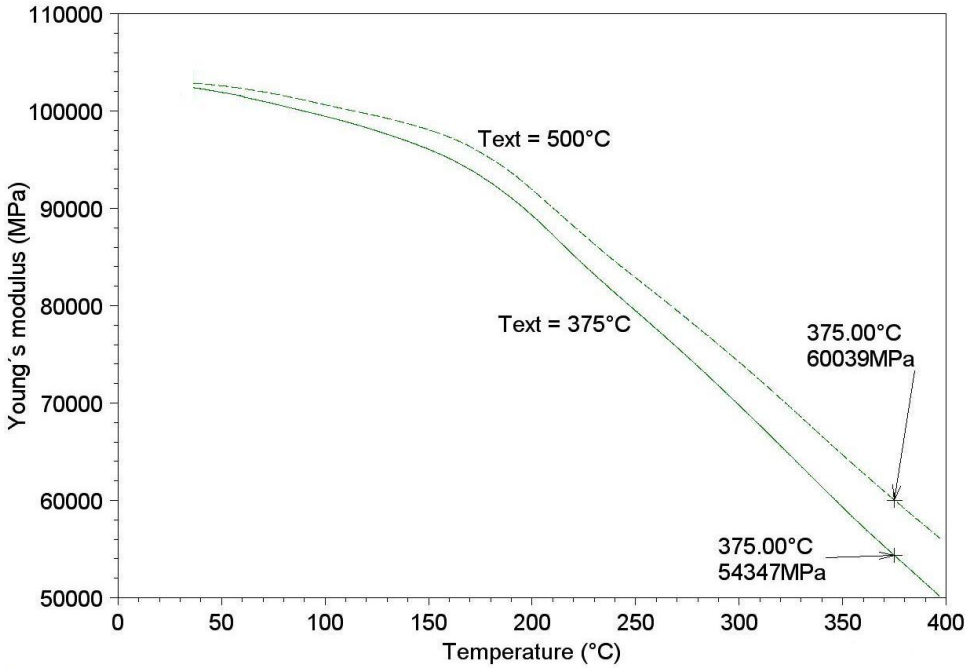


Fig.4. Temperature dependency of Young´s modulus of composites A5083+20%$_{vol}$ SiC.

4. Conclusions

The following major conclusions can be drawn:

1. Hot extrusion of powder mixtures provides an excellent tool for manufacturing of sound Al-SiC$_p$ composites. Ceramic particles were distributed quite homogenously in the matrix without significant clusters and with very low residual porosity. High quality of composite was confirmed with substantially increased values of Young´s modulus if compared with plain matrix alloy.

2. Young´s modulus measured at room temperature evidently increases with increase of extrusion temperature. This effect was more pronounced for higher reinforcement volume fraction and can be attributed to the creation of better matrix-to-reinforcement interfacial contact at high manufacturing temperature, especially at temperatures above matrix solidus.

3. Young´s modulus decreases with increasing temperature of measurement, whereas this decrease is more pronounced above 160°C, which indicates positive effect of thermally induced residual stresses on the Young´s modulus values in PAMC.

Acknowledgement

This study was elaborated within the projects "Establishment of a cross-border platform for technology transfer aimed at the application of advanced engineering materials in the region of Vienna – Bratislava" co-financed by European Regional Development Fund under the programme of Slovak-Austrian cross-border cooperation 2007-2013 and "ITMS 26240120020 – Building of center of excellence for research and development of structural composite materials – CEKOMAT II" supported from the R&D program of ERDF.

References

[1] I.A. Ibrahim, F.A. Mohamed, E.J. Lavernia, Particulate reinforced metal matrix composites - a review, Journal of Materials Science 26, 1991, p.1137
[2] F.A. Girot, J. M. Quenisset, R. Naslain, Composites Science and Technology, 30, 1987, p.155
[3] J.M. Torralba, C.E. Costa, F. Valesco, P/M aluminum matrix composites: an overview, Journal of Materials Processing Technology 133, 2003, p.203
[4] T.S Srivatsan, T.S Sudarshan, E.J Lavernia, Progress in Materials Science, Vol. 39.1995, p. 317
[5] V.V. Bhanu Prasad, B.V.R. Bhat, Y.R. Mahajan, P. Ramakrishnan, Mater. Sci. Eng. A337, 2002, p.179
[6] V.V. Bhanu Prasad, B.V.R. Bhat, P. Ramakrishnan, Y.R. Mahajan, Scripta Mater. 43, 2000, p.835
[7] A. Slipenyuk, V. Kuprin, Yu. Milman et al., Acta Materialia 54, 2006, p.157
[8] M.J. Tan, X. Zhang, Mater. Sci. Eng. A224**,** 1998, p.80
[9] Hsu-Shen Chu**,** Kuo-Shung Liu**,** Jien-Wei Yeh**,** Scripta Mater., Vol.45, I.5, 2001, p. 541
[10] A. Yazdani, E. Salahinejad, Materials and Design 32, 2011, p.3137.
[11] I. Sabirov, O. Kolednik, R.Z. Valiev, R. Pippan, Acta Materialia 53, 2005, p.4919
[12] H.T. Son, T.S. Kim, C. Suryanarayana, B.S. Chun, Mater. Sci. and Eng. A348, 2003
[13] Z.Y.Liu, Q.Z. Wang, B.L. Xiao, Z.Y.Ma: Composites: Part A 41, 2010, p.1686
[14] Z.Y.Liu, Q.Z. Wang, B.L. Xiao, Z.Y.Ma, Y.Liu: Mater. Sci. Eng. A 527, 2010, p.5582
[15] A. Slipenyuk, V. Kuprin, Yu. Milman et al., Mater. Sci. Eng. A381, 2004 , p.165
[16] I.C. Stone and P. Tsakiropoulous, Mater. Sci. Eng. A189, 1994, p. 285
[17] Z.M.Sun, J.B.Li,Z.G.Wang, W.J.Li, Acta metal mater.Vol.40, No.11, 1992, p.2961

EXAMINATION OF ACTIVATED SINTERING OF SEAWATER-DERIVED MAGNESIUM OXIDE

ISPITIVANJE AKTIVIRANOG SINTERIRANJA MAGNEZIJEVA OKSIDA IZ MORSKE VODE

Stručni članak/Professional paper

Miroslav Labor, Vanja Martinac, Jelena Jakić
Faculty of chemical technology, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia

ABSTRACT:
This study has examined activated sintering of magnesium oxide with the addition of 1, 2, or 5 mass % TiO_2 in the temperature range from 1550 to 1750 ^oC and 1, 3, or 5 hours of soaking at the maximum temperature. The magnesium oxide was obtained from seawater by substoichiometric precipitation with the addition of 80 % of the stoichiometrically required quantity of dolomite lime as the precipitation agent. The correlation and regression analysis was then performed on the experimental data to find the correlation between density as the dependent variable and independent variables of temperature, duration and TiO_2 %, using the Statistica 7 mathematical package. The results obtained indicate that the model proposed is useful and applicable for describing the dependence of density on temperature and duration of isothermal sintering, and on the mass % of TiO_2 added.

Key words: *activated sintering, TiO_2 addition, magnesium oxide from seawater, substoichiometric precipitation*

SAŽETAK:
U radu je ispitivano aktivirano sinteriranje magnezijeva oksida uz dodatak 1, 2 i 5 mas. % TiO_2 u temperaturnom intervalu od 1550 do 1750 ^oC u trajanju 1, 3 i 5 sati. Magnezijev oksid dobiven je iz morske vode nestehiometrijskim načinom taloženja uz dodatak 80 % od stehiometrijski potrebne količine dolomitnog vapna, kao taložnog sredstva. Izvršena je zatim korelacijska i regresijska analiza eksperimentalnih podataka u svrhu dobivanja veze između gustoće kao zavisne varijable i nezavisnih varijabli, temperature, vremena i postotka TiO_2, primjenom matematičkog paketa Statistica 7. Rezultati ispitivanja ukazuju da je predloženi model koristan i prihvatljiv za opisivanje ovisnosti gustoće o temperaturi i vremenu izotermnog sinteriranja te o masenom udjelu dodanog TiO_2.

Ključne riječi: *aktivirano sinteriranje, dodatak TiO_2, magnezijev oksid iz morske vode, nestehiometrijsko taloženje*

INTRODUCTION

Magnesium is the third most abundant element in seawater, after sodium and chlorine, and has the average concentration [1] of approximately 1300 ppm. The recovery of magnesium hydroxide from seawater is a fairly straightforward process [2-9]. A strong base is added to the magnesium salt solution to raise the pH to the precipitation point of magnesium, which occurs around pH 10.5. The standard practice used is to employ calcium hydroxide derived from calcined lime or dolomite lime. The precipitate is then washed and calcined to form caustic magnesia, and then sintered at elevated temperature to form high-temperature-resistant refractory material. The magnesium oxide used here was obtained from seawater by substoichiometric (MgO 80 % pptn – where pptn stands for precipitation) precipitation of magnesium hydroxide in seawater using dolomite lime. Additions of small quantities of additives are often used to improve the densification of a powder compact during sintering. The purpose of this work was to examine the effect of TiO_2 additions on the density of sintered samples of magnesium oxide in order to obtain a model of the density of sintered samples of seawater-derived magnesium oxide relative to the temperature, the duration of isothermal heating and the percent of added TiO_2.

2. EXPERIMENTAL

The seawater in which the precipitation of magnesium hydroxide took place had the following composition:
MgO = 2.530 g dm^{-3}; CaO = 0.605 g dm^{-3}

The composition of the dolomite lime used as the precipitation agent was as follows (mass %):

CaO = 57.17 %	MgO = 42.27 %
SiO_2 = 0.099 %	Al_2O_3 = 0.051 %
Fe_2O_3 = 0.079 %	

The seawater-derived magnesium hydroxide was dried at 105 ^oC and then calcined at 950 ^oC for 5 h to form caustic magnesium. The experimental procedure used to obtain magnesium hydroxide from seawater was similar to that employed in our previous studies [3, 7-9]. The chemical composition of magnesium oxide obtained from seawater by 80 % precipitation was as follows: MgO = 98.76 mass %, CaO = 0.88 mass % and B_2O_3 = 0.1934 mass %. Mixtures of magnesium oxide were then prepared with the addition of mass fractions of 1%, 2% and 5 % TiO_2. The doping oxide used was analytical reagent grade titanium (TiO_2 p.a.) in the rutile form – produced by Merck. Samples were homogenized by manual stirring in absolute ethanol (C_6H_5O p.a.). The mixtures were cold-pressed into compacts in a hydraulic press at a pressure of 625 MPa. The compacts were then sintered in a gas furnace, made by the French company Mecker (type 553), with zirconium (IV)-oxide lining, at 1550, 1650 and 1750 ^oC with 1, 3 and 5 h of soaking at the maximum temperature.
It took approximately 2 h to reach the maximum temperature in the furnace. After sintering, the samples were left to cool in the furnace. The sample density after sintering (ρ) was determined from the volume of water displaced from a calibrated cylinder according to the standard method HRN B.D8.302. The results shown represent the average of a number of measurements – an average of five measurements in each case.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 shows the experimental results obtained, under the described experimental conditions, for samples of magnesium oxide derived from seawater by substoichiometric precipitation with the addition of 80 % of the stoichiometrically required quantity of dolomite lime as the precipitation agent.

Table 1. Density, ρ, of sintered magnesium oxide samples (80 % precipitation) with and without the TiO_2 addition relative to temperature and duration of isothermal sintering, p = 625 MPa

t / °C	τ / h	ρ / g cm^{-3}			
		$\omega(TiO_2)$			
		No addition	1 %	2 %	5 %
1550	1	3,2401 ± 0,0008	3,2691 ± 0,0008	3,3243 ± 0,0004	3,3361 ± 0,0012
	3	3,3181 ± 0,0013	3,3498 ± 0,0011	3,3439 ± 0,0011	3,3744 ± 0,0008
	5	3,3514 ± 0,0013	3,3643 ± 0,0013	3,3953 ± 0,0012	3,4017 ± 0,0016
1650	1	3,3463 ± 0,0011	3,3798 ± 0,0009	3,4115 ± 0,0010	3,4257 ± 0,0008
	3	3,3513 ± 0,0012	3,3803 ± 0,0014	3,4245 ± 0,0013	3,4351 ± 0,0010
	5	3,4230 ± 0,0010	3,4128 ± 0,0011	3,4385 ± 0,0011	3,4510 ± 0,0010
1750	1	3,3522 ± 0,0011	3,4007 ± 0,0011	3,4199 ± 0,0017	3,4391 ± 0,0018
	3	3,3660 ± 0,0016	3,4593 ± 0,0014	3,4513 ± 0,0013	3,4719 ± 0,0011
	5	3,4244 ± 0,0017	3,4881 ± 0,0015	3,4933 ± 0,0018	3,5289 ± 0,0015

The experimental data indicate that the density of sintered magnesium oxide increases with the increase of temperature and duration, as well as with the increase of the mass percent of TiO_2 added. The obtained density of sintered samples amounts to more than 95 % of the theoretical density (ρ_t = 3.576 g cm^{-3}). The results obtained by the analysis of density of sintered MgO samples (80 % precipitation) indicate that the sample density (ρ) depends on the sintering temperature (t), duration of isothermal heating (τ), and mass percent of TiO_2 (x) added, as shown in the correlation matrix in Table 2.

Table 2. The correlation matrix for MgO samples (80 % precipitation)

Variables	Correlation (MgO 80 % precipitation)			
	temperature	duration	TiO_2 addition	density
temperature	1.00	0.00	-0.00	0.69
duration	0.00	1.00	-0.00	0.46
TiO_2 addition	-0.00	-0.00	1.00	0.43
density	0.69	0.46	0.43	1.00

This correlation matrix indicates that there is no correlation between factors of temperature, duration and mass percent of the addition, and that there is a significant (p = 0.05) medium-strong positive correlation between density and other factors. It was then decided to find the regression equation for density as the dependent variable and independent variables (factors) of temperature, duration and mass percentage of added TiO_2. The following multiple regression models were examined in order to obtain the best regression equation:

- $\rho = b_o + b_1 \cdot t + b_2 \cdot \tau + b_3 \cdot x + \varepsilon$ (1)
- $\rho = b_o + b_1 \cdot \ln t + b_2 \cdot \ln \tau + b_3 \cdot \ln (x+1) + \varepsilon$ (2)
- $\ln \rho = b_o + b_1 \cdot t + b_2 \cdot \tau + b_3 \cdot x + \varepsilon$ (3)
- $\rho = b_o + b_1 \cdot t + b_2 \cdot \tau + b_3 \cdot \ln (x+1) + \varepsilon$. (4)

where: ρ - dependent variable (the variable to be estimated), t, τ, x - independent variables (temperature of isothermal sintering in ^oC, duration of isothermal sintering in hours, mass percent of added TiO_2), b_o, b_1, b_2, b_3 – regression coefficients, and ε - the random error in the model.
Model (4) was found to be the best model as, compared to other models (1)–(3), it had the best rating of representativeness (higher determination coefficient R^2, lower standard estimate error s, and it met the conditions imposed by the residual analysis). Model (4) was therefore used to analyze the experimental results. Tables 4 and 5 present the results of the corresponding multiple regression analysis.

Table 4. Estimate of regression coefficients for MgO samples (80 % precipitation)

	Estimation of regression coefficients	Standard coefficient error	t-value (df = 104)	p-level	Interval estimate of regression coefficients reliability level 0.95	
					Lower limit	Upper limit
$\hat{b}_o$	2.460543	0.037200	66.14309	0.00	2.386774	2.534313
$\hat{b}_1$	0.000512	0.000022	22.87158	0.00	0.000467	0.000556
$\hat{b}_2$	0.017275	0.001119	15.44180	0.00	0.015057	0.019493
$\hat{b}_3$	0.043403	0.002813	15.43104	0.00	0.037825	0.048981

Table 4 shows that all coefficients b_i, i = 0,1,2,3 are significant at the level of p = 0.00.
The regression equation for MgO samples (80 % precipitation) is:

$$\hat{\rho} = 2.461 + 0.000512 \cdot t + 0.0173 \cdot \tau + 0.0434 \cdot \ln (x+1), \quad (5)$$

where: t – temperature in ^oC, τ - duration in h, and x – mass percent of TiO_2 added.

Table 5. Analysis of variance for samples of MgO (80 % precipitation)

source of variance	sum of squares	df number of degrees of freedom	sample variance	F	p-level
explained	0.360323	3	0.120108	333.2251	0.00
residual (not explained)	0.037486	104	0.000360		
total	0.397808	107	0.003718		

The standard residual deviation, i.e. the standard error of the regression equation (5) is s = 0.01899.
The determination coefficient is $R^2 = 0.9057$ and the multiple correlation coefficient is R = 0.9517.

Values of determination coefficients show that 90 % of density variance can be explained by the effect of variance in factors: temperature, duration, and mass percent. Only 10 % of density variance is due to some other factors and incidental effects. Moreover, the data in Table 5 indicate that the F statistics is significant at the level p = 0.00, which means that the proposed model is acceptable for predicting the density of sintered samples of MgO (80 % precipitation) in the temperature range 1550 ^{o}C – 1750 ^{o}C, for duration of isothermal sintering 1-5 h, and addition of TiO_2 1-5 mass %. The residual analysis was performed for the given model (5), for the MgO sample (80 % precipitation). The residuum has the approximately normal distribution, as seen in Figure 1.

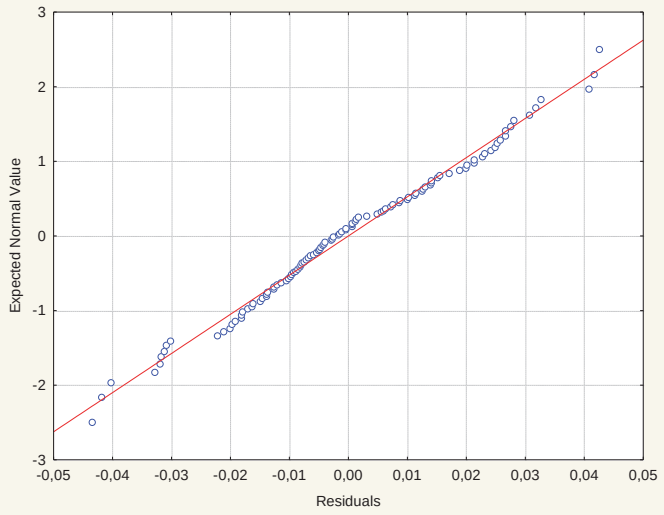


Figure 1. Test of normality of residuum for MgO samples (80 % precipitation)

Figure 2 shows the scatter diagram for density obtained experimentally vs. density calculated by the model.

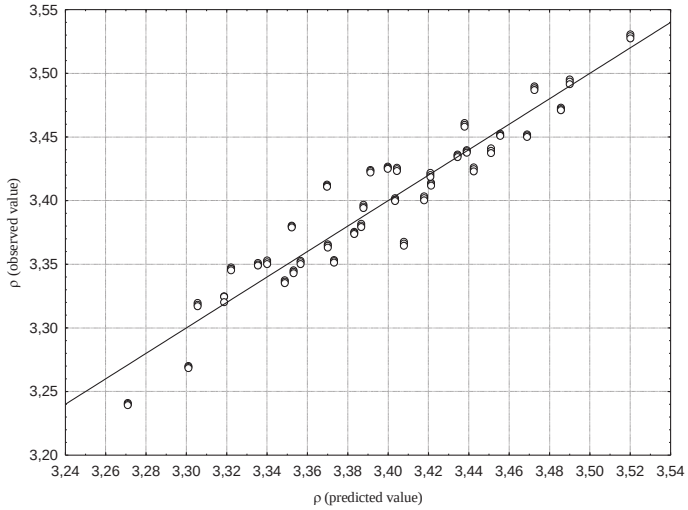


Figure 2. The scatter diagram for experimental density relative to density calculated by the model, for MgO samples (80 % precipitation)

All this leads to the conclusion that the proposed multiple regression model, which describes the dependence of density on temperature, duration and percent of TiO_2 addition for MgO samples (80 % precipitation), may be accepted. Furthermore, the multiple regression analysis was performed for density of sintered MgO samples (80 % precipitation) relative to the percent of added TiO_2 [expressed as ln (x+1)] and duration of isothermal sintering (or

temperature); the appropriate equations were derived and Figures 3 and 4 show their graphical representation.

The regression equation $\hat{\rho} = 3.3049 + 0.0173 \cdot \tau + 0.0434 \cdot \ln(x+1)$ shows the dependence of the density of sintered MgO (80 % precipitation) samples on the percent of added TiO_2 and duration of isothermal sintering (Figure 3).

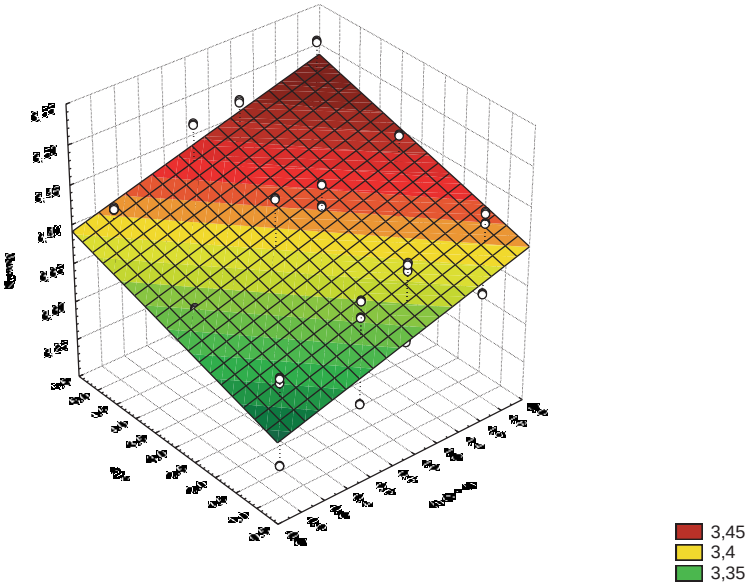


Figure 3. 3D graphical representation of the dependence of the density of sintered Mg= (80 % precipitation) samples on the percent of added TiO_2 and duration of isothermal sintering

The regression equation $\hat{\rho} = 2.5124 + 0.0005 \cdot t + 0.0434 \cdot \ln(x+1)$ shows the dependence of the density of sintered MgO (80 % precipitation) samples on the temperature of isothermal sintering and percent of added TiO_2 (Figure 4).

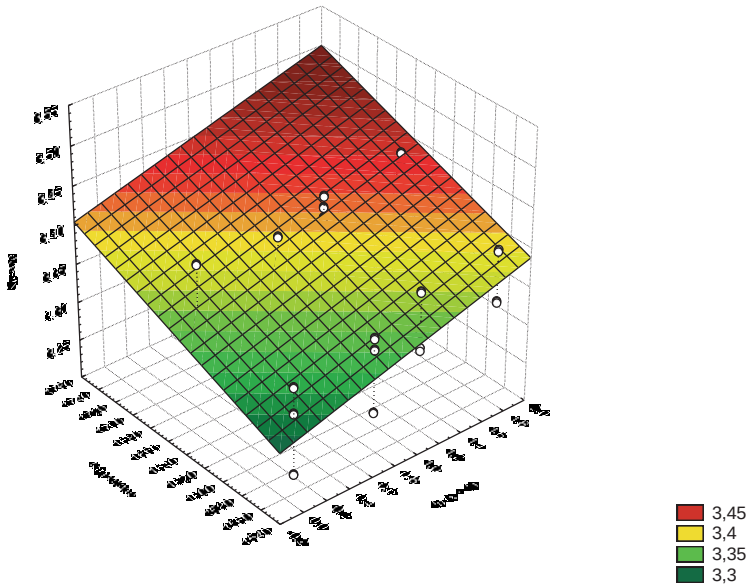


Figure 4. 3D graphical representation of the dependence of the density of sintered Mg= (80 % precipitation) samples on the temperature of isothermal sintering and percent of added TiO_2

The regression equations and their graphical representation in Figures 3 and 4 show that the regression coefficients for variables x and τ, and for variables x and τ, match the coefficients in equation (5): $\hat{\rho} = 2.461 + 0.000512 \cdot t + 0.0173 \cdot \tau + 0.0434 \cdot \ln(x+1)$.
The reason for this matching of regression coefficients in both cases lies in the independency of variables *t*, x and τ (correlation coefficient 0.00).
Regression plots that estimate the dependence of the density of seawater derived magnesium oxide samples on mass percent of added TiO_2 for individual sintering temperatures at different durations of soaking at the maximum sintering temperature (τ = 1, 3, and 5 h), as well as regression plots that estimate the dependence of density of sintered samples on mass percent of added TiO_2 for individual durations of soaking at the maximum sintering temperature at different sintering temperatures (*t* = 1550, 1650, and 1750 ^oC) have the following form:

$$\hat{\rho} = \hat{b}_o + \hat{b}_1 \cdot \ln(x+1) \qquad (6)$$

where: $\hat{\rho}$ - estimated density of sintered samples, g cm^{-3}, $\hat{b}_o, \hat{b}_1$ – estimated regression coefficients, and x – mass percent of added TiO_2.

4. CONCLUSIONS

- The statistical analysis (applying multiple regression using the Statistica 7 mathematical package) indicates the proposed model to be useful and acceptable for describing the dependence of density (ρ) on temperature (*t*) and duration of isothermal sintering (τ) and mass percent of added TiO_2 (x).

- For MgO samples (80% precipitation), the estimate of the regression function is provided by the model:
  $\hat{\rho} = 2.461 + 0.000512 \cdot t + 0.0173 \cdot \tau + 0.0434 \cdot \ln(x+1)$
  s = 0.01899, R2 = 0.9057, F(3, 104) = 333.2251, p = 0.00

- During sintering, significant densification of samples was achieved, i.e. all samples examined had a very small number of open pores.

ACKNOWLEDGMENT

The results presented stem from the scientific Project 011-0112247-2250, carried out with the support of the Ministry of science, education and sports of the Republic of Croatia.

REFERENCES

1. E. Brown et al., *Seawater: Its composition, properties and behaviour*, Butterworth Heinemann in association with The Open University, Walton Hall, Milton Keynes, 2nd Ed., 1997., p. 86.
2. N. Heasman, *Gas wärme International* **28** (1979) 392
3. B. Petric, N. Petric, *Ing. Eng. Chem. Des. Dev*. **19** (1980) 329
4. O. V. Bonney, U S Pat. 43 149 85 (to Amstar Corporation, New York), 9. Feb. 1982, *Chem. Abstr*. **96** (1982) 125549

5. Rabadžhieva D., Ivanova K., Balarev Hr., Trendafelov D., *Žurnal priklačnoji himi* **70** (1997) 375
6. Shand M. A., *The Chemistry and Technology of Magnesia*, Willey, New York, 2006.
7. N. Petric, V. Martinac, M. Labor, O. Jurin, *Kovine Zlitine Tehnologije* **33** (1999) 473
8. V. Martinac, *A study of isothermal sintering*, Ph. D. thesis, Split, 1994.
9. M. Labor, *A study of sedimentation and sintering of seawater derived magnesia*, Ph. D. thesis, Split, 2008.

APPLIANCE OF TAGUCHI METHOD OF EXPERIMENT DESIGN ON ALUMINA POWDER PREPARATION PROCESS USING SPRAY-DRIER

PRIMJENA TAGUCHI METODE PLANIRANJA EKSPERIMENTA U PROCESU PRIPRAVE AMORFNOG Al_2O_3 PRAŠKA U SUŠIONIKU S RASPRŠIVANJEM

I. Lozić, T. Penović, S. Kurajica
University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, 19 Marulićev trg, Zagreb, Croatia

Prethodno priopćenje/ Preliminary notice

ABSTRACT:
Alumina powder was prepared from aqueous solution of $Al(NO)_3$ x $9H_2O$ by a spray-drying method using a citric acid as an chelating agent. NH_4OH was used for neutralization in order to achieve pH=7 which enabled control over chelation process and prevention of precipitation. Particle size diameter of prepared powders was determined using Shimadzu SALD-3101 Dry Powder Measuring Unit. The Taguchi design of experiment was used to test the relative importance of processing parameters such as inlet temperature, concentration of solution, pump performance and spray flow rate on particle size diameter. The optimum condition for obtaining smaller particle diameter has been calculated using Taguchi´s model „Smaller is better". It was found that the lower level of pump performance in combination with higher inlet temperature have the greatest influence on producing smaller particle diameter.

Key words: *Taguchi design, spray-drier, alumina, citric acid, amorphous powder*

SAŽETAK:
Metodom raspršivanja u sušioniku pripravljen je amorfni prašak Al_2O_3 iz otopine $Al(NO)_3$ x $9H_2O$ uz dodatak limunske kiseline kao kompleksatora. Vrijednost pH otopine za sintezu namještena je na 7 dodatkom NH_4OH radi omogućavanja kontrole procesa keliranja te spriječavanja taloženja . Veličina čestica određena je uređajem Shimadzu SALD-3101. Služeći se Taguchi metodom planiranja eksperimenta prema principu „Manje je bolje" odabrani su koncentracija, ulazna temperatura, brzina pumpe i brzina strujanja zraka za utjecajne procesne parametre te su izračunati optimalni procesni uvjeti. Niža vrijednost brzine pumpe te viša temperatura pokazali su najznačajniji utjecaj u dobivanju najmanjeg promjera čestica.

Ključne riječi: *Taguchi metoda planiranja eksperimenta, sušionik s raspršivanjem, aluminijev oksid, limunska kiselina, amorfni prašak*

1. Introduction

Ultrafine alumina is an important ceramic material with a limited range of atomic nonstoichiometry, low concentrations of ionic defects and electronic carriers, high melting point, high temperature stability, high chemical inactivity, high hardness and large band gap energy [1,2]. It is widely used for structural, microelectronic and membrane applications. Alumina occurs at several different metastable phases, which are eventually converted to stable α-Al_2O_3 with thermal treatment.

Various chemical methods such as vapor phase reaction, precipitation, sol–gel, hydrothermal, combustion and spray pyrolysis synthesis have been employed to synthesize ultrafine alumina powders. Spray-drying, a well-known chemical engineering unit operation, is ideally suited for producing solid amorphous dispersions due to its rapid drying kinetics.

Citric acid has been shown to act as an efficient agent for increasing the solubility of aluminum in aqueous solutions in a range of pH=3-8 preventing the precipitation of oxyhydroxides. The control over complex species has been obtained through pH value adjustment [3,4].

A good experimental design to be used for optimization employs the fewest number of measurements to get the greatest amount of information. The Taguchi experimental design has been frequently used for screening process variables that make the greatest impact on a process [5]. This design allows the study of k = (N-1)/(L-1) factors (each with L levels) with N experimental trials, it involves the construction of a special set of orthogonal array (OA) to lay out the experiments. In this study the application of Taguchi method to test the relative importance of concentration, inlet temperature, pump performance and spray flow rate on the alumina powder preparation process using spray-drier is presented. The effects of these variables at two levels were studied using an L8 orthogonal array of Taguchi method.

2. Experimental

Materials

Aluminium nitrate ($Al(NO_3)_3$ • $9H_2O$, Kemika, >98.5%), citric acid monohydrate ($C_6H_8O_7$ • H_2O, Gram-mol, 99.5%) and ammonium hydroxide (NH_4OH, Kemika, 25%) were used as obtained.

Preparation of powders

For the preparation of the powders with spray-drying method an aqueous solution of nitrate salt and citric acid with molar rate Nitrate/Citrate=1:1 was prepared and left 24 hours to complex. After 24 h the solution was titrated with ammonium hydroxide to pH value 7 and spray dried immediately. The process variables are depicted in Table 1.

Using the Taguchi experimental design, an orthogonal array was selected due to four factors and two levels for each factor. The selected orthogonal array for this study is the L8 orthogonal array (Table 2). The advantage of using an orthogonal array is the ability to estimate all the main factor effects and all the possible interaction with a minimal number of experiments. This approach is considered as very efficient since much information is obtained from a few trials [5,6].

Table 1. and 2. Factors affecting particle size and Orthogonal L8 array

	VARIABLE	UNIT	lower value (1)	higher value (2)
A	**concentration**	mol/l	0,1	0,3
B	**inlet temperature**	˚C	150	190
C	**pump performance**	ml/min	6	8
D	**spray flow rate**	l/s	0,250	0,300

Number of experiment	SAMPLE	A	B	C	D
1	AM1/1 AM1/2	1	1	1	1
2	AM2/1 AM2/2	1	1	1	2
3	AM3/1 AM3/2	1	2	2	1
4	AM4/1 AM4/2	1	2	2	2
5	AM5/1 AM5/2	2	1	2	1
6	AM6/1 AM6/2	2	1	2	2
7	AM7/1 AM7/2	2	2	1	1
8	AM8/1 AM8/2	2	2	1	2

Characterization

Starting solutions were pulverised in spray dryer and collected. The resulting powders were then introduced into a dryer heated to a temperature of 110ºC to evaporate the moisture from powder. The diameter of particles has been examined by Shimadzu SALD-3101 Dry Powder Measuring Unit. The effect of factors affecting the particle size are calculated and discussed on the basis of orthogonal experimental Taguchi design using „Smaller is better“ analysis technique [5,6] (Table 3. and Table 4.).

The particle size values were transformed to the signal-to-noise ratio η (S/N ratio) using the equation [6]

$$\eta_{RO} = 10\log\left(\frac{1}{r}\sum_{i=1}^{r} y_i^2\right) \qquad (1)$$

The influence of factor is defined as the absolute difference between the average S/N ratio of the two levels. For example, to calculate the average effect of factor A at level 1, all results

of factor A at level 1 are averaged. Hence, the average effect of factor A at level 1, η_{A1} and the effect of factor A can be written, respectively, as:

$$\eta_{A1} = \frac{1}{2}[\eta_1 + \eta_2] \qquad (2)$$

$$A = |\eta_{A1} - \eta_{A2}| \qquad (3)$$

A factor with the largest effect has the most significant influence on the particle size [7]. The analysis of variance (ANOVA) is used to discuss the relative effect of all factors on the particle size and to determine which factor has the highest effect. Parameters used in ANOVA are calculated using the following equations:

$$SS_T = \sum_{i=1}^{8} 2(\eta_i - \eta_{MID})^2 \qquad (4)$$

$$SS_j = \sum_{i=1}^{2} 2(\eta_{j_i} - \eta_{MID})^2 \qquad (5)$$

$$SS_e = SS_T - \sum_{j=1}^{n_j} SS_j \qquad (6)$$

where:
SS_T = The sum of squares of the variance
SS_j = The sum of squares for each factor
SS_e = The sum of squares of the errors correlated to all factors
ρ_j = The percentage contribution related to each factor
The computed values for ρ_j show the relative importance of the four factors in acheiving smaller particle size.

$$\rho_j = \frac{SS_j}{SS_T} \times 100 \qquad (7)$$

In order to estimate the predicted performance of S/N ratio to obtain smaller particle size only the selected level of the significant factors is used. Defining the predicted S/N ratio, the prediction equation can be written as:

$$\hat{\eta} = \eta_{MID} + \sum_{j=1}^{p} (\Theta_j) \qquad (8)$$

where, p is the number of significant factors.

3. Results and discussion

The particle size distribution curves of powders are presented in Fig. 1. It could be noted that the curves of cummulative function are set forward to a larger particle sizes as factor D, and to some extent factors B and C, in combination with D, to a higher values [9]. From the curves representing the higher level of concentration it could also be observed that lower level of factors C and D results with smaller particle size.

SAMPLE	η1,2
AM1/1	24,797
1/2	
AM2/1	27,652
2/2	
AM3/1	29,046
3/2	

AM4/1	29,753
4/2	
AM5/1	32,781
5/2	
AM6/1	31,794
6/2	
AM7/1	27,935
7/2	
AM8/1	24,238
8/2	

Table 3. and 4. Signal-to-noise ratio (S/N Ratio) for each sample and The influence of all factors at both levels

i	ηi1	ηi2
A	27,812	29,187
B	29,256	27,743
C	26,156	30,844
D	28,640	28,359

Σ ηMID = 28,500

Table 5. The estimated effect of factors

F	L1	L2	L1-L2	OPTIMUM
A concentration	27,812	29,187	1,375	1
B inlet T	29,256	27,743	1,513	2
C pump perf.	26,156	30,844	4,688	1
D spray flow rate	28,640	28,359	0,281	2

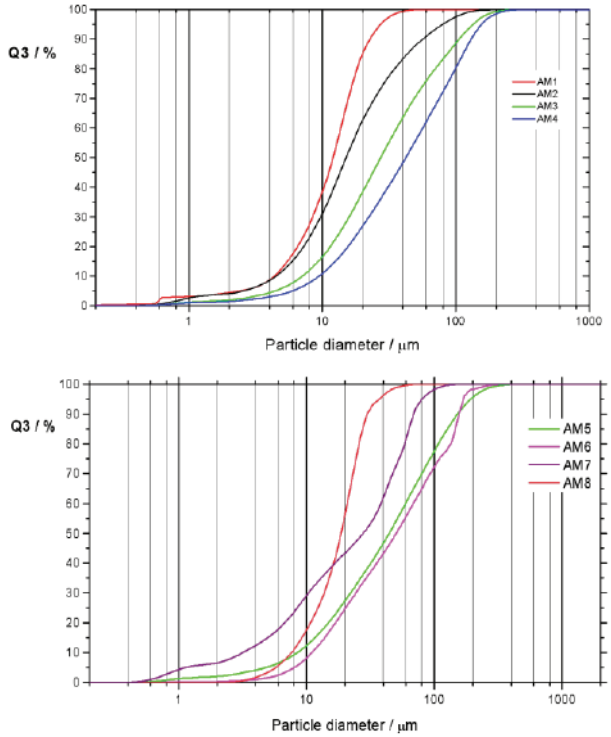
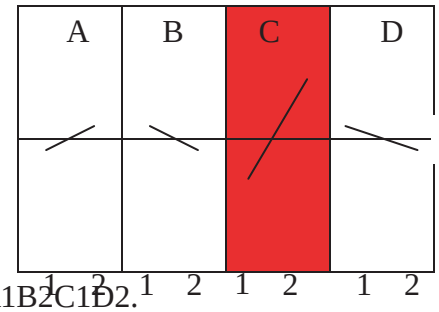


Figure 1. Cummulative function of particle size distribution of the Mn-doped alumina samples with 0.1M and 0.3M concentration

Experiments were done according to the experiment number shown in Table 2 yielding the results in Table 3. Using Table 5 the effect of each factor can be evaluated and the best factor level combination obtained. A main effect plots were used to visualize performance changes as each individual factor level is changed (Fig.2).



Each value along the *x*-axis corresponds to a 1 or level for a particular factor. The slope of the line shift indicates the degree of particular factor on the particle size. Based on Table 5 and Fig. 2, found that the strongest factor was the pump performance since its estimated effect gave the smallest value, i.e. the greatest slope. The optimal factor level combination was A1B2C1D2.

Figure 2. Main effects plot for S/N ratio

To determine which factor significantly affected the particle size, analysis of variance (ANOVA) was performed. The ANOVA result for S/N ratio of achieving smaller particle size is given in Table 6. Percent contribution (ρ %) indicates the relative power of a factor to reduce variation. For a factor with a higher percent contribution, a small variation will have a great influence on the performance. From Table 6, it can be observed that pump performance has a major influence on smaller particle size diameter. After selecting the best combination levels of factors, the final steps is to predict and verify the adequacy of the model for the determining the minimum particle size diameter. Using Eq. 8, the predicted optimum value of S/N ratio is 24,57 μm when optimum condition is applied.

4. Conclusion

The Taguchi method of experimental design has been used in evaluation of spray drier process parameters influence on particle size diameter of alumina powder. The experiment enabled quantification of the main effects of potentially influential factors on the particle size. The analysis of the results showed that in order to achieve the smallest particle size the best combination of parameters for is lower concentration and pump performance as well as higher value of inlet temperature and spray flow rate. However, the expected performance at optimum condition was obtained by considering only significant factor which is pump performance. Since the selection of value level of factors is sensitive, it is important to take note that all the findings were completely based upon the factor levels considered in this study and may vary if different factor levels are used.

Table 6. Summary of ANOVA for S/N ratio

Factor	df	SS	ρj/%	ρ/%	θj contribution
A concentration	1	1,891	2,96		
B T_{inlet}	1	2,290	3,58		
C pump performance	1	21,978	34,36	24,62	-2,344
D spray flow rate	1	0,0790	0,13		
Pooled Error	1	37,723	58,97		
Total	4	63,961	100		

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 to K. Žižek and N. Ukrainczyk for suggestions and discussion.

References

[1] E. Lopez-Navarrete, A. Caballero, A.R. Gonzalez-Elipe, M. Ocana, Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) 3057–3062.
[2] E. Lopez-Navarrete, M. Ocana, Dyes and Pigments 61 (2004) 279–286.
[3] W. H. Kuan, M. K. Wang, P. M. Huang, C. W. Wu, C. M. Chang, S. Li Wang, Water Research 39 (2005) 3457–3466.
[4] J. Li, Y. Wu, Y. Pan, Q. Ge, J. Guo, Ceramics International 33 (2007) 361–363.
[5] M. Ukrainczyk, Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam 5 (2010) 96-105.
[6] H. Mohamed, M. Hisyam Lee, M. Sarahintu, S. Salleh, B. Sanugi, Journal of Mathematics and Statistics 4 (2008) 194-198.
[7] K. Khosravi-Darani, E. Vasheghani-Farahani, S. A. Shojaosadati, Iran. J. Chem. & Chem. Eng. 23 (2004) 131–136.
[8] J. Chandradass, M. Ho Kim, D. S. Bae, Journal of Alloys and Compounds 470 (2009) L9–L12.
[9] A. B. D. Nandiyanto, K. Okuyama, Advanced Powder Technology 22 (2011) 1–19.

TRŽIŠNI RAZVOJ FLEKSOGRAFSKOG TISKA

MARKET DEVELOPMENT OF FLEXOGRAPHIC PRINTING

Zdenko Lukić[1], Nikola Mrvac[1], Mile Matijević[1], Petar Miljković[2]
[1]Sveučilište u Zagrebu - Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia
[2]EDIT d.o.o. – Vlaška 64, Zagreb, Croatia

Stručni članak/ Professional paper

SAŽETAK:
Globalni rast životnog standarda svjetske populacije ubrzao je proizvodnju robe široke potrošnje, a time i proizvodnju ambalaže i označavanja proizvoda.
Zahtjevi tržišta i razvoj tehnologije uvjetovali su da fleksografski tisak postane tehnologija s impresivnim rastom produktivnosti i kvalitete razvijajući se u svim fazama proizvodnog procesa. Određeni su tržišni segmenti u potpunosti usmjereni prema fleksibilnoj ambalaži. To usmjerenje im omogućava značajnu prednost. Kako je udio flekografskog tiska u segmentu tisaka ambalaže u porastu u radu je prezentiran trend njegovog razvoja razvoja u određenim tržišnim segmentima.

Ključne riječi: *fleksografski tisak, ambalažna industrija, fleksibilna ambalaža, tržište*

ABSTRCT:
Global growth in living standards of the world population accelerated the production of consumer goods and thus the production of packaging and labeling products.
A Flexographic printing technology, technology with an impressive growth in productivity and quality by developing in all stages of the production process became a technology due to market demands and technology development. Certain market segments are fully geared to flexible packaging. This orientation gives them a significant advantage. Share of flexographic printing in the packaging segment is in constant increase so this paper present its development trend in certain market segments.

Key words: *Flexographic printing, packaging industry, flexible packaging, market*

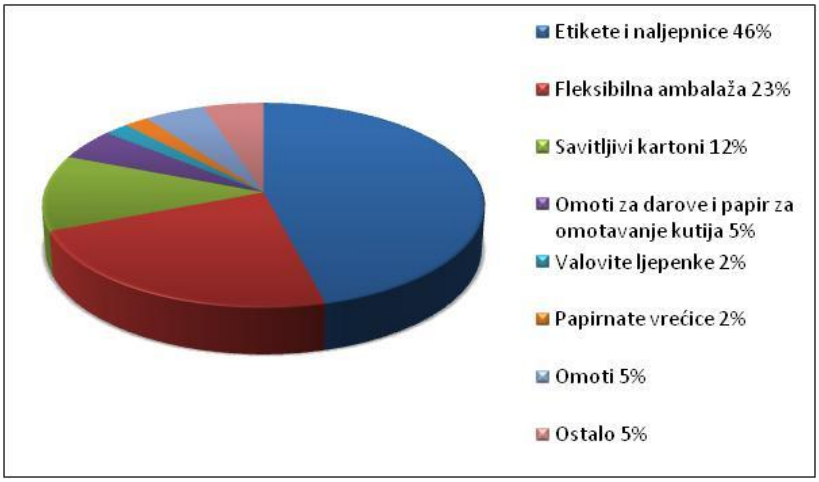
1. UVOD

Dugi niz godina kvaliteta fleksografskog tiska nije bila zadovoljavajuća. Međutim, posljednjih godina stvari se značajno mijenjaju. Tehnološka izvedba odvija se u jednom prolazu (inline). Tisak je omogućen na širokom rasponu materijala. Kvaliteta je značajno poboljšana. Sve navedeno značajno je utjecalo i na troškove tiskarskog procesa jer je suvremena tehnologija u velikoj mjeri smanjila otpad. Cijeli proizvodni proces odvija se u jednom prolazu što štedi i vrijeme i novac.
Određeni su tržišni segmenti u potpunosti usmjereni prema fleksibilnoj ambalaži. To usmjerenje im omogućava značajnu prednost. U prvom redu u smislu smanjenja troškova i vremena za prilagodbu pojedinim poslovima te kvalitete koja je i kod ovog segmenta značajno poboljšana tijekom posljednjih godina.
Fleksografski tisak za određene segmente tiskarskog tržišta postaje neizostavan.
Stalan razvoj nove tehnologije održava kontinuirani proces inovacija i poboljšavanja fleksografskog tiska koji postaje najbrže rastuća analogna tiskarska tehnika na globalnoj razini. [1]
Usmjerenost prema različitim tiskovnim podlogama fleksografskom tisku omogućava zauzimanje sve većeg segmenta tržišta koje je povezano s amabalažom.

2. TRŽIŠNI SEGMENTI FLEKSOGRAFSKOG TISKA

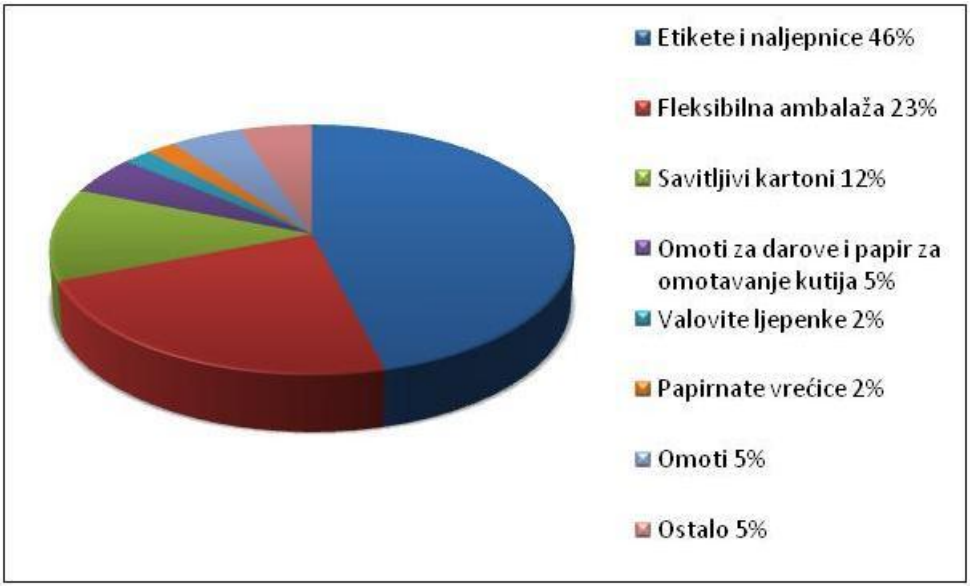
Globalni rast životnog standarda svjetske populacije ubrzao je proizvodnju robe široke potrošnje, a time i proizvodnju ambalaže i označavanja proizvoda. Proizvodi su danas pakirani u više jedinstvenih načina kao nikad prije. Fleksografski tisak nudi svestranost i mogućnost dizajnerima korištenja široke palete različitih podloga koje su dostupne na tržištu. Fleksografski tisak najvažniji je proces za tisak ambalaže uglavnom radi svoje fleksibilnosti i kontinuiranog poboljšanja kvalitete. [2]
„Fleksografski tisak se brzo kreće i gradi inovaciju na inovaciju stvarajući oblik prirodnog odabira. Tijekom godina je dramatično poboljšan i sad nudi značajne tehničke i ekonomske prednosti za većinu otisnutih proizvoda.“ [3]

Ambalažna industrija je prema FTA podijeljena na 12 specifičnih segmenata uključujući, valovite ljepenke, omote, fleksibilnu ambalažu, savitljive kartone, omote za darove i papire za omotavanje kutija, kartone za mlijeko i napitke, papirnate vrećice, tvrde papirnate kutije, sanitarni ili pribor za jednokratnu upotrebu (čaše, posude...), etikete i naljepnice.
Prema jednom istraživanju trendova u fleksografskoj industriji u suradnji sa članovima FTA udio segmenata na tržištu ambalaže je sljedeći (S*lika 1)*. [4]



Slika 1. Tržišni segmenti u fleksografskoj industriji

Iz priloženog se vidi da najveći udio ima segment tiskanja etiketa i naljepnica 46%. Fleksibilna ambalaža 23%, 30% sve ostalo.
Kako je fleksibilna ambalaža jedan od najbrže rastućih sektora ambalaže tržištu tijekom proteklog desetljeća tako će globalno tržište fleksibilne ambalaže po izvješću PIRE International, porasti će na 17,5 milijuna tona u 2014 godini uz prosječnu stopu rasta od 3,4%. [5]

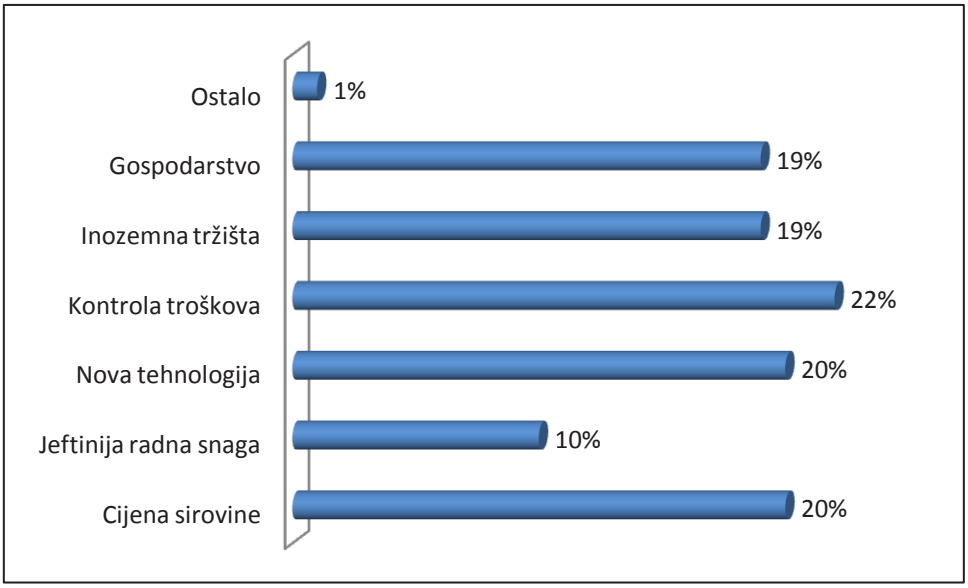


Slika 2. Utjecaj digitalne tehnologije

Ispitivanje o utjecaju digitalnog tiska na fleksografski tisak koje je provedeno unutar fleksotiskara dalo je sljedeće rezultate: 28% ispitanika očekuje poboljšanje grafike, 24% smatra da će se korištenjem digitalne tehnologije postići veća kvaliteta, 19% ih smatra da će digitalne tehnologije olakšati posao, 12% poboljšani marketing, 10% niže cijene (*Slika 2*). [4]
Kada je u pitanju ulaganje u dodatnu opremu 94% ispitanika izjasnilo se da će u sljedećih nekoliko godina biti potrebno ulaganje u nove strojeve ili dodatnu opremu. Razlozi za to su novi poslovi i proizvodi, povećanje učinkovitosti, promjena tehnologije i drugo. Izjasnilo se 6% ispitanika da neće ulagati u novu tehnologiju.

Globalni pritisci također utječu na budućnost fleksografskog tiska. Istraživanje je pokazalo da 22% ispitanika smatra da je najveći globalni čimbenik kontrola troškova, cijena sirovine i nova tehnologija po 20%. Biti u tijeku s novim strojevima i tehnologijama vrlo je zahtjevno. Sirovine utječu na cijenu. Promjene će prije ići na više nego na niže.
Također, po 19% ispitanika procijenilo je da utjecaj ima inozemno tržište i gospodarstvo.

Ako je zemlja gospodarski spora, kupovna je moć slaba što se odražava i na tisak ambalaže (*Slika 3*).

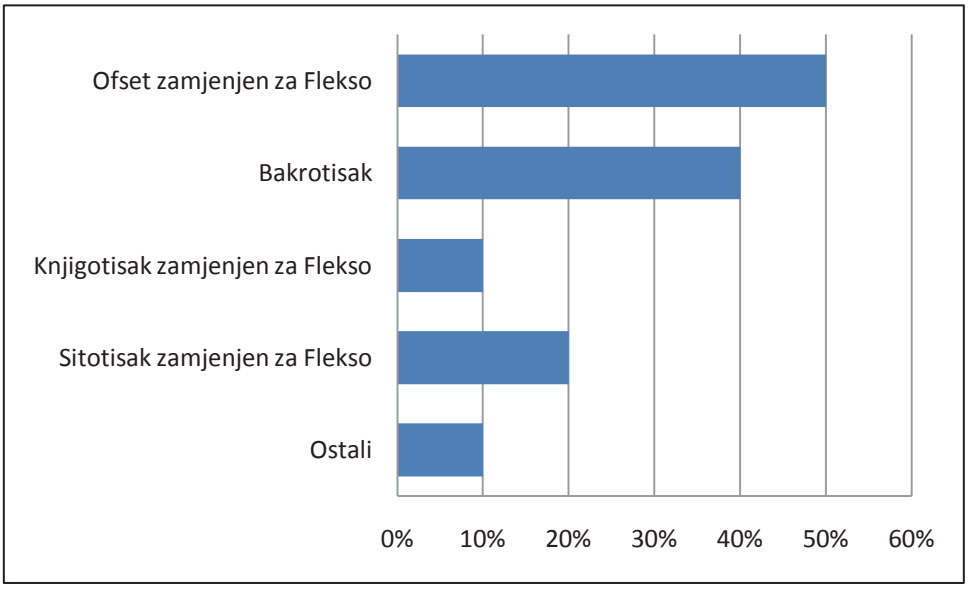


Slika 3. Utjecaj globalne sile na fleksografski tisak

Pokretačka je sila u određenim tržišnim segmentima imperativ da se razumije pokretačka snaga u svakom segmentu jer je ambalažna industrija vrlo konkurentna. Prije svega to su cijena i brzina na tržištu, kvaliteta ambalaže, zatim izgled pakiranja i dr. Također, ulaganje u nove tehnologije omogućuje da se ostane konkurentan.
Ambalažna industrija morat će se suočiti sljedećih godina s nekoliko problema. Jedan je od problema i zabrinutost za rast poslovanja što pruža mogućnost zapošljavanja. Promjena tehnologije prisiljava na ulaganje u novu opremu kako bi se moglo konkurirati drugim tehnikama tiska i stranim proizvođačima.
Trgovački lanci, također, imaju utjecaj prodajom proizvoda uz minimalnu dobit koja uzrokuje manje radne snage i minimalna sredstva za ulaganje u razvoj nove tehnologije.
Sve to utječe na smanjenje cijena u ambalažnoj industriji što se odražava na profitabilnost. Većina proizvođača ambalaže uspijeva opstati dugoročnim planiranjem i implementiranjem strategije, prilagođavanjem tržištu, uvođenjem novih programa, obrazovanjem djelatnika itd.

Ambalaža igra ključnu ulogu u grafičkoj industriji. Fleksografski tisak u tom području prevladava kao tehnika tiska za mnoge aplikacije. U svrhu toga provedeno je istraživanje organizacije PRIMIR (Print industries market information and research organisation) iz čega je proizašlo novo izvješće [1] o trendovima i procjeni fleksografske industrije na globalnoj razini i kako se taj analogni proces uklapa u digitalni svijet te koje svjetske regije pružaju mogućnost za budući rast.
Prema izvješću fleksografski tisak obuhvaća 60% tržišta tiskane ambalaže i u sljedećih nekoliko godina predviđa se rast 3-5% uglavnom u zemljama u razvoju. Iako je najviše

instalacija pogona za fleksografski tisak u Zapadnoj Europi i SAD-u globalni rast leži u tržištima u nastajanju gdje fleksografski tisak nije prevladavajući proces.
Trend povećane potražnje za pakiranim proizvodima u maloprodaji reflektira se urbanizacijom i rastom prihoda u tim zemljama te mijenjanjem percepcije o fleksografskom procesu koja se uglavnom odnosi na kvalitetu.
Dio istraživanja je vezan za percepciju i predrasude kupaca tiska prema fleksografskom tisku gdje 63% vjeruje da fleksografski tisak ima ograničenja vezanih uz kvalitetu kada su u pitanju njihove specifične aplikacije. No, unatoč tome više od 70% ispitanika također pokazuje da će njihova tvrtka povećati korištenje fleksografskog tiska u sljedećih nekoliko godina i to na način da neke druge tehnike zamjenjuje fleksografskim tiskom. (*Slika 4*).



Slika 4. Preuzimanje tržišta

Na globalnoj razini u području fleksibilne ambalaže fleksografski tisak prevladava sa 64% tržišnog udjela. [6]
Iako fleksografska tehnologija prevladava u proizvodnji ambalaže, proces poboljšanja i inovacija ne prestaje. Napredak ulazi u sve sastavnice proizvodnog procesa, od dizajna ambalaže do konačnog proizvoda (izrada tiskovnih formi, boje, aniloks cilindra te sam tisak itd.).

3. ZAKLJUČAK

Nova tehnološka dostignuća u opremi podlogama i aplikacijama stvorili su mnogo prilika za ambalažni tisak. Potreba za ambalažom sve je veća, a zahtjevi tržišta traže se u različitim oblicima, svojstvima i različitom kvalitetom uz što nižu cijenu. Ambalaža mora zadovoljiti svojom funkcionalnošću, kvalitetom i lijepim izgledom, ali ponekad zanemaruje, želeći ostvariti što veću dobitu što kraćem razdoblju, osnovnu funkciju.
Posljednjih nekoliko desetljeća fleksografski tisak kao tehnika tiska ambalaže bilježi značajan rast kako u smislu kvalitete tiska tako i u zauzimanju određenog segmenta tržišta. Po svim pokazateljima taj rast u slijedećih nekoliko godina neće stati tako da možemo reći da će se fleksografski tisak učvrstiti kao jedan od glavnih segmenata na tržištu ambalaže kad je u pitanju tisak.

4. LITERATURA

1. Adobe, Print Publishing Guide, Adobe Systems Inc.,1995.

2. Lentz, James, Szabo Marie, Hayden Joshua, Trends in the Flexographic Packaging Industry, EDSF, Pennsylvania College of Technology, 2004.

3. www.flexo4all.com/pressrelease.htm, Preuzeto: ožujak 2011.

4. Leloup, Laurent Girard, Measurement and Prediction Procedures for Printability in Flexography (MP3 Flexo), Doctoral Dissertation, Royal Institute of tehnology, Stockholm, 2002.

5. Global flexible packaging market projected to grow at 3.4% from 2009 through 2014 - http://www.plastemart.com/Plastic-Technical-Article.asp?LiteratureID=1557, Preuzeto: ožujak 2011.

6. PRIMIR, Benchmarking and Worldwide Market Trends for Flexographic Printing, 2010.

KOLORIMETRIJSKA ANALIZA UV LAKIRANE RIGIDNE VINILNE PODLOGE PRETHODNO OTISNUTE U TEHNICI OFSETNE ELEKTROFOTOGRAFIJE

COLORIMETRIC ANALYSIS OF UV VARNISHED RIGID SUBSTRATE PREVIOUSLY PRINTED IN THE TECHNIQUE OF OFFSET ELECTROPHOTOGRAPHY

Majnarić Igor[1], Bolanča Stanislav[1], Morić Marko[2], Blaž Svilićić[2]
[1]University of Zagreb Faculty of Graphic Arts, Getaldićeva 2, 10 000 Zagreb, Croatia
[2]Agencija za komercijalnu djelatnost, Savska cesta 31, 10000 Zagreb, Croatia

Stručni članak/ Professional paper

SAŽETAK:
U ovom radu analizirana je mogućnost hibridnog otiskivanja na vinilnih tiskovne podloge sa dvije najzastupljenije Nip tehnike otiskivanja (Elektrofotografije i Ink Jet-a). Eksperimentalni otisci tako su nastali otisnkivanjem na elektro-fotografskom HP Indigo stroju (tekući toner), koji su radi bolje uočljivosti premazani s različitim nanosom UV sušećeg laka (Roland UV LEC 300). U radu su istražene promjene kolornih gamuta (ΔV), te je analizirana razlika u obojenju karakterističnih tonova E$_{00}$ CMYK RGB (u punom tonu i 50% rasteru). Iako potpuno UV lakiranje daje najveći prostorni gamut, dijelomično pokrivanjem sa UV lakom ostvariti će ekonomski prihvatljivije rezultate (porast gamuta za $\Delta V_{0\text{-}66\%}$=105422). Deblji nanosi UV laka (200%) apsolutno neće imati smisla, jer se osim veće potrošnje smanjuje i prostorni gamut ($\Delta V_{100\%\text{-}200\%}$=891). Kolorne promjene su izraženije u crnim, magentnim i ljubičasto-plavim tonovima, što je posebice vidljivo u 50% RTV-a.

Ključne riječi: *UV lakiranje, tisak na vinil, gamut, ΔE_{00}, hibridni tisak*

SUMMARY:
The possibility of the hybrid printing on vinyl printing substrates in two most represented NIP printing techniques (Electrophotography and InkJet) is analyzed in this article. The produced prints were printed in Electrophotography with the liquid toner (HP Indigo 2000) and because of better noticeability they are coated with different coating of UV cured varnish (Roland UV LEC 300). The changes of the color gamut (DV) were investigated and the colour difference of the characteristic tones ΔE_{00} (CMYK RGB in solid tone and 50% in screen) were analyzed in details. Although the total UV varnishing gives maximal space gamut, partly coverage with UV varnish will realize the economic acceptable results (increase of gamut for $\Delta V_{0\text{-}66\%}$=105422). Thicker UV varnish coverage (200%) has no sense, because except greater consumption of UV varnish, the space gamut is decreased ($\Delta V_{100\%\text{-}200\%}$=891). The colour changes are more expressed in magenta and violet – blue tones what is especially visible in 50% screen areas.

Key words: *UV varnishing, printing on vinyl, gamut, ΔE_{00}, hybrid printing*

1. Uvod

Hibrini proces otiskivanja temelji se na sinhroniziranom otiskivanju sa više tiskarskih tehnologija. Pritom se primjenjuju dvije ili više tiskarskih jedinica koje moraju biti kompatibilne po brzini otiskivanja, a samim time su prilagođene za obradu rigidnih tiskovnih podloga (vinil). Samim time su pogodne za prihvaćanje različitih tipova tiskarskog bojila. U ovom radu analiziran je mogućnost korištenja hibridnog tiska u u kombinaciji elektrofotografije i piezo Ink Jeta, pri čemu se nanašaju tekuća Electroink bojila (črtverobojni otisak) i UV sušeći lak (formira se dodatni efekat sjaja). Cilj ovoga rada je sagledati učinak UV lakiranja te utvrditi njegov utjecaj na kolorne vrijednosti prethodno otisnutog bojila. Različita količina nanesenog UV laka te njezina pokrivenost utjecati će na površinska svojstva vinilne plastike, pri čemu je promjena tonova jedna od krucijalnih za grafičku industriju (1)

2. Teoretski dio

U cilju postizanja novih i kvalitetnijih grafičkih proizvoda u proizvodnom procesu tiska potrebno je primjentit hibridne tiskarske strojeve. Hibridni tisak temelje se na potpuno novim tiskarskim konstrukcijama koje primjenjuju dvije ili više tehnologija otiskivanja. Pritom se proizvodni proces može izvoditi in-line (u jednom prolazu tiskovne podloge izvode se sva otiskivanja) ili out-line (sva otiskivanja izvode se u nekoliko prolaza tiskovne podloge kroz tiskarske strojeve). Produktivnost hibridnih In-line strojeva mnogo je veća, međutim zbog brzine otiskivanja i mehanizma sušenja ogreničen je broj tiskarskih tehnologija koje se mogu povezivati. (2)

Od NIP (Non Impact Printing) tiskarskih tehnologija u obzir dolazi spajanje onih koje posjeduju identičnu proizvodnu brzinu i mogućnost otiskivanja istih tiskovnih podloga. Mogućnost tiska na neupojnim tiskovnim vrlo je kompliciranate, te kako bi se izbjeglo razljevanje bojila primjenjuju se tiskarske tehnologije čija bojila suše trenutačno (electrofotografija i UV Ink Jet). (3)

U elektrofotografskom tisku primjenjuju se praškasta i tekuća bojila (toneri). Ona tijekom tiskarskog procesa moraju biti selektivno prihvaćena na fotoreceptor. Zbog negativnog naboja tonera, prihvačanje će biti obilnije na pozitivnijim djelovima fotoreceptora, a samim time i na tiskovnu podlogu (zbog djelovanja transfer korone koja je ispod tiskovne podloge). Trenutno fiksiranje tonera ostvariti će se mehaničkim i toplinskim utiskivanjem. Primjenom visokih temperatura doći će do promjene viskoziteta bojila, te lakšeg fiksiranja za tiskovnu podlogu. (4)

Zahvalkujući svom sastavu, ElectroInk tekuće bojilo izvrsno se prihvaća za različite tiskovne podloge. ElektroInk je mješavina termalnog polimera (24 - 29%), koji je disperziran u nepolarnom hlapljivom ulju (70-75%). Djelovanjem topline (T=125ºC) doći će do gubitka nepolarnog izoparafinskog ugljikovodik, a samim time i do procesa plastifikacije. Time polimer postaje optimalan za prihvaćanje na tiskovnu podlogu. Prihvaćanje na rigidne materijale pomaže karakterističan zvjezdasti oblik čestica pigmenata čija veličina iznosi od 0,1 do 5 μm.(5)

Ink Jet tehnika otiskivanja je beskontaktni način otiskivanja, gdje se primjenjuje tekuće bojilo. Prilikom otiskivanja najmanje čestice bojila (kapljice) prolaze kroz uske mlaznice, te se direktno nanašaju na tiskovnu podlogu. Tehnološki gledano princip nanašanja tekućina može se izvoditi na dva načina: kontinuiranim mlazom i kapanjem na zahtjev. (6)

Trenutnu promjenu iz tekućeg u kruto stanje (sušenje kapljica boje) moguće je izvršiti UV sušenjem. UV sušeća bojila obično sadrže: 15-20% pigmenta, 10-25% veziva (monomeri, oligomeri), 20-35% otapala (prepolimer) i 6-15% dodataka. U tom slučaju dodaci boja u svom sastavu moraju sadržavati fotoinicijatore (5-10%). Pri izlaganju sa UV elektromagnetskim zračenjem, fotoinicijatori će osloboditi radikale koji će reagirati sa vezivom, započinjajući proces polimerizacije. Kada bojilo izložimo dužem UV zračenju (10 do 400 nm) kemijski aktivnija strana molekule veziva (dvostruka alkenska veza) će biti podvrgnuta polimerizaciji. Takva polimerizacija neće biti uspješna bez prethodnog djelovanja fotoinicijatora. Da se pospješi iskoristivost radikala, potrebno je dodati donorski proton (amin), koji će stvoriti sinergiju između dvije substance. Takva sinergija je osnovna karakteristika za UV bojila, te se ostvaruje dodatkom foto inicijatora kao što su: benzil, benzofenon i isopropilni tioksanton. (7)

Time se UV sušećim bojilima omogućuje veća primjenjena jer se smanjuje emisija otapala, veći je sjaj nastalih otiska, a i eliminira se dodatno zagrijavanje tiskovne podloge. Zbog toga je primjena UV lakiranja jedna od važnih faza kojom se može stvoriti dodatna vrijednost na grafičkim proizvodima (sjaj i zaštita od mehaničkog otiranja). Ovaj rad usredotočen je na analizu utjecaja nanosa laka, te kako se on manifestira na kolorna svojstva otisnutih vinilnih podloga.

3. Eksperimentalni dio

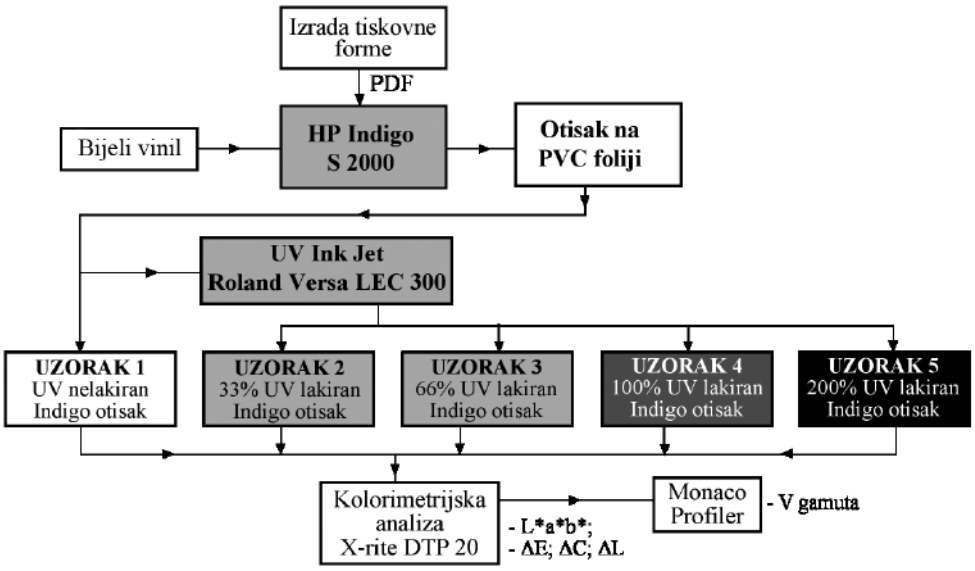
Za potrebu istraživanja napravljena je specijalna tiskovna forma koja sadrži: standardni CMYK RGB stepenasti klin (u rasponu od 10 do 100% RTV) i 378 definiranih polja (za izradu ICC profila). Eksperimentalni otisci napravljeni su na prethodno kalibriranom elektrofotografskom stroju HP Indigo S 2000, nakon čega je nastupilo eksperimentalno otiskivanje. Pritom je korištena Tekrina Dura-go Pentakard tiskovna podloga. Riječ je o 600 µm bijeloj mat vinilnoj plastici koja je premazana sa slojem pogodnim za prihvačanje ElectroInk bojila.

Za eksperimentalno UV lakiranje korišten je UV Ink Jet printer-cutter Roland Versa LEC 300 koji uz standardni CMYK koristi i UV lak i UV bijelu boju. U VersaWork RIP-u definirani su slijedeći parametri lakiranja: mod (gloss), rezolucija (740 x 740 dpi), kretanje glave (unidirection), metoda rastriranja (dither).

Na taj način formirana su 5 karakteristična uzoraka: otisci bez nanešenog laka (uzorak 1), otisci sa površinskom pokrivenošću od 33% (uzorak 2), otisci sa površinskom pokrivenošću od 66% (uzorak 3), otisci sa površinskom pokrivenošću od 100% (uzorci 4) i otisci sa površinskom pokrivenošću od 200% (uzorci 5).

Optička svojstva lakiranih i ne lakiranih papira izmjerena su sa kolorimetrijskim uređajem X-rite DTP 20 (mjerna geometrija 0/45° i standardni promatrač 10°). Tako su dobiveni CIE Lab rezultati iz kojih je izračunat: volumen gamuta, razlika u obojenju (CIE ΔE_{00}), razlika u kromatičnosti CIE ΔC_{00}, te promjena u svjetloći CIE ΔL_{00}. U preciznijoj analizi sagledano je

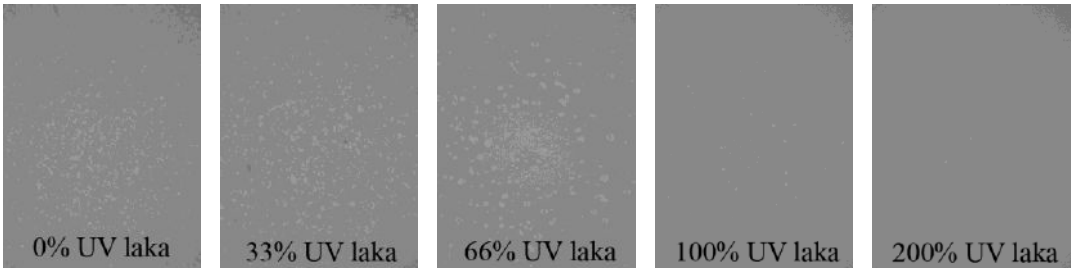
7 osnovnih kolornih područja CMYK RGB u dva tonska polja (puni tonovi i 50% RTV), te tiskovna podloga.



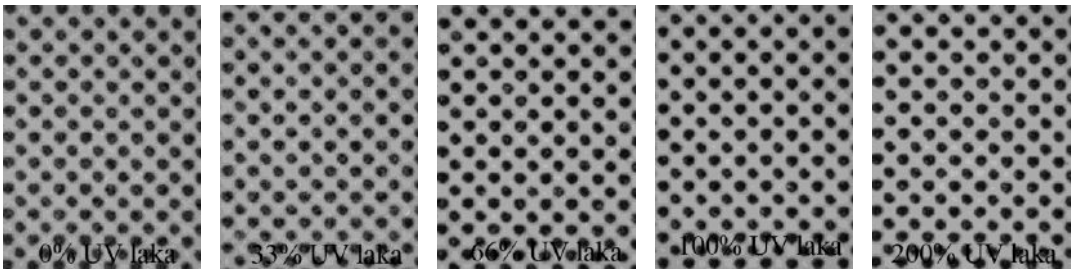
Slika 1. Shematski prikaz izvršenog eksperimenta

4. Rezultati i diskusija

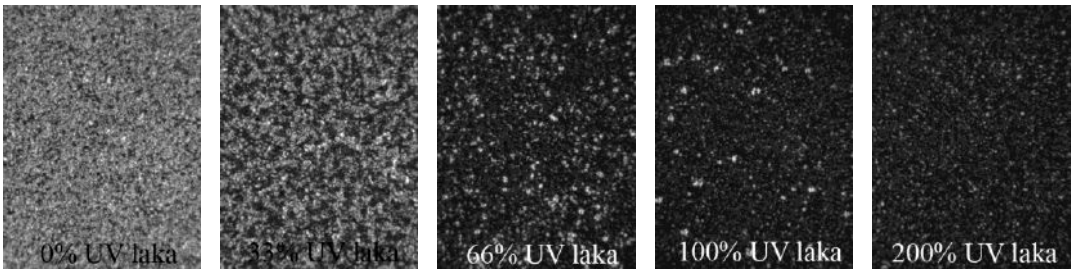
Eksperimentalnim hibridnim otiskivanjem ElectroInka i UV sušeg laka dati će znatne kolorne promjene. Slike 2, 3 i 4 prikazuje tri karakteristične površine (tiskovna podloga , 100% otisnuta crna i 50% otisnuta crna) koje su lakirane sa 5 pokrivenosti: bez UV laka, 33% UV laka, 66% UV laka, 100% UV laka i 200% UV laka.



Slika 2.Fotografije vinilne podloge (povećanje 200 x) nastale otiskivanjem na HP Indigu S-2000 i lakirane UV Ink Jet printerom Roland UV LEC 300.

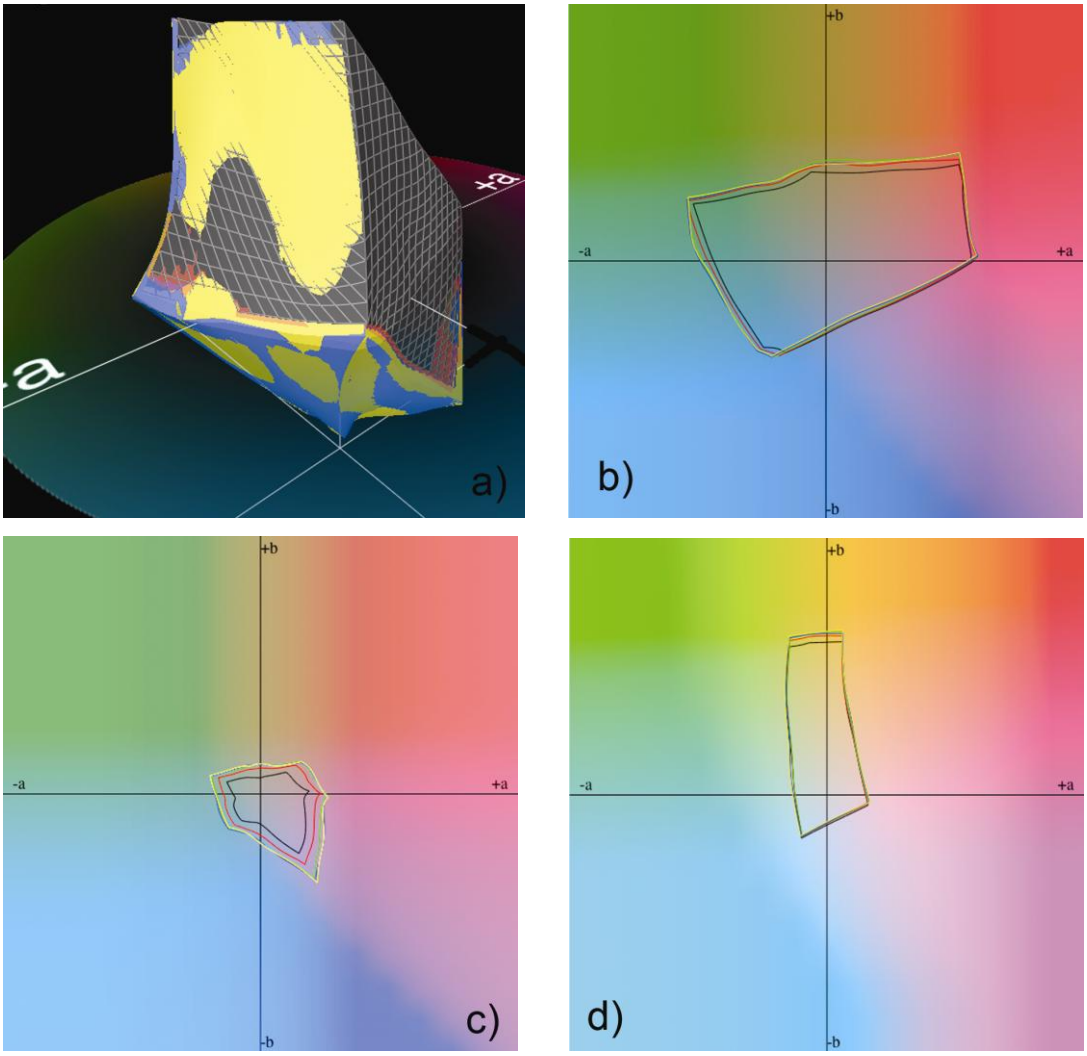


Slika 3. Fotografije 50% otisnutog crnog otiska (povećanje 200 x) nastalog otiskivanjem na HP Indigu 2000 i UV Ink Jet printeru Roland UV LEC 300.



Slika 4. Fotografije 100% otisnutog crnog otiska (povećanje 200 x) nastalog otiskivanjem na HP Indigu 2000 i UV Ink Jet printeru Roland UV LEC 300.

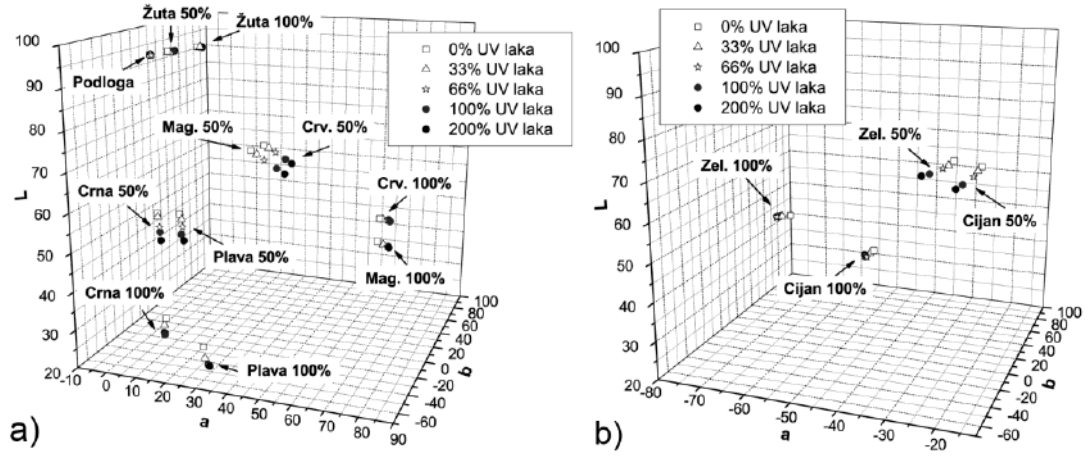
Kvaliteta djelovanja UV sušećih lakova indirektno se prati uspješnošću reproduciranja suptraktivnih i aditivnih boja. Pritom se standardno koristi ECI tiskovna forma na kojoj se nalazi 378 različito definiranih polja (tonova). One sadržavaju različite kombinacije četri procesne boje (25% 50%, 75% i 100% RTV-a). Njihovom matematičkom obradom stvoreno je 3D tijelo (gamut) koje u CIE LAB prostoru pokazuje odstupanja unutar reproduciranih tonova (slika 4). (8)



Slika 4. Prostorni gamut UV lakiranih HP Indigo otisaka: a) 3D prikaz gamuta b) 2D presjek gamuta pri svjetloći L=50% c) 2D presjek gamuta pri svjetloći L=20% d) 2D presjek gamuta pri svjetloći L=80%

Općenito gledano proces lakiranja povećati će se vrijednosti gamuta. Različitim površinskim nanašanjem UV sušećih lakova, na HP Indigo otiscima formirani su slijedeći gamuti: $V_{0\%UV}$=669498; $V_{33\%UV}$=733401; $V_{66\%UV}$=774920; $V_{100\%UV}$=772985 i $V_{200\%UV}$=772094 gamutnih jedinica. Pritom je najveća razlika nastala rastriranim lakiranjem ($\Delta V_{0\%-66\%UV}$=105422). Veliki nanosi UV laka (100 i 200%) neće ostvariti značajno povećanje tonova, te će doći i do minimalnog smanjenja ($\Delta V_{100-200\%}$=891 gamutne jedinice). Male promjene nastaju u svim tonskim područjima, a posebice kod onih čija je svjetloća manja od L=50.

Precizno određivanje promjene tonova moguće je izvršiti samo spektro-fotometrijskim uređajima (slika 5). Pri toj mjernoj metodi usredotočava se na analizi cijan, magentnih, žutih, crnih, crvenih, zelenih i ljubičasto-plavih tonova (u punom tonu i u rasterskom području od 50% RTV-a).



Slika 5. CIE LAB vrijednosti CMYK RGB tonova nastalih UV lakiranjem HP Indigo otisaka: a) područja sa pozitivnom vrijednošću kordinate a b) područje sa negativnom vrijednošću kordinate a**

Za lakše praćenje rezultata, uzorci nastali sa UV lakiranjem komparirani su sa otiscima koji na sebi nemaju nanešen lak (tablica 1). Pritom su izračunate razlike u obojenju (ΔE_{00}), razlike u kromatskim vrijednostima (ΔC_{00}) te promjene nastale u svjetlini (ΔL_{00}). (9)

Tablica 1. Razlike u obojenju tiskovnih podloga nakon izvršenog UV lakiranja

Podloga + UV lak	**ΔE_{00}**	**ΔL_{00}**	**ΔC_{00}**
P_0% lak - P_33% lak	0.89	0.15	0.66
P_0% lak - P_66% lak	1.24	0.19	1.03
P_0% lak - P_100% lak	1.34	0.02	0.72
P_0% lak - P_200% lak	**1.86**	0.14	0.74

UV lakiranjem vinila (podloge bez nanešenog bojila) neće dati značajne kolorne promjene. Promjenu tona koja je okom vidljiva nastati će s ekstremnim količinom UV laka (200%). Promjene nastala po kromatičnosti su izraženije, što znači da je došlo do laganog pomaka u smjeru –b (žuta).

Tablica 2. Razlike u obojenju cijan punih tonova i cijan rasterskih tonova (50%) nakon izvršenog UV lakiranja

Cijan puni ton + UV lak	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}	Cijan 50% RTV + UV lak	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}
C_0% lak - C_33% lak	0.70	0.66	-0.14	**C_0% lak - C_33% lak**	0.88	0.80	-0.29
C_0% lak - C_66% lak	**1.56**	1.48	-0.41	**C_0% lak - C_66% lak**	1.91	1.70	-0.76
C_0% lak - C_100% lak	1.57	1.47	-0.42	**C_0% lak - C_100% lak**	3.72	3.04	-2.02
C_0% lak - C_200% lak	1.32	1.15	-0.32	**C_0% lak - C_200% lak**	**4.73**	3.81	-2.60

Najintezivnija devijacija cijan tona postići će se s pokrivenošću od 66% laka. Nastale devijacije veće su po svjetloći (L). Rastrirane površine lakiranjem doživljavaju ujednačeniju promjenu tona. Pritom se vizualno naizraženija promjena postiže s obilatim nanašanjem UV laka (200%).

Tablica 3. Razlike u obojenju magentnih punih tonova i magentnih rasterskih tonova (50%) nakon izvršenog UV lakiranja

Mag. puni ton + UV lak	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}	Mag. 50% RTV + UV lak	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}
M_0% lak - M_33% lak	1.08	0.90	-0.39	**M_0% lak - M_33% lak**	1.18	0.78	-0.69
M_0% lak - M_66% lak	1.64	1.30	-0.67	**M_0% lak - M_66% lak**	2.70	1.86	-1.51
M_0% lak - M_100% lak	1.76	1.34	-0.71	**M_0% lak - M_100% lak**	4.84	3.39	-2.91
M_0% lak - M_200% lak	**2.26**	1.77	-0.73	**M_0% lak - M_200% lak**	**6.20**	4.41	-3.82

Indigo otisak magente će UV lakiranjem doživjeti mnogo veće promjene. Vrijednošću će se isticati magente sa nanosom 33% i 200% laka. Promjena obojenja uglavnom nastaje po svjetlini. U svijetlim magentnim područjima (M=50%) nanašanje laka ujednačeno će utjecati na promjenu tona. Kromatičnost tona tako raste dok se svjetlina smanjuje. Maksimalnim UV nanosom tonska vrijednost magentnog rasterskog polja imati će ogromnu kolornu promjenu ($\Delta E > 5$). Prito je došlo i do očite pogreške u tonu.

Tablica 4. Razlike u obojenju žutih punih tonova i žutih rasterskih tonova (50%) nakon izvršenog UV lakiranja

Žuta puni ton + UV lak	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}	Žuta 50% RTV + UV lak	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}
Y_0% lak - Y_33% lak	0.69	0.13	-0.59	**Y_0% lak - Y_33% lak**	0.97	0.20	-0.89
Y_0% lak - Y_66% lak	**1.05**	0.22	-0.87	**Y_0% lak - Y_66% lak**	2.15	0.26	-2.01
Y_0% lak - Y_100% lak	1.17	0.12	-1.05	**Y_0% lak - Y_100% lak**	3.14	0.26	-3.05
Y_0% lak - Y_200% lak	1.25	0.24	-1.09	**Y_0% lak - Y_200% lak**	**4.72**	0.41	-4.62

Od procesnih boja žuti će UV lakiranjem imati najmanje promjene. Pritom se otisci sa 66%, 100% i 200% UV laka međusobno ne razlikuju. Svjetloća ovih tonova se ne mjenja, te je promjena nastala samo po kromatčnosti (po –b kordinati). Područje kreirano sa mnoštvom sičušnih žutih elemenata imati će značajne kolorne promjene koje su vrijednostima gotovo jednake cijan rastriranom otisku.

Tablica 5. Razlike u obojenju crnih punih tonova i crnih rasterskih tonova (50%) nakon izvršenog UV lakiranja

Crna puni ton + UV lak	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}	Crna 50% RTV + UV lak	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}
K_0% lak - K_33% lak	1.74	1.45	-0.83	**K_0% lak - K_33% lak**	1.29	1.13	0.34
K_0% lak - K_66% lak	**3.29**	3.11	-0.99	**K_0% lak - K_66% lak**	4.04	3.92	0.97
K_0% lak - K_100% lak	3.46	3.35	-0.74	**K_0% lak - K_100% lak**	5.61	5.34	1.21
K_0% lak - K_200% lak	3.23	2.97	-1.16	**K_0% lak - K_200% lak**	**8.01**	7.70	1.65

Mali nanos UV laka (33%) će u akromatskom crnom tonu ostvariti okom vidljivu kolornu promjenu. U odnosu na ostala bojila, obilatijim nanosom laka stvoriti će se najveće kolorne promjene. Pritom se ekonomski isplativ optimum postiže sa 66% laka. Ekstremno velik nanos UV laka dati će negativan učinak, te će za posljedicu imati smanjenje uočljivosti crnog tona. Rastrirana crna površina lakiranjem će imati veću devijaciju u parametru svjetloće. To će imati za posljedicu ogromne tonske promjene, čime otisak postaje kontrasniji (tamniji).

Tablica 6. Razlike u obojenju crvenih punih tonova i crvenih rasterskih tonova (50%) nakon izvršenog UV lakiranja

Crv. puni ton + UV lak	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}	Crv. 50% RTV + UV lak	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}
R_0% lak - R_33% lak	0.82	0.38	-0.39	**R_0% lak - R_33% lak**	1.27	0.65	-0.87
R_0% lak - R_66% lak	**1.97**	0.96	-0.97	**R_0% lak - R_66% lak**	2.01	1.44	-1.39
R_0% lak - R_100% lak	2.10	1.20	-1.10	**R_0% lak - R_100% lak**	3.95	2.85	-2.59
R_0% lak - R_200% lak	2.15	0.92	-1.05	**R_0% lak - R_200% lak**	**5.18**	3.84	-3.33

Pri kolornom otiskivanju, spotna crvena boja nastaje otiskivanjem dva osnovna bojila (žute i magente). Pošto se tijekom otiskivanja prvo nanaša žuto bojilo, dodatno UV lakiranje će dati slične promjene tona kao i žuta (u 100% crvenom tonu najveće promjene tona postići sa pokrivenošću od 66% UV laka, dok će se u rastrskom polju najveća promjena postići sa 200% UV laka).

Tablica 7. Razlike u obojenju zelenih punih tonova i zelenih rasterskih tonova (50%) nakon izvršenog UV lakiranja

Zel. puni ton + UV lak	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}	Zel. 50% RTV + UV lak	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}
G_0% lak - G_33% lak	0.88	0.67	-0.57	**G_0% lak - G_33% lak**	1.17	1.03	-0.56
G_0% lak - G_66% lak	**1.48**	1.16	-0.91	**G_0% lak - G_66% lak**	2.19	1.80	-1.23
G_0% lak- G_100% lak	1.25	0.87	-0.88	**G_0% lak - G_100% lak**	**4.08**	3.19	-2.54
G_0% lak - G_200% lak	1.23	0.80	-0.85	**G_0% lak - G_200% lak**	5.42	4.02	-3.52

Od spotnih boja zelena će UV lakiranjem doživjeti najmanje promjene. Zbog značajnog udjela žute, 66% UV laka je optimalan za isticanje punog tona, dok će 100% nanos biti dovoljan za dobro isticanje svjetlo zelenih nijansi. Nastale promjene podjednako su izražene i po parametru svjetline i po parametru kromatičnosti.

Tablica 8. Razlike u obojenju ljubičasto-plavih punih tonova i ljubičasto-plavih rasterskih tonova (50%) nakon izvršenog UV lakiranja

h) Plav. puni ton + UV lak	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}	Plav. 50% RTV + UV lak	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}
B_0% lak - B_33% lak	1.93	1.74	-0.67	**B_0% lak - B_33% lak**	1.47	1.37	-0.18
B_0% lak - B_66% lak	**2.85**	2.61	-1.16	**B_0% lak - B_66% lak**	3.09	3.01	-0.47
B_0% lak - B_100% lak	2.93	2.70	-1.12	**B_0% lak - B_100% lak**	**5.05**	5.03	-0.39
B_0% lak - B_200% lak	3.23	3.00	-1.18	**B_0% lak - B_200% lak**	6.67	6.61	-0.68

U odnosu na uzorak 1, ljubičasto plava boja će UV lakiranjem imati najviša odstupanja, vidljiva i ljudskim okom. Pošto je ljubičasto-plava kromatski najtamnija spotna boja, njeno UV lakiranje dati će promjene slične kao i akromatska crna. To znači 66% laka za puni ton i 100% laka za 50% rasterski ton.

U rezultatima općenito se uočava tendencija većih promjena u svijetlim tonskim područjima. U tiskarskom procesu svjetli tonovi nastaju procesom rastriranja, pri čemu se kontinuirani tonovi pretvaraju u jednotonske. Pri toj tranziciji novonastale površine sadrže mnoštvo sićušnih rasterskih elemenata koji su okruženi sa neotisnutim slobodnim površinama. Lakiranjem takvih površina utjecati će se i na promjenu tona podloge i na promjenu površine otisnute s rasterskim elemenatima. Zbrojeno takve površine dati će dvostruko veću kolornu pomjenu tona. Posebice je to uočljivo s potpunim nanosom UV laka na površine otisnute u tehnici elektrofotografije.

5. Zaključak

Hibridni tisak na bazi elektrofotografije (otiskivanje vinilnih površina) i piezo Ink Jeta (segmentno lakiranje) dati će dodatnu vrijednost grafičkim proizvodima. Za veće isticanje tonova preporučaju se slijedeće jednoslojne kolorne kombinacije: crna - UV lak i magenta - UV lak. Pri debljem nanosu procesnih bojila (dvostrki nanos) potrebno je izbjegavati nanašanje žute boje. To znači da će se najveća uočljivost postići kod UV lakiranja ljubičasto-plavih tonova.

Obrada Indigo elektrofotografskih otisaka sa različitom količinom UV sušećih lakova, dati će različite tonske promjene. Pritom će maksimalni nanos UV laka (200%) ostvariti najveće kromatske promjene. Iznimka je ekstremno nanašanje UV laka na crni ElectroInk i cijan ElektroInk. Ekonomsko najunčikovitiji efekat ostvariti će se 66% nanosom UV sušećeg laka (C,Y,K, R, G, B), dok će se za isticanje magentnog i bijelog obojenja (tiskovna podloga) trebati nanjeti 200% UV laka.

Kod Indigo otisaka sa 50% rastriranom površinom, naknadno lakiranje će dati veće kolorne promjene. Te razlike su i do tri puta veće u odnosu na lakirane pune tonove. To je posebice naglašeno kod akromatske crne.

Iako cjelokupno UV lakiranje otisnute površine daje maksimalni prostorni gamut, dijelomično pokrivanjem sa UV lakom ostvariti će ekonomski prihvatljivije rezultate (povećanje gamuta za $\Delta V_{0\text{-}66\%}$=105422). Deblje nanešenje UV laka (200%) apsolutno nema smisla, jer se osim veće potrošnje smanjuje prostorni gamut ($\Delta V_{100\%\text{-}200\%}$=891).

6. Literatura

1. Kipphan H., Digital Multicolor Printing and Printmedia Production – Status, Trends, Challenges and Innovations in Technology, Equipment and Market, Proceedings of 42nd FINAT World Congress, The Hague (NL) 1999.
2. Kipphan H., Handbook of Print Media, Springer - Verlag Berlin, Heidelberg, 2001., ISNB 9-783540-673262
3. Goldmann G., The World of Printers, Oce Printing Systems GmbH, Dusseldorf, Germany 2004. ISNB 3-00-001081-5
4. Chatow C., Udi C.; The Fudamentals of Indigo's Digital Offset Colour Printing Process and How it Rivals Mechanical Offset Printing, NIP18: Proceedings of International Conference on Digital Printing Technologies, IS&T, San Diego,California, 2002; p.p. 125-129; ISBN/ISSN: 0-89208-240-2
5. Landa B et al., Toner for use in composition for developing latent electrostatic images, method of making the same and liquid composition using improved toner, 1988, Patent Unite States 4,794,651, 27
6. Tracton A. A., Coatings Technology handbook, CRC Press 2006, , Boca Raton, USA (FL), pp. 25-1, ISNB 1-57444-649-5
7. Leach, R. & Pierce, R., The Printing Ink Manual, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999, Netherlands, ISBN 0-948905-81-6
8. Majnaric et. al., Colorimetric Analysis of Electrophotographic Prints on PVC and Policarbonate, 14. Conference on Materials, Process, Friction and Wear MATRIB 09, Vela Luka, Croatia, 2009, pp 120-128, ISNB 978-953-7040-15-4
9. Luo M. R., Cui G., Rigg B., The Development of the CIE 2000 Colour-Difference Formula: CIEΔE_{2000}, Colour Research and Application, 2001, 26(5), pp.340.

ANALIZA ENERGETSKE BILANCE PRI MJERENJU KNOOPOVE TVRDOĆE ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE

AN ENERGY-BALANCE ANALYSIS OF THE ALUMINA CERAMICS KNOOP HARDNESS TESTING

Marijana Majić, Alen Mulabdić, Lidija Ćurković
Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, Zagreb

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

SAŽETAK:
U radu je analiziran utjecaj primijenjenog opterećenja na rezultate mjerenja tvrdoće aluminij oksidne keramike (Al_2O_3). Tvrdoća je mjerena Knoopovom metodom na poliranim uzorcima, u rasponu opterećenja od 4,90 N do 98,07 N. Prikazana je usporedba tri matematička modela koji se mogu primijeniti za kvantitativnu analizu utjecaja opterećenja na tvrdoću keramičkih materijala, a to su: Meyerov zakon, model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka i modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka. Modeli su analizirani sa stajališta energetske bilance, pri čemu su pretpostavljene konstantne pogreške: η predstavlja pogrešku mjerenja primijenjenog opterećenja, dok je δ pogreška mjerenja veličine otiska. Pokazano je da se pomoću opisanih modela i regresijske analize može izračunati tvrdoća koja ne ovisi o primijenjenom opterećenju, tzv. „stvarna“ tvrdoća, krhkih materijala. Rezultati su pokazali da su sva tri modela prikladna za analizu utjecaja opterećenja na Knoopovu tvrdoću Al_2O_3 keramike, no model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka daje točniju vrijednost „stvarne“ tvrdoće.

Ključne riječi: *aluminij oksidna keramika, Knoopova tvrdoća, utjecaj opterećenja na tvrdoću, energetska bilanca*

ABSTRACT:
Indentation size effect of alumina ceramics (Al_2O_3) is analysed in this paper. The Knoop hardness was measured on polished samples, in the applied load range from 4.90 to 98.07 N. Three mathematical models adequate for quantitative analysis of the ceramic materials indentation size effect were compared. These models are: Meyer's law, proportional specimen resistance model and modified proportional specimen resistance model. The models were analysed considering energy balance and introducing constant errors – η was the load measuring error, while δ was the indentation size measuring error. It is shown that described models and regression analysis can be used for the calculation of the load independent, or "true" hardness of brittle materials. Obtained results showed that all three models are adequate for the alumina indentation size effect analysis, but the proportional specimen resistance model yields more accurate "true" hardness value.

Key words: *alumina ceramics, Knoop hardness, indentation size effect, energy balance*

1. UVOD

Zbog svoje vrlo široke i raznolike primjene, aluminij oksidna keramika (Al_2O_3) najznačajniji je materijal iz skupine oksidne keramike. Gusto sinterirani Al_2O_3 odlikuje se mnogim vrlo dobrim svojstvima, kao što su: visoka čvrstoća i tvrdoća, temperaturna stabilnost, velika otpornost na trošenje te korozijska postojanost, čak i pri povišenim temperaturama. Zbog navedenih svojstava, aluminij oksidna keramika neizostavna je u brojnim granama industrije, kao što su industrija žica i kablova, tekstilna i sanitarna industrija, medicina, elektrotehnika, elektronika te brojna druga područja [1].
Konačna svojstva tehničke keramike ovise o kemijskom sastavu, mikrostrukturi, stanju površine i brojnim drugim čimbenicima. Poroznost, uključci, površinske pukotine nastale uslijed završne obrade te velika kristalna zrna glavni su uzroci pojave loma u keramičkim materijalima.
Tvrdoća tehničke keramike jedno je od njenih najčešće određivanih svojstava. Poznato je da opterećenje primijenjeno tijekom određivanja tvrdoće utječe na rezultate mjerenja, posebno kod krhkih materijala, kao što su stakla i keramike. Utjecaj opterećenja na tvrdoću (eng. *indentation size effect*) bio je predmet mnogih znanstvenih istraživanja [2-11].
U ovom je radu analiziran utjecaj opterećenja na tvrdoću sa stajališta energetske bilance, uz pretpostavljanje konstantnih pogrešaka koje su posljedica mjerne nesigurnosti prilikom mjerenja primijenjenog opterećenja (η) te veličine dobivenog otiska (δ). Prikazana je upotreba tri matematička modela koji opisuju ovu pojavu: Meyerov zakon, model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka te modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka. Pokazano je kako se iz odabranih modela, pomoću energetske bilance i regresijske analize, može izračunati „stvarna“ tvrdoća ispitnog uzorka, odn. tvrdoća koja ne ovisi o primijenjenom opterećenju.

2. PROBLEMI PRI MJERENJU TVRDOĆE METODOM PO KNOOPU

Tvrdoća se, općenito, označava kao otpornost materijala prema prodiranju drugog tijela. Budući da mjerenje tvrdoće tek neznatno oštećuje površinu ispitnog uzorka, općenito se smatra nerazornom metodom. Cijeli je postupak relativno jednostavan i brz te je tvrdoća, stoga, jedno od najčešće ispitivanih mehanička svojstava različitih materijala.
Za određivanje tvrdoće tehničke keramike najčešće se rabe metode po Vickersu (*HV*) i Knoopu (*HK*). Knoopova je metoda osobito prikladna za određivanje tvrdoće krhkih materijala, kao što su staklo i keramika. Kao indentor za Knoopovu metodu koristi se izdužena četverostrana dijamantna piramida, koja u materijalu ostavlja romboidni otisak. Tvrdoća se izračunava iz duljine duže dijagonale otiska prema izrazu:

$$HK = \alpha_K \frac{F}{d^2} \tag{1}$$

Gdje je:

HK – tvrdoća po Knoopu,
F – primijenjeno opterećenje (N),
d – otisak dulje dijagonale (mm),
α_K – geometrijska konstanta indentora (α_K =1,451 za metodu po Knoopu).

Unatoč svojoj generalnoj jednostavnosti, metoda po Knoopu ima i određena ograničenja, prvenstveno vezana uz mjernu nesigurnost. Izmjerene vrijednosti tvrdoće ovise o:

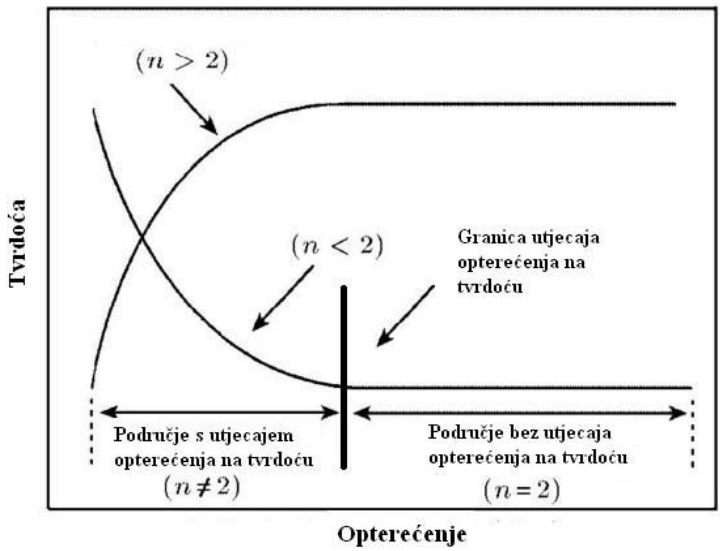
- ispitnom uzorku,
- uređaju za mjerenje tvrdoće,
- okolišu,
- mjeritelju.

Na rezultate mjerenja značajno utječe geometrija uzorka, stanje pripremljene površine, kao i primijenjeno opterećenje. Budući da se duljine dijagonala otiska očitavaju pomoću optičkog mikroskopa, i to može biti izvor pogreške, kako zbog neiskustva ispitivača, tako i zbog ograničenja samog uređaja. Isto tako, do pogrešnih rezultata može dovesti nepravilno pozicioniranje i učvršćenje uzorka te neki vanjski čimbenici, kao što su vibracije.

3. ANALIZA ENERGETSKE BILANCE PRI MJERENJU KNOOPOVE TVRDOĆE ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE

Utjecaj opterećenja na rezultate mjerenja tvrdoće

Brojna istraživanja potvrđuju da izmjerena tvrdoća obično ovisi o opterećenju, pa tako pri malim opterećenjima tvrdoća se smanjuje [2–8] ili povećava [9] s porastom opterećenja. Kod nekih materijala „prividna“ se tvrdoća smanjuje porastom opterećenja (normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću; eng. *indentation size effect*), dok se kod nekih materijala tvrdoća povećava s opterećenjem (obrnuti utjecaj opterećenja na tvrdoću; eng. *reverse indentation size effect*) [2, 9]. Utjecaj opterećenja na tvrdoću shematski je prikazan na slici 1. Kod normalnog utjecaja opterećenja na tvrdoću, pri vrlo malim opterećenjima „prividna“ je tvrdoća funkcija primijenjenog opterećenja, dok pri visokim opterećenjima tvrdoća ima konstantnu vrijednost. To je područje bez utjecaja opterećenja na tvrdoću, a ta tvrdoća, neovisna o opterećenju, naziva se „stvarna“ tvrdoća. Kod obrnutog utjecaja opterećenja na tvrdoću, „stvarna“ je tvrdoća veća od „prividne“.



Slika 1 – Shematski prikaz utjecaja opterećenja na tvrdoću [7]

Postoji nekoliko objašnjenja o razlozima zbog kojih primijenjeno opterećenje utječe na tvrdoću. Najuobičajenije tumačenje ove pojave odnosi se na sljedeće uzroke [10, 11]:

- eksperimentalne pogreške (mjerna nesigurnost pri mjerenju duljine dijagonale i / ili primijenjenog opterećenja),
- otvrdnjavanje tijekom utiskivanja,
- elastični otpor uzorka,

- elastični povrat nakon rasterećenja,
- kočenje gibanja dislokacija, granica zrna, kao i elastičnih pomaka nakon rasterećenja,
- pojava zaostalih naprezanja na površini uzorka nastalih uslijed brušenja i poliranja prije mjerenja tvrdoće.

U svrhu kvantitativnog određivanja ovisnosti primijenjenog opterećenja o veličini otiska nakon rasterećenja, predloženo je nekoliko matematičkih modela [2–4, 6, 10], od kojih su najpoznatiji:

- Meyerov zakon,
- model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka,
- modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka.

Meyerov zakon [2–4, 6, 10] empirijski je model koji opisuje povezanost između primijenjenog opterećenja F i veličine dijagonale otiska d kojeg ostavi piramida nakon utiskivanja u materijal. Ako je vrijednost Meyerovog indeksa $n \neq 2$, tada tvrdoća ovisi o primijenjenom opterećenju, a ako je $n=2$, primijenjeno opterećenje nema utjecaja na izmjerenu tvrdoću [6]. Meyerov zakon izražen je sljedećom jednakošću:

$$F = K \cdot d^n \tag{2}$$

Gdje je:

F – primijenjeno opterećenje (N),
K – konstanta materijala (N/mm^n),
d – dulja dijagonala otiska (metoda po Knoopu) (mm),
n – Meyerov indeks.

Koeficijenti K i n ovisni su o veličini primijenjenog opterećenja. Ovi se parametri dobivaju linearnom regresijom iz grafičkog prikaza logaritamske ovisnosti primijenjenog opterećenja F o veličini dijagonale otiska d, pri čemu nagib pravca predstavlja vrijednost Meyerovog indeksa n, dok odsječak na ordinati predstavlja log K. Iako se Meyerov zakon pokazao pogodnim za prikazivanje eksperimentalnih podataka, njegovo fizikalno značenje još uvijek nije na zadovoljavajući način objašnjeno.

Model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka [5, 8], eng. *proportional specimen resistance model* (PSR), predstavlja modifikaciju Meyerovog zakona. Ovaj model objašnjava odnos primijenjenog opterećenja i dijagonale otiska, razmatranjem energetske bilance te za rezultat daje sljedeći izraz:

$$F = a_1 \cdot d + a_2 \cdot d^2 \tag{3}$$

Gdje je:

a_1 – koeficijent vezan uz „prividnu“ tvrdoću, tj. elastičnu deformaciju ispitnog uzorka (Nmm^{-1}),
a_2 – koeficijent vezan uz „stvarnu“ tvrdoću, tj. plastičnu deformaciju ispitnog uzorka (Nmm^{-2}).

Koeficijent a_1 iz jednadžbe (3) prema nekim autorima predstavlja utrošenu energiju potrebnu za stvaranje novih površina, tj. otisaka i mikropukotina, dok drugi ovaj koeficijent povezuju s trenjem i elastičnošću [2]. Smatra se da je koeficijent a_2 vezan uz nastalu trajnu deformaciju [2].

Modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka [2], eng. *modified proportional specimen resistance model* (MPSR), razvijen je nakon što je utvrđeno da prethodni model (PSR) ne daje dobra rješenja za analizu podataka dobivenih u užem rasponu primijenjenih opterećenja. Modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka sažet je u sljedećem izrazu:

$$F = a_0 + a_1 \cdot d + a_2 \cdot d^2 \tag{4}$$

Gdje je:

- a_0 – koeficijent vezan uz svojstva materijala i pripremu površine ispitnog uzorka (N),
- a_1 – koeficijent vezan uz „prividnu“ tvrdoću, tj. elastičnu deformaciju ispitnog uzorka (Nmm^{-1}),
- a_2 – koeficijent vezan uz „stvarnu“ tvrdoću, tj. plastičnu deformaciju ispitnog uzorka (Nmm^{-2}).

Energetska bilanca

Fizikalno značenje koeficijenata iz jednadžbi (3) i (4) može se objasniti energetskom bilancom, odn. analizom jednadžbe za izračun tvrdoće. Za određivanje tvrdoće Knoopovom metodom (*HK*) upotrebljava se sljedeći izraz:

$$HK = \frac{F}{A} = \frac{F}{\beta d^2} \tag{5}$$

$$\beta = \frac{1}{\alpha_K} \tag{5a}$$

Gdje je:

- F – primijenjeno opterećenje (N),
- d – izmjerena duljina dijagonale (mm),
- β – konstanta indentora.

Važno je napomenuti da je β recipročna vrijednost geometrijske konstante indentora α iz izraza (1), što je naglašeno jednadžbom (5a). Nakon preuređenja, jednadžba (5) poprima sljedeći oblik:

$$Fd = \beta HKd^3 \tag{6}$$

Lijeva strana jednadžbe (6) predstavlja rad primijenjenog opterećenja, dok desnu stranu jednakosti čini energija trajne deformacije nastale uslijed utiskivanja indentora. Međutim, jednadžba (6) predstavlja nepotpuni opis energetske bilance tijekom utiskivanja jer je dodatna disipacija energije neizbježna, a može se pojaviti zbog povećanja površine uslijed utiskivanja, stvaranja mikropukotina i drugih pojava [8]. Uzimajući u obzir disipaciju energije, koja je izravno povezana s površinom otiska, jednadžba (6) može se transformirati u izraze (7) i (7a):

$$Fd = \alpha d^2 + \beta HK_T d^3 \tag{7}$$

$$F = \alpha d + \beta HK_T d^2 \tag{7a}$$

Gdje je:

- α – konstanta ovisna o površinskoj energiji materijala,
- HK_T – „stvarna“ tvrdoća.

Nakon dijeljenja jednadžbe (7) s veličinom dijagonale *d*, kao rezultat dobije se izraz (7a), koji je ekvivalentan jednadžbi (3), odn. modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka. Pretpostavka za izvođenje jednadžbe (7) jest da se vrijednost primijenjenog opterećenja uslijed utiskivanja indentora i dimenzije otiska mogu mjeriti točno. Međutim, ovaj preduvjet nije lako ispuniti zbog optičke rezolucije leća, eksperimentalne pogreške mjerenja primijenjenog opterećenja i veličine otiska, elastične deformacije i drugih čimbenika. Jednadžba (7a) se stoga ne može izravno upotrijebiti za analizu podataka dobivenih konvencionalnim metodama ispitivanja tvrdoće.
Najjednostavniji način uklanjanja eksperimentalne pogreške jest pretpostaviti konstantne pogreške: η označava pogrešku mjerenja primijenjenog opterećenja, dok je δ pogreška mjerenja veličine otiska. Vodeći računa o pretpostavljenim pogreškama mjerenja, jednadžba (7) može se zapisati u sljedećem obliku:

$$(F+\eta)(d+\delta)=\alpha(d+\delta)^2+\beta HK_T(d+\delta)^3 \tag{8}$$

Jednadžba (8) može dalje biti preuređena u sljedeći oblik:

$$F=(\beta HK_T\delta^2+\alpha\delta-\eta)+(2\beta HK_T\delta+\alpha)d+(\beta HK_T)d^2 \tag{9}$$

Jednadžba (9) ima isti oblik kao i empirijska jednadžba (4), odn. modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka, uz sljedeće pretpostavke:

$$a_0=\beta HK_T\delta^2+\alpha\delta-\eta \tag{9a}$$

$$a_1=2\beta HK_T\delta+\alpha \tag{9b}$$

$$a_2=\beta HK_T \tag{9c}$$

Iz jednadžbe (9c) vidljivo je da koeficijent a_2 ovisi samo o „stvarnoj“ tvrdoći H_T te se taj izraz može upotrijebiti kao osnovna jednadžba za izračunavanje „stvarne“ tvrdoće ispitnog materijala. Transformacijom jednadžbe (9c), uz uvrštavanje izraza (5a), dobiva se formula za izračun „stvarne“ tvrdoće:

$$HK_T=\alpha_K\cdot a_2 \tag{10}$$

Nakon nadopunjavanja jednadžbe (1) izrazima (4), (5a) i (9c), dobije se modificirana jednadžba za izračun tvrdoće:

$$HK=\alpha_K\left(\frac{a_0}{d^2}+\frac{a_1}{d}\right)+HK_T \tag{11}$$

Iz izraza (11) proizlazi sljedeća razlika između „stvarne“ i „prividne“ tvrdoće (ΔH):

$$\Delta HK=HK-HK_T=\alpha_K\left(\frac{a_0}{d^2}+\frac{a_1}{d}\right) \tag{12}$$

Iz jednadžbe (9) vidljivo je da je razlika ΔHK između „stvarne“ HK_T i „prividne“ tvrdoće HK funkcija veličine otiska d i konstante indentora α_K. Iz ovog se izraza nameće zaključak da je rasipanje energije uslijed utiskivanja indentora tijekom mjerenja tvrdoće, zajedno s mjernom nesigurnosti, vjerojatno najvažniji uzrok utjecaja opterećenja na tvrdoću krhkih materijala.

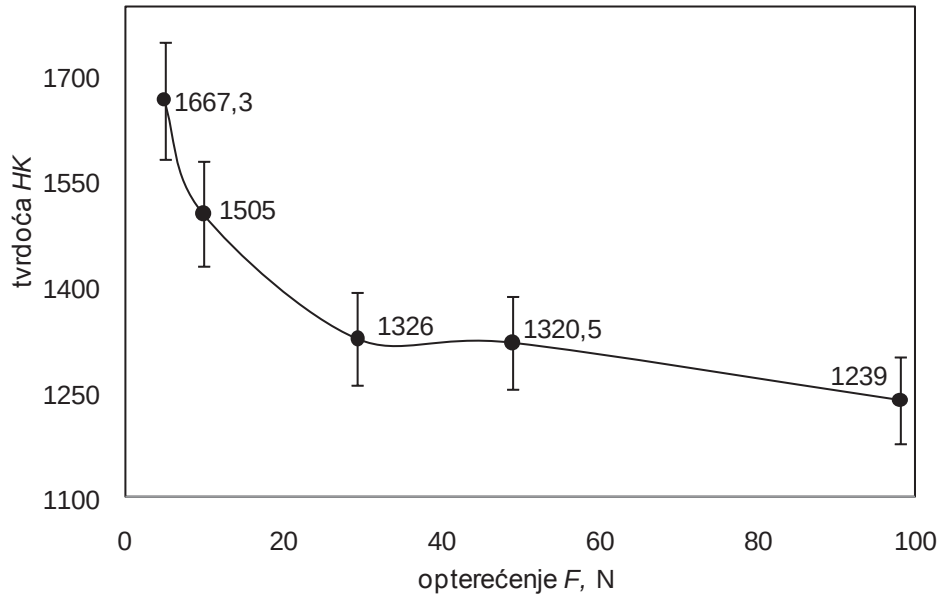
3. EKSPERIMENTALNI DIO

Ovdje prikazani eksperimentalni rezultati pokazuju primjenu analiziranih modela na rezultate mjerenja tvrdoće gusto sinterirane aluminij oksidne keramike metodom po Knoopu. Uzorci su pripremljeni standardnom keramografskom metodom [12]. Tvrdoća je mjerena pri

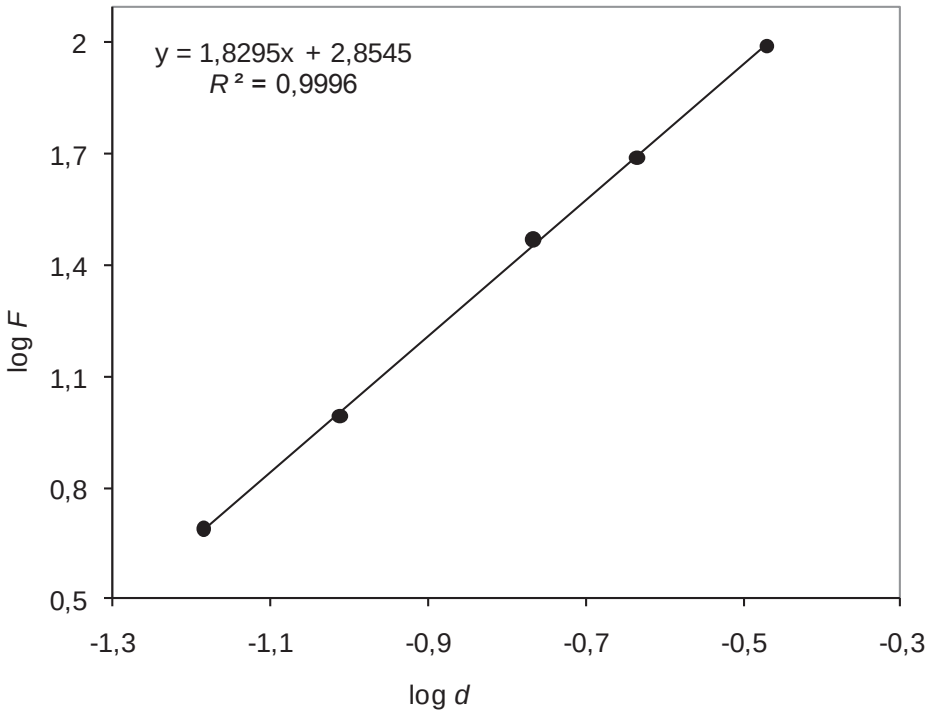
sljedećim opterećenjima: 4,90 N (*HK*0,5); 9,81 N (*HK*1); 29,42 N (*HK*3); 49,03 N (*HK*5) i 98,07 N (*HK*10). Da bi se dobili statistički relevantni podaci, napravljeno je dvadeset mjerenja pri svakom opterećenju. Sva su mjerenja obavljena u Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, u laboratorijskim uvjetima. Upotrijebljen je tvrdomjer njemačke tvrtke Zwick, dok su duljine dijagonala mjerene optičkim mikroskopom Olympus BH, odmah po rasterećenju.

Na slici 2 prikazan je pad izmjerene tvrdoće s porastom opterećenja, što znači da se kod aluminij oksidne keramike javlja normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću.

Parametri vezani uz Meyerov model, prikazan jednadžbom (2), određuju se linearnom regresijom iz dijagrama ovisnosti logaritamske vrijednosti primijenjenog opterećenja *F* o logaritamskoj vrijednosti duljine duže dijagonale otiska *d*, prikazanog na slici 3. Pritom nagib pravca predstavlja vrijednost Meyerovog indeksa *n*, dok odsječak na ordinati predstavlja log *K*. Budući da je vrijednost Meyerovog indeksa *n* jednaka 1,83, što također ukazuje na normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću kod Al_2O_3, može se zaključiti da Meyerov zakon dobro matematički opisuje ovu pojavu, a to je i potvrđeno visokim koeficijentom determinacije (R^2=0,9996).

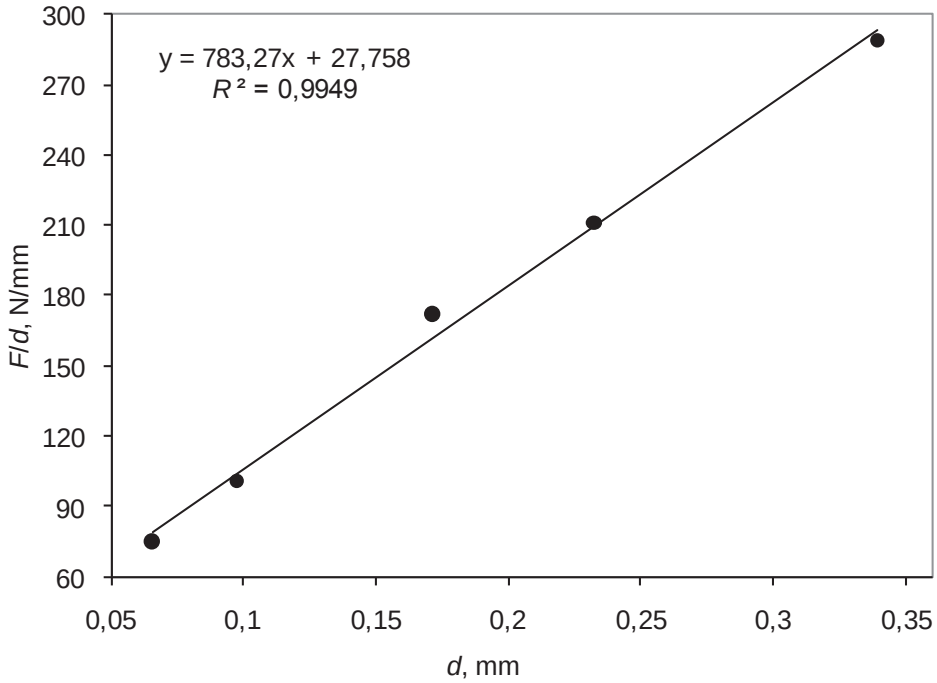


Slika 2 – Knoopova tvrdoća Al_2O_3 kao funkcija primijenjenog opterećenja (srednje vrijednosti i standardne devijacije).



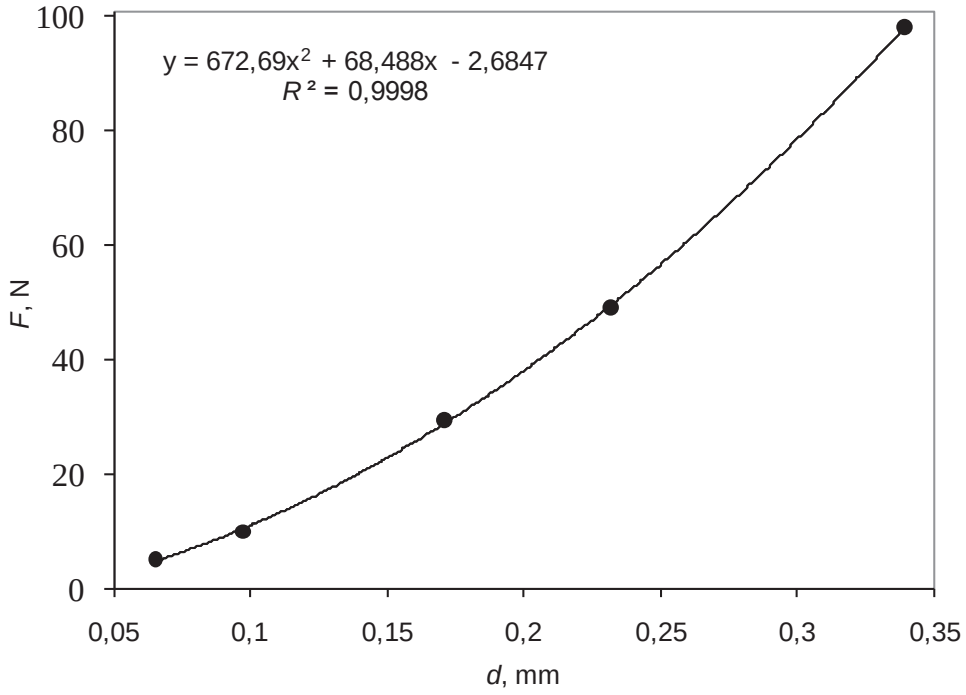
Slika 3 – Parametri Knoopove tvrdoće Al_2O_3 keramike analizirani Meyerovim zakonom, prema jednadžbi (2).

Parametri modela otpornosti razmjernog svojstvima uzorka dobiveni su linearnom regresijom iz dijagrama ovisnosti F/d o d (slika 4), pri čemu nagib pravca predstavlja koeficijent a_2, vezan uz plastičnu deformaciju, dok odsječak na ordinati predstavlja vrijednost koeficijenta a_1, vezanog uz elastičnu deformaciju ispitnog uzorka.



Slika 4 – Parametri Knoopove tvrdoće Al_2O_3 keramike prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka, jednadžba (3).

Parametri vezani uz modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka dobiveni su polinomnom regresijom iz dijagrama ovisnosti F o d (slika 5). Koeficijenti dobivene krivulje daju vrijednosti a_2, a_1 i a_0, navedenim redoslijedom.
Koristeći izraz (10), izračunata je „stvarna“ Knoopova tvrdoća HK_T za Al_2O_3, prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka te modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka.
Svi su rezultati prikazani u tablici 1.



Slika 5 – Parametri Knoopove tvrdoće Al_2O_3 keramike prema modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka, jednadžba (4).

Tablica 1 – Rezultati analize Knoopove tvrdoće Al_2O_3 keramike prema različitim modelima

Meyerov zakon			
n	log K	K (Nmm^{-n})	R^2
1,83	2,85	707,9	0,9996
model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka			
a_1	a_2	R^2	„stvarna“ tvrdoća, HK_T
27,76	783,27	0,9949	1136,5
modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka			
a_0	a_1	a_2	R^2	„stvarna“ tvrdoća, HK_T
-2,68	68,49	672,69	0,9998	976

4. ZAKLJUČAK

U ovom je radu pokazano da je kod gusto sinteriranog aluminij oksida, kao i kod mnogih drugih keramičkih materijala, prisutan normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću. To je potvrđeno i Meyerovim indeksom, koji iznosi 1,83. Osim Meyerovog zakona, u radu su, sa stajališta energetske bilance, analizirana još dva modela: model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka te modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka, koji prilikom određivanja „stvarne“ tvrdoće keramike uzima u obzir i pogreške koje se pritom javljaju. Ovdje prikazani rezultati pokazuju da su sva tri modela prikladna za opis utjecaja opterećenja na tvrdoću, budući da svi imaju visok koeficijent determinacije. Također, iz dva su modela izračunate vrijednosti „stvarne“ tvrdoće Al_2O_3 keramike. Dobiveni rezultati pokazuju da je model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka u konkretnom slučaju prikladniji za opis Knoopove tvrdoće aluminij oksida, budući da daje rezultate bliže stvarno utvrđenima.

Zahvala

Prikazani rezultati nastali su u okviru projekta broj 120-1201833-1789 (Istraživanje strukture i svojstava tehničke keramike i keramičkih prevlaka). Zahvaljujemo na potpori Ministarstvu znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

LITERATURA

[1] T. Filetin, I. Kramer: Tehnička keramika (prijevod), FSB, Zagreb, 2005.
[2] J. Gong, J. Wu, Z. Guan: Analysis of the indentation size effect on the apparent hardness for ceramics, *Mater. Lett.* 38 (1999) 197–201
[3] J. Gong, Z. Guan: Load dependence of low-load Knoop hardness in ceramics: a modified PRS model, *Mater. Lett.* 47, 140-144 (2001).
[4] X. J. Ren, R. M. Hooper, C. Griffiths: Henshall, J. L.: Indentation size effect in ceramics: correlation with H/E, *J. Mater. Sci. Let.* 22, 1105-1106 (2003).
[5] H. Li, R. C. Bradt: The microhardness indentation load/size effect in rutile and cassiterite single crystals *J. Mater. Sci.* 28, 917-926 (1993).
[6] 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, 2625–2631 (1999).
[7] S. Sebastian, M.A. Khadar: Microhardness indentation size effect studies in 60B2O3-(40-xMCl2 and 50B2O3-(50-x)PbO-xMCl2 (M=Pb, Cd) glasses, *J. Mater. Sci.*, 40, 1655-1659 (2005).
[8] J. Gong; Y. Li: An energy-balance analysis the size effect in low-load hardness testing; Journal of materials science 35; 209-213, (2000).
[9] H. Kim, T. Kim: Measurement of hardness on traditional ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 1437-1445 (2002).
[10] U. Kolemen: Analysis of ISE in microhardness measurements of bulk MgB_2 superconductors using different models, *J. Alloys Compd.* 425, 429-435 (2006).
[11] O. Sahin, O. Uzun, U. Kolemen, N. Ucar: Vickers microindentation hardness studies of -Sn single crystal, *Mater. Characterization*, 58, 197-204 (2007).
[12] R. E. Chinn: Ceramography, Preparation and Analysis of Cearmic Microstructures, ASM International, SAD, 2002.

UTJECAJ VODIKA NA MEHANIČKA SVOJSTVA I IMPEDANCIJU TRIP ČELIKA

THE INFLUENCE OF HYDROGEN ON MECHANICAL PROPERTIES AND IMPEDANCE OF TRIP STEEL

Jadranka Malina, Anita Begić Hadžipašić, Helena Otmačić Ćurković*
Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu
*Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

SAŽETAK:
Poznato je da vodik štetno djeluje na mehanička svojstva čelika, što dovodi do pojave vodikove krhkosti i iznenadnih lomova konstrukcija. Budući su visokočvrsti čelici osjetljiviji na vodikovu krhkost, a u novije vrijeme se sve više primjenjuju u eksploatacijskim uvjetima gdje je kontakt s vodikom neizbježan, neophodno je detaljnije istražiti ponašanje vodika u ovim čelicima u cilju sprječavanja mogućih oštećenja.
U ovom radu ispitan je utjecaj vodika na mehanička svojstva TRIP čelika pomoću elektrokemijske metode ubrzanog navodičenja materijala. Mehanička ispitivanja TRIP čelika ukazala su na smanjenje istezljivosti i kontrakcije nakon navodičenja, a SEM analizom prijelomnih površina registrirana je pojava „ribljih očiju" kao posljedica djelovanja apsorbiranog vodika. Analiza rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedene pomoću modela najjednostavnijeg ekvivalentnog električnog kruga R(QR) pokazuje da se simulirane krivulje dobro podudaraju s eksperimentalnim krivuljama te da nema barijere apsorpciji i difuziji vodika u ispitani materijal.
Ključne riječi: *TRIP čelik, mehanička svojstva, impedancija, vodikova krhkost, riblje oči*

ABSTRACT:
It is well known that hydrogen has detrimental effects on mechanical properties of steel which leads to hydrogen embrittlement and sudden fracture of constructions. Since high strength low-alloyed steels are more sensitive to this type of embrittlement and their application in nowadays becomes increasingly more important in exploitation conditions where contact with hydrogen is inevitable, it is necessary to conduct a detailed study of the behavior of hydrogen in these steels towards suppression of potential damages.
In this work the influence of hydrogen on mechanical properties of TRIP steel was investigated by the electrochemical method of accelerated hydrogenation of material. The mechanical investigations of TRIP steel have shown decreasing of elongation and contraction of hydrogenated specimens, while SEM analysis of fractured surfaces revealed "fish-eyes" as consequence of absorbed hydrogen. The analysis of electrochemical impedance spectroscopy data of examined sample carried out by model of the most common equivalent electric circuit R(QR) has shown that simulated curves matches with experimental curves and there is no barier for hydrogen absorption and diffusion in TRIP steel.
Key words: *TRIP steel, mechanical properties, impedance, hydrogen embrittlement, fish-eyes*

1. Uvod

U današnje vrijeme glavni zahtjevi proizvođača automobila su smanjenje mase vozila, potrošnje goriva i emisije ispušnih plinova te povećanje sigurnosti putnika [1]. Iako se za postizanje tih zahtjeva pri proizvodnji automobila donekle primjenjuju laki materijali (slitine lakih metala i polimer/kompozitni materijali), čelik još uvijek prevladava u primjeni.

U posljednja dva desetljeća razvoj novih vrsta visokočvrstih čelika omogućio je istovremeno povećanje čvrstoće i duktilnosti, što se nije moglo postići kod konvencionalnih visokočvrstih čelika (HSS). Neki od novih vrsta visokočvrstih čelika su tzv. napredni visokočvrsti čelici (AHSS) i visokomanganski austenitni čelici. Razlika između konvencionalnih i naprednih visokočvrstih čelika je u tome što se očvršćivanje kod konvencionalnih visokočvrstih čelika postizalo metodama usitnjenja zrna ili precipitacije, dok se očvršćivanje naprednih visokočvrstih čelika zasniva na faznim transformacijama postignutim pomoću kontrolirane termomehaničke obrade i mikrolegiranja [2,3].

Glavni predstavnici AHSS čelika su: DP- (dual phase), TRIP- (transformation induced plasticity), CP- (complex phase), martenzitni i TWIP- (twinning induced plasticity) čelici [4,5]. Oni se međusobno razlikuju po vrsti i volumnom udjelu mikrostrukturnih konstituenata. DP čelici imaju feritno-martenzitnu mikrostrukturu u kojoj volumni udio martenzita može varirati između 20 i 90 %, zavisno o vrsti DP čelika [6,7]. Mikrostruktura TRIP čelika se sastoji od ferita, bainita i zaostalog austenita. Tijekom naprezanja metastabilni zaostali austenit se transformira u martenzit pri čemu dolazi do istovremenog povećanja čvrstoće i duktilnosti. Ovaj fenomen se naziva transformacijom inducirana plastičnost (eng. transformation induced plasticity = TRIP) [8,9]. Od svih AHSS čelika, austenitni AHSS čelici pokazuju najveću duktilnost. Kod TWIP čelika s 15-25 % Mn stvaranje blizanaca tijekom deformacije uzrokuje vrlo veliko istezanje do loma, koje čak može dosezati i 70-80 % [10].

Međutim, povećanjem mehaničke otpornosti čelika, povećava se i njegova osjetljivost prema vodikovoj krhkosti, što predstavlja glavno ograničenje primjene AHSS čelika [11]. Vodik u čeliku može zaostati tijekom proizvodnje, prerade ili zavarivanja čelika ili se može naknadno apsorbirati iz okoliša (cjevovodi nafte i plina, spremnici naftnih i petrokemijskih derivata, kisele bušotine s vlažnim H_2S plinom, elektrokemijska obrada površine čelika itd.) [12,13]. Ako sadržaj vodika u čeliku dostigne kritičnu vrijednost, doći će do izrazito velikog smanjenja mehaničkih svojstava (i čvrstoće i istezljivosti).

Oštećenja u metalu nastala uslijed djelovanja atomarnog vodika ponekad su potpomognuta radnim naprezanjima i unutrašnjim napetostima u materijalu, a manifestiraju se kao krhki lom, smanjenje duktilnosti, pojava površinskih blistera (mjehuričavost), stvaranje hidrida itd. [14]. Budući se većina dijelova za automobilske karoserije proizvodi hladnim oblikovanjem, koje uzrokuje pojavu zaostalih naprezanja, djelovanje vrlo malih količina vodika može biti katastrofalno.

Iako su provedene mnoge studije o vodikovoj krhkosti AHSS čelika, problem je i dalje otvoren i potrebna su daljnja istraživanja. Stoga je u ovom radu proučavan utjecaj vodika na

mehanička svojstva i impedanciju TRIP čelika pomoću elektrokemijske metode ubrzanog navodičenja materijala i metode elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

2. Eksperimentalni dio

U radu je korišten uzorak čelične trake višefaznog TRIP čelika određenog kemijskog sastava (tablica 1), dobivenog posebnim termomehaničkim postupcima, zbog čega posjeduje dobra mikrostrukturna obilježja zahvaljujući tzv. TRIP efektu, tj. efektu transformacijom inducirane plastičnosti (EN 10336).

Tablica 1. Kemijski sastav ispitanog TRIP čelika (mas. %)

C	0,11
Mn	1,56
Si	1,18
P	0,009
S	0,001
Al	0,054
Cu	0,01
Nb	0,003
Ti	0,007
Mo	0,001
V	0,003
Cr	0,03
Ni	0,01
Sn	0,002
As	0,003

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.

Degradacija mehaničkih svojstava TRIP čelika uzrokovana apsorpcijom vodika ispitana je pomoću elektrokemijske metode ubrzanog navodičenja materijala [11]. U tu svrhu epruveta za vlačni pokus izrezana je u smjeru valjanja [15], izbrušena brusnim papirima gradacije No. 100, 220, 320, 400, 500 i 600, isprana u destiliranoj vodi i odmašćena u etanolu, nakon čega je uronjena u 2 M H_2SO_4. Uz radnu elektrodu (uzorak oblika epruvete), u ćeliji za navodičenje nalazile su se zasićena kalomel elektroda kao referentna elektroda (ZKE) i Pt-mrežica kao protuelektroda. U svrhu ubrzanog navodičenja epruvete, izvedena je katodna polarizacija s pomoću potenciostata/galvanostata (Parstat 2273) u trajanju od 4 h pri potencijalu od – 700 mV u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu kod temperature T = (19 ± 2) °C. Nakon polarizacije u ubrzanom korozijskom testu epruveta je ispitana istezanjem do loma (Instron kidalica tip 1196).

U svrhu istraživanja granice faza elektroda/elektrolit, izvedena su impedancijska mjerenja pomoću uzorka TRIP čelika oblika pločice dimenzija (3 × 2 × 0,12) cm [16,17]. Uzorak je

očišćen brusnim papirima gradacije No. 100, 220, 320, 400, 500 i 600, nakon čega je ispran u destiliranoj vodi i odmašćen u etanolu, a zatim je kao radna elektroda uronjen u medij 2M H_2SO_4 u troelektrodnoj staklenoj ćeliji u kojoj su se nalazile zasićena kalomel elektroda-ZKE (referentna elektroda) i Pt-mrežica (protuelektroda). Nakon toga ostvarena je pomoću potenciostata jednosatna stabilizacija mirujućeg potencijala, pri sobnoj temperaturi T = (19 ± 2) °C, nakon čega su izvedena dva impedancijska mjerenja u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz s amplitudom sinusoidnog napona u iznosu od 5 mV. Rezultati su analizirani pomoću softvera ZSIMPWin 3.21., a u obradi rezultata prikazana je srednja vrijednost parametara dobivenih impedancijskim mjerenjima.

U svrhu metalografskih ispitivanja mikrostrukturnih značajki TRIP-čelika, izrezan je uzorak dimenzija (1,5 × 0,75 × 0,12) cm te sprešan u konduktivnu masu pomoću uređaja za vruće prešanje uzoraka (SimpliMet® 1000). Nakon toga, uzorak je strojno brušen (gradacije No. 400, 500, 600 i 800) i poliran (suspenzija Al_2O_3 u vodi) na automatskom uređaju za brušenje i poliranje (Buehler). Tako pripremljen uzorak promatran je „na bijelo“ u svrhu pronalaženja uključaka na optičkom mikroskopu s digitalnom kamerom (Olympus GX 51) i sustavom za automatsku obradu slike (AnalySIS® Materials Research Lab). Nakon mikrografije uključaka, uzorak je nagrizan u nitalu (5 %-tna HNO_3 u etanolu) s ciljem snimanja njegove mikrostrukture.

SEM ispitivanja mikrostrukture i prijelomnih površina nenavodičenog i navodičenog TRIP čelika izvedena su na pretražnom elektronskom mikroskopu (Tescan Vega LSH, Češka Republika).

3. Rezultati i rasprava

Mehanička svojstva dobivena kidanjem nenavodičenog i navodičenog uzorka TRIP čelika navedena su u tablici 2, a fotografije pokidanih epruveta prikazane su na slici 1.

Tablica 2. Mehanička svojstva ispitanog TRIP čelika prije i nakon navodičenja

Granica razvlačenja R_e/MPa	Vlačna čvrstoća R_m/MPa	Istezljivost A/%	Kontrakcija Z /%	Indeks vodikove krhkosti HE/%
Prije navodičenja				17,92
398	644	45,7	62,5	
Nakon navodičenja				
387	593	30,3	51,3	

Kao pokazatelj vodikove krhkosti u tablici 2 naveden je i indeks vodikove krhkosti HE, koji se računa pomoću sljedećeg izraza [7]:

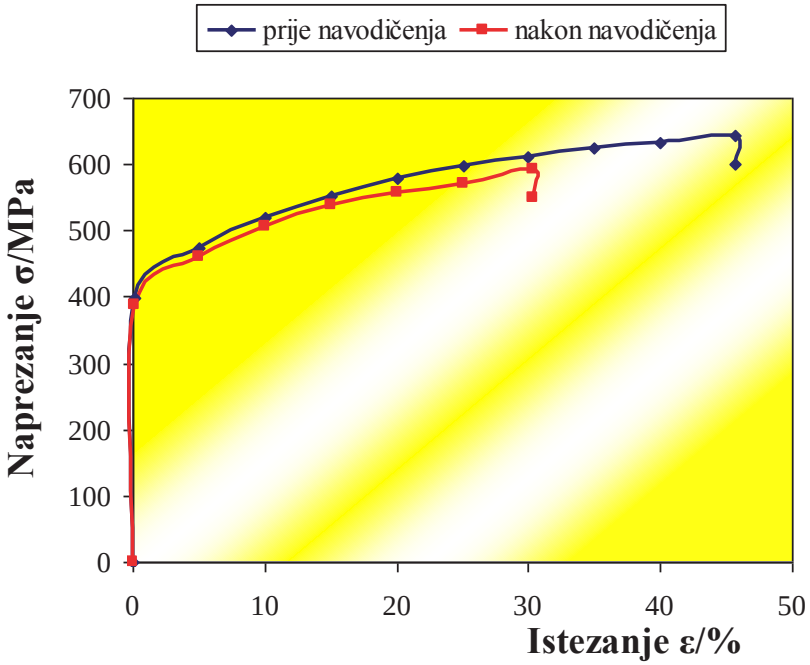
$$HE = \frac{Z(zrak) - Z(H_{aps})}{Z(zrak)} \cdot 100 \qquad [\%]$$

gdje je Z(zrak) kontrakcija nenavodičenog uzorka, a $Z(H_{aps})$ je kontrakcija navodičenog uzorka.



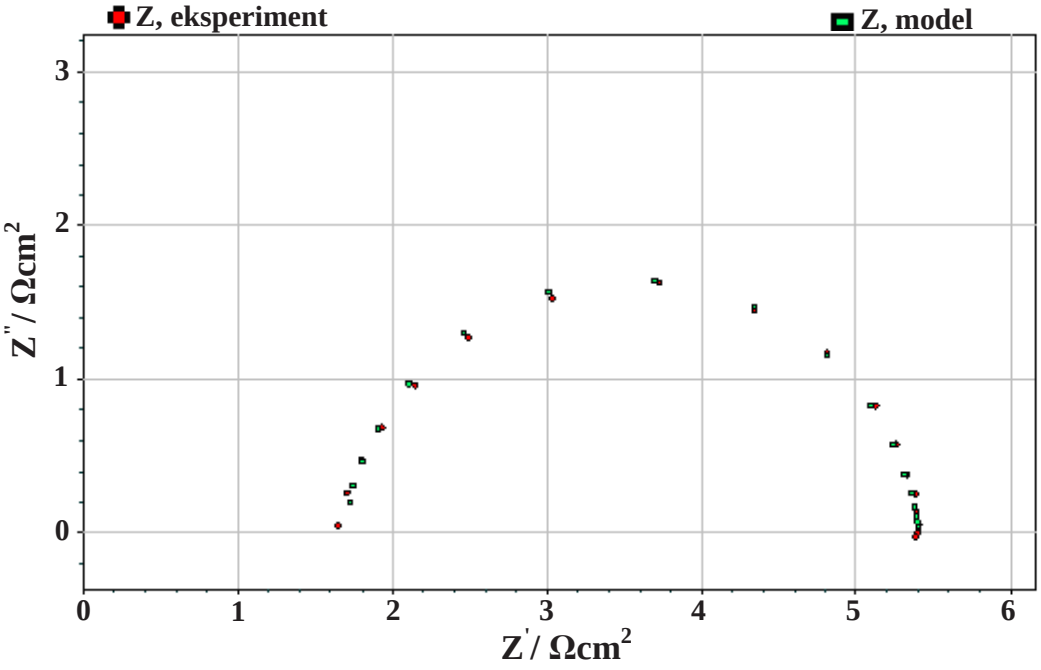
Slika 1. Fotografije pokidanog navodičenog i nenavodičenog uzorka TRIP čelika

Na slici 1 je uočljivo da je nenavodičena ispitna epruveta puknula pod kutem od 45°, što je karakteristično za duktilne materijale, dok navodičena epruveta pokazuje zupčasti prijelom.
Iz tablice 2 i slike 2 može se uočiti da su karakteristike ispitanog nenavodičenog TRIP čelika visoka vlačna čvrstoća i izuzetno dobra elastičnost, zbog čega se takav materijal primjenjuje u automobilskoj industriji za izradu dijelova s velikom mogućnošću apsorpcije udarne energije [2]. Nakon navodičenja dolazi do neznatnog sniženja vlačne čvrstoće (za 7,9 %), dok granica razvlačenja ostaje gotovo nepromijenjena, što znači da vodik nema mnogo utjecaja na ove vrijednosti. Međutim, nakon navodičenja ispitna epruveta pokazuje niže vrijednosti istezljivosti i kontrakcije, što upućuje na činjenicu da apsorbirani vodik štetno utječe na ova mehanička svojstva ispitanog materijala. S druge strane, dobiven je relativno nizak indeks vodikove krhkosti HE, što u usporedbi s dobivenim HE-vrijednostima za ostale visokočvrste čelike [18], znači da ispitani TRIP čelik nije u značajnoj mjeri podložan vodikovoj krhkosti.

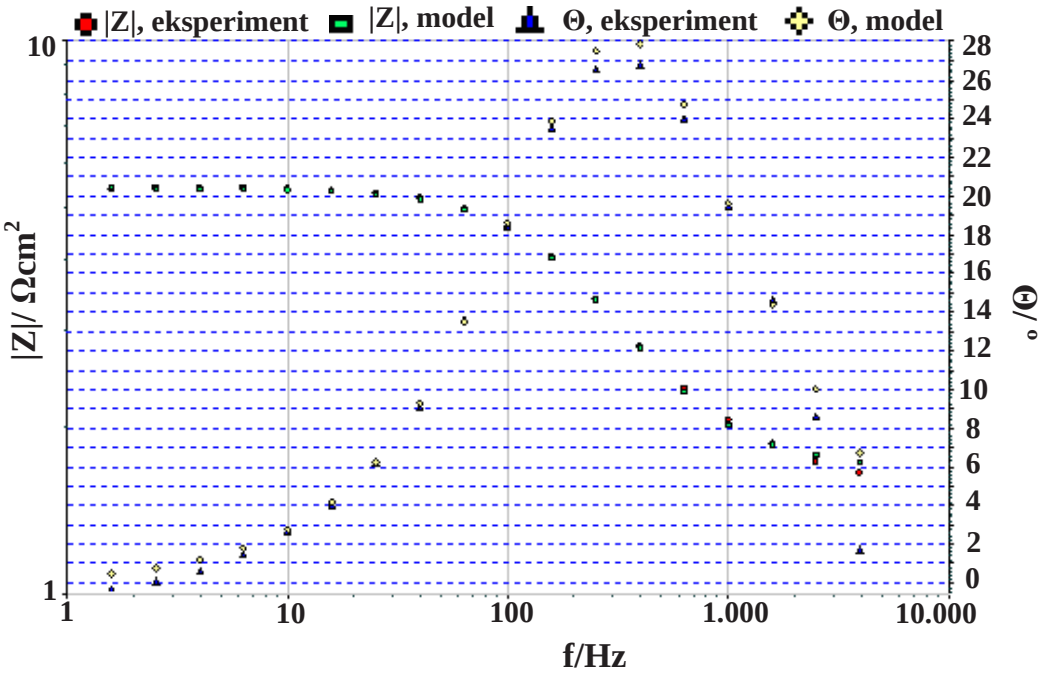


Slika 2. Dijagram naprezanje-istezanje ispitanog TRIP čelika prije i nakon navodičenja

Nyquistov impedancijski prikaz ovisnosti imaginarnog dijela impedancije Z" o realnom dijelu impedancije Z' i Bodeov impedancijski prikaz ovisnosti logaritma apsolutne vrijednosti impedancije |Z| i faznog kuta Θ o logaritmu frekvencije f nalaze se na slici 3. Izvedena su dva impedancijska mjerenja za TRIP čelik, pri čemu je za obradu impedancijskih rezultata korištena srednja vrijednost dobivenih parametara impedancije (tablica 3).



a)



b)

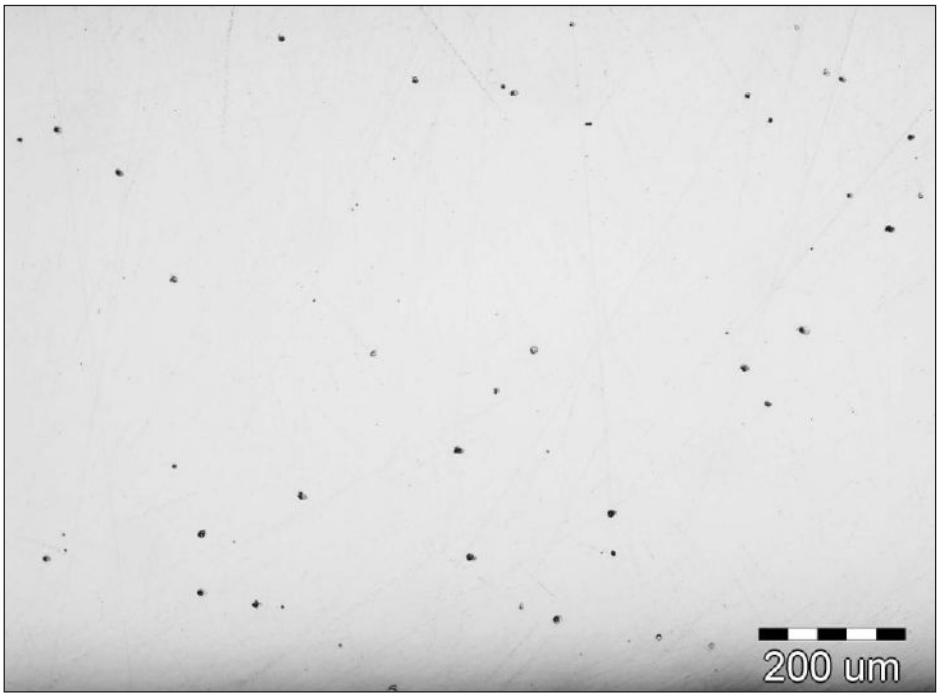
Slika 3. a) Nyquistov impedancijski prikaz za TRIP čelik u mediju 2M H_2SO_4
b) Bodeov impedancijski prikaz za TRIP čelik u mediju 2M H_2SO_4

Tablica 3. Parametri dobiveni analizom impedancijskih mjerenja pomoću ekvivalentnog kruga R (QR) i softvera ZSimpWin3.21

Uzorak	E_{corr} vs ZKE	R_{el}	$Q_{dl} \times 10^5$	n	R_{ct}
	mV	Ωcm^2	$\Omega^{-1}s^n cm^{-2}$		$\Omega\ cm^2$
K	-441	1,70	41,01	0,92	3,74

Analiza eksperimentalnih EIS podataka ispitanog TRIP čelika provedena pomoću modela najjednostavnijeg ekvivalentnog električnog kruga R(QR) pokazuje da se simulirana krivulja dobro podudara s eksperimentalnom krivuljom, što se može vidjeti na slici 3 (zabilježeno odstupanje je reda veličine 10^{-4}). Kod ovog modela otpor prijenosu naboja R_{ct} i kapacitet dvosloja C_{dl} vezani su paralelno te tako predstavljaju pasivni elektrodni sustav. Mjerenjem impedancije realnog sustava može doći do odstupanja vrijednosti kapaciteta od «čistog kapaciteta». Stoga, radi podešavanja i zamjene kondenzatora C, uvodi se vrijednost Q_{dl} kao površinski konstantno fazni element dvosloja, koji predstavlja kombinaciju svojstava povezanih sa stanjem površine i elektroaktivnim tvarima. Pritom, R_{el} predstavlja nekompenzirani otpor otopine (otpor elektrolita), a n mjeru heterogenosti površine elektrode [19]. Iz tablice 3 je vidljivo da je ispitani TRIP čelik pokazao mali otpor prijenosu naboja, što se može povezati s relativno lakim razvijanjem vodika na površini elektrode i nesmetanim navodičenjem uzorka, budući nema barijere apsorpciji i difuziji vodika u materijal.

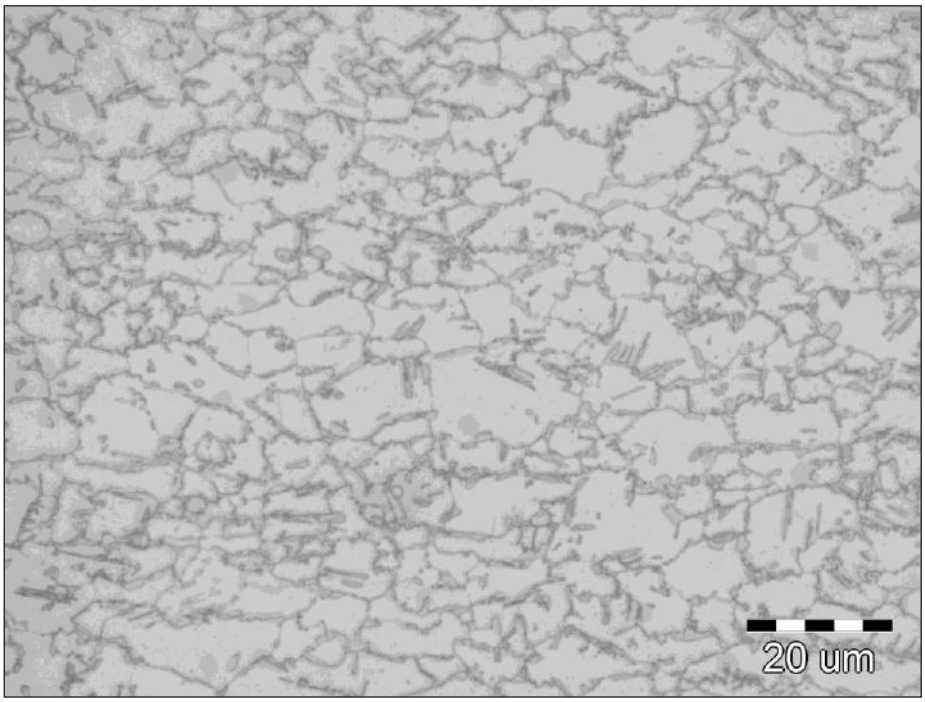
Metalografskom analizom nisu u ispitanom TRIP čeliku evidentirani izduženi uključci, već su zapaženi samo globularni uključci manjih dimenzija (slika 4).



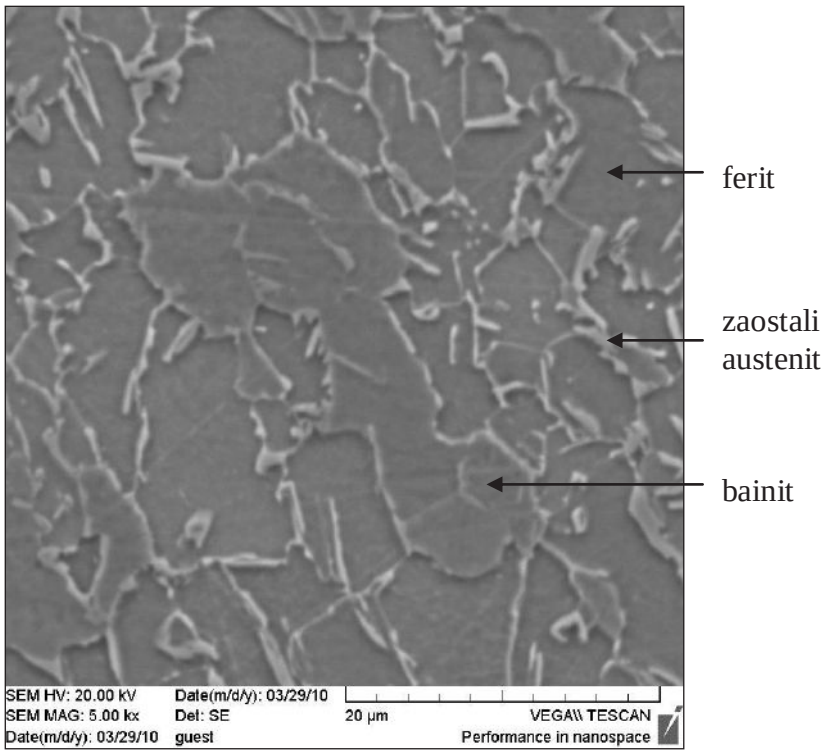
Slika 4. Metalografski snimak globularnih uključaka u TRIP čeliku, povećanje 100x

To se povezuje s činjenicom da ispitani TRIP čelik ima nizak sadržaj ugljika (0,11 %), zbog čega je smanjena mogućnost stvaranja karbida. Nadalje, on je izuzetno čist materijal s vrlo malim sadržajem sumpora (0,001 %), zbog čega se i moglo očekivati odsustvo uključaka, naročito izduženih.

Relativno dobra otpornost prema vodikovoj krhkosti može se objasniti povoljnom mikrostrukturom ispitanog materijala. Naime, mikrostruktura ispitanog TRIP čelika je izrazito sitnozrnata, a sastoji se iz tri faze: ferit, bainit i zaostali austenit (slika 5 i 6).



Slika 5. Metalografski snimak mikrostrukture TRIP čelika, povećanje 1000x



Slika 6. SEM mikrosnimak mikrostrukture ispitanog TRIP čelika, povećanje 5000x

Da bi se postigla navedena mikrostruktura koja omogućava plastičnost induciranu pretvorbom (TRIP-efekt), potrebno je u konačnom proizvodu dobiti metastabilni zaostali austenit. Za ostvarenje tog zahtjeva temperatura nastajanja martenzita mora biti niža od sobne temperature, što se postiže obogaćivanjem ugljikom u dva stupnja [20]. U feritnom području koncentracija ugljika u austenitu doseže do 0,5 %, a u bainitnom području do približno 1,2 %. Odlučujući korak za dobivanje austenita stabilnog na sobnoj temperaturi, odvija se u bainitnom području. Ukoliko se primijeni odgovarajuća temperatura i vrijeme zadržavanja dobit će se i adekvatna količina austenita te njegova tražena termodinamička metastabilnost.

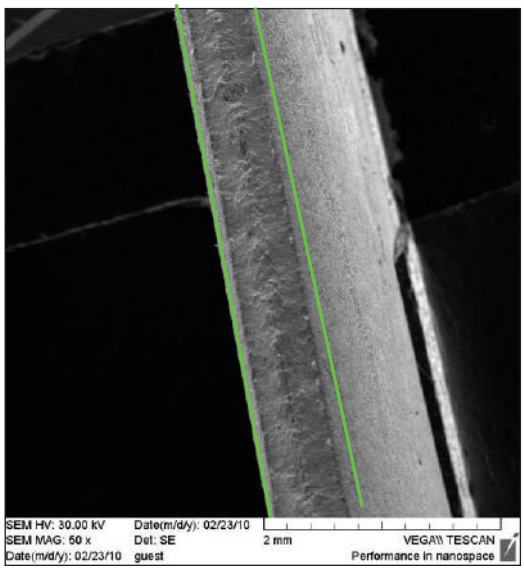
Specifično ponašanje TRIP čelika ovisi o konceptima legiranja [20]. Vidljivo je iz tablice 1 da je ispitani TRIP čelik očvrsnut s dodatkom mangana i silicija. Dodatkom silicija postižu se dva efekta:

- silicij je snažan stabilizator ferita, što je razlog nastajanja predeutektičnog ferita
- on sprječava formiranje cementita u bainitnom području, što je naročito pogodno za formiranje zaostalog austenita.

Dodatkom oko 1,5 % Si, osigurava se da adekvatno visoka koncentracija ugljika ostaje u austenitu, što sprječava njegovu martenzitnu transformaciju pri sobnoj temperaturi. Na taj način postiže se metastabilni rezidualni austenit. Naime, poznato je da je difuzija vodika u austenitu sporija, a topljivost mu je veća, nego u feritu [3]. Stoga, zaostali austenit je s aspekta vodikove krhkosti povoljnija faza od martenzita, jer ima višu topljivost ugljika i vodika te nižu tvrdoću.
Međutim, osim ovih prednosti, silicij kao legirajući element ima i neke nedostatke [8,20], zbog čega se umjesto silicija dodaju aluminij i fosfor. Oba elementa su snažni feritotvorci i istodobno sprječavaju nastajanje cementita. Drugim riječima, oni daju jednake prednosti kao silicij, ali bez suprotnih efekata.

Negativan utjecaj vodika na svojstva ispitanog TRIP čelika može se uočiti i na SEM mikrosnimkama prijelomne površine navodičenog uzorka (slika 7). SEM analiza prijelomnih površina navodičenog i nenavodičenog uzorka pokazuje razliku u vrstama prijeloma. Naime, nenavodičeni uzorak pokazuje suženje presjeka i pojavu duktilnog prijeloma, dok kod navodičenog uzorka nema pojave suženja presjeka, a prijelom je krhke prirode, što je karakteristična posljedica djelovanja vodika [5,11].

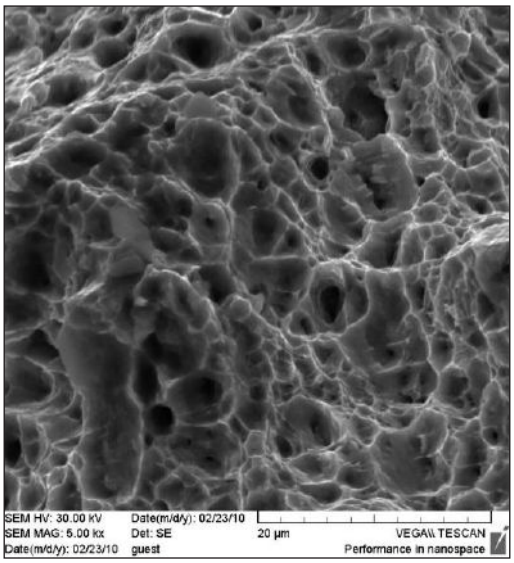
Osim što navodičeni uzorak pokazuje prijelom krhke prirode, na prijelomnoj površini je zapažena pojava „ribljih očiju“ (slika 7c i 8), koje su karakteristične za lomove inducirane vodikom. Naime, nagomilavanje H_2 oko uključaka dovodi do porasta tlaka i unutrašnjeg raslojavanja, tako da tijekom opterećenja vodik difundira preko graničnih površina i uzrokuje nastanak mikropukotina. Napredovanje tih mikropukotina rezultira stvaranjem „ribljih očiju“ na prijelomnoj površini i kontrolirano je faktorom intenziteta naprezanja i otpornošću osnove na lom [13,21]. Na slici 7c može se vidjeti jedno manje „riblje oko“, dok slika 8a prikazuje jedno veće „riblje oko“ registrirano na prijelomnoj površini navodičenog TRIP čelika. Tvrdnju da „riblje oči“ nastaju uslijed nagomilavanja vodika oko uključaka potkrjepljuje slika 8b koja prikazuje mnoštvo uključaka u središtu registriranog „ribljeg oka“.



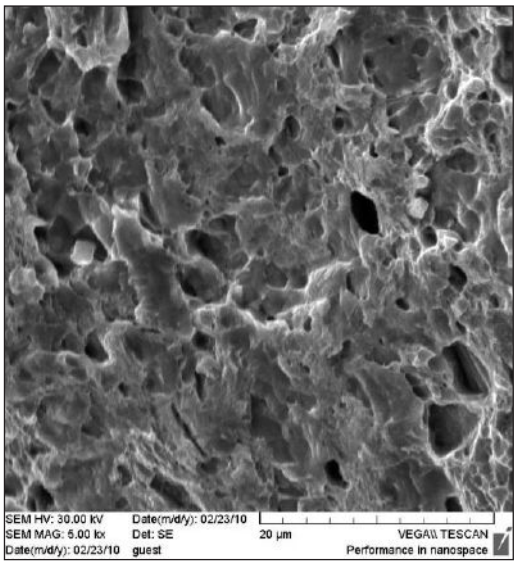
a) pozicija 1 prije navodičenja, povećanje 50x



c) pozicija 1 nakon navodičenja, povećanje 50x

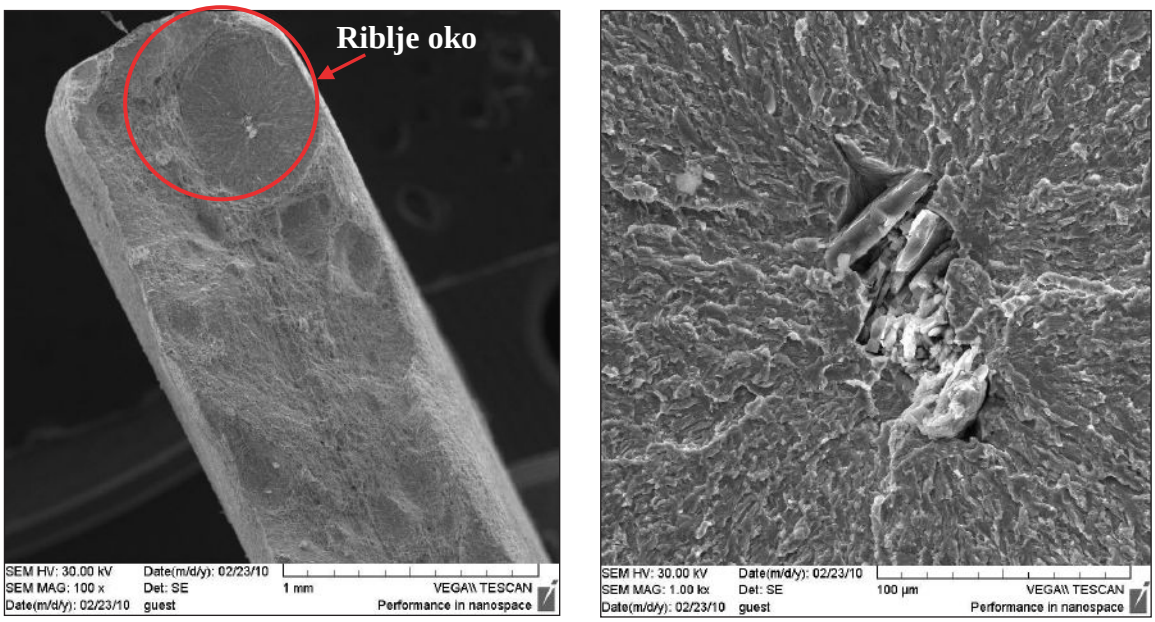


b) pozicija 1 prije navodičenja, povećanje 5000x



d) pozicija 1 nakon navodičenja, povećanje 5000x

Slika 7. SEM mikrosnimci prijelomnih površina TRIP čelika nakon kidanja do loma



a) pozicija 2, povećanje 100x b) pozicija 2, povećanje 1000x

Slika 8. SEM mikrosnimci ribljeg oka na prijelomnoj površini TRIP čelika nakon navodičenja

Na osnovi svih eksperimentalnih podataka i njihovog razmatranja, može se zaključiti da apsorbirani vodik ima negativan utjecaj na istezljivost i kontrakciju ispitanog TRIP čelika. Međutim, relativno nizak indeks vodikove krhkosti u odnosu na vrijednosti koje karakteriziraju klasične čelike, upućuje na činjenicu da ispitani TRIP čelik nije u značajnoj mjeri osjetljiv na vodikovu krhkost. To se može pripisati tehnologiji njegovog dobivanja u kojoj je postupcima termomehaničke obrade dobivena višefazna mikrostruktura bez mnogo uključaka, koja ne samo da može podnijeti znatno veća radna opterećenja, već ima i sposobnost apsorbiranja vodika bez znatne promjene istezljivosti i oblikovljivosti. Zbog toga se ispitani TRIP čelik može smatrati prikladnim konstrukcijskim materijalom za primjenu u uvjetima gdje je kontakt s vodikom neizbježan.

4. Zaključak

Na osnovi rezultata koji su u ovom radu dobiveni primjenom elektrokemijskih, mehaničkih, metalografskih i SEM ispitivanja, proučavan je utjecaj vodika na mehanička svojstva i impedanciju TRIP čelika.
Provedeni eksperimenti omogućili su da se donesu sljedeći zaključci:

- Analiza rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije ukazuje na činjenicu da su mjerenja provedena u uvjetima koji favoriziraju razvijanje vodika te njegovu nesmetanu apsorpciju i difuziju u ispitanom materijalu.

- Mikrostruktura ispitanog TRIP čelika je izrazito sitnozrnata, a sastoji se iz tri faze: ferit, bainit i zaostali austenit. Zaostali austenit je s aspekta vodikove krhkosti povoljnija faza od martenzita, jer ima višu topljivost ugljika i vodika te nižu tvrdoću.

- Mehaničkim ispitivanjem ubrzano navodičenog TRIP čelika, zabilježen je određeni pad istezljivosti i kontrakcije, što upućuje na to da apsorbirani vodik ima nepovoljan utjecaj samo na svojstva plastičnosti ispitanog materijala.

- Analizirajući rezultate SEM analize prijelomnih površina ispitanog materijala, zapaža se da je prijelom nenavodičenog uzorka duktilne prirode, za razliku od navodičenog uzorka kojeg karakterizira kalavi transgranularni prijelom. Također, kod navodičenog uzorka je na površini prijelomne plohe registrirana pojava „ribljih očiju“, kao posljedica djelovanja apsorbiranog vodika.

- Zahvaljujući višefaznoj mikrostrukturi bez mnogo uključaka, dobiven je relativno nizak indeks vodikove krhkosti, pa se može zaključiti da je otpornost ispitanog materijala prema vodikovoj krhkosti bolja nego kod klasičnih visokočvrstih niskolegiranih čelika.

ZAHVALA

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

5. Literatura

[1] O. Žáček, J. Kliber, I. Schindler, TRIP steel thermomechanical processing simulation and subsequent microstructure evaluation concepts, Acta Metallurgica Slovaca **12** (2006) 4, 454-461.

[2] A. Grajcar, Structural and mechanical behaviour of TRIP-type microalloyed steel in hot-working conditions, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engeneering **30** (2008) 1, 27-34.

[3] C. Parish, Fundamental study of phase transformations in Si-Al TRIP steels, Master Thesis, University of Pittsburg, 2003.

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

[5] J. Sojka et al, Hydrogen embrittlement of different variants of TRIP 800 steels, Proceedings of the conference Metal 2010, Roznov pod Radhostem, Czech Republic, 2010.

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

[7] A. Begić Hadžipašić, Utjecaj mikrostrukture na difuziju vodika i krhkost višefaznih sitnozrnatih čelika povećane plastičnosti i čvrstoće, doktorski rad, Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Sisak, 2010.

[8] B. Gajda, A. K. Lis, A study of microstructure and phase transformations of CMnAlSi TRIP steel, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engeneering **31** (2008) 2, 646-653.

[9] C. Jing, M. Wang, Z. Wang, Q. Tan, S. Kim, Microstructure and mechanical behavior of col-rolled CMnAlSi TRIP-aided steel sheets, Trans. Nonferrous Met. Soc. China **19** (2009) 579-582.

[10] A. S. Hamada, Manufacturing, mechanical properties and corrosion behavior of High-Mn TWIP steels, Doctoral Thesis, University of Oulu, Finland, 2007.
[11] A. Begić Hadžipašić, J. Malina, M. Malina, Utjecaj vodika na krhkost modernih konstrukcijskih čelika dobivenih na CSP-postrojenju, Strojarstvo **51** (2009) 6, 529-535.
[12] 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.
[13] R. K. Dayal, N. Parvathavarthini, Hydrogen embrittlement in power plant steels, Sadhana **28** (2003) 431-451.
[14] J. Malina, M. Malina, A. Begić Hadžipašić, Otpornost zavarenih TMCP čelika na koroziju u H_2S mediju, Zbornik radova, 3. Međunarodno savjetovanje: Mehanizacija, automatizacija i robotizacija u zavarivanju i srodnim postupcima, Hrvatsko društvo za tehniku zavarivanja, Zadar, 2005., str. 119-126.
[15] EN 10002-1:1990, Metallic materials-tensile testing-Part 1: Method of test at ambient temperature.
[16] EN ISO 16773-1:2007, Paints and varnishes-Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on high-impedance coated specimens-Part 1: Terms and definitions.
[17] EN ISO 16773-2:2007, Paints and varnishes-Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on high-impedance coated specimens-Part 2: Collection of data.
[18] J. Malina, A. Begić Hadžipašić, Napetosna korozija potaknuta difuzijom vodika u niskolegiranim konstrukcijskim čelicima, Zbornik radova: 19. Savjetovanje o zaštiti materijala i industrijskom finišu, KORMAT 2010, Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, Zagreb, 2010., str. 1-16.
[19] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical methods, J. Wiley&Sons, New York, 1980., str. 316-330.
[20] K. E. Hensger, Processing of Advanced Structural Steels on CSP Plants, Metalurgija **41** (2002) 3, 183-190.
[21] R. J. Parrington, Fractography of metals and plastics, Practical Failure Analysis **2** (2002) 16-46.

THE INFLUENCE OF CALCINATION TEMPERATURE ON SOL-GEL DERIVED MULLITE

UTJECAJ TEMPERATURE KALCINIRANJA NA MULIT PRIPRAVLJEN SOL-GEL METODOM

V. Mandić, E. Tkalčec and S. Kurajica

University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb, Croatia.

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

ABSTRACT:
Precursor powder of monophasic mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) was prepared by a sol-gel process using tetraethoxysilane (TEOS) and aluminium nitrate nonahydrate ($Al(NO_3)_3*9H_2O$). Prepared gel was dried and grinded, the obtained powder was calcined at different temperatures ranging from 300 - 900 °C. Structure of amorphous gel has been examined using Fourier Transformed Infra Red (FTIR) spectroscopy. Spectra showed certain differences implying alterations of gel structure with calcination temperature. Thermal evolution of crystal phases was investigated by Differential Thermal and Thermo-gravimetric Analysis (DTA/TGA). It was observed that crystallization path of mullite is influenced by calcination temperature. Phases present after thermal treatment at 1000 °C were identified by X-ray diffraction (XRD). The samples reveal significant impact of calcination temperature on final sample composition, as well mullite composition. Maximal calcination temperature induces higher sample purity and mullite composition with reduced alumina content.

Key words: *Mullite, calcination, sol-gel, XRD*

SAŽETAK:
Amorfni prekursor monofaznog mulita pripravljen je sol-gel metodom iz tetra etokisilana (TEOS) i aluminij nitrata nonahidrata ($Al(NO_3)_3*9H_2O$). Pripravljeni gel potom je osušen i samljeven a dobiveni prašak kalciniran je na različitim temperaturama od 300 °C do 900 °C. Struktura amorfnog gela istražena je primjenom Fourier transformirane infra-crvene (FTIR) spektroskopije. Određene razlike u spektrima ukazuju na promjene strukture gela u ovisnosti o temperaturi kalciniranja. Tijek kristalizacije istražen je primjenom diferencijalne termičke i termogravimetrijske analize (DTA, TGA). Utvrđeno je da temperatura kalciniranja utječe na tijek kristalizacije. Faze prisutne u uzorcima nakon termičke obrade na 1000 °C određene su primjenom rendgenske difrakcijske analize (XRD). Utvrđeno je da temperatura kalciniranja značajno utječe na sastav uzorka, kao i sastav samog mulita. Uzorci kalcinirani na najvišoj temperaturi pokazali su najveću čistoću dok je mulit sadržavao najmanje Al_2O_3.

Ključne riječi: *mulit, kalciniranje, sol-gel, XRD*

Introduction

Mullite is a one of the most widely used ceramic material due to display of various favourable properties.[1] In order to make mullite production more temperature efficient new synthesis type, like sol-gel process were introduced. By means of sol-gel process, in the case of mullite synthesis, silica and alumina admixtures are brought to react on molecular level, thereby enabling the synthesis of high-purity and ultrafine mullite precursor powders, making mullite even more suitable for more sophisticated applications like optical, electronical, and high-temperature structural applications.[2]

As it is well evidenced that properties of yielding mullite ceramics are precluded by crystallization paths of the precursor powders and having in mind that these processes are temperature dependent, it is essential to focus on the precursor thermal history, especially in the case of wet synthesis methods.

Depending on the resulting precursor homogeneity as well as crystallization behaviour three variations of mullite sol-gel synthesis are known.[3,4] Type I mullite occurs when good level of mixing is provided, as when using tetraethoxysilane (TEOS) and aluminium nitrate nonahydrate ($Al(NO_3)_3*9H_2O$) and under slow air humidity hydrolysis conditions. On the contrary, when same admixtures are subjected to rapid hydrolysis with excess water, or when admixtures with reduced level of homogeneity are used the formation of type II precursors is expected.[5,6] Type III precursors occur under moderate conditions and combine properties from both type I and II of mullite precursors. Type I and III precursors remain non-crystalline from room temperature up to about 900 °C. Above this temperature type I precursors crystallise to alumina-rich mullite, while type III precursors transform to γ-Al_2O_3. In both cases a silica-rich amorphous phase is coexisting with the crystalline phases, though in different amounts.[7,8] Mullite formation in type III precursors is observed at temperatures of 1200 °C. Type II precursors consist of a non-crystalline SiO_2-rich phase and poorly crystalline pseudo-boehmite, transforming to γ-Al_2O_3 at 350 °C, with mullite crystallisation occurs above 1200 °C via metastabile spinel phase.[9]

In this paper a single-phase mullite aimed, traditional sol–gel synthesis from TEOS and $Al(NO_3)_3*9H_2O$ at slow hydrolysis condition was performed. It is supposed that yielding cristalization parameters are significantly precluded by low temperature thermal history of the precursors. The aim of this paper is to provide insight in temperature dependent structural development of premullite precursors, considering calcination process with respect to a better understanding of the temperature related properties of advanced mullite ceramics.

Experimental

Starting materials for gel synthesis were ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, p.a., Kemika, Croatia), ($Si(OC_2H_5)_4$ 98%, Merck, Germany) and (C_2H_5OH 96%, Kemika, Croatia). $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ was mixed with C_2H_5OH in reactor (molar ratio 1:9) and refluxed 24 h at 60 °C. In order to keep the molar ratio of SiO_2 to Al_2O_3 constant (2:3), the appropriate amount of $Si(OC_2H_5)_4$ was dissolved in C_2H_5OH separately, stirred for 1 h and then added drop-wise to the reactor. The mixture was stirred in a closed reactor for 8 days at 60 °C.

The gel formed in the course of synthesis was removed from the reactor and dried in at 110 °C for 3 days. The obtained samples were then calcined in box furnace in static air for 4 hours at a heating rate of 10 °C/h at several temperatures and samples were denominated accordingly: 100 °C (MK100), 300 °C (MK300), 500 °C (MK500), 700 °C (MK700), 900 °C (MK900). All samples were ground again to form a fine powder. Samples were then heated in static air at a heating rate of 10 °C/h at temperature 1000 °C for 2 h.

The thermal behaviour of precursor powders was characterized with Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermo-Gravimetric Analysis (TGA) using simultaneous DTA/TGA analyzer Netzsch STA 409. For the thermal analysis approximately 50 mg of material were placed in Pt crucibles and heated at a rate of 10 °Cmin^{-1} to 1350 °C in a synthetic air flow of 30 cm^{3}min^{-1}, α-alumina was used as a reference.

The crystal phases present in the calcined samples and in samples heated to 1000 °C were identified by powder X-ray diffraction (XRD) on diffractometer Shimadzu XRD 6000 with CuKα radiation. Data were collected between 20 and 50 °2θ in a continuous scan mode with steps of 0.02° and scan speed of 2°/min. Silicon was used as a standard.

All samples after calcination process were subjected to IR spectra analysis using the Fourier transform infrared spectrometer Bruker Vertex 70 in ATR (attenuated total reflectance) mode. The samples were pressed on a diamond and both background and the absorbance data were collected between 400 and 4000 cm^{-1} with spectral resolution of 1 cm^{-1} and average of 64 scans.

The amount of alumina in mullite was calculated from a linear dependence of the mullite (220) and (111) reflection intensities ratio by using the Ban and Okada relation[10]:

$$Al_2O_3(mol.\%) = 41.77\frac{I(220)}{I(111)} + 27.6 \quad (1)$$

The phases developed in the above heat treated samples were identified using XRD and the crystallite size was calculated by the X-ray line broadening method using Debye Sherrer's equation: D=(0.9λ)/(bcosθ), where D is the particle diameter, λ is the wavelength of the radiation used, b is the full width at half maximum and θ is Bragg's angle.

Results and discussion

The thermal behaviour of the calcined samples is characterized by single weight loss in the temperature range of 100-500 °C (Figure 1.) being consequence of the combustion process of the organic residue remaining after the calcination process. Mass loss was ranging from 3 % for sample calcined at highest temperature up to 55 % for gel. While higher calcination temperature ensures minute organic residuals therefore proportionally moderate weight losses, low calcination temperatures inflicts the appearance of significant mass loss in this temperature area. For uncalcined gel (heated at 100 °C) weight loss in this temperature area can be interpreted as a mulitistep. Combined with DTA analysis (Figure 2.) the effects can be assigned as follows: sol-gel gained TEOS and Al-nitrate-nonahydrate premullite system releases water from 50 - 110 ºC. At 160 - 170 ºC ethanol degrades, at ~230 °C Si-OC_2H_5 bonds decompose and C_2H_5 groups degrade and at 150, 230 and 330 ºC nitrates decompose.[11] Similarly as in the TG curves, the decomposition effects are

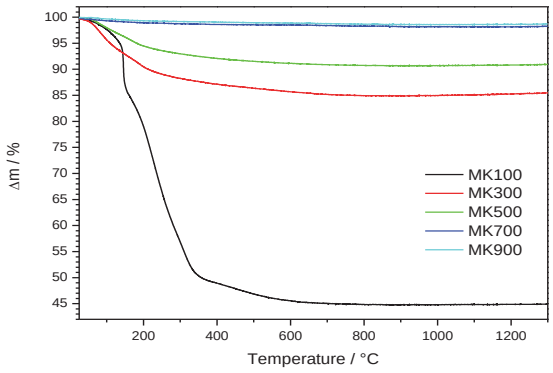


Figure 1. Thermogravimetric mass loss of the calcined precursors

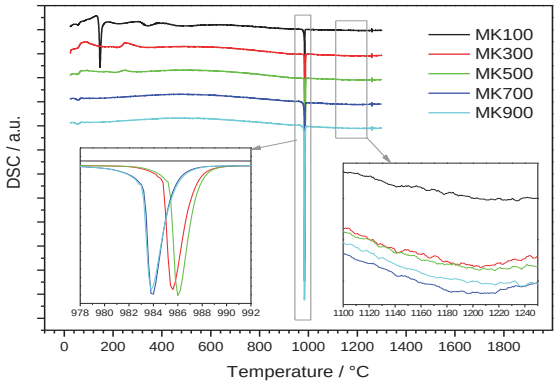


Figure 2. DTA curves of calcined samples

significantly decreased by the calcination process up to almost no effects in the lower temperature range for sample calcined at the highest temperature.
In the high temperature area the TG curves remain constant for all samples. On the other hand DTA curves exhibit strong exotherm at ~980 °C attributed either to the formation of mullite, or spinel, or both (Figure 2.insert). When spinel crystallizes a small exotherm is also generally recorded at higher temperatures.[2]

As can be seen in Figure 2. insert, there is faint evidence of additional exotherm between 1150 and 1250 °C in DTA scan. Therefore, an exotherm at 980 °C is predominately attributed to mullite crystallization process and faint exotherm suggests that Al-Si spinel crystallization is also taking place. Beside that no other crystallization processes occur. XRD analysis of the samples thermally treated at 1000 °C for 2 h (Figure 4.) provided evidence that spinel was formed simultaneously with mullite at 980 °C. According to DTA and XRD results the prepared gels could be classified as predominately type I by Schneider classification.[4,12] Correlating the spinel to standard (Silicum) XRD diffraction intensities reveals ongoing tendency to gain diphasic character of the precursor with the reduction of the calcination temperature.

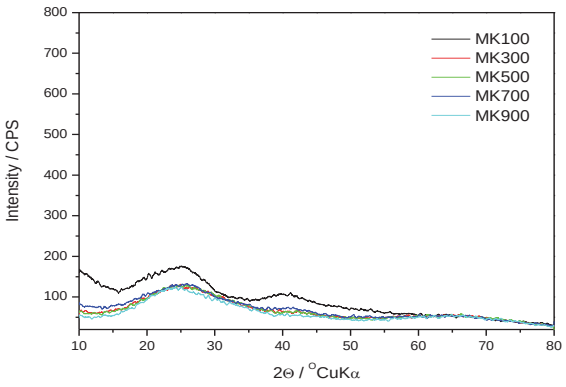


Figure 3. XRD curves of calcined samples

The exotermic mullite peak temperature is observed to be slightly shifted to lower temperatures for samples calcined at 700 and 900 °C. (Figure 2. insert) Evidently slightly better mullitization is determined by higher treatment temperatures, however no significant effect on crystallinity can be recognized from the DTA scans.

Samples were subjected to XRD analysis after calcination process (Figure 3.). Complete absence of crystal phases is evident for all samples. Even at prolonged heating period at high temperature of 900 °C no crystal phase was evidenced making calcination successful in removing of organic residuals without impact in crystal composition. Samples thermally treated again at 1000 °C yield mullite as the dominate crystal phase and also confirm the presence of Al-Si spinel phase, beside mullite as the dominate phase. (Figure 4.)

For strongest mullite peak at 26 2θ° broadening was displayed as a full width at

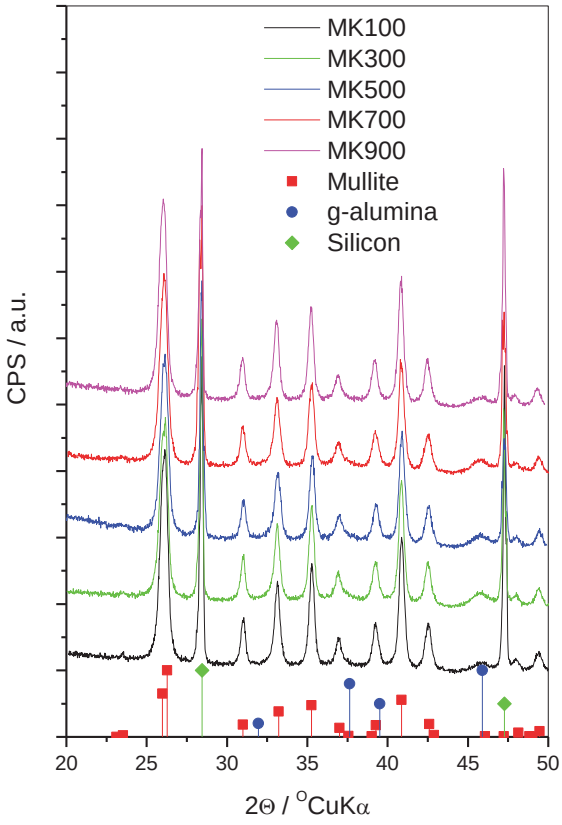


Figure 4. XRD patterns of samples heated at 1000 °C

half maximum. Slightly narrower diffraction peak appears after highest thermal treatment, indicating in better crystallinity of mullite as expected.

The structure parameters of mullite can be significantly affected with the change of Al_2O_3/SiO_2 ratio in mullite. Ban and Okada relation[10] (Eq. (1)) was applied to determine alumina content in mullite. (Figure 5.) It was found that mullite resemble weakening of alumina content right up to maximum calcination temperature. The enriching of mullite on silica is consistent with earlier mentioned reduction of g-alumina.

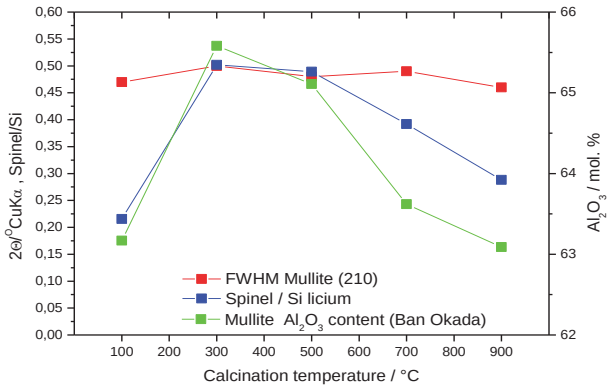


Figure 5. Mullite (210) FWHM, mullite alumina content and system spinel ratio as a function of calcination temperature

Infrared measurements of heat treated 3:2 mullite display several characteristic absorption bands majority of which is in the area of 1500 – 500 cm^{-1}, as shown in Figure 6. The intensity variation of the absorption bands provides a useful hint for identifying the formation of mullite. Literature indicates major bands as follows.[13-18]

Detailed assignation of all absorption bands will not be the subject of this work; however major differentiation of bands occurring as a result of calcination will be commented. From comparing spectra of the sample only dried at 100 °C to the one calcined at 300 °C several bands display significant difference. Water and solvent bands represented with C–H bending vibration, mainly occurring in absorption area 1200 – 4000 cm^{-1}, are denoted as irrelevant. Bands at 988 cm^{-1}, corresponding to Si–O out-of-plane stretching mode (SiO_4), at 828 cm^{-1} Al–O to in-plane stretching mode (AlO_4) and at 578 cm^{-1} to Al–O stretching mode (AlO_6) are displaying the major difference between the samples calcined at different temperatures.[13] Also there are minor bands at ~750 cm^{-1} and 570 cm^{-1} were assigned to the AlO_4 bending and AlO_6 stretching modes, respectively.[19-21] Weakening of the band at 578 cm^{-1} is continuous for samples with higher calcination temperature and for band at 828 cm^{-1} almost complete disappearance can be observed. Most significant calcination temperature dependence is observed for the band in case of gel primarily occurring at 988 cm^{-1}. Continuous decrease and shifting to higher frequency can be attributed to complex stretching modes occurring in the samples. Beside mentioned stretching modes -OH bending mode are expected at 1070 cm^{-1} in low temperature treated precursor, being extremely broad with width more than 150 cm^{-1}. Shoulders bands can occur around 1125 cm^{-1}. Despite the fact that band shift and decrease can easily be observed, it is likely that this is actually a complex band coming from mutual superposition. The nature of the bands is very sensitive to changes occurring in such system, thus not only the structural changes yet even symmetry changes can be of a great importance.

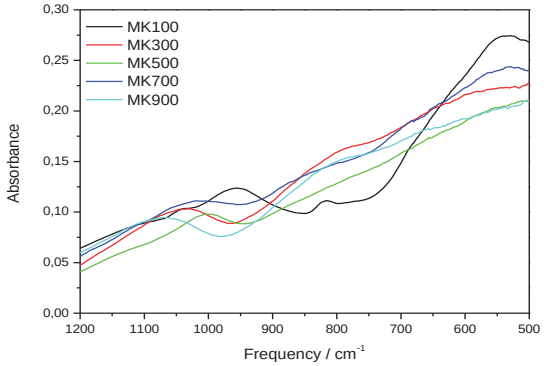


Figure 6. IR spectra of calcined precursors

The changes can be resumed as the consequence of several main effects that are occurring. First they are the result of removal of -OH groups in the sample. This yields an increased influence in Al–O–Al and Si–O–Si linkages; in addition hydroxides can condense together resulting a Al–O–Si linkage. Of course, those processes are highly temperature dependant, and occur as a result of the calcination conditions modification. Detailed band deconvolution analysis would offer the possibility of identifying the premulite precursor type only from the IR spectra.

Conclusion

Monophasic mullite samples were synthesized by means of sol-gel method; thereafter dried, grinded and calcined at temperatures from 300 to 900 °C.

The crystallization path and properties were examined with respect to calcination temperature. Mullitization temperature was not affected greatly. Samples were found to be predominately monophasic, with tendency to gain diphasic character as calcination temperature was lowered. Mullite unit cell lattice exhibit only slight changes without noticeable pattern, yet mullite was found to have tendency of decreasing alumina content with calclination temperature increase. IR spectroscopic study reveals strong shift of Si-O and Al-O stretching related bonds as a result of temperature induced species interlinkage.

Acknowledgement

The financial support of the Ministry of Science, Education and Sports of Republic of Croatia within the framework of the projects: No. 125-1252970-2981 "Ceramic nanocomposites obtained by sol-gel process" is gratefully acknowledged.

Literature

1. Aksay I.A., Pask J.A., J. Am. Ceram. Soc., 1975; 58 (11–12): 507–12
2. Schneider H., Okada K., and Pask J. A., John Wiley & Sons, Chichester, 1994 pp. 251.
3. Schneider H., Saruhan B., Voll D., Merwin L., Sebald A., J. Eur. Ceram. Soc., 1993; 11, 87–94.
4. Schneider H., Voll D., Saruhan B., Sanz J., Schrader G., Ruscher C. and Mosset A., J. Non-Cryst. Solids, 1994; 178, 262–271.
5. Okada K., Otsuka N., J. Am. Ceram. Soc., 1986;69(9):652–6.
6. Okada K, Aoki C, Ban T, Hayashi S, Yasumori A., J. Eur. Ceram. Soc., 1996; 16 (2, Mullite 94): 149–153.
7. Breviary Technical Ceramics Database, www.keramverband.de
8. Mandic V., Tkalcec E., Kurajica S., Minerals to materials conference – M2M 2008.
9. Hoffman D.W., Roy R. and Komarneni S., J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) 468–471.
10. Ban T., Okada K., J. Am. Ceram. Soc., 1992; 75:227–30.
11. Nass R., Tkalcec E., J. Am. Ceram. Soc., 78 [11] 3097-1995.
12. Schneider H., Saruhan B., Voll D., Merwin L., Sebald A., J. Eur. Ceram. Soc., 1993; 11, 87.
13. MacKenzie K. J. D., J. Am. Ceram. Soc., 1972, 55, 68–71.
14. Ruscher C. H., Schrader G. and Gotte M., J. Eur. Ceram. Soc., 1996; 16, 169–175.
15. Voll D., Lengauer C., Beran A. and Schneider H., Eur. J. Mineral., 2001, 13, 591–601.
16. Kansal P., Laine R.M., Babonnean F., J. Am. Ceram. Soc., 1997;80:2597.
17. Li D.X., Thomson W.J., J. Am. Ceram. Soc., 1990;73:964.
18. Janackovic Dj., Jakanovic V., Kostic-Gvozdenovic Lj, Uskokovic D., Nanostruc. Mater., 1998;10(3):341
19. Voll D., Angerer P., Beran A., Schneider H., Vib. Spectrosc. 2002;30(2):237–43

20. Padmaja P., Anilkumar G.M., Mukundan P., Aruldhas G., Warrier K.G.K., Int. J. Inorg. Mater., 2001;3(7):693–8.
21. Colomban P. J., Mater. Sci. 1989;24(8):3011–20.

SVOJSTVA DRVO POLIMERNOG KOMPOZITA
PROPERTIES OF WOOD POLYMER COMPOSITE

G. Marić, K. Gašparić
Fakultet strojarstva i brodogradnje
Ivana Lučića 5
10 000 Zagreb

Prethodno priopćenje/ Preliminary notice

SAŽETAK:
Drvno polimerni kompoziti su kompozitni materijali s polimernom matricom u kojoj je drveni materijal dispergiran kao punilo. Pod pojmom drvo najčešće se smatraju drveni produkti kao što su drvno brašno, piljevina ili ostaci drvenastih poljoprivrednih biljaka. U okviru ovog rada kao punilo koristilo se drvno brašno te se ispitivao utjecaj udjela drvnog brašna i HDPE na mehanička i toplinska svojstva drvno polimernih kompozita. Radilo se sa dvije grupe uzoraka, jedna bez i jedna s recikliranom gumom. Prva grupa se sastojala od HDPE i drvnog brašna u omjeru 70:30, 60:40 i 50:50 dok je druga grupa sadržavala još dodano 5% mljevene reciklirane gume. Uzorcima su određena mehanička svojstva (vlačna čvrstoća i modul elastičnosti, savojna čvrstoća i savojni modul, tvrdoća, žilavost) te temperatura omekšavanja po Vicatu.

Ključne riječi: *drvno polimerni kompozit, matrica, ojačalo, HDPE, drvo*

ABSTRACT:
Wood polymer composites are composite materials with polymer matrix in which the wooden material is dispersed as a filler. The term is usually considered wood products such as wood flour, sawdust or woody remains of agricultural crops. This work was used as filler wood flour and examined the influence of wood flour and HDPE on the mechanical and thermal properties of wood polymer composites. We work with two groups of samples, one without and one with recycled rubber. The first group consisted of HDPE and wood flour in the ratio 70:30, 60:40 and 50:50 while the second group contained more added 5% ground recycled rubber. Patterns are determined by the mechanical properties (tensile strength and modulus, flexural strength and bending modulus, hardness, toughness) and Vicat softening temperature.

Key words: *wood polymer composite, matrix, filler, HDPE, wood*

1. UVOD

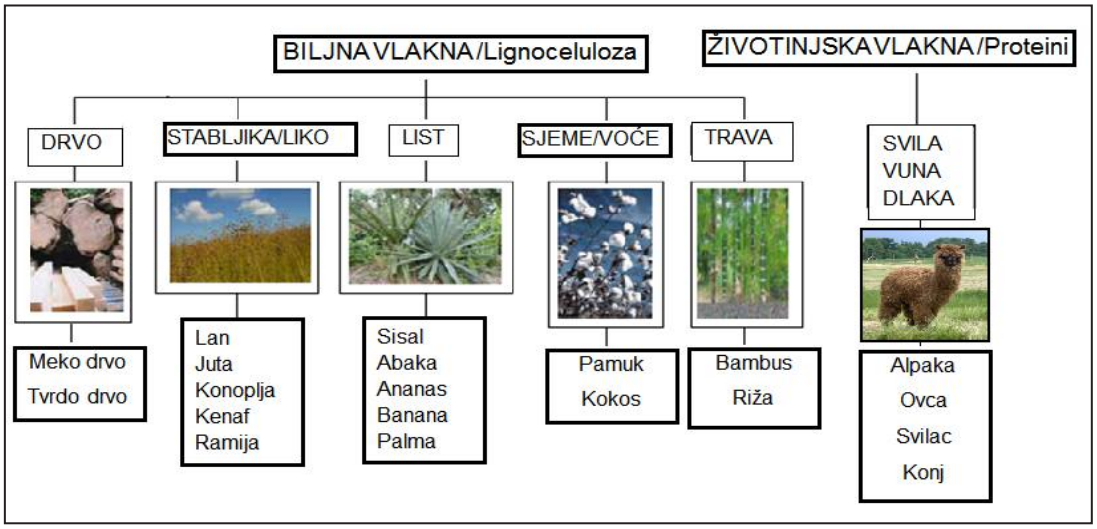
Posljedica današnjeg načina života i razvoja civilizacije je onečišćenje okoliša zbog odlaganja velikih količina otpada koji nastaje tijekom procesa proizvodnje, te po završetku životnog vijeka. Važno je istaknuti da je danas prevladala spoznaja kako je otpad najčešće važan izvor visokovrijednih sirovina iz kojih se različitim postupcima recikliranja dobiva novi proizvod, jer otpad čine različite vrste materijala kao što su metal, polimer, drvo i drvni proizvodi. U drvnoj industriji tijekom prerade drva, ali i tijekom obrade u šumi, nastaje drvni otpad „bez tehničke vrijednosti“, koji je pogodan za recikliranje. Prilikom razvoja bilo koje industrijske grane potrebno je imati na umu dugoročnu dostupnost sirovina. Kako bi se osigurala trajna opskrba prirodnim vlaknima, nužno je poticati razvoj poljoprivredne proizvodnje i zdravih ekosustava. Takva poljoprivreda označava ravnotežu između očuvanja prirodnih dobara i njihova korištenja, kako na lokalnom tako i na globalnom planu. To pretpostavlja trajni uzgoj biljaka s prirodnim vlaknima, skrb o korištenju poljoprivrednih dobara i očuvanje ekosustava.
Poljoprivredno uzgojene biljke kao sirovine za proizvodnju prirodnih vlakana predstavljaju izvor sirovina neovisan o naftnim derivatima, pa su osobito zanimljive zbog svoje dostupnosti, obnovljivosti i prihvatljivosti s motrišta zaštite okoliša. Posljednjih desetak godina sve se češće rabe kompoziti koji sadrže prirodna, osobito drvna vlakna.
Najveći udio u proizvodnji polimera s prirodnim vlaknima zauzima drvo [tablica 1]. Za to postoje dva važna razloga odnosno prednosti. Prvi je razlog dostupnost drva, a drugi je što ga ima više od ostalih prirodnih sirovina koje dolaze u obzir za upotrebu u kompozitima [1].

Tablica 2. Popis glavnih mogućih svjetskih izvora prirodnih vlakana [1]

IZVOR PRIRODNIH VLAKANA	SVIJET (tona osušene tvari)
DRVO	1750000000
SLAMA (pšenica, riža, ječam, zob, raž, lan, trava)	1145000000
STABILJKA (kukuruz, sorgum, pamuk)	970000000
ŠEĆERNA TRSKA	75000000
TRSKA	30000000
BAMBUS	30000000
SORTIRANI PAMUK	15000000
SRČIKA (juta, kenaf, konoplja)	8000000
PAPIRUS	5000000
LIKO (juta, kenaf, konoplja)	2900000
PAMUK PROČIŠĆEN	1000000
ESPARTO TRAVA	500000
LIST(američka agava, manila)	480000
SABAI TRAVA	200000
UKUPNO	4033080000

Drvo i drugi prirodni materijali kao ojačala kod plastomera privukli su pažnju svojom niskom cijenom i ekološkom prihvatljivošću. Daljnji razvoj tih materijala i širenje njihova tržišta ovisit će o istraživanjima i poboljšanju njihovih preradbenih i uporabnih svojstava. Postoji velik broj biljnih kultura koje su pogodne za dobivanje prirodnih vlakana. Treba ih sve uzeti u obzir prilikom promišljanja o uzgoju jer svaka od njih ima određene prednosti [2]. Bitna je i potražnja za pojedinim vlaknima na tržištu.

Kompozite s prirodnim vlaknima nazivamo još i biokompozitima [3]. Prirodna vlakna mogu biti biljnog (vlakna drva, vlakna trave, slame, lišće, sjeme, voće, liko) ili životinjskog podrijetla (vuna, dlaka, svila) [slika 1].



Slika 1. Prirodna vlakna biljnog i životinjskog podrijetla [4]

2. METODOLOGIJA ISPITIVANJA

2.1. Dobivanje drvnog brašna od borove daske

Kao ojačalo odabrano je drvno brašno. Za izradu drvnog brašna korištena je daska bora [slika 2] koja je strojno brušena u stolarskoj radionici pomoću brusnog papira. Tijekom brušenja drvno brašno sitnih čestica ulazi u spremnik.



Slika 2. Daska bora prije brušenja

2.2. Prosijavanje drvnog brašna

Nakon brušenja daske bora dobiveno je drvno brašno različitih veličina čestica. Za izradu epruveta od drvno polimernog kompozita potrebno je brašno veličine čestica od 50 do 100 μm. Brašno koje je dobiveno nakon brušenja daske bilo je različitih veličina čestica te je bilo potrebno drvno brašno prosijati. Prosijavano je na uređaju za prosijavanje Retsch AS 200 [slika 3] koji se nalazi u Laboratoriju za nemetale Fakulteta strojarstva i brodogradnje.



Slika 3. Uređaj za prosijavanje Retsch AS 200

2.3. Odvaga i miješanje sastojaka

Drvno brašno nakon prosijavanja sušeno je 20 sati u sušioniku. Kod izrade epruveta od drvno polimernog kompozita mijenjao se udio brašna, dok je veličina čestica drvnog brašna ostala jednaka. Prva izrada epruveta bila je ujedno i probna te se radilo sa 100 g sastojaka. Slijedeće epruvete rađene su sa količinom sastojaka od 200 g. U tablici 2 prikazane su količine sastojaka od 200 g, a u tablici 3 prikazane su količine sastojaka probnog uzorka od 100 g.

Tablica 2. Količine sastojaka drvnog brašna, PE i reciklirane gume

UZORCI	DRVNO BRAŠNO/g	HDPE/g	RECIKLIRANA GUMA/g
WPC 70 /30	60	140	/
WPC 60 /40	80	120	/
WPC 50 /50	100	100	/
WPC 70/ 30	57	133	10
WPC 60/ 40	76	114	10
WPC 50/ 50	95	95	10

WPC UZORCI WPC UZORCI SA DODATKOM GUME

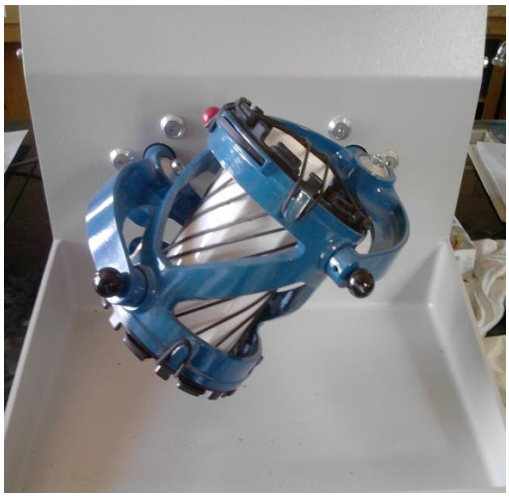
Tablica 3. Količina sastojaka probnog uzorka

UZORCI	DRVNO BRAŠNO /g	HDPE/g	Zn- STEARAT/g	IRGANOX/g
WPC 70/ 30	30	70	1	0.5

Kod probnog uzorka WPC 70/30 ukupne mase 100 g dodan je stabilizator Zn- stearat 1% koji ima ulogu da nakon miješanja održi homogenu strukturu sastojaka koji se dobro ne miješaju. Također je dodan antioksidans Irganox u granulama 0.5% koji u malim koncentracijama usporava ili zaustavlja oksidacijsku razgradnju polimera.

Nakon izrade probnih epruveta pojavila se šupljikavost te je u cilju smanjenja šupljikavosti povećan postotak Irganoxa i Zn stearata i još se dodao stabilizator $CaCO_3$. Dakle ukupni udio Irganoxa koji je samljeven u prah iznosi 2 grama, Zn- stearata 4 g i 16 g $CaCO_3$. U drugoj grupi uzoraka dodano je još 10 g reciklirane gume. Sastojke se miješalo u miješalici [slika 4]. Količina sastojaka od 200 g podijeljena je na pola i odvojeno se miješao HDPE sa Zn-

stearatom te drvno brašno sa Irganoxom, $CaCO_3$ i u drugoj seriji recikliranom gumom. Trajanje miješanja iznosilo je 10 minuta.



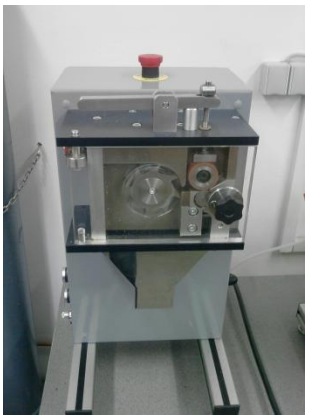
Slika 4. Miješalica

2.4. Ekstrudiranje i usitnjavanje poluproizvoda nakon ekstrudiranja

Ekstrudiranje se provodilo u Laboratoriju za polimerno inženjerstvo Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije. Navedeni sastojci koji su se prethodno dobro izmiješali, dozirani su u ekstruder sa dva pužna vijka. Ekstruder [slika 5] je podešen tako da temperatura u zoni 1 iznosi 150°C, u zoni 2-160°C, u zoni 3-170°C u zoni 4 i 5-175°C te na izlazu 180°C.



Slika 5. Ekstruder



Slika 6. Granulator

Nakon ekstrudiranja potrebno je dobiveni poluproizvod usitniti u granulatoru [slika 6], nakon čega se dobiju granule drvno polimernog kompozita. Granulator radi na principu da se poluproizvod nakon ekstrudiranja stavi u otvor gdje se nalaze valjčići koji povlače poluproizvod do noža te ih on usitnjava i stvara granule. Ispod noža se nalazi otvor kroz koji izlaze granule drvno polimernog kompozita. Dobivene granule drvno polimernog kompozita potrebno je ponovno sušiti na 100°C , zbog prolaska kroz vodu tijekom ekstrudiranja.

2.5. Prešanje

Stavljanje dobivenih granula na prešanje je slijedeći korak u izradi epruveta. [slika 7].



Slika 7. Preša

Za prešanje je potreban kalup [slika 8]. Prema zahtjevu norme EN ISO 3167 potrebna debljina epruveta je 4 mm pa je tako i debljina kalupa iznosila 4 mm. Za mehanička ispitivanja prema normi EN ISO 3167 potrebno je za svaki uzorak 20 epruveta zadanih dimenzija. Raspored epruveta u kalupu raspoređen je tako da se dobije što više epruveta jednim prešanjem.

Za svaki udio brašna bilo je potrebno isprešati jedan kalup, znači sveukupno šest kalupa (WPC 70/30, WPC 60/40, WPC 50/50, WPC 70/30 s dodatkom reciklirane gume, WPC 60/40 s dodatkom reciklirane gume, WPC 50/50 s dodatkom reciklirane gume).



Slika 8. Kalup



Slika 9. Kalup ispunjen smjesom

Ispunjeni kalup [slika 9] stavlja se na prešu između dviju ploča koje su ugrijane na 185°C. Vrijeme predgrijavanja iznosi 2 minute a vrijeme prešanja 7 minuta. Pritisak prešanja je 27 N/mm^2. Isprešane epruvete hlađene su vodom.

2.6.Ispitivanje vlačne čvrstoće

Statičko vlačno ispitivanje provodilo se na univerzalnoj kidalici [slika 10], gdje su epruvete učvršćene u čeljusti kidalice i polagano opterećene vlačnom silom.

Na kidalici se nalaze dva mjerna uređaja na kojima se očitava produljenje epruvete sa lijeve i desne strane, također je očitana i maksimalna sila. Brzina kidanja iznosila je 7 mm/min. Na temelju tih podataka izračunata je vlačna čvrstoća odnosno naprezanje kod maksimalne sile te modul elastičnosti.



Slika 10. Univerzalna kidalica

2.7. Savojno ispitivanje i savojni modul elastičnosti

Prema normi EN ISO 178 za ispitivanje savijanja u tri točke i savojnog modula potrebna je epruveta dimenzija 80x10x4.
Savojno ispitivanje se kao i vlačno ispitivalo na kidalici [slika 10]. Oblici i dimenzije epruveta mogu biti okruglog ili četvrtastog poprečnog presjeka. Najčešće se primjenjuje ispitivanje trotočkastim savijanjem. Na kidalici je mjerni sat na kojem se očitava progib epruvete pri zadanom opterećenju. Očitana je i maksimalna.

2.8. Ispitivanje udarne radnje loma

Ispitivanje udarnog loma ispitnog uzorka sa zarezom po Charpyju [slika 11] je jedno od najstarijih mehaničkih ispitivanja materijala u eksploatacijskim uvjetima, a služi za utvrđivanje njegove otpornosti prema krhkom lomu.
Ispitivanjem udarne radnje loma utvrđuje se ponašanje metalnih i polimernih materijala u uvjetima udarnog opterećenja. Prema normi EN ISO 179 koriste se epruvete dimenzija 80x10x4. Ispitivanje udarne radnje loma provodilo se na pet epruveta zadanih dimenzija za svaki uzorak. Na mjernom satu očitane su vrijednosti i na temelju tih podataka izračunata je udarna radnja loma prema slijedećem izrazu.



Slika 11. Uređaj za ispitivanje udarne radnje loma



Slika 12. Uređaj za ispitivanje tvrdoće utiskivanjem kuglice Ø 5 mm

2.9. Ispitivanje tvrdoće

Ispitivanje tvrdoće provodilo se na dvije epruvete iz svakog uzorka. Prema normi EN ISO 2039-1 zadane dimenzije epruveta su 30x20x4. Ispitivanje se provodilo utiskivanjem kuglice Ø 5 mm od kaljenog čelika [slika 12].

2.10. Ispitivanje temperature omekšavanja po Vicat-u

Pod temperaturom omekšavanja po Vicat-u podrazumijeva se ona temperatura pri kojoj normom određeno tijelo (igla promjera 1 mm), uz djelovanje točno određene sile, prodre 1 mm okomito u epruvetu. Koristi se pretežno za plastomere.
Po normi EN ISO 306 dimenzije epruveta su 30x20x4. Ispitivanje temperature omekšavanja provodilo se na tri epruvete iz svakog uzorka koje se stave u uređaj [slika 13] u kojem se nalaze dva termometra podešeni na različitim visinama radi strujanja zraka u uređaju. Na epruvete su okomito spuštene igle a brzina opterećivanja iznosi 50^0C/ min. Uređaj ima zvučni signal koji se oglasi kad igla prodre u epruvetu te se nakon zvučnog signala očitaju temperature na oba termometra.



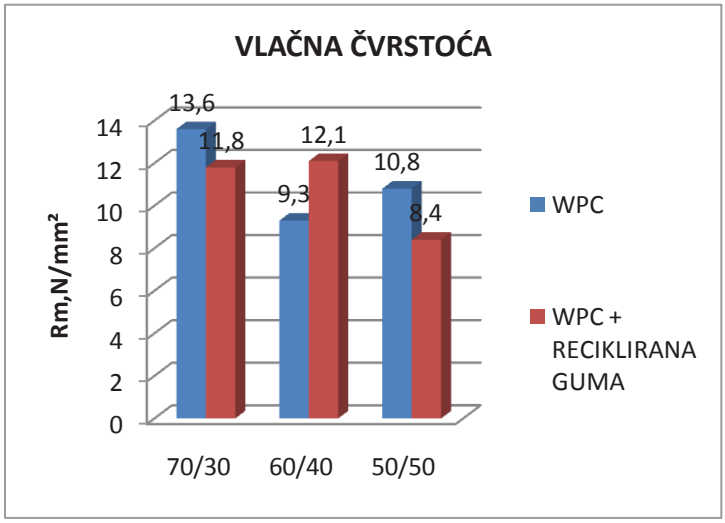
Slika 13. Uređaj za ispitivanje temperature omekšavanja

3. REZULTATI ISPITIVANJA

Tijekom ispitivanja mehaničkih svojstava bilježeni su podaci, koji su uvršteni u izraze za izračun navedenih mehaničkih svojstava [5]. Rezultati su prikazani grafički.

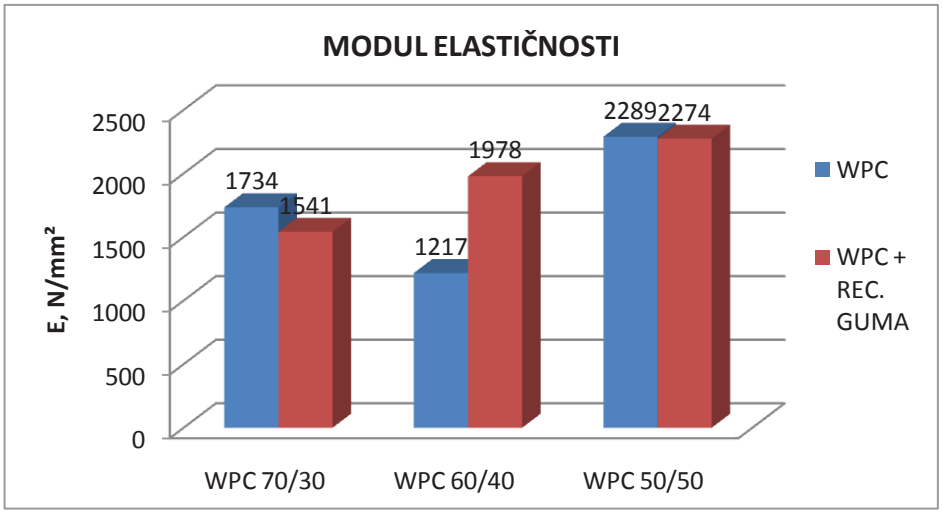
3.1. Rezultati vlačne čvrstoće i modula elastičnosti

Na slici 14 je zajednički prikaz vlačne čvrstoće oba uzorka. Prikazana je usporedba srednjih vrijednosti vlačne čvrstoće za epruvete WPC i WPC s dodatkom gume u ovisnosti udjela drvnog brašna. Iz grafičkog prikaza na slici 14 može se vidjeti da vlačna čvrstoća pada s povećanjem udjela drvnog brašna te je vlačna čvrstoća kod epruveta bez gume veća nego kod epruveta s gumom.



Slika 14. Usporedba srednjih vrijednosti vlačne čvrstoće WPC i WPC s dodatkom reciklirane gume

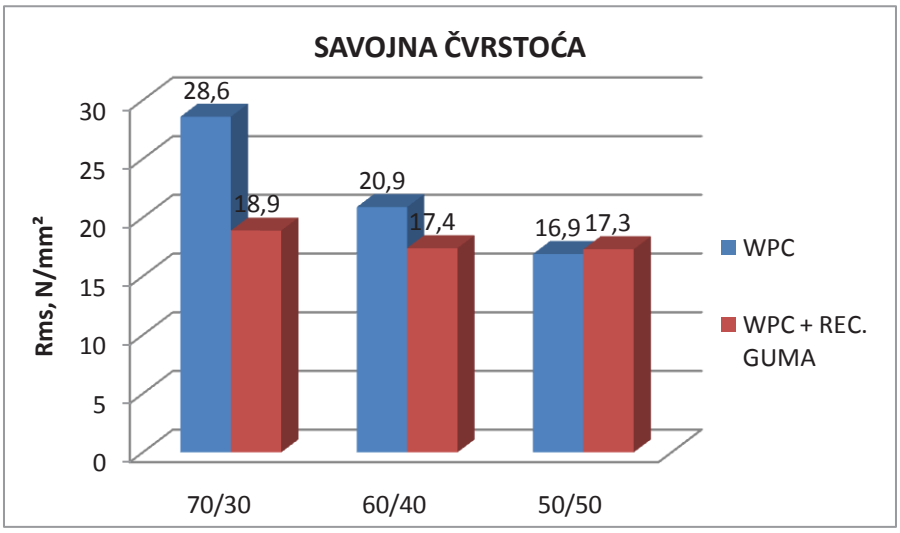
Modul elastičnosti što možemo vidjeti sa slike 15 raste s porastom drvnog brašna. Epruvete s gumom imaju nešto manji modul elastičnosti u odnosu na epruvete bez dodatka reciklirane gume.



Slika 15. Modul elastičnosti za epruvete WPC i WPC s dodatkom gume

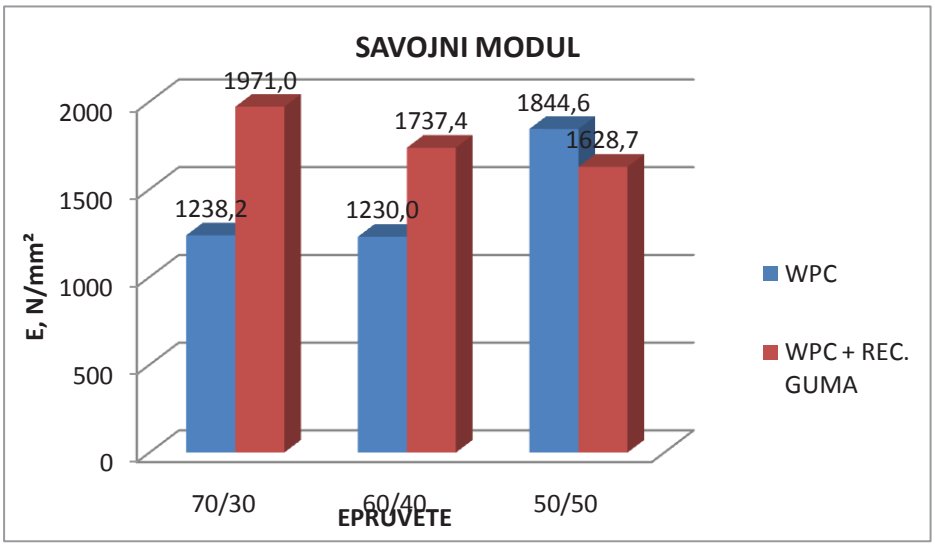
3.2.Rezultati savojne čvrstoće i savojnog modula elastičnosti

Uspoređujući rezultate savojne čvrstoće WPC epruveta i epruveta s gumom vidljivo je da je vlačna čvrstoća kod oba uzoraka jednaka , odnosno s povećanjem udjela drvnog brašna pada savojna čvrstoća. Sa grafičkog prikaza na slici 16 također se može vidjeti da epruvete s dodatkom reciklirane gume imaju nešto manju savojnu čvrstoću.



Slika 16. Usporedba savojne čvrstoće WPC i WPC s dodatkom reciklirane gume

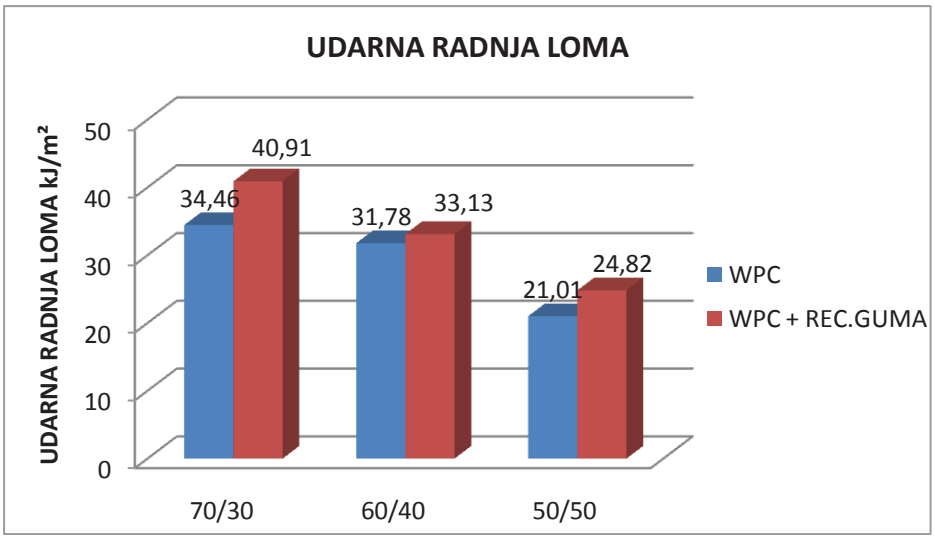
Analizirajući grafikon na slici 17 primjećuje se da savojni modul kod epruvete bez gume raste s povećanjem udjela drvnog brašna a kod epruveta s gumom imamo obrnutu situaciju odnosno savojni modul pada s povećanjem drvnog brašna.



Slika 17. Usporedba savojnog modula WPC i WPC s dodatkom reciklirane gume

3.3.Rezultati udarne radnje loma

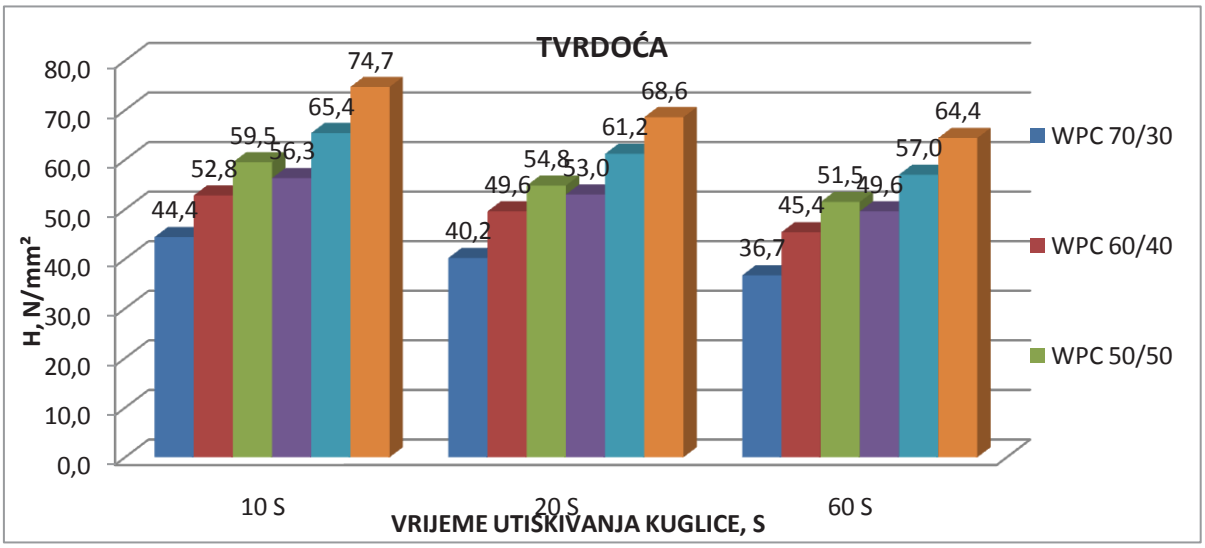
Usporedbom udarne radnje loma epruveta WPC i WPC s recikliranom gumom može se sa slike 18 primijetiti da se udarna radnja loma smanjuje povećanjem udjela drvnog brašna. Analizirajući grafički prikaz dolazi se do zaključka da udarna radnja loma epruveta s recikliranom gumom viša u odnosu na epruvete bez gume te da dodatkom gume povisujemo udarnu radnju loma.



Slika 18. Usporedba srednje vrijednosti udarne radnje loma WPC i WPC s dodatkom gume

3.4. Rezultati tvrdoće

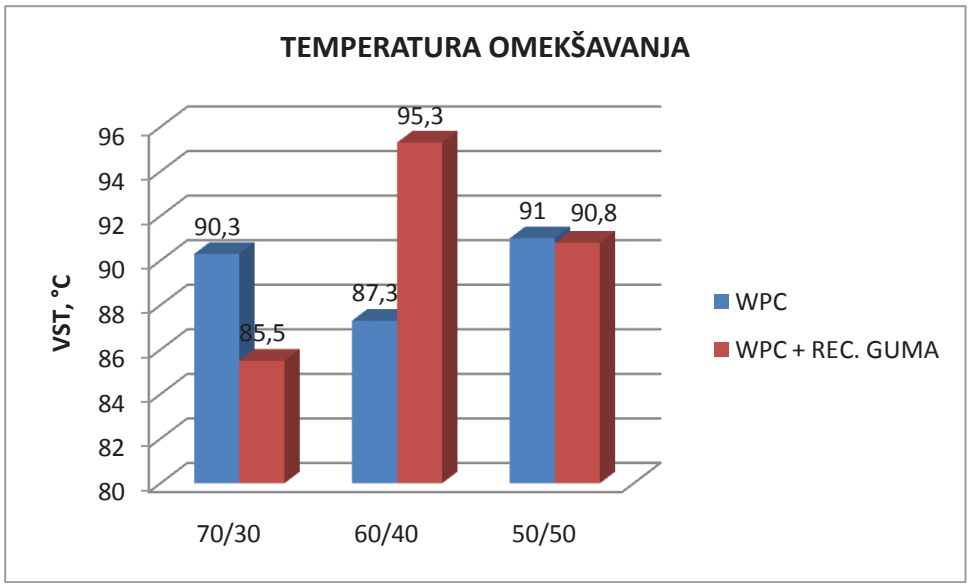
Iz grafičkog prikaza slike 19 može se zaljučiti da je tvrdoća kod epruveta sa dodatkom reciklirane gume veća u odnosu na erpruvete bez gume.



Slika 19. Usporedba tvrdoće WPC i WPC sa dodatkom reciklirane gume

3.5.Rezultati temperature omekšavanja po Vicat-u

Analizirajući graf sa slike 20 možemo vidjeti da temperatura omekšavanja raste s porastom udjela drvnog brašna te epruvete sa dodatkom reciklirane gume imaju nešto višu temperaturu omekšavanja.



Slika 20. Grafički prikaz usporedbe temperature omekšavanja WPC i WPC s dodatkom reciklirane gume

4. ZAKLJUČAK

Nakon provedenih ispitivanja mehaničkih svojstava i dobivenih rezultata došlo se do zaključaka. Iako se u rezultatima vlačne čvrstoće i modula elastičnosti te posebno kod određivanja temperature omekšavanja pojavila odstupanja možemo zaključiti slijedeće:

- Vrijednosti vlačne čvrstoće kod WPC uzoraka s gumom i WPC uzoraka bez gume se smanjuju s porastom udjela drvnog brašna i vrijednosti vlačne čvrstoće veće su kod

uzoraka koji su bez gume nego kod uzoraka s gumom. Pad čvrstoće može se pripisati nedovoljnoj povezanosti čestica ojačala i matrice.

- Vrijednosti vlačnog modula elastičnosti s povećanjem udjela drvnog brašna rastu kod oba uzoraka. Vrijednosti vlačnog modula elastičnosti kod uzoraka bez gume nešto su veće nego kod uzoraka sa gumom, što se i moglo očekivati jer je modul elastičnosti mjera za krutost materijala a dodani elastomer smanjuje krutost.
- S porastom udjela drvnog brašna vrijednosti savojne čvrstoće se smanjuju te su vrijednosti savojne čvrstoće veće kod WPC uzoraka bez gume.
- Vrijednosti savojnog modula kod WPC uzoraka rastu s porastom udjela drvnog brašna dok kod uzoraka s dodatkom gume se vrijednosti savojnog modula smanjuju. Uzorci s dodatkom gume imaju nešto veći savojni modul u odnosu na uzorke bez gume.
- Vrijednosti udarne radnje loma kod uzoraka s dodatkom reciklirane gume su veće što se moglo i očekivati radi samog dodatka 5% reciklirane gume. Vrijednost udarne radnja loma smanjuje se s porastom udjela drvnog brašna.
- Kod WPC uzoraka i WPC uzoraka s dodatkom reciklirane gume vrijednosti tvrdoće rastu s povećanjem udjela drvnog brašna. Vrijednosti tvrdoće kod uzoraka s dodatkom reciklirane gume veće su u odnosu na uzorke bez dodatka reciklirane gume, što se može objasniti povećanjem gustoće materijala uslijed povećane ukupne količine dodataka.
- Vrijednosti temperature omekšavanja rastu s povećanjem udjela drvnog brašna te su kod uzoraka bez gume vrijednosti temperature omekšavanja nešto više u odnosu na uzorke sa dodatkom gume.

Na temelju dobivenih rezultata drvno polimerni kompoziti koje smo dobili mogli bi naći primjenu kod nekih nenosivih dijelova, koji nisu izrazito opterećeni.. Kako su drvno polimerni kompoziti postojani na vremenske uvijete, vodu i plijesan mogu se primjenjivati i na otvorenome prostoru, gdje bi samo drvo bilo neprikladno. Stoga bi se drvno polimerni kompoziti mogli primijeniti kod vanjskog oblaganja terasa, zvučnih zidova na autocestama, kod izrade stepeništa. Također se mogu primijeniti kod unutarnjeg oblaganja zidova, odnosno kao pregradni zidovi, za podove,odnosno tamo gdje dodatak drva stvara bolji ugođaj.
Kod dijelova koji su izloženi udarcima, mogli bi primijeniti WPC sa dodatkom gume jer guma ima svojstvo dobre otpornosti na udar, također se mogu WPC sa dodatkom gume primijeniti do temperatura od 95°C.
Iz ovog rada moguće je zaključiti da WPC kompoziti sa svojim prednostima imaju široku primjenu u budućnosti, međutim trebala bi daljnja istraživanja u kojima bi se još poradilo na mehaničkim svojstvima.

5. LITERATURA

[1] Španić, N., Jambreković, V., Antonović, A. Osnovni materijali za proizvodnju drvno-plastičnih kompozita
[2] Rujnić- Sokele, M., Šercer, M., Bujanić,B . Utjecaj recilkiranja na mehanička svojstva drvno- plastomernoga kompozita
[3] Amar K. Mohanty, Manjusri Misra, Lawrence T. Drzal, Susan E. Selke,Bruce R. Harte, and Georg Hinrichsen. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites
[4] Marić, G. Biokompoziti, PP predavanja
[5] Franz, M. Mehanička svojstva materijala, Zagreb, 1998

RAZVOJ I IZRADA UREĐAJA ZA ISPITIVANJE KLIZNOG TROŠENJA KOD PRAVOCRTNOG GIBANJA

DEVELOPMENT AND MANUFACTURING MACHINE FOR TESTING SLIDING WEAR ON LINEAR MOTION

G. Marić, A.Tkalec
Fakultet strojarstva i brodogradnje
Ivana Lučića 5, 10002 Zagreb

Stručni članak/ Professional paper

SAŽETAK:
U okviru ovog rada razvijen je i konstruiran uređaj za ispitivanje kliznog trošenja kod pravocrtnog gibanja. Izrada uređaja sastojala se od šest faza: proučavanja literature, razvoja uređaja, konstrukcije u 3D programskom paketu ProEngineer i izrade tehničke dokumentacije, nabave potrebnih dijelova, montaže, i probnog rada.
Ideja za izradom ovakvog uređaja proizašla je iz potrebe za specifičnom vrstom ispitivanja u Laboratoriju za tribologiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Uređaj će se primjenjivati u nastavi tijekom izvođenja vježbi iz nekoliko kolegija, za ispitivanje uzoraka u znanstveno istraživačke svrhe i za primjenjana ispitivanja u praksi.

Ključne riječi: *klizno trošenje, razvoj, konstrukcija, primjena*

ABSTRACT:
In this paper is developed and manufactured machine for examination of sliding wear on linear motion. Machine was developed in six chapters: research literature, bursting of machine, design in 3D software ProEngineer and drawing technical documentation, parts supply, assembly, and trial run.
Idea to build this kind of machine derived from need for specific examination in Tribology laboratory on Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture. Machine will be used for teaching students, examination samples in scientific research, applied examination in usage.

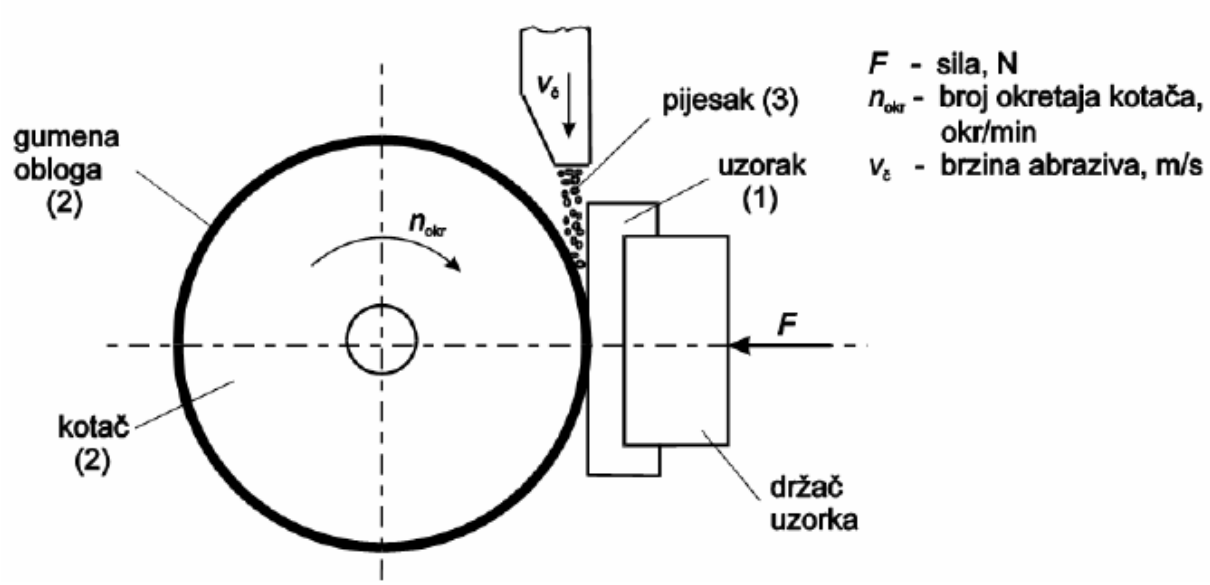
Key words: *sliding wear, development, design, application*

1. Ispitivanje otpornosti trošenju

Laboratorijsko ispitivanje materijala otpornosti trošenju je najzastupljeniji način ispitivanja. Provodi se na tipiziranim uređajima sa svrhom da se usporedi otpornost pojedinih materijala određenom tipu ili mehanizmu trošenja.

1.1. Ispitivanje materijala u uvjetima abrazije

Metoda „suhi pijesak/gumeni kotač“, ASTM G 65-85, slika 1.
Ispitivanje se sastoji od abradiranja uzorka (1) standardnim zaobljenim kvarcnim pijeskom Ottawa AFS 50/70 (3). Epruveta se naslanja na kotač (2) obložen gumom tvrdoće oko 60 Shore A, a opterećena je utezima preko koljenaste poluge. Sila F iznosi 130N ili 45N ovisno o varijanti postupka, a još je promjenjiv i ukupni broj okretaja kotača koji se registrira brojačem.

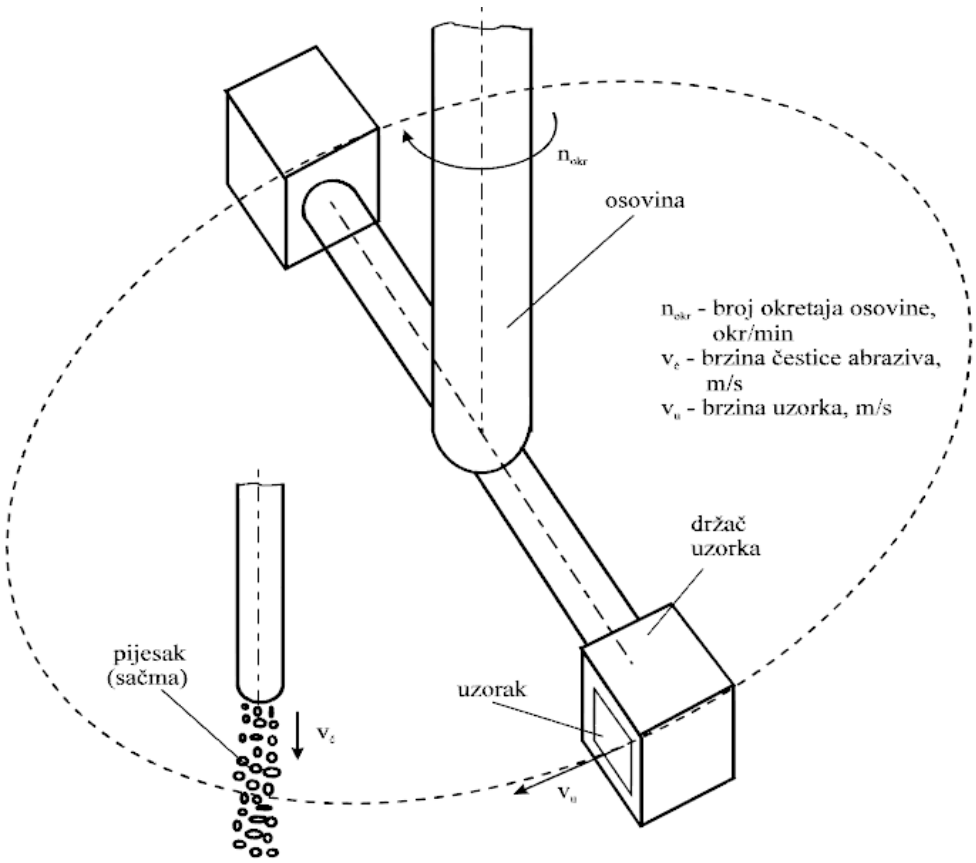


Slika 1. – Skica uređaja „suhi pijesak/gumeni kotač“ [1]

Vaganjem uzorka prije i poslije ispitivanja utvrđuje se gubitak mase koji se preračunava u gubitak volumena. Ova metoda omogućuje relativno rangiranje otpornosti na trošenje različitih materijala ako je prevladavajući mehanizam trošenja abrazija.

1.2. Ispitivanje materijala u uvjetima erozije

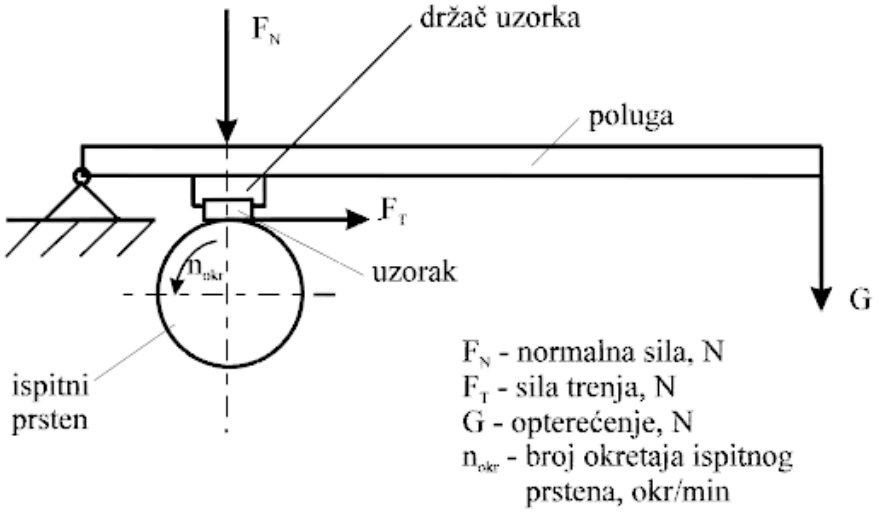
Svrha ispitivanja je određivanje gubitka materijala uslijed erozije izazvane udaranjem krutih čestica. Uzorak se pričvrsti u držač koji rotacijom udara u čestice pijeska, slika 2. Vaganjem se mjeri gubitak mase prije i poslije ispitivanja.



Slika 2. – Shema ispitivanja otpornosti na eroziju česticama [1]

1.3. Ispitivanje materijala u uvjetima adhezije

Uzorak određene dimenzije stavlja se u držač i nakon toga opterećuje preko poluge i utega. Na uzorak djeluje određena sila F_N. Ispitni prsten rotira i javljaju se uvjeti adhezijskog trošenja, slika 3. Uzorak se važe prije i poslije ispitivanja da bi se utvrdio gubitak mase.



Slika 3. – Shema ispitivanja otpornosti na adheziju [2]

2. Cilj rada

Temeljni cilj rada je razvoj, konstrukcija i probni rad, uređaja za ispitivanje pravocrtnog trošenja.

Ideju za izradu uređaja te vrste dao je docent Gojko Marić koji je ujedno i mentor. Tokom razgovora, docent Marić je spomenuo kako nisu u mogućnosti ispitati uzorke za doktoranta sa Stomatološkog fakulteta jer nemaju odgovarajući uređaj. Takva im se situacija događala već nekoliko puta i u suradnji s gospodarstvom. (Važno je napomenuti da Laboratorij za tribologiju ima tri vrste uređaja na kojima se ispituje otpornost trošenju. Princip rada tih uređaja je opisan u prethodnom poglavlju 1.)

3. Plan rada

U ovom poglavlju su nabrojene faze kroz koje je tekla izrada uređaja.

Prva faza: proučavanje literature, pretraživanje da li postoji već neki takav ili sličan uređaj.

Druga faza: osmišljavanja principa uređaja, vrste pogona, odabir materijala za izradu, skiciranje ideje.

Treća faza: konstrukcija uređaja na računalu u 3D programskom paketu ProEngineer. Simulacije rada uređaja. Izrada nacrta i tehničke dokumentacije.

Paralelno s trećom fazom je tekla i četvrta faza koja se sastojala od nabave materijala i potrebnih dijelova.

Peta faza: praktični rad tj. izrada uređaja.

Šesta faza: završetak praktičnih radova, probni rad i testiranje uređaja.

4. Rezultati rada

U ovom poglavlju su opisane pojedine faze izrade uređaja i potkrijepljene sa skicama i slikama.

4.1. Prva faza- proučavanje literature, pretraživanje da li postoji već neki takav ili sličan uređaj

U velikom broju knjiga, priručnika, koje su pretražene, uključujući i Internet, nađen je vrlo mali broj uređaja koji se koriste za ispitivanje pravocrtnog trošenja. Samo jedan uređaj „Reciprocating abraser model 5900“ ima način ispitivanja koji odgovara našim zahtjevima, slika 4. Svi ostali pronađeni uređaji po nekom kriteriju ne zadovoljavaju. Bilo zbog oblika/ vrste uzorka, načina trošenja ili vrste gibanja.



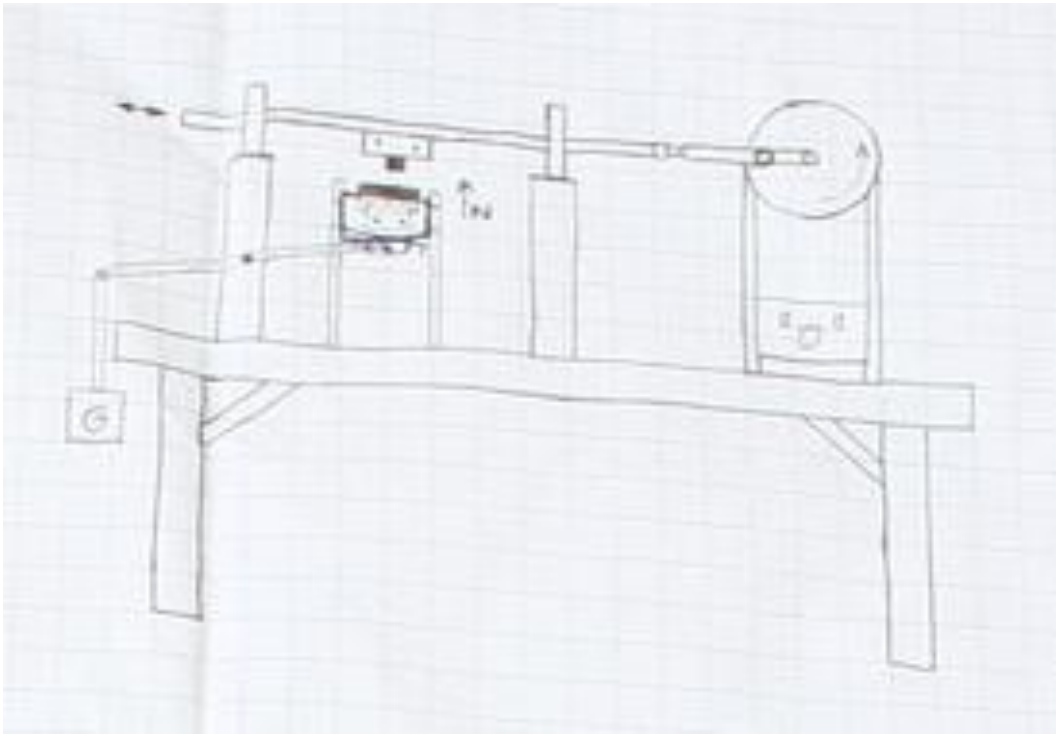
Slika 4. – Taber abraser model 5900 [3]

4.2. Druga faza: osmišljavanje principa uređaja, vrste pogona, odabira materijala za izradu, skiciranje ideje

Na klip pneumatskog ili hidrauličkog dvoradnog cilindra koji se giba pravocrtno naprijed – natrag pričvrstiti ispitni uzorak koji se giba po određenoj podlozi. Ta ideja je odbačena zbog pogona cilindra. Pneumatski cilindar zahtijeva kompresor koji stvara buku, a i upitno je opterećenje kojim se mogu opteretiti ispitni uzorci. Hidraulički cilindar zahtijeva hidrauličku pumpu, pogon pumpe također stvara buku. Problem vodova i medija. Buka je kriterij koji je uzet u obzir, jer uz laboratorij u kojem bi uređaj bio smješten, je i učionica u kojoj se odvija nastava. Promatrajući predmete u okruženju, pojavila se ideja o pretvorbi kružnog gibanja u pravocrtno. Elektromotorni pogon je odabran kao optimalno rješenje. Materijal za izradu nehrđajući čelik. Klizni ležajevi od PTFE-a odnosno „teflona“. Podloga-ploča od iverice [4].
Obrazloženje odabira:

- elektromotorni pogon zbog niske razine buke i mogućnosti regulacije broja okretaja,
- nehrđajući čelik zbog estetskih karakteristika i korozijske postojanosti, posebice agresivnih medija koji su u ulozi lubrikanata kod ispitivanja [5],
- PTFE klizni ležajevi zbog kliznih svojstava,
- drvena podloga zbog prigušenja vibracija, mase, obrade.

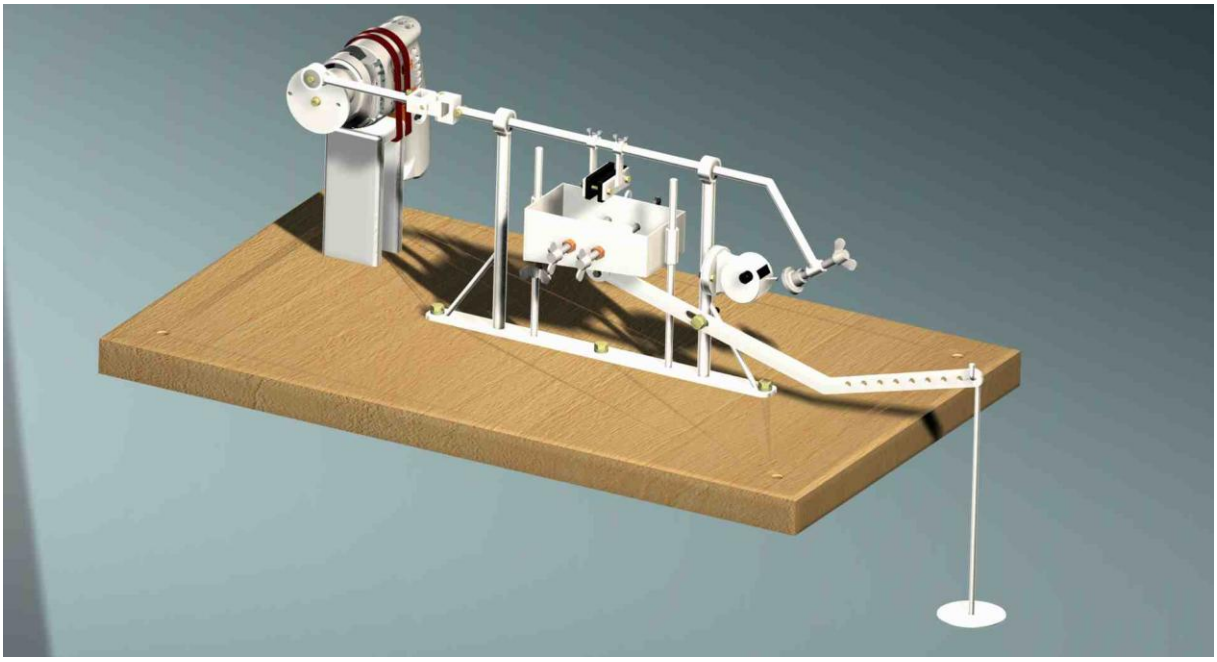
Jedna od skica uređaja prikazana je na slici 5.



Slika 5. – Idejna skica uređaja

4.2. Treća faza: konstrukcija uređaja na računalu u 3D programskom paketu ProEngineer. Simulacije rada uređaja. Izrada nacrta i tehničke dokumentacije

3D model uređaja konstruiran je u programskom paketu ProEngineer, slika 6 [6].



Slika 6. – 3D model uređaja

4.4. Nabava materijala i potrebnih dijelova

Donacijom obrtnika prikupljen je materijal potreban za izradu. Neki dijelovi su kupljeni u specijaliziranim trgovinama. Pojavio se problem oko nabave i cijene elektromotora s regulatorom brzine vrtnje. Taj problem je riješen odabirom električne bušilice kao pogonskog uređaja. Bušilica ima ugrađen potenciometar za regulaciju brzine vrtnje, dovoljne je snage. (Kad se skupi dovoljno financijskih sredstava, realizirat će se trofazni elektromotorni pogon.)

4.5. Praktični rad, izrada uređaja

Praktični dio rada obavljen je u obiteljskoj radionici Tkalec u Ferdinandovcu. Materijal oblika profila, šipki, cijevi, limova korištenjem različitih postupaka obrađeni su na zadane dimenzije. Korišteni su postupci tokarenja, rezanja, bušenja, brušenja, zavarivanja [7].

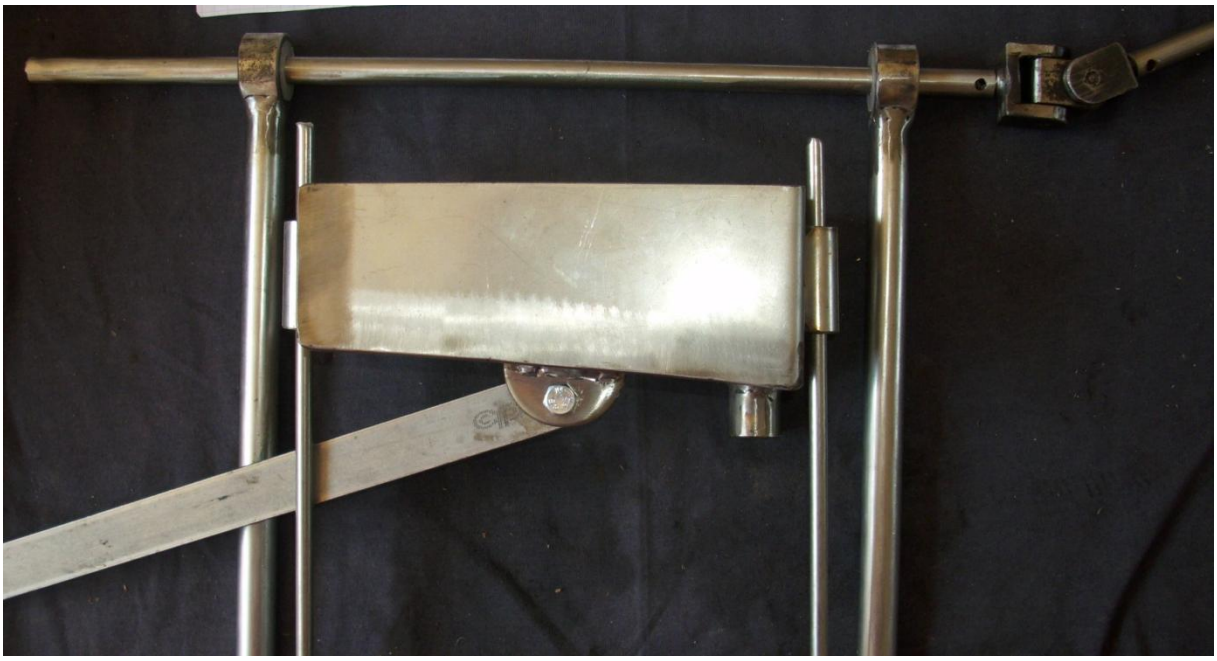
U nastavku, na slikama 7 do 10 prikazan je tijek izrade i pojedini dijelovi.



Slika 7. – Vijci, ležajevi, posuda za lubrikant, klizač



Slika 8. – Kardanski zglob



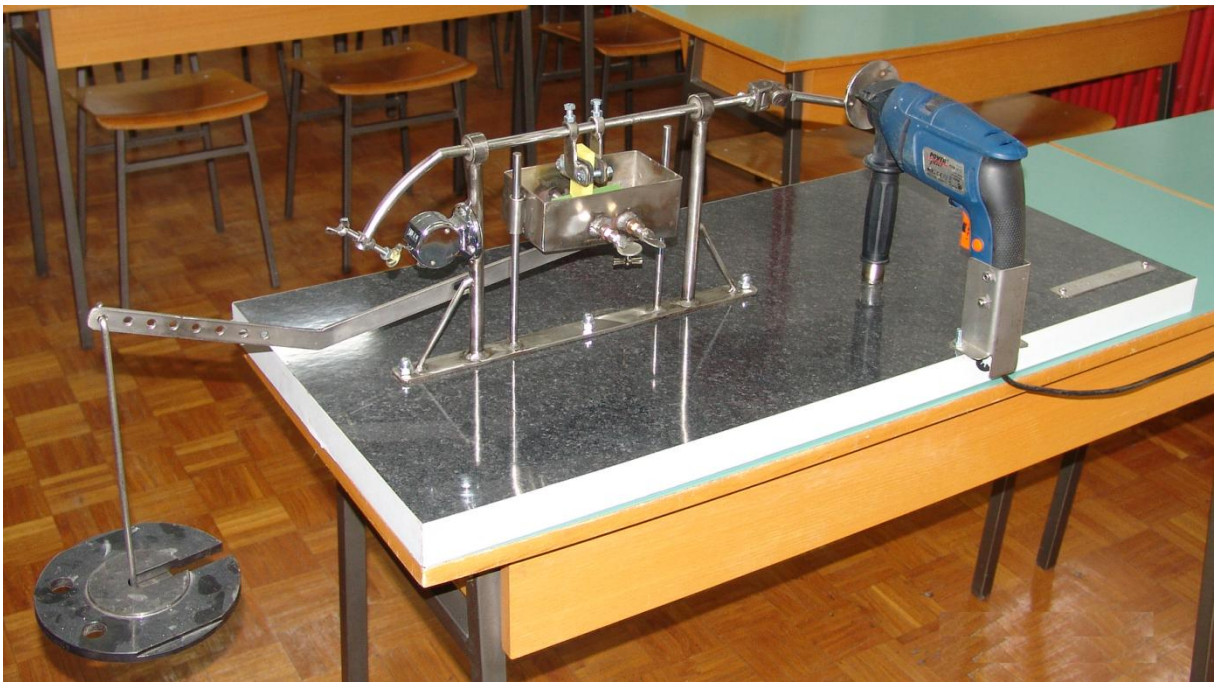
Slika 9. – Djelomičan sklop uređaja



Slika 10. – Ekscentar s ojnicom

4.6. Završetak praktičnih radova, probni rad i testiranje uređaja

Po završetku radova, uređaj je postavljen u Laboratorij za tribologiju, slika 11. Za vrijeme probnog rada, podešena je brzina vrtnje, odnosno broj ciklusa u vremenskoj jedinici i podmazani su klizni ležajevi.



Slika 11. – Uređaj sa probnim ispitnim uzorcima

Duljina vijka je podešena tako da aktivira brojač kad je klip u krajnjem položaju. Nakon podešavanja i probnog rada, uređaj je spreman za ispitivanje.

5. Zaključak

Uređaj za ispitivanje pravocrtnog trošenja bazira se na mjerenju gubitka mase ispitivanih materijala [8]. Mjerenje gubitka mase je jedan od osnovnih parametara triboloških mjerenja. U potpunosti zadovoljava najvažnije kriterije potrebne za kvalitetno mjerenje razine istrošenosti.

Dodatna vrijednost uređaja razvijenog u ovome radu je mogućnost ispitivanja dodirnih površina u mediju. Ispitivanjem u mediju se mogu simulirati realni uvjeti trošenja.

Prilikom konstruiranja uređaja ostavljena je mogućnost za daljnju nadogradnju. Jedna od nadogradnji koja se planira, ali je mi nismo bili u mogućnosti provesti zbog ograničenosti financijskih sredstava, je mogućnost mjerenja tangencijalne sile. Poznavanje tangencijalne i normalne komponente sile, omogućuje izračun faktora trenja između ispitivanih materijala.

Prvi konkretan rad na uređaju bit će ispitivanje tribološkog ponašanja dentalnih udlaga u suradnji sa Stomatološkim fakultetom.

6. Popis literature

[1] V. Ivušić, “Tribologija”, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2002.
[2] FSB, Podloge za vježbe- Materijali 2, Ak.god.2010./11.
[3] http://www.abrasiontesting.com/taber-reciprocating-abraser-abrader-.php
[4] Bojan Kraut, Strojarski priručnik, Sajema 2009.
[5] Josip Verčon, Maziva i podmazivanje, Jugoma, 1986
[6] ProEngineer Wildfire, Help
[7] Cvirn, Herold, Elementi konstrukcija, 2000.
[8] M.J.Neale, Tribology Handbook, Butterworths, London, 1973.

TRIBOLOŠKI PRISTUP PROBLEMU OŠTEĆIVANJA CIJEVI U KOTLOVIMA LOŽENIM KOMUNALNIM OTPADOM

TRIBOLOGICAL APPROACH TO THE PROBLEM OF DAMAGING OF PIPES IN COMMUNAL WASTE FIRED BOILERS

Andrijana Milinović[1], Krešimir Grilec[2], Danko Glavaš[3], Vlatko Marušić[4],
[1,3,4] Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Trg I. B. Mažuranić 2, 35000 Slavonski Brod, Hrvatska, Andrijana.Milinovic@sfsb.hr, dglavas@gmail.com, Vlatko.Marusic@sfsb.hr
[2] Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, Ivana Lučića 5, 10002 Zagreb, Hrvatska, Kresimir.Grilec@fsb.hr

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

SAŽETAK:
U ovom radu ispitana je mogućnost produljenja radnog vijeka cijevi kotla loženog komunalnim otpadom. Provedeno je ispitivanje „crnih" cijevi oštećenih tijekom rada kotla. Kemijskom analizom taloga cijevi utvrđena je prisutnost abrazivnih čestica, ali i kemijski agresivnih spojeva koji uzrokuju tribikorozijsko trošenje. U eksperimentalnom dijelu provedeno je navarivanje cijevi dodatnim materijalom na Ni – Cr bazi. Ispitivanjem erozijom abrazivnim česticama prikazano je da se navarivanjem može produljiti radni vijek cijevi, ali da otpornost trošenju ovisi i o kutu udara u odnosu na smjer navarivanja.

Ključne riječi: *kotlovske cijevi, komunalni otpad, trošenje, navareni sloj*

ABSTRACT:
This study investigates the possibility of extending service life of waste fired boilers. Pipes fabricated out of "plain steel" that were damaged during the operation were used in conducting of this examination. Chemical analysis of pipe sediment showed the presence of abrasion particles and chemically aggressive compounds that cause tribocorrosion wear. In experimental part of work, cladding of pipes with Ni – Cr based filler material was carried out. Testing of wear due to abrasive particle erosion showed possibility to extend service life using cladding layers. It also showed that wear resistance is affected by impact angle of particles relative to the direction of cladding.

Key words: *boiler pipes, communal waste, wear, cladding layer*

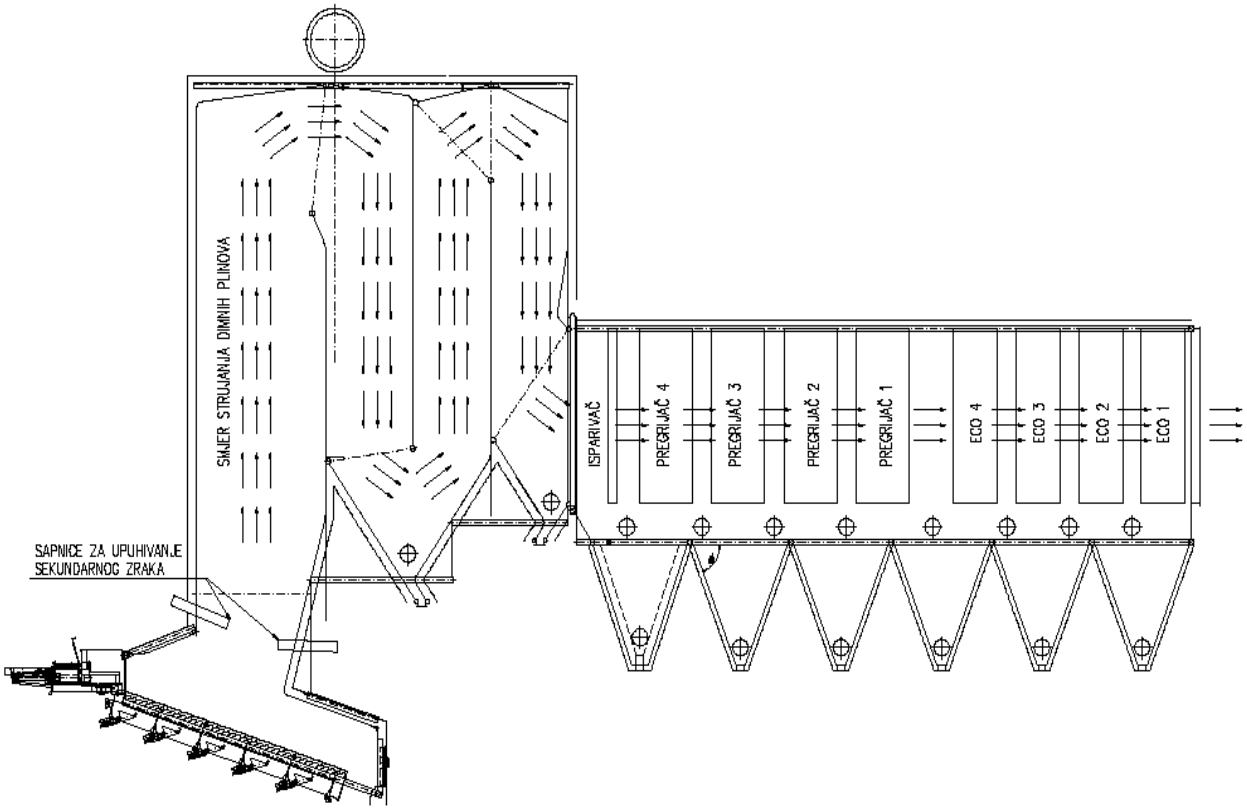
1 UVOD

Goruć problem gomilanja komunalnog otpada potaknuo je razvoj kotlogradnje u smjeru izrade spalionica smeća. Obaveza rješavanja otpada spaljivanjem definirana je odgovarajućim propisima [1-4]. Spalionice smeća izrađuju se za velike gradove i regije (npr. Pariz, London, Roosendaal, Bergen, austrijska savezna pokrajina Niederösterreich itd.). Može se reći da je zbrinjavanje otpada spaljivanjem opravdano s ekonomskog, energetskog i ekološkog aspekta. U kotlu se spaljuje prethodno pripremljeni otpad (koji zaostane na situ nakon prosijavanja), kućni otpad, kućnom otpadu sličan komunalni otpad i glomazni otpad. Toplina dobivena izgaranjem otpada koristi se za zagrijavanje vode (grijanje), za proizvodnju pare (termoelektrane) itd. Međutim izgaranjem otpada mogu nastati agresivni dimni plinovi koji uz visoku temperaturu oštećuju čelike korozijom, ali i erozijom abrazivnim česticama. U ovome radu ispitivanjem su obuhvaćene specifičnosti oštećivanja cijevi u horizontalnom kotlu s prirodnom cirkulacijom. Također su provedena i laboratorijska istraživanja mogućnosti produljenja vijeka trajanja najopterećenijih dijelova ogrjevnih površina.

2 SPECIFIČNOSTI UVJETA RADA KOTLA U SPALIONICI KOMUNALNOG OTPADA

U dosadašnjoj praksi uglavnom su izrađivani kotlovi kapaciteta 20 do 50 t / h pare, dok u novije vrijeme kapaciteti se dostižu vrijednosti više od 100 t / h pare. Pri tome temperatura pregrijane pare se iznosi približno 400 °C, tlak 40 bara, a instalirana snaga 50 ÷ 70 MW.
Na slici 1 prikazana je dispozicija horizontalnog kotla s prirodnom cirkulacijom, kapaciteta 100 t / h (projekt Erfurt). Kotao sa je u izvedbi s roštiljskim ložištem na koje se dovodi smeće i u kojem se odvija proces izgaranja. Prije dovođenja smeća, gorionicima se podigne temperatura na približno 850° (temperatura samozapaljenja), a nakon toga se smeće ubacuje u ložište. Na slici 1 označen je smjer strujanja dimnih plinova kao i položaj sapnica za upuhivanje sekundarnog zraka potrebnog za dodatno sagorijevanje i vrtloženje dimnih plinova, a koji mogu poslužiti za lociranje mjesta u kotlu koja bi mogla biti najizloženija eroziji česticama, uz mogućnost određivanja temperaturnih zona. Svježa para dobivena spaljivanjem smeća koristi se za proizvodnju električne energije. Instalirana snaga turbine iznosi 20 MW. Učinak spaljivanja ovog kotla je 19,8 t / h prethodno pripremljenog smeća.

Kako bi se mogli postići projektirani parametri, donja ogrjevna vrijednost goriva (otpad nakon prosijavanja) mora iznositi 10500 kJ / kg. Pri tome maksimalna temperatura dimnih plinova na granici ozida iznosi približno 900 °C, dok maksimalna temperatura na ulazu u konvekcijski dio kotla iznosi približno 700 °C. Dalje, maksimalna temperatura na ulazu u pregrijač iznosi 650 °C, a maksimalna temperatura na izlazu iz kotla 205 °C.



Slika 1 Dispozicija kotlovskog postrojenja za spaljivanje smeća (projekt Erfurt)

S ekološkog stajališta bitno je istaknuti da je propisana (i) očekivana koncentracija štetnih materija u dimnom plinu:

- prašina do 4000 mg/m_n^3,
- HCl do 2000 mg/m_n^3,
- HF do 20 mg/m_n^3,
- CO do 100 mg/m_n^3,
- SO_2 do 100 mg/m_n^3,
- NO (izražen kao NO_2) do 500 mg/m_n^3.

Projektirani parametri postižu se odgovarajućim sistemom uređaja za uklanjanje taloga (pepela i prašine – kondenziranih soli) s ogrjevnih površina kotla. Kotao se projektira za neprekidni pogonski rad, 24 h dnevno, 7 dana tjedno, što približno iznosi 8100 sati godišnje. Proizvođač garantira da su, ukoliko se pridržava definiranih zahtjeva za dopuštene udjele u dimnom plinu, napadi korozije s dimne strane su isključeni u garantnom roku.

3 ISPITIVANJE OŠTEĆENE CIJEVI

Na horizontalnom kotlu s prinudnom cirkulacijom kapaciteta 100 t / h pare je nakon 10 mjeseci rada uočeno curenje cijevi. U cilju ispitivanja izvađen je karakteristični dio cijevi. Izgled oštećene cijevi prikazan je na slici 2.

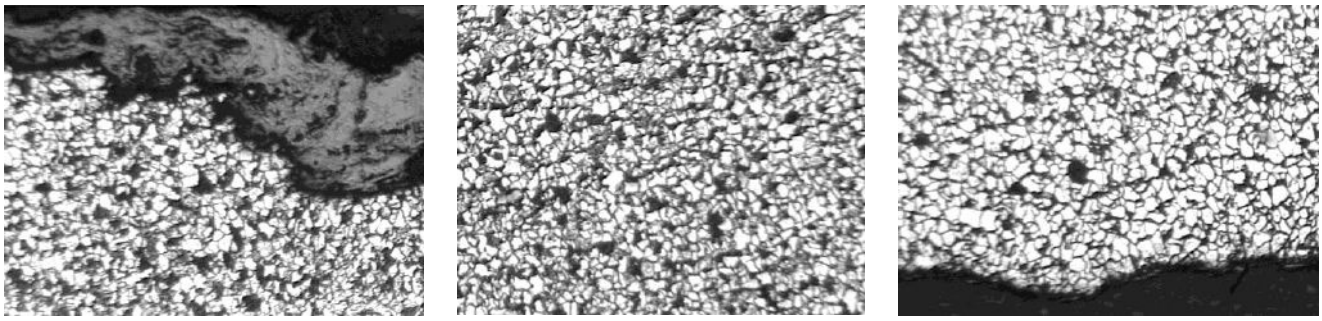


Slika 2 Makro izgled oštećene cijevi izvađene iz kotla

Može se uočiti da je cijev, kao i cijeli snop, s vanjske strane prekrivena naslagama taloga. Na oštećenim cijevima provedena su ispitivanja kojima je utvrđeno stanje i stupanj oštećenja, a koja su obuhvatila analizu kemijskog sastava taloga i materijala cijevi, metalografska ispitivanja strukture cijevi i dimenzijsku kontrolu cijevi.

3.1 Ispitivanje kemijskog sastava cijevi, metalografsko ispitivanje strukture i dimenzijska kontrola cijevi

Kemijskom analizom utvrđeno je da materijal cijevi odgovara deklariranom 16Mo3 čeliku [5]. Metalografska ispitivanja provedena su na poprečnom presjeku cijevi. Na slici 3 prikazana je struktura vanjskog ruba, sredine i unutrašnjeg ruba cijevi.



a) **b)** **c)**

Slika 3 Karakteristična struktura uzorka oštećene cijevi
a) vanjski rub; b) sredina; c) unutarnji rub

Metalografska ispitivanja strukture cijevi pokazala su da je stjenka feritno – perlitne strukture. Na vanjskom rubu stjenka cijevi uočena su oštećenja koja mogu biti posljedica poremećenog sustava izgaranja, dok je na unutarnjem rubu uočen početak oštećivanja stjenke cijevi uslijed korozijske agresije. Na istom poprečnom presjeku provedena je dimenzijska kontrola. Na svakom mjestu provedeno je pet mjerenja debljine stjenke, a za analizu su korištene najmanje i najveće dobivene vrijednosti. Utvrđeno je da je kao rezultat oštećenja došlo do značajnih dimenzijskih odstupanja, pri čemu razlika između najveće i najmanje izmjerene vrijednosti iznosi 2,5 mm.

3.2 Ispitivanje kemijskog sastava taloga s cijevi

U cilju daljnjih istraživanja, s vanjske strane cijevi pažljivo je skinut talog (slika 4), te je ispitan kemijski sastava taloga.



Slika 4 Izgled taloga sa cijevi

Na temelju vizualne kontorle taloga, utvrđena je njegova slojevitost:

- prvi sloj kompaktan, odnosno pločast,
- drugi sloj, međusloj, nastao je pri odvajanju prvog sloja i u obliku je sitnih pločica
- treći sloj taloga skinut je struganjem s cijevi nakon izrezivanja uzoraka za metalografska ispitivanja. Može se uočiti da je ovaj sloj sitno praškast.

Rezultati ispitivanja kemijskog sastava taloga dani su u tablici 1.

Tablica 1 Kemijski sastav taloga s cijevi

Svojstva taloga	Gornji sloj	Međusloj	Sa cijevi
Izgled	crven, praškast	tvrd, slojevito istaložen, hidroskopan	praškast, hidroskopan
Topivost u vodi, %	37,86	21,88	31,16
pH vodene otopine	3,63	3,81	2,54
Gubitak žarenjem na 650 °C, %	16,22	8,00	17,86
SiO_2, %	4,03	5,24	0,58
Fe_2O_3, %	49,65	63,25	69,90
CaO, %	3,15	3,75	0,22
MgO, %	1,39	1,18	0,81
SO_3, %	13,05	9,24	2,71
Na_2O, %	3,99	1,75	0,58
K_2O, %	7,71	6,61	1,48
C, %	0,08	0,05	0,14
S_{gor},%	5,96	5,65	0,75

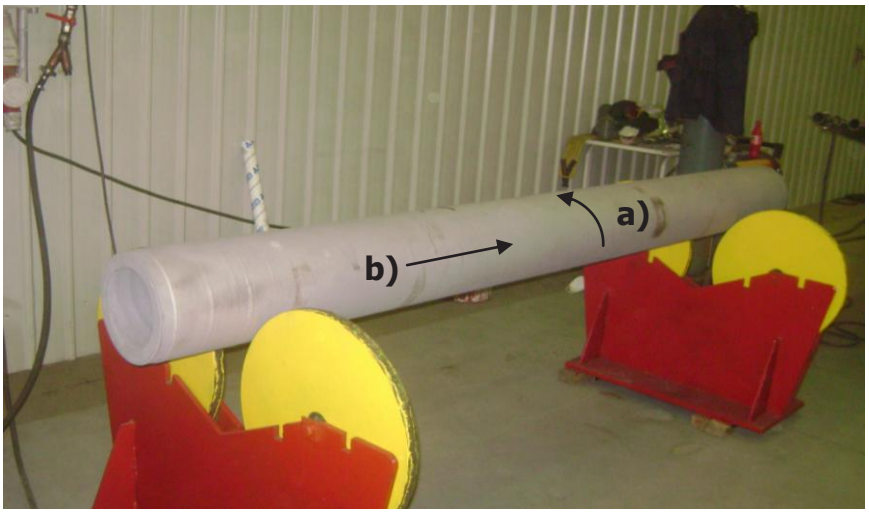
Kemijskom analizom utvrđena je prisutnost NaCl i Fe spojeva u talogu. Također je utvrđeno da je kod sva tri sloja taloga pH vodene otopine je ispod 4, što dokazuje da se radi o ubrzanoj

koroziji (koja je posljedica djelovanja pojedinih karbonata, $CaCO_3$), a nalazi se i navedeni postotak organskih tvari koje žarenjem na 650 °C izgaraju. Talog sadrži i SO_3, koji nastaje izgaranjem lošijih goriva, a u reakciji sa vodenom parom ili kapljicama vode daje sumpornu kiselinu. Ugljik koji se nalazi u talogu „povučen" je iz čelične cijevi s koje je talog skinut, dok je gorivi sumpor (S_{gor}) „povučen" iz ugljika s cijevi, te je na nju nataložen i otopljen. U sva tri taloga nalazi se natrijev peroksid, koji je nastao izgaranjem natrija u pojedinim elementima goriva, te kalcijev i magnezijev oksid koji su posljedica djelovanja agresivne vodene pare ili kapljica vode. Talog je agresivan i kiseo, a razlog tome je reakcija sumpora i vode (H_2O), što za posljedicu ima stvaranje Fe_2O_3 (produkti korozije).

4 ISPITIVANJE NAVARENIH SLOJEVA ZAŠTITNE LEGURE INCONEL 625

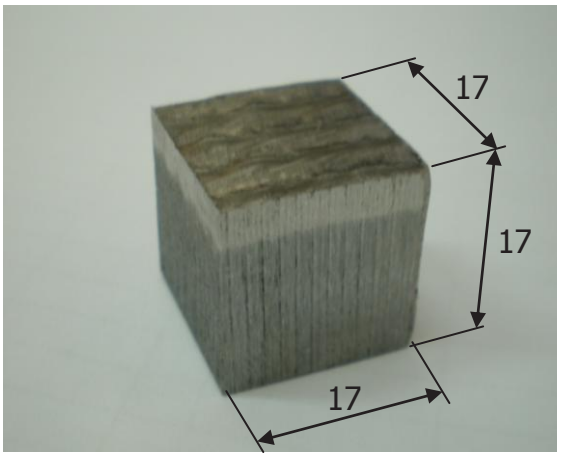
4.1 Plan ispitivanja navarenih zaštitnih slojeva Pristup rješavanju problema

Sa stajališta trošenja, kotlovi su zanimljivi jer su pojedini dijelovi postrojenja izloženi trošenju, odnosno eroziji abrazivnim česticama i korozijskom trošenju uslijed djelovanja čestica iz struje dimnih plinova pod visokom temperaturom. Zbog toga pri projektiranju konvektivnih ogrjevnih površina posebnu pažnju treba posvetiti erozijskom djelovanju pepela i neizgorenih čestica goriva, koji troše ogrjevne površine.
Na kotlovsku cijev (komoru) dimenzija Ø219,1×25 izrađenu od 16Mo3 (slika 5), postupkom navarivanja nanosi se sloj zaštitnog materijala INCONELA 625 [6] debljine 2 mm. Zaštitni sloj treba osigurati otpornost cijevnog sustava unutar ložišta na erozijsko trošenje abrazivnim česticama i visokotemperaturnu koroziju, a također i povećati otpornost na puzanje. Za potrebe ispitivanja iz testne komore su izrezane su ispitne palice iz kojih je izrezano 29 ispitnih uzoraka dimenzija 17×17×17 mm. Smjer navarivanja, kao i smjer izrezivanja ispitne palice iz testne komore prikazani su na slici 5, dok je ispitni uzorak prikazan na slici 6.



Slika 5 Testna komora iz koje su izrezane ispitne palice
a) smjer navarivanja
b) smjer rezanja ispitne palice

U cilju ispitivanja otpornosti na trošenje uslijed erozivnog djelovanja dimnih plinova i neizgorenih čestica goriva, na ispitnim uzorcima provedena je analiza kemijskog sastava navarenog sloja, analizirana je mikrostruktura osnovnog materijala i navarenog sloja te su provedena mjerenja tvrdoće Vickersovom metodom (HV10).



Slika 6 Ispitni uzorak s navarenim slojem od Inconela 625

4.2 Analiza kemijskog sastava navarenog sloja

Ispitivanje je provedeno na prijenosnom uređaju za pozitivnu identifikaciju materijala korištenjem spektralne analize. Spektralnom analizom kemijskog sastava utvrđen je udio Fe u navaru i kemijski sastav u zoni taljenja. Prema normi VdTÜV 1166 [7] maksimalni sadržaj Fe u navarenom sloju smije iznositi do 5% za ručno navarene, odnosno 8 % za automatom navarene slojeve Inconel 625 legure. Rezultati ispitivanja kemijskog sastava navarenog sloja prikazani su u tablici 2.

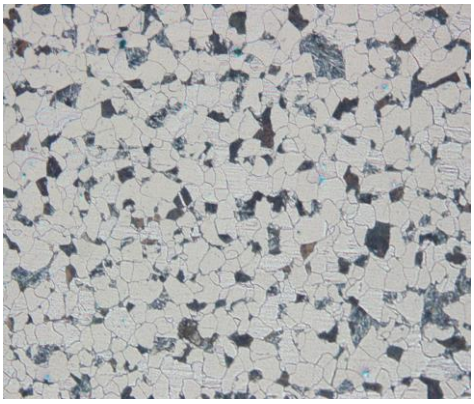
Tablica 2 Kemijski sastav navarenog sloja

Kemijski element	Udio u navaru, %	Sastav u zoni taljenja, %
Ni	61,77	38,31
C	0,021	0,04
Fe	4,34	41,48
Cr	19,41	6,11
Cu	0,014	0,00
Mo	9,87	6,39
Co	0,14	0,00
W	< 0,0090	2,10
Mn	< 0,0090	0,42
Al	0,30	0,00
Nb+Ta	3,99	0,00
Ti	0,035	0,38
Si	0,12	0,00

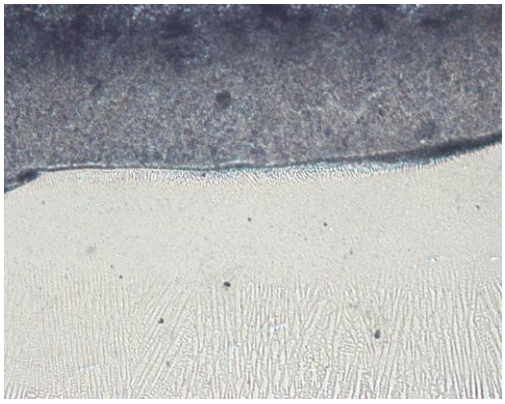
Analiza kemijskog sastava pokazala je da navareni sloj zadovoljava uvjet maksimalnog sadržaja Fe u navarenom sloju, kao i da sadrži udjele Ni, Cr i Mo u okviru deklariranog sadržaja.

4.3 Analiza mikrostrukture osnovnog materijala i navarenog sloja

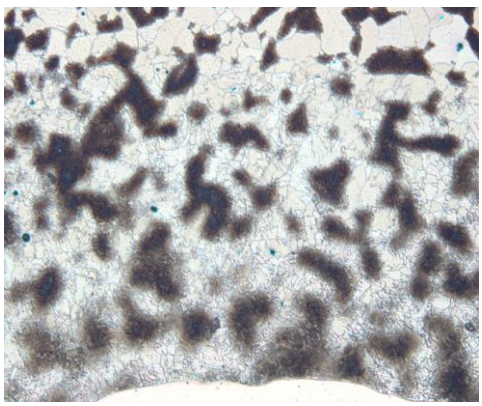
Analiza mikrostrukture obuhvatila je analizu osnovnog materijala (16Mo3) u ZUT-u I izvan ZUT-a, analizu zone staljivanja osnovnog i dodatnog materijala (Inconel 625) te analizu prvog i drugog navarenog sloja (slika 7). Na slici 7 a može se uočiti karakteristična feritno-perlitna struktura osnovnog materijala. Transformirana feritno-perlitna struktura osnovnog materijala u ZUT-u prikazana je na slici 7 b. Može se uočiti da je uslijed unosa visoke temperature prilikom zavarivanja došlo je do globularizacije i pogrubljenja zrna perlita. Na slici 7 c prikazana je struktura osnovnog i dodatnog materijala u zoni staljivanja. Zbog velikog toplinskog učinka u zoni staljivanja, nepravilni kristali perlitno-feritne strukture osnovnog materijala razbacani su po matrici. Donji bijeli dio predstavlja prvi navareni sloj. Na slici 7 d prikazana je struktura prvog i drugog sloja navara. Struktura prvog sloja je dendritna, a do potamnjenja ja došlo uslijed unosa topline prilikom navarivanja drugog sloja, pri čemu se prvi sloj sporije hladio. Struktura drugog sloja navara je također dendritna, no svjetlija je jer se materijal brže hladio.



a)



c)



b)

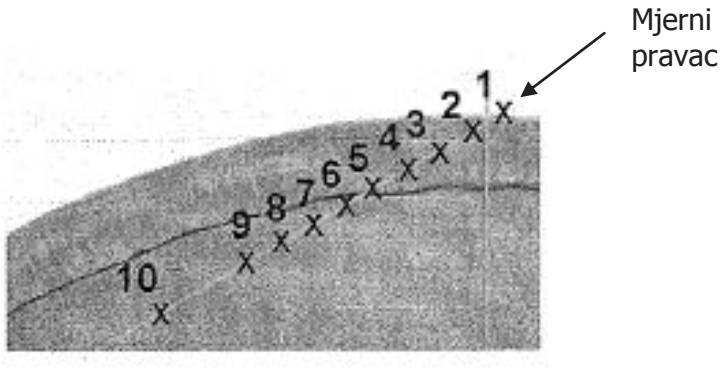


d)

Slika 7 Strukture ispitnih uzoraka, povećanje 200 : 1;
nagrizanje: osnovni materijal 3 % nital, navar po Adleru
a) osnovni materijal; b) ZUT; c) zona staljivanja, d) prijelaz prvi / drugi navareni sloj

4.4 Ispitivanje tvrdoće osnovnog materijala i navarenog sloja

Ispitivanje tvrdoće osnovnog materijala i navarenog sloja provedena je Vickersovom metodom, mjernim opterećenjem 98,07 N (HV10). Mjerenje je prema [8] provedeno pod kutom od 15° otklonjenim od horinzontale, a redoslijed i mjesta ispitivanja tvrdoće prikazani su na slici 8.



Slika 8 Mjesta ispitivanja tvrdoća osnovnog i navarenog materijal

Rezultati mjerenja tvrdoće HV10 prikazani su u tablici 3.

Tablica 3 Rezultati mjerenja tvrdoće HV10 po mjernim mjestima

Mjerno mjesto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Tvrdoća, HV10	**245**	**248**	**239**	**245**	**236**	**252**	**218**	**204**	**170**	**158**

Iz rezultata ispitivanja tvrdoće uočava se da su zadovoljeni uvjeti prema kojima maksimalna vrijednost tvrdoće navarenog sloja ne smije preći dopuštenih 350 HV.

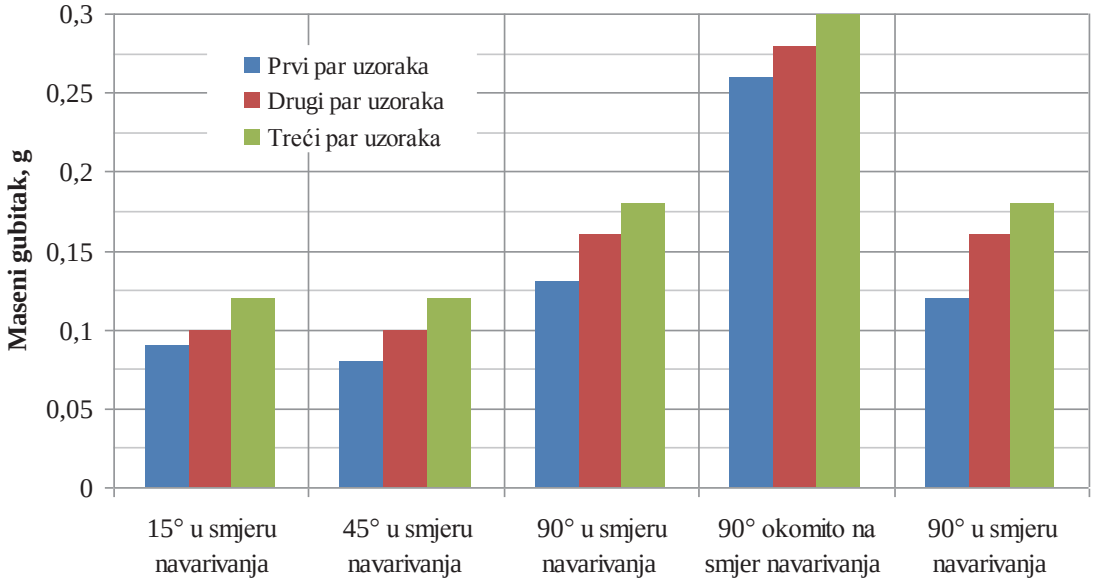
4.5 Ispitivanje otpornosti trošenju navarenih slojeva erozijom abrazivnim česticama

Ispitivanje na trošenje provedeno je na laboratorijskom uređaju za ispitivanje trošenja erozijskom abrazivnim česticama. Ispitivanje je provedeno na 30 uzoraka: 24 uzorka dimenzija 17×17×17 mm te na 6 uzoraka kojima je gornji dio navarenog sloja preglodan tako da dimenzije iznose 17×17×16 mm. Uzorci su prije i nakon ispitivanja izvagani. Ispitivanje uzoraka provedeno je u pet režima trošenja: četiri režima na uzorcima dimenzija 17×17×17 mm i peti režim na uzorcima dimenzija 17×17×16 mm. Prvi režim je pod kutom trošenja od 15º, drugi pod kutom od 45º, treći pod kutom od 90º u smjeru navarivanja, četvrti pod 90º okomito na smjer navarivanja. Peti režim trošenja je također pod kutom 90º u smjeru navarivanja, ali je proveden na uzorcima kod kojih je glodanjem skinut 1 mm gornje površine navarenog sloja.

Osnovni parametri za ispitivanje su:
- abraziv: kvarcni pijesak,
- brzina udara abraziva u uzorak: 24,265 m/s,
- vrijeme trajanja ispitivanja: 13min i 53 sec,

- broj udara uzoraka u mlaz abraziva: ≈ 20000 udara,
- kutovi udara uzoraka u mlaz abraziva: 15º, 45º, 90º
- dimenzije uzoraka: 17×17×17 mm (četiri režima) i 17×17×16 mm (jedan režim).

Nakon provedenih ispitivanja uzorci su izvagani. Rezultati gubitka mase prikazani su histogramom na slici 9.



Slika 9 Histogramski prikaz trošenja navarenih slojeva

Na slici 9 može se uočiti da su najviše potrošeni uzorci koji su bili ispitivani pod kutom od 90º okomito na smjer navarivanja. Ako se usporede rezultati trošenja pod kutom od 90º u smjeru navarivanja s rezultatima trošenja preglodanih uzoraka u istom režimu ispitivanja može se uočiti da nema značajnije promjene otpornosti trošenju po dubini navarenog sloja. Ako se uzme najveći maseni gubitak od 0,3 g na mjernom uzorku, onda maseni gubitak po m^2 iznosi 1047,2 g ili 4,5 % u odnosu na ukupnu masu navara (masa navarenog sloja po m^2 približno iznosi 22 kg).

5 ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana su oštećenja na kotlu za spaljivanje smeća. Provedena istraživanja mogu poslužiti kao smjernice za pristup istraživanju u cilju mogućnosti produljenja radnog vijeka cijevi. Utvrđeno je da su ispitna cijevi i cijeli snop, s vanjske strane prekriveni naslagama taloga koji se sastoji od tri sloja. Prvi sloj je kompaktan-pločast, drugi sloj je u obliku sitnih pločica (nastao je pri odvajanju prvog sloja, dok je treći sloj taloga sitno praškast (nastao je struganjem s cijevi). U okviru rada je također provedeno i ispitivanje otpornosti navarenih slojeva na erozijsko trošenje. Ispitivanjem je utvrđeno da su najviše potrošeni uzorci koji su bili ispitivani pod kutom od 90º okomito na smjer navarivanja. Takvi rezultati upućuju na činjenicu da je krovni dio kotla najviše izložen erozivnom trošenju abrazivnim česticama iz struje dimnih plinova. Nikako se ne smije zanemariti ni maseni gubitak po m^2 (koji u odnosu na ukupnu iznosi 4,5 %), jer trošenja u kotlu nisu jednaka po cijeloj površini nego mogu biti mjestimično veća, ali i manja. Vrlo je teško utvrditi mjesta s najvećim trošenjem zato se kod određivanja zaštite površina preventivno zaštićuju površine

koje bi mogle biti izložene trošenju i visokotemperaturnoj koroziji. Svakako treba uvažiti utjecaj trošenja pri odabiru materijala kod projektiranja kotlovskog postrojenja, kao i mogućnost zaštite ogrjevnih površina uslijed trošenja erozijom abrazivnim česticama.

6 LITERATURA

[1] „Directive 2006/12/EC of the European Parliament and of the Council of 5 April 2006 on waste“
[2] „Council Directive 91/689/EEC of 12 December 1991 on hazardous waste, as amended“
[3] „Decision 2000/532/EC establishing a list of wastes, as amended“
[4] „Regulation (EC) No 1013/2006 of the European Parliament and of the Council of 14 June 2006 on shipments of waste“
[5] EN 10216-2(05/2002)
[6] (EN)ISO 18274
[7] VdTÜV, MB SCHW 1166
[8] EN ISO 15614-7:2007

UTJECAJ IZBORA TEKSTILNE PODLOGE ZA ISPIS NA KARAKTERISTIKE ISPISA FOTOGRAFIJA REALIZIRANIH INDIREKTNIM INK JET ISPISOM UZ KORIŠTENJE TERMIČKI AKTIVIRAJUĆEG MASTERA

EFFECT OF SELECTION OF TEXTILE SUBSTRATE ON CHARACTERISTICS OF PHOTOGRAPHS REALIZED WITH INDIRECT INK JET PRINTING WITH THE USE OF THE TEMPERATURE-ACTIVATING MASTER

Miroslav Mikota[1], **Ivana Pavlović**[1], **Mile Matijević**[1], **Marin Milković**[2]
[1]Sveučilište u Zagrebu - Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia
[2]Veleučilište u Varaždinu, J. Križanića 33, Varaždin, Croatia

Prethodno priopćenje/ Preliminary note

SAŽETAK: U području galerijski izlaganih fotografija naročito su zanimljive tekstilne podloge za ispis. Kod klasičnih se fotografskih sustava tekstilna podloga za realizaciju fotografija oslojava odgovarajućom fotografskom emulzijom nakon čega se tako oslojena podloga osvjetljava i kemijski obrađuje na, u osnovi, isti način kao i fotografski papir. Kod primjene ink jet tehnika ispisa također postoje posebno pripremljena umjetnička platna oslojena receptorskim slojem na koja se ispis ostvaruje direktno kao i na standardne podloge za ispis. Međutim, ako fotograf želi fotografiju ostvariti na drugačiju tekstilnu podlogu za ispis, potrebna su alternativna rješenja. U radu su analizirana takva alternativna rješenja kojima DOD ink jet tehnike ispisa digitalnog zapisa fotografske slike postaju indirektne kod kojih se prvo ispisuje master koji se zatim prenosi na tekstilnu podlogu za ispis. U eksperimentalnom je dijelu rada promatran utjecaj odabira tekstilne podloge za ispis na karateristike tonova, boja i rezolucije na indirektni bubble jet ispis digitalnog zapisa fotografije uz ispis mastera na podlogu s odgovarajućim receptorskim slojem koji se termički aktivira. Rezultati ispitivanja pokazuju da su indirektnim ink jet ispisom na tekstilne podloge različitih sastava postignute različite kolorimetrijske vrijednosti i dinamički rasponi, a time i različiti gamuti i ukupna odstupanja boja u odnosu na digitalno zadane vrijednosti. Odstupanja od digitalnim zapisom definiranih vrijednosti mogu se dijelom pripisati odstupanjima koja nastaju pri ispisu samog mastera, a dijelom karakteristikama konačne tekstilne podloge za ispis.
Ključne riječi: *tekstilna podloga za ispis, ink jet, master, razlika boja*
ABSTRACT: In the area of gallery exhibited photographs textile substrates for printing are particularly interesting. In the conventional photographic system textile substrates for the realization of photographs is coated with suitable photographic emulsion, after which the coated substrate is illuminated and chemically processed on, basically, the same way as photographic paper. When using ink jet printing techniques, there are also specially designed art canvas coated with a receptor layer to which as well as on the standard substrates for printing, printing is direct. However, if the photographer wants to realize the photograph on a different medium for textile printing, alternative solutions will be required. The paper discusses such alternatives in which DOD ink jet printing techniques of digital photographs become indirect in which the first is printed master which is then transferred to the textile substrate. In the experimental part of the paper effect of selecting the textile substrate for printing on the features of the tones, colors and resolution in an indirect bubble jet printing of digital photographs with printing the media master to the substrate with the appropriate receptor layer which is thermally activated is observed. Test results show that the indirect ink jet printing on textile substrates of different composition are achieved different colorimetric values and dynamic ranges, and hence different overall gamut and color differences in relation to digital set points. Deviations from the digital recording of defined values can be attributed to variations that occur during the printing of master, and partly to the characteristics of the final textile substrate.
Key words: *textile substrates for printing, ink jet, master, color difference*

1 UVOD

Zadnje desetljeće 20. i početak 21. stoljeća je u području profesionalne i umjetničke fotografije obilježeno naglim razvojem i primjenom digitalnog fotografskog sustava čime ovaj sustav postaje dominantni fotografski sustav u, praktički, svim područjima fotografije. Iako se razvoj digitalnog fotografskog sustava najčešće veže uz razvoj fotografskih aparata, za punu afirmaciju digitalnog fotografskog sustava u području umjetničke fotografije jednako je važan i razvoj softverskih i hardverskih rješenja digitalnog fotografskog laboratorija, ali i tehnika ispisa digitalnog zapisa fotografije – tako je 1990. godine u New Yorku predstavljena i prva izložba fotografija realiziranih ispisom digitaliziranih klasičnih fotografija. **(1)**

Danas se kao dominantne tehnike ispisa digitalnog zapisa fotografija koriste tehnike temeljene na DOD (drop on demand) ink jet tehnikama, tehnikama digitalnog fotografskog ispisa na klasičnim fotografskim papirima i sublimacijskom ispisu. Među navedenim tehnikama, tehnike DOD ink jet ispisa se ističu kao optimalna rješenja u području galerijske fotografije te se od sredine devedesetih godina dvadesetok stoljeća razvijaju DOD ink jet printeri namijenjeni upravo ispisu digitalnog zapisa fototografske slike. Razvoj samih ink jet printera u ovom je području danas prvenstveno okrenut razvoju Hi Fi rješenja kod kojih se povećanjem broja tinti ispisa i dinamičkog raspona koji se postiže ispisom pojedinom bojom postižu ispisi širokog gamuta boja. Da bi ovo bilo moguće te kako bi reprodukcija boja ispisa u čim većoj mjeri odgovarala originalu definiranom na monitoru računala, ali i da se postigne svjetlostalni ispis, tinte koje koriste ink jet printeri moraju biti usklađene s podlogom za ispis. Za ispis umjetničkih, galerijskih, fotografija to su najčešće RC (resin coated), jednoslojne plastične i papirne podloge na koje je nanesen receptorski sloj. **(2)**

Međutim, umjetnički izričaj zahtijeva i drugačije podloge za ispis - u području galerijski izlaganih fotografija naročito su zanimljive tekstilne podloge za ispis. Kod klasičnih se fotografskih sustava tekstilna podloga za realizaciju fotografija oslojava odgovarajućom fotografskom emulzijom nakon čega se tako oslojena podloga osvjetljava i kemijski obrađuje na, u osnovi, isti način kao i fotografski papir. Kod primjene ink jet tehnika ispisa također postoje posebno pripremljena umjetnička platna oslojena receptorskim slojem na koja se ispis ostvaruje direktno kao i na standardne podloge za ispis. Međutim, ako fotograf želi fotografiju ostvariti na drugačiju tekstilnu podlogu za ispis, potrebna su alternativna rješenja.

2 ALTERNATIVNA RJEŠENJA DOD INK JET ISPIS NA TEKSTILNE PODLOGE

DOD ispis digitalnog zapisa fototgrafske slike se danas ostvaruje na temelju dva osnovna principa – piezoelektričnog ili bubble jet (termalnog). Kod piezoelektrične izvedbe ink jet printera, tinta iz spremnika dolazi u komoru, pod djelovanjem električnog impulsa piezo element počinje titrati te dolazi do povećanja pritiska u komori uslijed čega dolazi do istiskivanja kapljice tinte kroz mlaznicu na podlogu za ispis. Kod bubble jet izvedbe, 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 nakon čega slijedi hlađenje grijača čime nestaje mjehurić pare te se stvara podtlak i nova količina tinte može doći u komoru. **(3)**

Kako se u oba slučaja slika ispisa formira rasterski, za ispi se koristi minimalno četiri boje (cijan, magenta, žuta i crna), no za ispis fotografija se danas u pravilu koriste Hi Fi rješenja

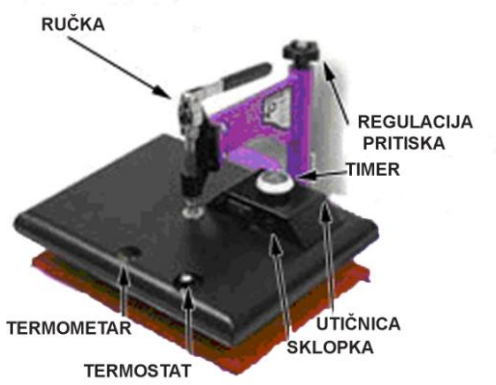
koja koriste veći broj boja. Kvaliteta ispisa se također osigurava i odgovarajuće premazanom podlogom za ispis čiji receptrorski sloj odgovara sastavu konkretnih tinti. **(4, 5)**

I piezoelektrična i bubble jet ink jet tehnika ispisa predstavljaju tehnike potpuno digitalnog direktnog ispisa bez prethodnog formiranja mastera kod kojih se ispis ostvaruje bez pritiska. Međutim, kod alternativnih rješenja DOD ink jet ispisa na tekstilne podloge direktni ispis nije moguć, veće se ink jet ispisom stvara slika - master na prenosnom mediju koja se zatim prenosi na konačnu, tekstilnu, podlogu. **(3, 6)**

Najjednostavniji način indirektnog ispisa fotografije na tekstilnu podlogu je ispis na neupojnu podlogu te zatim transfer tako ispisane fotografije, prije nego se master osuši, na tekstilnu podlogu. Iako ova tehnika može dati zanimljive rezultate u području umjetničke fotografije, rezultira neustaljenim rezultatima ograničene kvalitete ispisa, već i kod formiranja samog mastera, sa stanovišta reprodukcije tonova, boja i rezolucije ispisa. Ovi su problemi prvenstveno posljedica toga što folije na kojima se stvara master nisu prilagođene ink jet ispisu i nisu oslojene odgovarajućim receptorskim slojem kako se tinta ne bi osušila prije prenosa na konačnu podlogu.

Drugi način indirektnog ispisa fotografije na tekstilnu podlogu je DOD piezoelektrični ili bubble jet ispis na posebnu, odgovarajuću, podlogu na kojeoj se formira master koji se, zatim uz pritisak i temperaturu (90^0C - 100^0C) sublimacijski prenosi na tekstilnu podlogu. Ova tehnologija potencijalno omogućava visokokvalitetan ispis, ali su podloge ograničene sastavom – minimalno 50% poliesterskih vlakanaca.

Po izboru sastava tekstilne podloge za ispis, uz, potencijalno kvalitetnu reprodukciju tonova, boja i rezoluciju ispisa, univerzalnije je rješenje DOD ink jet ispis na papirnu ili poliestersku bazu premazanu, debljine oko 100 μm, adhezivnim receptorskim slojem koji se, kasnije, pri prenosu slike na konačnu tekstilnu podlogu termalno aktivira. Nakon ispisa fotografije na master, povišenom se temperaturom aktivira adhezivni receptorski sloj koji tako postaje vezivo koje prešom uz pritisak prenosi sliku na tekstilnu podlogu (slika 1). Temperatura aktivacije je uobičajeno između 150^0C i 180^0C, a pritisak oko 500000 Pa uz običajeno vrijeme prenosa između 10 i 20 sekundi. Konkretna temperatura aktivacije, pritisak i vrijeme prenosa ovise o adhezivu i sastavu tekstilne podloge za ispis.



Slika 1: Preša za prenos fotografije s mastera na tekstilnu podlogu za ispis

Kako ova tehnika podrazumijeva transfer fotografske slike uz povišenu temperaturu, bubble jet tehnika ispisa bolje odgovara stvaranju mastera, nego piezoelektrični ink jet ispis. Također, s obzirom na sam postupak prenosa slike s mastera na tekstilnu podlogu, ali i ograničenje receptorskog sloja, koji u ovom slučaju ima i ulogu termalnoaktivirajućeg veziva i adheziva, preferira se ispis s manjim brojem boja uz zadržavanje fotografske kvalitete ispisa. Adhezivni receptorski sloj, međutim, ne ovisi o konačnoj podlozi te su karakteristike fotografije na masteru iste, bez obzira na sastav i optičke karakteristike konačne, tekstilne, podloge čime se potencira pitanje promjene boja i tonova te rezolucije na samom masteru u odnosu na original definiran digitalnim zapisom fotografije odnosno na konačnoj tekstilnoj podlozi za ispis.

3 EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom je dijelu rada promatran utjecaj odabira tekstilne podloge za ispis na karateristike tonova, boja i rezolucije na indirektni bubble jet ispis digitalnog zapisa fotografije. Bijele tekstilne podloge su bile istih optičkih svojstava, ali različitih sastava – prva je podloga bila 100% pamučnog, druga 75% pamučnog i 25% poliesterskog, a treća 50% pamučnog i 50% poliesterskog sastava. Za ispis je korišten bubble jet printer Canon Pixma 4000 rezolucije 4800 dpi koji za ispis uz cijan, magentu, žutu i tonsku crnu koristi i duboku crnu. Testni se motiv sastojao od standardne Munsselove tablice boja (tablica 1) i ISO 12233 karte za određivanje sposobnosti razdvajanja (rezolucije). Master je ispisan na podlogu s odgovarajućim receptorskim slojem koji se termički aktivira. Za prenos slike s mastera na tekstilnu podlogu je korištena ručna preša Thermotron HP – 4235. Za sve tri podloge je korišteno preporučeno vrijeme prenosa (15 s) i temperatura (170^0C).

Tablica 1 Nazivi boja i Lab vrijednosti boja Munsselove tablice boja

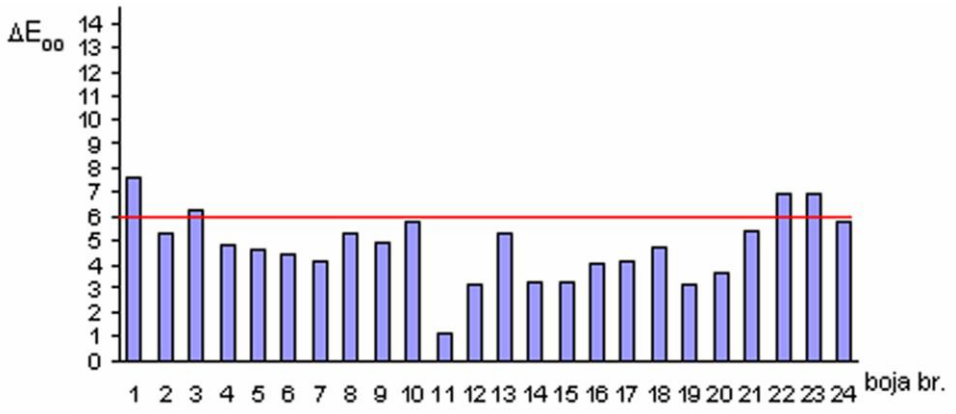
naziv	L	a	b	naziv	L	a	b
tamna koža	38,02	14,78	12,17	plava	29,66	29,75	-54,78
koža	66,37	16,93	13,50	crvena	41,22	54,06	23,91
plavo nebo	51,04	3,39	-26,03	zelena	55,48	-38,30	31,13
maslinastozelena	43,21	-14,37	19,72	žuta	81,35	0,43	76,64
ljubičica	56,39	16,01	-29,69	magenta	51,61	52,53	-19,50
plavozelena	71,62	-26,96	-3,05	cijan	51,61	-17,58	-45,07
narančasta	61,74	31,41	56,10	bijela	96,00	5,16	-5,53
purpurnoplava	41,22	20,37	-47,12	siva 8	81,35	4,48	-4,81
umjerenocrvena	51,61	46,41	11,88	siva 6.5	66,67	3,81	-4,08
purpurna	30,88	28,46	-26,41	siva 5	51,61	3,11	-3,34
žutozelena	72,43	-24,72	56,89	siva 3.5	35,98	2,39	-2,57
narančastožuta	71,62	16,45	64,70	crna	20,44	1,68	-1,80

Na dobivenim su konačnim ispisima se Spektrofotometrom X-Rite Color Digital Swatchbook izmjerene kolorimetrijske vrijednosti iz čega su izračunate ukupne razlike boja (ΔE_{00}) u odnosu na digitalno definirani standard te postignute gustoće obojenja za cijan, magentu, žutu

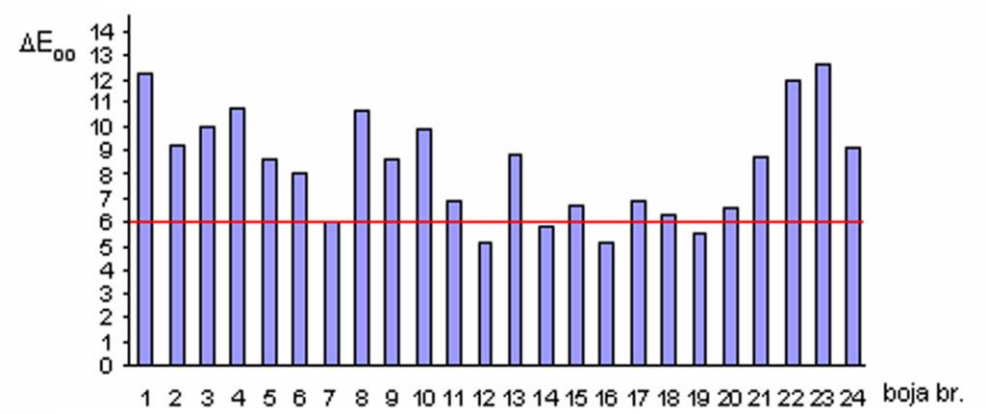
i crnu. Na osnovi ispisa ISO 12233 karte su određene postignute sposobnosti razdvajanja linija (rezolucije).

4 REZULTATI

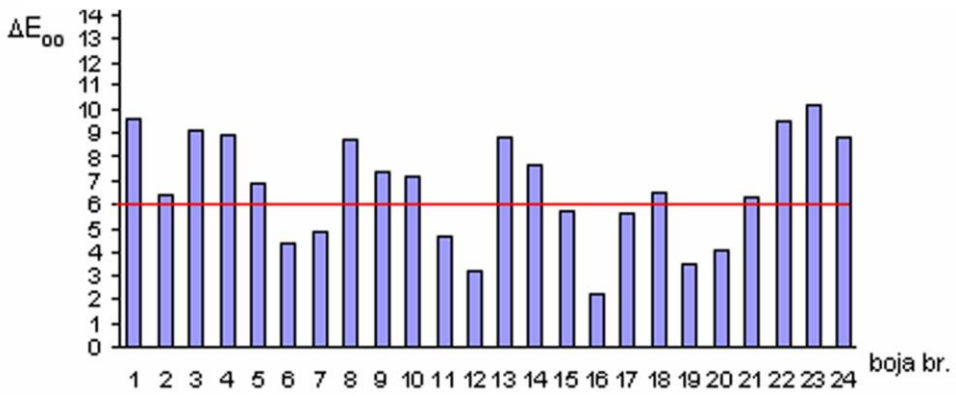
Slika 2 prikazuje ukupne razlike boja (ΔE_{00}) konačnih ispisa na tekstilnim podlogama u odnosu na digitalno definirani standard.



Podloga 1 (100% pamuk)



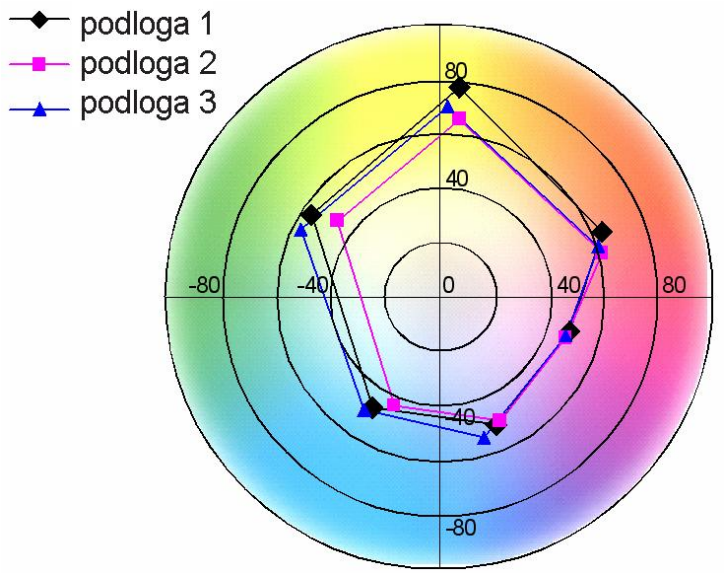
Podloga 2 (75% pamuk + 25% poliester)



Podloga 3 (50% pamuk + 50 % poliester)

Slika 2 Histogramski prikazi razlika boja (ΔE_{00}) konačnih ispisa na tekstilnim podlogama u odnosu na digitalno definirani standard

Slika 3 prikazuje dijagram kromatičnosti konačnih ispisa na tekstilnim podlogama.



Slika 3 Dijagram kromatičnosti konačnih ispisa na tekstilnim podlogama

Tablica 2 prikazuje postignute gustoće obojenja za cijan, magentu, žutu i crnu, a tablica 3 postignute sposobnosti razdvajanja linija.

Tablica 2 postignute gustoće obojenja za cijan, magentu, žutu i crnu

	C	M	Y	K
podloga 1	0,91	1,86	1,42	2,09
podloga 2	0,75	1,97	1,13	2,21
podloga 3	0,95	1,98	1,19	2,19

Tablica 3 postignute sposobnosti razdvajanja linija (LW/PH)

	vodoravno	okomito
podloga 1	1600	1500
podloga 2	1600	1300
podloga 3	1500	1300

5 DISKUSIJA I ZAKLJUČCI

Iako je formirani master za sve tri podloge bio isti, indirektnim ink jet ispisom na tekstilne podloge različitih sastava su postignute različite kolorimetrijske vrijednosti, a time i različiti gamuti i ukupna odstupanja boja u odnosu na digitalno zadane vrijednosti. Najmanja odstupanja u bojama su se pokazala kod konačno ostvarenog ispisa na pologu 1 (100%

pamuk) – slika 2. Ako se za ovu podlogu promatraju prosječne razlike boja (ΔE_{00}) one su u granicama prihvatljivosti za otvoreni fotografski sustav (manje od 6), uz bitna odstupanja za boju tamne kože (boja broj 1) te akromatske sive (boje broj 22, 23). Iz histograma prikazanih na slici 2 je očito i da su odstupanja najveća za podlogu 2, ali, ako se promatraju standardne boje tipičnih fotografskih motiva, razlike boja (ΔE_{00}) su najveće kod podloge 3 dok su unutar granica prihvatljivosti, prosječno, i dalje isključivo kod ispisa realiziranog na podlozi 1. Isto vrijedi i kod akromatskih boja čija su prosječna odstupanja unutar granica prihvatljivosti isključivo kod ispisa na podlozi 1.

Iz histograma (slika 2) i dijagrama kromatičnosti (slika 3) je vidljivo i da su kolorimetrijske karakteristike ispisa na podlozi 2 i 3 međusobno sličnije osim u području cijan-zelena što potvrđuju i dinamički rasponi, izraženi kroz postignute gustoće obojenja (tablica 2), koji su za magentu žutu i crnu gotovo potpuno ujednačeni za ispise na podlozi 2 i 3 dok je kod cijana dinamički raspon ujednačen za ispise na podlozi 1 i 3.

Ostvarena rezolucija, tj. sposobnost razdvajanja linija je kod svih ispisa potpuno prihvatljiva te je nešto niža od optimalne predviđene rezolucije nakon snimanja (1600 LW/PH).

Tehnika indirektnog ispisa na tekstilnu podlogu temeljena na termalnoj aktivaciji adheziva mastera rezultira različitim ispisima ovisno o sastavu podloge za ispis. Općenito, odstupanja od digitalnim zapisom definiranih vrijednosti mogu se dijelom pripisati odstupanjima koja nastaju pri ispisu samog mastera, a dijelom karakteristikama konačne tekstilne podloge za ispis. Međusobne, razlike konačnih ispisa su prvenstveno posljedica različitih interakcija veziva-adheziva i različitih teksitilnih podloga. Kako je sam master i njegov receptorski sloj isti u sva tri slučaja, softversko mapiranje boja je isto u svim promatranim slučajevima. Daljnja ispitivanja će biti posvećena mogućnosti definiranja specifičnih mapiranja u ovisnosti o konačnoj podlozi za ispis, a u kombinaciji s vremenom i temperaturom transfera. Također će biti ispitane doživljajne karakteristike realnih fotografskih ispisa u odnosu na fotografije ostvarene direktnim ink jet ispisom na standardnim RC i tekstilnim podlogama premazanim odgovarajućim receptorskim slojem.

6 LITERATURA

1. Mikota, M[iroslav]; Pavlovic, I[vana] & Brozovic, M[aja] (2008). Influence of the Lighting on the Portrait Photographs Shot with the Digital Photography System, Chapter 39 in DAAAM International Scientific Book 2008, pp. 463-476, B. Katalinic (Ed.), Published by DAAAM International, ISBN 978-3-901509-69-0, ISSN 1726-9687, Vienna, Austria

2. M. Mikota, B. Mitrović Kukoč, I. Pavlović, Comparison of Ink Jet Gallery Art Photography Prints, Technology, Design, Communications – Scientific Book 2006, Bolanča, Zdenka ; Mikota, Miroslav (ur.)., University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Ogranak Matice hrvatske Senj, Pulp and Paper Institute Ljubljana, Zagreb 2006., 51-62, ISBN: 953-96020-5-X

3. Kipphan, Helmut. Handbook of print media: technologies and production methods. Berlin: Springer, 2001.

4. Chakravarty, B. (2002). *Digital Colour Printing Technology*, Asian Books Pvt Ltd, ISBN: 8186299211, New Delhi

5. H. Wilhelm, With New Pigmented Inks, Dye-Based Inks and Ink Jet Papers an Unprecented New Era has Begun in Color Photography, http://wilhelm-research.com

6. GENDLER, P.: Material Aspects for High Quality Thermal Ink Jet Printing, *Recent Progress in Ink Jet Technologies*, pp. 189, IS&T, Springfield, (1996)

DORADA PODLOGE ZA ISPIS KAO MODULATOR CESIE I DOŽIVLJAJA BOJA FOTOGRAFIJA REALIZIRANIH Hi Fi BUBBLE JET ISPISOM

FINISHING OF THE SUBSTRATE AS A MODULATOR OF CESIA AND COLOR EXPERIENCE OF PHOTOGRAPHS REALIZED WITH HI FI BUBBLE JET PRINTING TECHNIQUE

Miroslav Mikota[1], **Ivana Pavlović**[1], **Goran Kozina**[2], **Mario Tomiša**[2]
[1]Sveučilište u Zagrebu - Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia
[2]Veleučilište u Varaždinu, J. Križanića 33, Varaždin, Croatia

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

SAŽETAK:
Ink jet ispis digitalnih fotografija je danas dominantna tehnika ispisa digitalnih fotografija iz računala autora-fotografa te predstavlja, pri usporedbi klasičnih i digitalnog fotografskog sustava, najčešću "zamjenu" aparata za povećavanje. Ink jet tehnike u pravilu, za ispis fotografija, koriste sjajno i mat dorađene podloge. U radu je analiziran utjecaj cesie kao posljedice načina dorade podloge za ispis na doživljaj boja fotografija realiziranih Hi Fi bubble jet ispisom na RC podlogama premazanim odgovarajućim receptorskim slojem. Ispitivanje pokazuje da su razlike kolorimetrijskih karakteristika standardnih boja karakterističnih fotografskih motiva i primarnih boja aditivne i suptraktivne sinteze ispisa na sjajnoj i mat podlozi zanemarivih razlika pri promatranju iz normalne vizure. Promjene u informaciji o boji do kojih je došlo pri promatranju iz rakursa kod podloge za ispis mat dorade su praktički zanemarive dok su te promjene izražene kod podloge za ispis sjajne dorade. Ova razlika u informaciji o boji, tj. apstrahiranje te informacije kod promatranja iz rakursa kod sjajne podloge za ispis, predstavlja, u stvari, utjecaj cesie na vizualni doživaljaj ispisa što je, u promatranom slučaju, direktna posljedica načina dorade podloge za ispis. Razvoj prikazanog indirektnog kvantitativnog mjerenja boje temeljenog na snimanju iz normalne vizure i različitih rakursa može dovesti do mogućnosti kvantitativnog prikaza cesie kao modulatora vizualnog doživljaja ispisane fotografije.
Ključne riječi: *dorada podloge za ispis, Hi Fi ispis fotografija, bubble jet, cesia*

ABSTRACT:
Ink jet printing of digital photographs is now the dominant technique of printing photographs from author-photographer computer and is, compared to traditional and digital photographic system, the most common "replacement" for the enlarger in the classic photography. Ink jet techniques in general, for printing photographs, use sophisticated glossy and matte substrates. The paper analyzes the effect of cesia as a consequence of the substrate finishing on the experience of colors of photographs realized with the Hi Fi bubble jet printing on RC substrates coated with the layer of the corresponding receptor. Testing shows that colorimetric differences of the standard colors of characteristic photographic motifs and the primary colors of additive and subtractive synthesis in the observation from the normal viewpoint printed on glossy and matte substrate are of negligible differences. Changes in the color information that occurred during the observation from the angle of matte substrate finishing are practically negligible, while these changes are noticeable in the substrate with the glossy finishing. This difference in color information, ie, abstracting the information from the observation angle for glossy printing substrate, it is, in fact, the visual impact of cesia on visual impression of the print which is, in this case, a direct consequence of the way of substrate finishing. The development of presented indirect quantitative measurement of color based on the shooting from normal point of view and different view angles can lead to the possibility of quantitative view of cesia as a modulator of the visual experience of printed photographs.
Keywords*: substrate finishing, Hi Fi photo printing, bubble jet, cesia*

1 UVOD

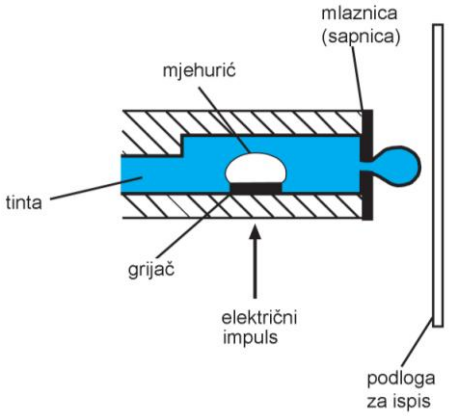
Ink jet ispis digitalnih fotografija je danas dominantna tehnika ispisa digitalnih fotografija iz računala autora-fotografa te predstavlja, pri usporedbi klasičnih i digitalnog fotografskog sustava, najčešću "zamjenu" aparata za povećavanje. Ink jet printeri za ispis digitalnih fotografija proizvode se u različitim formatima - od onih koji daju ispis do formata razglednice (vrlo se često spajaju direktno na odgovarajući digitalni fotografski aparat), preko najčešćih A4 do super A3 i printera većih formata čime postaju zanimljivi i u području ispisa galerijskih (izložbenih) fotografija. Galerijske se fotografije ostvaruju najčešće na materijalima koji koji osiguravaju karakteristike i kvalitetu ispisa digitalnog zapisa fotografije koji odgovaraju karakteristikama i kvaliteti realizirane klasične fotografije na fotografskom papiru.
Klasični fotografski papiri omogućavaju realizaciju fotografije na različito dorađenim podlogama – kao osnovni tipovi podloga se u ovom smislu razlikuju sjajne, mat i raster. Kako tekstura raster podloge ne odgovara u potpunosti ink jet tehnikama ispisa digitalnog zapisa fotografije, ink jet tehnike u pravilu, za ispis fotografija, koriste sjajno i mat dorađene podloge.
U tehničkom se smislu kvaliteta reprodukcije boja digitalne fotografije danas prati kroz praćenje promjena kolorimetrijskih vrijednosti primarnih boja aditivne i suptraktivne sinteze i standardnih boja karakterističnih za pojedine motive te određivanje ukupne razlike boja (□E) za promatranu boju. Međutim, sa stanovišta vizualnog doživljaja boja na boje ispisane fotografije utječu tri parametra – sama boja, tekstura podloge i cesia. Kako se pri usporedbi ispisa digitalnog zapisa fotografije ink jet tehnikama na mat i sjajnoj podlozi u razmatranju tekstura može zanemariti, vizualni doživljaj boje se može direktno vezati uz mjerljivi parametar boje i opisivi parameter cesie koji se u ovom slučaju direktno veže uz mat ili sjajnu doradu podloge za ispis.

2 TEORETSKI DIO

2. 1 Hi Fi bubble jet ispis fotografija

Primjena ink jet printera za ispis digitalnih fotografija rezultira stalnim razvojom ove tehnologije i to u pravcu povećanja finoće ispisa, gamuta boja i svjetlostalnosti ispisa. Pri tome se, u usporedbi s klasičnim fotografskim ispisom, kao glavni nedostatak ink jet ispisa napominje manje maksimalne gustoće obojenja ispisa (time i manji gamut), problemi u ispisu svijetlih tonova te, uz to, slaba svjetlostalnost. Ipak, sredinom devedesetih godina 20. stoljeća ink jet ispis kvalitetom postaje zanimljiv u području amaterske i profesionalne primijenjene (studijske, produkt) fotografije, a početkom 21. stoljeća i profesionalne portretne i, općenito, umjetničke fotografije. **(1)**
Ink jet tehnologija je tipični predstavnik digitalne tehnike ispisa kod koje digitalni podatci dolaze do printera koji stvara konačni ispis direktno na podlozi za ispis bez prethodnog formiranja slike koja se zatim prenosi na podlogu za ispis **(2)**. Općenito su poznata dva principa ink jet ispisa - kontinuirani i "drop on demand" - DOD ink jet. Za ispis digitalnih fotografija se koriste DOD tehnike ink jet ispisa koje se temelje na istiskivanju kapljica tinte na podlogu za ispis po potrebi na mjesta gdje treba nanijeti tintu kako bi se formirala slika (fotografija), a u primjeni je termalni - “bubble jet” i piezoelektrični ink jet ispis. DOD ink jet

printeri fotografije ispisuju konstantnim nanosom bojila, tj. ne mogu stvarati pravu višetonsku sliku, već se ona ispisuje rasterski. Međutim, moderni ink jet printeri za ispis fotografija u kombinaciji s odgovarajućim algoritmom rastriranja rezultiraju ispisima koje se vizualno doživljava kao ispis s kontinuiranim prelazom tonova **(3).**
Kod bubble jet tehnike ispisa tekući se toner - "tinta" nalazi u spremniku iz kojeg se dovodi do komore u "glavi" printera ***(slika 1)***. U komori se nalazi i grijač koji dobiva električni impuls čime dolazi do zagrijavanja (vrenja) tinte što rezultira stvaranjem mjehurića (bubble) pare koja se širi i pritiskom kroz sapnicu izbacuje tintu na podlogu za ispis. Nakon toga slijedi hlađenje grijača što rezultira nestajanjem mjehurića pare te stvaranjem podtlaka što omogućuje dolazak nove količine tinte u komoru. **(3, 4)**



Slika 1 Princip bubble jet ispisa

Prvi DOD ink jet printer je bio predstavljen 1977. godine, a 1994. godine je predstavljen i prvi stolni ink jet printer namijenjen prvenstveno ispisu fotografija. Kako se radi o rasterskom ispisu fotografija, za ispis digitatlnog zapisa kolor fotografija je takav printer koristio ispis cijanom, magentom, žutom i crnom (tzv. CMYK ispis). Međutim, kako se, pri ispisu digitalnih fotografija kao nedostatak ink jet ispisa spominje lošiji ispis svijetlih tonova i tonova ljudske kože te manji gamut, razvoj ink jet printera za ispis digitalnog zapisa fotografije je išao u pravcu povećanja broja boja za ispis. Tako se 1998. godine pojavljuju printeri koji uz ove osnovne boje koriste i dodatni svijetli cijan i svijetlu magentu (tzv. CCMMYK ispis) te se od tada prati razvoj tzv. Hi Fi (High Fidelity) DOD „fotografskih" ink jet printera. CCMYK rješenja su se zadržala i do danas, ali se uz njih počeo razvijati i niz drugih rješenja – uz osnovne (CMYK) boje, povećava se broj crnih i uvode se primarne boje aditivne sinteza – crvena (R), zelena (G) i plava (B).
Uz željeno povećanje gamuta ispisa i bolju reprodukciju fotografski karakterističnih, za reprodukciju kritičnih, boja, povećanje broja boja, smanjuje brzinu ispisa i njenu svjetlostalnost (što se kompenzira odgovarajućim formulacijama tinta i receptorskog sloja podloge za ispis), a od podloge za ispis zahtijeva sposobnost prihvaćanja veće količine tinte te povećanu dimenzionalnu stabilnost **(5, 6)**.

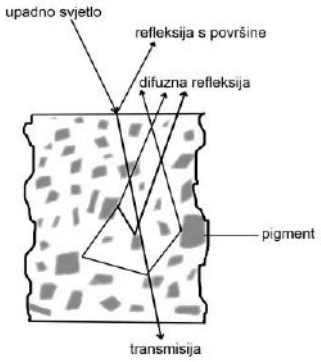
2. 2 Materijali za ink jet

Tinta za ink jet printere može sadržavati kao tvar koja daje obojenje ili jedan tip koloranta ili pigmenta ili više njih, a oni čine 5-20% sastava tinte. Njihova veličina bitno utječe na zasićenje boja ispisa, transparentnost i svjetlostalnost, ali i na očuvanje glave printera pa je tipična veličina čestica oko 1/20 promjera sapnice ink jet printera. Molekule koloranta su općenito manje od molekula pigmenta te su ink jet tinte koje su temeljene na otopini

koloranta u vezivu transparentnije u odnosu na one koje se temelje na disperziji pigmenata u vezivu. Uz to, prave otopine omogućuju korištenje sapnica manjeg promjera (što znači ispis manjom kapljicom) te daju ispise izrazito većeg gamuta (raspona boja). S druge strane, tinta temeljena na disperziji pigmenata u vezivu daje ispise veće svjetlostalnosti.
Razvoj tinta za ink jet ispis fotografija se od sredine devedesetih godina dvadesetog stoljeća snažno usmjerio na pronalaženje formulacija koje će dati tinte koje će pri ispisu osigurati veliki gamut i svjetlostalnost. Rješenja koja se koriste baziraju se na definiranju koloranta i pigmenata u kombinaciji s odgovarajućim premazom podloge za ispis zbog čega se, za kvalitetan ispis fotografija, isključivo koriste definirane kombinacije tinte i podloge za ispis **(6, 7)**. Izbor ostalih komponenti tinte, prvenstveno veziva, bitno ovisi o izboru koloranta (ili pigmenta). Veziva tinta za ink jet se dijele na ona koja se temelje na vodi, ona koja se temelje na organskom otapalu (ili otapalima) i kombinirana (voda i otapalo). Uz vodena veziva za ink jet tinte se najviše koriste veziva na bazi glikola **(7, 8)**. Različitim aditivima u tinti se poboljšava vezanje koloranta (pigmenta) za podlogu, regulira viskoznost tinte, povećava svjetlostalnost ispisa, definira pH tinte i slično.
Za ispis digitalnih fotografija ink jet tehnikama ispisa se koriste različite podloge koje su, u pravilu, premazane tzv. receptorskim slojem. Kao podloga (baza) se koriste RC (resin coated) podloge, papirna podloga ili plastična podloga **(9, 10).** Receptorski sloj se sastoji od aktivnog dijela, veziva, bjelila i aditiva. Aktivni sloj se sastoji od sredstva za vezanje koloranta (pigmenta) i apsorbenta vlage. Sredstvo za vezanje koloranta (pigmenta) mora biti takvo da prihvaća, a ne odbija, kolorant (pigment) te ovisi o karakteru koloranta (pigmenta). Vezivo receptorskog sloja je kombinacija kopolimera koji drže aktivni sloj u disperziji (to je npr. želatina, PVA, PVC, polistiren i sl.). Bjelila receptorskog sloja (npr. titanov dioksid) povećavaju kontrast ispisa povećavanjem bjeline baze, a aditivi poboljšavaju neka svojstva ispisa - primarno povećavaju njegovu svjetlostalnost. **(10)**

2. 3 Odnos boje i cesie ispisane fotografije

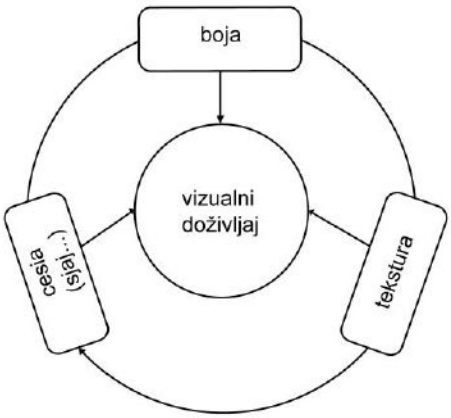
Kada svjetlo padne na površinu ispisane fotografije, dolazi do četiri interakcije - refleksije sa same površine, što je direktno povezano sa sjajom, prodiranja svjetla u materijal, što je povezano s refleksijom i transmisijom, apsorpcijom svjetla u materijal, što je povezano s bojom i transmisijom kroz objekt **(slika 2)**.



Slika 2 Interakcija svjetla i ispisane fotografije

Sjaj je posljedica refleksije svjetla od objekta bez da na to svjetlo djeluju koloranti ili pigmenti čime boja na tim mjestima postaje desaturirana (akromatska), a stupanj desaturacija podjednako ovisi o kutu upadnog svjetla i kutu gledanja. **(11)**

U tom smislu na vizualni doživljaj ispisana fotografija utječe kroz tri osnovna parametra – boju, strukturu (teksturu) i cesiu **(slika 3)**. Doživljaj boje je definiran kroz refleksiju određenih valnih duljina svjetla te nije vezan uz cesiu koje se opisuje kao psihofizička procjena različitih vizualnih oblika pojave kao što su sjaj i mat karakter površine. **(12)**



Slika 3 Vizualni doživljaj ispisane fotografije

Ako se kod ovog razmatranja izuzme parametar teksture, tj. pretpostavi da je tekstura mat i sjajnog papira kao podloge za ispis fotografije, sa stanovišta vizualnog doživljaja, ista, odnosno da isključivo utječe na cesiu, očito je da na vizualni doživljaj ispisane fotografije utječe boja i cesia. Iz ovoga proizlazi da se može očekivati da kolorimetrijske vrijednosti ispisa ne mogu u potpunosti opisati vizualni doživljaj boja fotografija ispisanih na mat i sjajnoj podlozi.

3 EKSPERIMENTALNI DIO

Za eksperimentalni dio rada je pripremljen testni uzorak za ispis koji se sastojao od kvadrata veličine 10x10 cm standardnih boja definiranih sstandardnom Munsselovom tablicom boja. Kolorimetrijske vrijednosti promatranih boja su prikazane u tablici 1. Testni motiv je definiran u programu Photoshop CS5 te pohranjen kao JPEG (12) zapis u Adobe RGB prostoru boja u rezoluciji 300 dpi.

Tablica 1 Kolorimetrijske vrijednosti boja definiranih u digitalnom zapisu

	L	a	b
Tamana koža	38	15	12
Svijetla koža	66	17	14
Plavo nebo	51	3	-26
Maslinastozelena	43	-14	19
Ljubičica	56	16	-30
Plava	30	30	-55
Crvena	41	54	24
Zelena	55	-38	31
Žuta	81	0	77
Magenta	52	53	-20
Cijan	52	-18	-45

Testni je motiv ispisan Hi Fi bubble jet ispisom printerom Canon iPF6100 koji za izgradnju boja koristi LUCIA Pigmentnu tintu, 12 boja **(**MBK, BK, PC, C, PM, M, Y, R, G, B, GY, PGY**)** boja te omogućuje ispis iz Adobe RGB prostora boja kao ulaznog prstora boja bez prethodnog mapiranja u sRGB prostor boja. Za ispis su korištene dvije podloge premazane istim receptorskim slojem predviđenim za ispis fotografske kvalitete u kombinaciji s korištenim printerom i tintama. Razlika među korištenim podlogama za ispis je u načinu dorade – jedna je mat, a druga sjajne dorade dok su ostala osnovna svojstva podloga (gramatura, optička svojstva) ista.
Dobiveni ispisi (na mat i sjajnoj podlozi) su zatim snimani digitalnim fotografskim aparatom Canon EOS 5D M II. Ispisi su snimani u najfinijem JPEG zapisu u Adobe RGB prostoru boja uz rezoluciju 21 MP bez korištenja stilova snimanja. Pri snimanju su ispisi bili osvijetljeni rasvjetom uz korištenje softboxa koji je bio postavljen planparalelno s objektom snimanja. Temperatura svjetla je bila 5500 K što je potvrđeno kolormetrom Seconic C-500 PRODIGI COLOR te je snimano odgovarajućim, manualno podošen, bijelim balansom. Osvijetljenost ispisa je pri snimanju bila 150 luxa što odgovara standardnom osvjetljenju galerijskih prostora, a što je potvrđeno svjetlomjerom Seconic FLASHMATE L-308S mjerenjem svjetla iz pravca objekta. Oba su ispisa prvo snimana iz normalne vizure te zatim iz gornjeg rakursa uz pomak fotografskog aparata kako bi optička os objektiva zatvarala kut od 15^0 u odnosu na optičku os snimanja pri normalnoj vizuri.
Dobiveni su digitalni zapisi fotografija učitani u program Adobe Photoshop CS5 te su očitane L, a i b vrijednosti obojenih polja na svim fotografijama. Iz izmjerenih su vrijednosti izračunate razlike boja ΔE_{00}.

4 REZULTATI

U tablici 2 su prikazane izmjerene L, a i b vrijednosti za ispise fotografija promatrane iz normalne vizure i rakursa (15^0).

Tablica 2 Izmjerene L, a, b vrijednosti za ispise fotografija

	Mat, n. vizura			**Sjajni, n. vizura**			**Mat, rakurs**			**Sjajni, rakurs**		
	L	**a**	**b**	**L**	**a**	**b**	**L**	**a**	**b**	**L**	**a**	**b**
Tamna koža	32	12	15	31	11	13	32	13	15	34	10	14
Svijetla koža	61	17	12	61	17	12	63	16	14	66	10	10
Plavo nebo	48	4	-25	46	5	-26	48	4	-25	53	0	-19
Maslinastozelena	43	-12	20	43	-10	22	43	-10	19	42	-13	21
Ljubičica	56	10	-27	54	11	-21	56	10	-27	46	10	-27
Plava	27	21	-57	27	22	-58	29	21	-57	30	23	-52
Crvena	46	50	25	48	47	21	46	50	25	46	45	30
Zelena	57	-35	28	57	-35	28	57	-35	28	58	-21	19
Žuta	81	3	72	81	3	74	81	3	72	82	-7	58
Magenta	54	50	-12	53	48	-13	53	48	-13	53	41	-11
Cijan	54	-25	-34	52	-25	-33	54	-23	-34	54	-10	-21

Tablica 3 prikazuje izračunate ΔE_{00} razlike boja u odnosu na polazne (standardne) vrijednosti.

Tablica 3 ΔE_{00} razlike boja u odnosu na polazne (standardne) vrijednosti.

	Mat, n. vizura	Sjajni, n. vizura	Mat, rakurs	Sjajni, rakurs
Tamna koža	6,28	6,82	5,87	7,65
Svijetla koža	4,43	4,43	2,51	6,79
Plavo nebo	3,28	5,26	3,28	3,77
Maslinastozelena	1,73	3,87	2,36	1,76
Ljubičica	3,29	4,84	3,29	10,50
Plava	6,46	6,60	6,81	3,20
Crvena	4,94	6,93	4,94	7,43
Zelena	2,32	2,32	2,32	8,69
Žuta	2,16	1,93	2,16	7,60
Magenta	1,89	2,10	2,53	2,21
Cijan	5,98	5,99	0,95	8,91

5 DISKUSIJA I ZAKLJUČCI

Bubble jet Hi Fi tehnika ispisa je danas jedna od dominantnih tehnika ispisa digitalnog zapisa fotografija. Kvaliteta ispisa, mogućnost ispisa na različitim podlogama za ispis i na velikim formatima čine ovu tehniku izrazito zanimljivom i konkurentnom i u području ispisa fotografija namijenjenih galerijskom izlaganju.
Većina se galerijskih fotografija danas ostvaruje na RC podlogama za ispis. Kod ink jet tehnika ispisa fotografska kvaliteta ispisa sa stanovišta reprodukcije tonova i boja i svjetlostalnosti primarno ovisi o usklađenosti materijala – tinte i podloge koja mora biti premazana odgovarajućim receptorskim slojom. Uz pretpostavku RC baze istih optičkih karakteristika i površinske mase i korištenje istog receptorskog sloja, efekt ispisa prvenstveno ovisi o načinu dorade podloge. S obzirom na samu tehniku ispisa, kod ink jet ispisa dorada RC podloge je mat ili sjajnog karaktera, čime i podloga bitno utječe na vizualni doživljaj ispisane fotografije. Ovaj se vizualni doživljaj definira kroz cesiu kao atributivno svojstvo dok sama kombinacija tinte i receptroskog sloja definira boju. Ovo je potvrđeno i provedenim ispitivanjem koje pokazuje da su razlike kolorimetrijskih karakteristika standardnih boja karakterističnih fotografskih motiva i primarnih boja aditivne i suptraktivne sinteze ispisa na sjajnoj i mat podlozi zanemarivih razlika (tablica 1) pri promatranju iz normalne vizure.
Odstupanja ispisanih boja od boja definiranih u digitalnom zapisu (tablica 2) pri promatranju iz normalne vizure u granicama su prihvatljivosti (ili malo iznad te granice) i pri direktnoj usporedbi boja (ΔE= 6). Nešto veća odstupanja su prvenstveno posljedica toga što se L, a i b vrijednosti nisu mjerile direktno na ispisu već na digitalnom zapisu fotografija snimljenih iz normalne vizure.
Ovakav, indirektni, način mjerenja, međutim, omogućava da se L, a i b vrijednosti odrede ne samo za gledanje iz normalne vizure, već i iz određenog kukta, tj. rakursa. Mjerenja L, a i b vrijednosti na digitalnim zapisima snimljenim iz kuta od 15^0 su pokazala da su promjene u informaciji o boji do kojih je došlo u odnosu na promatranje, tj. vizualni doživljaj, kod podloge za ispis mat dorade praktički zanemarive dok su te promjene izražene kod podloge za ispis sjajne dorade. Ova razlika u informaciji o boji, tj. apstrahiranje te informacije kod promatranja iz rakursa kod sjajne podloge za ispis, predstavlja, u stvari, utjecaj cesie na vizualni doživaljaj ispisa što je, u promatranom slučaju, direktna posljedica načina dorade podloge za ispis.

Razvoj ovakvog indirektnog kvantitativnog mjerenja boje može dovesti do mogućnosti kvantitativnog prikaza cesie kao modulatora vizualnog doživljaja ispisane fotografije te doprinijeti razvoju specifičnih mapiranja boja u ovisnosti o karakteristikama načina dorade podloge za ispis i pretpostavki gledanja ostvarenih ispisa.

6 LITERATURA

1. J. Moore, Non-Impact Printing Technologies: Introduction and Historical Perspective, Boston Academic Press, Boston 1998.

2. F. Cost, Pocket Guide to Digital Printing, Delmar Publishing, 1996.

3. M. Mikota, B. Mitrović Kukoč, I. Pavlović, Comparison of Ink Jet Gallery Art Photography Prints, Graphic Arts: Tecnology, Design, Communication – Scientific Book 2006, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Ogranak Matice hrvatske Senj, Inštitut za celulozo in papir Ljubljana, Zagreb, 2006, 51-62

4. H. Kipphan, Handbook of Print Media, Springer, Heidelberg, 2001.

5. T. Sarada, J. Cartin, Piezo Driven Drop on Demand Inkjet Technologies, New Printing Technologies Symposium Proceedings, TAPPI, 1996, 155

6. F. Bockman, Home Photographic Printing with InkJet Technology, IS&T: International Conference on Digital Printing Technologies, IS&T, Springfield, 1997, 670-674

7. H. Wilhelm, With New Pigmented Inks, Dye-Based Inks and InkJet Papers an Unprecendented New Era Has Begun in Color Photography, WWW.WILHELM-RESEARCH.COM

8. P. Gendler Material Aspects for High Quality Thermal Ink Jet Printing, Recent Progress in Ink Jet Technologies, IS&T, Springfield, 1996, 189

9. N. Hopper, Digital Printing Phenomenon, New Printing Technologies Symposium Proceedings, TAPPI, Atlanta, 1996, 31

10. P. Walchili, A Novel Approach to Ink Jet Film (or Paper) Media Granting Highest Resolution, Fast Drying and High Durability, Recent Progress in Ink Jet Technologies, IS&T, Springfield, 1996, 254

11. Lozano RD (2006) A new approach to appearance characterization. *COLOR Res. & Appl.* **31** 164-167.

12. Caivano, J.L., Appearance (Cesia): A System of Visual Signs Compementing Color, Color Research and Application, Vol. 16, No. 4, 1991

OŠTEĆENJE CIJEVI 316 L

THE DAMAGE OF THE 316 L TUBE

Vjera Novosel – Radović, †Anica Belić, Nikol Radović*, Ana Iharoš
Željezara Sisak, Sisak
*Geodetski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb
nradovic@geof.hr

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

ABSTRACT:

The damage was noted during the usage of the pipe system made out of austenite steel 316 L on the assembly line for the production of urea. In order to find out the cause of such damage, samples of pipes were taken at the places where the most damage took place. Samples were taken in the form of film, sediment and/ or sludge from inner and the outer surface of the pipes. As well as each pieces of tubes were further cut into 10 x 10 mm plates. The prepared samples were studied using x - ray diffraction, x - ray emission spectrometry, a scanning electron microscope, microanalysis as well as a light microscope. The results implicate microstructural changes within the inner wall of the pipe caused by intercrystalline corrosion. Such corrosion in the investigated samples of sediment and/or sludge appeared due to the damage of the protective film during the aggressive phases.

Key words: *damage, pipe system, austetnite steel, intercrystalline corrosion*

SAŽETAK:

Tijekom ekspoloatacije cijevnog sistema izrađenog iz austenitnog čelika 316 L na liniji proizvodnje uree, zapažena su oštećenja. Za iznalaženje uzroka, uzorci su uzimani na mjestima najvećih oštećenja kao dijelovi cijevi. Sa njihove unutrašnje i vanjske površine (stijenke cijevi) uzimani su uzorci u obliku filma, taloga i/ ili naljepaka. Svaki dio uzetog uzorka cijevi dalje je siječen u pločice dimenzija 10 x 10 mm. Pripremljeni uzorci su istraženi uporabom difrakcije rentgenskih zraka, spektrometrijom emisije rentgenskih zraka, pretražnom elektronskom mikroskopijom i mikroanalizom, te svjetlosnom mikroskopijom. Rezultati istraživanja upućuju na mikrostrukturne promjene stijenke cijevi, kao posljedica pojave međukristalne korozije nastale oštećenjem zaštitnog filma agresivnim fazama identificiranim u uzorcima taloga i/ ili naljepaka.

Ključne riječi: *oštečenje, cijevni sistem, austetnitni čelik, međukristalna korozija*

UVOD

Prema Pavloviću [1] austetnitni čelici (visoke otpornosti na pucanje, žilavost, čvrstoću, smanjenu sposobnost oksidacije na sobnoj temperaturi, visoke temperaturne i toplinske stabilnosti, dobre prokaljivosri, zavarljivosti i vatrootpornosti te mehaničke stabilnosti) našli su široku primjenu u: medicini, kemijskoj i prehrambenoj industriji, brodogradnji i automobilskoj industriji, uporabi nuklearne energije i tehnici niskih temeperatura. Njihova izravna primjena u sistemima za preradu morske vode nalazi se u fazi istraživanja.

Ovako veliku primjenjivost austetnitnih čelika Satelja [2] i Yap [3] tumače pristunošču odgovarajućeg kemijskog sastava, strukture i zaštitnog površinskog sloja, određene debljine, homogenosti, gustoće, čvrstoće i plastičnosti. Prisutnost bilo kakovih faznih transformacija unutar sloja može biti jedan od uzroka loma, pojave elektrodnih potencijala između nastalih strukturnih komponenata i pojave međukristalne korozije po granicama napregnutih zrana[4]. Matula sa suradnicima [5] pojavu međukristalne korozije je istraživao u čeliku 316 L. U ovom radu njihova zapažanja bila su osnova za pronalaženje i tumačenje uzroka oštećenja cijevi izrađenih iz čelika 316 L u fazi eksploatacije.

EKSPERIMENT

Istraživan je uzrok oštećenja cijevi, cijevnog sistema na liniji proizvodnje uree, izrađenog iz austenitnog čelika 316 L (kemijskog sastava: $C \leq 0.03$, $Si \leq 1$, $Mn \leq 2$, $S \leq 0.3$, $P \leq 0.045$, $16 \leq Cr \leq 18$, $10 \leq Ni \leq 14$, $2 \leq Mo \leq 3$ %, granice razvlačenja ≥ 170 Nmm^{-2}, zatezne čvrstoće ≥ 485 Nmm^{-2}, izduženja 40 % i tvrdoće 217 HB). Za istraživanje uzimani su uzorci cijevi na mjestu najvećih oštečenja. Mjesta oštećenja su određena sondom sa vrtložnim strujama. Uzeti uzorci 1 i 2, slika 1. su isječeni u obliku pločice i/ ili mehanički separirani u obliku praha sa vanjske i unutrašnje stijenke cijevi, slika 2.

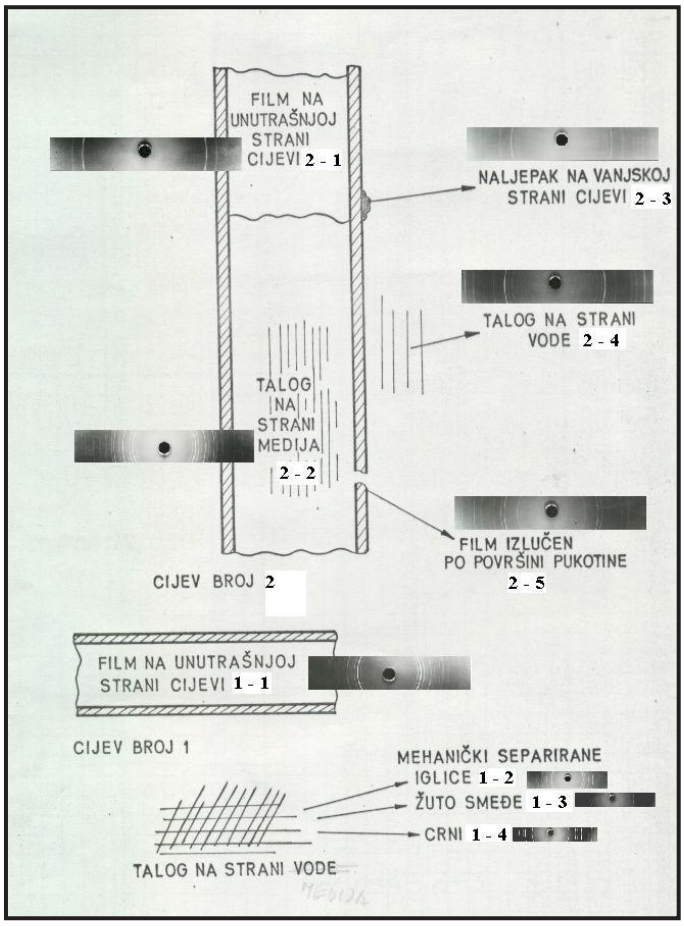


1



2

Slika 1. Snimka uzetih uzoraka kao dijela isječenih cijevi: 1 – na mjestu točkastih oštećenja, 2 – na mjestu zavara

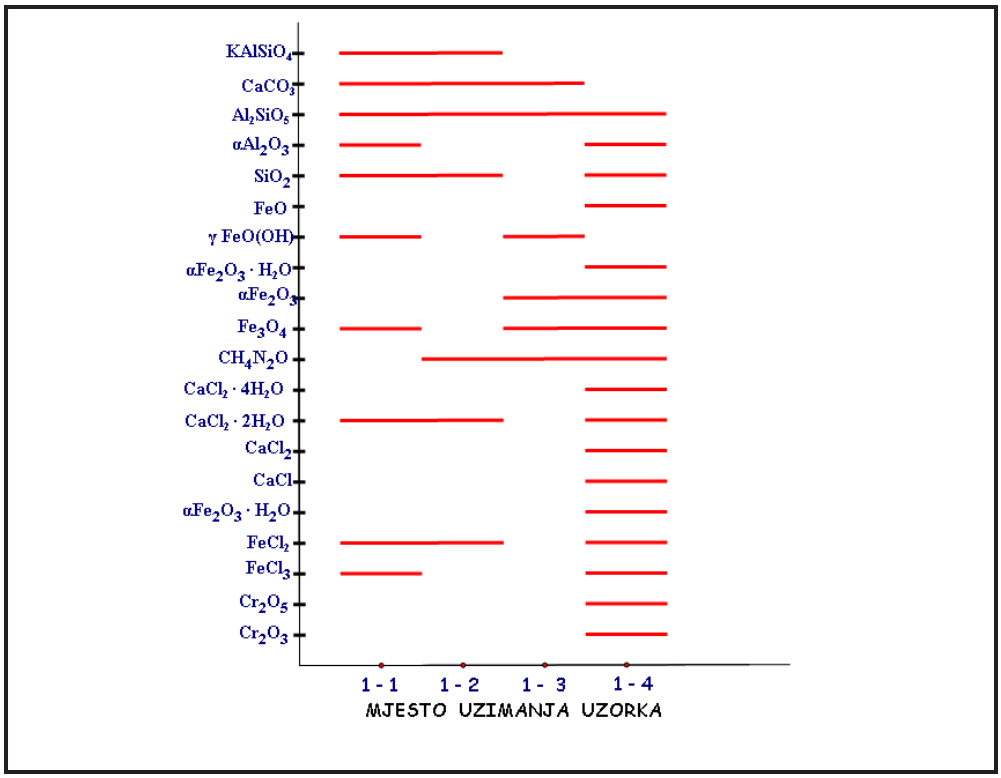


Slika 2. Shematski prikaz mjesta uzimanja uzorka za analizu u obliku mehanički separiranog praha (taloga, sedimenta i/ ili naljepka) uzorka 1 i 2 i njihove difrakcijske slike

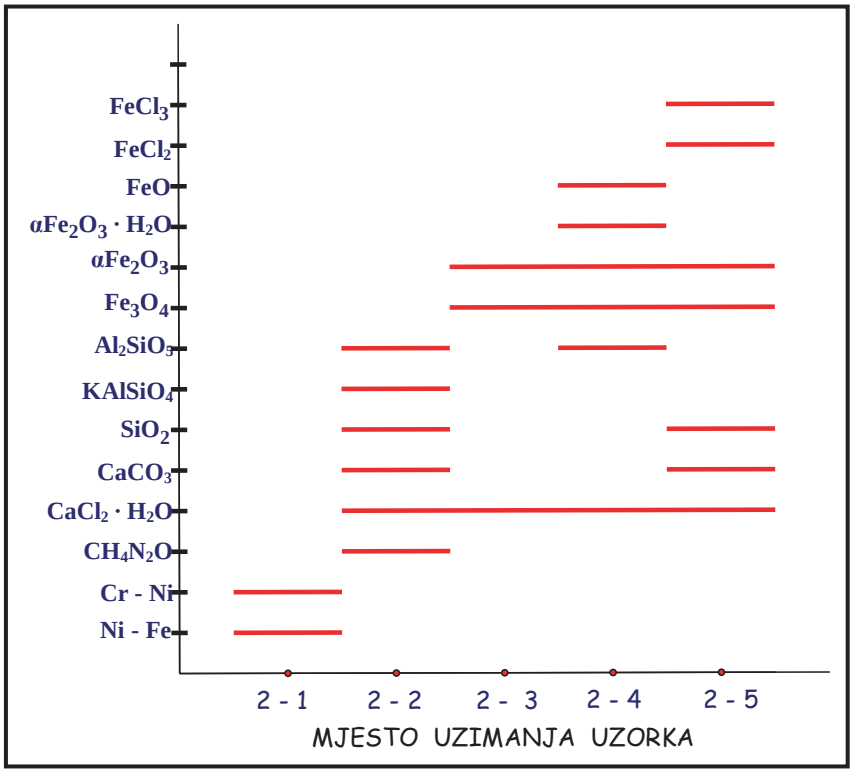
Usitnjeni i homegenizirani uzorci su istraženi rentgenskom difrakcijom na uređaju za difraktometriju, tipa Philips tehnikom filma Debye Scherrer kameri PW 1024 uz uporabu CoK_α zračnja. Dobivene vrijednosti mjerenja i računanja interpretirane su uporabom JCPDS podataka [6, 7, 8]. U ovim uzorcima je određen i maseni udio klora metodom emisije – transmisije rentgenskih zraka na poluautomatskom rentgenskom spektrometru, tipa Philips [9]. Dobiveni rezultati mjerenja obrađeni su matematički. Izbrušeni i polirani uzorci isječeni u obliku dijelova cijevi (pločice) istraženi su na svjetlosnom mikroskopu, tipa Reichert MEF 2 i pretražnom elektronskom mikroskopu i mikroanalizatoru, tipa Joel.

REZULTATI

Rezultati istraživanja uzroka oštećenja cijevi, cijevnog sistema na liniji proizvodnje uree ukazuju na promjenu faznog sastava uzoraka praha po mjestu uzimanja, slika 3. i 4. te mikrostrukture. Identificirana faza CH_4N_2O je nastala tijekom procesa i identificirana je na mjestu uzimanja uzorka 1 – 2, 1 – 3 i 1 – 4, slika 3. i 2 – 2, slika 4. Ostale identificirane faze su posljedica nepotpunosti izvedbe nekih postupaka u procesu proizvodnje. Tako identificirane faze $CaCO_3$, CaCl, $CaCl_2$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ i $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ potječu iz tehnološke vode i utječu na njenu tvrdoću.



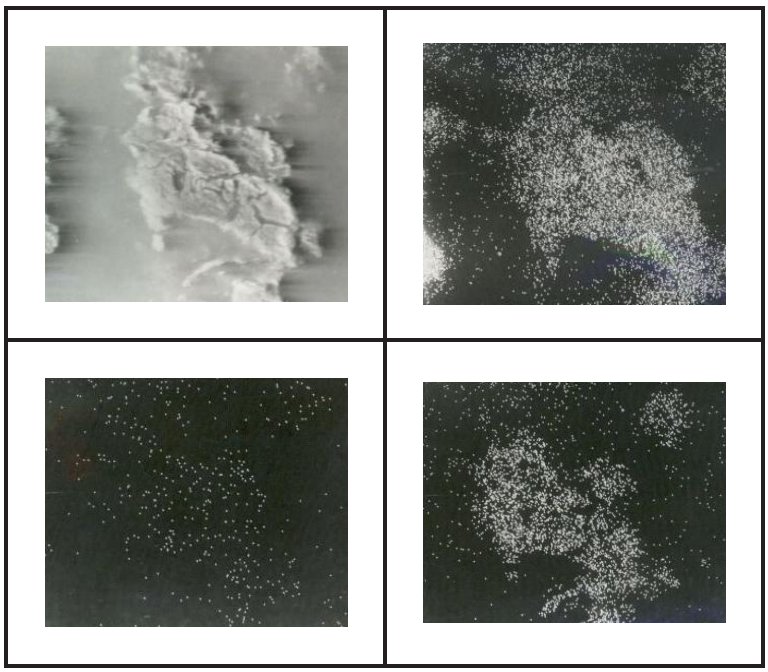
Slika 3. Promjena faznog sastava uzorka s mjestom uzimanja uzorka, unutar uzorka 1



Slika 4. Promjena faznog sastava uzorka s mjestom uzimanja uzorka, unutar uzorka 2

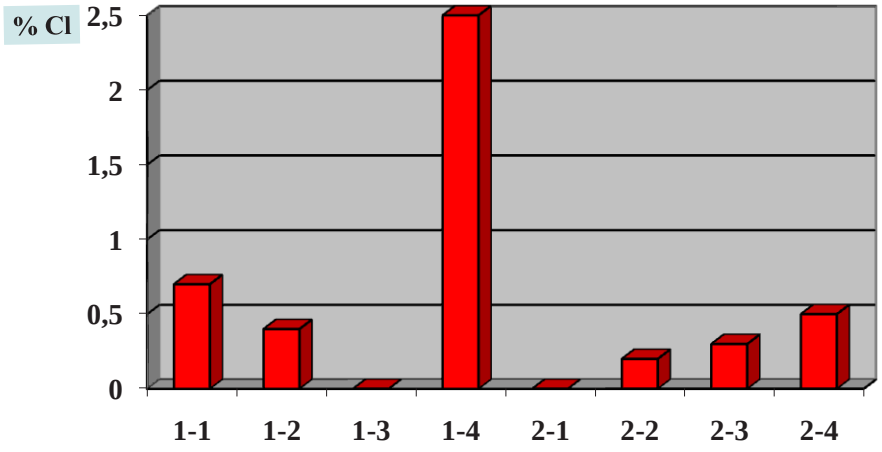
Nadalje, SiO_2, Al_2O_3, $KAlSiO_4$, Al_2SiO_5 su rezultat nepremjereno pripremljene pojne vode; a FeO, αFe_2O_3, Fe_3O_4, $\alpha Fe_2O_3 \cdot H_2O$ i FeOOH su produkti korozije u vodenoj otopini uslijed deaktivacije medija i pH vrijednosti; dok $FeCl_2$ i $FeCl_3$ su produkti prisutnih kloridnih iona.

Na prisutnost klora na strani medija upućuju i rezultati pretražne elektronske mikroskopije, slika 5.



Slika 5. Elektronski snimci uzorka taloga 1 – 4 u snopu sekundarnih elektrona (SEI 1000X) i karakterističnog rentgenskog zračenja: FeK_α, CaK_α i ClK_α.

Na nehomogenu raspodjelu klora unutar istraživanih uzoraka taloga/ sedimenta i/ ili naljepaka upućuju i rezultati dobiveni metodom emisije – transmisije rentgenskih zraka, slika 6. Najveći maseni udio klora 2.5 % je određen u uzorku 1 – 4 vjerojatno kao posljedica identificiranih faza: $CaCO_3$, CaCl, $CaCl_2$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CaCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_2$ i $FeCl_3$.



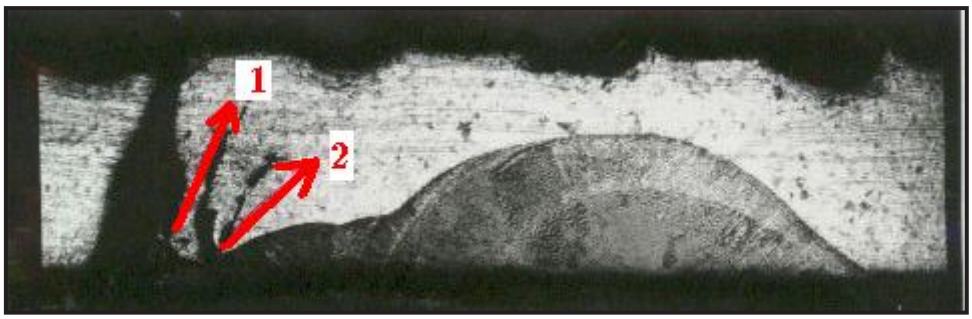
Slika 6. Raspodjela masenog udjela klora unutar mjesta mjerenja uzoraka.

Metalografska analiza uzorka 1, slika 1. izvršena po poprečnom presjeku cijevi u području točkastih oštećenja upućuje na zrakasto širenje po presjeku cijevi, slika 7.



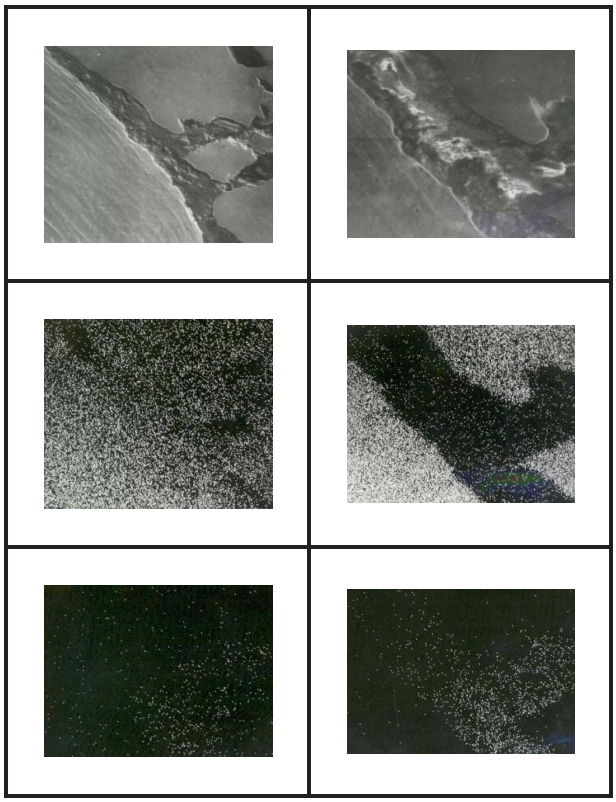
Slika 7. Mikrostruktura pukotine uzorka 1.

U području zavarenog spoja uzorka 2 po njegovom uzdužnom presjeku zapažena je pojava zrakastih pukotina, slika 8.



Slika 8. Metalografska snimka zone zavara uzorka 2, slika 1.

Na mjestu zrakaste pukotine 2, slika 8. pretražnom elektrosnkom mikroskopijom i mikroanalizom uz rub same pukotine identificirana je prisutnost klora, slika 9.



Slika 9. Elektronski snimci pukotine 2, slika 8. u snopu sekundarnih elektrona (SE) 200 X i 500 X te karakterističnih rentgenskih zraka CrK_α, FeK_α, CaK_α i ClK_α.

Prisutnost agresivne komponenete klora u austenitnim čelicima uz povečeno naprezanje i prisutne nehomogenosti uzduž granice zrna prema Matulu i suradnicima [5] izravno utječu naoštećenje materijala kao posljedica pojave međukristalne i transkristalne korozije.

ZAKLJUČAK

Izvršena istraživanja uzroka oštećenja cijevi i cijevnog sistema izrađenog iz čelika 316 L na liniji proizvodnje uree upućuje na mikrostrukturne promjene unutar stijenke cijevi te taloga izlučenog po vanjskoj i unutarrnjoj površini stijenke cijevi. Prema rezultatima istraživanja izlučeni talozi su posljedica:

- uporabe tehnološke vode ($CaCO_3$, CaCl, $CaCl_2$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ i $CaCl_2 \cdot 4H_2O$),
- pojne vode, nedovoljno pripremljene (SiO_2, Al_2O_3, $KAlSiO_4$),
- prisutne korozije u vodenoj otopini neodređene pH vrijednosti (FeO, αFe_2O_3, Fe_3O_4, $\alpha Fe_2O_3 \cdot H_2O$ i FeOOH),
- prisutnost agresivne faze ($FeCl_2$ i $FeCl_3$).

Njihova prisutnost u austenitnim čelicima uz povećano nehomogeno naprezanje po granicama zrna izravno utječe na zapažene pojave oštečenja osnovnog materijala uslijed prisutnosti međukristalne i transkristalne korozije.

LITERATURA:

[1] Pavlović, P. *Materijal Čelik*, SKTHI, Kemija u industriji, Zagreb, 1990.
[2] Satelja, E. A. *Spravočnik Mašinostroitelja*, Vol. 6, Mašinostroenie, Moskva, 1964.
[3] Yap, CT., Kump, P., Tang, SM. Wijesinghe, L.; *Appl. Spectroskop*., 1987., 41, 80.
[4] Lu, K., Dai, F., Lu, J., Xing, Y., Ya, M., *Surf. Coat. Technolog*., 2003., 148, 2 – 3.
[5] Matula, M., Svaboda, C., Daglert, J., Galland, J., Hyspecka, L., Stonawska, Z., Tuna, L., Vondarek, V., *Mater. Charact.*, Elsevier Science Inc., New York, 2001.
[6] *X – Ray Powder Data File, Sets 1 – 5* (revised), ASTM Special Technical Publication, 48 – J, Philadelphia – Pennsylvania, 1960.
[7] *Powder Diffraction File, Sets 6 – 10* (revised) Inorganic Volume No. PDIS – 10, RB, JCPDS, Philaledphia – Pennsylvania, 1967.
[8] *Powder Diffraction File, Sets 11 – 15* (revised) Inorganic Volume No. PDIS – 15, RB, JCPDS, Swathmore – Pennsylvania, 1972.
[9] Markowicz, A., Haselberger, N., *Appl. Radiat. Isot*. 1992., 43, 777.

EKSPERIMENTALNO ISTRAŽIVANJE UTICAJA REŽIMA TERMIČKE OBRADE NA SILU IZVLAČENJA

EXPERIMENTAL RESEARCH OF THE INFLUENCE THERMICAL TREATMENTS ON DEEP DRAWING FORCE

Mirna Nožić, Himzo Đukić*, Eldar Čolaković
Mašinski fakultet ,Univerzitet «Džemal Bijedić», Maršala Tita bb, 88000 Mostar, BiH
*Fakultet strojarstva i računarstva, Sveučilište u Mostaru, Matice hrvatske bb, 88000 Mostar BiH

Stručni članak/ Professional paper

ČLANAK JE TISKAN U IZVORNOM JEZIČNOM OBLIKU

SAŽETAK:
U radu su dati rezultati eksperimentalnog istraživanja uticaja različitih režima termičke obrade materijala CuZn 28 na silu izvlačenja sa redukcijom debljine zida.
Eksperimenti su izvedeni u laboratorijskim uvjetima za prvu operaciju izvlačenja i u proizvodnim uvjetima za treću operaciju izvlačenja.
Registracija sile izvlačenja u proizvodnim uvjetima realizirana je na horizontalnoj mehaničkoj presi pomoću mjernog lanca koji se sastojao od: mjernih traka , uređaja SPIDER 8 sa pripadajućim softverom.
Izrazi za silu izvlačenja dati su u funkciji od tvrdoće, koja je rezultat različitih termičkih režima.
Ključne riječi: *sila izvlačenja, režimi termičke obrade*

ABSTRACT:
The paper presents results of experimental research of influence of different thermical treatment of materials CuZn 28 on deep drawing force with reduction of wall thickness.
Experiments were conducted under laboratory conditions for drawing the first operation and production conditions for the third extraction operation.
Registration extraction force in terms of production is realized on a horizontal mechanical presses using a measuring chain consisting of: strain gage, the device SPIDER 8 with the accompanying software.
Expressions for the drawing force may have been a function of hardness, which is the result of different thermal treatments.
Keywords: *drawing force, thermical treatment*

1.UVOD

Dubokim izvlačenjem sa redukcijom debljine zida uglavnom se proizvode čaure za sve vrste streljiva. U tehnološkim postupcima izrade čaura, zbog specifičnosti njihove eksploatacije, propisana je izlazna tvrdoća gotovih proizvoda. Faze izrade (od pripremaka do gotovog proizvoda) obuhvataju više operacija izvlačenja u kojima dolazi do promjene plastičnih osobina materijala (promjena tvrdoće i veličine zrna). Izborom odgovarajućeg režima termičke obrade u prvoj operaciji izvlačenja i međuoperacijskim žarenjima propisana tvrdoća i veličina zrna gotovog proizvoda drže se u dozvoljenim granicama.

Različitim režimima termičke obrade moguće je postići različitu tvrdoću i veličinu zrna radnog predmeta. Povećana izlazna tvrdoća direktno utiče na povećanje sile izvlačenja, što negativno utiče na stabilnost procesa izvlačenja, odnosno dolazi do povećanog trošenja alata i povećanog broja zastoja zbog izmjene alata.

Zbog svega navedenog, pri projektiranju tehnologije dubokog izvlačenja sa redukcijom debljine zida posebnu pažnju treba posvetiti izboru optimalnih režima termičke obrade, kako bi se sila izvlačenja održavala u optimalnim granicama.
Za proizvodnju čaura se koristi mesing CuZn28, koji se prerađuje u hladnom stanju. Kao posljedica hladne obrade dolazi do otvrdnjavanja mesinga i povećanja njegove čvrstoće. Sa povećanom deformacijom, otpornost materijala prema daljnoj deformaciji se stalno povećava, dok mu duktilnost opada, tj. smanjuju se njegova plastična svojstva. Kod određenog stepena deformacije, plastična svojstva materijala se mogu toliko smanjiti da izazovu lom deformisanog materijala.
Materijalu koji je plastičnom deformacijom izgubio plastična svojstva, ista se mogu povratiti zagrijavanjem do određene temperature, pri čemu prvo dolazi do pojave oporavljanja, a zatim do procesa rekristalizacije, koju prati rast zrna. Kod procesa oporavljanja ne opažaju se promjene u mikrostrukturi, ali dolazi do poboljšanja plastičnih svojstava materijala i oslobađanja unutrašnjih napona.

2. IZBOR REŽIMA TERMIČKE OBRADE

Eksperimentalna istraživanja provedena su u laboratorijskim i proizvodnim uvjetima. Za eksperimentalna istraživanja u laboratorijskim uvjetima pripremak za prvu operaciju izvlačenja je tretiran sa tri različita režima termičke obrade (temperatura i vrijeme žarenja). Na taj način su dobijeni pripremci različite tvrdoće i strukture. Izabrani režimi termičke obrade za eksperimentalna istraživanja u laboratorijskim uvjetima dati su u Tabeli 1.

Red. broj	***Režimi termičke obrade***	
	Temperatura žarenja	Vrijeme žarenja
1.	550° C	1^h
2.	650° C	1^h
3.	750° C	1^h

Tabela 1. Režimi termičke obrade za eksperimentalna istraživanja u laboratorijskim uvjetima

Za eksperimentalna istraživanja u proizvodnim uvjetima korišteni su pripremci, koji su nakon prve operacije izvlačenja žareni sa tri različita režima. Na taj način su se dobili

pripremci različite tvrdoće i strukture. Izabrani režimi termičke obrade za eksperimentalna istraživanja u proizvodnim uvjetima dati su u Tabeli 2.

Red. broj	*Režimi termičke obrade*	
	Temperatura žarenja	Vrijeme žarenja
1.	580° C	1^h
2.	630° C	1^h
3.	680° C	1^h

Tabela 2. Režimi termičke obrade za eksperimentalna istraživanja u proizvodnim uvjetima

3. EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE SILE IZVLAČENJA U LABORATORIJSKIM I PROIZVODNIM UVJETIMA

Izgled pločastih pripremaka za eksperimentalna istraživanja dat je na Slici 1a. Nakon prve operacije izvlačenja, elementi su podvrgnuti žarenju sa tri različita režima termičke obrade. Njihov prikaz dat je na Slici 1b.



a. *b.*

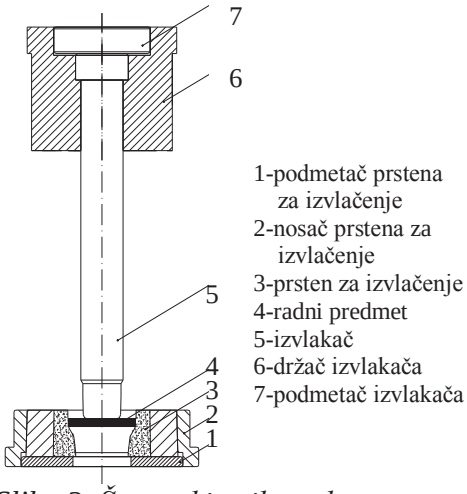
Slika1a.Pločasti pripremci b. Elementi nakon prve operacije izvlačenja

Izgled i promjena dimenzija elemenata po fazama izvlačenja u proizvodnim uvjetima dati su na Slici 2.

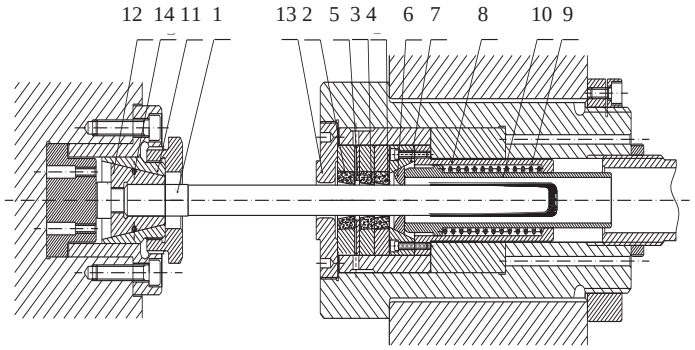


Slika 2. Prikaz elemenata po fazama izvlačenja

Eksperimentalna istraživanja procesa dubokog izvlačenja sa redukcijom debljine zida u laboratorijskim uvjetima izvedena su na kidalici, sa alatom koji se koristi u proizvodnim uvjetima, prikazanim na Slici 3.
Sklopni crtež alata za eksperimentalna istraživanja u proizvodnim uvjetima prikazan je na Slici 4.



Slika 3. Šematski prikaz alata



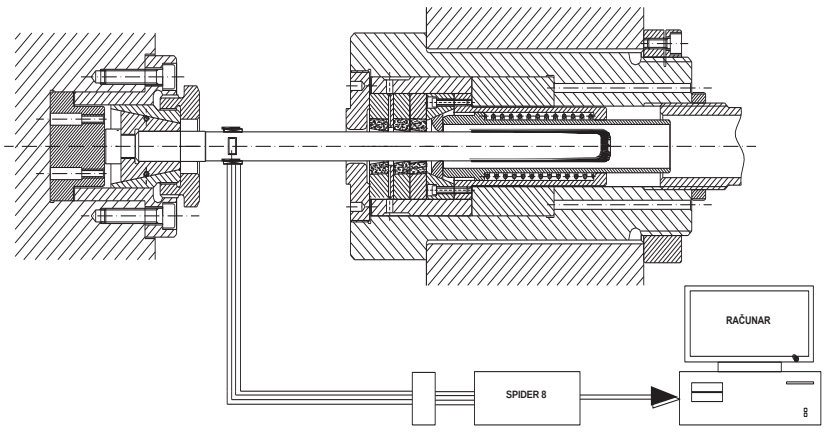
1-izvlakač; 2-prednji prsten za izvlačenje; 3-srednji prsten za izvlačenje; 4-zadnji prsten za izvlačenje; 5-odstojni prsten; 6-svlakač; 7-prsten svlakača; 8-vođica potiskivača; 9-opruga svlakača; 10-potiskivač svlakača; 11-čaura stezne čeljusti; 12-stezna čeljust izvlakača; 13-navrtka nosača alata; 14-zavojna opruga

Slika 4. Prikaz trostepenog alata u proizvodnim uslovima

Za eksperimentalna istraživanja su korišteni slijedeći strojevi,uređaji i mjerna oprema:

-Horizontalne mehaničke prese za eksperimentalna istraživanja u proizvodnim uvjetima;
-Hidraulična kidalica nazivne sile do 400 kN s automatskom registracijom sile na pisaču, koja se koristila za laboratorijska istraživanja
-Laboratorijska peć za žarenje radne zapremine 40 l, max. temperature 1100°C,
-Uređaj za odmašćivanje, skidanje izgorjelog sloja i sušenje
-Uređaj za ispitivanje tvrdoće po Vikersu tip Zwic
- Mjerni uređaj „SPIDER 8“ sa pripadajućim softverom
-Mjerne trake 6/120 LY 11.

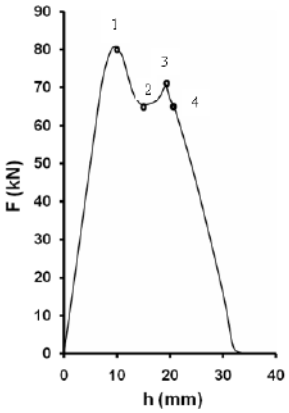
Skica mjernog lanca za registraciju deformacione sile u proizvodnim uvjetima na višestepenom alatu data je na Slici 5.



Slika 5. Skica mjernog lanca

4. REZULTATI EKSPERIMENTALNIH ISTRAŽIVANJA

Kao rezultat mjerenja deformacione sile u laboratorijskim uvjetima na jednostepenom alatu, dobiveni su karakteristični dijagrami zavisnosti deformacione sile i hoda (F-h) ,Slika 6.



1- maksimalna sila koja nastaje uslijed deformiranja dna obratka

2- minimalna sila koja nastaje deformiranjem omotača

3- maksimalna sila koja nastaje deformiranjem omotača

4- sila u trenutku kada obradak ima visinu koja predstavlja 2/3 njegove konačne visine

Slika 6. Dijagram zavisnosti deformacione sile od hoda (F-h)

Pojedinačne i srednje vrijednosti sile izvlačenja u karakterističnim točkama za eksperimente izvedene u laboratorijskim uvjetima date su u Tabeli 3.

Vrijednosti deformacione sile izvlačenja F (kN)					
Oznaka eksperimenta		**Mjerno mjesto**			
		1	**2**	**3**	**4**
A_L	A_{L1}	82.0	66.1	70.8	59.5
	A_{L2}	80.8	65.4	71.0	55.8
	A_{L3}	78.0	63.1	68.3	49.0
	Srednja vrijednost sile	**80.27**	**64.87**	**70.03**	**54.77**
B_L	B_{L1}	68.4	57.9	62.1	56.9
	B_{L2}	68.0	57.3	61.9	57.1
	B_{L3}	67.8	57.4	61.2	57.3
	Srednja vrijednost sile	**68.07**	**57.53**	**61.73**	**57.1**
C_L	C_{L1}	56.5	50.1	57.2	52.0
	C_{L2}	58.5	52.4	58.1	56.0
	C_{L3}	57.2	52.3	56.3	48.3
	Srednja vrijednost sile	**57.4**	**51.6**	**57.2**	**52.1**

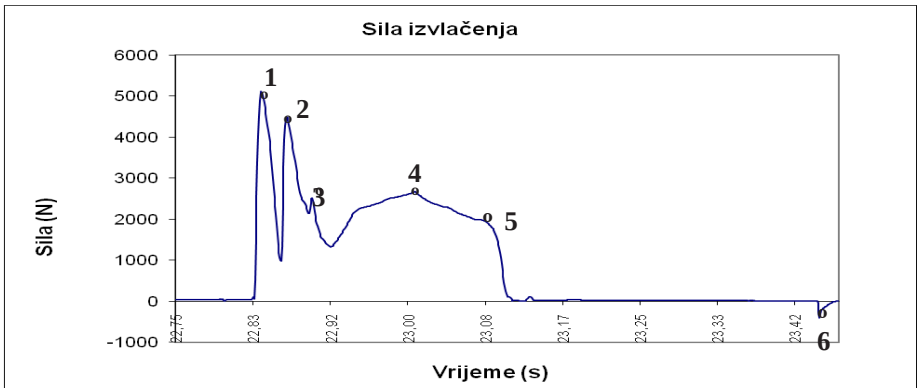
Tabela 3. Vrijednosti deformacione sile u karakterističnim točkama za eksperimente (A_{Li}, B_{Li} i C_{Li}) u laboratorijskim uvjetima

Za svaku grupu elementa izvršeno je mjerenje tvrdoće za tri uzorka. Dobijene vrijednosti tvrdoće date su u Tabeli 4.

Oznaka eksperimenta		**Tvrdoća na 7 mm (HV5)**	**Tvrdoća na 10 mm (HV5)**
A_L	1.	188	185
	2.	177	186
	3.	185	183
	Srednja vrijednost	183.33	184.67
B_L	1.	185	192
	2.	176	179
	3.	178	170
	Srednja vrijednost	179.67	180.33
C_L	1.	175	148
	2.	169	163
	3.	162	176
	Srednja vrijednost	168.67	162.33

Tabela 4. Tvrdoća poslije izvlačenja na 7 i 10 mm od dna

Ispitivanja u proizvodnim uvjetima imala su za cilj dobijanje stvarne slike uticaja režima termičke obrade na deformacionu silu izvlačenja, prema postojećem tehnološkom postupku izrade elemenata. Za svaki eksperiment snimljeno je više dijagrama zavisnosti deformacione sile od vremena (F-t). Vrijednosti sile izvlačenja sa dijagrama su uzimane u karakterističnim točkama, koje su prikazane na Slici 7, a predstavljaju:
1 - maksimalnu silu izvlačenja koja nastaje uslijed deformiranja dna obratka kroz prednji prsten za izvlačenje;
2 - maksimalnu silu izvlačenja koja nastaje uslijed deformiranja dna obratka kroz srednji prsten za izvlačenje i deformisanja omotača kroz prednji prsten za izvlačenje;
3 - maksimalnu silu izvlačenja koja nastaje uslijed deformiranja dna obratka kroz zadnji prsten za izvlačenje i deformisanja omotača kroz prednji i srednji prsten za izvlačenje;
4 - silu izvlačenja koja nastaje uslijed deformiranja omotača kroz prednji, srednji i zadnji prsten za izvlačenje;
5 - silu izvlačenja koja nastaje uslijed deformiranja omotača kroz srednji i zadnji prsten za izvlačenje i
6 - silu skidanja radnog predmeta sa izvlakača.



Slika 7. Dijagram zavisnosti deformacione sile izvlačenja od vremena (F-t) u proizvodnim uvjetima s naznačenim karakterističnim točkama

Vrijednosti sile izvlačenja u karakterističnim točkama za provedena eksperimentalna istraživanja u proizvodnim uvjetima date su u Tabeli 5.

Vrijednosti deformacione sile izvlačenja F (N)							
Oznaka eksperimenta		**Mjerno mjesto**					
		1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
A_P	A_{P1}	5117.59	4489.99	2518.39	2662.54	2060.43	414.27
	A_{P2}	5142.34	4581.73	2605.75	2683.66	2047.33	378.60
	A_{P3}	5245.73	4659.63	2605.03	2666.91	2061.16	339.28
	Srednja vrijednost	5168.55	4577.12	2576.39	2671.04	2056.31	377.38
B_P	B_{P1}	5030.95	4598.47	2575.9	2717.15	2091.74	328.36
	B_{P2}	4934.11	4457.23	2522.75	2674.92	2065.53	375.68
	B_{P3}	4939.21	4422.28	2510.38	2701.86	2054.61	367.67
	Srednja vrijednost	4968.09	4492.66	2536.34	2697.98	2070.62	357.24
C_P	C_{P1}	4391.70	3804.88	2274.48	2701.86	2069.17	499.45
	C_{P2}	4651.62	4047.33	2415	2688.75	2084.46	462.32
	C_{P3}	4579.55	4074.99	2417.91	2688.75	2020.39	386.60
	Srednja vrijednost	4540.96	3975.73	2369.13	2693.12	2058.0	449.46

Tabela 5. Vrijednosti deformacione sile u karakterističnim točkama za eksperimente (A_{Pi}, B_{Pi} i C_{Pi}) u proizvodnim uvjetima

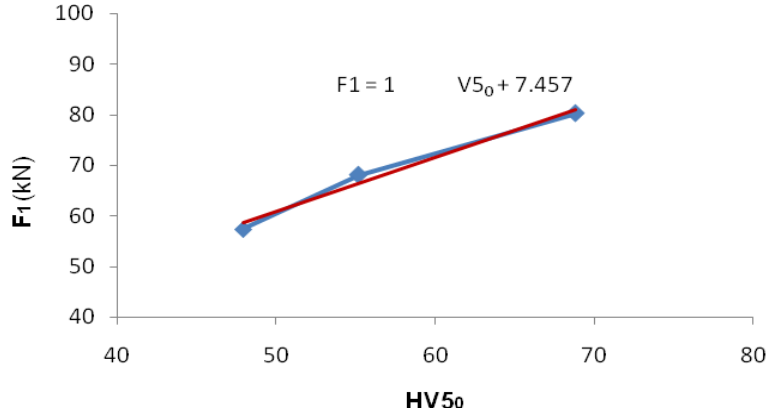
5. MODELI ZA SILU IZVLAČENJA U ZAVISNOSTI OD TVRDOĆE PRIPREMKA

Na osnovu dobijenih rezultata eksperimentalnih istraživanja izvršena je analiza uticaja različitih režima termičke obrade na silu izvlačenja. Urađeni su dijagrami zavisnoti sile izvlačenja od tvrdoće pripremka i dobivene računske aproksimacije eksperimentalnih rezultata. Računske i eksperimentalne vrijednosti sile izvlačenja u karakterističnoj točki 1 za istraživanja u laboratorijskim uvjetima date su u Tabeli 6, a dijagram zavisnosti sile izvlačenja od tvrdoće pripremka prikazan je na Slici 8.

Oznaka eksperimenta	Tvrdoća pripremka $HV5_0$	Računska vrijednost F_{1R} (kN)	Eksperimentalna vrijednost F_{1E} (kN)	Razlika ΔF_1	$(\Delta F_1/ F_{1R})100$ %
A_L	68.84	80.84	80.27	0.57	0.71
B_L	55.18	66.28	68.07	2.42	3.65
C_L	47.9	58.52	57.4	1.12	1.91

Tabela 6. Računske i eksperimentalne vrijednosti sile izvlačenja u karakterističnoj točki 1

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih vrijednosti sile izvlačenja u karakterističnoj točki 1 i izmjerene tvrdoće pripremaka, dobijen je analitički izraz za računanje sile izvlačenja u zavisnosti od tvrdoće pripremka.



Slika 8. Dijagram zavisnosti sile izvlačenja od tvrdoće pripremka u karakterističnoj točki 1

Model zavisnosti sile izvlačenja od tvrdoće pripremka za eksperimentalne vrijednosti date u Tabeli 6 dat je u obliku:

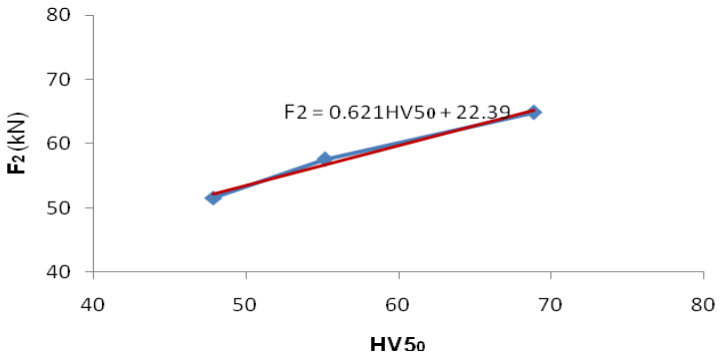
$$F_1 = 1.066 \cdot HV5_0 + 7.457 \quad \textbf{[kN]} \qquad (1)$$

Vrijednosti konstanti (1.066 i 7.475) u izrazu (1) dobijene su regresionom analizom.

Na isti način došlo se do izraza kojima je aproksimirana sila izvlačenja u karakterističnim točkama 2 i 3. U Tabeli 7. date su računske i eksperimentalne vrijednosti sile izvlačenja u karakterističnoj točki 2, a na Slici 9. dat je dijagram zavisnosti sile izvlačenja od tvrdoće pripremka za karakterističnu točku 2.

Oznaka eksperimenta	Tvrdoća pripremka $HV5_0$	Računska vrijednost F_{2R} (kN)	Eksperimentalna vrijednost F_{2E} (kN)	Razlika ΔF_2	$(\Delta F_2/ F_{2R})100$ %
A_L	68.84	65.14	64.87	0.27	0.41
B_L	55.18	56.66	57.53	0.87	1.54
C_L	47.9	52.14	51.60	0.54	1.04

Tabela 7. Računske i eksperimentalne vrijednosti sile izvlačenja u karakterističnoj točki 2



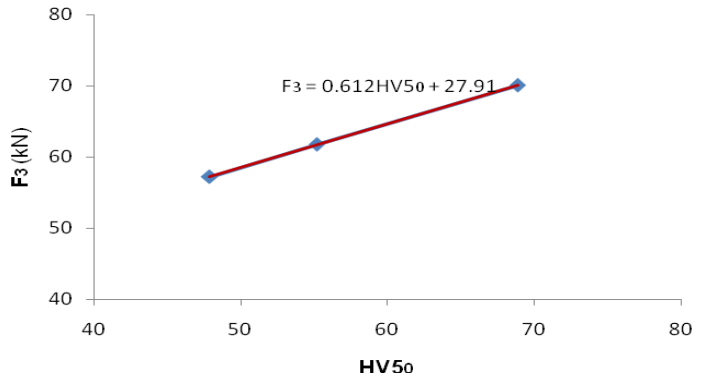
Slika 9. Dijagram zavisnosti sile izvlačenja od tvrdoće pripremka u karakterističnoj točki 2

Eksperimentalne vrijednosti sile za karakterističnu točku 2 (Slika 9) mogu se aproksimirati izrazom:

$$F_2 = 0.621 \cdot HV5_0 + 22.39 \quad \textbf{[kN]} \qquad (2)$$

Oznaka eksperimenta	Tvrdoća pripremka $HV5_0$	Računska vrijednost F_{3R} (kN)	Eksperimentalna vrijednost F_{3E} (kN)	Razlika ΔF_3	$(\Delta F_3 / F_{3R})100$ %
A_L	68.84	70.04	70.03	0.01	0.01
B_L	55.18	61.68	61.73	0.05	0.08
C_L	47.9	57.22	57.20	0.02	0.03

Tabela 8. Računske i eksperimentalne vrijednosti sile izvlačenja u karakterističnoj točki 3



Slika 10. Dijagram zavisnosti sile izvlačenja od tvrdoće pripremka u karakterističnoj točki 3

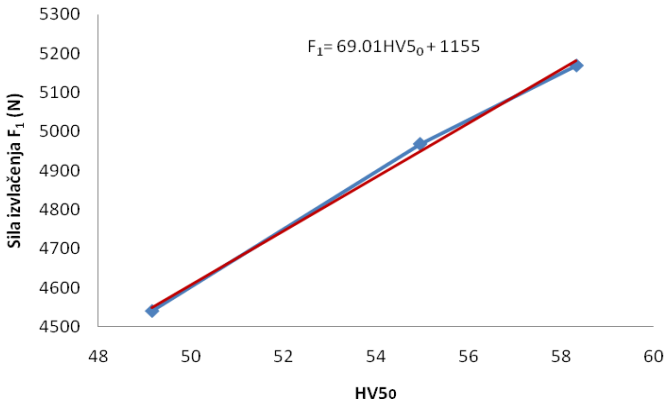
Model za silu izvlačenja u karakterističnoj točki 3 dat je u obliku:

$$F_3 = 0.612 \cdot HV5_0 + 27.91 \quad \textbf{[kN]} \qquad (3)$$

Na isti način izvršena je analiza eksperimentalnih istraživanja u proizvodnim uvjetima. U Tabeli 9. date su računske i eksperimentalne vrijednosti sile izvlačenja u karakterističnoj točki 1, a na Slici 11 dat je dijagram zavisnosti sile izvlačenja od tvrdoće pripremka za karakterističnu točku 1.

Oznaka eksperimenta	Tvrdoća žarenog čančeta $HV5_0$	Računska vrijednost F_{1R} (N)	Eksperimentalna vrijednost F_{1E} (N)	Razlika ΔF_1	$(\Delta F_1/ F_{1R})100$ %
A_P	58.33	5180.35	5168.55	11.8	0.23
B_P	54.95	4947.10	4968.09	20.99	0.42
C_P	49.16	4547.53	4540.96	6.57	0.14

Tabela 9. Računske i eksperimentalne vrijednosti sile izvlačenja u karakterističnoj točki 1



Slika 11. Dijagram zavisnosti sile izvlačenja od tvrdoće pripremka u karakterističnoj točki 1

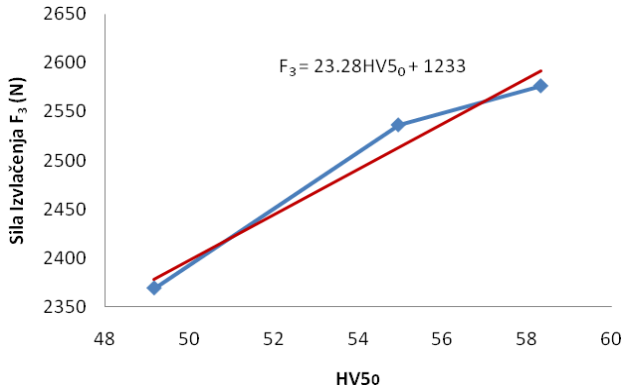
Model za silu izvlačenja u zavisnosti od početne tvrdoće pripremka u karakterističnoj točki 1 je:

$$F_1 = 69.01 \cdot HV5_0 + 1155\ [N] \qquad (4)$$

Na isti način određen je izraz za izračunavanje sile izvlačenja za karakterističnu točku 3.

Oznaka eksperimenta	Tvrdoća žarenog čančeta $HV5_0$	Računska vrijednost F_{3R} (N)	Eksperimentalna vrijednost F_{3E} (N)	Razlika ΔF_3	$(\Delta F_3/ F_{3R})100$ %
A_P	58.33	2590.92	2576.39	14.53	0.56
B_P	54.95	2512.24	2536.34	24.1	0.96
C_P	49.16	2377.44	2369.13	8.31	0.35

Tabela 10. Računske i eksperimentalne vrijednosti sile izvlačenja u karakterističnoj točki 3



Slika 12. Dijagram zavisnosti sile izvlačenja od tvrdoće pripremka u karakterističnoj točki 3

Zavisnost između eksperimentalnih vrijednosti sile izvlačenja i početne tvrdoće pripremka u karakterističnoj točki 3 može se predstaviti izrazom:

$$F_3 = 23.28 \cdot HV5_0 + 1233 \ [N] \qquad (5)$$

6. ZAKLJUČAK

Izbor režima termičke obrade za izradu elemenata izvlačenjem sa redukcijom debljine zida bitno utiče na stabilnost procesa izvlačenja, kvalitet obrađene površine i silu izvlačenja.
Režimi termičke obrade za laboratorijske uslove birani su u granicama koje se realno mogu pojaviti u proizvodnji, a da se pri tome ne naruši stabilnost svih operacija u projektovanom tehnološkom postupku. Teoretski režimi termičke obrade mogli su se birati u širim granicama, ali bi tada neminovno došlo do prekida elemenata u narednim operacijama, što nije cilj nijedne proizvodnje.
Dobivene zavisnosti između sile izvlačenja i tvrdoće pripremka u laboratorijskim uvjetima date izrazima (1), (2), i (3) sa velikom točnošću opisuju eksperimentalne vrijednosti, tako da se, na osnovu izmjerene početne tvrdoće pripremka, mogu izračunati vrijednosti sile izvlačenja u svim karakterističnima točkama (Slika 6) pri izvlačenju na prstenu sa profilom traktrix krive.
Izrazi za silu izvlačenja dobiveni na osnovu eksperimentalnih mjerenja u proizvodnim uvjetima u trećoj operaciji izvlačenja (4 i 5) sa velikom točnošću opisuju zavisnosti između sila izvlačenja i početne tvrdoće žarenog pripremka nakon prve operacije izvlačenja.
Pri korištenju modela za silu izvlačenja, dobivenih u laboratorijskim uvjetima (izrazi 1, 2 i 3), treba uzeti u obzir uticaj brzine deformiranja. Brzina deformiranja u laboratorijskim uvjetima je iznosila $v = 0{,}0024\ m/s$, a brzina deformiranja u proizvodnim uvjetima je bila $v = 0{,}4\ m/s$. Uticaj brzine deformiranja je detaljno obrađen u radu [3].

7. 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] Meinders T.: Developments in numerical simulations of the real-life

deep drawing process, Universiteit Twente, 2000.

[3] M.Nožić, H.Đukić: "Novi pristup dimenzionisanju višestepenih alata", XXXI Savjetovanje proizvodnog mašinstva Srbije, Kragujevac, 19.- 21.septembar 2006.

[4] E.Čolaković «Istraživanje uticaja različitih režima termičke obrade na silu izvlačenja sa redukcijom debljine zida», magistarski rad, Mostar, 2010.

[5] Hideo Abe, Kunio Kitamura, Kichizaemon Nakagawa, Hideo Kuguminato A study on Deep Drawing and Ironig of Thin Cylindrical Container of Tin Plate, Kawasaki Steel Corporation, 2004.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF STRENE BUTADIENE STYRENE MODIFIED ROAD BITUMEN

Vesna Ocelić Bulatović[1], Vesna Rek[1], Kristina Jurkaš Marković[2]
[1] Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10 000, Zagreb, Hrvatska,
[2] Institut Građevinarstva Hrvtaske d.d, J. Rakuše 1, 10 000 Zagreb, Hrvatska
vocelic@fkit.hr, vrek@fkit.hr, kristina.jurkas@igh.hr

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

ABSTRACT:
Polymers are the most common modifier currently being used to improve bitumen, BIT rheological properties. The use of bitumen as an asphalt binder is known for many years. There are a number of properties that BIT must satisfy as a binder and these are: good rheological properties, resistant to deformation at the oscillating frequency of the load due to traffic and temperature resistance. The use of polymer modifiers contributes to the improvement BIT properties.
In this paper styrene-butadiene-styrene block copolymer, SBS, is used as modifier. Two types of SBS polymers are used: linear SBS, SBS-L and radial SBS, SBS-R. The polymers modified bitumen, PmBs, are prepared with various content of SBS-L and SBS-R polymers. The aim of this research is to put the emphasis on testing of rheological properties, because the standard methods of testing bitumen are empirical methods that can not clearly define the consistency of bitumen and rheological behavior in a wide temperature range.
Rheological properties complex modulus, G*, complex viscosity, η* and phase angle, δ are followed with dynamic shear rheometer, DSR in linear viscoelastic range, LVN, in broad temperature range at traffic frequency. The critical temperature at which PmBs satisfies the conditions without permanent deformation is determined according to Strategic Highway Research Program, SHRP. Conventional tests (penetration, ring and ball temperature, elastic recovery, Frass breaking point) where also determined.
Results of the investigations indicate the great influence of both polymers and their contents on the rheological properties of polymer modified bitumen. SBS block copolymers increase the elasticity of the bitumen at hight temperatures and contributing to a better flexibility at low temperatures. PmBs have higher critical temperature what means the higher temperature resistance to permanent deformation. The determined rheological properties are in agreement with the results of conventional tests.

Keyword: *Polymer modified bitumen, Rheological properties, DSR, SBS-L, SBS-R*

Sažetak

Najzastupljeniji modifikatori bitumena, BIT, su polimeri koji pridonose poboljšanju reoloških svojstava bitumena. Postoji niz svojstava koje bitumena mora zadovoljiti kao vezivo za asfalte, a to su: dobra reološka svojstva, otpornost na trajnu deformaciju uz oscilirajuće opterećenje uslijed frekvencije prometa te temperaturna otpornost. Upotreba polimera kao modifikatora pridonosi poboljšanju navedenih svojstava BIT-a. U ovom radu kao modifikator upotrijebljen je stiren-butadien-stiren blok kopolimer, SBS. Dva tipa SBS polimera su korištena; linearni SBS, SBS-L i radijalni SBS, SBS-R. Polimerom modificirani bitumeni, PmB, pripremljeni su s različitim sadržajem SBS-L i SBS-R polimera. Cilj ovog istraživanja stavlja naglasak na ispitivanje reoloških svojstava jer standardne metode ispitivanja bitumena empirijske su metode koje ne mogu jednoznačno definirati konzistenciju i reološko ponašanje bitumena u širokom temperaturnom rasponu.
Reološki parametri, kompleksni modul, G*, kompleksna viskoznost, η* i fazni kut, δ određeni su dinamičkim smičnim reometrom, DSR, u linearnom viskoelastičnom području, LVN, u širokom temperaturnom području pri frekvenciji prometa. Određena je kritična temperatura kod koje PmB zadovoljava uvjete bez trajne deformacije, prema Strategic Highway Research Program-u, SHRP-u.
Konvencionalni testovi (penetracija, točka razmekšanja, elastični povrat, točka loma prema Frass-u) također su određeni. Rezultati istraživanja pokazuju veliki utjecaj oba SBS blok kopolimera kao i njihovog sadržaja na reološka svojstva polimerom modificiranog bitumena. SBS blok kopolimer povećava elastičnost bitumena na visokim temperaturama te pridonosi boljoj fleksibilnosti na nižim temperaturama. PmB pokazuje više kritične temperature što ukazuje na bolju otpornost na trajnu deformaciju. Određena reološka svojstva u korelaciji su s dobivenim rezultatima konvencionalnih testova.

Ključne riječi: Polimerom modificirani bitumen, Reološka svojstva, DSR, SBS-L, SBS-R

1. INTRODUCTION

Bitumen is used in the road industry as a binder for asphalt. Roads must withstand temperature changes greater than 80°C and handle heavy loads without cracking [1]. BIT has a poor temperature resistance for high and low temperature, as a consequence of this BIT tends to soften in summer and crack in winter [2]. To decrease the temperature susceptibility of BIT, to increase cohesion and to modifies the rheological characteristics polymers are used as bitumen modifiers [2-6]. One of the most important modifiers in the elastomeric group is styrene-butadiene-styrene block copolymers, SBS [2-8]. The structure of SBS copolymers consists of SBS three block chains, having a two phase morphology of spherical glassy polystyrene block domains within the matrix of rubber polybutadiene [9, 10]. The elastomeric phase of the SBS copolymer swells in the maltene phase of BIT and a continuous polymer network is formed through the polymer bitumen, PmB, which influences the viscoelastic properties of PmB [8-10]. Conventional BIT tests are not enough to give an insight into BIT rheological properties. The most commonly used method of rheological testing of BIT and PmB is by means of dynamical mechanical method using oscillatory type testing by dynamic shear rheometers, DSRs [7-8, 11-12]. In this paper the influence of the content and structure of SBS copolymers on the rheological properties of PmB were researched. This is done over the range of temperatures under the traffic frequencies of PmBs dispersion and temperature range of their used. Two SBS are used: SBS with a linear structure, (SBS-L), and with a branched structure, (SBS-R).

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials

The investigations are done with a 70/100 penetration grade base bitumen. The source of BIT is the INA Rafinery Croatia, Rijeka.
Two styrene –butadiene-styrene block copolymers, SBSs, are used in this study: Linear SBS, SBS-L, commercial grade Kraton D1101 with content of polystyrene, PS 31 % mass. and branched block copolymer, SBS-R, commercial grade Kraton D1184 with content of polystyrene of 30%mass., fabricated by Shell Chemicals Company, Germany.
Five SBS-L PmBs and five SBS-R PmBs are produced with various content of polymer. (Table 1).

Table 1. Composition of samples

Sample		BIT 70/100 % mass.	SBS content % mass.
SBS-L Mark	SBS-R Mark		
2L	2R	98	2
3L	3R	97	3
4L	4R	96	4
5L	5R	95	5
7L	7R	93	7

2.2. Sample preparation

All the PmBs were prepared using the Silverson L4R mixer of 1500 rpm. First, the base bitumen is throughly heated (160°C) and stirred for about 2h to obtain homogeneity and then poured into 1 L aluminum cans. The cans of bitumen were then heated to 180-185°C and stirred for 10 min before adding the polymer. A given part of SBS was then added slowly into the bitumen under high speed stirring for 4h and the blend became essentially homogenous. A constant temperature was kept while the mixing process continued.
After completion, the blends were removed from the aluminum cans and divided into small containers, covered with aluminum foil and stored for testing at ambient temperature.

3. MEASUREMENTS

3.1. Conventional tests

The base bitumen and PmBs were subjected to the following conventional bitumen tests according to standards: penetration (HRN EN 1426), ring and ball softening temperature (HRN EN 1427), ductility (Ö NORM C 9219), elastic recovery (HRN EN 13398) and Frass breaking point (HRN EN 12593/01).
The penetration index (PI) was calculated from the penetration, ring and ball softening point to predict temperature susceptibility. A classical approach to the related to PI calculation is given in Shell Bitumen Handbook [13] which is shown with the following equation (1):

$$PI = 1952 - 500*\log(pen_{25}) - 20*SP / 50*\log(pen_{25}) - SP - 120 \quad (1)$$

pen_{25} = penetration at 25°C
SP = the softening point temperature of PmB.

3.2. Rheological measurements

The rheological properties and viscoelastic parameters include: complex modulus, (G*), complex viscosity, (η*) and phase angle, (δ) were examined with a dynamical shear rheometer, (DSR), MCR 301, Anton Paar using Peltier temperature control system.
The dynamic rheometer applies an oscillatory load on a material sample. The DSR tests were performed under controlled strain loading conditions using temperature sweep tests. A temperature sweep was applied over the range from -5°C to 90 °C at a fixed traffic frequency of 10 rad/s (cca 85 km/h) and a variable strain. Preliminary tests were carried out at different temperatures in order to determine the strain range within which the bitumen remains in the linear viscoelastic range (LVN) [14]. In this range the stress response is directly proportional to the strain value and the complex modulus is independent of the strain level [14]. To define the LVN range, the chosen strain value is that which does not cause the complex modulus to differ by more than 5% from their initial value [14,15]. The temperature sweep tests for low temperatures between -5°C and 30°C were carried out with parallel plate testing geometry of 8 mm diameter and a 2 mm gap, and for the medium and higher temperature were undertaken with parallel plate testing geometry of 25 mm diameter and 1 mm gap, respectively. The sample was put onto the lower plate, heated to flow, then the top plate was lowered into contact with the sample, and the sample trimmed. Before the starting the temperature sweep test all the samples were held at 90°C for 10 min and then the temperature was slowly lowered varied in 0.5°C increments [16].
To have a more complete view on the rheological properties the critical temperature without permanent deformation (rutting) according to the SHRP program was determined. The

temperature at which the equation G*/sin δ is equal to or less than 1 kPa at a frequency of 10 rad/s (strain is constant 10%) before ageing, and after the ageing test this equation must be equal to or less than 2.2 kPa, respectively (strain value 12 %) is critical temperature. The critical temperature was determined automatically by the software on DSR.

4. RESULTS AND DISCUSSION

The results of the rheological behavior of base bitumen, (BIT), and polymer modified bitumens, PmBs, modified with SBS-L and SBS-R and its dependence of temperature are shown on Fig.1. to Fig. 6.
The changes in G*, η* and δ for the temperature range of -5°C to 90°C under the traffic frequency of 10 rad/s are visible.
As the temperature increases the G* of base BIT and PmBs decreases (Fig 1. and Fig. 3) The decrease is less noticeable for PmBs modified with SBS-L (Fig. 1). The G* and η*(Fig. 2 and Fig. 4) values of PmBs are higher than the same values for base BIT and increase with increasing polymer content. It means that polymer gives a stiffness to bitumen [4]. The formation of an elastic plateau is visible on the PmBs curves G*/T and η*/T with higher polymer content [12]. It indicates the development of a dominant polymer network [11]. The plateaus are more noticeable on the curves of PmB modified with SBS-R (Fig. 4 and Fig.5). It is due to the various interactions between SBS-R and BIT. At lower temperatures in the range of -5 to 10°C, the PmBs values of G* and η* are the same as the pure bitumen values. As the temperature increases the increase of G* and η* values of PmBs are more pronounced in comparison with the same BIT values. This increase is more noticeable in PmB with higher polymer content.
The changes of phase angle, (δ) with temperature (Fig.3 and fig.6) are greater than changes in G* for the same temperature range. The base bitumen shows predominantly viscous behavior with increasing temperature and the phase angle is approached 90°. The PmBs curves δ/T (Fig.3 and fig. 6) are shifted to lower δ values. The PmBs with higher SBS content have lower δ values and the formation of a plateau on the δ/T curve is visible. This is in agreement with plateau formation on the PmBs curves G*/T and indicated the formation of polymer network as a consequence of SBS swollen in phase maltene in BIT [9-10]. Lower δ values and plateau formation means that PmBs have better elastic behavior. At the low and higher temperature bitumen with radial SBS (Fig. 6) have a reduced phase angle and a more pronounced plateau region than bitumen modified with the same content of SBS-L (Fig 3.). This increase in elastic response of the PmBs at higher temperatures can be attributed to the viscosity of the base bitumen being low enough to allow the elastic network of the polymer to influence the mechanical properties of the modified bitumen [11]. It is evident for PmBs with higher polymer content and is more expressed in PmB modified with SBS-R. This may be assigned to different compatibility of SBS-L and SBS-R with bitumen.

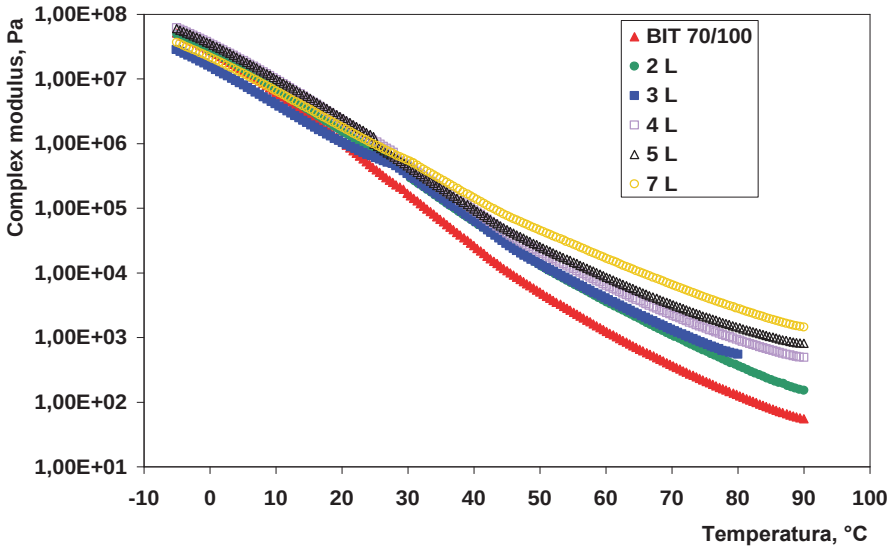


Figure 1. Complex modulus as a function of temperature for BIT 70/100 and SBS-L PmB

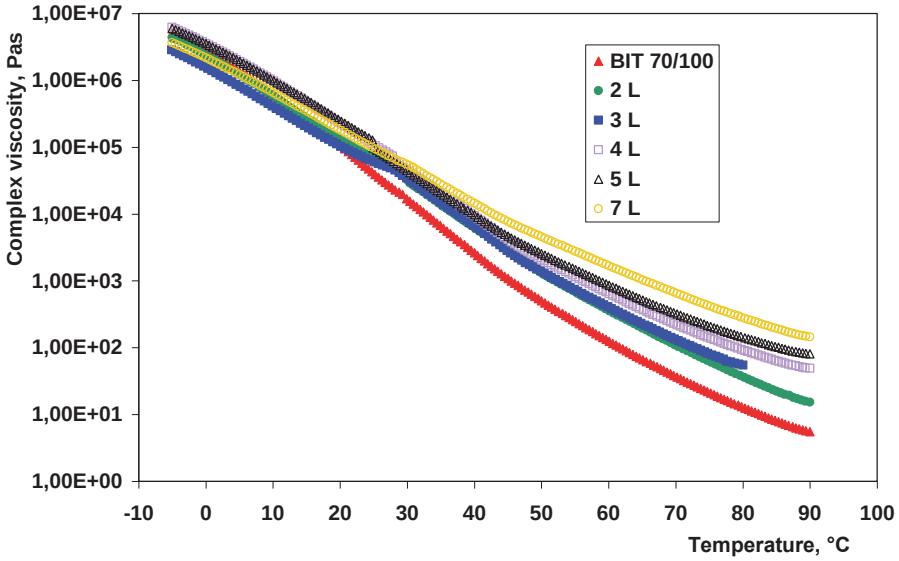


Figure 2. Complex viscosity as a function of temperature for BIT 70/100 and SBS-L PmB

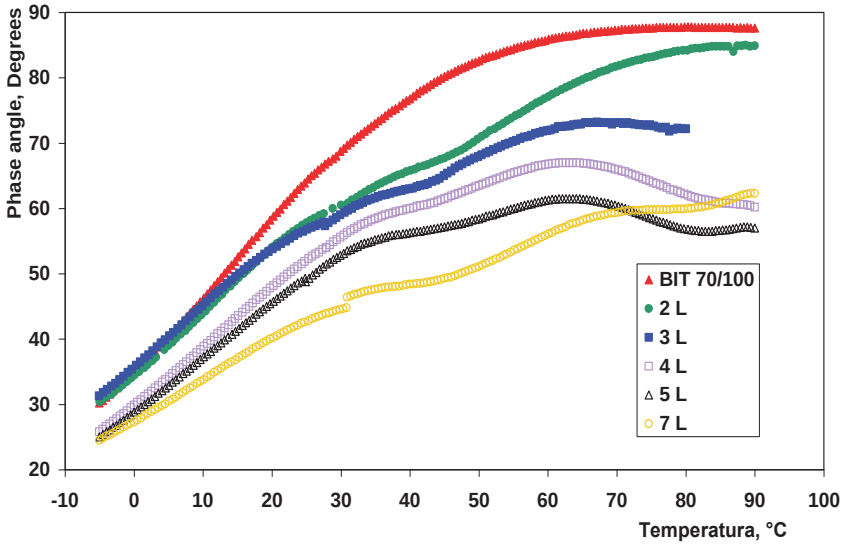


Figure 3. Phase angle as a function of temperature for BIT 70/100 and SBS-L PmB

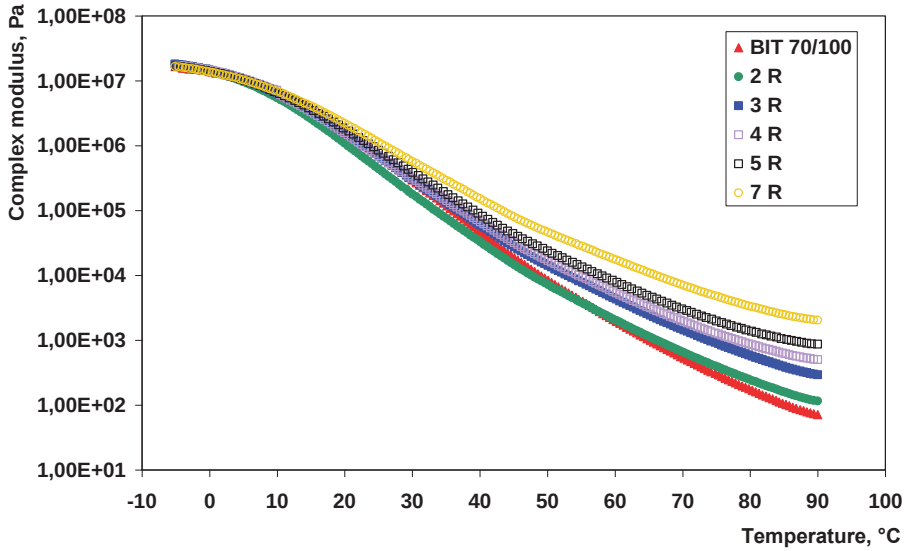


Figure 4. Complex modulus as a function of temperature for BIT 70/100 and SBS-R PmB

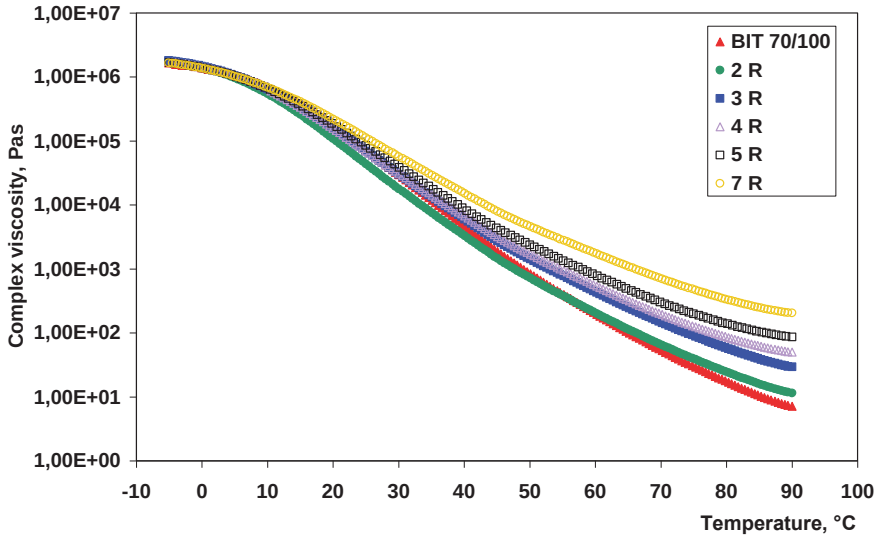


Figure 5. Complex viscosity as a function of temperature for BIT 70/100 and SBS-R PmB

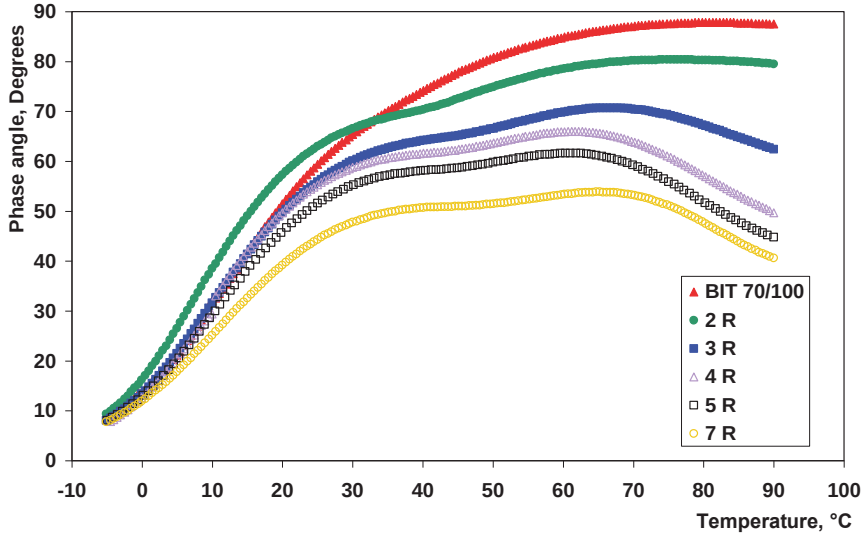


Figure 6. Phase angle as a function of temperature for BIT 70/100 and SBS-R PmB

The critical SHRP temperature values for permanent deformation when the value of G*/sin δ≥ 1 kPa before ageing and G*/sin δ≥ 2.2 kPa after ageing are presented in Table 2. The critical temperatures of PmBs are higher than that of base bitumen. PmBs with higher polymer content have higher critical temperature. It means better temperature resistance to permanent deformation.

Table 2. The critical temperature according to the SHRP Program

% SBS content	The temperature where G*/sinδ=1kPa before RTFOT and G*/sin δ = 2.2 kPa after RTFOT	
	SBS-L	SBS-R
0.0	64.0	
2.0	70.0	64.0
3.0	76.0	70.0
4.0	82.0	76.0
5.0	88.0	88.0
7.0	94.0	106.0

The better rheological properties and resistance to temperature is also evident from conventional tests: penetration, ring and ball temperature and elastic recovery (Table 3). The addition of polymers SBS-L and SBS-R decreases BIT penetration and increases ring and ball temperature and elastic recovery of BIT. Ring and ball temperature increases with increasing polymer content and is more pronounced in PmB modified with SBS-R. The penetration index of SBS-R is higher compared to SBS-L. It confirmed reduction in temperature susceptibility, more resistance to low temperature cracking.

Table 3. Conventional properties of modified bitumen

Property	%, SBS content									
	0	2		3		4		5		7	
	/	SBS-L	SBS-R								
Penetration 25°C (dmm)	74	57	64	51	50	49	51	46	45	41	42
Ring and ball temp.(°C)	48	53	55	76	86	83	94	88	99	90	103
Penetration index (PI)	-0.83	-0.17	0,60	3.83	3.10	4.65	6.06	5.12	6.22	5.05	6.48
Frass breaking point (°C)	-12	-14	-28	-14	-14	-15	-25	-20	-12	-31	-31
Elastic recovery 25°C (%)	/	47	71	93	93	95	97	96	97	97	97

5. CONCLUSION

The rheological properties of road bitumen are improved by means of SBS-L and SBS-R polymer modification as identified by both conventional and rheological parameters G*, η*, and δ obtained by DSR measurements. The G* and η* are increased as well as elastic response with the addition of SBS. These increases are more pronounced with temperature and higher polymer content. SBS-R shows a greater degree of polymer modification.

REFERENCES:

[1] U. Isacsson, HY. Zeng, Construction and Building Materials, 1997, 2, 83-91.
[2] X. Lu, U. Isacsson. Construction and Building Materials, 1997, 11, 23-32.
[3] V. Rek and Z. M. Barjaktarović, Materials Research Innovations, 2002, 6, 39-43
[4] X. Lu and U. Isacsson, Polymer Testing, 2001, 20, 77-86.
[5] U. Isacsson and X. Lu, Journal of Materials Science, 1999, 34, 3737-45
[6] G. D. Airey, Construction and Building Materials, 2002, 16, 473-478
[7] F. Martínez- Boza, P. Partal, F. J. Navarro, C.Gallegos**,** Rheologica Acta, 2001, 40, 135-141.
[8] G.D.Airey, Journal of Materials Science, 2004, 39, 951-959.
[9] V. Rek, N. Vranješ, Z. M. Barjaktarović, Materials Research Innovations, 2005, 9, 670-691
[10] V. Rek, Z.Špehar, , The properties of bitumen/SBS blends, proceedings of 1. international conference Development testing and Application of materials MATEH, 1996
[11] X. Lu, U. Isacsson, Polymer Testing, 2001, 20, 77-86
[12] G. D. Airey, Fuel, 2003, 82, 1709-1719.
[13] J. Read, D.Whiteoak, The Shell Bitumen Handbook. 5th Ed. London: Thomas Telford Publishing, 2003.
[13] G. D. Airey and B. Rahimzadeh, Construction and Building Materials, 2004, 18, 535-548.
[15] G. D. Airey, B. Rahimzadeh, A.C. Collop, Materials and Structures, 2003, 36, 643-647.
[16] D. Sybilski, A. Vanelstraete and M. N. Partl, Materials and Structures, 2004, 37, 539-546.

ODREĐIVANJE VRIJEDNOSTI PARAMETARA MODELA POVRŠINE TISKOVNIH PODLOGA

DETERMINATION OF PARAMETERS VALUES OF PRINTING SUBSTRATE SURFACE MODEL

Katja Petric Maretić[1], Neda Knežević[1], Damir Modrić[1], Damir Vusić[2]
[1]Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Getaldićeva 2, 10000 Zagreb, HR
[2]Veleučilište u Varaždinu, Varaždin

Prethodno priopćenje/ Preliminary note

SAŽETAK:
Ideja ovog rada bila je odrediti vrijednosti parametara kojima se definira izgled površine u okviru modela temeljenog na Monte Carlo metodi određivanja podpovršinskog raspršenja elektromagnetskih valova u tiskovnim podlogama. Utjecaj površine substrata na raspršenje uglavnom ovisi o njezinoj topologiji koja je modelirana u okviru spomenutog modela aproksimativnom metodom temeljenom na tzv. modelu mikrofaceta. Standardna devijacija refleksije svjetlosti s praznog papira nije jednaka nuli i prepoznajemo je kao šum. Taj eksperimentalno određeni šum je usporedbom s teorijski generiranim šumom dao kriterije prilikom određivanja parametara površine koje smo koristili u našoj aproksimaciji.

Ključne riječi: *površina substrata, šum, raspršenje svjetlosti*

ABSTRACT:
The idea of this study was to determine the parameters that define the surface appearance within the model based on Monte Carlo method for estimating subsurface scattering of electromagnetic waves in the print media. Influence of the substrate surface on scattering mainly depends on its topology, which is modeled within mentioned model as an approximate method based on a so-called microfacetes model. The standard deviation of the reflection of light from a blank paper is not equal to zero, and we recognize it as noise. This experimentally determined noise is compared with the theoretically generated noise and gives criteria in determining the surface parameters that we use in our approximation.

Key words: *substrate surface, noise, light scattering*

Uvod

Sve realne površine, kako one koje se javljaju prirodno, tako i one umjetno proizvedene s velikom pažnjom, hrapave su do nekog stupnja. Prema tome je od interesa, a nerijetko i važnosti, da znamo u kojoj mjeri ova hrapavost utječe na fizikalne procese koji se odvijaju na površini. Posebno zanimljiva klasa fizikalnih procesa koji se odvijaju na hrapavoj površini je raspršenje elektromagnetskih valova s nje ili njihova transmisija kroz nju. Istraživanje raspršenja elektromagnetskih valova s hrapave površine aktivno se provodi već više od stoljeća, budući da je već Rayleigh istraživao raspršenja monokromatskog ravnog vala koji normalno pada na granicu između dva različita medija[i]. Prvi teorijski opis raspršenja elektromagnetskog vala od nasumično hrapave površine dao je Mandel'shtam[ii], u kontekstu raspršenja svjetlosti s površine tekućine. Optička i mehanička svojstva, permeabilnost itd. direktno utječu na kvalitetu otisaka i proizvodno iskustvo[iii,iv].

Papir je trodimenzionalna mreža koja se sastoji prvenstveno od vlakana, ali, iako se često može smatrati beskonačnom mrežom u dvije dimenzije ona je uvijek konačna u smjeru debljine papira gdje je jasno definirana granica između mreže i zraka, a priroda i struktura mreže na ovoj granici definiraju površinu papira. Površina je relativno ravna, jer su vlakna tako orijentirana da se nalaze prvenstveno u ravnini lista papira. Različiti se koraci stoga moraju poduzeti u procesu proizvodnje papira kako bi se osiguralo da je površina doista ravna i glatka. Površina papira je iznimno važno područje, osobito kod papira namijenjenih tiskanju. Funkcija površine je prihvaćanje i prenošenje otisnute poruke, a ponekad se kaže da je u ovom kontekstu glavna zadaća vlakana mreže da djeluju samo kao oslonac za površinu. U matematičkom smislu, površina je ravnina debljine nula, a time je i njen volumen, također, jednak nuli. Međutim u tehnološkom kontekstu, površina papira odnosi se na područje određene debljine i volumena koje ima dobro definirana i važna svojstva. Uzmemo li u obzir da se mreža papira sastoji od vlakana koja leže u ravnini lista, onda je površina područje debljine jednog ili dva vlakna.

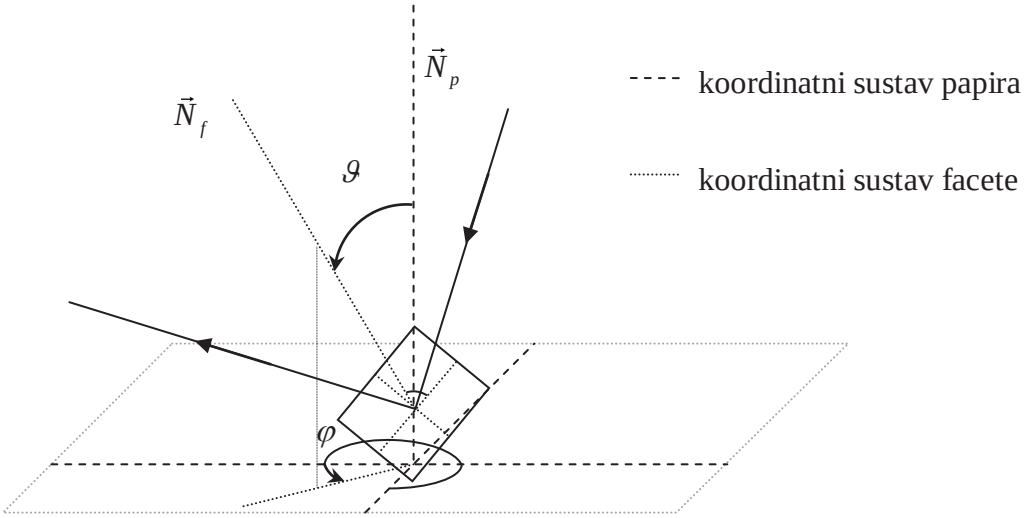
Glavna svrha premaza je poboljšanje kvalitete površine papira ili kartona. Unapređenje kvalitete može biti usmjereno na optička svojstva, kao što su svjetlina, sjaj ili opacitet, na taktilne osobine kao što je glatkoća, ali, što je najvažnije, na kvalitetu tiska i ispisa slike.

Primjena (obično bijelih) pigmenata u premazu pojačava svjetlinu papira. Osim toga, opacitet se povećava zbog visokog raspršenja svjetlosti na pigmentu. Time se poboljšava optički izgled, jer je smanjeno „probijanje“ tiska sa stražnje strane. Isto tako, premaz izgladi topografiju površine lista papira, što rezultira poboljšanom glatkoćom, koja opet daje bolji sjaj. Premaz smanjuje prodor tinte u list papira. Dakle, tinta se ne razmazuje i ispis slike je jasan i oštar. Gustoća ispisa je poboljšana, a potrošnja bojila je smanjena u odnosu na nepremazane papire. Kod specijalnih papira, premaz može imati i funkcionalna svojstva. Primjer je termoosjetljivi sloj kod tzv. termo-papira[v].

Površina papira nikad nije savršeno glatka, te je potrebno moći odrediti i kontrolirati glatkoću površine. To znači da je potrebno uzeti u obzir kako definirati glatkoću ili hrapavost površine te kako napraviti reproducibilna mjerenja ovog svojstva. Naziv za ovo svojstvo ovisi o mjernoj tehnici koju koristimo. Ako se vrijednost svojstva povećava kako površina postaje glađa, metoda se naziva mjerenje glatkoće, no ako se vrijednost svojstva povećava kako površina postaje grublja, metoda se naziva mjerenje hrapavosti.

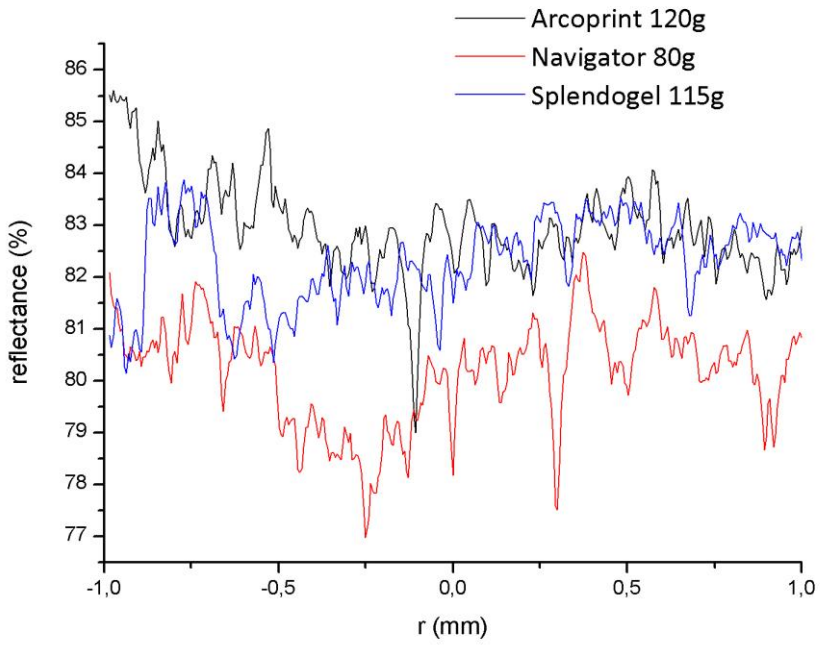
Određivanje vrijednosti parametara u modelu površine substrata

Nekoliko izvrsnih preglednih članaka napisano je na temu numeričkih algoritama za grube površine raspršenja[vi,vii,viii], dok je modeliranje površine u našem modelu mikrofaceta pregledno dato u člancima[ix,x] . U tom je modelu krucijalan parametar azimutalni kut ϑ, kut koji definira hrapavost papira. Naime, model se bazira na tome da se površina papira "bombardira" fotonskim paketima pri čemu svaki fotonski paket pada na jednu mikrofacetu kojoj je nasumično odabrana orijentacija u odnosu na ravninu papira i položaj na površini papira. Osnovni problem modela bio je odrediti vrijednost azimutalnog kuta ϑ. Naime, u modelu nije definirana veličina mikrofacete tako da je trebalo naći kompromis između gustoće upadnih položaja i osiguravanje dovoljnog broja fotonskih paketa za korektnu simulaciju jer se ista bazira na stohastičkom pristupu.



Slika 1: Prikaz osnovnih veličina u opisu površine papira pomoću mikrofaceta. (dva vezana sustava - sustav papira i sustav mikrofacete). Pritom azimutalni kut ϑ definira hrapavost papira.

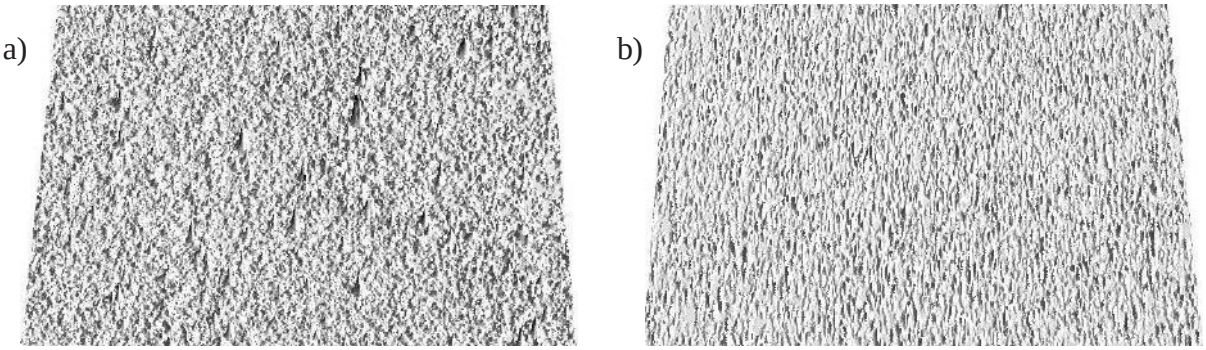
Rješenje smo našli u slijedećem pristupu. Koristeći se činjenicom da standardna devijacija refleksije (šum) nije jednaka nuli ni za prazan papir, mjerili smo reflektanciju za tri vrste papira: ARCOPRINT 120g, NAVIGATOR 80g i SPLENDOGEL 115g koji se koriste u digitalnom tisku.



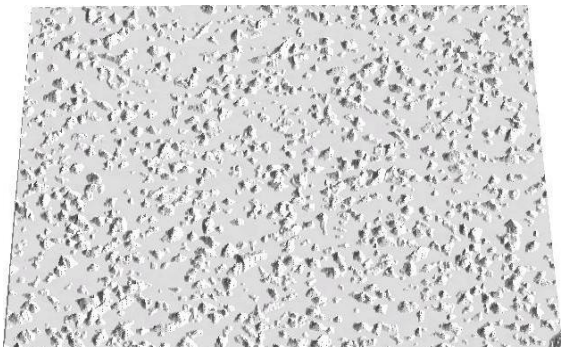
Slika 2: Mjereni reflektancijski profili papira.

Šum može potjecati iz mnogo različitih izvora. Čak i snop fotona iz izvora svjetlosti sadrži šum (tzv. kvantni šum), pa bi smanjenje šuma na nulu bilo kao da želimo nešto ohladiti na temperaturu apsolutne nule. Prirodni zakoni nam to ne dopuštaju te najbolje što se može učiniti je mjerenjem i razumijevanjem uzroka šuma u slikovnom sustavu smanjiti ga na najmanju moguću mjeru. Postoje tri izvora šuma u generiranju otiska (slike). Prvi je sam papir što se ogleda u činjenici da prazan papir ima standardnu devijaciju refleksije različitu od nule. Ovu činjenicu nazivamo zrnatost σ_p (p - papir) i ona pridonosi najviše zrnatosti slike pri maksimalnoj refleksiji R_{max}.

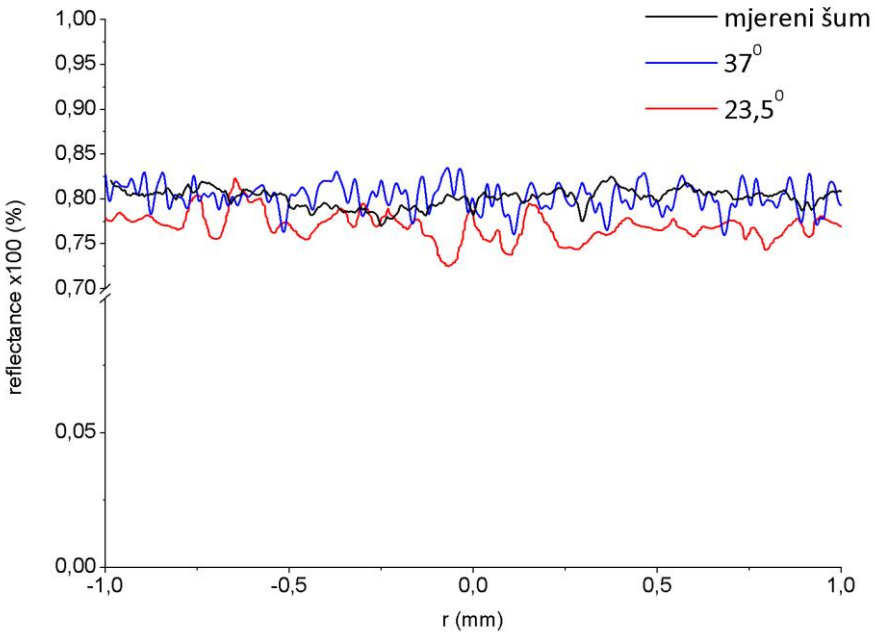
a) b)



c)



Slika 3: Usporedba mjerene površine a) sa generiranim površinama b) i c). Površina b) dobivena je s graničnim azimutalnim kutom $\vartheta = 37^0$, odnosno površina c) sa $\vartheta = 0^0$

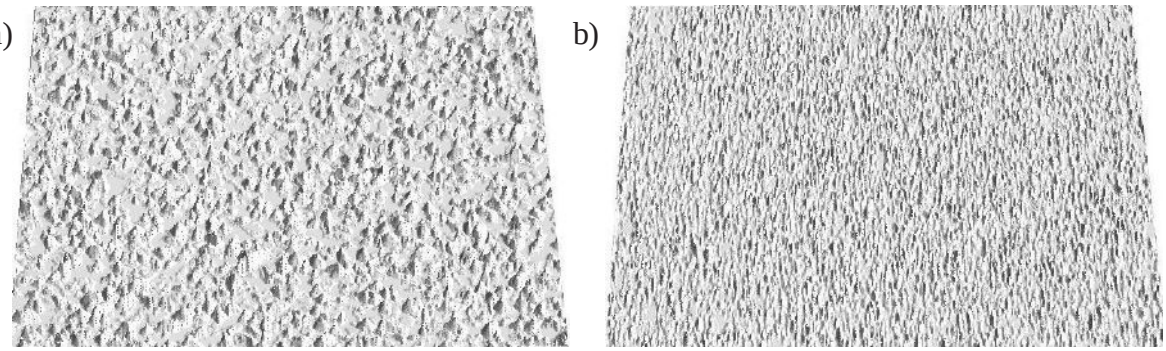


Slika 4: Ilustracija smanjenja šuma povećanjem graničnog azimutalnog kuta ϑ i usporedba s mjerenim reflektancijskim profilom za papir Navigator 80g.

Slika 4 prikazuje usporedbu mjerenog i računatog reflektancijskog profila papira. Vidljivo je da mjereni papir ima najmanji šum. Razlog ovako niskog šuma leži u činjenici da spomenuti papir ima optički aktivne komponente koje naš model ne uzima u obzir.

Potrebno je reći da povećanjem broja fotonskih paketa koji padaju na površinu papira opada iznos površine mikrofacete što dovodi do previše fine podjele površine (vidi sliku 5b)).

a) b)



Slika 5: Računate površine s različitim brojem fotonskih paketa: a) $1 \cdot 10^6$ i b) $2 \cdot 10^6$

Zaključak

Ovaj rad daje pregled mogućnosti realnijeg modeliranja površine substrata temeljen na eksperimentalno dobivenim podacima. Za dobivanje realnijeg opisa poslužili smo se šumom koji prepoznajemo kao standardnu devijaciju reflektancije pojedinog substrata. Taj šum je imanentan svakoj podlozi i govori nam o njenim optičkim svojstvima. Šum je karakteristika slike koja je inače nepoželjna i utjecaj koje u slikovnoj analizi pokušavamo smanjiti na najmanju moguću mjeru. U našem modelu[xi] koji je stohastičke prirode normalno je da je također prisutan šum. Parametri koji se pojavljuju u našem modelu omogućavaju nam da realistično opišemo medij koji promatramo. Međutim određivanje numeričkih vrijednosti tih parametara predstavlja problem te je ova metoda jedan od načina da se jednostavnije i fizikalnije dođe do odgovarajućih vrijednosti parametara. Prikazana metoda otvara mnoga pitanja vezana uz sam model te daje smjernice za dalji rad.

---

[i] L. Rayleigh, *The Theory of Sound*, vol. II, 2nd edn (Macmillan, London, 1896), pp. 89, 297-311.

[ii] L.I. Mandel'shtam, *Ann. Phys.* 41,609 (1913).

[iii] K. Niskanen, I. Kajanto, and P. Pakarinen, *Paper Physics*, Chap. 1, Fapet Oy, Helsinki, Finland, 1998.

[iv] C.F. Baker (ed.), *Handbook of Paper Science*, Pira International, Letherhead, 1997.

[v] H. Holik (Ed.) *Handbook of Paper and Board*. 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[vi] R.I. Adams, G.S. Brown, "*An iterative solution of one-dimensional rough surface scattering problems based on a factorization of the Helmholtz operator*," *IEEE Trans. Antennas Propag.* 47, 765-767 (1999).

[vii] K.E. Atkinson, *The Numerical Solution of Integral Equations of th eSecond Kind* (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).

[viii] M. Saillard and A. Sentenac, "*Rigorous solutions for electromagnetic scattering from rough surfaces*," Waves Random Media **11**, RI03-R137 (2001).

[ix] K. P. Maretć, D. Modrić, I. Majnarić, *Modeling substrate surface within Monte Carlo method description of radiation scattering in the printing substrate*, MATRIB 2010. Vela Luka, p. 289 - 296

[x] P. Žitinski Elias, T. Tomašegović, D. Modrić, *Modelling of dispersion and reflection of light on paper surface; Annals of DAAAM for 2008 & Proceedings of the 19th International DAAAM Symposium Vol 19, No1*, Trnava, Slovačka, p. 1557-1558

[xi] D. Modrić, R. Beuc, S. Bolanča: Monte Carlo Modeling of Light Scattering in Paper, J.Imag Sci Tech, **53**(2): 020201–020201-8, (2009).

ISKORISTIVOST APSORPCIJE ENERGIJE ALUMINIJSKIH PJENA

EFFICIENCY OF ENERGY ABSORPTION OF ALUMINIUM FOAMS

Pero Previšić, Krešimir Grilec, Suzana Jakovljević
Fakultet strojarstva i brodogradnje
Ivana Lučića 1
10 000 Zagreb

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

SAŽETAK:

Aluminijske pjene imaju mnoga povoljna svojstva zahvaljujući njihovoj poroznoj strukturi. One pokazuju odličnu apsorpciju energije pri tlačnom opterećenju i ta je mogućnost jedno od najzanimljivijih uporabnih svojstava pjena. Apsorpcija energije se može izraziti pomoću količine apsorbirane energije ispitivanog materijala i materijala koji pokazuje svojstvo idealne apsorpcije energije. U radu su provedena tlačna ispitivanja uzoraka aluminijske pjene različitih gustoća i materijala. Uzorci aluminijskih pjena dobiveni su od "Alulight" prekursora. Dobiveni rezultati pokazuju da pjene pokazuju dobra svojstva pri apsorpciji energije udara padom njihove gustoće.

Ključne riječi: *Aluminijska pjena, Tlačno ispitivanje, Apsorpcija energije*

ABSTRACT:

Al - foams demonstrate a number of interesting properties due to their porous structure. The capability of absorbing the impact energy is one of the most interesting properties of foams. This paper studies the influence of chemical composition and density of aluminium foams on compression behaviour of aluminium foams. Samples of aluminium foam were produced from an "Alulight" precursor. The ability of samples to absorb mechanical energy was estimated from the results of compression tests. Test results showed that aluminium foams have good energy absorption and the capability of absorption decreases with the density of foam.

Keywords: *Aluminium foam, compression test, absorption of energy*

Uvod

Priroda stvara ćelijaste materijale, kao što su npr. drvo, kamen, koralj i sl. čija su svojstva optimalno prilagođena okolnim uvjetima. Metalne pjene su pokušaj oponašanja takvih građa i struktura za tehničke uvjete primjene. To su porozni metalni materijali ispunjeni šupljinama (ćelijama) koje mogu varirati po obliku (otvorene, zatvorene) i veličini.
Osnovna svojstva metalnih pjena su, [1]: niska gustoća (masa), relativno visoka krutost, dobra izolacijska svojstva (zvuk, toplina), negorivost , odlična apsorpcija energije udara itd.
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).

U današnje vrijeme polimerne pjene još se uvijek koriste kao idealan materijal za apsorpciju energije. U usporedbi s polimernim ili organskim pjenama, metalne pjene mogu podnijeti veća naprezanja pri deformiranju, to jest mogu apsorbirati više energije nego isti puni materijal.

Posebno je izražen interes u transportnoj industriji, zbog rastuće potražnje sigurnosti transportnog sredstva i smanjenju mase samog vozila. Također je to svojstvo zanimljivo prilikom izrade pakirne ambalaže koja tijekom transporta može biti izložena udarima.
Materijal stjenke, struktura ćelija i relativna gustoća pjenastog materijala značajno utječu na apsorpciju energije pri udaru, što dovodi do mogućnosti kontroliranja svojstva apsorpcije energije pojedinog pjenastog materijala. Da bi se što bolje mogla usporediti mehanička svojstva pojedinih pjenastih materijala, a također i apsorpcija energije udara, potrebno je razviti i razraditi metode kojima se ispituju svojstva metalnih pjena.

Gibson i Ashby pretpostavili su, na osnovi odnosa relativnih naprezanja tečenja i relativne gustoće, da do plastičnog kolapsa ćelija dolazi kada moment izazvan tlačnim opterećenjem prekorači moment plastičnosti čvorova ćelija. Prema [2] odnos između relativnog naprezanja tečenja i relativne gustoće iznosi:

$$\frac{R_{et}}{R_e} = C \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{3/2}$$

Gdje je:

R_{et} – granica stlačivanja pjene (N/mm2)
R_e – granica tečenja materijala ćelija (N/mm2)
ρ – gustoća pjene (kg/m3)
ρ_s – gustoća materijala stijenki ćelija (kg/m3)
C – konstanta

Apsorpcija energije udara po jedinici volumena (W) može se prikazati sljedećom relacijom:

$$W = \int_0^S \sigma(\varepsilon) d\varepsilon$$

Gdje je:

W – apsorbirana energija udara po jedinici volumena (MJ/m3) ili (N/mm2)
σ – tlačno naprezanje (N/mm2)
ε – deformacija (%)

Prosječne vrijednosti apsorpcije energije udara po jedinici volumena za ALPORAS pjenu pri deformaciji od 55 % za statičko i dinamičko opterećenje iznose 1,0 MJ/m3 i 1,51 MJ/m3. Iz toga je vidljivo kako je apsorpcija za 50 % veća pri dinamičkom opterećenju.

Iskoristivost apsorpcije energije udara uspoređuje apsorbiranu deformacijsku energiju materijala koji se ispituje s idealnim apsorpcijskim materijalom. Smatra se da je idealni apsorpcijski materijal onaj koji se opterećen tlačnom silom tijekom cijelog procesa deformira uz konstantno naprezanje.

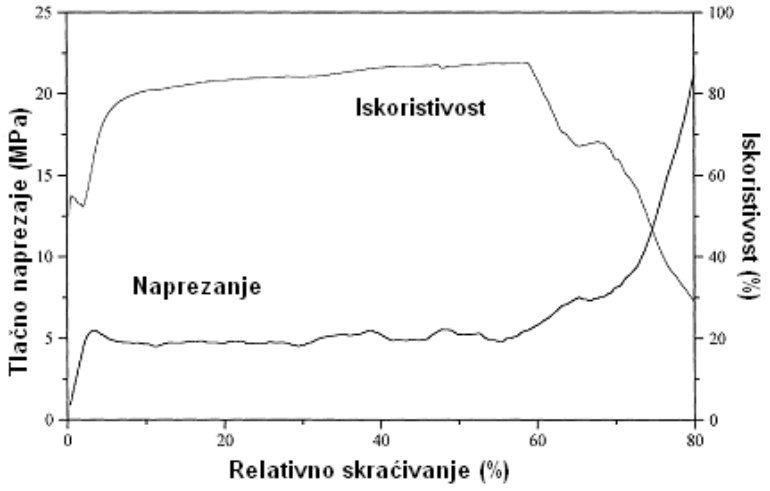
Iskoristivost η definira se kao omjer apsorbirane energije ispitnog uzorka i apsorbirane energije idealnog apsorpcijskog materijala:

$$\eta = \frac{\int_0^s F(s')\,ds'}{F_{\max}(s)s}$$

gdje je:

$F_{\max}(s)$ – maksimalna sila elastične deformacije (N)
s – skraćenje (mm)

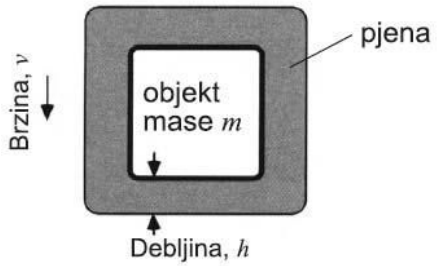
Metalne pjene se mogu optimalno opterećivati sve dok iskoristivost drži neku konstantnu vrijednost. Kad se ćelije sabiju dolazi do naglog pada iskoristivosti uz povećanje naprezanja. Slika 1. prikazuje dijagram tlačnog naprezanja i apsorpcijsku iskoristivost AlSi pjene.



Slika 1. Dijagram tlačnog naprezanja i apsorpcijske iskoristivosti po relativnom skraćenju AlSi pjene ($\rho = 0.36$ g/cm^3) [3]

Iskoristivost apsorpcije energije pojedinog materijala nije jedini, niti dovoljan uvjet pri izboru materijala koji se primjenjuju u uvjetima udarnog opterećenja.

Kao što je već spomenuto, apsorpcija energije udara vrlo je važna kod izbora materijala za izradu pakirne ambalaže koja može biti izložena udarnim opterećenjima (slika 2).



Slika 2. Paket obložen metalnom pjenom [1]

Kod tlačno opterećenih cijevi, ispunjenih metalnom pjenom i zatvorenih na jednom kraju, dolazi do savijanja ćelija koje stvaraju nakupine u obliku prstena. Kada se cijela cijev deformira, te nakupine dolaze u međusobni kontakt.

Zbog sve većih zahtijeva na povećanju sigurnosti transportnih vozila, odlučeno je ispitati apsorpciju energije udara aluminijskih pjena različitih gustoća.

Eksperimentalni dio

Ispitivanje je provedeno na dvjema vrstama materijala aluminijskih pjena sa zatvorenim ćelijama:

- ALULIGHT AlSi 10 TiH2 -0,8
- ALULIGHT AlMgSi 0,6 TiH2 -0,4

U ovom slučaju prekursor se sastoji od praha AlMgSi 0,6 pomiješanog sa 0,4%TiH2 i AlSi 10 pomiješanog sa 0,8% TiH2.

Postupak pjenjenja je slijedeći; u peć zagrijanu na 850 °C stavlja se kalup na određeno vrijeme, koji je prethodno napunjen prekursorom i zabrtvljen. Volumen čeličnog kalupa iznosio je 566 cm^3. Da bi se dobila različita gustoća aluminijske pjene bilo je potrebno odrediti masu prekursora koji će se staviti u kalup te su korištene sljedeće mase 0,45 kg, 0,6 kg i 0,9 kg.

Tablica 5.1. Uzorci aluminijskih pjena različitih gustoća i dimenzija

Naziv	**450 MAT CIL**	**600 MAT CIL**	**900 MAT CIL**	**450 SJAJ CIL**	**600 SJAJ CIL**	**900 SJAJ CIL**
Dimenzije uzorka (mm)	Ø84,9×100					
Materijal	ALULIGHT AlSi 10 TiH2 - 0,8			ALULIGHT AlMgSi 0,6 TiH2 - 0,4		
Masa (kg)	0,45	0,60	0,90	0,45	0,60	0,90
Gustoća (g/cm^3)	0,80	1,06	1,60	0,80	1,06	1,60

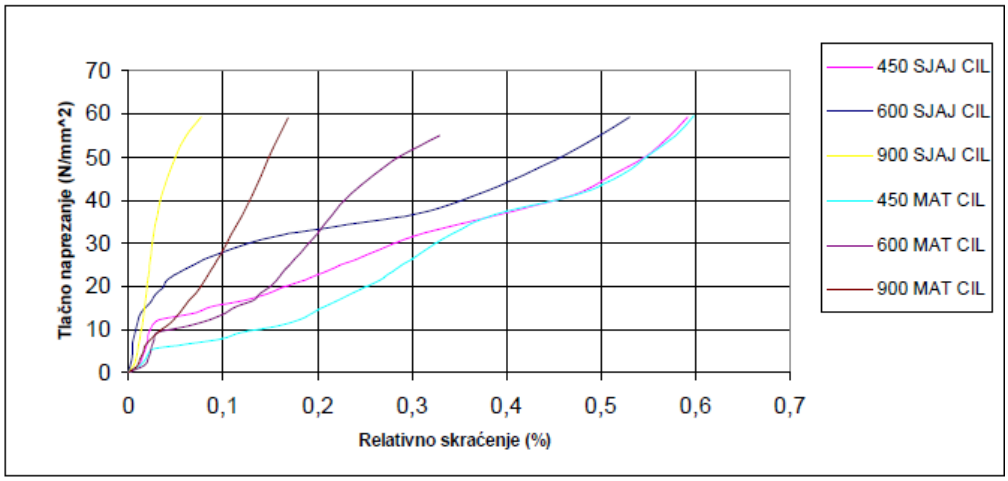
Ispitivanje se provelo u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstva na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Za ispitivanje se koristila kidalica marke WPM, model EU 40 mod.,

maksimalne tlačne sila od 400 kN. Brzina ispitivanja statičkog tlačnog pokusa je konstantno iznosila 6 mm/min.



Slika 3. Uzorci aluminijskih pjena različite gustoće i materijala stjenke

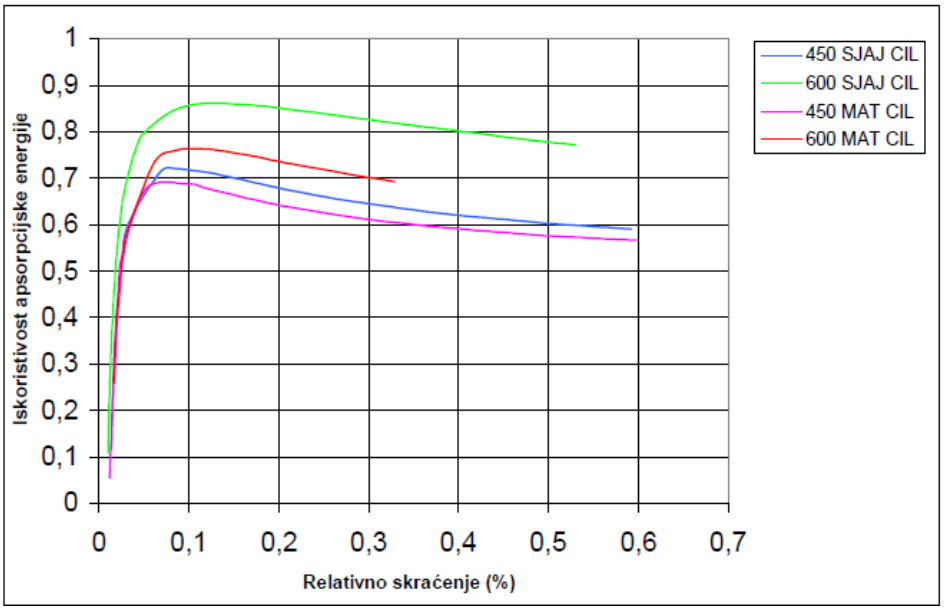
Slika 4. prikazuje aproksimirani dijagram tlačno naprezanje – relativno skraćenje



Slika 4. Dijagram tlačno naprezanje – relativno skraćenje

Iz dijagrama na slici 4. vidljivo je da niti jedan uzorak nema izraženo područje deformacije pri konstantnom tlaku. Granica stlačivanja pjene je najizraženija za uzorak ALULIGHT AlMgSi 0,6 TiH2 - 0.4 mase 600 g (600 SJAJ CIL).

Slika 5. prikazuje iskoristivost apsorpcijske energije udara po relativnom skraćenju uzoraka



Slika 5. Iskoristivost apsorpcije energije udara po jedinici relativnog skraćenja

Iz dijagrama je vidljivo da pjene veće gustoće imaju bolju iskoristivost pri apsorpciji udarne energije. ALULIGHT AlMgSi 0,6 TiH2 - 0,4 pjena značajno bolje apsorbira udarnu energiju od ALULIGHT AlSi 10 TiH2 - 0,8 pjene, što znači da je bolji apsorpcijski materijal. Također uočeno je da aluminijske pjene manje gustoće imaju veće relativno skraćenje.

Zaključak

Statičkim vlačnim pokusom utvrđeno je da aluminijske pjene imaju dobra svojstva pri apsorpciji energije udara. Zbog nehomogenosti strukture metalnih pjena, često se dobivaju neujednačene i nepredvidljive strukture i varijacije u vrijednostima svojstava. Problemi u proizvodnji i primjeni proizlaze iz još nepotpunog ovladavanja parametrima procesa izrade. Usporedno s usavršavanjem postupaka proizvodnje prilagođavaju se i metode ispitivanja svojstava metalnih pjena. Budući da su proizvodni procesi za izradu metalnih pjena još u ranoj fazi razvitka, proći će još dugo vremena da metalne pjene postanu isplative i eksploatabilne.
Pri statičkom tlačnom pokusu niti jedan uzorak nije imao istaknutu fazu deformacije pri konstantnom tlaku. Ustanovljeno je da pjene niže gustoće mogu apsorbirati više energije uz veće relativno skraćenje. Pri nižim gustoćama ALULIGHT AlMgSi 0,6 TiH_2 - 0.4 pjena može apsorbirati više energije uz veće relativno skraćenje od ALULIGHT AlSi 10 TiH2 – 0,8 pjene iste gustoće. Također ALULIGHT AlMgSi 0,6 TiH2 - 0.4 pjena ima bolju iskoristivost energije od ALULIGHT AlSi 10 TiH2 – 0,8 pjene.

Literatura

[1] T. Filetin, I. Kramer, G Marić: *Metalne Pjene*, Hrvatsko Društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2003.
[2] L.J. Gibson, M.F. Ashby: Cellular solids: structure and properties (Second Ed.), Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
[3] J. Baumeister, J. Banhart, M. Weber: *Aluminium foams for transport industry*, Fraunhofer-Institute for Applied Materials Research, PowderTechnology, Lesumer Heerstraße 36, 28717 Bremen, 1997 Germany.

NACIONALNI EDUKACIJSKI PROJEKT MOBILNE ROBOTIKE „LIGA KUMPANIJA“

NATIONAL EDUCATIONAL PROJECT OF MOBILE ROBOTICS CALLED „LIGA KUMPANIJA“

Denis Prusac, Tehnička škola Zadar, 23000 Zadar, Nikole Tesle 9c
Josip Stepanić, FSB Zagreb,10000 Zagreb, Ivana Lučića 5

Stručni članak/ Professional paper

SAŽETAK:

Liga kumpanija je projekt u kojemu grupe (slikovito nazvane ***kumpanije***) zainteresiranih i darovitih učenica i učenika srednjih škola iz Hrvatske i dijaspore razvijaju i pokazuju svoja znanja u upravljanju mobilnim robotima. Za to ih se osposobljava jednim dijelom kroz kontinuirani i izravni mentorski rad organizatora, a drugim dijelom kroz vlastiti rad u školama. Sve aktivnosti su tako oblikovane da potiču zajedništvo, inovativnost i kreativnost u usvajanju naprednih tehnologija.

Projekt je 2006. godine pokrenulo Hrvatsko interdisciplinarno društvo, a provodi se u suorganizaciji s Fakultetom strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Tehnička škola Zadar uključena je u projekt od 2008. godine do danas. U ovom radu ukratko će biti predstavljen edukacijski robot Intelibrain bot.

ABSTRACT:

„Liga kumpanija“ (*The League of Teams*) is a project in which participate groups of pupils' (figuratively called „kumpanije“) from high schools of Croatia and foreign countries. The participants develop and demonstrate their knowledge in control of mobile robots. Partially they are guided by their mentors and project organisers while partially they work autonomously in the schools. All activities are, overall, also designed to cultivate team spirit, and develop innovative approaches and creativity of pupils while adopting advanced technologies.

The project initiated non-governmental professional society Croatian Interdisciplinary Society in 2006, and is conducted in co-organisation with the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in Zagreb. Technical High School Zadar is included in the project continuously since 2008. In this work, the material basis of the project, the robot Intellibrain-Bot, is presented along with the critical discussion of its use in methodically formulated exercises and competitions.

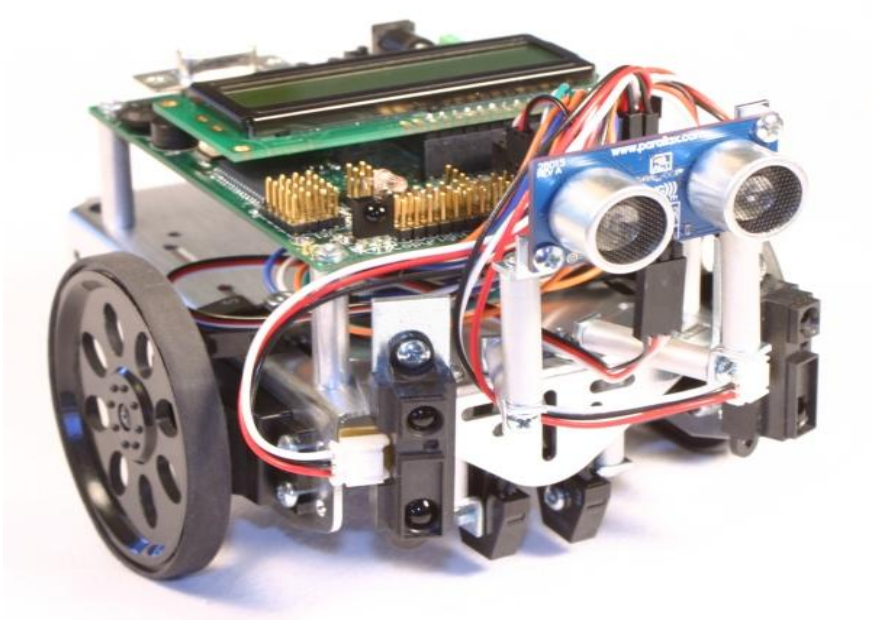
Key words: *mobile robotics, „Liga Kumpanija“, Intellibrain bot, Java*

1. UVOD

Tehnička škola Zadar uključena je u edukativni projekt „Liga kumpanija“ – susrete učenika i učenica srednjih škola Republike na temu upravljanja mobilnim robotima. Pokretač projekta je Hrvatsko interdisciplinarno društvo, a suorganizator Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Za provođenje susreta učenika srednjih škola u cijeloj Hrvatskoj koristi se mobilni robot INTELLIBRAIN BOT (Slika 1.).

Projekt se organizira kako bi se zainteresiranim učenicima omogućio daljnji napredak (npr. studij) u razumijevanju mobilne robotike i razvijanju vještina potrebnih za kompetentni rad s robotima.



Slika 1. Mobilni edukacijski robot „Intellibrain bot“, [1]

2. MOBILNI ROBOT INTELLIBRAIN BOT

Robot je tehnički uređaj određene autonomnosti, sa svrhom obavljanja nekih kretanja i funkcija koje obavlja čovjek, [2]. Općenito, roboti se dijele u dvije velike skupine: stacionarni (industrijski) i mobilni.

Mobilni robot je pokretan i manipulativan fizički sustav koji se autonomno kreće kroz nestrukturirani prostor, ostvarujući pritom interakciju s ljudskim bićima ili autonomno obavljajući neki posao umjesto njih.

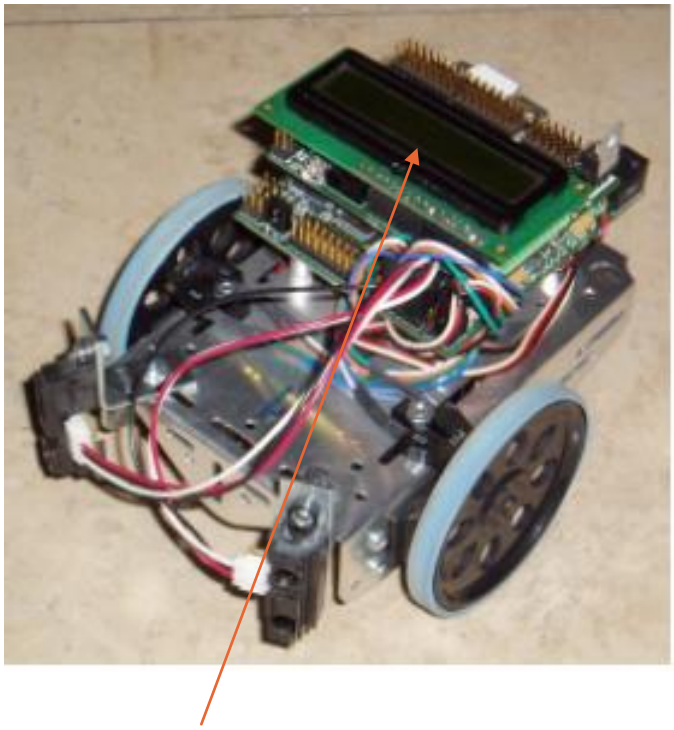
Za razliku od stacionarnih, mobilni roboti nemaju dio fiksiran u okolini (utječe na napajanje i komunikaciju), a okolina je relativno nepoznata (utječe na odabir senzora).

2.1. Struktura robota Intellibrain bot

- upravljačka jedinica,
- napajanje,
- sustav za kretanje,
- periferne jedinice (senzori, manipulatori,...).

Upravljačka jedinica

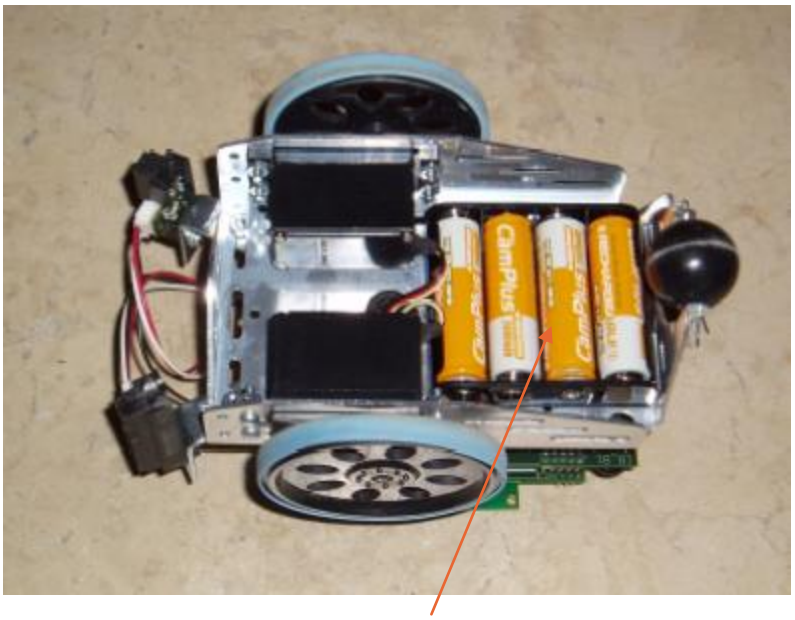
- Mikrokontroler Atmel ATmega128 (Slika 2.)
- 14.7 MHz,
- 128k flash,132k RAM, 2k EEPROM,
- 7 + 8 analognih ulaza (10 bita),
- 10 + 8 digitalnih ulaza-izlaza,
- 2 + 6 servo motor portova,
- 16 x 2 LCD display,
- 2 RS-232 porta,
- IC prijemnik i predajnik,
- RoboJDE razvojno okruženje bazirano,
  na programskom jeziku **Java.**



Slika 2. Mikrokontroler Atmel ATmega128 s LCD ekranom

Napajanje

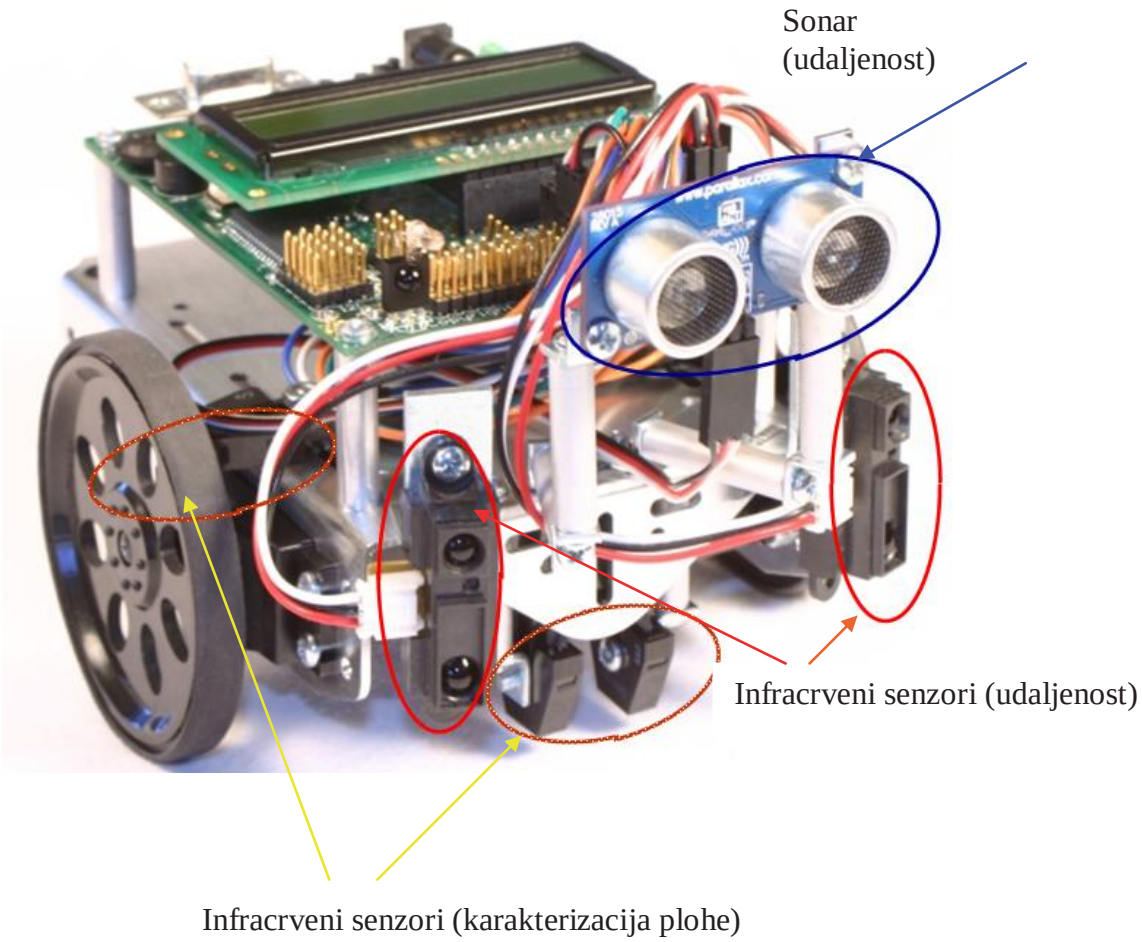
Napajanje pomoću četiri 1,5 V baterije spojene serijski čine robota autonomnim, odnosno neovisnim o fiksnom napajanju (Slika 3). Nedostatak je to što se baterije vrlo brzo prazne.



Slika 3. Položaj baterija na Intellibot-u

Periferne jedinice (senzori)

Određivanje udaljenosti: sonar i infracrveni senzor (Slika 4.).



Slika 4. Određivanje udaljenosti i karakterizacija plohe

Na robota se mogu po potrebi postaviti i dodatni senzori (kamera, kompas, toplinski senzor i sl.).

3. PROGRAMSKI JEZIK JAVA

1995. Sun Microsystems izdaje prvu verziju programskog jezika JAVA. Osoba sa vizijom stvaranja naprednijeg C++-a tj. programskog jezika JAVA je James Gosling, [3].

Radi se o objektno orijentiranom programskom jeziku. Pojam objektno orijentirano programiranje znači metodu razvijanja programske opreme kod koje su programi koncipirani poput grupe objekata koji međusobno djeluju, [3].

Programski jezik JAVA jednostavniji je za korištenje od programskog jezika C ili C++. Jedna od bitnijih značajki je „neovisnost o platformi“. Ovo omogućuje da se kod napisan u JAVA-i izvodi bez unošenja promjena u različitim okruženjima na računalima (Windows, UNIX, …), [3].

JAVA kod prevodi se u u tzv. „bytecode“ kojeg pokreće operacijski sustav, drugi program ili uređaji pomoću JAVA interpretera. Bytecode nije izvršni kod, već visokooptimizirani skup instrukcija dizajniran za izvršavanje unutar JAVA izvršnog sustava koji se naziva „JAVA virtualni stroj“ (JAVA virtual machine – JVM) koji predstavlja interpreter za bytecode, [3].
Još jedna u nizu značajki programskog jezika JAVA bila bi „višenitnost“, a znači podršku za višenitno programiranje, [3].

3.2. Karakteristike programskog jezika Java:
- neovisna o platformi
- objektno orijentirana
- jednostavna
- grafika neovisna o uređaju - operativnom sustavu

3.3. Primjer rješavanje zadatka za robota u programskom jeziku JAVA (zadatak se rješava u, za robota prilagođenom, softweru „ROBOJDE“)

ZADATAK: potrebno je napisati program koji će omogućiti pravocrtno kretanje robota konstantnom brzinom kroz određeni vremenski period

RJEŠENJE:

- importiranje **klasa** koje su potrebne za korištenje programa

```
import com.ridgesoft.intellibrain.IntelliBrain;
import com.ridgesoft.robotics.Motor;
```

```
import com.ridgesoft.robotics.PushButton;
import com.ridgesoft.robotics.ContinuousRotationservo;
```

- glavna **klasa i metoda** (koju definira program prilikom izrade novog projekta)

```
public class vozi-ravno {
 public static void main(String args[] ){
```

- iskaz „try“ nadgleda iskaze unutar sebe i definira doseg dodijeljenih mu „exception handlera“

```
    try {
```

- deklaracije lijevog i desnog motora

```
     Motor desni = new ContinuousRotationServo(IntelliBrain.getServo(1),false,14);
     Motor lijevi = new ContinuousRotationServo(IntelliBrain.getServo(2),true,14);
```

- postavljanje smjera i brzine vrtnje motora

```
     desni.setPower(10);
     lijevi.setPower(10);
```

- postavljanje vremenskog perioda za izvršavnje prethodno zadanih naredbi (zadaje se u milisekundama)

```
     Thread.sleep (5000);
```

- zatvaranje iskaza „try“ i hvatanje pogrešaka ako se pojave

```
   }
     catch (Throwable t) {
```

- ispis greške i zatvaranje glavne metode i klase

```
                          t.printStackTrace();


                        }
  }
  }
```

4. ZAKLJUČAK



Slika 5. II nacionalni turnir „Liga Kumpanija“, Zadar, 30.svibnja 2009.

Intellibrain Bot, edukacijski mobilni robot, je zamišljen kao mala ali snažna platforma nakojoj se nalazi mnoštvo perifernih jedinica (senzora) uz mogućnost mnogostruke nadogradnje. To i razvojno okruženje bazirano na programskom jeziku JAVA upravo je idealno za uključenje darovitih učenika i učenica u projekt. Učenici na natjecanju rješavaju teoretske i računske zadatke iz područja mobilne robotike, a u trećem dijelu rješavaju probleme programiranja na već spomenutom edukacijskom mobilnom robotu, te tako skupljaju potrebna znanja i vještine za budući ozbiljniji rad.

U nepunih 5 godina koliko djeluje „Liga kumpanija“ broj uključenih srednjih škola u Republici Hrvatskoj se od tri popeo na više od četrdeset. U početku je projekt bio više zamišljen kao susret učenika da bi danas polako poprimio i natjecateljski karakter. Uz Hrvatsko interdisciplinarno društvo veliku ulogu u promicanju znanja o mobilnoj robotici u srednjim školama ima i Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

Do sada je održano više desetaka regionalnih susreta, te 3 nacionalna turnira (Velika Gorica, Zadar i Rijeka). Slika 5. prikazuje fotografiju s II nacionalnog susreta u Zadru.

LITERATURA

[1] internet, http://www.ridgesoft.com/intellibrainbot/intellibrainbot.htm

[2] Z. Kovačić, S. Bogdan i V. Krajči: “Osnove robotike“, Graphis, 2002.

[3] internet, http://www.ucionica.net/programiranje/uvod-u-java-programski-jezik-116/

POLYETHYLENE/NANOCLAYS/ZEOLITE NANOCOMPOSITES IN FOOD PACKAGING APPLICATION

POLIETILEN/NANOGLINA/ZEOLIT NANOKOMPOZITI ZA PAKIRANJE HRANE

Anita Ptiček Siročić, Ana Rešček*, Zlata Hrnjak-Murgić, Jasenka Jelenčić
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb
*PIK Vrbovec-mesna industrija d.d., Zagrebačka 148, 10340 Vrbovec

Stručni članak/ Professional paper

ABSTRACT:
Many food products can be subjected to contamination by undesirable microbes (fungi, yeast bacteria) and chemical and mechanical changes. In order to prevent or impede such contamination, novel packaging technologies are continually being developed to prolong the shelf-life and improve the safety and properties of fresh foods. Food packaging therefore plays a significant role in the food supply chain and is an integral part of both food processes and supply. Polymers such as low-density polyethylene (LDPE) constitute a majority of primary packages for foods and beverages and a great deal of research has been devoted to the development of active polymer packaging. Nanoparticles are nowadays used in the production of food packaging, which improves the barrier properties and/or reduces the contaminant concentration to assure safety of food. Polymer nanocomposites are mixtures of polymers with inorganic or organic nanofillers that are uniform dispersed at nanolevel. The very large matrix/ filler interfacial area changes the molecular mobility, the relaxation behavior and the consequent thermal and mechanical properties of the material. In this work low density polyethylene (LDPE) containing zeolite (T-MAZ 7), nanoclay (Cloisite 20A) and calcium carbonate nanofiller was studied. Polyethylene nanocomposites were prepared by extrusion on twin screw extruder and the determination of mechanical properties (tensile strength and elongation at break) of films that were prepared by pressing at 190 °C has been done. Thermal properties were performed by thermogravimetric analysis (TGA) and measurement were carried out on a TA Instruments Q500 in a nitrogen flow rate of 100 ml/min at heating rate of 5°/min in temperature range from 25 to 550 °C. The results have revealed that the samples containing zeolite and nanoclay have increased thermal stability and mechanical properties of polyethylene nanocomposites in comparison to samples prepared only with zeolite.

Key words: *low density polyethylene, mechanical properties, packaging materials, thermal properties*

SAŽETAK

Velika količina prehrambenih proizvoda može biti izložena onečišćenju nepoželjnim mikroorganizmima (gljivice, bakterije, kvasac) te utjecaju kemijskih i mehaničkih promjena. Kako bi se spriječilo onečišćenje, razvijaju se nove tehnologije pakiranja s ciljem produženja vijeka trajanja i poboljšanja sigurnosti i svojstava svježih namirnica. Pakiranje hrane stoga ima značajnu ulogu u lancu opskrbe hranom i sastavni je dio procesa proizvodnje i opskrbe. Polietilen niske gustoće (LDPE) jedan je od najčešćih polimernih materijala za pakiranje hrane i pića, a velik broj istraživanja posvećen je razvoju aktivne polimerne ambalaže. U proizvodnji ambalaže za hranu danas se koriste nanočestice koje poboljšavaju barijerna svojstva i/ili smanjuju koncentraciju onečišćivača kako bi osigurali sigurnost hrane. Polimerni nanokompoziti su mješavine polimera s anorganskim i organskim nanopunilima koja su dispergirana na nanorazini. Vrlo velika međufazna površina matrica/punilo mijenja pokretljivost molekula, relaksacijsko ponašanje te toplinska i mehanička svojstva materijala. U ovom su radu ispitivana svojstva polietilena niske gustoće (LDPE) koji sadrži zeolit (T-MAZ 7), nanoglinu (Cloisite 20A) i nanopunilo kalcijev karbonat. Polietilenski nanokompoziti pripremljeni su na dvopužnom ekstruderu te su određena mehanička svojstva filmova (prekidna čvrstoća i lomno produljenje) koji su pripremljeni prešanjem pri 190 °C. Toplinska stabilnost polietilenskih nanokompozita praćena je termogravimetrijski (TGA) na TA Instruments Q500 u inertnoj atmosferi uz protok dušika od 100 ml/min, pri brzini zagrijavanja od 5 °C/min u temperaturnom području od 25 do 550 °C. Rezultati su pokazali da se dodatkom zeolita i nanopunila povećava toplinska postojanost kao i mehanička svojstva polietilenskih nanokompozita u usporedbi s uzorcima koji su pripremljeni samo sa zeolitom.

Ključne riječi: polietilen niske gustoće, mehanička svojstva, ambalažni materijali, toplinska svojstva

1. INTRODUCTION

Research and development in the field of packaging materials is very dynamic and developed in relation with the search for increasing environmental friendly packaging solutions. Innovations in packaging were, up to now, limited to a small number of commodity materials such as barrier materials (new polymers, complex and multilayer materials) with new designs, for marketing purposes. However, food packaging has no longer just a passive role in protecting and marketing a food product. New concepts of active and intelligent packaging are due to play an increasingly important role by offering numerous and innovative solutions for extending the shelf-life or maintain, improve or monitor food quality and safety (1-5). Nanotechnologies are expected to play a major role here, taking into account all additional safety considerations and filling the presently existing gap in knowledge. Nanocompounds act as a physical barrier that delays the passage of oxygen across the polymeric matrix of the nanocompound. They offer several advantages over conventional microsized clays in polymer composites and provide thermal stability, good conductivity properties, good mechanical and barrier properties, without any significant reduction in other relevant properties, including toughness [6–9]. Low density polyethylene, LDPE is one of 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. The present study entailed determination of initial temperature of degradation, the temperature at the maximum degradation rate, elongation at break and tensile strength, involved in the examination of polyethylene nanocomposite films to obtain a film with improved thermal and mechanical properties.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

Studied samples were prepared with low density polyethylene (LDPE OKITEN 245A, DIOKI, density 0,924 g/cm^3; a melt flow rate of 2,3 g/10 min) with the addition of zeolite T-MAZ 7 and nanoclay Cloisite 20A. T-MAZ 7 is micronized zeolite type called clinoptilolite that has a SiO_2/Al_2O_3 ratio 4.9 supplied by Mikro mineral, Croatia; nanoclay Cloisite 20A is 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 %) and precipitated nanofiller calcium carbonate PCC (pretreated with 3 wt % sodium stearate, monolayer coverage 65 %, SBET 19 m^2/g).

2.2. Sample Preparation

The LDPE nanocomposites contaning zeolite, natural montmorillonite and calcium carbonate were prepared by extrusion on a Rondol Bench Top 21 mm twin-screw extruder, a co-rotating extruder with standard, non-intensive screw characteristics. The temperature profile in the extruder was set to 150/160/170/180/180°C (from hopper to die) and the screws rotation speed was set to 60 rpm. The fraction of zeolite in LDPE was 2 mass %, the fractions of nanoclay Cloisite 20A was 1, 2 and 3 mass % and the calcium carbonate was added in fractions of 1, 2 and 3 mass %.

2.3. Mechanical properties

The testing of mechanical properties (tensile strength and elongation at break) of the LDPE nanocomposites was performed using an Instron Universal Testing Machine (model 1185) according to ISO 527, at a constant temperature of 25°C and a relative humidity of 55 %. A

gauge length of 15 mm and a crosshead speed of 50 mm/min were used for determination of mechanical properties. The results are the average of five samples.

2.4. 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 rate of 5 °C/min. The residual nanocomposites yield was determined, along with the temperature at the onset of degradation (T_{90}), the temperature at the maximum degradation rate (T_{max}).

3. RESULTS

3.1. Thermal stability

Thermogravimetric analysis (TGA) is often used for determination of the degradation processes of a material as well as for evaluation of the kinetic parameters of each degradation step. Figs. 1a)-1d) present the TGA weight (%) and mass loss rate (represented as differential weight, DTG , %/°C) profile against temperature. Table 1 presents some of determined thermal characteristics. From these results it can be seen that the temperature at which 10 wt % degradation occurred (T_{90}) of LDPE containing zeolite and fillers (samples PE/2Z, PE/3C and PE/3Pcc) is considerably higher that of neat LDPE (T_{90} is 398 °C). This tendency is enforced in other nanocomposites with the addition of various amounts of nanofillers (calcium carbonate and Closite 20A) and these values are in the interval from 413-430 °C. It can be concluded that T_{90} increases with increasing calcium carbonate content up to a maximum values and then decrease as Closite 20A content increases. Further, this can be interpreted in terms that the initial degradation products of LDPE, which accelerate the degradation process, are adsorbed by the calcium carbonate thus increasing temperature T_{90}. The values of carbonated residue are considerably higher for the samples prepared with nanofillers and zeolite in comparison to polyethylene containing only individual components. It is supposed that samples containing a high amount of char create a carbonated layer on the polymer surface which acts as isolator, prevents the mass and heat transmission and stopping further degradation of the sample.

Table 1 – Thermal properties of the LDPE nanocomposites

Samples	T_{90} / °C	T_{max} / °C	Carbonated residue mass %
LDPE	398	451	0,92
PE/2Z	421	458	1,46
PE/3C	423	461	3,43
PE/3Pcc	426	457	2,54
PE/2Z/3C/1Pcc	423	456	4,25
PE/2Z/3C/2Pcc	429	456	4,78
PE/2Z/1C/3Pcc	427	452	8,19
PE/2Z/2C/3Pcc	399	441	5,07
PE/2Z/3C/3Pcc	413	454	6,72

From the presented curves it is evident that the thermal degradation of the neat LDPE as well as all investigated LDPE nanocomposites, occurs over through one degradation step. The mass loss started approximately at 380°C for all prepared nanocomposites and is almost complete at 480 °C. The weight loss curves, Figs. 1a) and 1c) have almost the same trends; this indicates that the various samples have the same pyrolysis behavior due to similar chemical bonds in their

molecular structures. Figs. 1b) and 1d) show DTG curves for the prepared samples and the values of T_{max} are approximately in the same range (450-460 °C). For nanocomposites containing various amounts of nanofillers, T_{max} is higher than that of the homopolymer at all clay contents.

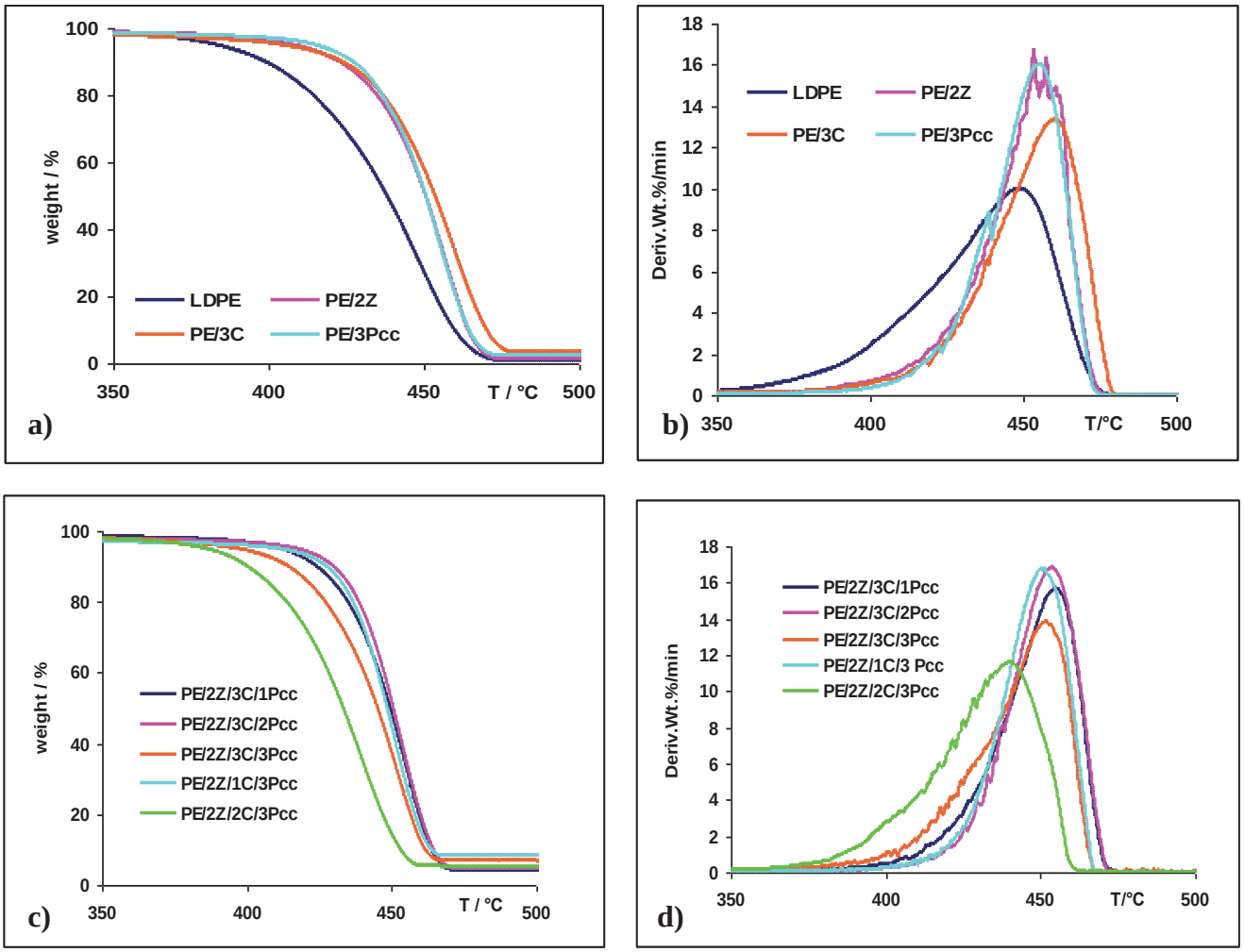


Figure 1 – Thermogravimetric curves (TG and DTG) of neat LDPE and LDPE nanocomposites

3.2. Mechanical properties

In Table 2 the results of mechanical testing of the LDPE nanocomposites prepared with the zeolite and nanofillers are given. The tensile strength and elongation at break results of all samples prepared with various additives show lower values than those for LDPE. The highest values of mechanical properties are observed for the sample PE/2Z/3C/2Pcc and that is in agreement with the TG analysis. This weakening of the mechanical properties is unexpected because the filler usually acts as strengthening agent but in this case the results are reversed due to separate dispersion of the fillers in the polymer matrix and maybe due to encapsulation of the filler by the other components.

Table 2 – Mechanical properties of the LDPE nanocomposites

Samples	Tensile strength / MPa	Elongation at break / %
LDPE	14,39	775,76
PE/2Z	13,16	598,70
PE/3C	11,98	476,30
PE/3Pcc	12,68	605,25
PE/2Z/3C/1Pcc	12,41	571,20
PE/2Z/3C/2Pcc	11,86	637,50
PE/2Z/1C/3Pcc	9,37	248,46
PE/2Z/2C/3Pcc	11,13	470,40
PE/2Z/3C/3Pcc	9,18	167,10

From the results it can be seen that that the addition of nanofiller Closite 20A reduces the mechanical properties and that can be explained by failure to achieve good dispersion of filler in the LDPE matrix. When filler particles are not well dispersed in the polymer matrix, the particles tends to produce a range of micro cracks and the mechanical properties will decrease [10,11]. In the case of higher filler concentration, the matrix is restricted in its ability to provide strength between packed particles and the particles that do not bond well to the matrix cause cavitations. On the other hand, the irreversible changes of the structure of the macromolecules give rise to a deterioration of the mechanical properties of the polymeric materials [12,13].

4. CONCLUSION

From the results of thermal analysis and mechanical properties it can be concluded that increase in thermal stability is observed for the samples PE/2Z/3C/1Pcc and PE/2Z/3C/2Pcc. On the other hand, good mechanical properties for PE/2Z/3C/1Pcc and PE/2Z/3C/2Pcc are observed. Further on, it can be seen some deterioration and discrepancy of the thermal properties due to aggregation of the fillers and additives in LDPE nanocomposites.

5. LITERATURE

1. Giannelis, E.P., Adv Mater **8,** 127, 1996.
2. Alexander, M., Dubois, P. Tao, S., Garces, J.M., Jerome, R., Polymer **43**, 2123, 2002.
3. LeBaron, P.C., Wang Z., Pinnavia, T.J., Appl Clay Sci **15,** 11, 1999.
4. Biswas, M., Ray, S.S., Adv Polym Sci **155,** 167, 2001.
5. Gilman, J.W., Appl Clay Sci **15,** 31, 1999.
6. Zanetti, M., Camino, G., Thomann, R., Mulhaupt, R., Polymer **42,** 4501, 2001.
7. Usuki, A., Kato, M., Okada, A., Kurauchi, T., J Appl Polym Sci **63,** 137, 1997.
8. Kotsilkova, R., Petkova, V., Pelovski, Y., J Therm Anal Calorimetry **64**, 591, 2001.
9. Alexandre, M., Dubois, P., Mater Sci Eng **28**, 1, 2000.
10. Uotila, R., Hippi, U., Paavola, S., Seppälä, J., Polymer **46,** 7923, 2005.
11. Galeski, A., Prog Polym Sci **28,** 1643, 2003.
12. Kontou, E., Niaounakis, M., Polymer **47,** 1267, 2006.
13. Jose, S., Aprem, A.S., Francis, B., Chandy, M.C., Werner, P., Alstaedt, V., Thomas, S. Eur Polym J **40,** 2105, 2004.

SBR LATEX REPAIR MORTAR PROPERTIES

Anamarija Rogina, Neven Ukrainczyk, Tomislav Matusinović
University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 20, Zagreb, Croatia (nukrainc@fkit.hr)

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

ABSTRACT:
This paper presents novel results on properties of Styrene-Butadiene-Rubber (SBR) latex modified mortar based on Calcium aluminate cement. This mortar can be advantageously used for rapid repair works. Mortar specimens with constant consistency (160 ± 10 mm) and constant W/C ratio were prepared with river sand (0 – 4 mm). Solid content of SBR latex was varied as 0%, 3%, 6% and 9% of cement mass. Specimens were tested after treatment at different curing conditions: 1 and 7 days at room temperature and subsequent transformation at 70 °C. Examined properties of latex modified repair mortar are consistency of fresh state mortar, adhesion in tension, flexural and compressive strength, dynamic modulus, total, open, and closed porosity of hardened mortars. Adhesion to concrete substrate was investigated on specimens with 0% and 9% of solid content.

The measurement results indicate that SBR latex improves workability of fresh state mortar and thus enables a reduction in mixing water content (W/C). Stiffness decreases while flexural and adhesion strengths increase with latex content addition in mortar specimens, due to polymer coagulation process and co-matrix formation.

Keywords*: calcium aluminate cement, SBR latex, latex modified mortar, mechanical properties, adhesion strength.*

Introduction

Calcium aluminate cement (CAC) is a special cement characterized by being especially fast hardening with high early strengths at low temperatures. Due to this ability, CAC is advantageously used for repair work of highways, airport runways, internal and external building surfaces.[1]

The properties of CAC mortars can be improved by adding a polymer admixture. During the mortar hardening, the polymer can form another network in the material, which fills up pores in the cement matrix and improves the bonding between aggregates and cement paste.[2] As a result of this co-matrix formation, polymer modified mortars have low permeability, good freeze - thaw resistance, relatively higher flexural and adhesion strength to an existing concrete substrate, which allow those materials usage as repair materials for concrete buildings, concrete bridges, highway covering materials and waterproof materials.[2-4]

The inclusion of polymer latex improves the workability of fresh state, due to the "ball bearing" action of polymer particles, the entrained air and the dispersing effect of surfactants and polymers in latexes.[5,6] This provides a significant *W/C* reduction which influence has a positive effect on porosity, compressive and flexural strength of hardened mortar. Therefore, reducing porosity and increasing flexural strength while keeping its compressive strength.[5,7,8]

A polymer can be added to cement materials by: (a) keeping constant the water-to-cement ratio (*W/C*), (b) fitting the consistency by adjusting the *W/C* ratio.[9]

The results of an LMM study with constant consistency and constant *W/C* ratio with varying latex (solid) content are summarized in this paper.

Experimental

1. *Materials*

Calcium aluminate cement "ISTRA 40" (Istra Cement d.d.); Styrene-Butadiene-Rubber (SBR) (LGM d.o.o. Zagreb, 47 % solid content) with a nonionic surfactant and antifoaming; distilled water and river sand with size of 0 - 4.0 mm.

2. *Specimen preparation*

Specimen preparation was divided in two parts: (1) specimens with constant consistency (**EP1**) of 160±10 mm (Tab. 1), and (2) specimens with constant water-to-cement ratio (*W/C*) of 0.47 (**EP2**). Specimens of each batch were cured in different curing conditions (Tab. 2).

The sand-to-cement ratio for all specimens was 3 and latex solid-cement ratios (*p/c*) were 0 %, 3 %, 6 % and 9 %. The amount of water in the latex emulsion was taken into account in the *W/C* ratio.

The following mixing method was used to reduce entrapped air which is in greater evidence when the latex is added to the mix. For both parts, the mixing method was the same: first cement and sand were mixed together in a standard laboratory mixer for 1 min at 140 rpm. The water was then added into the mix and mixing continued for 2 minutes at the same speed. Lastly, latex was added and a final stage of mixing continued for one minute at the same speed.

The consistency (fluidity) of the fresh state mortar was tested using a flow table. After the fluidity was measured, fresh mixtures were cast into prismatic moulds (40 x 40 x 160 mm)

and vibrated. Molded specimens were cured for 24 hours at 22 °C and at 90 % of relative humidity.

Table 1 *W/C* ratio of specimens with constant consistency (160±10 mm) at different *p/c* ratio.

p/c, %	0	3	6	9
W/C	0.470	0.465	0.455	0.445

Table 2 Specimen curing conditions.

Series	*In the mould*	*Without the mould*
1	24 h, T = 22 °C, 90 % RH	24 h, T = 23 °C, 45 % RH
2	24 h, T = 22 °C, 90 % RH	6 d, T = 23 °C, 45 % RH
3	24 h, T = 22 °C, 90 % RH	T = 23 °C, 45 % RH + 24 h at 70 °C + 19 d at T = 23 °C, 45 % RH

3. E*xperimental methods*

The fluidity of fresh state mortars was measured using the flow table test, in accordance with EN 1015-3.

Bending and compression test of hardened mortars were carried out according to EN 1015-11. The bending tests were performed with 40 x 40 x 160 mm prisms, while the compression tests were carried out on two pieces of original prism obtained by the former bending test.

To investigate porosity of prepared materials the total, open and closed porosity measurements were carried out. Total porosity was calculated according to the equation (1):

$$P_{TOTAL}\ [\%] = \frac{\frac{1}{\rho_D} - \frac{1}{\rho_S}}{\frac{1}{\rho_D}} \cdot 100 \qquad (1)$$

Where ρ_S is the solid density and ρ_D the dry density. The solid density was gained by the milled specimens, while the dry density was determined on the milled samples by using picnometer method. Drying of samples was achieved using vacuum pump at 0.6 mBar, for 48 h. The open porosity of pieces of (pyramid) samples after compression strength tests was determined from the weights of dry, saturated and submerged samples for each polymer contents, according to the following equation:

$$P_{OPEN} = \frac{W_{sat} - W_D}{V_{Arhim}} 100\% \qquad (2)$$

Where W_D is the dry weight, W_{sat} is the saturated weight (specimen submerged in water for 24 h) and V_{Arhim} is the volume of the saturated sample determined by the Archimedes method. The closed porosity of each specimen was calculated from total and open porosity.

Ultrasonic modulus (E) for each specimen was determined by the equations (3) and (4):

$$E\ [GPa] = \frac{v^2 \rho}{K} \qquad (3)$$

$$K = \frac{(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \qquad (4)$$

Where ρ [g cm^{-3}] is the sample density, v [km s^{-1}] is the velocity of ultrasonic pulse propagation through the specimen (160 mm long) and ν is Poisson's coefficient taken to be ν = 0.2 for all contents of latex[8]. The velocity of ultrasonic pulse propagation through the specimen was measured by a TICO Proceq Testing Instruments with a time resolution of 0.1 μs, voltage impulse of 1 kV, a pulse repetition of 3 s^{-1} and a frequency of 54 kHz.

An adhesion in tension test was carried out on LMM specimens with 0 % and 9 % of solid content and constant *W/C* ratio (0.47), according to EN 1015-12. Firstly, a thin adhesion bond was coated on the substrate surface and the fresh state mortar was carefully spread on the covered substrate using a notched steel trowel. The adhesion between LMM and substrate surface was measured after 7 days with curing conditions as given in Table 3. Hardened mortars were cut into 50 mm diameter pieces on which were glued metallic pull head plates with a fast hardening epoxy adhesive. After adhesive curing, the pull off tensile test using the test machine was performed.

Table 3 Specimen curing conditions for adhesion measurement.

Days	*Curing conditions*
1	*T* = 22 °C, 90 % RH
7	*T* = 22 °C, 45 % RH

Results and discussion

1. *Fresh state*

The consistency result of fresh state LMMs of both experimental parts (EP1 and EP2) with different latex solid content (*p/c*) are summarized in Tab. 4. Specimens with constant *W/C* ratio show an increase in workability by increasing the *p/c* ratio, due to plasticising effect of the latex emulsion.[5]

Table 4 Consistency of fresh state LMM for each *p/c* ratio.

p/c, %	*Consistency, mm*	
	EP1	**EP2**
0	170	150
3	160	155
6	150	170
9	155	195

2. *Hardened state*

The total and closed porosity of EP1 and EP2 specimens at different curing conditions are summarized in Tabs. 5 and 6. EP1 specimens show an increase of total and closed porosity by increasing latex content for all series, due to entrained air gained by the mixing process. The EP2 specimens show a decreasing trend at higher latex content for both total and closed porosity. Total and closed porosities of EP2 are lower when compared to EP1. Specimens cured at the conditions of series 2 have the lowest values of total and closed porosity for both EP1 and EP2, due to higher polymer coagulation process range.

Table 5 Total and closed porosity of EP1 at different curing conditions.

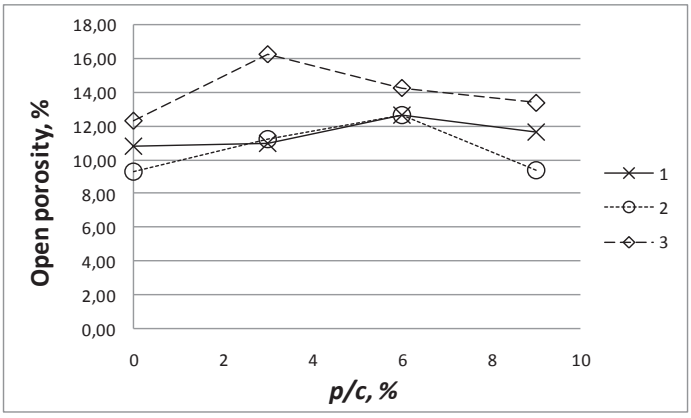
p/c, %	*Total porosity, %*			*Closed porosity, %*		
	1	2	3	1	2	3
0	30.36	12.34	30.82	19.55	9.35	18.52
3	27.31	32.32	36.98	16.35	12.26	20.73
6	32.37	28.74	30.81	19.69	16.11	16.56
9	34.95	21.49	33.89	23.31	12.03	20.53

Table 6 Total and closed porosity of EP2 at different curing conditions.

p/c, %	*Total porosity, %*			*Closed porosity, %*		
	1	2	3	1	2	3
0	30.36	12.34	30.82	19.55	9.35	18.52
3	31.76	21.70	40.32	20.31	11.43	24.50
6	28.38	25.12	30.50	16.68	12.93	15.93
9	26.90	19.55	27.93	17.03	8.85	14.44

Open porosity of EP1 and EP2 specimens for each latex content at different curing conditions are shown in Figs. 1a) and b).

(a)



(b)

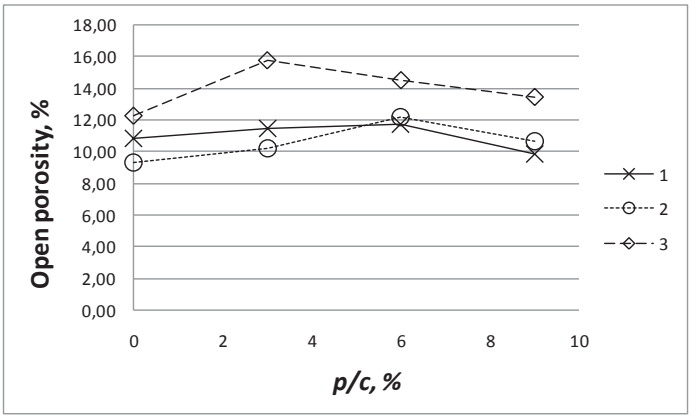


Fig. 1. Open porosity of a) EP1; b) EP2 LMMs with different latex content.

The open porosity for both EP1 and EP2 specimens decrease with increased latex content, due to a reduction in its permeability.[10,11] The transformed LMMs (serie 3) show the highest open porosity values when compared to series 1 and 2, due to formation of stable hydrates which have a smaller volume compared to the metastable ones.

Tab. 7 summarizes density and solid density of EP1 specimens at different latex content. The higher latex content decreases both densities at each curing condition, due to polymer structure. The same behavior of density and solid density can be seen on EP2 specimens (Figs. 2 and 3).

Table 7 Density and solid density of EP1 at different curing conditions.

p/c, %	*Density, g cm^{-3}*			*Solid density, g cm^{-3}*		
	1	2	3	1	2	3
0	2.37	2.38	2.35	2.56	2.39	2.60
3	2.23	2.19	2.26	2.53	2.33	2.57
6	2.23	2.23	2.26	2.49	2.33	2.49
9	2.24	2.24	2.21	2.50	2.48	2.51

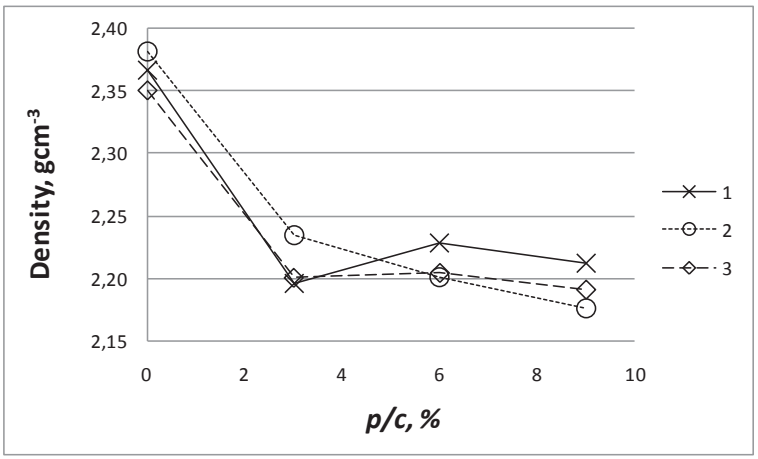


Fig. 2. Density of EP2 LMMs with different latex content.

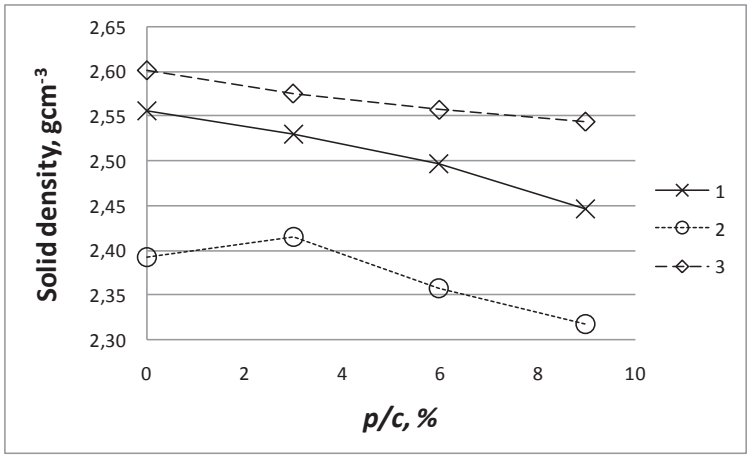


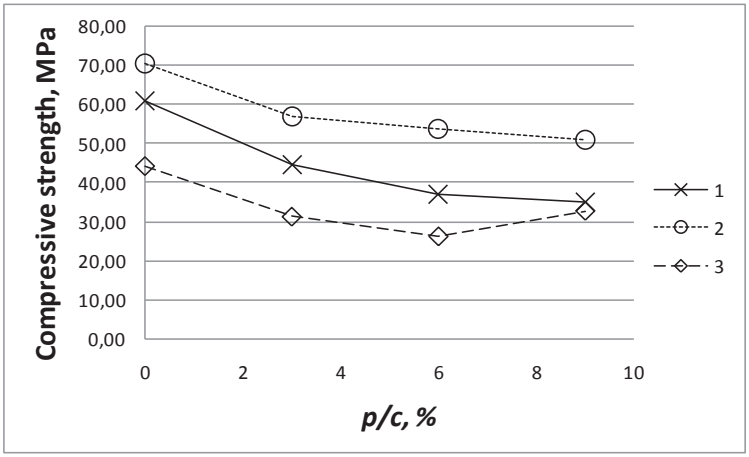
Fig. 3. Solid density of EP2 LMMs with different latex content.

Series 2 of EP2 part shows the lowest solid density, due to a higher hydration process range. The fully converted specimens of series 3 have the highest solid density, due to greater density of formed stable hydrates.

Compressive strengths at different curing conditions for EP1 and EP2 are shown in Figs. 4a) and b), respectively. Specimens of both experimental parts show the same trend, a higher latex content reduces compressive strength of LMM, due to lower mechanical capacity of latex

compared to mortar. Test results show that LMMs of series 2 (cured for 7 days) have the highest values, due to higher hydration process range. The lowest compressive strength values for both EP1 and EP2 have LMMs of series 3, due to the transformation process, which is in agreement with porosity results.

(a)



(b)

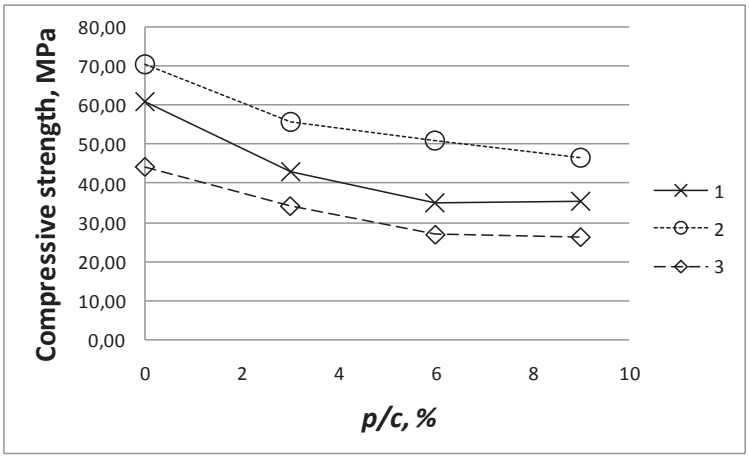
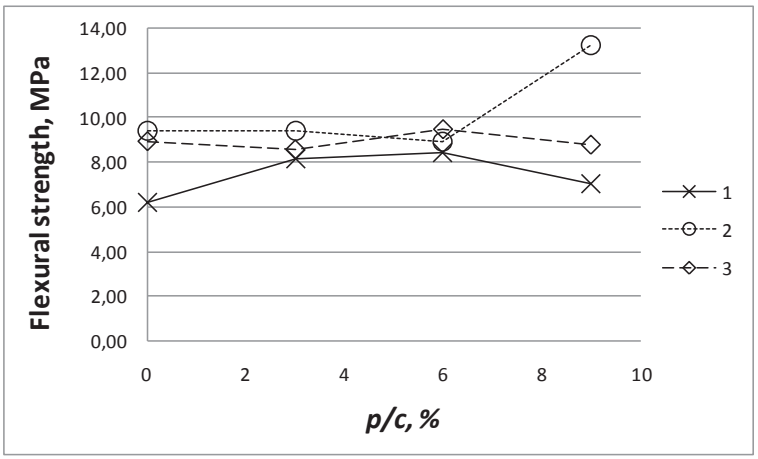


Fig. 4. Compressive strength of a) EP1; b) EP2 LMMs with different latex content.

The addition of SBR latex increases the flexural strength of LMM [5,9] (Figs. 5a) and b)), which can be better seen on EP2 specimens. Once again, the highest values of flexural strength are obtained for specimens of series 2 for both experimental parts, due to higher latex coagulation and hydration process range than in series 3. Transformed specimens have the lowest values due to the well known phenomenon of increased porosity occurring during the transformation reactions[1].

(a)



(b)

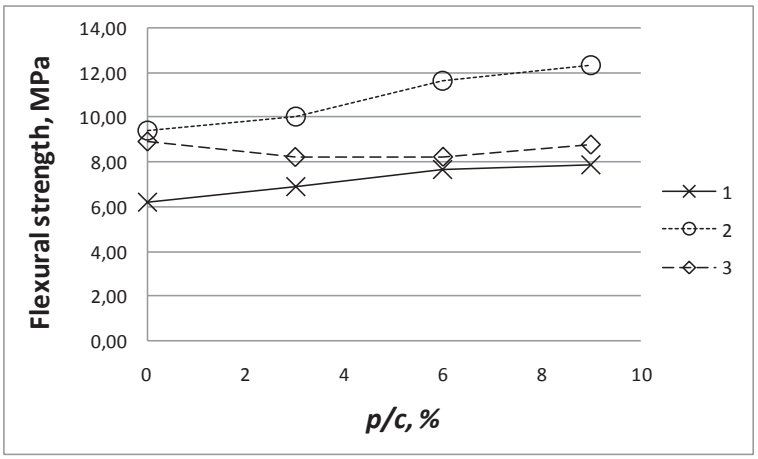


Fig. 5. Flexural strength of a) EP1; b) EP2 LMMs with different latex content.

Examining Fig. 5, it can be seen that there is no significant difference in flexural strength between EP1 and EP2 specimens.

Tab. 8 summarizes the ultrasonic velocity for EP1 and EP2 latex modified mortars. The inclusion of polymeric latex decreases the ultrasonic velocity, which is in agreement with density results.

Table 8 Ultrasonic velocity of EP1 and EP2 specimens at different curing conditions.

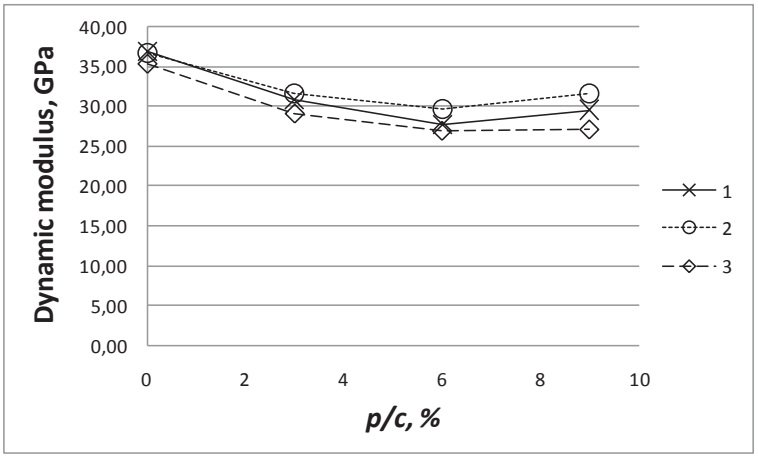
p/c, %	*Ultrasonic velocity, km s^{-1}*					
	EP1			**EP2**		
	1	2	3	1	2	3
0	4.16	4.14	4.09	4.16	4.14	4.09
3	3.92	4.00	3.78	3.69	4.12	3.85
6	3.72	3.84	3.64	3.56	4.07	3.68
9	3.83	3.96	3.69	3.48	4.03	3.57

The highest ultrasonic velocity values are observed for series 2 for both experimental parts, due to higher coagulation process range, higher hydration degree and lowest porosity.

LMM stiffness decreases with increasing latex content for EP2 specimens, as shown in Fig. 6a), due to lower polymer stiffness compared to mortar stiffness.[8] EP1 specimens show a

slightly higher stiffness at the highest latex content, due to lower content of water. LMMs of series 2 show the greatest stiffness, due to a further hydration process.

(a)



(b)

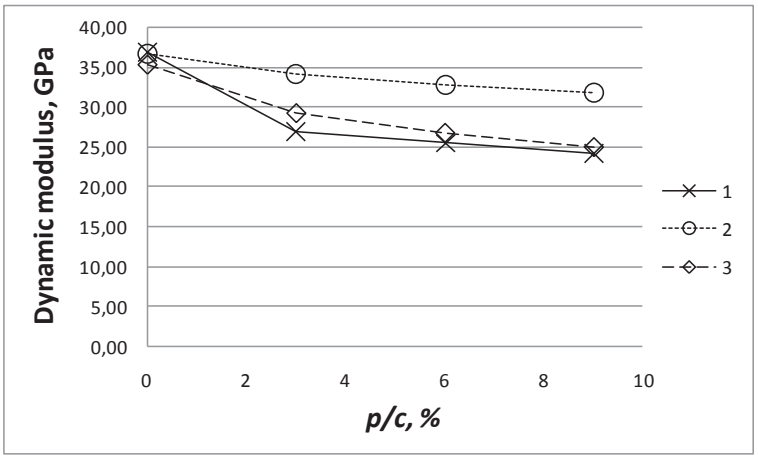


Fig. 6. Dynamic modulus of a) EP1; b) EP2 LMMs with different latex content.

Adhesion was measured after 7 days curing at the conditions specified in Table 2 (1 d at 90 % RH and 6 d at 45 % RH). The adhesion in tension test was carried out on LMM specimens with 0 % and 9 % of solid content and constant *W/C* ratio (0.47). From the results, shown in Table 9, it is observed that the latex significantly increases the bound strength to the (Portland cement) concrete substrate. Both failures occurred at the interface (adhesive bound) between concrete substrate and the investigated CAC repair mortar.

Table 9 Results of adhesion in tension.

Specimen	*Strength, MPa*
0 %	1.1
9 %	1.6

Conclusion

The inclusion of SBR latex increases the workability of fresh state mortar, which provides mortar preparation with a lower water-to-cement (*W/C*) ratio.

1. Lower content of free water, which is a result of adding latex and fitting consistency, provides lower open porosity. Due to lower porosity, permeability of LMMs with constant *W/C* ratio, and constant consistency may be reduced.
2. Flexural strength of LMMs has been improved by increasing the latex content. At the same time, LMM stiffness is decreased.
3. SBR latex modified mortars, based on calcium aluminate cement, have been prepared with constant *W/C* ratio, and those with constant consistency can be applied as repairing mortars.

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.

References:

1. Bensted, J.: *Calcium Aluminate Cements, in Structure and Performance of Cements*, 2nd ed., (ed. Bensted J, Barnes P), London, 2002., 114-138.
2. Chandra, S., Ohama, Y., *Polymers in Concrete*, CRC Press, 1994.
3. Kuhlmann, L.A., *Using styrene– butadiene latex in concrete overlays*, Transp. Res. Rec. 1204 (1988) 52–58.
4. Walters, D.G., *Latex hydraulic cement additives*, Transp. Res. Rec. 1204 (1988) 71–76.
5. Ohama, Y.: *Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortars*, New Jersey, USA, Noyes Publications, 1995.
6. Đureković, A.: *Cement, cementni kompozit i dodaci za beton*, Školska knjiga, Zagreb, 1996 (in Croatian).
7. Midness, S. and Young, J.F.: *Concrete*, Eaglewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1981.
8. Ramakrishnan, V.: *Latex Modified Concretes and Mortars*, National Cooperative Highway Research Program, Washington, 1992.
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.
10. Ray, I., Gupta, A.P., Biswas, M., *Effect of latex and superplasticiser on Portland cement mortar in the hardened state*, Cem. Concr. Compos. 17 (1995) 9 –21.
11. Shaker, F.A., El-Dieb, A.S., Reda, M.M., *Durability of styrene –butadiene latex modified concrete*, Cem. Concr. Res. 27 (5) (1997) 711 –720.

MOGUĆNOST PRIMJENE NEKIH ČELIKA ZA IZRADU ELEMENATA LANCA IZLOŽENIH AGRESIVNOM DJELOVANJU MEDIJA

APPLICATION CAPABILITY OF SOME STEELS FOR CHAIN ELEMENTS CONSTRUCTION EXSPOSED TO AGRESIVELY WORK OF MEDIA

Goran Rozing[1], Antun Pintarić[2], Vlatko Marušić[3]
[1]Elektrotehnički fakultet, Kneza Trpimira 2b, 31 000 Osijek, [2] Veleučilište Lavoslav Ružička u Vukovaru, Županijska 50, 32000 Vukovar, [3]Strojarski fakultet , Trg I.B.M. 2, 35 000 Slavonski Brod

Stručni članak/ Professional paper

SAŽETAK :
U tijeku transporta suncokretove pogače prema hladioniku, u pogaču se dodaje deguminacioni talog kao balast koji je nastao u procesu deguminacije sirovog ulja. Navedeni talog u sebi sadrži fosfatide koji u procesu biološke razgradnje sa suncokretovom pogačom tvore masne kiseline. Navedene masne kiseline „agresivno“ djeluju na sastavne dijelove lanca. U radu je ispitivano trošenje dijelova lanca (čahure i svornjaci) izrađenih od austenitnog korozijski postojanog čelika. Konstatirano je da se trošenje manifestira oštećivanjem spojnog mjesta lamela/čahura/svornjak, a da je dominantni mehanizam trošenja adhezija. Navedeno trošenje spojnog mjesta za posljedicu ima povećanje koraka lanca i „naskakanje“ na tjeme zuba lančanika, što uzrokuje pojavu nedopuštenih sila istezanja i kidanja spojnog mjesta lanca.

Ključne riječi: *trošenje, elementi lanca, adhezija, korozijski postojan čelik*

ABSTRACT:
In the transport of sunflower cake to icebox, in cake is added degumming slop as ballast wich was made in degumming proces of crude vegetable oil. Above slop inherently consists phosphatides which in biodegradability process with sunflower cake make fatty acids. Above fatty acids work agresively on chain components. In the paper it was analysed chain elements wear (shells and bolts) made of austenitic stainless stell. It was determined that the wear is manifested in damage of contact place (flange-shell-bolt), and that dominated mechanism of wear is adhesion. Above wear of contact place for consequence has increase of chain pitch and “skipping” on vertex tooth of sprocket, what causes the appearance of illicit stretching forces and tearing of chain contact place.

Key words: *wear, chain elements, adhesion, stainless stell*

1. UVOD

Do otkaza, odnosno prestanka funkcionalnog rada dijelova, najčešće može doći uslijed loma i uslijed trošenja, iako su mogući i drugi uzroci. Dok je havarija posve nepredvidljiv najčešće trenutačan proces, dotle je trošenje materijala uglavnom postupno, ali ipak limitirajuće za vijek trajanja dijelova. Stoga je jedan od krajnjih ciljeva izučavanja procesa trošenja omogućiti rad dijelova u danim uvjetima uz poznate i prihvatljive vrijednosti trenja i trošenja [1].

U pogonu prešaone, pripremljeno suncokretovo sjemenje mehaničkim putem se cijedi u pužnoj preši slika [2]. Nakon završnog prešanja, kao ostatak nakon iscjeđivanja sjemenja, dobiva se suncokretova pogača. U tijeku transporta suncokretove pogače prema hladioniku, u pogaču se dodaje deguminacioni talog kao balast koji je nastao u procesu deguminacije sirovog ulja. Navedeni talog u sebi sadrži fosfatide koji u procesu biološke razgradnje sa suncokretovom pogačom tvore masne kiseline. Navedene masne kiseline „agresivno“ djeluju na sastavne dijelove lanca. Nadalje, pogača se putem vjedričnog elevatora transportira na proces mljevenja pogače. Nakon mljevenja, pogaču je potrebno ohladiti i vanjskim vjedričnim elevatorom transportirati na skladištenje u dnevni spremnik.

U ovom radu analizom je obuhvaćen lanac vjedričnog elevatora suncokretove pogače, kapaciteta oko 250 t/dan. Nakon prve ugradnje na novoinstaliranom originalnom vanjskom i unutarnjem vjedričnom elevatoru suncokretove pogače, odnosno njegovom lancu, nakon kraćeg perioda uporabe uočena su prekomjerna oštećenja, makro vidljiva golim okom na lamelama, svornjacima i čahurama lanca elevatora [3].

Nakon svega tri mjeseca rada lanca elevatora sa dijelovima izrađenim od ugljičnih čelika, došlo je do prekomjernog oštećenja lanca. Tadašnja ispitivanja pokazuju, kako su lamele bile izrađene od čelika za poboljšavanje C45E dok su čahure i svornjaci bili izrađeni su od čelika za cementiranje C15E. Analiza rezultata ispitivanja dijelova lanca izrađenih od ugljičnih čelika, pokazuje da je najvjerojatnije neadekvatna toplinska obrada utjecala na nedovoljnu čvrstoću lamela, a sa druge strane da su svornjaci i čahure cementirani na nedovoljnu dubinu što je rezultiralo prebrzim trošenjem površinskog sloja.

S obzirom da lanac elevatora radi u uvjetima djelovanja nekih sastojaka masnih kiselina prisutnih u suncokretovoj pogači, koji „agresivno“ djeluju na sastavne dijelove lanca, odabrani pristup rješavanju uočenog problema sastojao se u izradi dijelova lanca (čahure i svornjaci) od korozijski postojanog čelika.



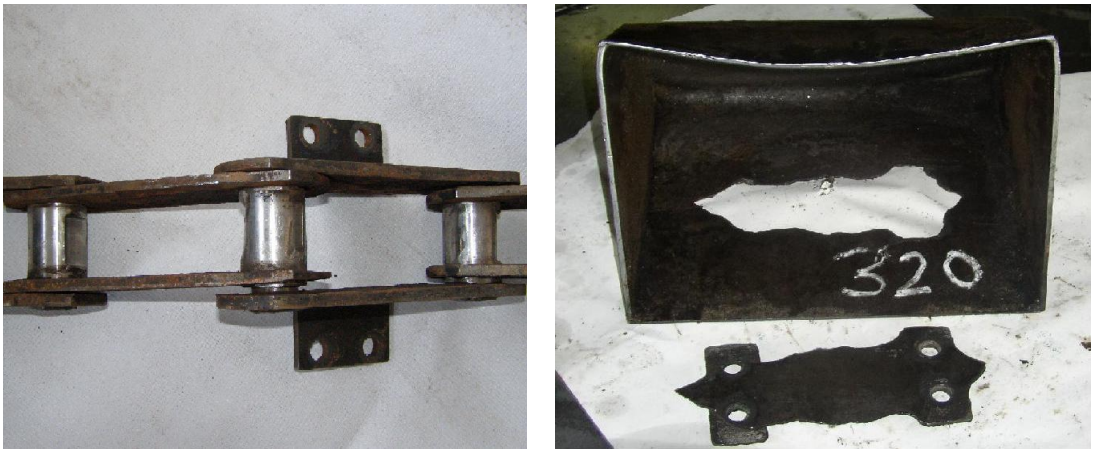
Slika 1. *Prikaz oštećenog lanac u gonjenoj glavi elevatorskog transportera*

2. SNIMANJE STANJA ISTROŠENOSTI LANCA VJEDRIČNOG ELEVATORA

Tribologija se kroz analizu uzoraka bavi proučavanjem posljedica trenja i trošenja. Do utvrđivanja uzroka dolazi se praćenjem mjerljivih karakteristika i paramatara tribosustava.

Nakon deset mjeseci rada sa dijelovima lanca izrađenim od korozijski postojanog čelika, došlo je do ponovnog oštećivanja lanca. Kao eksperimentalni materijal koristio se korozijski postojan čelik X5 CrNiMo 17-12-2 (EN 10088-1), iz kojeg su se izradili dijelovi (čahure i svornjaci) u kombinaciji sa ostalim dijelovima lanca (lamele) izrađenim od ugljičnog čelika za poboljšavanje. Ovaj tip visokolegiranog čelika s Cr i Ni (Mn) koji proširuje austenitno područje sve do normalnih temperatura, kojem je jedna od karakteristika i dodatno legirannje Mo, što pospješuje pojavu 5...10 % ferita u mikrostrukturi ili djeluje stabilizirajuće kod opasnosti od interkristalne korozije [4].

U normalnim uvjetima rada eksploatacijski vijek trajanja lančastog transportera trebao bi se kretati oko dvije godine. Zbog navedenog nephodno je bilo izvršiti laboratorijska ispitivanja, te na osnovu analize rezultata ispitivanja, utvrditi uzroke nastalih oštećenja lanca elevatora (slika 2).



a) b)

Slika 2. *Izgled oštećenog lanaca (a) i vjedrica otkinuta s papuče (b)*

Jedan od nekoliko mogućih pračenja proces trošenja je i mjerenje promjene geometrije oblika. Promjena geometrije, a s time u vezi i dimenzija čvrstih elemenata tribosustava može ne samo poslužiti kao pokazatelj predstojećeg kvara, nego ukazuje i na to koji dio radne površine triboelementa je najizloženiji trošenju [1]. Dimenzionalnom kontrolom dijelova lanca koji svojim trošenjem uzrokuju promjenu koraka lanca izmjereno je sljedeće:

- lamela unutarnja, provrt Ø42 se istrošio za 0,8 mm,
- čahura unutarnji promjer se povećao za 0.9 mm.

Korak lanca iznosi 160 mm. Istrošenje jednog tribopara, koji svojim trošenjem uzrokuje promjenu koraka (lamele, čahura i svornjak) iznosi oko 2 mm, a takvih je 6,25 triboparova na dužnom metru lanca. Iz toga se može zaključiti da produljenje lanca, kao posljedica trošenja dijelova, može doseći i preko 12,5 mm po dužnom metru, što rezultira ukupnim izduženjem lanca od 400 mm na dužini lanca od 32 m. Tako veliko trošenje se odražava na povećanje koraka lanca i „naskakanje“ na tjeme zuba lančanika, što uzrokuje pojavu nedopuštenih sila istezanja, kidanja spojnog mjesta lanca i otkidanja vjedrica sa papuča.

3. ISPITIVANJE I ANALIZA REZULTATA OŠTEĆENIH DIJELOVA LANCA

Nakon snimanja stanja i izvršene dimenzionalne analize istrošenih dijelova lanca vjedričnog elevatora, moglo se pristupiti laboratorijskom dijelu ispitivanja koje se sastojalo od:

a) ispitivanja kemijskog sastava materijala od kojih su izrađeni dijelovi lanca:

Utvrđeno je da su lamele (vanjska i unutarnja) izrađene od čelika za poboljšavanje C45E [4], dok su svornjaci Ø30 i čahura (Ø42/Ø30 x 65 mm) izrađeni od korozijski postojanog čelika X5 CrNiMo 17-12-2.

b) ispitivanja mehaničkih svojstava:

Ispitivanje mehaničkih svojstava lamela, provedena su statičkim vlačnim pokusom, a njihovi rezultati prikazani su u tablici 1. Nazivne debljine lamela i papuča iznosile su 8 mm. S obzirom na nastala korozijska oštećenja lamela i papuča, vanjske površine ispitnih uzoraka su morale biti obrađene glodanjem na prvu čistu mjeru.

***Tablica 1**: Mehanička svojstva lamela*

	Naziv	R_m MPa	R_e MPa	A_5 %
1	Unutarnja lamela	708	409	22,7
2	Vanjska lamela	731	436	20.6
3	Papuča	689	435	25,1

c) površinska tvrdoća metodom HRC:

Na svim dijelovima lanca provedena je kontrola površinske tvrdoće metodom HRC (opterećenje 150 kg). Rezultati izmjerenih tvrdoća i njihove srednje vrijednosti prikazane su u tablici 2. Treba napomenuti da nije uobičajeno da se tvrdoća nezakaljenih dijelova kontrolira Rockwell C metodom. Međutim ovdje su rezultati prikazani u HRC kako bi se istaknule razlike između pojedinih dijelova lanca.

***Tablica 2**: Površinska tvrdoća dijelova lančanog transportera*

	Naziv dijela lanca	Površinska tvrdoća, HRC	
		pojedinačno	srednja vrijednost
1	Lamela unutarnja, vanjska i papuča	10, 11, 13, 12, 11, 15, 10, 12, 11, 13	12
2	Čahura Ø42/Ø30 x 65 mm, oštećen donji dio	27	27
3	Čahura Ø42/Ø30 x 65 mm, neoštećen gornji dio	43, 41	42
4	Čahura Ø42/Ø30 x 65 mm, neoštećen srednji dio	32, 29, 21	27
5	Čahura Ø42/Ø30 x 65 mm, neoštećen donji dio	27, 23	25
6	Svornjak Ø30 neoštećene površine	21,26,22,23,23	23

3.1 Metalografska ispitivanja strukture i mjerenje tvrdoća po poprečnom presjeku (HV1)

Ispitivanje oštećenih dijelova lanca jednim dijelom je obavljeno na terenu odnosno u samoj tvornici, a drugim kompleksnijim dijelom u laboratorijima Strojarskog fakulteta u Slavonskom Brodu. Terenski dio ispitivanja sastojao se od: vizualne i dimenzionalne kontrole istrošenih dijelova. Laboratorijski dio sastojao se od ispitivanja kemijskog sastava materijala dijelova lanca, metalografskih pretraga struktura te kontrole tvrdoća (HRC, HV1).

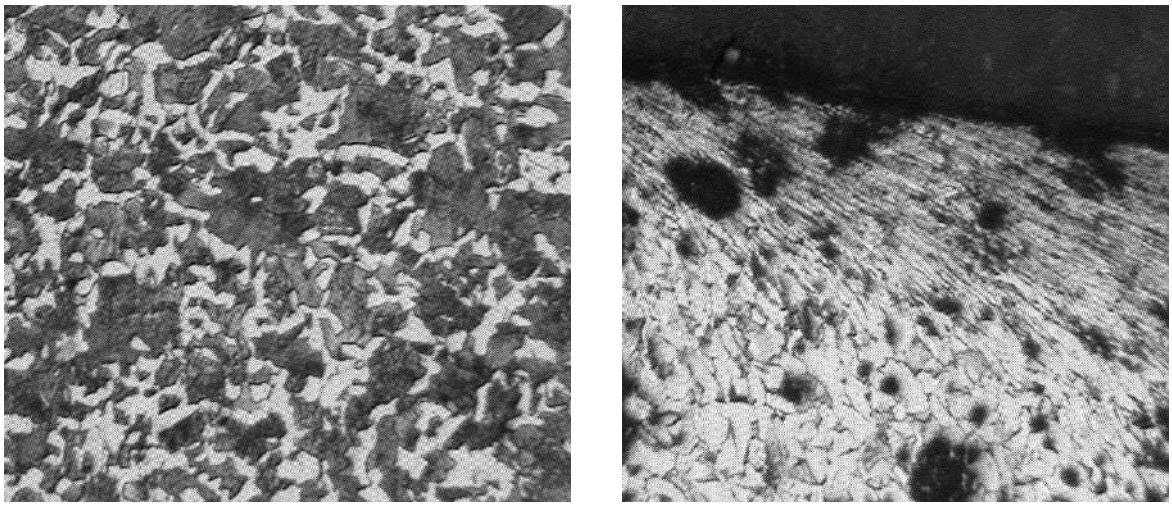
a) Lamele i papuče:

Kako su ovi dijelovi lanca izrađeni od iste vrste čelika za poboljšavanje, metalografske pretrage izvršene su samo na po jednom uzorku i to uzetom iz oštećene lamele provrta Ø30 mm i papuče istog provrta. Na (slici 3), prikazana je lamela izložena „agresivnom“ djelovanju nekih sastojaka masnih kiselina prisutnih u suncokretovoj pogači. Feritno-perlitna struktura poprečnog presjeka uzorka lamele i papuče, karakteristična za žareno stanje, prikazana je na slici 4a.



Slika 3. *Oštećena lamela usljed agresivnog djelovanja medija*

To potvrđuje i jako deformirana struktura rubnih zona provrta u vučnom dijelu lamele i papuče (slika 4b). Da su lamele isporučene u žarenom stanju, iako se radi o čeliku za poboljšavanje, osim mikrostrukture ukazuju i rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava (tablica 1). Za C45E koji je predviđen za poboljšavanje propisano je da u poboljšanom stanju ima vrijednosti R_e=480 MPa i R_m=750÷900 MPa.

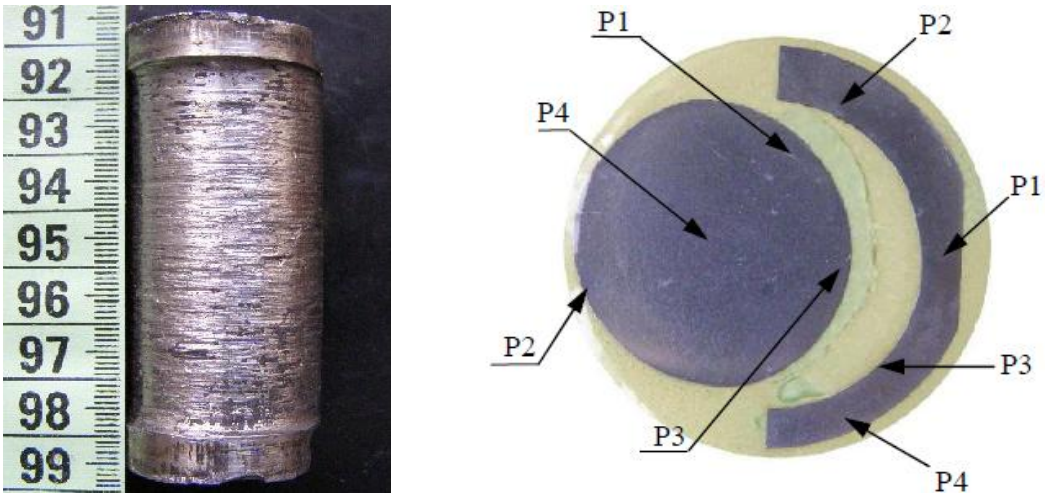


a) b)

Slika 4. *Karakteristična mikrost ruktura jezgre lamele (a) i rubna zona lamele (b)*

b) Svornjak Ø30 oštećen:

Iz svornjaka prikazanoga na slici 5a; isječen je uzorak i izvršena priprema uzorka za kontrolu toka tvrdoće i metalografiju. Ispitni uzorak oštećenog svornjaka Ø30 uzet je na mjestu "vučne“ strane lanca, (slika 5a), izborom mjesta uzorkovanja postignuta je mogućnost kontrole stanja tvrdoće i strukture od površine prema jezgri.



a) b)

Slika 5. *Izgled oštećenog svornjaka na mjestu "zajeda" (a) i makrosnimak poprečnog presjeka uzorka sa označenim pozicijama mjerenja tvrdoće na svornjaku i čahuri (b)*

Na makrosnimku poprečnog presjeka svornjaka i čahure označene su pozicije mjerenja toka tvrdoće i pozicije snimljenih mikrostruktura svornjaka kako bi bilo jasnije o kojem se mjestu na poprečnom presjeku uzorka radi (slika 5b). Vrijednosti izmjerene mikrotvrdoće (HV1) na uzorku oštećenog svornjaka prikazane su u tablici 3.

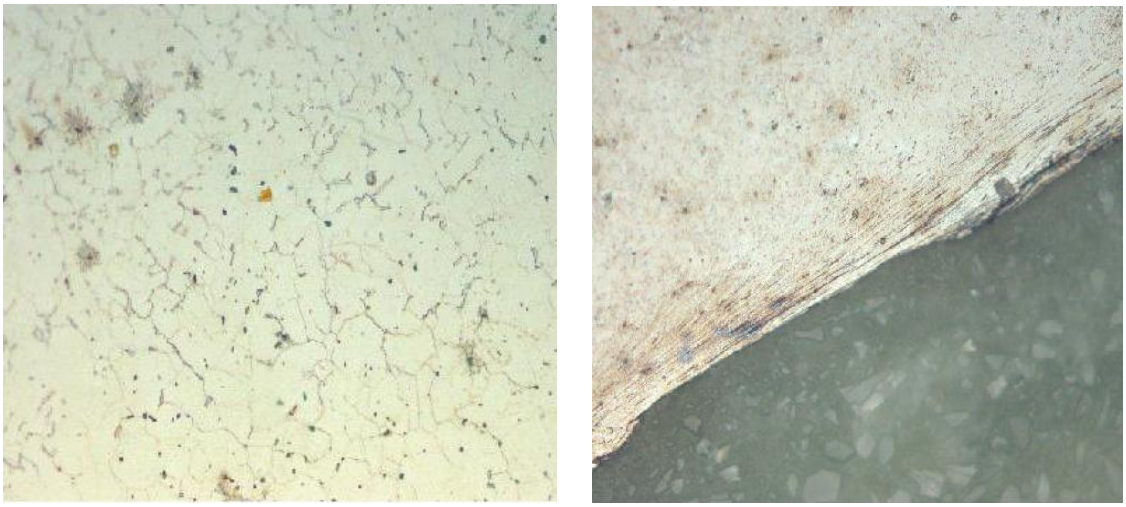
Tablica 3. *Rezultati merenja mikrotvrdoća (HV 1) na uzorku oštećenog svornjaka*

Udaljenost od ruba, mm	Tvrdoća, HV1 - Svornjak	
	pozicija 1	pozicija 2
0,1	294	269
0,2	283	276
0,3	283	263
0,5	239	269
1	193	251
1,5	182	234
2	168	214
3	171	182
jezgra	165; 168; 162; 156	

Metalografske pretrage strukture potvrdile su da svornjaci imaju austenitnu strukturu, sa izlučenim i fino raspoređenim precipitatima karbida kroma (slika 6a). Rubna zona ukazuje na intenzivno ugnječenu površinu svornjaka uz izduženje austenitnog zrna u smjeru vučnog dijela (slika 6b). Lokalno se uočava prijelaz materijala s čahure na svornjak kao posljedica djelovanja adhezijskog trošenja.

Adhezijsko se trošenje manifestira prijelazom materijala s jedne tarne plohe na drugu u uvjetima neposrednog dodira metalnih površina tijela pri relativnom gibanju. Iako ne postoji izravna ovisnost veličine trenja s trošenjem, pojava adhezijskog trošenja povezana je i s trenjem pri klizanju. U praksi se, pri konstruiranju dijelova izloženih adhezijskom trošenju, izbjegava

korištenje istovrsnih materijala. Složeniji, skuplji i teže izmjenjivi dijelovi se izrađuju od materija otpornijeg na trošenje, Materijal manje otporan na trošenje svjesno se izabire za izradu jeftinijih i/ili lakše izmjenjivih dijelova.

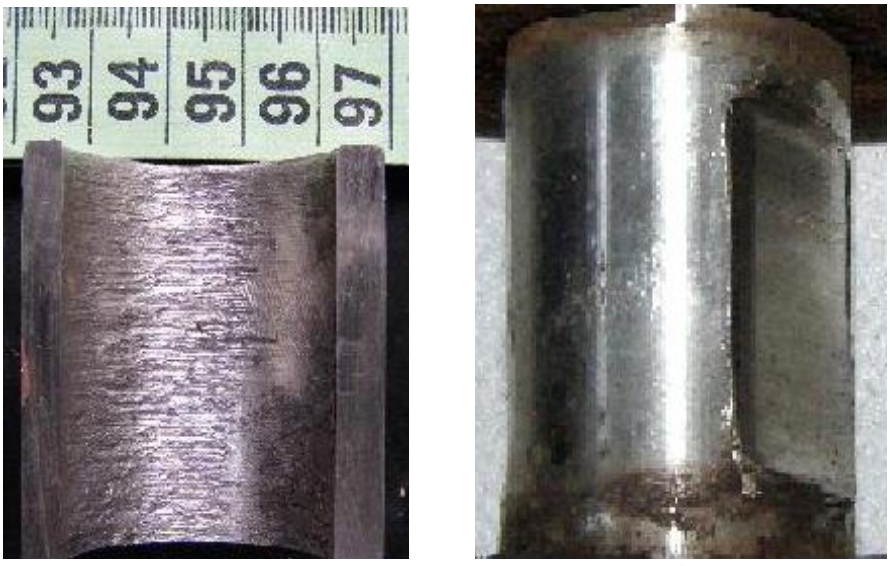


a) b)

Slika 6. *Karakteristična austenitna struktura jezgre svornjaka, povećanje 500 x (a) i struktura rubne zone svornjaka, povećanje 200 x (b)*

c) Čahura Ø42/Ø30 x 65 mm

Analizom tribosustava elevatorskog lanca za potrebe ispitivanja odabrana je vidno oštećena čahura. Čahuru je prethodno bilo potrebno isprešati iz vanjske lamele. Nakon isprešavanja, uočeno je da je ova čahura oštećena u vučnom dijelu kontakta sa svornjakom Ø30 (slika 7a) ali i sa vanjske strane uslijed kontakta s lančanikom (slika 7b).



a) b)

Slika 7. *Tragovi trošenja unutarnjeg dijela čahure (a) i oštećenje vanjskog dijela čahure uslijed kontakta s lančanikom (b)*

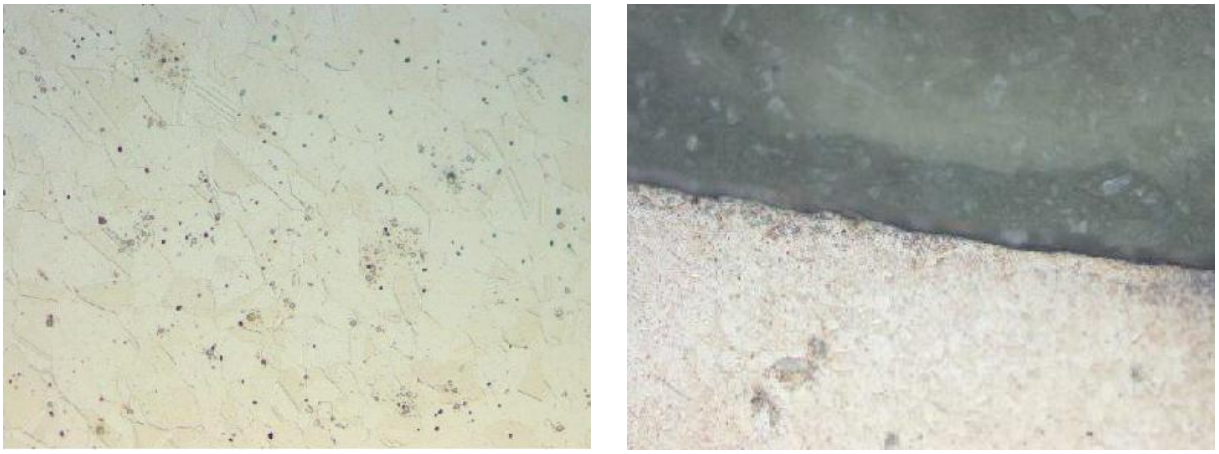
Na makrosnimku poprečnog presjeka oštećene čahure, označene su pozicije mjerenja toka tvrdoće i pozicije snimljenih mikrostruktura materijala čahure kako bi bilo jasnije o kojem

se mjestu na poprečnom presjeku uzorka radi (slika 5b). Vrijednosti izmjerene mikrotvrdoće (HV1) na uzorku oštećene čahure prikazane su u tablici 4.

***Tablica 4**. Rezultati merenja mikrotvrdoća (HV 1) na uzorku oštećene čahure*

Udaljenost od ruba, mm	Tvrdoća, HV1 - Čahura	
	1	2
0,1	269	348
0,2	269	330
0,3	263	305
0,5	251	357
1	229	219
1,5	214	189
2	210	193
3	205	185
jezgra	171; 197; 203; 197	

Karakteristična austenitna struktura jezgre čahure ista je kao kod svornjaka (slika 8a). Na slici 8b. prikazan je površinski sloj svornjaka, gdje se mogu uočiti izlučeni i finoraspoređenim precipitati karbida kroma. S obzironm da je čahura izrazito oštećena s vanjske strane uslijed kontakta s lančanikom neophodno je bilo obaviti i ispitivanje površinske tvrdoće lančanika. Ispitivanje lančanika obavljeno je na terenu pomoću prijenosnog tvrdomjera MIC10, a utvrđeno je da tvrdoća uzubljenog dijela iznosi oko 60 HRC.



a) b)

***Slika 8.** Austenitna struktura jezgre čahure, povećanje 500 x (a) i struktura rubne zone čahure, povećanje 200 x (b)*

4. ZAKLJUČAK

U svrhu mjere produljenja eksploatacijskog vijeka lanca elevatora, napravljena je analiza oštećivanja dijelova lanca (čahure i svornjaci). Analizom dobivenih rezultata ispitivanja, dostavljenih dijelova lanca elevatora utvrđeno je da su:

▪ Lamele izrađene od čelika za poboljšavanje C45E isporučene su u žarenom stanju pa su oštećenja provrta Ø30 nastupila kao posljedica s jedne strane nedovoljne čvrstoće lamela, a sa druge strane usljed kontakta s tvrđom "čahurom" Ø42/Ø30x65 na što ukazuje tablica 2. Trošenje se manifestira oštećivanjem spojnog mjesta (vanjska lamela-svornjak), a kao rezultat toga je po

povećanje koraka lanca i „naskakivanje“ na vrh zuba lančanika, što uzrokuje pojavu nedopuštenih sila istezanja i kidanja spojnog mjesta lanca.

▪ "Čahure" Ø42/Ø30x65 mm izrađene su od čelika X5 CrNiMo 17-12-2, na što ukazuje kemijska analiza uzorka. Makrosnimka poprečnog presjeka pokazuje da je do odnošenja površinskog sloja došlo uglavnom u "vučnom" dijelu čahure, uslijed kontakta sa svornjakom S druge strane vanjska površina čahure oštećena je uslijed zajedničkog kontakta sa znatno tvrđom uzbinom lančanika.

▪ Svornjaci Ø30 također su izrađeni od istog čelika kao i „čahure“. Rubna zona ukazuje na intenzivno ugnječenu površinu svornjaka uz izduženje austenitnog zrna u smjeru vučnog dijela gdje je najvjerojatnije došlo do očvrsnuća površinskog sloja uslijed „hladne deformacije“ tj. udarnog opterećenja između svornjaka i čahure. Lokalno se uočava pojava adhezijskog trošenja koje se manifestiralo prijelazom materijala sa jedne tarne plohe na drugu odnosno sa svornjaka na čahuru.

Analizirani elevatorski lanac pokazatelj je da se pravilnim izborom materijala dijelova lanca može direktno utjecati na njihov eksploatacijski vijek. Utvrđeno je da se izradom dijelova lanca (čahure i svornjaci) od austenitnog korozijski postojanog čelika X5 CrNiMo 17-12-2 postiglo produljenje vijeka lanca za 58% u odnosu na dijelove lanca izrađenih samo od ugljičnih čelika. Također treba istaknuti da nije moguće jednim materijalom niti metodom i postupkom (zaštite) riješti sve probleme trošenja. Zbog toga je nužno poznavanje očekivanog procesa trošenja, kako bi se svakom od dijelova moglo pružiti odgovarajući materijal i postupak zaštite.

5. LITERATURA

[1] Marušić, V.: Tribologija u teoriji i praksi, Strojarski fakultet Slavonski Brod, ISBN 978-953-6048-44-1, Slavonski Brod, 2008.

[2] Marušić, V., Štrucelj, D.; Ivandić, Ž.: Povećanje učinkovitosti procesa prerade sjemena suncokreta primjenom novih postupaka zaštite za smanjenje intenziteta trošenja dijelova pužnih preša za cijeđenje ulja // *Kemija u industriji : časopis kemičara i tehnologa Hrvatske*. 53 (2003), 9; 393-400.

[3] Rozing, G., Krumes, D., Marušić, V.: *Analiza prekomjernog trošenja vjedričnog elevatora*, Zbornik 15. Međunarodno savjetovanje ODRŽAVANJE 2009, Opatija 2009, str. 105-111.

[4] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof,: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, ISBN 953-6313-77-4, Zagreb, 2007.

[5] EN 10027-1

ANALIZA REZULTATA MJERENJA DEBLJINE PREMAZA SUKLADNO NORMI ISO 5725

ANALYSIS OF THE COATING THICKNESS MEASUREMENT RESULTS IN ACCORDANCE TO THE ISO 5725 NORM

Biserka Runje, Vesna Alar, Ivan Grdenić
Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, Ivana Lučića 1, 10000 Zagreb
e-mail:biserka.runje@fsb.hr, vesna.alar@fsb.hr

Stručni članak/ Professional paper

SAŽETAK:
U posljednje vrijeme postavljaju se sve oštriji zahtjevi na kvalitetu debljine premaza, te je procese nanošenja potrebno pratiti u svim fazama. U radu su analizirani rezultati mjerenja debljine premaza na profilu čelične konstrukcije mosta. Mjerenja su provedena mjernim instrumentom Elcometar 456 od strane četiri laboratorija. U cilju procijene točnosti i preciznosti rezultata mjerenja analiza je provedena sukladno normi ISO 5725:1994.

Ključne riječi: *debljina premaza, točnost, preciznost, ISO 5725*

ABSTRACT:
Lately the demands for coating thickness quality are becoming all the more stricter, and the coating processes need to be monitored in all stages. This paper analyses results of coating thickness measurements on a bridge steel structure profile. Measurements have been conducted using an Elcometer 456 gauge by four different laboratories. In order to evaluate accuracy and precision of measuring results, the analysis has been conducted in accordance to the ISO 5725*:* 1994 norm.

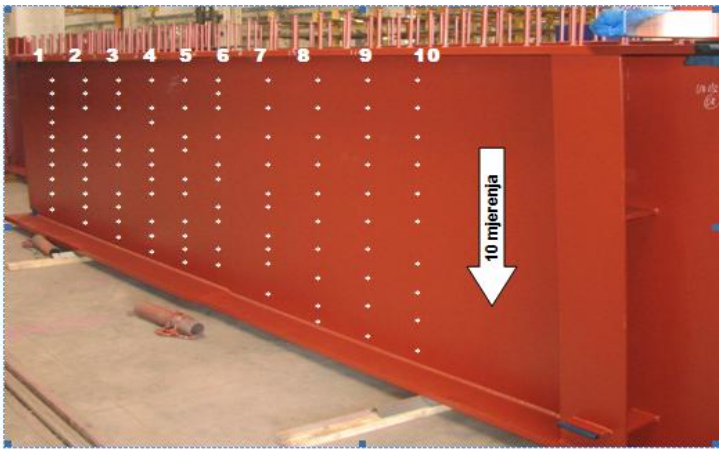
Keywords: *coating thickness, accuracy, precision, ISO 5725*

Uvod

U praksi se vrlo često dogodi situacija da su rezultati mjerenja dobiveni od strane više mjeritelja odnosno laboratorija. Pravilna usporedba odnosno analiza rezultata vrlo je važna u postupku donošenja valjanog zaključka o kvaliteti mjernih rezultata. U radu je provedena analiza točnosti i preciznosti rezultata mjerenja debljine premaza sukladno normi ISO 5725: 1994. Primijenjene metode omogućuju da se izračunom statističkih veličina ponovljivosti i obnovljivosti procijeni preciznost rezultata mjerenja. Mjerna ponovljivost definira se kao blisko slaganje međusobno neovisnih rezultata uzastopnih mjerenja iste veličine dobivenih u uvjetima ponovljivosti mjerenja. Uvjeti ponovljivosti su uvjeti pri kojima su međusobno neovisni rezultati ispitivanja dobiveni uz primjenu iste mjerne metode, istog mjeritelja, istog mjernog uređaja ili opreme, iste okolišne uvjete, ponavljanje u kratkom vremenskom razdoblju i nepromjenjivost objekta mjerenja tijekom ispitivanja. Mjerna obnovljivost je bliskost slaganja rezultata mjerenja iste veličine dobivenih u uvjetima obnovljivosti. Uvjeti obnovljivosti su uvjeti pri kojima su rezultati ispitivanja dobiveni istom metodom na istom objektu, ali uz različite okolnosti ispitivanja, kao što su različiti mjeritelji, različiti mjerni instrumenti i oprema, različiti ali za vrijeme mjerenja stalni okolišni uvjeti. Važno je napomenuti da se analize mogu primijeniti na rezultate mjerenja unutar laboratorija i između laboratorija pa stoga razlikujemo unutar-laboratorijska i među-laboratorijska mjerenja.

Eksperimentalni dio

Mjerenje debljine premaza provedeno je na vertikalnoj ploči I - profila čelične konstrukcije mosta, sukladno normi HRN EN ISO 2808, pri čemu je provedena kontrola mokrog filma boje kako bi i aplikacija bila korektna. Po završetku sušenja pristupilo se kontroli suhog filma boje. Ovisno o veličini površine koja se štiti preporuča se gustoća mjernih točaka sukladno normi SN 555 011. Kontrolu filma provela su 4 laboratorija, na 100 mjernih mjesta kako je prikazano na slici 1. Mjerenja su provedena primjenom nerazorne metode induciranjem vrtložnih struja u metalnim površinama, korištenjem mjernog instrumenta Elcometar 456.



Slika 1. Mjerenje debljine prevlake na vertikalnoj ploči I - profila čelične konstrukcije mosta.

Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 1. U cilju validacije rezultata mjerenja debljine premaza provedena je analiza rezultata između laboratorija, primjenom teorije usporedbenih mjerenja sukladno normi ISO 5725:1994.

Tablica 1. Rezultati mjerenja debljine premaza

Laboratorij	Broj mjerenja	Maksimalna vrijednost x_{max}, µm	Minimalna vrijednost, x_{min}, µm	Aritmetička sredina, $\bar{x}$, µm	Standardno odstupanje s_i , µm
LA	100	346	120	203,2	42,3
LB	100	303	128	195,5	42,4
LC	100	632	113	268	104,1
LD	100	332	108	199	46,1

Prije testiranja aritmetičkih sredina rezultata mjerenja u radu je provedena analiza homogenosti varijanci primjenom Cochranovog testa. Naime, iskustvo pokazuje da pretpostavka malih signifikantnih razlika varijanci nije uvijek zadovoljena te je potrebno testirati hipotezu o homogenosti varijanci.

Ukoliko je $C < C_{critical}$ prihvaća se hipoteza o homogenosti varijanci. Cochranov faktor dan je izrazom 1.

$$C = \frac{{s^2}_{max}}{\sum_{i=1}^{p} {s_i}^2} \quad (1)$$

gdje su $s^2{}_{max}$ - najveća vrijednost varijance, s_i^2 - varijance *p* mjernih laboratorija. Izračunata vrijednost Cochranovog kriterija uspoređuje se s kritičnom vrijednosti $C_{critical}$ dobivenom na osnovu broja laboratorija i broja ponovljenih mjerenja za određenu vjerojatnost *P*. Prema izrazu (1) izračunata Cochranova statistička vrijednost iznosi C = 0,6548. Za četiri laboratorija (*p* = 4), broj mjerenja (*n* = 100) i vjerojatnost *P* = 0,95 vrijednost $C_{critical}$ = 0,3348. Na razini značajnosti od 5 % vrijednost *C* = 0,6548 prelazi kritičnu vrijednost $C_{critical}$ = 0,3348, te stoga zaključujemo da standardno odstupanje laboratorija LC značajno odstupa od ostalih rezultata te se odbacuje hipoteza o homogenosti varijanci. Zbog značajnog rasipanja rezultata mjerenja laboratorija LC daljnja analiza provedena je između laboratorija LA, LB, i LD. Na osnovu ponovljenog Cochranovog testa (bez laboratorija LC) rezultat Cochranovog testa iznosi *C* = 0,372. Na razini značajnosti od 5 % rezultat Cochranovog testa *C* ne prelazi kritičnu vrijednost $C_{critica}$ = 0,4323 te se prihvaća hipoteza o homogenosti varijanci preostala tri laboratorija LA, LB, i LD.

U svrhu procjenjivanja mogućih signifikantnih odstupanja aritmetičkih sredina rezultata mjerenja između laboratorija primijenjen je Grubbsov test. Rezultati Grubbsovog testa prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Rezultati Grubssovog testa

$G_{critical}$	G_1	G_p
1,155	0,968	1,028

Grubbsovi faktori G_1 i G_p računaju se prema izrazima 2. i 3.

$$G_1 = \frac{\bar{\bar{x}} - \bar{x}_{\min}}{s} \tag{2}$$

$$G_p = \frac{\bar{x}_{\max} - \bar{\bar{x}}}{s} \tag{3}$$

gdje su:

$$\bar{\bar{x}} = \sum_{i=1}^{p} \bar{x}_i \tag{4}$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{p-1}\sum_{i=1}^{p}(\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2} \tag{5}$$

Kritična vrijednost za razinu značajnosti od 5 % dana je u normi ISO 5725:1994. i iznosi $G_{critical}$ = 1,155. Izračunate vrijednosti manje su od kritične te se može zaključiti da nema signifikantnih odstupanja aritmetičkih sredina između laboratorija LA, LB, i LD. U nastavku je proveden postupak procjenjivanja ponovljivosti i obnovljivosti prema izrazima 6 - 13.

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{p}(n_i-1){s_i}^2}{\sum_{i=1}^{p}(n_i-1)}} \tag{6}$$

$$s_d = \sqrt{\frac{1}{p-1}\sum_{i=1}^{p} n_i \cdot (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2} \tag{7}$$

$$s_L = \sqrt{\frac{s_d^2 - s_r^2}{\bar{n}}} \tag{8}$$

$$s_R = \sqrt{s_r^2 + s_L^2} \tag{9}$$

$$r = t\sqrt{2}s_r \tag{10}$$

$$R = t\sqrt{2}s_R \tag{11}$$

$$C_r D_r(|\bar{x}_{max} - \bar{x}_{min}|) \leq \frac{r}{\sqrt{n}} \tag{12}$$

$$C_r D_R(|\bar{x}_{max} - \bar{x}_{min}|) \leq \sqrt{R^2 - r^2\left(1 - \frac{1}{n}\right)} \tag{13}$$

gdje su:

s_r eksperimentalno (procijenjeno) standardno odstupanje ponovljivosti

s_L međulaboratorijsko eksperimentalno (procijenjeno) standardno odstupanje

s_d rasipanje aritmetičkih sredina ($\bar{x}_i$) mjernih nizova oko aritmetičke sredine svih opažanja (mjerenja) ($\bar{\bar{x}}$)

s_R eksperimentalno (procijenjeno) standardno odstupanje obnovljivosti

r mjerna vrijednost ponovljivosti

R mjerna vrijednost obnovljivosti

$C_r D_r$ kritična razlika ponovljivosti

C_rD_R kritična razlika obnovljivosti

t Studentov faktor

Kritične razlike ponovljivosti i obnovljivosti, rezultata mjerenja debljine premaza, iznose:

$$C_rD_r(7{,}7\ \mu\text{m}) \leq 12\ \mu\text{m}$$

$$C_RD_R(7{,}7\ \mu\text{m}) \leq 12\ \mu\text{m}$$

Na osnovu rezultata mjerenja i provedene analize može se zaključiti da su rezultati mjerenja laboratorija LA, LB i LD ponovljivi i obnovljivi. U ovom slučaju može se govoriti o preciznosti rezultata mjerenja u uvjetima ponovljivosti i obnovljivosti.

Zaključak

Analiza rezultata mjerenja debljine premaza provedena je na osnovu teorije usporedbenih mjerenja procjenjivanjem mjerne ponovljivosti i obnovljivosti rezultata mjerenja. Cochranovim testom utvrđeno je da standardna devijacija laboratorija LC signifikantno odstupa od rezultata ostalih laboratorija, te je laboratorij LC isključen iz daljnje analize. Grubbsov test je pokazao da uz vjerojatnost *P* = 95 % nema signifikantnih odstupanja aritmetičkih sredina između laboratorija LA, LB, i LD. Kriterijima kritične razlike ponovljivosti i obnovljivosti je utvrđeno da iako su mjerenja provedena u različitim laboratorijima, promjenom laboratorija, nije došlo do promjena uvjeta ponovljivosti. Može se zaključiti da nema značajnih razlika između preciznosti rezultata mjerenja različitih laboratorija što govori o kompatibilnosti rezultata mjerenja.

Literatura

[1] ISO 5725:1994(E), Točnost (istinitost i preciznost) mjernih metoda i rezultata

[2] Runje B., Validacija, iskazivanje i usporedba rezultata mjerenja debljine premaza, Seminar: Tehničko usklađivanje i sustavi kontrole kvalitete u antikorozivnoj zaštiti, Zagreb, 2009.

[3] Luping T. i Schouenborg B., Methodology of inter-comparison tests and statistical analysis of the test results - Nordtest project No. 1483-99, Boras, 2000

ANALIZA SOL-GEL TiO_2 PREVLAKA NA ČELIČNOJ PODLOZI MIKROSKOPIJOM ATOMSKIH SILA

ATOMIC FORCE MICROSCOPY ANALYSIS OF SOL-GEL TiO_2 COATINGS DEPOSITED ON STEEL SUBSTRATE

Sara Salopek[1] **, Lidija Ćurković[1], Suzana Šegota[2]
[1] Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, Zagreb
[2] Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb

*** **smjer Inženjerstvo materijala, FSB,** dobitnica Rektorove nagrade za akademsku godinu 2010/2011. za rad ''Priprava i karakterizacija nanostrukturiranih sol-gel TiO_2 prevlaka na nehrđajućem čeliku", mentorica prof. dr. sc. Ćurković*

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

SAŽETAK:
U ovom radu je opisan postupak nanošenja TiO_2 tankih nanostrukturiranih keramičkih prevlaka na podloge od čelika X5 CrNi 18-10, sol-gel postupkom tehnikom uranjanja. Prije nanošenja prevlaka pripremljene su čelične podloge i sol. Za pripravu sola korišten je titanov izopropoksid kao prekursor, propanol kao otapalo, uz dodatak nitratne kiseline kao katalizatora te acetilacetona za peptizaciju. Nakon priprave sola provedeno je nanošenje prevlaka postupkom uranjanja u sol, sušenje te kalciniranje na temperaturi od 550 °C. Morfologija i struktura površine te parametri hrapavosti analizirani su mikroskopijom atomskih sila (AFM).

Ključne riječi: *TiO_2, sol-gel, keramičke prevlake, mikroskopija atomskih sila (AFM)*

ABSTRACT:
In this study, the deposition of TiO_2 nanostructured, thin, ceramic coatings on steel grade X5 CrNi 18-10, by dip-coating technique is described. Prior to deposition of coatings, steel substrates and sol-gel solution were prepared. For the preparation of sol titanium isopropoxide was used as a precursor, propanol as a solvent with addition of nitric acid as a catalyst and acetylacetone for peptization. After preparation of solution, deposition of coatings by dip-coating technique was made, followed by drying and calcining at the temperature of 550 °C. Morphology, surface structure and roughness parameters were analyzed by atomic force microscopy (AFM).

Keywords: *TiO_2, sol-gel, ceramic coatings, atomic force microscopy (AFM)*

1. UVOD

Tanke nanostrukturirane prevlake titanovog dioksida zanimljive su zbog svojih dobrih svojstava kao što su visoka tvrdoća, kemijska postojanost, otpornost na oksidaciju i trošenje, visok indeks loma, visoka dielektrična konstanta, dobra fotoelektrokemijska i antibakterijska svojstva [1,2]. Zbog navedenih svojstava primjenjuju se u izradi fotokatalizatora, kao zaštita od korozije i kemijske oksidacije, u optici, elektronici, senzorici i sl. [3-6]. U pogledu zaštite od korozije i mehaničkog trošenja, prevlake titanovog dioksida za metale su od posebnog značaja.

Postoje različite metode prevlačenja titanovim dioksidom, među kojima su: kemijsko prevlačenje iz parne faze (CVD), fizikalno prevlačenje iz parne faze (PVD) i sol-gel tehnika. Sol-gel tehnologije značajnije se razvijaju posljednjih dvadeset godina. Moderne tehnike prevlačenja površina, temeljene na nanotehnologiji, omogućavaju „krojenje“ poželjnih svojstava na podlogama od različitih materijala. Sol-gel postupkom mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjnih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske postojanosti te toplinskih i električnih svojstava. Ovaj proces omogućava stvaranje različitih organsko-anorganskih hibrida u obliku prahova, vlakana, membrana, slojeva, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala uz isti prekursor, za razna područja primjene kao što su: energetika, medicina, solarna tehnika, tehnika filtriranja, procesna tehnika, medicinska tehnika itd. [7].

Sol-gel postupak je inovativna tehnologija koja ne zahtijeva ni veliku potrošnju energije niti posebnu opremu, a omogućava široki spektar novih materijala i oplemenjivanje već postojećih novim svojstvima na ekološki prihvatljiv način. Prednost u odnosu na druge postupke prevlačenja je mogućnost nanošenja prevlaka i na vrlo velike površine. Najčešći način nanošenja prevlaka je postupkom uranjanja, ali tanke prevlake mogu se postići i postupkom izlijevanja, rotiranja, naštrcavanja i kapilarnog prevlačenja [8].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U radu su pripremljene tri pločice od nehrđajućeg čelika dimenzija 10 × 10 × 2 mm. Kemijski sastav čelične podloge određen je optičkom emisijskom spektrometrijom s tinjajućim izbojem (GDOES) na uređaju GDS 850A, Leco. Rezultati kemijske analize prikazani su u tablici 1. Prema utvrđenom sastavu, čelik približno odgovara vrsti X5 CrNi 18-10 (AISI 304).

Tablica 1 – Kemijski sastav čelične podloge iskazan u masenim udjelima.

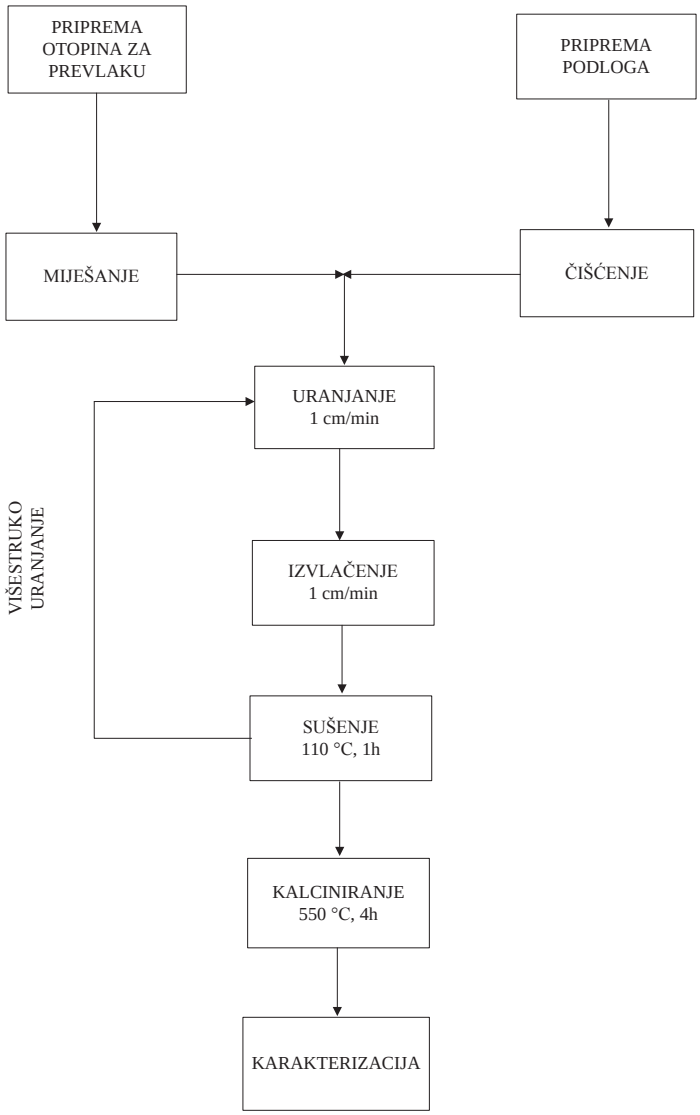
C, %	Mn, %	Si, %	Cr, %	Ni, %	Mo, %	Cu, %	P, %	S, %	Fe, %
0,06	1,18	0,38	17,9	7,76	0,16	0,32	0,037	0,006	ostatak

Podloge su prije nanošenja sola mehanički brušene na abrazivnim podlogama od silicijevog karbida (SiC) različitih finoća zrna, od grubljih prema finijim (od 180 do 1000). Podloge su isprane pod mlazom vode kako bi se uklonile nečistoće i čestice odnesene brušenjem. Nakon toga provedeno je poliranje dijamantnim česticama (finoće zrna od 3 μm do 0,25 μm) kako bi se postigla ujednačena i homogena prevlaka. Nakon poliranja provedeno je čišćenje u ultrazvučnoj kupelji u acetonu. Zatim su podloge osušene u sušioniku.

Za pripravu sola korištene su sljedeće komponente:

- prekursor: 5 ml titanovog izopropoksida,
- otapalo: 44 ml i-propanola,
- katalizator: 5 ml nitratne kiseline, 0,5 mol/dm^3,
- za peptizaciju: 1,1 ml acetilacetona.

Navedene komponente dodavane su u staklenu laboratorijsku čašu gore navedenim redoslijedom, uz miješanje na magnetnoj mješalici. Nakon homogenizacije sola, prevlake su nanošene postupkom uranjanja. Prva pločica uronjena je u sol jedanput, druga je uronjena u sol dvaput, a treća tri puta. Brzina uranjanja iznosila je 1 cm/min, a držanje u solu trajalo je 3 minute kako bi se omogućilo kvašenje podloge. Pločice su se izvlačile brzinom od 1 cm/min. Nakon izvlačenja slijedilo je sušenje na sobnoj temperaturi tijekom 10 minuta, a potom i sušenje gela u laboratorijskom sušioniku na 110 °C u trajanju jednog sata. Nakon sušenja provedeno je kalciniranje na temperaturi od 550 °C u trajanju četiri sata, uz postupno grijanje i hlađenje. Ponovno uranjanje druge i treće pločice provedeno je nakon sušenja. Dijagram tijeka priprave sol-gel TiO_2 prevlaka prikazan je na slici 1. Na slici 2 prikazana je čelična pločica sa sol-gel TiO_2 prevlakom nakon postupka uranjanja, sušenja i kalciniranja.



Slika 1 – Dijagram tijeka priprave sol-gel TiO_2 prevlaka

Priprava sola i podloga provedena je u Laboratoriju za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

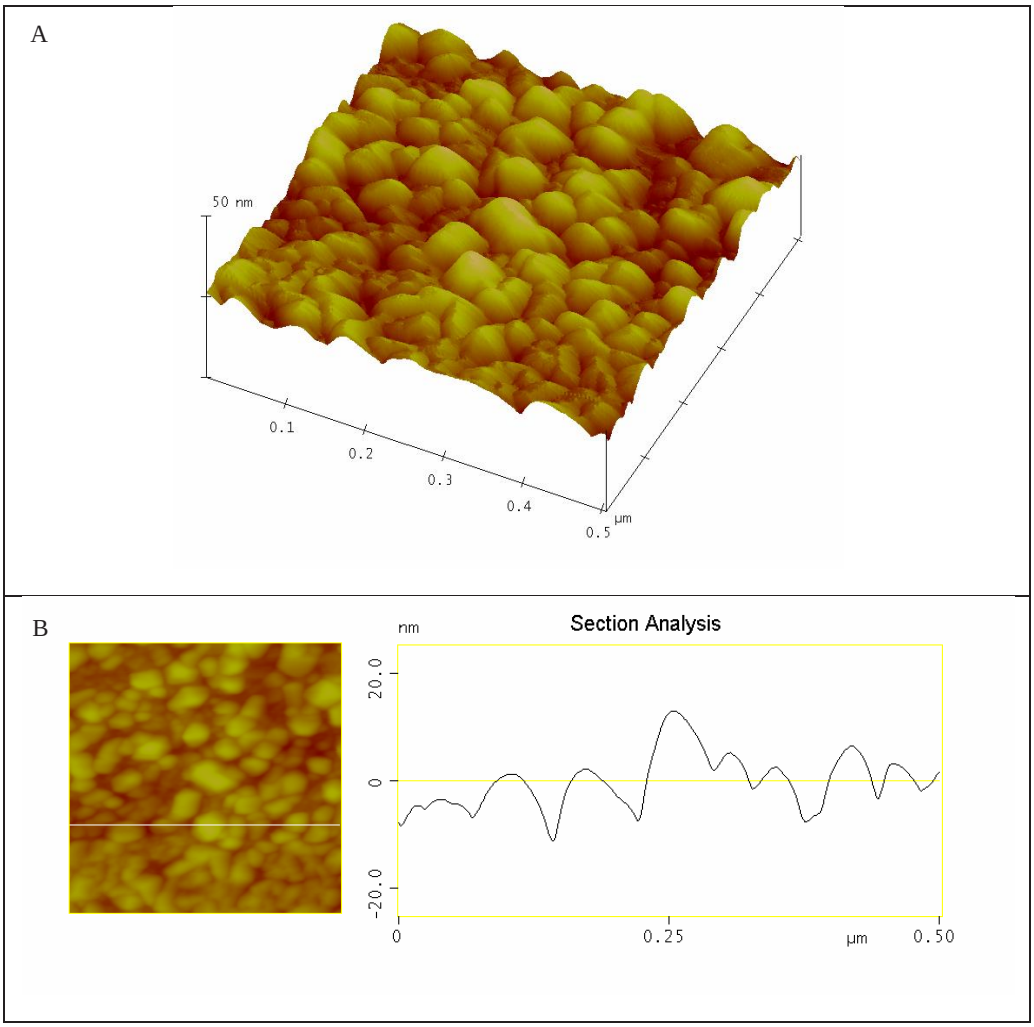


Slika 2 - Čelična pločica sa sol-gel TiO_2 prevlakom nakon postupka uranjanja, sušenja i kalciniranja.

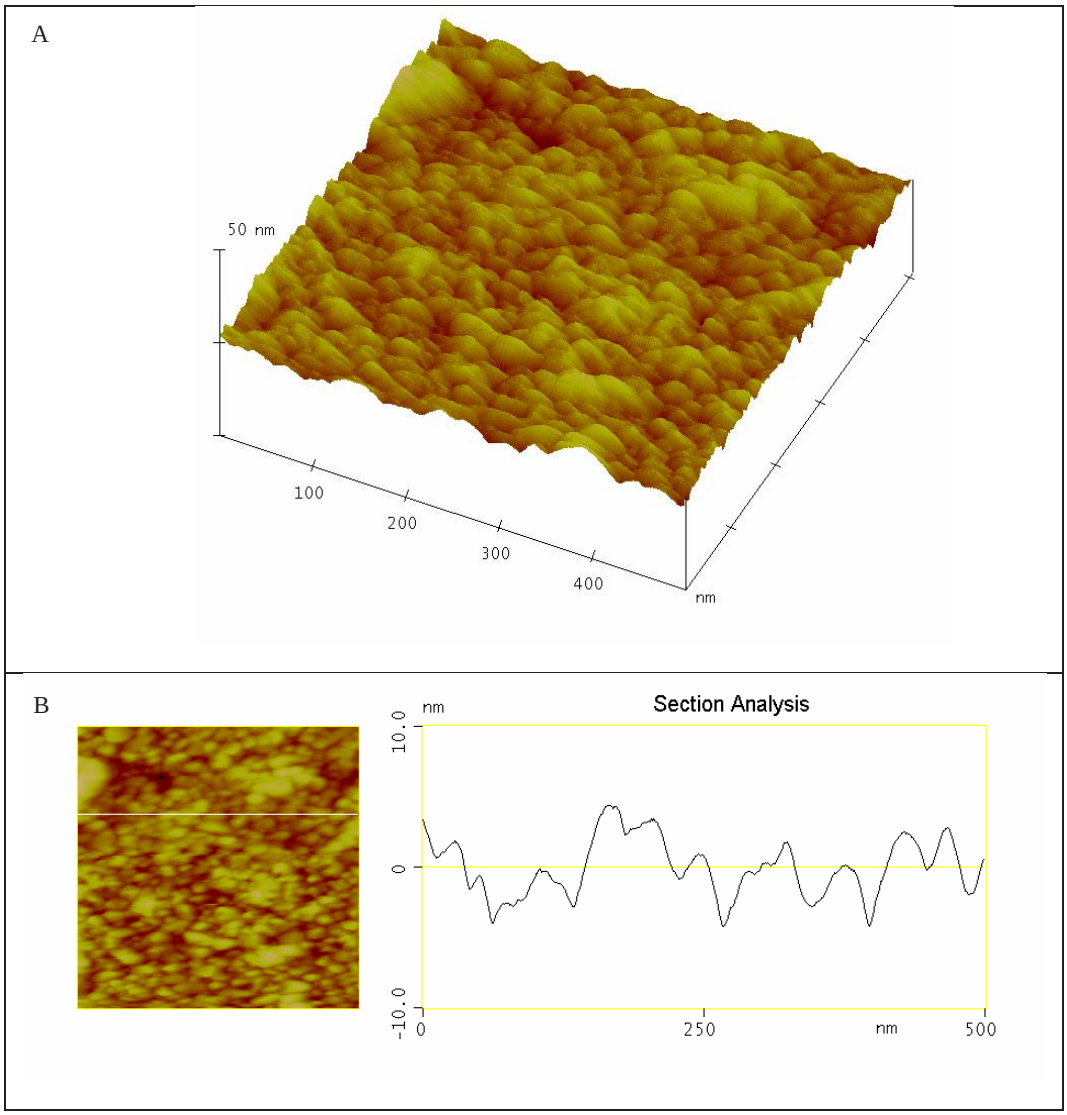
Morfologija, veličina zrna i parametri hrapavosti površine prevlaka analizirani su mikroskopijom atomskih sila pomoću AFM uređaja Nanoscope III, uz kontrolni program (Veeco Instruments, Santa Barbara, Kalifornija, SAD) u sobnim uvjetima. Analiza mikroskopijom atomskih sila provedena je u Laboratoriju za bioelektrokemiju i oslikavanje površina na Institutu Ruđer Bošković.

3. REZULTATI I RASPRAVA

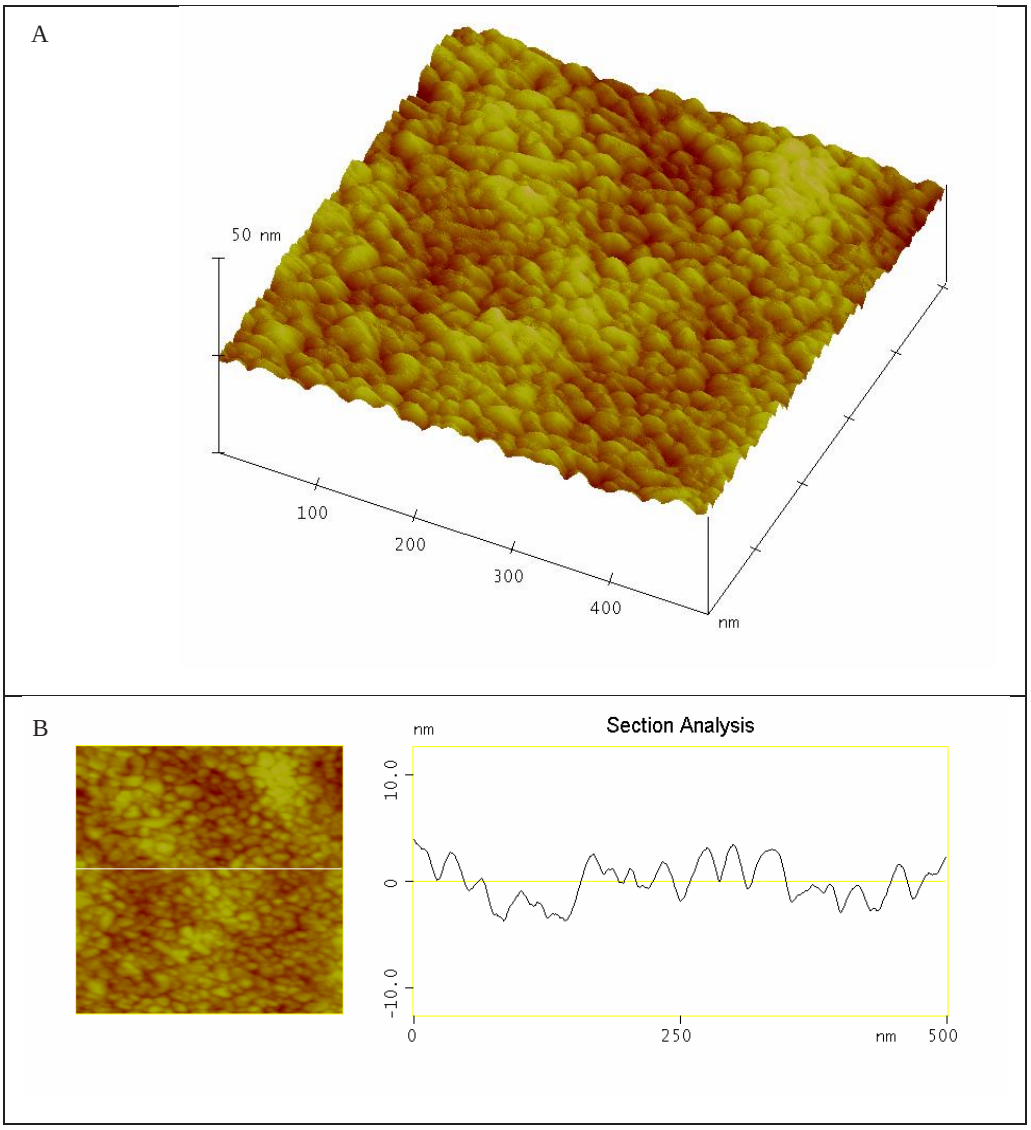
Slike uzoraka snimljene su u kontaktnom načinu rada. Optički mikroskop (Sony high resolution CCD camera, Japan) je omogućio preciznu lokaciju područja interesa i snimanje površina kod manjih povećanja. Dimenzije skeniranih površina sol-gel TiO_2 prevlaka iznosile su 0,5 μm × 0,5 μm. Na slikama 3, 4 i 5 prikazane su 3-D i 2-D snimke površine sol-gel TiO_2 prevlaka s jednim, dva odnosno tri sloja.



Slika 3 - (A) 3-D AFM snimka površine (0,5 µm × 0,5 µm) sol-gel TiO_2 prevlake s jednim slojem, (B) 2-D analiza iste snimke i analiza presjeka iste snimke pomoću AFM-a.



Slika 4 - (A) 3-D AFM snimka površine (0,5 μm × 0,5 μm) sol-gel TiO_2 prevlake s dva sloja, (B) 2-D analiza iste snimke i analiza presjeka iste snimke pomoću AFM-a.



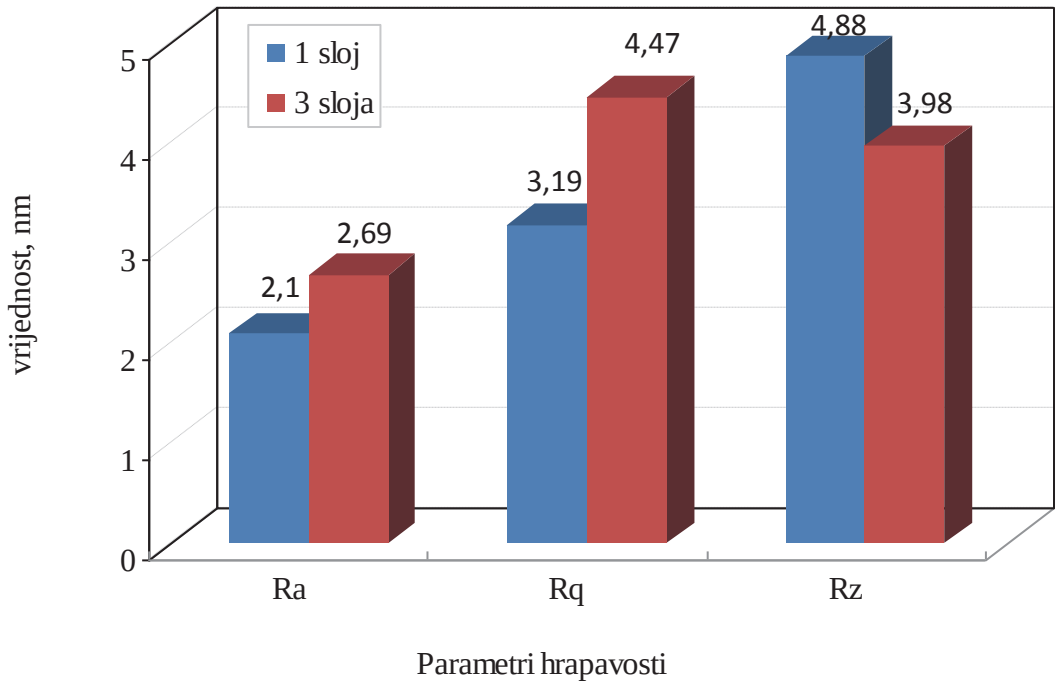
Slika 5 - (A) 3-D AFM snimka površine (0,5 μm × 0,5 μm) sol-gel TiO_2 prevlake s tri sloja, (B) 2-D analiza iste snimke i analiza presjeka iste snimke pomoću AFM-a.

Rezultati izmjerenih parametara hrapavosti analizom presjeka snimki prikazanih na slikama 3, 4 i 5 prikazani su u tablici 2. Izmjereni su sljedeći parametri hrapavosti: R_a (srednje aritmetičko odstupanje profila), R_q (srednje kvadratno odstupanje profila), R_z (visina neravnina u deset točaka), R_{max} (najveća visina profila unutar referentne dužine) i Z_{max} (najveća visina elementa profila).

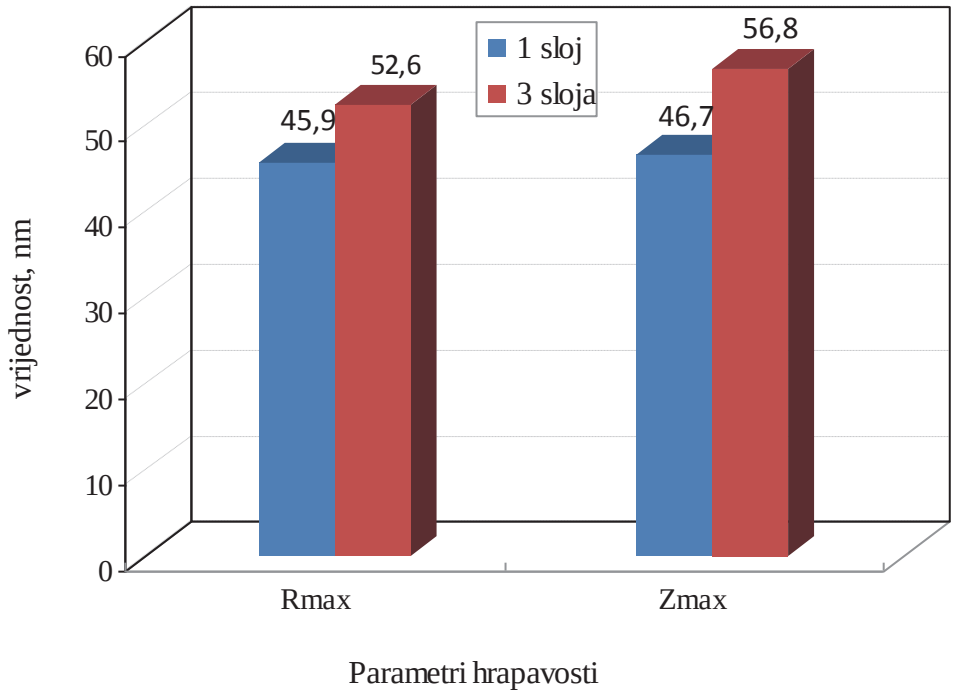
Tablica 2 - Vrijednosti parametara hrapavosti sol-gel TiO_2 prevlake na presjecima prikazanim na slikama 3,4 i 5.

Uzorak	Broj slojeva	R_a, nm	R_q, nm	R_z, nm	Z_{max}, nm
Sol-gel TiO_2 prevlaka	1	3,35	4,21	8,48	29,3
	2	2,74	3,47	5,73	26,0
	3	5,06	6,06	8,28	33,60

Gore navedeni parametri hrapavosti izmjereni su i na većim površinama (10 × 10 μm). Na slici 6 i slici 7 prikazani su parametri hrapavosti izmjereni analizom presjeka na skeniranoj površini dimenzija 10 × 10 μm za sol-gel TiO_2 prevlaku s jednim, odnosno tri sloja.



Slika 6 – Parametri hrapavosti (R_a, R_q i R_z) izmjereni analizom presjeka na skeniranoj površini dimenzija 10 × 10 μm za sol-gel prevlaku s jednim i tri sloja



Slika 7 – Parametri hrapavosti (R_{max} i Z_{max}) izmjereni analizom presjeka na skeniranoj površini dimenzija 10 × 10 μm za sol-gel prevlaku s jednim i tri sloja

U tablici 3 prikazana je prosječna visina čestica, minimalna i maksimalna vrijednost visine čestica te standardna devijacija za jedan, dva i tri sloja. Visinom nanočestica moguće je procijeniti promjer koloidnih čestica.

Tablica 3 – Najmanja, najviša i prosječna visina čestica za jednoslojnu, dvoslojnu i troslojnu prevlaku

Uzorak	Broj slojeva	Broj čestica	Prosječna visina, nm	Najmanja visina, nm	Najveća visina, nm	Stand. devijacija
Sol-gel TiO_2 prevlaka	1	768	3,240	0,557	12,238	2,761
	2	187	1,982	0,982	8,409	1,367
	3	170	1,132	0,078	6,788	1,203

AFM analiza površine pokazala je da je površina prevlaka kompaktna, bez vidljivih pukotina i zrnate teksture. Kristalna zrna su nano veličine (tablica 3).

Usporedbom parametara hrapavosti mjerenih na površini od 0,5 × 0,5 μm i površini od 10 × 10 μm, može se zaključiti da porastom brojeva slojeva rastu i parametri hrapavosti. Poznato je da porast hrapavosti utječe i na svojstva tankih prevlaka. Stoga se može zaključiti da postupak priprave i nanošenja prevlaka utječe na konačna svojstva. Veća površinska hrapavost podrazumijeva i veću ukupnu površinu, što poboljšava fotokatalitičko djelovanje, dok manja površinska hrapavost povoljnije utječe na kemijsku postojanost prevlaka.

4. ZAKLJUČAK

Za nanošenje nanostrukturiranih sol-gel TiO_2 prevlaka na podloge od nehrđajućeg čelika (X5 CrNi 18-10) priređen je sol za koji je kao prekursor korišten titanov izopropoksid, kao otapalo propanol, uz dodatak nitratne kiseline kao katalizatora i acetilacetona za peptizaciju. Nakon prevlačenja površine čeličnih podloga, sušenja gela i kalciniranja pri 550 °C, provedena je karakterizacija sol-gel TiO_2 prevlaka mikroskopijom atomskih sila (AFM). Zaključeno je da je površina svih slojeva bez pukotina, kompaktna te da su kristalna zrna nano veličine. Porastom broja nanesenih slojeva rastu i parametri hrapavosti, ali bez utjecaja na jednolikost površine. Glatke površine sol-gel TiO_2 prevlaka mogle bi se primijeniti u svrhu zaštite od korozije, a povišena hrapavost mogla bi poboljšati fotokatalitičko djelovanje.

LITERATURA

[1] G. X. Shen, J. C. Chen, C. J. Lin: Corrosion protection of 316L stainless steel by a TiO_2 nanoparticle coating prepared by sol-gel method, Thin solid Films 489, str. 130-136, 2005.

[2] H. Wang, Z. Wang, H. Hong, Y. Yin: Preparation of cerium-doped TiO_2 film on 304 stainless steel and its bactericidal effect in the presence of sulfate-reducing bacteria (SRB), Materials chemistry and physics, 124, str. 791-794, 2010.

[3] A. Balamurgan, S. Kannan, S. Rajeswari: Evaluation of TiO_2 coatings obtained using the sol-gel technique on surgical grade type 316L stainless steel in simulated body fluid, Materials Letters, 59, str. 3138-3143, 2005.

[4] E. Szalkowska, J. Masalski, B. Kucharska, J. Gluszek: The effect of heat treatment of TiO_2 coatings obtained by sol-gel method on corrosion resistance of chromium steel, Materials science – Poland, 23, 1, str. 138-146, 2005.

[5] A. Kleiman, A. Marquez, M. L. Vera, J. M. Meichtry, M. I. Litter: Photocatalytic activity of TiO_2 thin films deposited by cathodic arc, Applied Catalysis B: Environmental, 101, str. 676-681, 2011.

[6] S. Šegota, L. Ćurković, D. Ljubas, V. Svetličić, I. Fiamengo-Houra, N. Tomašić: Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO_2 films, Ceramics International, 37, str. 1153-1160, 2011.

[7] Fraunhofer Institut für Silicatforschung – Jahresbericht, Würzburg, 2001.

[8] T. Filetin, K. Grilec: Postupci modificiranja i prevlačenja – priručnik za primjenu, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.

UTJECAJ USMJERENOSTI STRUKTURE DUPLEKS ČELIKA NA MIKROTVRDOĆU

EFFECT OF DIRECTIONALITY IN DUPLEX STAINLESS STEEL STRUCTURE ON MICROHARDNESS

Loreta Savić, Vera Rede
Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb

Stručni članak/ Professional paper

SAŽETAK:
Mehanička svojstva dupleks čelika, kao i drugih tehničkih materijala, ovise ponajviše o mikrostrukturi. U valjanim poluproizvodima struktura je usmjerena, a to znači da su i svojstva u različitim presjecima različita. U radu je prikazano kako usmjerenost strukture utječe na rezultate mjerenja mikrotvrdoće: na iznos izmjerene tvrdoće i na rasipanje rezultata. Također je istražen utjecaj opterećenja kod utiskivanja Vickersovog indentora na rezultate mjerenja.

Ključne riječi: *usmjerenost strukture, dupleks čelici, mikrotvrdoća*

ABSTRACT:
The mechanical properties of duplex steel, and other technical materials, depend largely on their microstructure. In rolled semi-products the microstructure is directed, wich means the properties in various sections are different. The paper describes how the orientation of the structure affects the results of microhardness measurements: on the amount of measured hardness and the dispersion of the results. It also investigates influence of different loads of Vickers testing on the measurement results.

Keywords: structure orientation, duplex steel, microhardness

1. UVOD

Dupleks čelici pripadaju skupini nehrđajućih čelika, a posebni su po tome što jedini u skupini imaju dvojnu, dupleks strukturu sastavljenu od podjednakih udjela ferita i austenita. Izbalansirana dupleks struktura postiže se točno propisanim kemijskim sastavom i odgovarajućom toplinskom obradom. Ovakva mikrostruktura „zaslužna“ je za izvanrednu kombinaciju mehaničkih i korozijskih svojstava ove skupine čelika.
Toplim i hladnim valjanjem mikrostruktura dupleks čelika se jako usmjerava, a posljedica toga je usmjerenost svojstava, osobito mehaničkih. Tako su, naprimjer, čvrstoća i žilavost veći u smjeru okomitom na smjer valjanja nego u smjeru valjanja. U radu je istraženo kako anizotropnost mikrostrukture utječe na rezultate mjerenja mikrotvrdoće te kakav utjecaj ima primjenjeno opterećenje.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

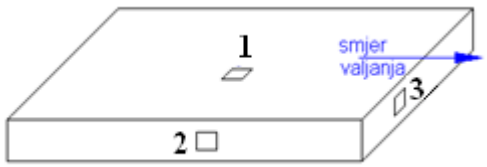
2.1. MATERIJAL ZA ISPITIVANJE

Uzorci za ispitivanje izrezani su iz valjane ploče standardnog dupleks čelika 1.4462 (X2CrNiMoN 22 5 3).
Analiza kemijskog sastava ispitanog materijala provedena je u Kemijskom laboratoriju Zavoda za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, na uređaju SPECTRUMAT-750 GDS (Glow Discharge Spectometer). Udio dušika izmjeren je na analizatoru LECO TC-436 metodom spaljivanja uzorka u struji helija. U tablici 1. prikazani su rezultati kemijske analize.

Tablica 1. Kemijski sastav ispitivanog materijala iskazan masenim udjelom, %.

w, %									
C	**Si**	**Mn**	**P**	**S**	**Cr**	**Mo**	**Ni**	**N***	**Fe**
0,024	0,26	1,62	0,027	_	22,78	3,00	5,27	0,156	ostatak

Položaj uzoraka s obzirom na smjer valjanja ploče prikazan je na slici 1. Izrezana su tri uzorka a svaki predstavlja jedan karakterističan smjer s obzirom na smjer valjanja. Uzorak 1 predstavlja površinu paralelnu s površinom ploče, uzorak 2 je površina okomita na površinu ploče i paralelna sa smjerom valjanja, a uzorak 3 je površina okomita na smjer valjanja.



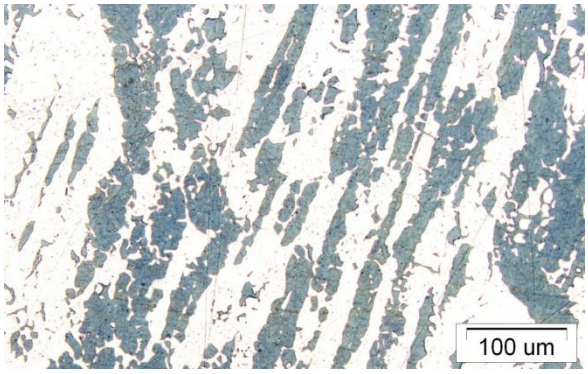
Slika 1 - Položaj ispitnih uzoraka s obzirom na smjer valjanja ploče:
1 površina paralelna sa smjerom valjanja i okomita na površinu ploče,
2 površina paralelna s površinom ploče,
3 površina okomita na smjer valjanja.

Izrezani uzorci su zaliveni u polimernu masu i metalografski pripremljeni – brušeni i polirani. Mjerenje mikrotvrdoće provedeno je na poliranoj površini uzoraka. Na istim uzorcima provedena je kvalitativna i kvantitativna analiza mikrostrukture.

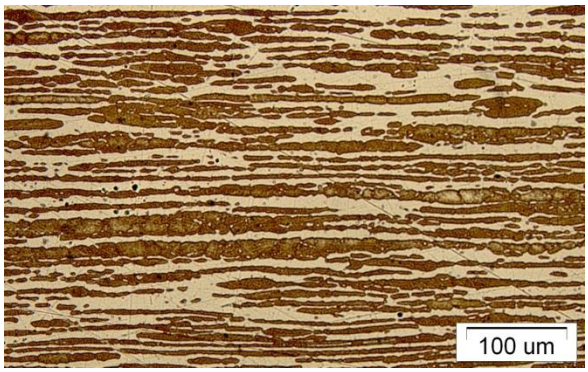
2.2. ANALIZA MIKROSTRUKTURE

Analiza mikrostrukture ispitivanih uzoraka provedena je na svjetlosnom mikroskopu u Laboratoriju za materijalografiju na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Prije analize površina uzoraka je nagrižena sredstvom LB I (Lichtenegger und Bloeck), [4]. Uzorci su uranjani neposredno nakon završnog poliranja u otopina zagrijanu na 30 °C. Nakon nagrizanja uzorci su isprani u alkoholu i osušeni u struji vrućeg zraka. Kao rezultat nagrizanja dobivena je mikrostruktura na kojoj je austenitna faza obojena (tamna), a feritna netaknuta (svijetla).

Slike 2, 3 i 4. prikazuju mikrostrukturu uzoraka 1, 2 i 3, tj.mikrostrukturu promatranu u različitim presjecima s obzirom na smjer valjanja. Jasno se vide dvije prisutne faze: svijetla, nenagrižena faza (ferit) i tamna, nagrižena faza (austenit). Iz slika je vidljiva razlika u izgledu mikrostrukture istog čelika s obzirom na smjer valjanja.



Slika 2 - Mikrostruktura uzorka 1.



Slika 3 - Mikrostruktura uzorka 2.


Slika 4 - Mikrostruktura uzorka 3.

Na uzorcima je provedeno i mjerenje volumnih udjela pojedinih faza. Utvrđeno je da su volumni udjeli ferita i austenita na svim uzorcima podjednaki - (50:50).

2.3. MJERENJE MIKROTVRDOĆE

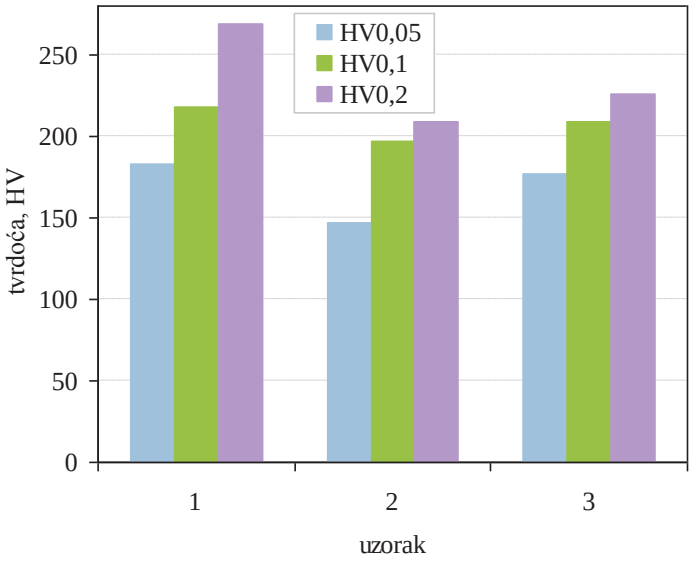
Mjerenje mikrotvrdoće provedeno je metodom po Vickersu na mikrotvrdomjeru PMT-3. Mikrotvrdoća je izmjerena pri tri različita opterećenja: 1,96 N (uteg mase 200 g), 0,981 N (100 g) i 0,4905 N (50 g). Za svako opterećenje napravljeno je 35 mjerenja.
Mikrotvrdoća je izmjerena na poliranim, nenagriženim uzorcima.

3. REZULTATI I RASPRAVA

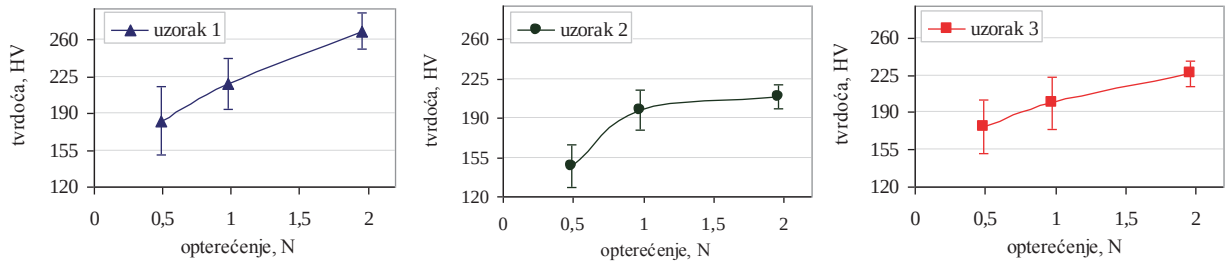
U tablici 2. prikazane su srednje vrijednosti svih mjerenja tvrdoće po uzorcima i primijenjenim silama. Na slici 5 dijagramski su prikazani dobiveni rezultati (srednje vrijednosti) za tvrdoće HV0,2, HV0,1 i HV0,05 za sve uzorke. Jasno je vidljivo da se vrijednosti tvrdoće uzoraka 1, 2 i 3 dosta razlikuju bez obzira na primjenjeno opterećenje. Najviše vrijednosti tvrdoće izmjerene su na uzorku 1 a najniže na uzorku 2 za sva primijenjena opterećenja.

Tablica 2. Srednje vrijednosti mikrotvrdoće

	HV0,05	**HV0,1**	**HV0,2**
UZORAK 1	183,27	218,39	268,59
UZORAK 2	147,49	197,47	209,42
UZORAK 3	176,81	199,07	226,48

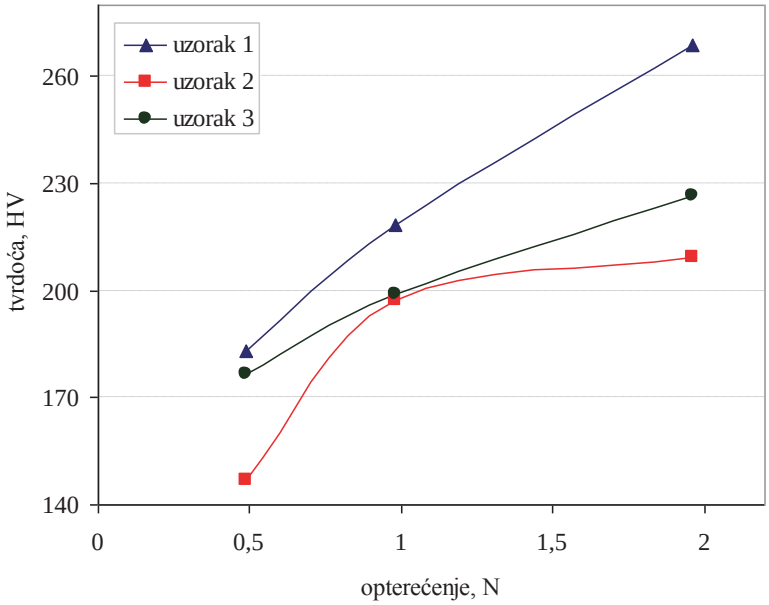


Slika 5 - Usporedba mikrotvrdoće HV0,2, HV0,1 i HV0,05 za uzorke 1, 2 i 3.



Slika 6 – Srednje vrijednosti i standardno odstupanje mikrotvrdoće.

Srednje vrijednosti i standardno odstupanje mikrotvrdoće za sve uzorke predočeno je slikom 6. Vidi se da su rasipanja to manja što je primjenjeno opterećenje više.
Ovisnost izmjerene tvrdoće o primjenjenom opterećenju za sva tri ispitna uzorka prikazana je na slici 7. Kod svih uzoraka izmjerene vrijednosti tvrdoće rastu s povećanjem primjenjenog opterećenja, tako da su najviše vrijednosti tvrdoće dobivene kod opterećenja od 1,96 N (HV0,2). Također je vidljivo da su najveće vrijednosti svih tvrdoća (HV0,2, HV0,1, HV0,05) izmjerene na uzorku 1, koji predstavlja površinu paralelnu s površinom ploče, a da su vrijednosti uzorka 2, koji predstavlja površinu paralelnu sa smjerom valjanja najniže.



Slika 7 - Ovisnost vrijednosti tvrdoće o primjenjenom opterećenju za sva tri uzorka.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih ispitivanja i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Usmjerenost strukture kod dupleks čelika značajno utječe na rezultate mjerenje mikrotvrdoće. Na tri različita presjeka s obzirom na smjer valjanja su dobivene različite vrijednosti mikrotvrdoće.

- Najviše vrijednosti mikrotvrdoće dobivene su na presjeku paralelnom s površinom ploče. Najniže vrijednosti dobivene su na uzdužnom presjeku s obzirom na smjer valjanja.

- Primijenjeno opterećenje utječe na rezultate mjerenja mikrotvrdoće. Povećanjem opterećenja dobivaju se više vrijednosti mikrotvrdoće. Ova ovisnost je prisutna kod sva tri karakteristična presjeka.

- Rasipanje rezultata pri mjerenju mikrotvrdoće smanjuje se s povećanjem sile utiskivanja na svim uzorcima. Najveće rasipanje je dobiveno kod presjeka paralelnog s površinom ploče.

LITERATURA

[1] Brock,C., Hornbogen,E., Stratmann,P., Thommek,H.: *Die Herstellung von duplexgefügen in Stählen;* Arch. Eisnhüttenwes., 47, 1976. Nr.8, 513-518;
[2] Charles, J.: Super Duplex Stainless Steel: Structure and Properties, Duplex Stainless Steels Conf. Proc., Vol 1, Les Editions de Physique, Les Ulis Cedex, 1991.;
[3] Reick,W.: Kaltumformung und Rekristallisation eines rostbeständigen, ferritisch austenitischen *Duplex-Stahles,* Werkstoff-Kolloquium Duplex-Stähle, Bochum, 1994.;
[4] E.Weck, E.Leistner: Metallographische Anleitung zum Farbätzen nachdem Tauchverfahren, Teil II: Farbätzmittel nach Beraha und ihre Abwandlungen, Deutscher Verlag für Schweißtechnik (DVS) GmbH – Düsseldorf, 1983.

PHASE TRANSFORMATIONS IN THE MO-SI BINARY SYSTEM DUE TO SOLID (MO) – LIQUID (SI) REACTION

Lucia Senčeková, Karol Iždinský, Milina Zemánková
Institute of Materials & Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences
Račianska 75, 83102 Bratislava 3, Slovakia (lucia.sencekova@savba.sk)

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

ABSTRACT:
The reaction of molybdenum and silicon leads to formation of three silicides: molybdenum disilicide $MoSi_2$, pentamolybdenum trisilicide Mo_5Si_3 and trimolybdenum monosilicide Mo_3Si. Materials based on Mo-Si silicide have a great potential in the field of high temperature applications requiring high temperature melting point, oxidation resistance, creep resistance and low density. Wide attention has been paid to reactions of molybdenum and silicon in solid state, particularly appearing during their preparation via powder metallurgical routes. This paper is devoted to the study of phase transformations in the Mo-Si binary system due to solid (Mo) – liquid (Si) reaction including the formation of silicides and their morphology in the course of pressure-less infiltration and subsequent hot pressing. Experimental results are compared with theoretical models of reactions published so far.

Key words: *molybdenum, silicon melt, infiltration, molybdenum silicide, diffusion*

Introduction

The further development of many technical fields is strongly restricted by the limits of current structural and protection materials. This is especially true for high-tech applications working in extreme conditions and environments such as aircraft and automobile engines, space vehicles, high temperature or high pressure fusion or chemical reactors, etc. Their reliable and efficient performance requires revolutionary improved materials able to withstand complex loading usually combining several factors like high temperature (HT), high heat flux, corrosion (oxidation) attack and multiaxial dynamically changing forces and this all should be accomplished using manufacturing techniques enabling cost efficient production of net shape (also very complex) structural parts [1].

Nb and Mo silicide–based composites are considered to be the most likely candidates [2; 3] for the high-temperature applications envisioned for the next advances in jet engines. The melting points of the silicide containing composites based on these systems are in excess of 1750 °C. Densities of the Nb-silicide–based composites are in the range of 6.6 to 7.2 g/cm^3, while, for the Mo-composites, the densities are 8.6 to 9.4 g/cm^3. The room-temperature fracture toughness of Nb-silicide–based composite systems has been reported as being >20 MPa m$^{0.5}$, [4; 5] while values for the Mo-based RMIC are generally <15 MPa m$^{0.5}$[6].

Refractory metal (Mo, Nb) silicides are able to create stable and renewing oxide at a surface and thus protect material from further corrosion. Their main problem is high ductile to brittle transition temperature ~1100 K, limited creep resistance above 1500 K, low oxidation resistance at moderate temperatures (pesting behaviour) and in sulphuric environments. Manufacturing of complex parts is also difficult.

Novel approach for the production of refractory metal silicides is based on the reaction of molten silicon with solid refractory metal. This leads to partial transformation of refractory metal into silicide yielding structures with ductile metallic core surrounded by the refractory silicide. This approach can make the industrial production of refractory silicides more feasible for various applications in aircraft and automotive industries. However the knowledge of the kinetics of phase transformations accompanying the solid (Mo, Nb) – liquid (Si) reaction is absolutely necessary for reasonable governing of the process. The aim of this work is to contribute to better understanding of these reactions in the binary Mo-Si system.

Experimental material and procedure

Mo wires with the diameters of 0.4; 1.0 and 5.0 mm in various arrangements were dipped into molten silicon (1733 K) in an argon atmosphere for different periods of time. The amounts of silicon were varied in order to affect the extent and kinetics of the solid (Mo) – liquid (Si) reaction. As-received samples were additionally further consolidated by hot pressing in the graphite tool at the temperature of 2123 K with the pressure of 30 MPa applied in the course of 50 minutes exposure time.

Light microscopy, scanning electron microscopy observations and energy-dispersive X-ray microanalysis were applied to study the ongoing reactions.

Results and discussion

Dipping of Mo wires into molten silicon leads to rapid penetration of Si into Mo inter-wire locations. This process is accompanied by partial transformation of Mo into silicides. This transformation is accompanied by volume changes resulting into pore formation in the inter-wire locations. Typical structures as revealed by light microscopy are presented in Fig. 1 and 2.

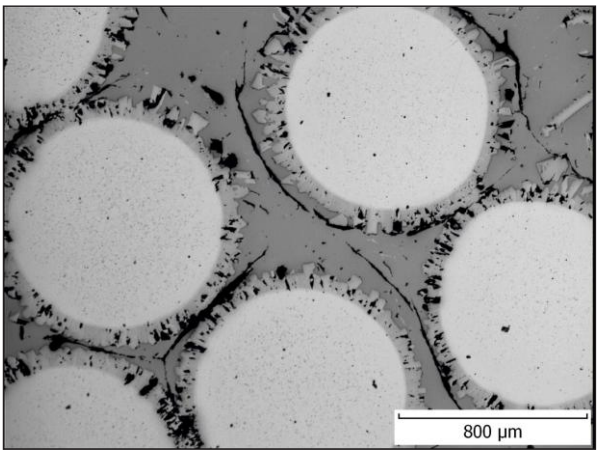


Fig. 1 Light micrograph of the structure of Mo-Si sample prepared by dipping of Ø = 1.0 mm densely packed Mo wires into molten silicon

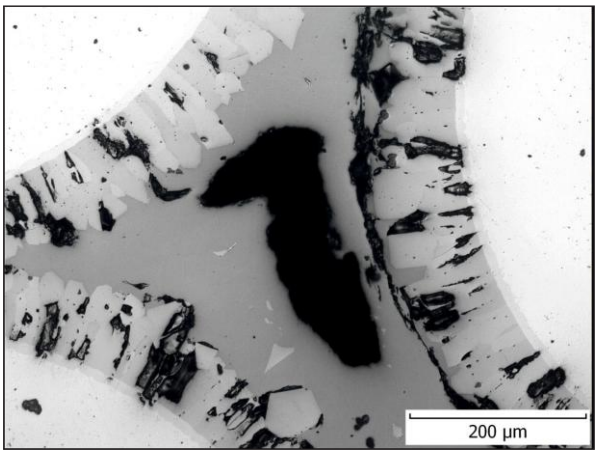


Fig. 2 Light micrograph of the inter-wire location revealing thin layer of Mo_5Si_3, columnar crystals of $MoSi_2$ phase and un-reacted silicon

SEM observations with EDX analysis revealed that two silicide layers are formed at the surface of Mo wires. There is a thin continuous layer of Mo_5Si_3 silicide with the typical thickness of 7 to 11 adjacent to Mo wire and a 70 to 100 µm thick layer of columnar crystals of $MoSi_2$. There is a weak bonding between the $MoSi_2$ crystals that are gradually released from the layer and flow in the silicon melt. The extent of reaction depends on the amount of molten

silicon available. In one of the experiments Mo rod with the diameter of 5 mm was dipped into large amount of silicon melt at the temperature of 2273 K for 300 seconds. The diameter of the rod was reduced to approximately 2.71 mm during this time. The entire missing Mo had been dissolved in the silicon melt. Typical Mo-Si interface with reaction layers as revealed by SEM observations with the corresponding EDX spectra are presented in Fig. 3.

As the formation of Mo silicides is accompanied by volume changes resulting into pore formation the subsequent densification is required in order restrain the detrimental porosity. As the strength of $MoSi_2$ is approximately 100 MPa at 1550 °C, the densification requires extremely high strength and higher consolidation temperatures. The aim of this operation is not only to restrain the porosity but also to convert the rest un-reacted silicon into silicides. Typical structures of as-dipped and as hot-pressed samples are presented in Fig. 4.

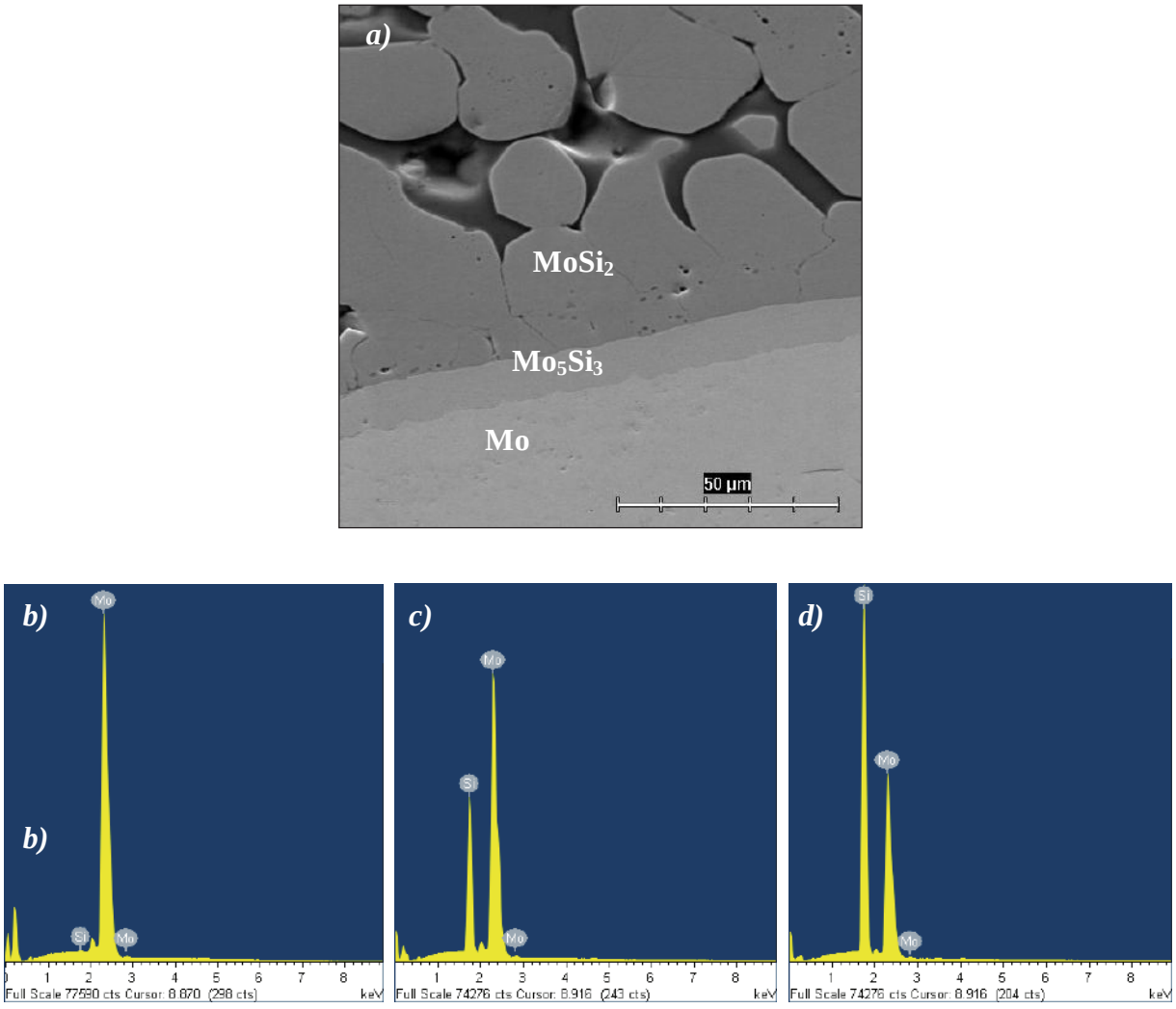


Fig. 3 Secondary electron micrograph of *a)* silicide layers on the Mo rod and the EDX spectra corresponding to *b)* Mo; *c)* Mo_5Si_3; and *d)* $MoSi_2$.

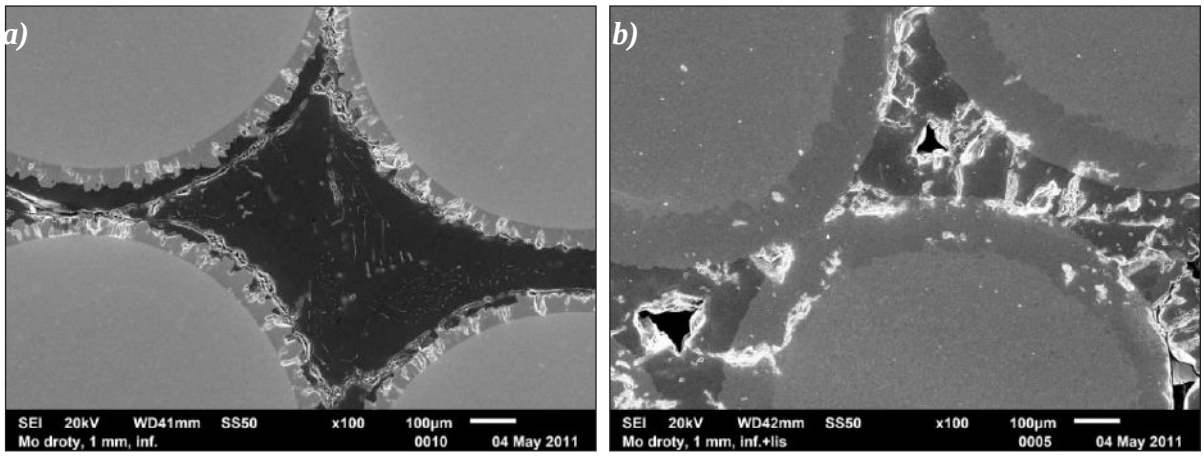


Fig. 4 Secondary electron micrographs of the structure of Mo wires with 1 mm diameter *a)* as-dipped into molten silicon; *b)* as hot-pressed

Discussion of results and conclusions

According to the binary phase diagram, three molybdenum silicides, i.e., Mo_3Si, Mo_5Si_3 and $MoSi_2$, exist in this system. The Mo-richest silicide phase in the system is the Mo_3Si phase. This phase forms through a peritectic reaction between liquid (25,72 at.% Si) and (Mo) at 2025 °C and the phase is nearly stoichiometric. Mo_5Si_3 phase melts congruently at 2180 °C and there is evidence of a small homogeneity range for the phase, ranging from 36.83 to 40 at. % Si. Due to its high temperature stability and oxidation resistance, $MoSi_2$ is the most extensively studied phase in the system. Its melting temperature is 2020 °C and at the temperature of 1900 °C it undergoes a polymorphic transformation from low-temperature tetragonal form ($\alpha MoSi_2$) to high-temperature hexagonal form ($\beta MoSi_2$). The intermediate phase appears to be nearly stoichiometric, with a homogeneity range of <0.2 at.% Si.

These intermetallic compounds contain mixed covalent-metallic atomic bonding (weak metallic bonding between Mo-Mo atoms and strong covalent bonding between Mo-Si atoms).

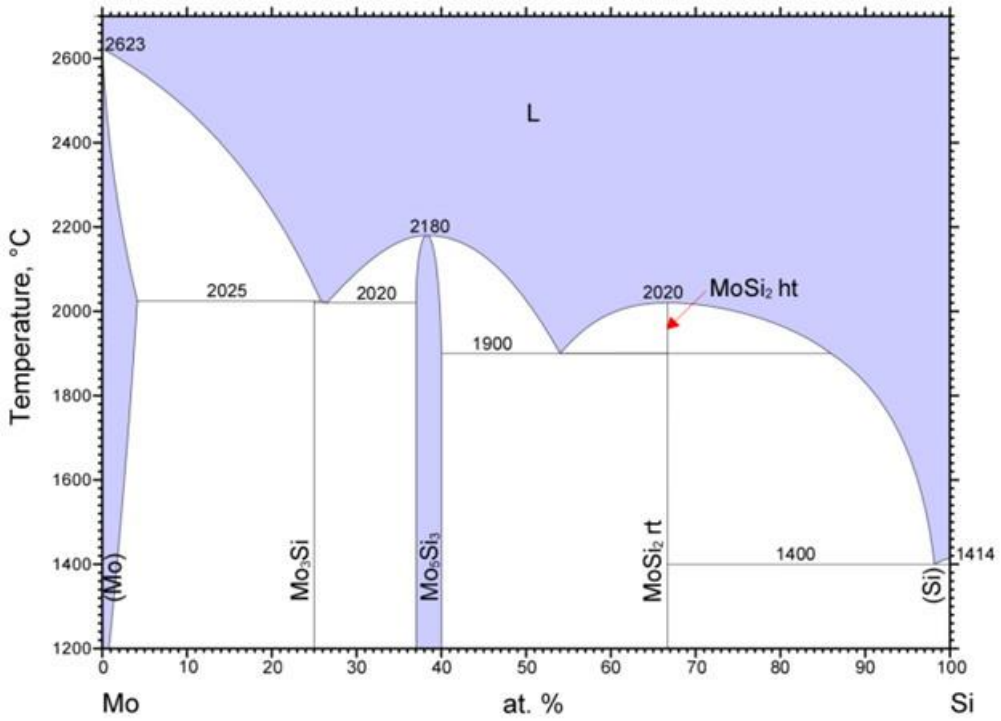


Fig. 5 Mo-Si binary phase diagram [7]

For a better understanding of molybdenum silicides formation and their interaction, it is necessary to clear up the reaction diffusion in the Mo-Si system. The majority of great many investigations devoted to siliconizing laws of transition metal are related to temperature ranges with participation of only solid reagents [8-10].

Our investigations partially revealed phase transformations induced in the solid (Mo) – liquid (Si) system. Excellent wettings of Mo surface with molten Si as well as the exothermic character of the mutual reaction were confirmed. The reaction leads to the formation of Mo_5Si_3 and $MoSi_2$ silicides appearing in the Mo-Si binary phase diagram. Mo_3Si phase was not revealed within the current experiments performed. The extent of the reaction is governed by the amount of available Si. As the bonding of the columnar crystals of $MoSi_2$ is weak, they are often released to silicon melt. This brings the Si melt into contact with free Mo surface leading to the formation of new silicides. In the case of Si excess large amounts of Mo can be dissolved. The phase transformations particularly the formation of new phases, is accompanied by volume changes leading to pore formation. The amount of pores can be effectively reduced and the transformation of un-reacted Si can be completed by subsequent hot pressing.

References

[1] Bowman, R.: Superalloys: A Primer and History. Supplement to The Minerals, Metals & Materials Society's site dedicated to the 9th International Symposium on Superalloys, held in Champion, Pennsylvania Sept. 2000

[2] M.G. Mendiratta et al: Metall. Trans.A, 1991, vol. 22A, pp. 1573-81.

[3] B.P. Bewlay et al.: Metall. Mater. Trans. A., 1996, vol. 27A, pp. 3801-08.

[4] B.P. Bewlay, J.J. Lewandowski, and M.R. Jackson: JOM, 1997, vol. 49, pp. 46-48.

[5] J.D. Rigney and J.J. Lewandowski: Metall. Trans. A, 1996, vol. 27A, pp. 3292-306.

[6] J.H. Schneibel et al: Intermetallics, 2001, vol. 9, pp. 25-31.

[7] http://www.asminternational.org/AsmEnterprise/APD/

[8] Tortorici, P.C – Dayanda, M.A.: Scripta Materialia, Vol. 38, No. 12, 1998, 1863-1869.

[9] Tortorici, P.C. – Dayanda, M.A.: Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 30A, 1999, 545-550.

[10] Ji-Young, B. et al.: Scripta Materialia, Vol. 46, 2002, 537-542.

ACKNOWLEDGEMENT

This study was elaborated within the projects NMP3-SL-2009-229127 – "Micro and Nanocrystalline Silicide - Refractory Metals FGM for Materials Innovation in Transport Applications- SILTRANS" supported from the Seventh framework programme theme FP7 NMP-2008.2.5-1 "Functionally graded materials for improved mechanical performance".

ALLOYING AND HEAT TREATMENT EFFECTS ON THE MICROSTRUCTURE AND HARDNESS OF BIOMEDICAL TITANIUM ALLOYS

UTJECAJ LEGIRNIH ELEMENATA I TOPLINSKE OBRADE NA MIKROSTRUKTURU I TVRDOĆU BIOMEDICINSKIH LEGURA TITANA

Ljerka Slokar, Tanja Matković, Prosper Matković
University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia
E-mail: slokar@simet.hr

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

ABSTRACT:

There are a number of advantages of using titanium alloys for biomedical applications. The purpose of this investigation was to examine the effects of alloying and heat treatment on the microstructure and hardness of biomedical Ti-Cr-Co alloys.

This paper shows that the microstructure and hardness are dependent on the addition of alloying elements as well as heat treatment of Ti-Cr-Co alloys. Samples were prepared by melting pure elements in a laboratory arc furnace under an argon atmosphere. They were metallographically prepared and analyzed with the X-ray diffraction method. Microstructures of experimental alloys were taken with digital camera and analyzed with computer program Image Tool. Hardness was measured using the Vickers indentation method. Heat treatment was carried out at 950°C over 3 hours with quenching in water. The microstructure and hardness were analyzed after the heat treatment.

The results obtained show heat treatment effects the volume ratio of phases in alloys with 10 at.% of cobalt, but alloys with 5 at.% of this alloying element were retained as single-phase. Also, hardness of investigated alloys depends on content of alloying elements (chromium and cobalt), but the effect of heat treatment on the hardness of this alloys was negligible.
Key words: *as cast Ti-Cr-Co alloys, biomedical alloys, heat treatment, microstructure, hardness*

SAŽETAK:

Legure titana posjeduju brojne prednosti zbog kojih se upotrebljavaju u biomedicini. Svrha ovog istraživanja bila je ustanoviti utjecaj toplinske obradbe i dodatka legirnih elemenata na mikrostrukturu i tvrdoću Ti-Cr-Co legura.

Ovaj rad prikazuje ovisnost mikrostrukture i tvrdoće biomedicinskih legura titana o legirnim elementima i toplinskoj obradbi. Eksperimentalne legure su pripremljene taljenjem čistih elemenata u laboratorijskoj elektrolučnoj peći. Nakon odgovarajuće metalografske pripreme, legure su analizirane metodom difrakcije rentgenskih zraka (XRD). Mikrostrukture legura snimljene su digitalnom kamerom i analizirane računalnim programom Image Tool. Ispitivanje tvrdoće provedeno je Vickersovom metodom. Toplinska obradba je provedena na temperaturi od 950°C tijekom 3 sata, te su nakon toga legure brzo ohlađene u vodi. Zatim su mikrostrukture ponovo snimljene i analizirane, te je ispitana tvrdoća toplinski obrađenih legura. Dobiveni rezultati ukazuju na to da toplinska obrada ima utjecaj na volumni udio faza u legurama s 10 at.% kobalta, dok su legure s 5 at.% tog legirnog elementa ostale jednofazne. Ovo istraživanje je pokazalo i da tvrdoća ovisi o udjelima legirnih elemenata (kroma i kobalta), a neznatno o toplinskoj obradi ovih eksperimentalnih legura titana za biomedicinsku primjenu.
Ključne riječi: *lijevane Ti-Cr-Co legure, biomedicinske legure, toplinska obradba, mikrostruktura, tvrdoća*

1. Introduction

In the past decade, replacement of diseased teeth, bone or joints by artificial materials is gaining increasing usage in orthopedic surgery in order to relieve pain and recover maximal possible functionality. To achieve this goal, specialized implant materials are required. Titanium and its alloys are extensively used as biomedical implant materials because their good mechanical properties are accompanied by an excellent biocompatibility and corrosion resistance. The most widely used Ti alloy for medical implants is Ti-6Al-4V. Since vanadium and aluminum are known to be cytotoxic elements, alternative Ti-based alloys with other alloying elements are currently the subject of intensive study as new biomaterials. In this work, chromium and cobalt were used as stabilizers of β-phase, which has favorably properties for use in a medical application. In addition, chromium reduces the melting temperature of titanium and cobalt strengthens the alloys. The mechanical properties of titanium can be also enhanced through the addition of these elements [1-6].

The purpose of this investigation was to establish the influence of chromium and cobalt on titanium as well as heat treatment effects on the microstructure and hardness of Ti-Cr-Co alloys with potential as medical implant materials.

2. Materials and methods

The chemical compositions (in atomic percent) of investigated ternary Ti-Cr-Co alloys were as follows: $Ti_{85}Cr_{10}Co_5$, $Ti_{80}Cr_{10}Co_{10}$, $Ti_{70}Cr_{25}Co_5$ and $Ti_{65}Cr_{25}Co_{10}$. They were prepared by melting pure elements in an argon atmosphere using a nonconsumable tungsten electrode arc. The ingots were re-melted three times to improve their chemical homogeneity. Consequently, the cylindrical samples with 8 mm in diameter were prepared by copper mold casting. Those samples were sectioned using a Buehler Isomet low-speed diamond saw to attain several samples for different examinations. The small samples were mounted in an epoxy resin and metallographically prepared by grinding and polishing. Specimens for light microscope observation were etched with solution: 2.5 cm^3 $HF_{conc.}$, 2.5 cm^3 $HNO_{3\ conc.}$, 70 cm^3 H_2O at room temperature.

X-ray diffraction (XRD) for phase analysis was conducted by using a diffractometer (Philips PW3710) operating at 40 kV and 40 mA. Ni-filtered Cu K_α radiation was used for this study, wherein the phases were identified by matching each characteristic peak with the JCPDS files [7].

The microstructures of prepared specimens were observed by light microscope (Leitz, Ortholux) at the magnification of 280 x. Microphotographs were taken with a digital camera, an Olympus DP11. They were used for quantitative analysis which was carried out by the computer program Image Tool UTHSCSA.

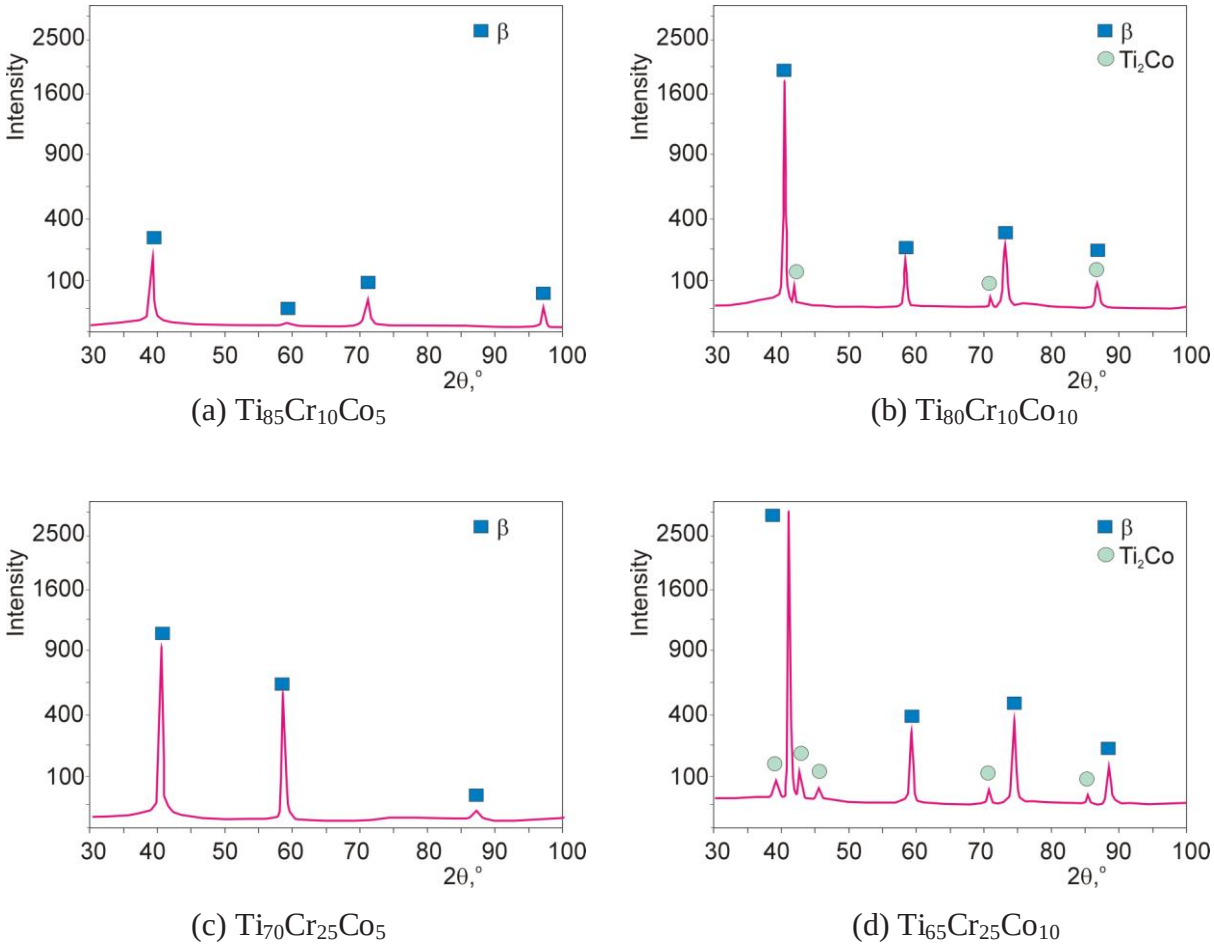
Hardness measurements were performed by the Vickers indentation method on the equipment Leica with load 19.60 N and holding time of 10 s.

The heat treatment of experimental alloys was carried out with the aim of improving the microstructure and mechanical properties. The samples of all as cast alloys were encapsulated in quartz in vacuum and heat treated at 950°C for 3 hours followed by quenching in water. The microstructure and hardness of alloys after heat treatment were analyzed again with methods described above.

3. Results and discussion

This paper shows that the microstructure and hardness of Ti-Cr-Co alloys is dependant on the addition of alloying elements as well as the heat treatment process used.

X-ray diffraction patterns of alloys with 10 at. % of cobalt (Figs. 1b, 1d), i.e. $Ti_{80}Cr_{10}Co_{10}$ and $Ti_{65}Cr_{25}Co_{10}$, show two phases identified as β phase, which is dominant, and the intermetallic compound Ti_2Co. XRD patterns of alloys with 5 at. % of cobalt (Figs. 1a, 1c) show diffraction maximums of β phase only. It follows that with reduction of cobalt content from 10 to 5 at. % the intermetallic compound Ti_2Co formation is avoided. In this way, the microstructure of alloys with lower cobalt content includes just the β phase. At the same time, chromium content in these alloys is higher than 10 at. % which is enough for retaining the cubic body-centered crystal structure of β phase [2].



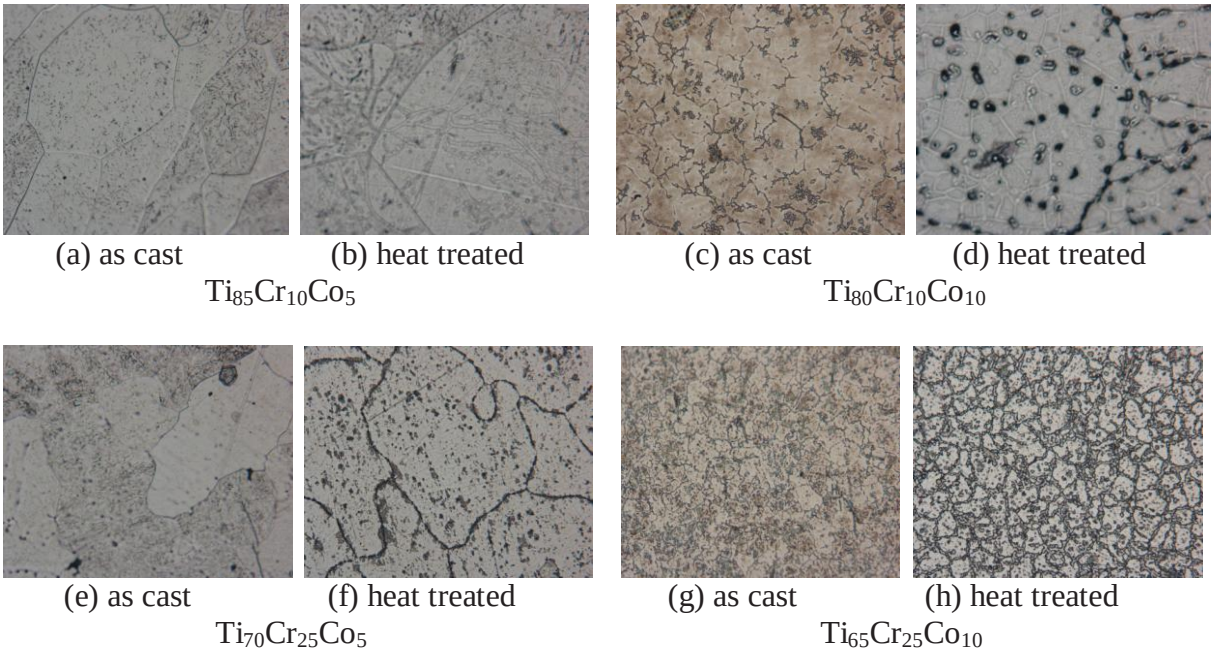
(a) $Ti_{85}Cr_{10}Co_5$ (b) $Ti_{80}Cr_{10}Co_{10}$

(c) $Ti_{70}Cr_{25}Co_5$ (d) $Ti_{65}Cr_{25}Co_{10}$

Figure 1. XRD patterns of as cast experimental alloys

Figure 2 shows light micrographs of as cast experimental alloys taken with digital camera. The microstructure of alloys $Ti_{85}Cr_{10}Co_5$ and $Ti_{70}Cr_{25}Co_5$ (Fig. 2a, 2e) is composed of one phase, which is according to the XRD analysis results identified as the β phase. This phase exhibits very coarse grains, similar to other Ti-Cr biomedical alloys [8]. As cast alloys $Ti_{80}Cr_{10}Co_{10}$ and $Ti_{65}Cr_{25}Co_{10}$ have a three-phase microstructure, which is composed of a metallic matrix, a second phase on the grain boundaries and the third phase inside the grains (Fig. 2c, 2g). The metallic matrix is β phase, because it's the dominant phase on the XRD

patterns and shows the strongest diffraction maximums. Likewise, second phase is identified as the intermetallic compound Ti_2Co, which precipitates on the grain boundaries. Since the XRD patterns for these two alloys show only maximums for two phases the third phase was in such small amounts which could not be detected by the XRD method. According to the corresponding diagrams [8] it was identified as the α phase.



(a) as cast (b) heat treated $Ti_{85}Cr_{10}Co_5$ (c) as cast (d) heat treated $Ti_{80}Cr_{10}Co_{10}$

(e) as cast (f) heat treated $Ti_{70}Cr_{25}Co_5$ (g) as cast (h) heat treated $Ti_{65}Cr_{25}Co_{10}$

Figure 2. Light micrographs of as cast and heat treated alloys (280x)

After heat treatment the alloys $Ti_{80}Cr_{10}Co_{10}$ and $Ti_{65}Cr_{25}Co_{10}$ show a two-phase microstructure which consists of the β-matrix and an intermetallic compound, Ti_2Co, at the grain boundaries of β phase (Figs. 2d, 2h). A microstructure comparison of heat treated and the as cast condition of these two alloys implies that the third α phase is no longer present. In the alloys $Ti_{85}Cr_{10}Co_5$ and $Ti_{70}Cr_{25}Co_5$, which were single-phase in their as cast condition, a very small amount of intermetallic compound Ti_2Co was precipitated at the grain boundaries of β-matrix after heat treatment. In addition, it resulted with significantly enlargement of the β phase grains.

A quantitative analysis (Table 1) has revealed that among heterogeneous alloys, i.e. alloys with 10 at. % of cobalt, will have a higher β phase portion those alloys with higher titanium content and smaller chromium content.

Table 1. The chemical compositions and quantitative metallography results for as cast and heat treated experimental alloys

Alloy composition, at.%	As cast				Heat treated		
	% β	% Ti_2Co	% α	Average area of grains, μm^2	% β	% Ti_2Co	Average area of grains, μm^2
$Ti_{85}Cr_{10}Co_5$	100,00	-	-	1117,12	100,00	-	-
$Ti_{80}Cr_{10}Co_{10}$	66,39	30,62	2,99	130,17	92,94	7,06	72,30
$Ti_{70}Cr_{25}Co_5$	100,00	-	-	3517,87	100,00	-	-
$Ti_{65}Cr_{25}Co_{10}$	56,73	36,79	6,48	71,54	53,29	46,71	144,26

The volume portions of the intermetallic compound and α phase increase with decreasing titanium and increasing chromium content. The alloy $Ti_{80}Cr_{10}Co_{10}$, with greater portion of β phase, has coarser grains. The data in Table 1 shows that single-phase β alloys have very coarse average area of grains.

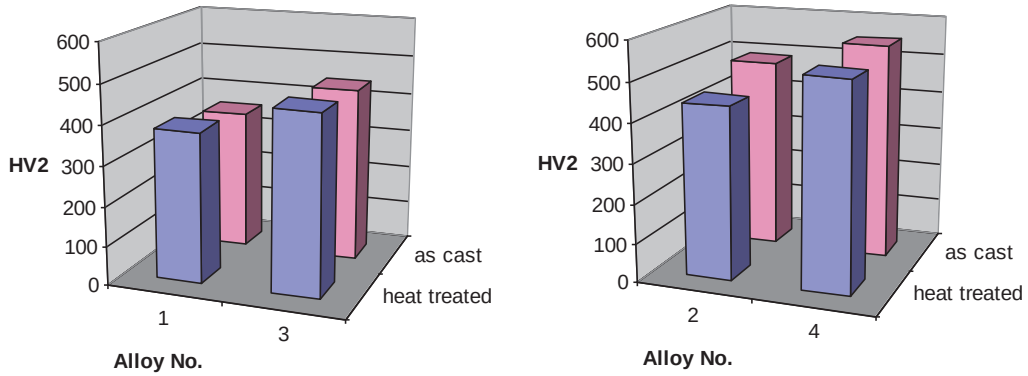
The results of quantitative metallography of heat treated alloys (Table 1) show that intermetallic compound portion decreased in alloy $Ti_{80}Cr_{10}Co_{10}$ for 23,56% and increased in alloy $Ti_{65}Cr_{25}Co_{10}$ for 14,92% in comparison with the as cast condition. The same is valid for the average area of grains, which could not be determined for the other two alloys. The reason for this lies in the fact that the grains are too big and therefore excluded from the micrographs.

The Vickers hardness measurements (Table 2) show the strong effect of chemical composition and microstructure on hardness values. Among the as cast alloys with 10 at. % of cobalt, hardness values increase with increasing chromium content (from 10 to 25 at. % of Cr), which is also observe by Majumdar et al [2]. It could be explained with the following hypotheses: during the Ti-Cr solid solution formation, around the chromium atom in crystal structure of titanium voids were formed, because the diameter of chromium atom is smaller than that of titanium. Consequently, the chromium content increase causes the enlargement of voids whereupon alloys hardness increases. However, hardness upgrowth of this alloys with 10 at. % of cobalt primary is associated with the presence of intermetallic compound Ti_2Co. Therefore, hardness of these three-phase alloys increases with the increase of the intermetallic compound portion (Table 1). Likewise, among the single-phase alloys, hardness increases with increasing chromium content. Measured values (359 and 444 HV2) are similar to that of the other β-type biomedical alloys [9].

Table 2. Vickers hardness of as cast experimental alloys

Alloy No.	Alloy composition, at.%	HV2	
		As cast alloys	Heat treated alloys
1	$Ti_{85}Cr_{10}Co_5$	359	381
2	$Ti_{80}Cr_{10}Co_{10}$	489	439
3	$Ti_{70}Cr_{25}Co_5$	444	455
4	$Ti_{65}Cr_{25}Co_{10}$	550	527

Vickers hardness values of heat treated alloys (Table 2) are very close to those of as cast alloys (Fig 4).



(a) Alloys with 5 at.% Co (b) Alloys with 10 at.% Co

Figure 4. Vickers hardness comparison of as cast and heat treated alloys

After heat treatment $Ti_{80}Cr_{10}Co_{10}$ and $Ti_{65}Cr_{25}Co_{10}$ show a similar tendency to slightly decrease in hardness when compared to the as cast condition. Thereat volume portion of intermetallic compound was changed differently. It follows that the grain size of alloys after heat treatment has a more important affect on this mechanical property. Hardness decrement could be related to the fact that the α phase is no longer seen in the microstructure of these alloys. Namely, it is known that the α phase exhibits the higher hardness values than the β phase [10]. Alloys $Ti_{85}Cr_{10}Co_5$ and $Ti_{70}Cr_{25}Co_5$, after heat treatment, possessed a higher hardness value in comparison with the as cast condition. That could be explained by the precipitation of negligible amount of intermetallic compound Ti_2Co, mainly at the grain boundaries of the β phase.

4. Conclusions

The microstructure and hardness of alloys $Ti_{85}Cr_{10}Co_5$, $Ti_{80}Cr_{10}Co_{10}$, $Ti_{70}Cr_{25}Co_5$ and $Ti_{65}Cr_{25}Co_{10}$ in as cast condition and after heat treatment were investigated. The following results were obtained:

- Microstructure of as cast alloys with 10 at. % of cobalt consists of a β phase, the intermetallic compound Ti_2Co and a α phase, while in that of alloys with 5 at.% of Co only the β phase is present.
- The β phase portion in alloys with 10 at. % of Co decreases with decreasing titanium and increasing chromium content. Simultaneously, the portion of intermetallic compound increases.
- Among alloys with 10 at. % of Co heat treatment did not result in homogenous single β phase alloys, although α phase was transformed into the β phase. Namely, the intermetallic compound Ti_2Co was retained.
- Vickers hardness of as cast alloys with 10 at. % of Co increases with increasing chromium and Ti_2Co content. Hardness of single β-phase alloys also increases with increasing chromium content.
- Vickers hardness of alloys with 5 at. % of Co after heat treatment was little higher in relation to the as cast condition, while that of alloys with 10 at. % of Co was decreased.

References

1. A. Cremasco, P.N. Andrade, R.J. Contieri, E.S.N. Lopes, C.R.M. Afonso, R. Caram, Correlations between aging heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti-Nb alloy, Materials & Design, 32 (2011) 2387-2390
2. 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
3. E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, J. Breme, Biocompatibility of β-stabilizing elements of titanium alloys, Biomaterials 25 (2004) 5705-5713
4. W-F. Ho, C-H. Pan, S-C. Wu, H-C. Hsu, Mechanical properties and deformation behavior of Ti-5Cr-xFe alloys, Journal of Alloys and Compounds 472 (2009) 546-550
5. W-F. Ho, S-C. Wu, H-H. Chang, H-C. Hsu, Structure and mechanical properties of Ti-5Cr based alloy with Mo addition, Materials Science and Engineering C 30 (2010) 904-909

6. G. He, J. Eckert, Q.L. Dai, M.L. Sui, W.Loser, M. Hagiwara, E. Ma, Nanostructured Ti-based multi-component alloys with potential for biomedical applications, Biomaterials 24 (2003) 5115-5120
7. Powder Diffraction File Search Manual, JCPDS International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, 1982.
8. Alloys Phase Diagrams, ASM Handbook, Vol.3, ASM International, 2002.
9. 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
10. I. Weiss, S.L. Semiatin, Thermomechanical processing of beta titanium, Materials Science and Engineering A 243 (1998) 46-65

THE EFFECTS OF CASTING SECTION SIZE AND METALLIC CHARGE MATERIALS ON MICROSTRUCTURE OF DUCTILE IRON

UTJECAJI DEBLJINE STIJENKE ODLJEVKA I METALNIH ULOŽNIH MATERIJALA NA MIKROSTRUKTURU NODULARNOG LIJEVA

Ana Stojaković [1], Zoran Glavaš [1]*, Faruk Unkić [1], Katarina Terzić [1]
[1] Faculty of Metallurgy, University of Zagreb, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia
* Corresponding author: Zoran Glavaš, e-mail: glavaszo@simet.hr

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

ABSTRACT:

The influences of different casting section thicknesses (sizes) (6,3 mm, 12,7 mm, 25,4 mm and 38,1 mm) and the pig iron, steel scrap and ductile iron returns content in metallic charge on the microstructure of ductile iron were analyzed in this paper. It was found that the nodule count, nodularity and pearlite content increases with the decrease of the casting section thickness, due to increase of the cooling rate. As the casting section thickness was increased, the ferrite content and the size of graphite nodules were increased, and the nodule count, nodularity and pearlite content were decreased.

The obtained results confirmed the beneficial effect of pig iron addition on the nucleation potential of ductile iron producing an increase of nodule count and nodularity in all casting section sizes. The use of high percentage of steel scrap and ductile iron returns in the metallic charge was resulted in decreasing of nucleation potential, nodule count and nodularity.

Key words: *ductile iron, casting section thickness, metallic charge materials, microstructure*

SAŽETAK:

U radu su analizirani utjecaji različitih debljina stijenki odljevka (6,3 mm, 12,7 mm, 25,4 mm i 38,1 mm) te udjela sivog sirovog željeza, čeličnog otpada i povratnog materijala u metalnom ulošku na mikrostrukturu nodularnog lijeva. Ustanovljeno je da se sa smanjenjem debljine stijenke odljevka povećavao broj nodula, nodularnost i udio perlita zbog povećanja brzine hlađenja. S povećanjem debljine stijenke odljevka povećavao se udio ferita i veličina grafitnih nodula, a smanjivao broj nodula, nodularnost i udio perlita.

Dobiveni rezultati potvrdili su koristan učinak dodatka sivog sirovog željeza na nukleacijski potencijal nodularnog lijeva, proizvodeći povećanje broja nodula i nodularnosti u svim debljinama stijenke. Upotreba visokog udjela čeličnog otpada i povratnog materijala u metalnom ulošku rezultirala je smanjenjem nukleacijskog potencijala, broja nodula i nodularnosti.

Ključne riječi: *nodularni lijev, debljina stijenke odljevka, metalni uložni materijali, mikrostruktura*

1. Introduction

Ductile iron is a very unique engineering material, possessing good castability, machinability, mechanical properties, and particularly important, it has relatively low production costs. It provides a wide spectrum of mechanical properties that can be obtained either by altering certain processing parameters or through various heat treatments [1]. Due to favorable combination of mechanical properties (high tensile strength and good toughness), ductile iron is used in many applications, such as pipes, various automotive parts, general engineering etc.

Ductile iron is a prime example of a material where the mechanical properties are determined primarily by its microstructure. The microstructure of a typical ductile iron, in the as-cast condition, consists of graphite nodules which are embedded in the metal matrix. The existence of graphite in a nodular (spheroidal) shape is a key factor for achieving the mechanical properties in ductile iron. Cast iron containing spheroidal graphite has higher tensile properties and toughness than gray iron or malleable iron.

The metal matrix is usually a mixture of ferrite and pearlite. Ductile iron with ferritic metal matrix has lower tensile strength, but higher impact toughness and elongation, while a continuous pearlite matrix results in the opposite, i.e. high strength and low elongation.

The most important factors which influence the microstructure of ductile iron are: metallic charge materials, preconditioning, the type of melting equipment employed, melting and holding temperatures, holding time, chemical composition, nodule count, the cooling rate during the solidification, the cooling rate through the eutectoid transformation range (solid state transformations) and inoculation [2 - 8].

The type of metallic charge material, including the melt history and the liquid metal preparation prior to nodularization and inoculation treatment has an important effect on the final structure and properties of ductile iron castings. It has been found that high nucleation states and potential for nucleation of graphite are achieved in melts prepared with high percentage of pig iron in the metallic charge whereas the converse (low nucleation and low potential for nucleation) is experienced in melts prepared with high percentage of ductile iron returns and steel scrap in the metallic charge [9 - 10].

The section thickness of the casting influences the cooling rate during the solidification and the cooling rate through the eutectoid transformation range. As the section thickness decreases, the cooling rate during solidification and the cooling rate through the eutectoid transformation range increases. Higher cooling rates during the solidification will increase graphite nodule count. However, higher cooling rates in the eutectoid transformations range result in higher volume fraction of pearlite in the microstructure [3, 6, 8, 11]. Also, it has been shown experimentally that increasing the nodule number per unit volume leads to increased amounts of ferrite in the microstructure for the same chemical composition and cooling conditions [12 - 16].

Several types of carbides can be found in ductile iron. All are generally unacceptable and steps must be taken to ensure freedom from carbides. Increasing of the volume percent of carbides reduces the tensile strength and elongation of ductile iron.

The chemical composition, nucleation and graphitization potential of the melt and cooling rate of the casting during solidification (section thickness) influence the carbide formation [4]. As the carbon equivalent decreases or the level of carbide promoting elements increases, the tendency to solidify with a more carbidic microstructure increases. A high cooling rate of the casting during solidification and low nucleation and graphitization potential of the melt will results in higher carbide volume fraction in the microstructure.

2. Experimental

The base irons for the production of ductile irons melts were produced in a medium frequency coreless induction furnace. The charges consisted of special low manganese, low sulphur pig iron, steel scrap, ductile iron returns, foundry grade 75 % ferrosilicon and recarburizer. Pig iron portion of the metallic charge was varied from 10,0 to 60,0 wt. %, steel portion of metallic charge was varied from 10,0 to 80,0 wt. % and ductile iron returns portion of the metallic charge was varied from 10,0 to 50,0 wt. %. Preconditioning of the base irons was performed by addition of silicon carbide in amount of 0,90 wt. % of the metallic charge. During charging, heating and melting the induction furnace followed the same power-time program as a means to keep the thermal history of the base irons as controlled as possible in the "furnace" phase.

The nodularization treatment was performed by Cored Wire method. Inoculation was performed with 0,3 wt.% of calcium/aluminum/barium containing ferrosilicon. Altogether, 10 ductile iron melts was made.

After the treatment and inoculation, from each melt an unrisered step-block which had six different section thicknesses, varying from 3,2 to 50,8 mm was cast, in order to provide a significant variation in the cooling rate (figure 1). The microstructures of casting section thicknesses 6,3 mm, 12,7 mm, 25,4 mm and 38,1 mm were analyzed in this paper. On step 6,3 mm, 12,7 mm, 25,4 mm and 38,1 mm the nodule count, nodularity, ferrite and pearlite content was determined on a specimen cut from an area located as shown in figure 1. Metallographic examinations were performed by a light metallographic microscope with a digital camera and the image analysis system.

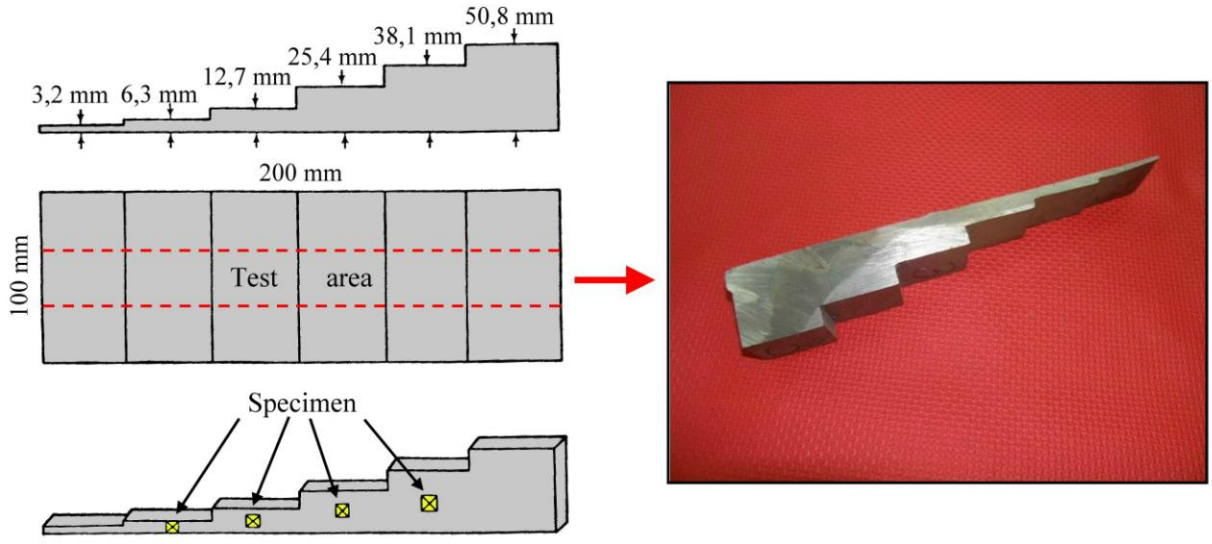


Figure 1. Step block used as test casting

The objective of this paper was to determine the influence of casting section thickness (i.e. cooling rate) and the pig iron, steel scrap and ductile iron returns content in metallic charge on the final microstructure of ductile iron.

3. Results and discussion

Carbon content in the base irons varied from 3,59 wt.% to 4,10 wt.% and silicon content varied between 2,18 wt.% and 2,71 wt.%. Phosphorus content varied from 0,011 wt.% to 0,031 wt.%. Sulfur content was optimal (varied from 0,009 wt.% to 0,014 wt.%). High sulphur contents in the base irons require greater quantities of nodularizing alloys to produce and maintain graphite in spheroidal shape. Extremely low sulphur content in the base irons (< 0,005 wt.%) is also undesirable since such base irons exhibit poor response to nodularization and inoculation.

The chemical composition of examined ductile iron heats is given in table 1.

Table 1. Chemical composition (wt.%) of examined ductile iron heats

Ductile iron heat	Chemical composition, wt.%							
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Mg	CE
1	3,37	2,72	0,127	0,028	0,009	0,053	0,039	4,29
2	3,70	2,77	0,141	0,017	0,007	0,102	0,024	4,63
3	3,30	2,95	0,123	0,029	0,008	0,059	0,043	4,29
4	3,46	2,66	0,090	0,031	0,007	0,056	0,040	4,36
5	3,61	2,61	0,133	0,016	0,012	0,037	0,043	4,48
6	3,72	2,88	0,125	0,015	0,009	0,035	0,044	4,68
7	3,42	2,83	0,117	0,023	0,009	0,182	0,034	4,37
8	3,29	3,04	0,093	0,030	0,007	0,091	0,026	4,31
9	3,40	2,77	0,138	0,028	0,007	0,053	0,038	4,33
10	3,54	2,58	0,098	0,030	0,008	0,064	0,028	4,41

With a carbon content in the treated (ductile) irons in the range from 3,29 wt.% to 3,72 wt.% and a silicon content in the range from 2,58 wt.% to 3,04 wt.% carbon equivalents in the range from 4,29 to 4,68 were achieved. This corresponds to eutectic to slightly hypereutectic compositions. The precipitation of hard and brittle phosphide eutectic was avoided due to the low phosphorus content (0,015 wt.% to 0,031 wt.%). The content of pearlite promoting elements was low which allows higher amount of ferrite in the metal matrix. Low contents of carbide forming elements helped to promote carbide-free microstructure. Residual magnesium contents were in the target range.

The results of metallographic examinations are given in table 2. Data analysis shows that the casting section thickness significantly influences the microstructure of ductile iron (table 2, figures 2 and 3).

It can be observed from table 2 and figures 2 to 5 that in all cases (heats) the nodule count and nodularity increase with the decrease of the section thickness. As casting section thickness decreases, cooling rate during the solidification increases. The increase of the cooling rate during the solidification results in increasing of undercooling, which activates more substrates for graphite nucleation, and decreasing the size of the stable nuclei that will grow. Due to that, the nucleation rate increases which results in increasing of nodule count and nodularity.

The obtained results show that the size of graphite nodules decreases with the decrease of the casting section thickness, due to the increase of the cooling rate, increase of the nucleation rate and the increase of the nodule count. Small nodules are more spheroidal than large nodules. Due to that, nodularity increases with the decrease of the size of graphite nodules, i.e. with the increase of nodule count.

The results of examinations show that the proportion of non-nodular forms of graphite increases with the decrease of cooling rate (formation of chunky and exploded graphite). This strongly affects the nodularity.

Table 2. Microstructure features of examined ductile iron heats

Ductile iron heat	The content of component in the metallic charge, %			Section thickness, mm	Microstructure			
	Steel scrap	Pig iron	Ductile iron returns		Nodularity, %	Ferrite content, %	Pearlite content, %	Nodule count
1	10,0	60,0	30,0	6,3	78,00	61,98	38,02	438
				12,7	76,00	84,94	15,06	293
				25,4	75,00	90,56	9,44	210
				38,1	75,00	91,32	8,68	187
2	10,0	60,0	30,0	6,3	83,00	65,37	34,63	471
				12,7	81,00	84,50	15,50	289
				25,4	76,00	90,74	9,26	219
				38,1	76,00	89,09	10,91	174
3	30,0	60,0	10,0	6,3	80,00	62,91	37,09	427
				12,7	75,00	73,66	26,34	226
				25,4	74,00	78,41	21,59	170
				38,1	74,00	83,97	16,03	130
4	30,0	60,0	10,0	6,3	79,00	59,49	40,51	397
				12,7	78,00	81,18	18,82	230
				25,4	73,00	84,05	15,95	171
				38,1	73,00	85,14	14,86	139
5	27,0	48,0	25,0	6,3	77,00	50,30	49,70	343
				12,7	75,00	84,24	15,76	234
				25,4	72,00	87,82	12,18	184
				38,1	72,00	90,56	9,44	137
6	10,0	40,0	50,0	6,3	74,00	57,89	42,11	411
				12,7	73,00	85,69	14,31	272
				25,4	72,00	85,95	14,05	201
				38,1	71,00	86,83	13,17	154
7	57,0	23,0	20,0	6,3	71,00	57,80	42,20	392
				12,7	69,00	77,26	22,74	219
				25,4	69,00	75,12	24,88	159
				38,1	68,00	86,78	13,22	142
8	40,0	10,0	50,0	6,3	70,00	55,36	44,64	323
				12,7	70,00	80,84	19,16	230
				25,4	69,00	81,78	18,22	162
				38,1	69,00	86,13	13,87	144
9	80,0	10,0	10,0	6,3	72,00	47,89	52,11	252
				12,7	72,00	74,09	25,91	193
				25,4	68,00	76,08	23,92	155
				38,1	66,00	82,67	17,33	120
10	80,0	10,0	10,0	6,3	70,00	42,42	57,58	243
				12,7	70,00	72,05	27,95	196
				25,4	67,00	77,00	23,00	153
				38,1	66,00	81,36	18,64	127

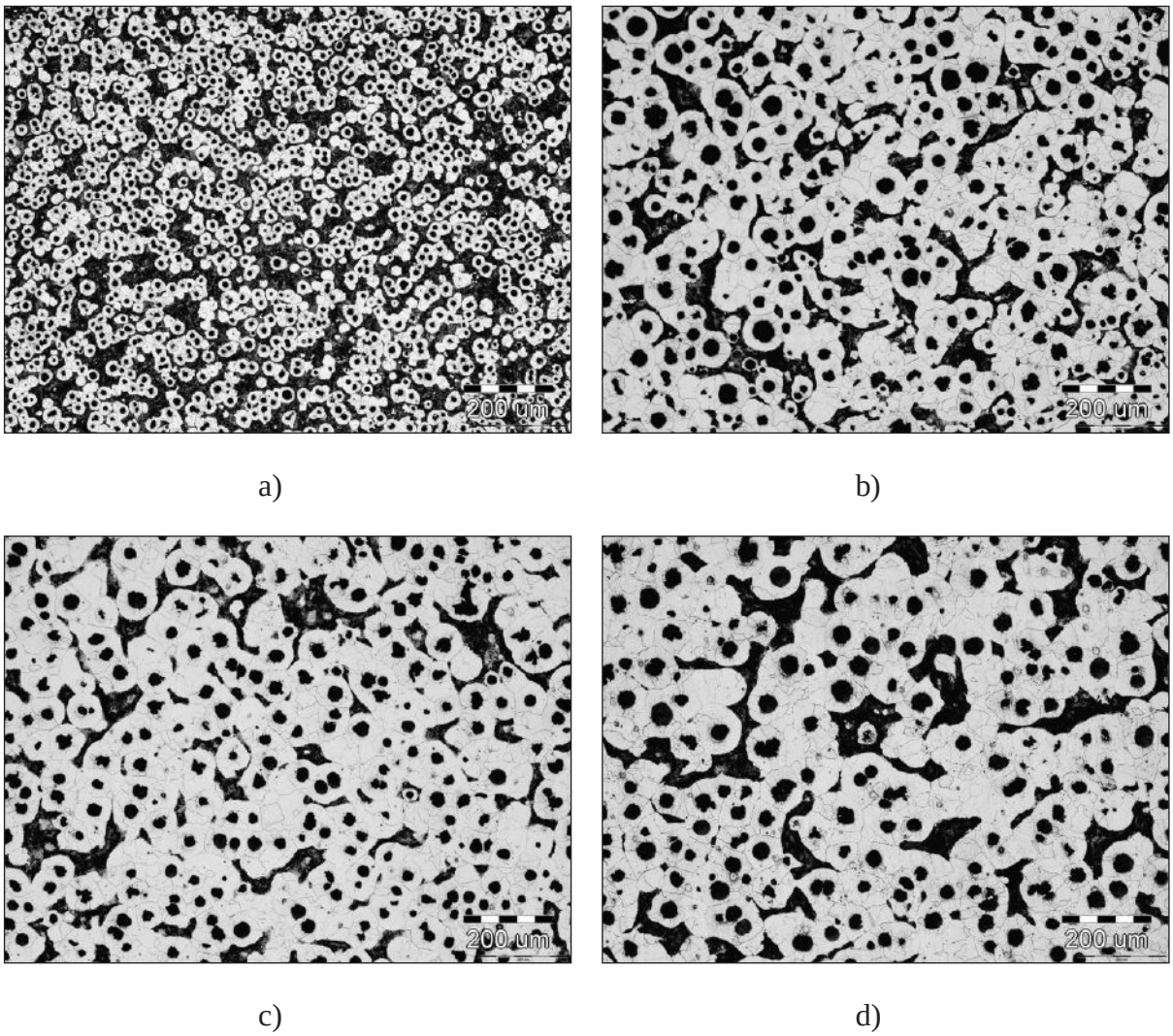


Figure 2. Optical micrographs of the microstructure of ductile iron heat No. 2 : a) 6,3 mm section thickness, b) 12,7 mm section thickness, c) 25,4 mm section thickness, d) 38,1 mm section thickness

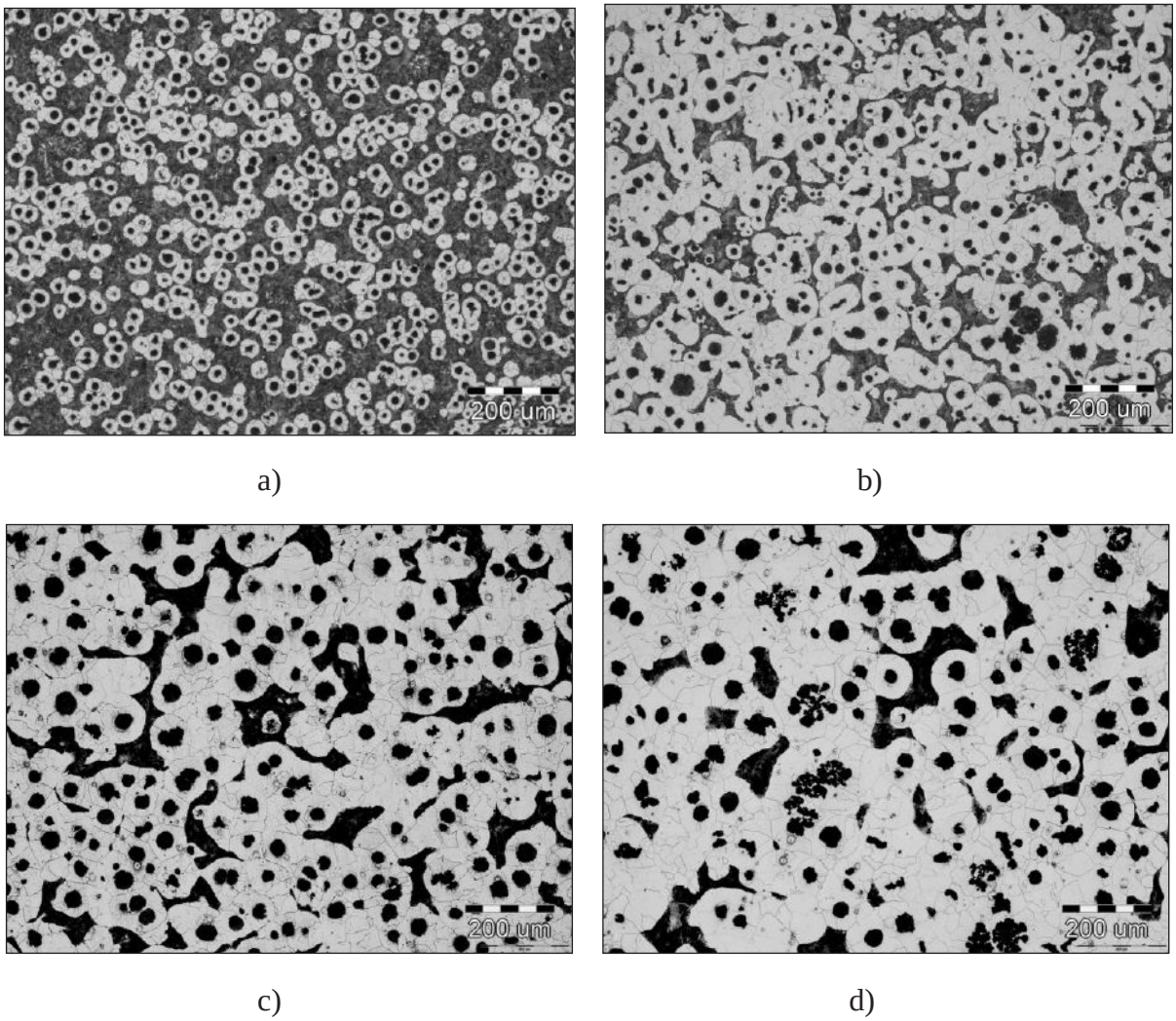


Figure 3. Optical micrographs of the microstructure of ductile iron heat No. 10 : a) 6,3 mm section thickness, b) 12,7 mm section thickness, c) 25,4 mm section thickness, d) 38,1 mm section thickness

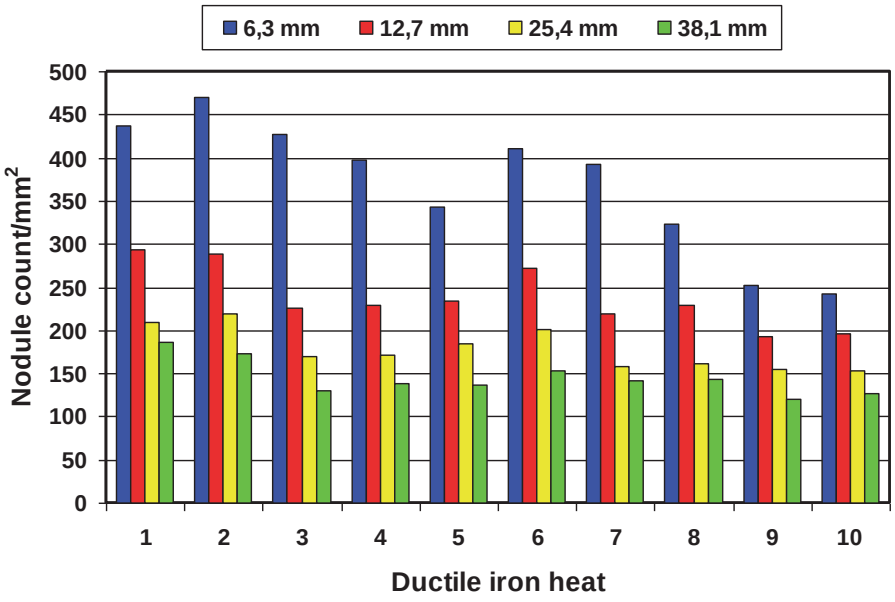


Figure 4. The influence of section thickness on the nodule count/mm^2

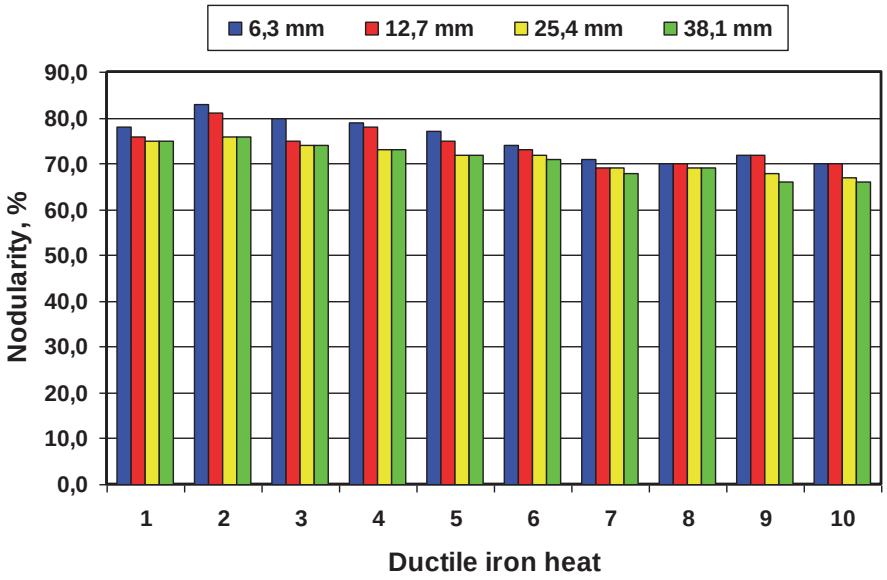


Figure 5. The influence of section thickness on the nodularity

It is generally known from production experience that the nodule count affects the ferrite/pearlite ratio [2 - 8, 11, 13, 15]. As nodule count increases, the diffusional paths of carbon in the eutectoid transformation range decrease, which results in higher ferrite volume fraction in the microstructure for the same chemical composition and cooling conditions.

The data in table 2, as well as the figures 2, 3, 6 and 7, indicate that, as the section thickness decreases, the fraction of pearlite increases while fraction of ferrite decreases, although the nodule count increases.

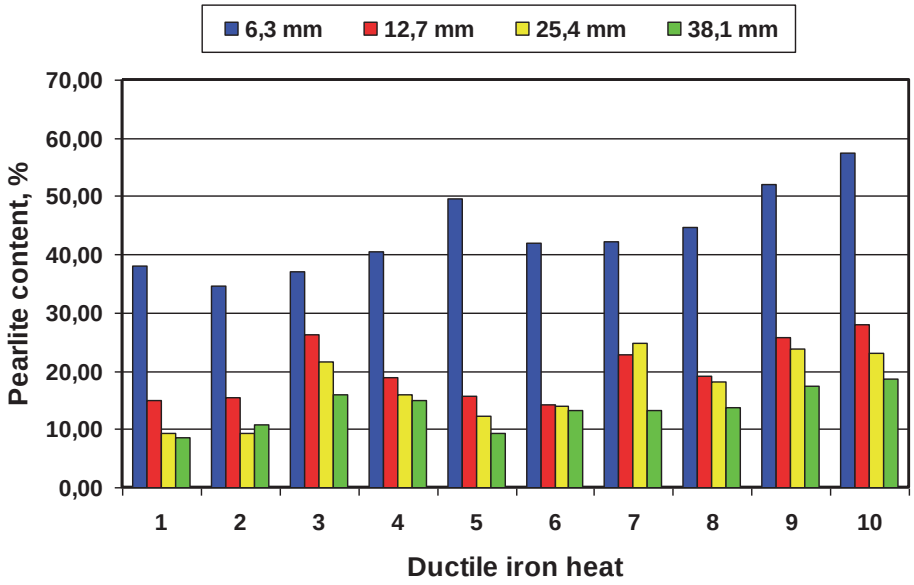


Figure 6. The influence of section thickness on the pearlite content in the metal matrix

This is explained by the higher cooling rate of thin sections through the eutectoid transformation temperature range. Cooling rate through the eutectoid transformation range has a pronounced effect on the transformation of austenite and metal matrix structure of ductile iron castings. Slower cooling gives enough time for carbon diffusion from austenite to the graphite nodules. This results in more ferrite content in the metal matrix. High cooling rate impairs the diffusion of

carbon from austenite to the graphite nodules, which results in a higher fraction of pearlite in the metal matrix. In thin section, where the solidification rate is high resulting in a high nodule count, the rate of cooling through the critical temperature range is disproportionately larger than the reduction in carbon diffusion distance which is result of high nodule count.

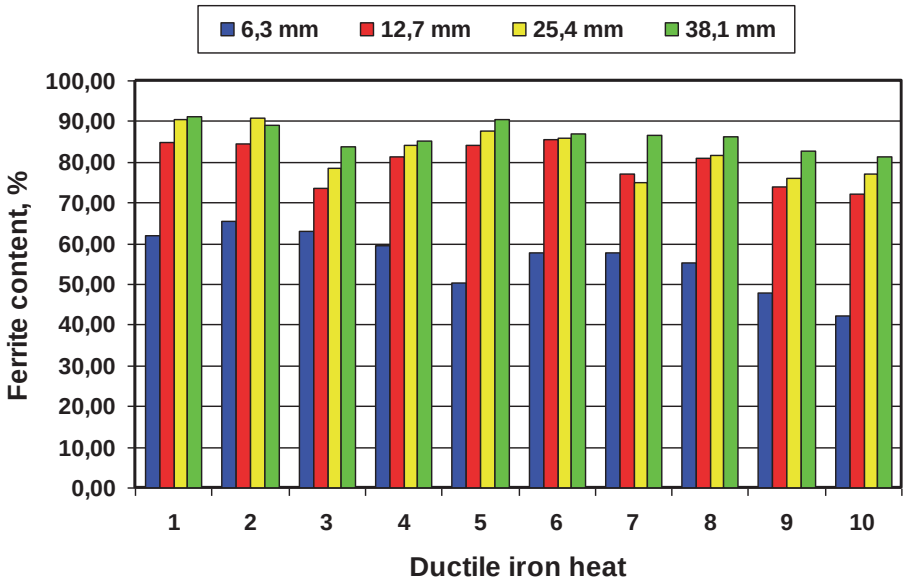


Figure 7. The influence of section thickness on the ferrite content in the metal matrix

The obtained results show that the nodule count also influence ferrite content, but to a lesser degree than cooling rate. For the same cooling rate (section thickness), ferrite content increases with the increase of the nodule count (figures 8 and 9).

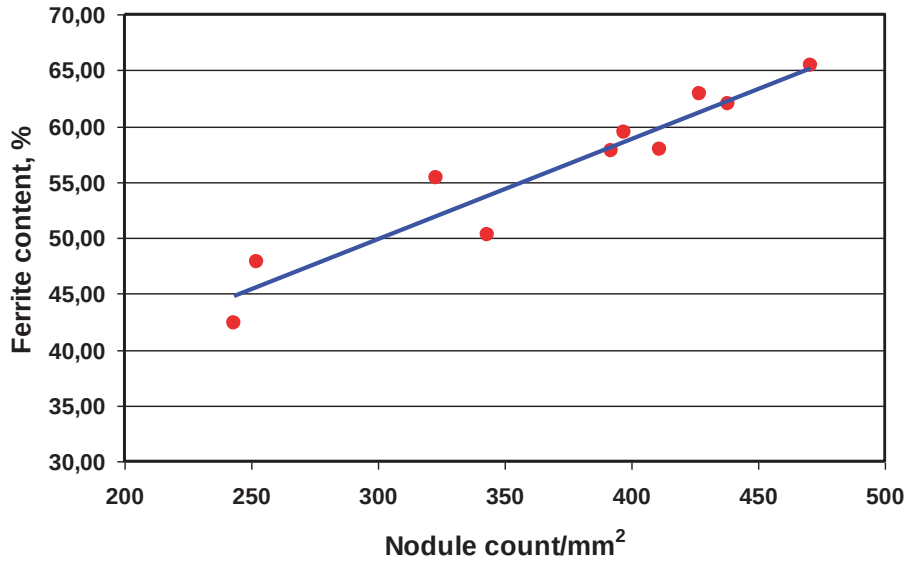


Figure 8. The influence of the nodule count on the ferrite content in the metal matrix (section thickness 6,3 mm)

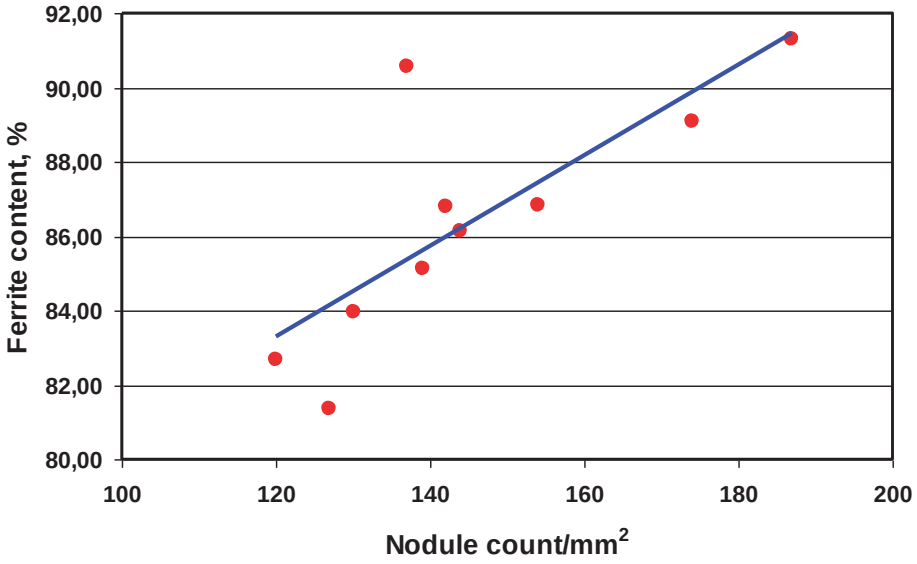


Figure 9. The influence of the nodule count on the ferrite content in the metal matrix (section thickness 38,1 mm)

In all section sizes, carbides were not present, although the solidification rates were relatively high in thin sections (especially in 6,3 mm section thickness). The formation of carbides during the solidification was avoided due to the low content of carbide forming elements, adequate content of graphitizing elements (silicon), adequate nucleation state of melts, proper inoculation and high nodule count. The rapid solidification in thin sections severely limits carbon diffusion to nucleation sites. Therefore, the nodule count or the effective graphite nucleation sites can be considered as a factor of primary importance in governing the carbide forming tendency in thin sections. Moreover, the formation of nodular graphite during solidification affects the volume fraction of carbides produced, because carbides and graphite compete for the carbon contained in liquid iron. By increasing nodule count during solidification, the rate of release of latent heat due to graphite precipitation increases, and the solidus temperature is raised above the metastable temperature, preventing carbide formation.

The obtained results show that the metallic components of the charge have pronounced effects on nodularity and nodule count. As the percentage of pig iron increases and the percentage of steel scrap and ductile iron returns decreases, the nodule count and nodularity increases in all sections (table 2, figures 10 to 13). Slower cooling and a higher nodule count during the eutectoid transformation enable the formation of a higher fraction of ferrite in the microstructure.

The obtained results show that the increase of the percentage of ductile iron returns in the metallic charge and the decrease of percentage of pig iron in the metallic charge at same time results in decreasing of the nodule count. At the constant percentage of pig iron in the metallic charge, the decrease of the percentage of steel scrap in the metallic charge and the increase of percentage of ductile iron returns at same time results in increasing the nodule count.

It is obvious that the precipitation of graphite in nodular from is not only controlled by magnesium content. The nucleation of graphite occurs through a heterogeneous process and preexisting nuclei compatible with crystallographic structure of graphite are needed. The more suitable nuclei per unit volume (higher nucleation potential), the grater the number of graphite particles that start to grow. Nucleation potential and chemical composition determine the graphitization potential of the melt. A high graphitization potential will results in melts with graphite as the rich carbon phase.

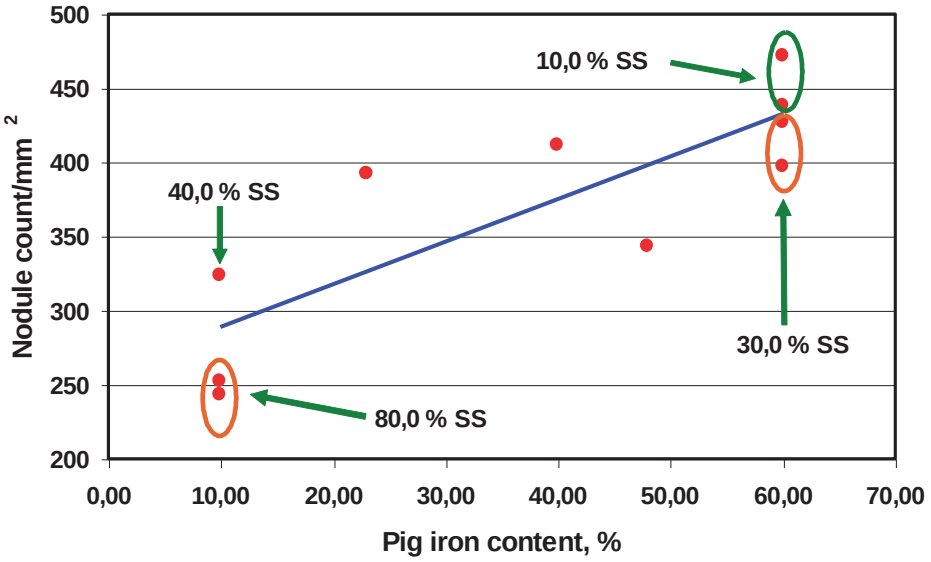


Figure 10. The influence of pig iron content in the metallic charge on the nodule count (section thickness 6,3 mm, SS – steel scrap)

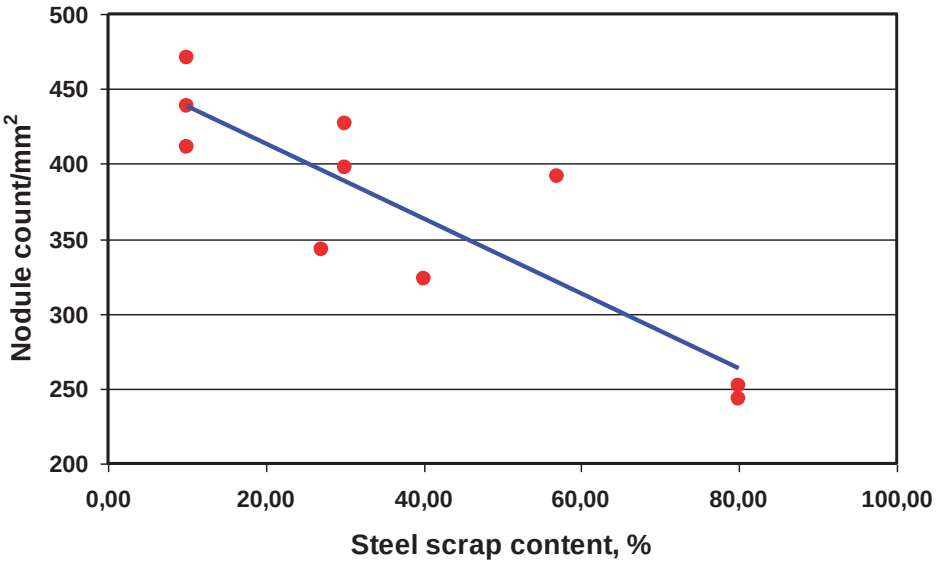


Figure 11. The influence of steel scrap content in the metallic charge on the nodule count (section thickness 6,3 mm)

Increasing percentage of pig iron and decreasing of percentage of steel scrap and ductile iron returns in the metallic charge leads to high nucleation potential and lower carbide forming tendency in both base and ductile iron. The reason for this effect is the steel and ductile iron return components of the charge contribute very little in the way of nuclei for the growth of graphite. High nucleation potential results in a high nodule count and nodularity in treated and inoculated ductile iron.

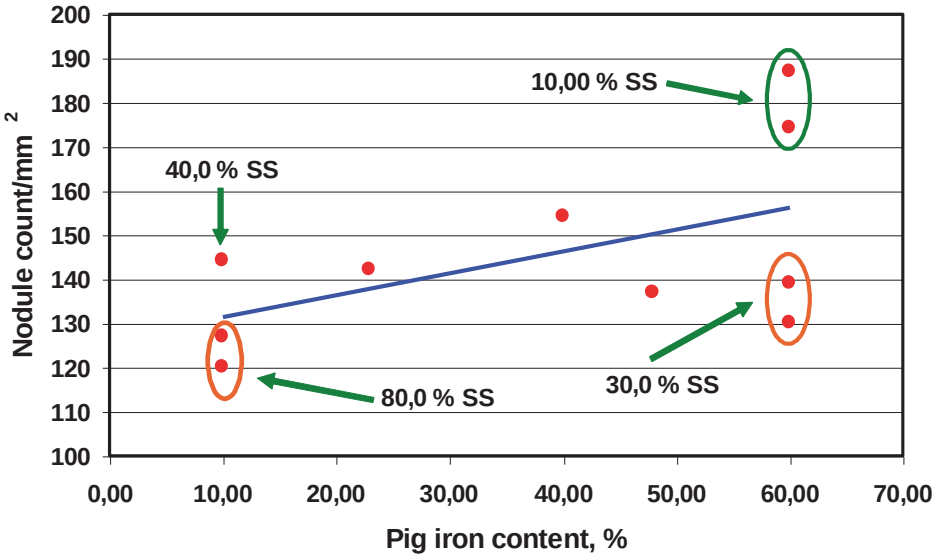


Figure 12. The influence of pig iron content in the metallic charge on the nodule count (section thickness 38,1 mm, SS – steel scrap)

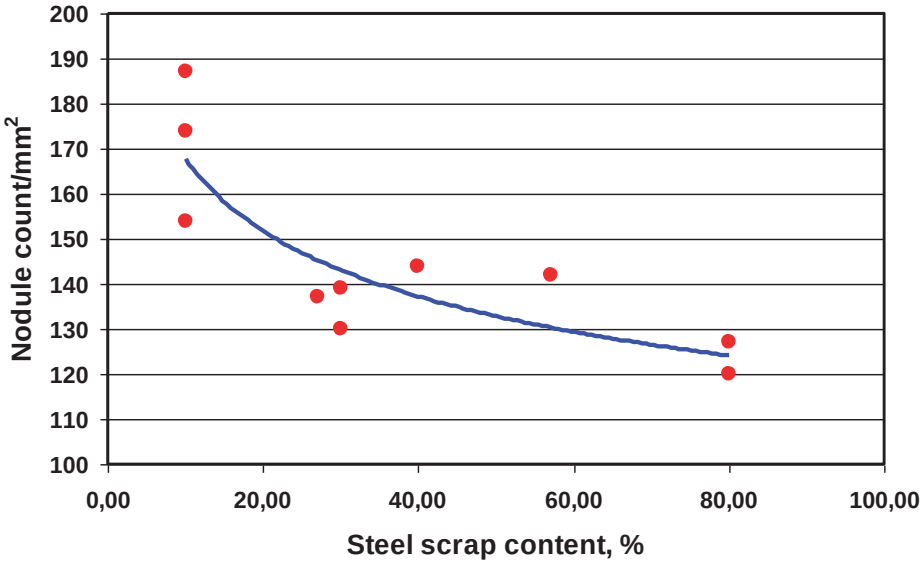


Figure 13. The influence of steel scrap content in the metallic charge on the nodule count (section thickness 38,1 mm)

Improvements of the nucleation potential and metallurgical quality of the base irons, especially irons prepared with high percentage of steel scrap in the metallic charge were achieved with preconditioning (pretreatment). Small additions of preconditioning agent (SiC) give increased levels of nucleation in the base iron, reduce the variations between heats and give more consistent microstructural features.

All the ductile iron melts were inoculated. The results indicate that the inoculation improves the nucleation state of the melt. But, the final nucleation potential of the ductile iron melts before pouring was dependent on the whole metallurgical history of the melt preparation and treatment. It is obvious that the inoculation and preconditioning does not completely corrected all the problems that result from incorrectly prepared base irons. It is important to create and preserve the conditions to achieve a high number of stable nuclei prior to inoculation.

Due to that, ductile iron melts prepared with high percentage of steel scrap and low percentage of pig iron in metallic charge (for example, heats No. 9 and 10) have lower nodule count and nodularity than melts prepared with high percentage of pig iron and low percentage of steel scrap in metallic charge (for example, heats No. 1 and 2).

4. Conclusions

The obtained results indicated that the section thickness of the casting and metallic components of the charge have a significant effect on the final microstructure and properties of ductile iron castings.

Cooling rate of the casting increases with the decrease of the casting section thickness. This variation in cooling rate results in a changing solidification pattern for each casting section. As the casting section thickness decreases, the nodule count, nodularity and pearlite content increases and the size of graphite nodules decreases. The ferrite content and the size of graphite nodules increases, and the nodule count, nodularity and pearlite content decreases with the increase of casting section thickness.

The use of faster cooling rate to increase nodule count can only be effective if the state of graphite nucleation is high. The formation of nonspheroidal graphite and/or carbides can result if the state of nucleation is low.

The obtained results confirmed the beneficial effect of pig iron addition on the nucleation potential of base and ductile iron producing an increase in nodule count and nodularity. The steel scrap has a price much more convenient than pig iron, but the use of high percentage of steel scrap in the charge is limited due to the decrease in nucleation potential and increase of carbide forming tendency. Ductile iron returns also contribute little to nucleation.

Preconditioning improves the nucleation potential of the base irons prepared with high percentage of steel scrap in metallic charge. But, preconditioning does not completely corrected the negative effect of high percentage of steel scrap in metallic charge. The effect of preconditioning on the nucleation potential is not efficient as the effect of a high percentage of pig iron in metallic charge.

If the base iron does not possess enough nucleation potential, inoculation cannot enhance it sufficiently and lower nodule count and nodularity will result.

5. References

[1] …, The Sorelmetal Book of Ductile Iron, Rio Tinto Iron & Titanium, Montreal, Canada, 2004.

[2] D. Venugopalan, A Kinetic Model of the $\gamma \rightarrow \alpha$ + Gr Eutectoid Transformation in Spheroidal Graphite Cast Irons, Metallurgical Transactions 21A(1990) 4, 913 - 918.

[3] X. Guo, D. M. Stefanescu, Solid Phase Transformation in Ductile Iron – A Benchmark for Computational Simulation of Microstructure, AFS Transactions 105(1997), 533 - 543.

[4] E. N. Pan, W. S. Hsu, C. R. Loper, Jr., Effects of Some Variables on the Matrix and Mechanical Properties of Ferritic Ductile Irons, AFS Transactions 96(1988), 645 - 660.

[5] D. Venugopalan, Prediction of Matrix Microstructure in Ductile Iron, AFS Transactions 98(1990), 465 - 469.

[6] T. Skaland, Ø. Grong, Nodule Distribution in Ductile Cast Iron, AFS Transactions 99(1991), 153 - 157.
[7] D. Venugopalan, A. Alagarsamy, Influence of Microstructure and Chemical Composition on the Mechanical Properties of Ductile Iron, Proceedings of the Fourth International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron, Physical Metallurgy of Cast Iron IV, ur. G. Ohira, T. Kusakawa, E. Niyama, Materials Research Society, Tokyo, 4 - 6 September, 1989., 321 - 328.
[8] P. Mrvar, M. Trbižan, J. Medved, Kinetika evtektoidne premene pri sivi litini s kroglastim grafitom v litem stanju, Zbornik referatov 42. livarskog strokovnog posvetovanja, ur. M. Trbžan, Društvo Livarjev Slovenije, Portorož, 23. – 24. maj 2002., 319 - 331.
[9] K. W. Copi, Y. S. Lerner, N. S. Laukhin, SiC vs. 75 % FeSi: Comparing Pre-Inoculation Effects, Modern Casting 93(2003) 4, 29 – 31.
[10] R. Zavadil, M. Popescu i M. Sahoo: Increasing Nodule Count Through Additives, Modern Casting 98(2008) 8, 33-36.
[11] K. Terzić, Z. Glavaš, F. Unkić, Analiza varijacija mikrostrukture nodularnog lijeva u lijevanom ispitnom uzorku, Zbornik savjetovanja o materijalima, tehnologijama trenju i trošenju, MATRIB 2006, ur. K. Grilec, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 22. - 24. lipnja 2006., 236 – 243.
[12] G. M. Goodrich, D. P. Jones, Factors Affecting Ductile Iron Nodule Count: A Literature Review, AFS Transactions 101(1993), 1031 - 1037.
[13] F. Unkić, Z. Glavaš, K. Terzić, Utjecaj broja nodula na žilavost feritnog nodularnog lijeva, Strojarstvo 50(2008) 4, 231-238.
[14] Z. Glavaš, D. Lisjak, F. Unkić, The Application of Artificial Neural Network in the Prediction of the As-cast Impact Toughness of Spheroidal Graphite Cast Iron, Kovové Materiály 45(2007) 1, 41-49.
[15] Z. Glavaš, K. Terzić, F. Unkić, Utjecaj mikrostrukture na udarnu žilavost nodularnog lijeva, Ljevarstvo 50(2008) 4, 91-97.
[16] Z. Glavaš, Š. Majstorović, K. Terzić, F. Unkić, Utjecaj intenziteta hlađenja (debljine stjenke) na mikrostrukturna svojstva i tvrdoću vermikularnog lijeva, 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., 51-56.

PRIMJENA PLINSKOG NAŠTRCAVANJA U ODRŽAVANJU STROJA ZA PROIZVODNJU PAPIRA

APPLICATION OF FLAME SPRAYING IN PAPER MACHINE MAINTENANCE

Katica Šimunović, Josip Brusač*, Tomislav Šarić, Goran Šimunović
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu
Trg I. Brlić-Mažuranić 2, HR-35000 Slavonski Brod
* Belišće d. d. Sektor Održavanja, Belišće

Stručni članak/ Professional paper

SAŽETAK:
U radu je opisana primjena plinskog naštrcavanja u održavanju stroja za proizvodnju papira. Na stroju za proizvodnju papira papir se proizvodi kao beskonačna traka te je u stroj ugrađeno puno valjaka koji služe za provođenje papirne trake kroz stroj. Proizvodnja papira ubraja se u procesnu industriju što znači da se proizvodnja obavlja kontinuirano 24 sata dnevno. Uslijed gotovo neprekidnog rada dolazi do istrošenja pojedinih dijelova, a česta su oštećenja rukavaca na valjcima. U radu su razmotrene varijante rješenja problema istrošenosti valjka. Analiza je pokazala da bi bilo ekonomično primijeniti postupak plinskog naštrcavanja, za koji su zatim opisani parametri, izbor praha i sam način provedbe postupka.

Ključne riječi: *plinsko naštrcavanje, održavanje, stroj za proizvodnju papira*

ABSTRACT:
In this paper, the application of flame spraying to maintain the paper machine has been described. The production of paper is continuous process so the paper machine has got a lot of rollers that are used to carry out paper web through the machine. Paper production is one of the processing industries, which means that production is carried out continuously 24 hours a day. Due to the almost continuous operation the wear and damage of roller sleeves have been occurred. Different variants of solution to the problem of wear are reviewed. Analysis has shown that it would be effectively to apply the flame spraying. The parameters, the choice of powder as well as the way of the performing the flame spraying are described. The resulting application of flame spraying to maintain rollers of paper machine has been tested on paper machine with good results.

Keywords: *flame spraying, maintenance, paper machine*

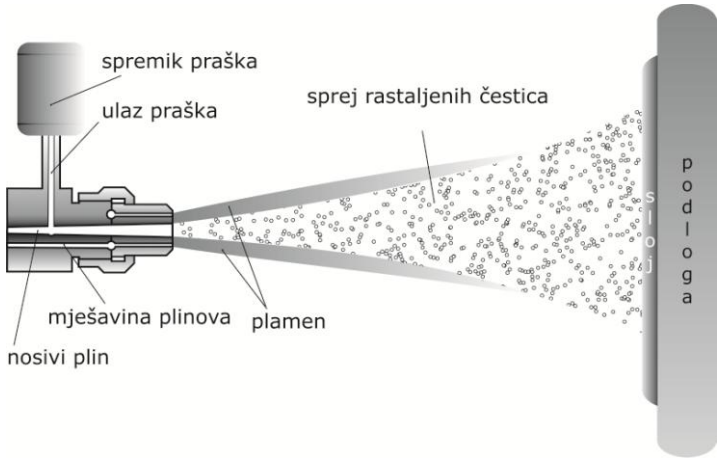
1 UVOD

U proizvodnji papira, osnovne sirovine su drvo i stari papir, a u posljednje vrijeme najčešća sirovina je samo stari papir. U tvornicama se stari papir razvlaknjuje i iz sirovine se uklanjaju sve primjese i nečistoće kako bi se dobila čista vlakna papirne mase otopljena u vodi. Na strojevima se iz te mase dobiva novi papir koji se dalje prerađuje u razne proizvode; najveći dio završi kao ambalažni papir. U jedan stroj za proizvodnju papira u Tvornici poluceluloze i papira, Belišća d. d., ugrađeno je 40 valjaka koji služe za provođenje papirne trake kroz stroj. Proizvodnja papira se obavlja kontinuirano 24 sata dnevno i dolazi do istrošenja pojedinih dijelova, a česta su oštećenja rukavaca na valjcima.
U radu su analizirane različite varijante rješenja problema trošenja rukavaca valjka: nabava novog valjka, zamjena rukavaca na valjku, popravak rukavaca na valjku navarivanjem i popravak rukavaca plinskim naštrcavanjem. Odlučeno je produljiti vijek trajanja valjcima i time poboljšati tribološku razinu, postupkom plinskog naštrcavanja, koji se primjenjuje u Sektoru Održavanja Belišća d. d. već duže vrijeme.
Plinsko naštrcavanje (eng. *flame spraying*, njem. *Flammspritzen*) se prvi puta spominje u patentima švicarskog inženjera Maxa Ulricha Schoop-a, a ubraja se u najstariji postupak toplinskog naštrcavanja (eng. *thermal spraying*). Toplinskim naštrcavanjem se nanose slojevi (prevlake) na *oštećene ili istrošene dijelove* s ciljem produljenja vijeka trajanja. Postupaka toplinskog naštrcavanja ima puno [1, 2] i koriste se u različitim djelatnostima. Mogu se primijeniti i za *zaštitu novih dijelova* od trošenja, korozije i visokih temperatura. Ponekad se postupci naštrcavanja mogu koristiti i u *dekoracijske svrhe*, poboljšavajući estetska svojstva dijela. Međutim, glavna primjena je u održavanju [3]. U Hrvatskoj se koriste različiti nazivi za toplinsko naštrcavanje, kao na primjer naštrcavanje, metalizacija**,** toplinsko nanošenje materijala, brizganje, štrcanje, nabrizgavanje, prskanje, toplinsko nabrizgavanje, šopiranje, nasprejavanje... U hrvatskim normama, izraz *thermal spraying* prevodi se kao toplinsko naštrcavanje.
Plinsko naštrcavanje i ostali postupci toplinskog naštrcavanja sve se više koriste zbog učinkovitosti, te je i u znanstvenim istraživanjima dosta obuhvaćeno. Istraživanja plinski naštrcanih slojeva provode se obzirom na otpornost na trošenje i to uglavnom na abrazijsko i erozijsko trošenje; istražuje se ponašanje slojeva pri djelovanju vanjskog mehaničkog opterećenja, a česta su istraživanja zaostalih naprezanja u slojevima nakon postupka naštrcavanja.
Među mnogim djelatnostima u kojima se koristi plinsko naštrcavanje je papirna industrija kako je i prikazano u ovom radu. Strojevi za proizvodnju papira predstavljaju sustave u kojima je uključeno trošenje, termodinamika, upravljanje, a može im se pristupiti i s organizacijskog odnosno logističkog stajališta. U radu [4] je razmatran stroj za proizvodnju papira kao jedan termodinamički sustav u kojem je analiziran i modeliran Brayton-ov proces u sustavu povrata topline stroja, s ciljem optimiranja. U radu [5] su opisani sustavi upravljanja kvalitetom papira (masa, vlaga, debljina) s ciljem što je moguće manjeg odstupanja od nominalnih vrijednosti. Moguće je upravljati i svim fazama proizvodnje, pa je tako u radu [6], opisan postupak učinkovitog upravljanja i regulacije u početnoj fazi proizvodnje papira, dok je papir još u obliku tekuće mase, čime se smanjenjuje korištenje energije, ali i troškovi održavanja. Autori [7], se bave istraživanjem i određivanjem postotka kalcija u bijeloj vodi, korištenjem nove predložene metode mjerenja. Istraživanju sustavu stroja za proizvodnju papira može se pristupiti i organizacijski, pa je tako u radu [8], opisan problem određivanja količine proizvodnje kada se ona odvija u ciklusima.
Plinski naštrcani slojevi, osim u papirnoj industriji, kako je prikazano u ovom radu, primjenjuju se uglavnom za zaštitu od trošenja i korozije u industriji proizvodnje čelika, rudarskoj industriji, proizvodnji cementa i betona, kemijskoj industriji, proizvodnji stakla, u energetskim

postrojenjima, u poljoprivredi, a u novije vrijeme postupci toplinskog naštrcavanja nalaze primjenu i u biomedicini.

2 O PLINSKOM NAŠTRCAVANJU

Plinsko naštrcavanje, shematski prikazano na slici 1, koristi komprimirani zrak ili kisik pomiješan s gorivim plinom (najčešće acetilen), koji tale i potiskuju rastaljene čestice prema površini podloge. Dijeli se na naštrcavanje malim (eng. *LVOF low velocity oxy fuel*) i velikim brzinama rastaljenih čestica (eng. *HVOF high velocity oxy fuel*). Polazni materijal od kojeg nastaje sloj može biti u obliku žice, šipke ili praha (praška). Postupkom plinskog naštrcavanja mogu se nanijeti polimerni, metalni, keramički i kompozitni slojevi. U Hrvatskoj se, za ovaj postupak, koriste različiti termini, kao na primjer naštrcavanje plamenom, plinsko naštrcavanje, naštrcavanje plinskim plamenom, autogeno nanošenje slojeva, autogeno štrcanje, hladna metalizacija, topla metalizacija… dok se prema hrvatskoj normi HRN EN ISO 14919:2002 izraz flame spraying prevodi kao toplinsko naštrcavanje pomoću plinskog plamena.



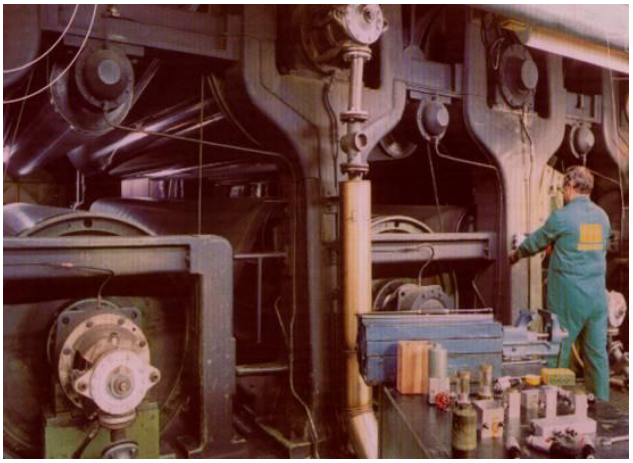
Slika 1. Shematski prikaz postupka plinskog naštrcavanja

Postoje tzv. hladni i topli postupak plinskog naštrcavanja. *Kod hladnog postupka plinskog naštrcavanja*, temperature na površini dodira podloge i sloja su niske (do 200^{o}C), te je *mehanička veza* najčešći oblik prianjanja sloja na podlogu. Rastaljene ili djelomično rastaljene čestice materijala sloja ne tale materijal podloge prilikom dodira, nego dolazi samo do blagog zagrijavanja površine, te je to i jedna od glavnih prednosti hladnog postupka naštrcavanja. Stoga ovaj postupak obično nema utjecaja na toplinsku obradu ili kemijski sastav podloge. Kvaliteta naštrcanih slojeva ovisit će o jačini veze (čvrstoći prianjanja, eng. *adhesive strength*) između sloja i podloge. Stoga se podloga mora prethodno pažljivo pripremiti kako bi se odstranilo onečišćenje, vlaga, korozija itd.
Nakon čišćenja površine podloge, potrebno ju je ohrapaviti, (pjeskarenjem, tokarenjem navoja, …) kako bi se osigurala dobra prionjivost. Nakon toga, postupak naštrcavanja mora što ranije započeti kako ne bi došlo do ponovnog onečišćenja podloge. U nekim slučajevima podloga se zagrijava kako bi se uklonila vlaga.
Materijali koji se često nanose hladnim postupkom plinskog naštrcavanja su keramike. Keramički (oksidni) slojevi se zbog visoke tvrdoće i toplinske stabilnosti upotrebljavaju kao zaštitni toplinski slojevi (eng. *thermal barrier coatings, TBC*) i slojevi otporni na trošenje i koroziju. Najširu primjenu imaju aluminij oksid Al_2O_3, aluminij oksid i titan oksid $Al_2O_3xTiO_2$, stabilizirani i djelomično stabilizirani cirkonij oksid ZrO_2, te krom oksid Cr_2O_3, zbog dobrih

dielektričnih svojstava, visoke tvrdoće, kao i otpornosti na kemijske tvari. Keramički slojevi se upotrebljavaju u avionskim motorima, tekstilnoj, papirnoj i grafičkoj industriji. Općenito, keramički slojevi imaju visoki stupanj poroznosti, što se može poboljšati legiranjem različitim oksidima. Kako bi se postigla zadovoljavajuća čvrstoća prianjanja, materijali podloge se ohrapavljuju i prevlače veznim slojem (najčešće NiCr ili MeCrAlY za ZrO_2). Porozni keramički slojevi se često zaštićuju slojevima polimernih materijala kako bi im se poboljšala otpornost na koroziju.
Slojevi od metala i legura najčešće se koriste za zaštitu od korozije u vodenim otopinama, u plinovima pri višim temperaturama, te kao vezni slojevi. Najznačajniji metali su aluminij, nikal, bakar, krom, cink i molibden.
Pri postupcima plinskog naštrcavanja koristi se i veliki broj legura. Legure NiAl i NiCr se često koriste kao vezni slojevi.
Deformacije podloge zbog zagrijavanja su pri hladnom plinskom naštrcavanju, manje nego na primjer kod postupka navarivanja pri kojem se materijal podloge djelomično tali. Međutim, nakon difuzijskih postupaka, kao što je navarivanje, stvara se metalurška veza između sloja i podloge veće čvrstoće prianjanja nego kod hladnih postupaka naštrcavanja.
Metalurška veza između sloja i podloge stvara se kod tzv. *toplog postupka plinskog naštrcavanja*. Topli postupak plinskog naštrcavanja je postupak koji se može provesti u jednom koraku, kada imamo istovremeno naštrcavanje i spajanje (taljenje) praha (temperature su približno 1000 ^oC, ovisno o leguri) ili kada imamo prvo naštrcavanje praha, a zatim zagrijavanje plamenikom, u peći ili indukcijski, kako bi se prah rastalio, odnosno vezao.
Plinskim naštrcavanjem mogu se nanositi i *polimerni slojevi* koji se sve više primjenjuju za povećanje otpornosti na koroziju i trošenje, za smanjenje trenja, za bioaktivne površine, električnu izolaciju, te u dekorativne svrhe. Postupak naštrcavanja polimera je prevladao nedostatke ostalih postupaka nanošenja polimera zbog sljedećih razloga: nije potrebno otapalo, mogu se prevlačiti velike površine u gotovo svim okruženjima, a moguća je i primjena polimera visoke viskoznosti u rastaljenom stanju. Zbog visoke kinetičke energije postupaka naštrcavanja, čestice praha ne moraju biti potpuno rastaljene kako bi se mogle širiti na površini podloge. Polimerni slojevi se mogu upotrijebiti i kao vezni slojevi pri nanošenju nepolimernih slojeva (Cr_2O_3, WC/Co) na kompozitne podloge.
Dodavanjem sredstva za očvršćivanje (mineralno, organsko ili metalno) dobivaju se *polimerni kompoziti* s poboljšanim mehaničkim svojstvima. Danas se teži k razvoju magnetnih polimernih kompozita (s dodatkom ferita) koji bi se primjenjivali u avionskoj, automobilskoj industriji i u elektromehaničkim uređajima. Kompozitni sloj polimer/visokotemperaturna legura primjenjuje se u plinskim turbinskim motorima. Pri takvoj primjeni polimer na visokim temperaturama ispari i dobije se sloj kontrolirane poroznosti.

3 ANALIZA VARIJANTI RJEŠENJA PROBLEMA TROŠENJA RUKAVCA

Proizvodnja papira je najvažnija proizvodna djelatnost Belišća d.d. Proizvodnja papira u Tvornici poluceluloze i papira, Belišća d. d. obavlja se na dva papirna stroja, od kojih je jedan prikazan na slici 2. Strojevi se sastoje od puno valjaka u raznim fazama izrade ambalažnog papira. Na temelju mjerenja službe kontrole kvalitete i usporedbom s traženim mjerama na nacrtu, ustanovljeno je prilikom remonta da jedan valjak ne može biti ugrađen u pogon, jer mjere znatno odstupaju od nazivnih. Zaključeno je da je potreban novi valjak ili popravak postojećeg. Na 40 ugrađenih valjaka postoje dva rezervna, ali za očekivati je da će neki od ugrađenih valjaka imati kvar u sljedećih 30 dana, pa nabava novog ili popravak valjka ne smije predugo trajati.



Slika 2. Dio pogona za proizvodnju papira

Kao rješenje problema razmatrane su i analizirane 4 varijante:

a) Narudžba novog valjka

Ovo bi bilo kvalitetno rješenje jer bi se dobio još jedan valjak u opticaju i više vremena za remontiranje ostalih valjaka. Međutim, nedostatak je velika cijena izrade, koja temeljem ponude iznosi 66.670 HRK, kao i dugi rok isporuke (60 dana od narudžbe).

b) Zamjena rukavaca na valjku

Odrezivanjem i bušenjem bi se mogli ukloniti postojeći rukavci te ugraditi novi. Popravak bi kvalitetno riješio kvar dovodeći valjak u stanje visoke pouzdanosti i točnosti. Troškovi popravka na ovakav način, bi prema ponudi iznosili 16.400 HRK, a nedostatak je dugi rok popravka od 15 dana.

c) Popravak rukavaca navarivanjem

Za postupak navarivanja bilo bi potrebno obraditi rukavce u podmjeri 2 mm po promjeru i navariti sloj. Nedostatak je što zbog toplinskih deformacija prilikom navarivanja dolazi do tzv. "bacanja" rukavaca, pa je potrebno navariti cijelu površinu rukavaca od oštećenja prema van. Za izradu zadane tolerancije na konusu trebalo bi angažirati CNC strojeve. Popravak bi trajao 5 dana, a troškovi bi iznosili 8.000 HRK.

d) Popravak rukavaca postupkom plinskog naštrcavanja

Za hladni postupak plinskog naštrcavanja (uobičajeni izraz u Sektoru održavanja je hladna metalizacija) bilo bi potrebno obraditi rukavce u podmjeri 1 mm po promjeru i to samo oštećene površine. Ovim postupkom ne dolazi do toplinskih deformacija i tzv. "bacanja" rukavaca, kao što je navedeno u prethodnom poglavlju rada, pa je dovoljno obraditi samo metalizirani sloj, a ostale površine počistiti. Cjelokupni popravak moguće je obaviti za 2 dana uz troškove od 3.800 HRK.

Zbog najniže cijene, najkraćeg trajanja i mogućnosti izvođenja postupka u vlastitoj radionici, odlučeno je aktivnosti korektivnog održavanja valjka provesti postupkom plinskog naštrcavanja. U sljedećem poglavlju opisani su parametri postupka i sam način provedbe.

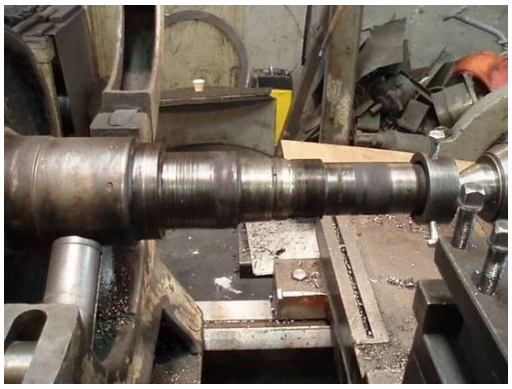
4 POSTUPAK PRIPREME, NAŠTRCAVANJA I ZAVRŠNE OBRADE RUKAVACA VALJKA

Postupak plinskog naštracavanja izveden je pištoljem koji koristi kisik i acetilen. Polazni materijal sloja je bio prašak koji se nalazi u polimernom spremniku izravno montiranom na tijelo pištolja. Princip rada ovoga pištolja je da se prašak iz spremnika usisava strujanjem kisika i odvodi u plamen. Čestice praška se tale u plamenu i velikom brzinom udaraju u prethodno pažljivo pripremljenu površinu. Postupak je proveden ručno (tijekom naštrcavanja pištoljem upravlja čovjek, odnosno pištolj nije imao automatski posmak).

Korišten je metalni prašak - legura željeza, nikla i kroma, veličina čestica od 38 do 125 μm; dobiveni slojevi su tvrdoće 170 - 200 HV10 i gustoće 8,1 g/cm³. Ovi slojevi su, zbog kemijskog sastava, osobito otporni na koroziju u vodi, a lako se mogu obrađivati obradom odvajanjem čestica, što je za primjenu kod rukavaca potrebno, jer se konačnim tokarenjem mogu dobiti zahtijevane tolerancije. Ova vrsta sloja je otporna na adhezijsko trošenje, pa se primjenjuju u tribosustavima sa skliznim tipom trošenja. Slojevi se koriste za sjedišta kugličnih ležajeva, otvore mjenjača, rukavce kliznih ležaja, brtvenice, klipove...

Prije nego je naštrcan glavni sloj, na zagrijanu i obrušenu površinu je nanesen vezni (temeljni, adhezioni) sloj - legura nikla i aluminija, čime se osigurava veća čvrstoća prianjanja na osnovni materijal.
Temperatura predgrijavanja je iznosila 80 do 90°C, udaljenost plamenika je bila 150 mm za temeljni sloj, a za završne slojeve 200 mm, prema preporuci proizvođača pištolja i praškova. Na osnovi obodne brzine od 20 m/min, izračunat je za svaki promjer naštrcavanja potrebni broj okretaja glavnog vretena tokarilice, odnosno radnog predmeta-valjka.
Nakon završenog postupka naštrcavanja veznog i glavnog sloja, površina je obrađena na mjeru tokarenjem.
Na slici 3 prikazane su sve faze postupka:

a) Oštećeni rukavac
b) Rukavac pripremljen za naštrcavanje; tokarenjem je uklonjeno oštećenje do dubine 1 mm
c) Površine na koje ne treba nanijeti slojeve premazane su zaštitnom pastom
d) Rukavac je zatim zagrijan na temperaturu 80 do 90°C i obrušen nemasnim brusom kako bi se dobila hrapava površina i time omogućilo bolje prianjanje i čvršća mehanička veza između sloja i površine
e) Uslijedilo je naštrcavanje temeljnog NiAl sloja, a zatim i glavnog NiCr sloja
f) Naštrcavanje je završeno kada su se postigle mjere s dodatkom za obradu tokarenjem
g) Višak materijala je otokaren
h) Postupak je izveden i za drugu stranu valjka.



a) Oštećeni rukavac



b) Rukavac pripremljen za naštrcavanje



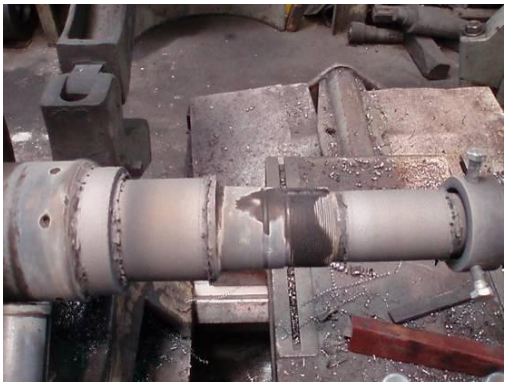
c) Premazivanje pastom



d) Brušenje prethodno zagrijanog rukavca



e) Plinsko naštrcavanje



f) Rukavac s nanesenim slojevima



g) Obrada odvajanjem čestica



h) Obrađen i završen rukavac

Slika 3. Faze popravka rukavaca valjka

5 ZAKLJUČAK

Zbog velikog broja mogućih materijala slojeva i podloga na koje se slojevi mogu nanositi, postupci naštrcavanja, pa tako i plinskog naštrcavanja, danas se primjenjuju u gotovo svim granama industrije. Postupak plinskog naštrcavanja primjenjuje se često za obnavljanje istrošenih dijelova (rukavci vratila, zaštitne čahure, brtvenice, zupčanici…), ali nije isključena niti uporaba na nove dijelove s ciljem povišenja otpornosti na trošenje i koroziju.
Jedna od prednosti postupaka naštrcavanja u odnosu na druge postupke prevlačenja je da se slojevi mogu nanositi na mjestu eksploatacije nekog dijela (tako se postupak može primijeniti, na primjer, prilikom popravaka na mostovima), a primjena im nije ograničena veličinom podloge na koju se nanosi sloj. Također, zagrijavanje čestica, hlađenje, skrutnjavanje i naknadna obrada nisu složeni procesi, a mogu se dobiti relativno debeli slojevi. Postupak plinskog naštrcavanja ima prilično niske troškove nanošenja slojeva.
Uz ove prednosti postoje i nedostaci, a glavni nedostatak je da je relativno loš koeficijent iskorištenja materijala za naštrcavanje, kao i velika buka, prašina i dim pri izvođenju postupka.
Pri postupku plinskog naštrcavanja, u usporedbi s plazma i HVOF naštrcavanjem, dobivaju se slojevi s više poroznosti i oksidnih uključaka, te manjom čvrstoćom prianjanja.

6 LITERATURA

[1] O. Knotek: Thermal spraying and detonation gun processes, in: Handbook of Hard Coatings, ed. R.F. Bunshah, Noyes Publications/William Andrew Publishing, LLC Norwich, New York, 2001.
[2] K. Šimunović: Thermal spraying, in: Welding Engineering and Technology, ed. Slobodan Kralj, Oxford: Eolss Publishers, 2010.
[3] K. Šimunović, G. Šimunović, T. Šarić: Primjena postupka plinskog naštrcavanja u tribomehaničkim sustavima, Zbornik radova MATRIB 2006 ed. Krešimir Grilec, Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2006.
[4] M. A. Heikkinen, M. J. Lampinen, M. Tamasy-Bano: Thermodynamic analysis and optimization of the Brayton process in a heat recovery system of paper machines, Heat Recovery Systems and CHP, Volume 13, Issue 2, 1993.
[5] D. L. Laughlin, M. Morari, R. D. Braatz: Robust performance of cross-directional basis-weight control in paper machines, Automatica, Volume 29, Issue 6, 1993.
[6] R. Whalley, M. Ebrahimi: Optimum control of a paper making machine headbox, Applied Mathematical Modelling, Volume 26, Issue 6, 2002.
[7] J. Nyman, A. Ivaska: Spectrophotometric determination of calcium in paper machine white water by sequential injection analysis, Analytica Chimica Acta, Volume 308, Issues 1-3, 1995.
[8] H. Bouchriha, M. Ouhimmou, S. D'Amours: Lot sizing problem on a paper machine under a cyclic production approach, International Journal of Production Economics, Volume 105, Issue 2, 2007.

ISPITIVANJE TRIBOLOŠKIH KARAKTERISTIKA DENTALNIH NAGRIZNIH UDLAGA

CHARACTERIZATION OF DENTAL SPLINTS TRIBOLOGICAL PROPERTIES

Mateja Šnajdar[1], Samir Ćimić[2]

[1]Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, Zagreb
[2] School of dental medicine, Gundulićeva 5, Zagreb

Prethodno priopćenje/ Preliminary notice

SAŽETAK:
Dentalne nagrizne udlage koje će se ispitivati primijenjuju se kao zaštita pacijenata koji pate od bruksizma, nesvijesnog škripanja zubima. Njihova glavna funkcija je izolirati kontakt zub na zub i time spriječiti njihovo trošenje. Na tržištu postoje različiti materijali koji se koriste za izradu akrilatnih nagriznih udlaga; svjetlosno polimerizirajući, hladno polimerizirajući te toplo polimerizirajući akrilati. Neizbježna posljedica primjene udlaga je njihovo trošenje uslijed velike razlike njihove tvrdoće i tvrdoće zuba, kao i relativno velikih sila prilikom stiskanja čeljusti. Svrha budućeg ispitivanja je odrediti parametre i karakteristike trošenja navedenih udlaga. Ispitivanje će se provoditi na uređaju za ispitivanje pravocrtnog trošenja pri ćemu će se varirati materijal udlage, sila i okolni medij.

Ključne riječi: *udlaga, adhezija, akrilati*

ABSTRACT:
Dental splints that will be characterized are used on patients that suffer from bruxism, grinding and gnashing of teeth during day or night. Splint function is to isolate tooth on tooth contact and thus preventing teeth wear. Many different materials are commercially used for such splints with light-polymerized, cold or hot-polymerized acrylics being the most common splint materials. While in use splint wear is an inevitable consequence due to significant hardness difference between tooth and splint material as well as relatively high forces applied during teeth grinding. Purpose of future testing, which will be conducted on the linear wear tester, is to define parameters and characteristics of splint material wear. Splint material, force and environmental conditions will be used as input variables.

Keywords: *splint, adhesion, acrylic*

1. UVOD

Dentalna industrija u novije vrijeme bilježi ubrzani razvoj na području polimernih materijala što doprinosi važnosti proširenja saznanja o tribološkim karakteristikama te skupine materijala. Tribološko ponašanje metala već je duže vrijeme detaljno istraženo, no to nije slučaj kod polimernih materijala. Za razliku od metalnih materijala koji se mogu tribološki zaštititi premazivanjem s raznim mazivima kod polimera je to otežano. Problem podmazivanja polimernih materijala je reakcija između sredstva za podmazivanje i polimera što može uzrokovati bubrenje materijala a time i narušavanje triboloških svojstava.

U vidu budućeg istraživanja u ovom radu posebno će se obratiti pozornost na ispitivanje trošenja akrilatnih materijala korištenih u stomatološkoj protetici. Poseban naglasak biti će na trošenju nagriznih udlaga kojim se štite zubi pacijenata koji pate od bruksizma. Bruksizam se odnosi na nesvjesno stiskanje ili škripanje zuba [1]. S obzirom da može dovesti do oštećenja zuba i njegovog potpornog aparata, loma ispuna, nastanka temporomandibularnih poremećaja i nastanka glavobolje [2], njegovo proučavanje i način terapije su od velike važnosti. Slika 1. prikazuje prikazuje oblike oštećenja nastalih kao posljedica bruksizma. [3]



Slika 1. Oštećenja uslijed bruksizma

Navedeni poremećaj svrstava se u parafunkcijske aktivnosti te ih pacijenti obično nisu svjesni. Tijekom bruksističke aktivnosti žvačne sile su puno veće od onih tijekom normalnog žvakanja [4]. Tijekom normalnih funkcijskih aktivnosti prisutni su zaštitni neuromuskularni refleksi, međutim, oni su kod bruksizma na neki način prigušeni, što dovodi do razvoja većih sila te potencijalnog oštećenja tkiva [5-7]. Razlikujemo noćni (češći) i dnevni bruksizam. Dnevni se naziva bruksomanija. Povezuje se uz psihičku napetost i fizički napor [8].

Kod bruksomanije se najčešće javlja stiskanje zuba, a kod bruksizma škripanje, iako postoje individualne razlike [9]. Bruksizam se javlja u svakoj životnoj dobi, a prevalencija mu je 8% u općoj populaciji [10]. Etiopatogeneza bruksizma nije do kraja razjašnjena. Današnje stajalište je da je multifaktorska te uključuje genetske, neurofiziološke (centralni neurotransmiteri, struktura sna, autonomni živčani sustav), psihoemocionalne i farmakološke faktore [11]. Veliki je naglasak na emocionalnom stresu. Dosta pacijenata će reći da imaju učestalije bruksističke faze kada su pod akutnim stresom [9]. Razlikujemo centrični (stiskanje), i ekscentrični (škripanje) bruksizam, koji je češći. Mogu se i zajedno javljati. Dosta osoba s bruksizmom uopće nije svjesno toga. Često će im partner u krevetu to otkriti (karakterističan zvuk kod škripanja). Različita istraživanja su se bavila fazom sna u kojem se događa bruksizam. Neka su pokazala da se uglavnom dešava u REM fazi, a neka u NREM fazi sna. Današnje stajalište je da su bruksistički događaji povezani s prelaskom iz dubljih faza sna u laganije [1]. Broj i trajanje bruksističkih događaja tijekom spavanja znatno variraju od osobe do osobe, ali i kod iste osobe.

Iako se kod bruksizma mogu razviti velike sile koje mogu imati štetan utjecaj na stomatognati sustav [12], većina osoba s bruksizmom ne razvije kliničke znakove i simptome. Tek kada se prekorače adaptacijski mehanizmi stomatognatog sustava, dolazi do oštećenja. Najučestaliji znak su brusne fasete na zubima. Simtomi do kojih bruksizam može dovesti i na koje se pacijenti žale su: bol u području temporomandibularnog zgloba, bol žvačnih i vratnih mišića, glavobolja, preosjetljivi zubi, povećana mobilnost zuba. Mogući znakovi na koje stomatolog treba obratiti pažnju kod postavljanja dijagnoze su pretjerano zubno trošenje, recesija gingive, hipertrofija masetera, fraktura ispuna i/ili zuba, smanjenje iznosa otvaranja usta, linea alba uz okluzalnu ravninu [11]. Trenutno ne postoji oblik terapije koji će efektivno i trajno ukloniti bruksizam. Najčešći oblik terapije su akrilatne nagrizne udlage [9], slika 2, 3.



Slika 2. Akrilatna nagrizna udlaga



Slika 3. Akrilatna nagrizna udlaga-izgled u ustima

Cilj nagriznih udlaga je zaštita zubi, kao i eventualni protetski nadomjestci. One isto omogućavaju privremeno povezivanje zubi (splinting), prevenirajući mobilnost zuba uzrokovanu bruksističkom aktivnošću. Zbog ravnomjernog raspodjela sila djeluju povoljno i na pulpu i na parodont. Eliminiraju bol i umor u žvačnim mišićima na koju se često žale osobe s bruksizmom [9]. Naravno da će se s vremenom nagrizne udlage istrošiti. Bitan aspekt kvalitete nagrizne udlage upravo i je njezina otpornost na trošenje te mogućnost da duže vrijeme koristi pacijentu.

S obzirom da bruksizam pacijenta ne prestaje početkom nošenja udlage otpornost na trošenje bi trebala biti jedan od glavnih faktora izbora materijala. Na tržištu postoje različiti akrilati koji se koriste za izradu nagriznih udlaga; svjetlosno polimerizirajući, hladno polimerizirajući te toplo polimerizirajući akrilati. U dostupnoj literaturi ne postoji spuno radova koji su se bavili ovom problematikom [13-15]. Uglavnom su se proučavali klinički aspekti nagriznih udlaga, bez uspoređivanja vrste korištenih materijala. Upravo je ideja ovoga rada, navesti metode i osnovne principe utvrđivanja brzine kojom će se materijal trošiti u tribološkom djelovanju sa zubima kako bi se ustanovila njegova mogućnost uporabe.

2. TRIBOLOGIJA POLIMERNIH MATERIJALA

Tribologija polimera u mnogočemu se razlikuje od tribologije metala i keramike. Razlika u ponašanju polimera u triboloških uvjetima posljedica je različitosti kemijske i fizikalne strukture ali i površinskih karakteristika.

Dodavanjem raznih dodataka moguće je značajno mijenjati svojstva polimernih materijala što ih čini vrlo zanimljivim materijalima za proizvodnju različitih elemenata u tribosustavima.

Kod promatranja triboloških svojstava polimernih materijala vrlo je važno u kontekst staviti trajanje opterećenja što nije slučaj kod materijala drugih vrsta. Uzrok tome je viskoelastična priroda polimernih materijala. Kontakt polimer/ne-polimer često je prisutan u raznim tipovima strojeva i uređaja. Trenje koje se javlja prilikom klizanja dva materijala ovisiti će o njihovim adhezivnim i mehaničkim svojstvima. Mehaničke i adhezivne interakcije lokalizirane su u vrlo tankom površinskom sloju polimera i u velikoj mjeri ovise o hrapavosti tijela s kojim je polimer u kontaktu.

Koeficijent trenja je obično visok pri malim harapavostima jer tada do izražaja dolazi adhezija. S porastom hrapavosti faktor trenja se smanjuje no do određene granice nakon koje se opet povećava zbog jačanja normalne komponente trenja. Slična ovisnost odnosi se i na brzinu trošenja materijala. Opterećenje i brzina klizanja također znatno utječu na faktor trenja i trošenje materijala. Prilikom porasta opterećenja koeficijent trenja se smanjuje no samo pri elastičnom kontaktu. Od trenutka pojave plastične deformacije početni faktor trenja postupno raste uslijed povećanja opterećenja. Brzina klizanja i temperatura imaju znatan utjecaj na opisane promjene faktora trenja. U svrhu utvrđivanja te međuovisnosti često se prati odnos faktora trenja i brzine klizanja. Kod polimera sa višim temperaturama staklišta maksimalna vrijednost faktora trenja obično se utvrđuje pri većim brzinama klizanja.

Proces trošenja vrlo je bitan u polimernim tribosustavima. Adhezivni i abrazivni mehanizmi trošenja često se javljaju u kontaktu dva tijela u klizanju. Stupanj trošenja se opisuje preko *pv* parametra gdje je p – kontaktni pritisak, v-brzina klizanja. Proces trošenja ovisan je u velikoj mjeri o fenomenu specifičnom za polimerne materijale, prijenosu materijala. Prijenos polimernog materijala na nepolimerni član para iniciran je jakim lokalnim adhezivnim silama na kontaktnim površinama. Film prenešenog polimernog materijala vrlo je bitan za tribosustave s polimernim komponentama posebno u uvjetima suhog trenja. Film polimernog materijala na nepolimernom dijelu para ovisi o vrsti nepolimernog materijala, njegovoj hrapavosti te uvjetima klizanja površina. Formiranje ovog filma tijekom procesa trenja može zanačajno poboljšati tribološke uvjete za polimerni član u vidu smanjenja faktora trenja i trošenja.

Mnogi su faktori koji utječu na tribološko ponašanje polimera, a najvažniji među njima su:

- Struktura i raspodjela makromolekula u površinskom sloju materijala
- Stupanj kristaličnosti

- Vrsta polimera (kopolimer, homopolimer, blokpolimer isl)
- Orijentacija makromolekulnih lanaca kao posljedica prerade pri proizvodnji
- Raspodjela molekulnih masa s obzirom da kraći lanci imaju tendenciju grupiranja uz površinu

2.1. TROŠENJE

Trošenje materijala definira se kao nepoželjni gubitak čvrstog materijala sa čvrste površine uslijed različitih mehaničkih interakcija. Razina trošenja obično se procijenjuje na temelju volumnog ili masenog gubitka materijala izloženog nekom tribološkom djelovanju. Količina odnešenog materijala ovisi o mnogim parametrima no posebno o relativnoj brzini površina u kontaktu. Dio energije gibanja pretvara se u toplinsku energiju i to intenzivnije pri većim brzinama gibanja. Trošenje polimera dakle neće biti izotermički proces što će kod polimera koji su viskoelastične prirode imati posebnu važnost. Svojstva poput otpornosti na trošenje i brazdanje uvelike ovise o površinskoj napetosti polimerne krutine a ona će dakako ovisiti o temperaturi na površini. Svaki polimerni materijal posjeduje odgovarajući toplinski kapacitet pa će zagrijavanje kod svakog od njih biti drugačije čak i u slučaju istih brzina gibanja.

Za razliku od metala čije se trošenje detaljno istraživalo kod polimera je to još uvijek relativno neistraženo područje. Pokušavalo se kao i za metale povezati tvrdoću polimera i njihovo trošenje, no pritom postoje dva ključna problema. Ako uspoređujemo dva polimera onda se odnosi njihovih tvrdoća mijenjaju s obzirom na metodu određivanja tvrdoće. Drugi problem se odnosi na čestu pojavu da nakon mjerenja tvrdoća nekom metodom tvrđi polimer pokazuje jače trošenje. S obzirom da relacija tvrdoća/trošenje ne pokazuje jednoznačne rezulatate pribjeglo se novoj metodi. Metoda microscratch testiranja s mogučnošću višestrukog brazdanja na istom mjestu. Tijekom takvog ispitivanja uočen je trend povećanja dubina brazdi sve do granične dubine koja se ne mijenja bez obzira na broj brazdanja. Razlog takve ponašanja materijala leži u otvrdnjavanju žlijeba brazde nakon nekoliko uzastopnih prolaza uslijed jake kohezije materijala.

Iz navedenog moguće je definirati mjeru za trošenje polimera u ovisnosti o opterećenju L za neki indentor određene geometrije [13]:

$$W(L) = \lim_{n\to\infty} Rh\ (L)$$

gdje je n broj provedenih brazdanja.

U nastavku će biti dan osvrt na jednu od metoda primjenjenih za ispitivanje trošenja dentalnih akrilata.

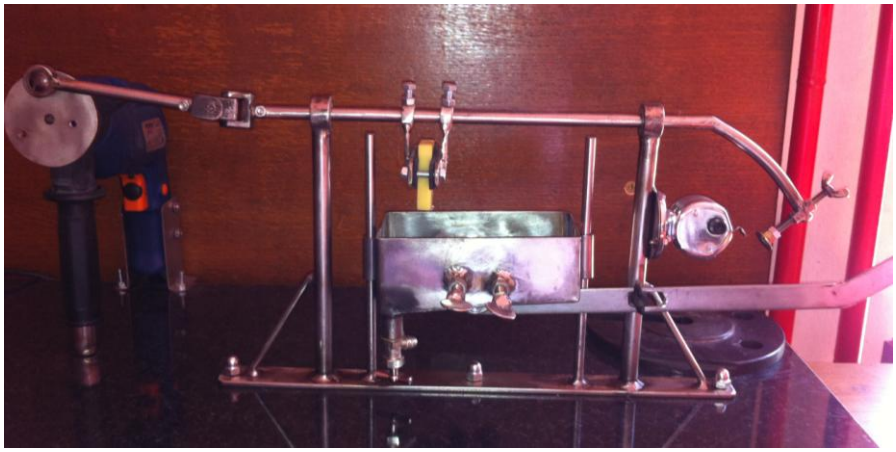
3. MATERIJALI I METODA

U vidu budućeg rada na ispitivanju triboloških karakteristika dentalnih akrilata u ovom dijelu rada opisati će se metoda in vitro ispitivanja interakcije materijala dentalnih udlaga i zubi. Provesti in vivo istraživanje s istim brojem ciklusa i jednakom silom pritiska unutar i između ispitanika, iz čega se mogu donjeti određeni zaključci, bilo bi nemoguće. Da bi se omogućila ponovljivost rezultata potrebno je naći supstitucijski materijal za zube. Prema normi za ispitivanje trošenja dentalnih materijala kao supstitucija za materijal zuba mogu se koristiti razni materijali ovisno o metodi ispitivanja. Za buduća ispitivanja odabrana je metoda DIN unutar koje se kao supstitucijski materijal koristi Al_2O_3. Osim pravilnog odabira materijala koji će tijekom ispitivanja biti u kontaktu iznimno je važno provesti njihov predtretman. To se prvenstveno odnosi na akrilate. Naime poznata je činjenica da su polimerni materijali skloni upijanju vode koja pritom može drastično promijeniti njihova svojstva. Kako bi se opet postigla određena ponovljivost rezultata ispitivanja, norma za tribološko ispitivanje dentalnih materijala propisuje umetanje polimernih uzoraka u vodu u određenom vremenu i temperaturi prije samog ispitivanja. Navedena metoda je odabrana prvenstveno zbog sličnosti izvedbe uređaja za ispitivanje s onim u Laboratoriju za tribologiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu ali i zbog dostupnosti materijala koji će zamijeniti zub u kontaktu s akrilatima.

Cilj ove studije je usporediti brzinu trošenja različitih akrilata za izradu nagriznih udlaga. Uspoređivati će se hladno polimerizirajući akrilat od dva različita proizvođača, svjetlosno polimerizirajući akrilat od isto dva različita proizvođača, te jedan toplo polimerizirajući akrilat. Svi uzorci će biti izrađeni sukladno uputama proizvođača.

Hladno polimerizirajući akrilati će svaki imati dvije ispitivane skupine; jedna skupina gdje će uzorci nakon ručnog mješanja i izljevanja u kalup biti dodatno polimerizirani u uređaju pod povišenim tlakom i temperaturom (Ivomat®, Ivoclar Vivadent, Schaan, Lihtenštajn), te druga bez dodatne polimerizacije. Uzorci svjetlosno polimerizirajućih akrilata će se polimerizirati u standardnoj polimerizacijskoj lampi. Skupina uzoraka toplo polimerizirajućeg akrilata će se polimerizirati u uređaju za polimerizaciju (Kavo EWL typ 5509, Kavo, Biberach, Njrmačka). Sve ispitivane skupine će se sastojati od 15 uzoraka. Svaki uzorak će se postaviti u uređaj za ispitivanje trošenja.

Kontakt između dva tijela (Al_20_3 i akrilata za izradu nagriznih udlaga) uspostavlja se pod djelovanjem odgovarajuće sile koje se ostvaruje utegom. Na slici 3. prikazan je uređaj za ispitivanje trošenja tijekom kliznog kontakta materijala udlage i supstitucijskog materijala zuba.



Slika 3. Izvedba uređaja za ispitivanje trošenja

Za ovu kombinaciju materijala masa utega obično je u rasponu vrijednosti 8 do 15 kg te ovisi i o broju ciklusa. Brzine prolaza prilikom ovakvog ispitivanja relativno su male, maksimalno 100 mm/s. Broj ciklusa također je važan parametar kod ovakvih ispitivanja te se u literaturi mogu pronaći ispitivanja u rasponu od 1000 do 400 000 ciklusa.

Osim vrste materijala, sile i broja ciklusa potrebno je u obzir uzeti još jedan vrlo važan parametar a odnosi se na medij okoline. Naime s obzirom da se ispituje materijal za dentalne udlage vrlo je važno što bolje simulirati uvjete svojstvene usnoj šupljini. Dakle, za što realnije rezultate, nužno je korištenje medija u tribosustavu što sličnijeg slini točnije približno iste viskoznosti. Osim viskoznosti medija javlja se još jedan interesantan parametar. Očito je da pH vrijednost sline nije kod svih osoba jednaka, pa će vrlo zanimljivo biti ispitati kako različite pHvrijednosti utječu na intezitet trošenja materijala. Na tržištu već postoji čitav niz različitih vrsta umjetne sline koje bi mogle poslužiti tijekom provođenja ispitivanja a dodatnim utjecajem na njezin pH moguće je promatrati i navedeni dodatni faktor. Za promatranje opisanog tribosustava u realnim uvjetima navedene dijelove će se uroniti u spremnik s umjetnom slinom određene kiselosti.

4. ZAKLJUČAK

Polimeri umaju veliki potencijal za uporabu u raznim uređajima i konstrukcijama kao elementi triboloških sustava. Njihove prednosti uključuju: niske troškove, korozijsku postojanost, prigušenje vibracija što ih čini vrijednima dubljeg istraživanja njihove tribološke prirode. Pritom treba uzeti u obzir odabir materijala te razumijevanje mehanizama trenja i trošenja te prijenosa materijala koji se odvijaju u sustavima sa polimernim dijelovima u kontaktu. Polimerni sustavi mogu funkcionirati bez podmazivanja a pritom postoji veliki raspon načina na koje im se mogu mijenjati svojstva miješanjem s različitim dodacima, lubrikantima, aditivima.

U smjeru ispitivanja dentalnih smola ostaje mnogo potencijalnih parametra koje je moguće analizirati iz perspektive tribološkog međudjelovanja s caklinom zuba. Koji od tih parametara predstavljaju najutjecajnije čimbenike trošenja materijala tek će se pokazati in vitro ispitivanjem.

LITERATURA

[1] J.P. Okeson, *Manegement of Temporomandibular Disorders and Occlusion* [M. Valentić-Peruzović , trans]. 5th Ed., Mosby Co, St Louis (2003).

[2] G.J. Lavigne and J.Y. Montplaisir, *Restless legs syndrome and sleep bruxism: prevalence and association among Canadians*, Sleep. Vol. 17 (8): 739–43 (1994).

[3] http://redmondmolloy.web7.hubspot.com/blog

[4] R.K.K. Ow, G.E. Carlsson and T. Jemt, *Biting forces in patients with craniomandibular disorders*, Cranio. 7 (2): 119–25 (1989) .

[5] A.E. Manns, C. Garcia, R. Miralles, R. Bull and M. Rocabado, B*locking of periodontal afferents with anesthesia and its influence on elevator EMG activity*, Cranio. 9 (3): 212-9 (1991).

[6] A.C. Guyton, *Textbook of medical physiology*, 8th Ed., WB Saunders Co, Philadelphia (1991).

[7] M.M. Ash and S.P. Ramfjord, *Occlusion*, 4th Ed., WB Saunders Co, Philadelphia (1995).

[8] K. Piquero and K. Sakurai, *A clinical diagnosis of diurnal (non-sleep) bruxism in denture wearers*, J Oral Rehabil. 27 (6): 473-82 (2000).

[9] D.A.Paesani, M. Andersen, and A. Taro, *Bruxism, Theory and Practice*, Quintessence Publishing (2010).

[10] G.J. Lavigne S. Khoury, S. Abe, T. Yamaguchi and K. Raphael, *Bruxism physiology and pathology: anoverview of clinicians*, J Oral Rehab. 35 (7): 476–94 (2008).

[11] J.L. De la Hoz-Aizpurua, E. Díaz-Alonso, R. LaTouche-Arbizu and J. Mesa-Jiménez, *Sleep bruxism. Conceptual review and update*, Med Oral Patol Oral Cir Bucal. 16 (2): 231-8 (2011).
[12] T. Kato, N.M. Thie, N. Huynh, S. Miyawaki and G.J. Lavigne. *Topicalreview: sleep bruxism and the role of peripheral sensory influences*, J Orofac Pain. 17 (3): 191-213 (2003).
[13] G. Danesh, C. Lippold, T. Ziebura, K.J. Reinhardt, E. Schäfer and U. Ehmer, *In-vitro investigations on suitability of light-cured resins for interocclusal splints: part I: mechanical properties*, J Orofac Orthop. 67 (2): 127-37 (2006).
[14] G. Danesh, C. Lippold, K.L. Mischke, B. Varzideh, K.J. Reinhardt, T. Dammaschke et al, *Polymerization characteristics of light- and auto-curing resins for individual splints*, Dent Mater. 22 (5): 426-33 (2006).
[15] J. Casey, W.J. Dunn and E. Wright, *In vitro wear of various orthotic device materials*, J Prosthet Dent.90 (5): 498-502 (2003).
[16] W. Brostow, J. Deborde, M. Jaklewicz and P. Olszynski, *Tribology with emphasis on polymers: friction, scratch resistance and wear*, Journal of Materials Education Vol. 24 (4-6): 119 - 132 (2003).

ADSORPCIJA SMJESE Ni (II) I Cr (VI) IONA NA ANODNOJ PRAŠINI - TERMODINAMIČKA STUDIJA

ADSORPTION OF MIXTURE Ni (II) AND Cr (VI) IONS ON ANODE DUST – THERMODYNAMIC STUDY

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

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

SAŽETAK:
Istraživano je uklanjanje smjese iona Ni (II) i Cr (VI) iz vodene otopine batch adsorpcijom na anodnoj prašini. Eksperimenti su se provodili u ovisnosti o temperaturi (293 – 333 K). Termodinamički parametri (ΔG, ΔH i ΔS) za adsorpciju Ni (II) i Cr (VI) iona na anodnoj prašini određeni su iz ovisnosti o temperaturi. Negativna vrijednost slobodne energije (Δ*G*) ukazuje na spontanu prirodu adsorpcije Ni (II) i Cr (VI) iona. Pozitivna vrijednost promjene entalpije (Δ*H*) ukazuje na endotermnu prirodu adsorpcijskog procesa.

Ključne riječi: *adsorpcija, anodna prašina, Ni (II) i Cr (VI) ioni, termodinamika*

ABSTRACT:
Removal of mixture ions Ni (II) and Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption on the anode dust was investigated in a batch adsorption system. Experiments were carried out as a function of temperature (293 – 333 K). The thermodynamic parameters (ΔG, ΔH and ΔS) for Ni (II) and Cr (VI) adsorption on the anode dust were determined from the temperature dependence. The negative values of free change (Δ*G*) indicated the spontaneous nature of the adsorption of Ni (II) and Cr (IV) ions onto anode dust. The positive values of enthalpy change (Δ*H*) suggested the endothermic nature of the adsorption process.

Key words: *adsorption, anode dust, Ni (II) and Cr (VI) ions, thermodynamic*

1. UVOD

Sve do nedavno vladala je višestoljetna iluzija o neiscrpnosti vodnih resursa te se u takvim uvjetima razvio nemaran odnos prema korištenju voda, a nastao je i koncept minimalnih ulaganja za pročišćavanje korištenih voda te za zaštitu voda uopće. Veći dio korištenih voda se ne pročišćava prije upuštanja u vodotoke te na taj način onečišćuju vodne mase i smanjuju resurse pitke vode [1, 2]. U posljednje vrijeme problem otpadnih voda plijeni veliku pažnju znanstvenika. Naime, otpadne vode raznih grana industrije sadrže znatne količine metalnih iona, najčešće Cr, Pb, Ni, Zn, Cd, Cu. Značaj spomenutih metala ogleda se u mogućnosti akumuliranja u biološkim sustavima, visokoj toksičnosti, nemogućnosti detoksikacije prirodnim procesima, te ulaskom u biokemijske cikluse u okolišu čime se povećava utjecaj metala na ekosustave [3, 4]. U novije vrijeme sve je zanimljivije uklanjanje navedenih metala procesom adsorpcije na sekundarnim industrijskim i otpadnim materijalima [5 -7].
U ovom radu praćena je termodinamika adsorpcijskog procesa smjese iona Ni (II) i Cr (VI) iz vodene otopine 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 tijekom 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.

Tablica 1. Kemijski sastav anodne prašine

Element	C	Si	Al	S	Fe	Na	V	Ca	Ni
Udio, ω (%)	94,49	1,73	1,69	1,50	0,34	0,089	0,072	0,044	0,043

Eksperiment

U plastične posudice odvagano je 0,375 g anodne prašine i stavljeno u kontakt s 25 ml otopine priređene od 3 ml Ni (II) i 22 ml Cr (VI) koncentracije 50 – 500 mg/l. Otopine navedenih masenih koncentracija Cr (VI) i Ni (II) iona pripremljene su otapanjem $K_2Cr_2O_7$ i $NiCl_2{\cdot}6H_2O$ 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 Ni (II) i Cr (VI) iona prema standardnoj metodi [8].

Iz razlike početne i ravnotežne masene koncentracije, izračunata je količina adsorbiranih Ni (II) i Cr (VI) iona na anodnoj prašini q_e, uzimajući u obzir podatke o masi uzorka, volumenu i masenoj koncentraciji otopina prema jednadžbi 1:

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} \cdot V \quad (1)$$

q_e – ravnotežna količina (kapacitet) adsorbiranih iona po masi adsorbensa (mg/g),
c_0 - početna koncentracija Cr (VI) iona u otopini (mg/l),
c_e - ravnotežna koncentracija Cr (VI) iona u otopini (mg/l),
m - masa adsorbensa (g),
V - volumen otopine (l).

Određeni su termodinamički parametri (ΔG, ΔH i ΔS) reakcije kao pokazatelji termodinamike adsorpcijskog procesa. Promjena Gibbsove energije ΔG (kJ/mol) izračunata je iz izraza [9]:

$$\Delta G = -RT\ln K_L \quad (2)$$

gdje je:
R - opća plinska konstanta, J/molK,
T - temperatura, K,
K_L - Langmuirova konstanta povezana s entalpijom adsorpcije.

Promjena entalpije ΔH (kJ/mol) određena je primjenom linearne regresijske analize iz grafičkog odnosa logK_L= f (1/T).

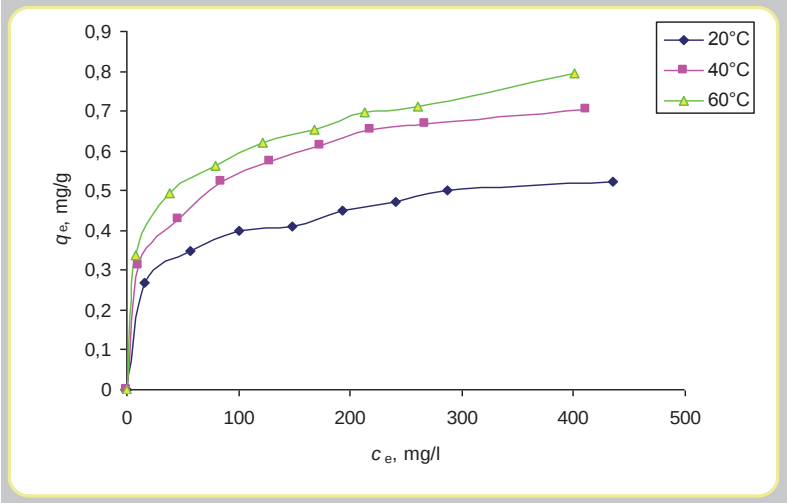
Promjena entropije ΔS (J/mol) izračunata je iz izraza [9]:

$$\log K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{2{,}303RT} \quad (3)$$

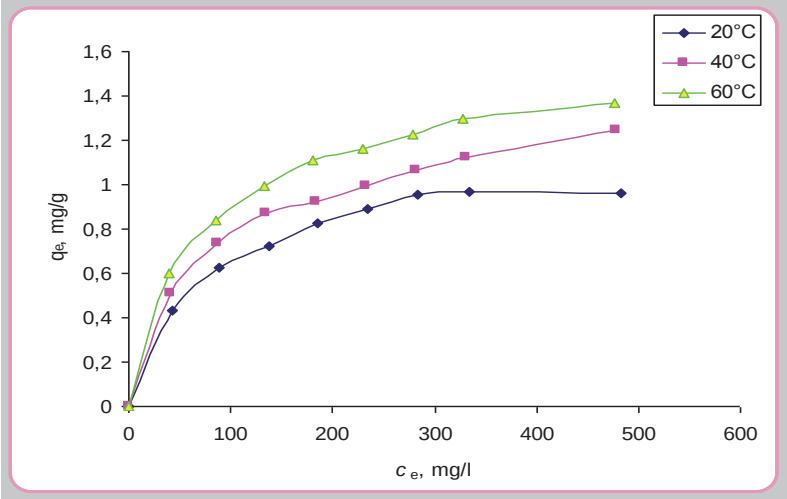
gdje je:
R - opća plinska konstanta, J/molK,
T - temperatura, K,
K_L - Langmuirova konstanta povezana s entalpijom adsorpcije,
ΔH – promjena entalpije, kJ/mol.

REZULTATI I RASPRAVA

Na slici 1 prikazana je ovisnost kapaciteta adsorpcije o ravnotežnoj koncentraciji Ni (II) i Cr (VI) iona u binarnoj smjesi iona pri temperaturama 20, 40 i 60 °C.



a)

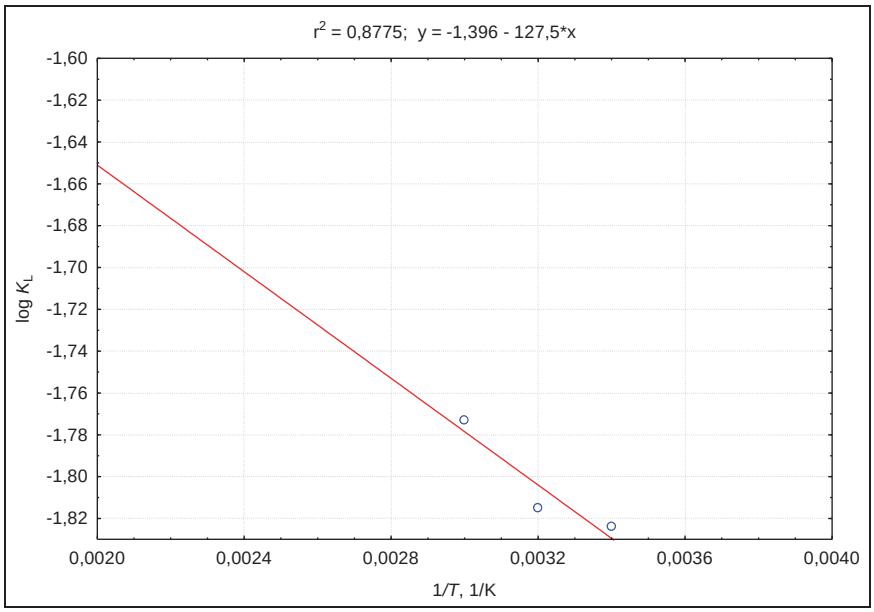


b)

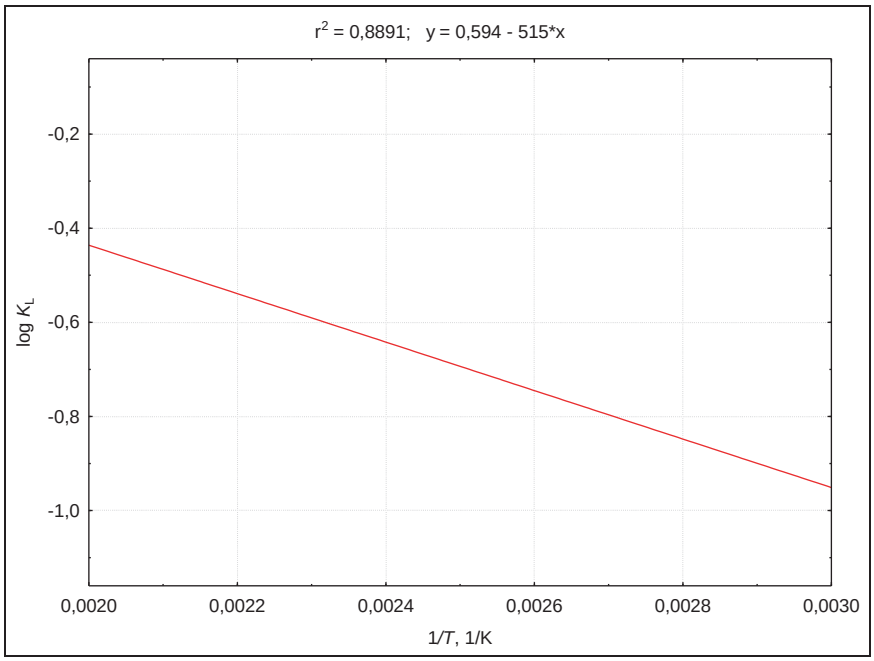
Slika 1. Ovisnost kapaciteta adsorpcije o ravnotežnoj koncentraciji Ni (II) **(a)** i Cr (VI) **(b)** iona u binarnoj smjesi iona pri temperaturama 20, 40 i 60 °C.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da porastom temperature raste kapacitet adsorpcije. Činjenica da se adsorpcija povećava s povećanjem temperature ukazuje da je proces adsorpcije endoterman [10]. Povećanje kapaciteta adsorpcije s porastom temperature uzrokovano je povećanjem kinetičke energije metalnih iona, a samim time i mobilnosti iona pri čemu raste broj kontakata između adsorbenta i adsorbata, što pozitivno utječe na kapacitet adsorpcije.

Na slici 2 prikazane su grafičke ovisnosti logaritma konstante adsorpcije i recipročne vrijednosti temperature za adsorpciju Ni (II) i Cr (VI) iona.



a)



b)

Slika 2. Grafičke ovisnosti logaritma konstante adsorpcije i recipročne vrijednosti temperature za adsorpciju **a)** Ni (II) i **b)** Cr (VI) ione iz smjese (c_0 = 50 mg/l)

Promjena Gibssove energije ΔG, promjena entalpije ΔH, i promjena entropije ΔS za adsorpciju smjese Cr (VI) i Ni (II) iona prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Termodinamički parametri za ione Ni (II) i Cr (VI) u smjesi iona

	$\log K_L$	T, K	ΔG, kJ/mol	ΔH, kJ/mol	ΔS, J/mol	r^2
Ni (II)	-2,187	293	-6,37	4,28	4,94	0,8891
	-1,965	313	-6,57			
	-1,705	333	-5,93			
Cr (VI)	-2,542	293	-10,23	1,06	-11,61	0,8775
	-2,470	313	-10,88			
	-2,330	333	-11,30			

Negativna vrijednost promjene Gibbsove energije ukazuje na to da je proces adsorpcije Ni (II) i Cr (VI) iona iz smjese spontan. Ustanovljeno je da porast temperature pogoduje adsorpcijskom procesu što znači da je navedeni proces endoterman, a na to ukazuje i pozitivna vrijednost promjene entalpije.

Općenito, vrijednost promjene entalpije upućuje na vrstu procesa i prirodu adsorpcije. Iz tablice 2 vidljivo je da se entalpija adsorpcije Ni (II) i Cr (VI) iona nalazi u intervalu 1-4 kJ/mol (Ni (II) 4,28 kJ/mol, Cr (VI) 1,06 kJ/mol) na osnovu čega se može zaključiti da je proces adsopcije navedenih iona na anodnoj prašini fizikalne prirode. Spomenute tvrdnje su u skladu s podacima iz literature [11, 12] prema kojima na kemijsku adsorpciju ukazuje vrijednost promjene entalpije koja je > 83 kJ/mol, a na fizikalnu ako je vrijednost < 25 kJ/mol.

Promjena entropije za adsorpciju Cr (VI) iona iz smjese je negativnog predznaka. Do smanjenja entropije dolazi zbog toga što se velik dio molekula Cr (VI) adsorbirao na anodnu prašinu i na taj način se smanjio stupanj slobode sistema [13, 14].

ZAKLJUČAK

- Izdvajanje iona Ni (II) i Cr (VI) na anodnoj prašini iz smjese iona u vodenoj otopini raste s porastom temperature za oba iona.
- Promjena Gibbsove energije je negativna za oba iona što upućuje na spontanost adsorpcijskog procesa.
- Adsorpcijski proces je endoterman budući da se odvija uz pozitivne vrijednost entalpije za oba iona.
- Entalpija adsorpcije Ni (II) i Cr (VI) iona iz smjese nalazi se u intervalu 1-4 kJ/mol što ukazuje na fizikalnu prirodu adsorpcijskog procesa.

Zahvala

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

LITERATURA

[1] N. P. Chermisnoff, Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies, Butterwoth-Heinemann, Boston, 2002.
[2] D. L. Russell, Practical wastewater treatment, Wiley-Interscience, New Jersey, 2006.
[3] O. Gulunaz, S. Saygideger, E. Kusvuran, Study of Cu (II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetic study, Journal of Hazardous Materials B120 (2005), 193-200.
[4] S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. D. D. Brickaadrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, Water Research 33(1999) 2469-2479.
[5] A. Štrkalj, J. Malina, A. Rađenović, Waste mould sand-potential low-cost sorbent for nickel and chrome ions from aqueous solution, Rudarstvo, materijali i geookolje, 56(2009) 118-125.
[6] L. Ćurković, Š. Cerjan-Stefanović, A. Rastovčan – Mioč, Batch Pb^{2+} and Cu^{2+} removal by electric furnace slag, Water Research 35(2001) 3436-3440.
[7] V. C.Srivastava, I. D. Mall, I. M. Mishra, Competitive adsorption of cadmium (II) and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash, Chemical Engineering and Procesing 48(2009) 370-379.
[8] J. Fries, H. Getros, Organic Reagents for Trace Analysis, E. Merck Darmstadt, 1977.
[9] A. Štrkalj, Sorpcija Cr (VI) i Ni (II) iona iz vodene otopine na ugljičnoj anodnoj prašini, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2009.
[10] S. Erentürk, E. Malkoc, Removal of lead(II) by adsorption onto *Viscum album*. Effect of temperature and equilibrium isotherm analyses, Applied Surface Science 253 (2007) 727-4733.
[11] V. Gopal, K. P. Elango, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of fluoride onto plaster of Paris, Journal of Hazardous Materials 141 (2007) 98-105.
[12] W. S. W. Ngah, M. A. K. M. Hanafiah, Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies Biochemical Engineering Journal 39 (2008) 521–530.
[13] M. Sun, A. E. Nelson,a, J. Adjayeb, Adsorption thermodynamics of sulfur- and nitrogen-containing molecules on NiMoS: a DFT study, Catalysis Letters, 109 (2006) 133-138.
[14] S. Chen,W. Shen, F. Yu, H. Wang, Kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} onto amidoximated bacterial cellulose Polymer Bulletin 63 (2009) 283–297.

UTJECAJ EKSPOZICIJA NA MEHANIČKA SVOJSTVA TISKOVNE FORME ZA FLEKSOTISAK OD TEKUĆIH FOTOPOLIMERA

EFFECT OF EXPOSURES ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF THE LIQUID PHOTOPOLYMER FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATE

Tamara Tomašegović, Tomislav Cigula, Sanja Mahović Poljaček, Miroslav Gojo
Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
Faculty of Graphic Arts, University of Zagreb

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

SAŽETAK:
Fleksotisak je vrsta visokog rotacionog tiska, a baziran je na fleksibilnim gumenim ili fotopolimernim tiskovnim formama. Izrada tiskovnih formi na bazi tekućih polimera zahtjeva višestruku ekspoziciju koja utječe na njihovu funkcionalnost. Vrijeme trajanja ekspozicija najčešće je definirano od strane proizvođača polimera, a varira u ovisnosti o debljini željene tiskovne forme. Varijacijom ekspozicija dolazi do promjene mehaničkih svojstava tiskovne forme i razine njene kvalitete. Mehanička svojstva ovog tipa tiskovne forme odnose se prvenstveno na tvrdoću fotopolimera što će u procesu reprodukcije utjecati na trajnost tiskovne forme, a razina kvalitete tiskovne forme na mogućnost reprodukcije različitih motiva. Iz tog razloga su u ovom radu izrađeni uzorci tiskovnih formi s različitim vremenima ekspozicije radi definiranja optimalnih uvjeta izrade tiskovne forme koji omogućuju reprodukciju mikro motiva (teksta i linija). Na uzorcima su mjerene promjene tvrdoće tiskovne forme, kao i visine tiskovnih i slobodnih površina, ovisno o varijacijama ekspozicija. Razina kvalitete tiskovnih formi praćena je mikroskopskom analizom karakterističnih mikrolinija na uzorcima. Pretpostavljeno je da će rezultati istraživanja pokazati značajan utjecaj ekspozicija na mehanička svojstva i kvalitetu tiskovne forme.
Ključne riječi: *fleksotisak, fotopolimer, tiskovna forma, ekspozicija, tvrdoća*

ABSTRACT:
Flexography is a type of rotary printing process, and is based on a flexible rubber or photopolymer printing plates. Production of printing plates based on liquid polymer requires multiple exposures, which affect their functionality. The duration of exposures is usually defined by manufacturers of polymers, and varies depending on the thickness of a desired printing plate. Variation of exposure leads to changes in mechanical properties of printing plate and level of its quality. The mechanical properties of this type of printing plates are mainly related to printing plate‘s hardness that has a primary influence on the durability of the printing plate in a reproduction process. On the other hand, quality level of printing plate is related to detecting the ability to reproduce various motives. In order to define the optimal conditions for making printing plates which will allow the reproduction of micro motives (text and lines), samples of the printing plates made with different exposure times were prepared. Measurement of printing plate's hardness, as well as the heights of printing and nonprinting areas, depending on variations in exposure, were performed on the samples. The level of quality was monitored by a microscopic analysis of characteristic microlines on the samples. The assumption is that results of this research will show a significant influence of exposure on mechanical properties and quality level of printing plates.
Key words: *flexography, photopolymer, printing plate, exposition, hardness*

1. Introduction

Flexography is a fast growing conventional printing technique, mainly used in the packaging industry. Significant quality improvements in past years made flexography highly used technique in printing industry on a wide range of substrates. Flexography is a direct rotary printing technique. Printing plate is in direct contact with the printing substrate. Printing plates for flexography are made of natural or synthetic rubber and liquid or solid photopolymers. Quality of the printing plates for flexography has significantly improved in recent years and enabled high quality printing on various substrates.

Photopolymers are commonly used materials for making flexographic printing forms (printing plates) today. Due to their dimensional instability, photopolymers must be placed on the dimensionally stable substrate (metal or polymer). Depending on the type of photopolymers used, printing forms will have the ability to reproduce higher or lower quality. Besides the ability to reproduce different screen resolutions, another important feature of flexographic printing plate is mechanical durability. High print runs and printing on various substrates in flexography, printing form must possess the necessary mechanical properties to achieve required print quality and endure the printing process. Printing form must have the certain hardness, depending on the printing substrate, in order to avoid large deformations of printing elements during the press.

This paper observes flexographic printing forms based on liquid photopolymers and their changes in mechanical properties and quality in general due to changes of parameters in printing plate's making process.

2. Liquid photopolymer flexographic printing plate

The liquid photopolymer flexographic printing plates are made in a complex multi step process which includes multiple exposures. Like in other multi step processes, properties of the printing plate are influenced by every procedure step. Production of this kind of printing plates is made in a special device with two sets of UV fluorescent bulbs (their radiation matches sensitivity of the liquid photopolymer) under and above printing plate. Exposure of the printing plate is made in three phases:

Pre-exposure irradiates the rear, i.e. the lower side of a printing plate. UV radiation causes polymerization. Longer radiation time results with deeper polymerization reaction. Pre-exposure must cause polymerization of the lower layer of the printing plate to create a film that will bond to the printing plate's basis and connect all printing elements into a whole.

Main exposure is irradiation through negative film on which image areas are transparent. Main exposure must cause polymerization of printing areas and make them indissoluble in the developing solution. After main exposure printing plate is further processed in developing solution (water with additives) to dissolve monomers from nonprinting areas in order to achieve difference in height needed for printing process. Before next exposure (post-exposure) printing plate must be dried in a heated chamber.

Post-exposure is carried with same UV bulbs as for main exposure. In the post-exposure whole printing plate is irradiated to finish polymerization of residual monomers that could have remained in the photopolymer mass.

3. Experimental

3.1. Materials and methods

For the purpose of this investigation thirteen samples of liquid photopolymer flexographic printing plates were prepared. Preparation of samples was made in a AZ 1500 N3 unit, which consists of exposure and developing part equipped with drying chamber. After determining optimal processing conditions (pre-exposure of 32 s, main exposure of 140 s and post-exposure of 900 s), three sets of samples were made. First set by alternating pre-exposure time (22, 27, 37 and 42 s), second set with variation of main exposure time (98, 119, 161 and 182 s), and third set by alternating post-exposure time (630, 765, 1035 and 1170 s). In all sets of samples other process parameters (developing and drying) were kept optimal.

For measurements of printing plate's thickness Birkan micrometer was used. Measurements were carried out by determining three values (h - thickness of the entire printing form), thickness of nonprinting areas (h_1), and sequentially thickness of the printing elements (h_2) (Fig.1). Measurements were performed on various areas of printing plate in order to get the mean value of the printing plate's thickness.



Fig.1. Cross section of flexographic printing plate

Hardness measurements were performed with Durometer Zwick, a device for determining the hardness of plastic and rubber materials. Measurements were carried out by the method of Shore A standard (EN ISO 868:2003). Samples were measured at different places, for every sample five measurements were conducted and the mean values were shown as a result.

Microscopy of samples was managed by Olympus BX 51 microscope equipped with Olympus DP 72 digital camera. The influence of different exposure times on the printing plate's quality was shown by visual evaluation of printing elements at 50x magnification (Fig.2).

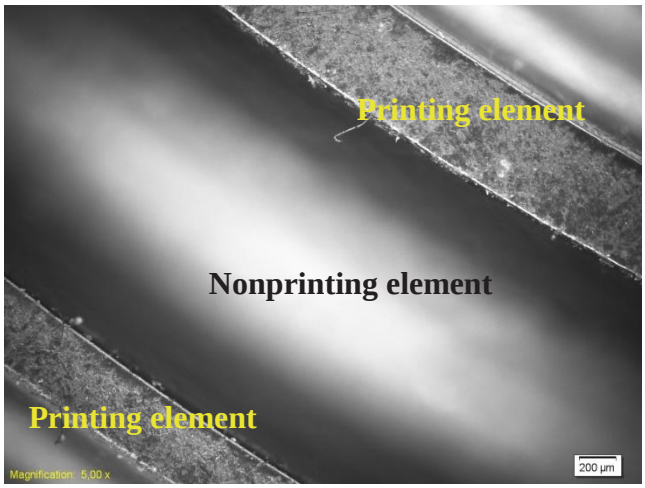


Fig.2. Liquid photopolymer flexographic printing plate at 50x magnification – line width of 0.2 and 0.3 mm

4. Results and discussion

Results of printing plate's thickness measurements are shown in Fig.3, 4 and 5.

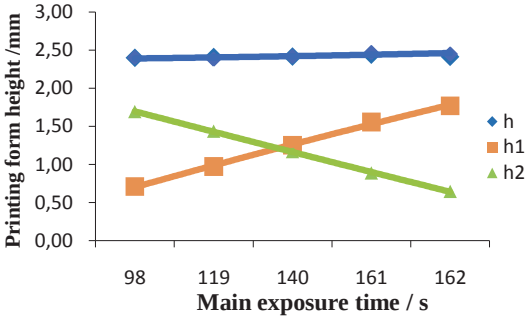


Fig. 3. Dependence of printing plate's thickness on pre-exposure

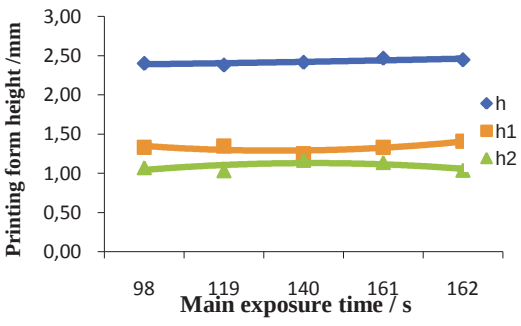


Fig. 4. Dependence of printing plate's thickness on main exposure

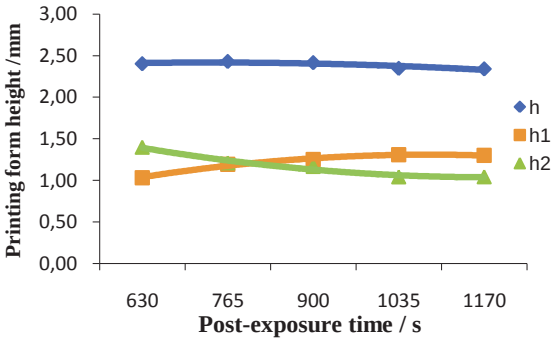


Fig. 5. Dependence of printing plate's thickness on post-exposure

The results of measurement of the printing plate's thickness (h - thickness of the entire printing plate, h_1 – thickness of nonprinting areas, and h_2 – thickness of the printing areas) show that alternating exposures causes differences in printing plate's thickness. Increasing the pre-exposure time results with greater thickness of nonprinting areas and thus downscaling the printing areas thickness, while total thickness of the printing plate is not changed (Fig.3). In Fig.4 one can see that highest value of printing area thickness is measured

at sample prepared in optimal exposures time while decreasing or increasing main exposure causes decrease of printing area's thickness. Post-exposure variations causes small decrease of printing plate's thickness and more decrease of printing area's thickness (Fig.5).
Difference of printing plate's thickness is probably due to the volume contraction caused by polymerization. As seen in results, this fact must be taken into consideration because reduction of difference in printing and non printing areas height could cause ink acceptance on non printing areas.

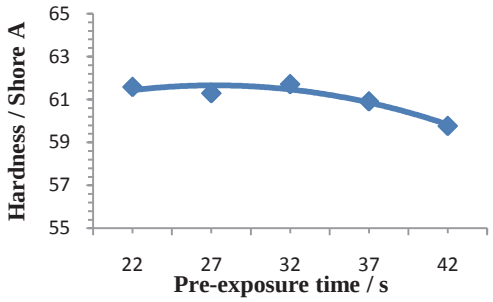


Fig. 6. Dependence of printing plate's hardness on pre-exposure

In Figures 6, 7 and 8 one can see the results of printing plate's hardness measurements:

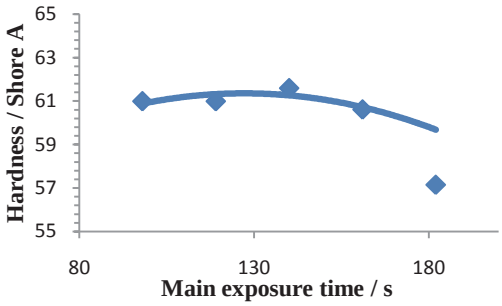


Fig. 7. Dependence of printing plate's hardness on main exposure

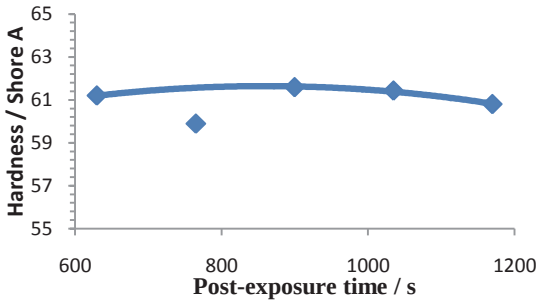


Fig. 8. Dependence of printing plate's hardness on post-exposure

Results of measurements of printing plate's hardness show that exposures do not significantly influence printing plate's hardness. Regardless of the exposure type, the highest values of hardness are obtained in recommended time for each exposure. Thus the manufacturer's directions regarding exposure durations should be followed to gain maximal hardness of a printing plate.

Microscopic analysis of printing areas was made in order to determine reproduction of small details on printing plate. Deviations in thickness of lines (0.1, 0.2, 0.3 and 2 mm) were measured with Olympus Stream motion software five times for each line with defined thickness on a sample. Variations in line's thickness are shown in Figures 9, 10 and 11 for nominal exposure value and both shortest and longest exposures. Δd presents the difference between nominal and measured value of line width.

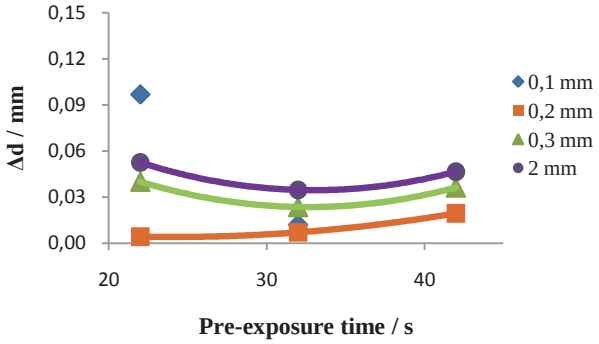


Fig.9. Dependence of printing plate's line width variations on pre-exposure

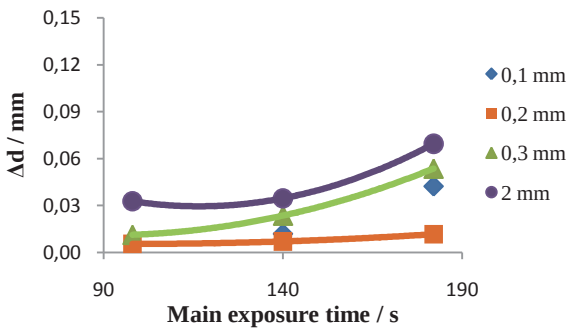


Fig.10. Dependence of printing plate's line width variations on main exposure

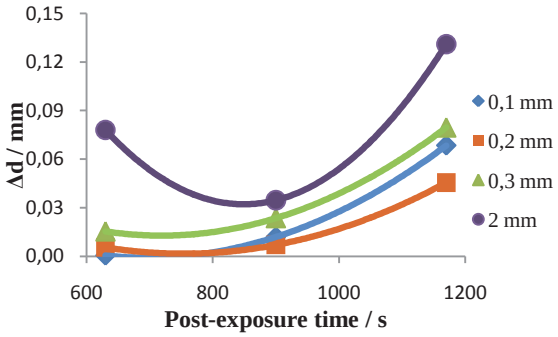


Fig.11. Dependence of printing plate's line width variations on post-exposure

In Figures 9, 10 and 11 one can see that post-exposure has largest influence on observed line width. The thinnest line (0,1 mm) is not visible on samples where pre-exposure is over optimal, or main exposure under the optimal value. The difference between optimal and measured values is increasing with line width on all exposures.
Increase of the line width with increase of main exposure is caused by under copying. Irradiation is causing polymerization under the black surfaces on film, which is consequence of bulb's light emission. On the other hand, increase of line width caused by increase of post-exposure is possible consequence of difference in volume contraction dependence on polymerization direction (surface and inner of a printing plate).

5. Conclusion

In this paper flexographic printing plates made from liquid photopolymers were investigated. Characterization of printing plates was made by performing measurements of printing plate's thickness, hardness and print areas size. Results of investigation showed that pre-exposure has highest impact on height of non-printing areas, consequently reducing difference in height between printing and non printing areas and possibly reduce print quality. Post-exposure causes reducing of printing plate's thickness which could cause problems in ink transfer. On the other hand, exposure alternations have negligible impact on printing plate's hardness. Measurements of printing plate's hardness showed that the maximum hardness value is reached with recommended pre-, main and post-exposure time. Line width measurements showed that exposures have significant role in production of the smallest motive (i.e. line 0,1 mm wide). On the other hand, increase of line width due to increase of exposure time is higher for wider lines (2 mm).

This research proved that exposure time of the photopolymer has a significant role in defining the flexographic printing plate's properties. For obtaining the best possible results and printing plate of high quality level one should determine optimal exposures which will give necessary mechanical properties and reproduce all needed printing elements.

6. References

[1] H. Kipphan, „Handbuch der Printmedien", Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2001.
[2] O. Korelić, „Kemigrafija", Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1986.
[3] http://www.esko.com
[4] J. Page Crouch, „Flexography primer", 2nd Edition, GATFPress, 2000.
[5] NIIR Board, „Handbook on printing technology", 2nd edition, Asia Pacific Business Press Inc., 2011.
[6] „FLEXOGRAPHY: Principles & Practices", 5th Edition, Foundation of Flexographic Technical Association, 1999.
[7]http://www2.dupont.com/Packaging_Graphics/en_GB/products/solvent_platemaking/plates/index.html
[8] Anthony White: „High Quality Flexography: A Literature Review", Pira International, 1992.
[9] Dewaele M, Truffier-Boutry D, Devaux J, Leloup G, „Volume contraction in photocured dental resins: the shrinkage-conversion relationship revisited", Dental materials, 22(4):359-65, Université catholique de Louvain, Bruxelles, Belgium, 2005.
[10] T. Čolak, „Utjecaj ekspozicije na mehanička svojstva fotopolimerne tiskovne forme", Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2010.

3D MODELING OF TRANSPORT PHENOMENON IN CEMENT BASED MATERIALS

Neven Ukrainczyk
University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Croatia
(nukrainc@fkit.hr)

Pregledni članak/ Subject review

ABSTRACT:
This paper presents an overview on a number of selected methods for modeling transport phenomenon in porous microstructure of cement based materials. The two main methodological approaches in modeling the microstructure evolution of cement based materials are: 1) digitalization of the experimental image of the real microstructure and 2) a continuous concept of growing spheres models. Representative microstructure obtained either by simulation packages (e.g. CEMHYD3D, HYMOSTRUC, MIKE and DuCOM) or experimentally (e.g. micro tomography) is a starting point for further analysis of transport properties. Rapid development of 3D numerical models has provided a number of methods to investigate the influence of microstructure on the evolution of transport properties of cement based materials.
There are two main network approaches which may be employed, here termed as 1) direct and 2) indirect. In direct approach each pixel in the 3D microstructure is mapped into a node in either a finite element or finite difference analysis. The indirect approach constructs a convenient pore network of mostly larger pore elements that replicate the essential features of the pore space that are relevant to transport properties and thus tremendously reduce the computational costs.

Key words: *cement based materials, diffusion, transport properties, durability, concrete, porous microstructure, mathematical modeling.*

1. Motivation: concrete structure durability

Although the interest for numerical modeling of cementitious materials durability issues has increased rapidly in recent years, a comprehensive knowledge of their fundamental processes is still lacking. A deep understanding of the multi-ionic transport phenomenon through the porous (micro)structure of cementitious materials is of great fundamental and practical importance. Contrary to common belief, concrete is a complex composite material, whose structure and properties change over time [**1-3**]. Modeling challenges include difficulties in the overall description of this multi-scale random porous medium characterised by a wide range of sizes, from nanometer-sized pores to centimeter-sized aggregates (**Figs 1** and **2**). Indeed, the transport in cementitious materials plays a crucial role in both the degradation process of building materials (e.g. mortar and concrete) and the containing of hazardous wastes. For example aggressive external ions such as chloride ions and sulphates penetrate into the concrete's cover causing corrosion of reinforcing steel in concrete and cracking due to expansion mechanisms. Various diffusion based transport models are used to predict the time to initiation of deterioration when aggressive ions reach a critical value. A good quality of the concrete cover enhances the durability and reliability of concrete structures. Thus, the increasing focus on the reliability aspects requires a better understanding of the complex mass transport phenomenon through the evolving porous microstructure of cementitious materials. Although capillary absorption and advection (i.e. water movement due to pressure gradient) can in some certain cases be of significant importance, numerous studies have indicated that ions are mainly transported through the concrete pore structure by a diffusion process (e.g. [**4**]). This is why the mechanisms of diffusion in saturated cementitious materials have received most attention [**5-11**]. Still, much work is needed to obtain basic knowledge about the diffusive transport phenomenon in cementitious materials.

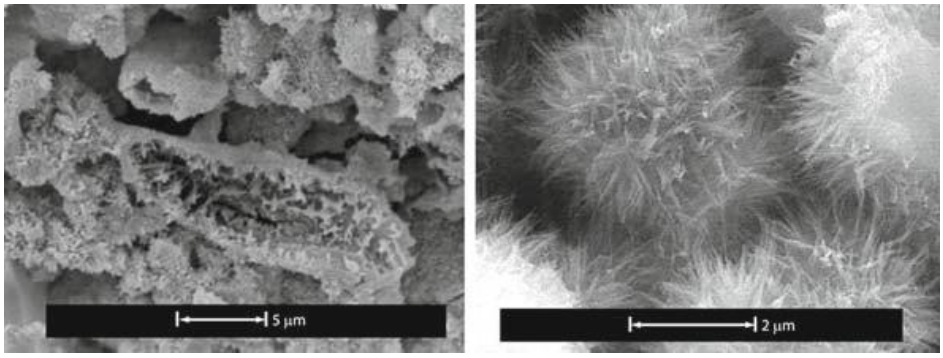


Fig 1. Modeling challenges: multi-scale random porous medium that changes with time.

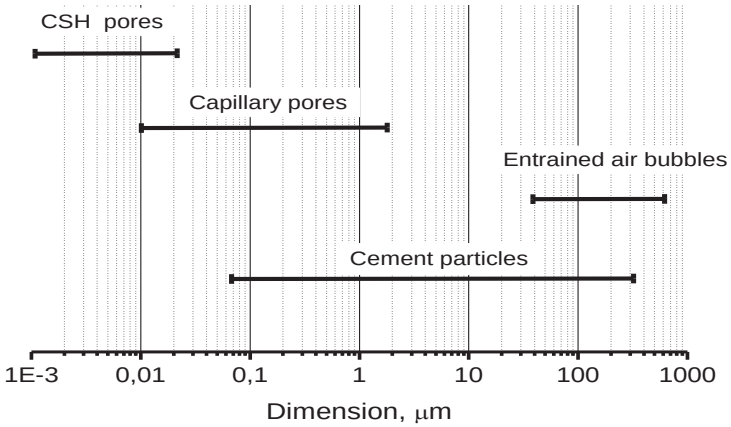


Fig 2. A multi-scale range of the cement paste microstructure.

One parameter that is of paramount importance is the effective (macroscopic) diffusion coefficient, D_{ef}. A relevant and reliable method is needed in order to obtain D_{ef} with an acceptable accuracy. Various experimental methods exist but they are either time consuming or have too many drawbacks. For example, one of the most important obstacles to the description of ions diffusion in concrete structures is its common partial water saturation state, as compared to specimens tested in water saturated laboratory conditions. It is challenging to experimentally study the influence of the degree of water saturation of cementitious materials upon ion diffusion while avoiding contributions of other mechanisms of transport, such as water movement [**19**] and/or ion-solid interaction.
Representative microstructure obtained either by simulation packages (e.g. CEMHYD3D, HYMOSTRUC, MIE and DuCOM) or experimentally (e.g. micro tomography [**16**]) is a convenient starting point for further analysis of transport properties.
In this paper, firstly, the simulation of 3D microstructure during cement hydration is reviewed in **section 2**. Secondly, the effective transport calculation within representative 3D microstructure is given in **section 4**.

2. Cement hydration models

Rapid development of numerical models has provided novel methods to investigate the influence of microstructure on the evolution of the properties of cementitious materials of which the most famous are CEMHYD3D model [**8-11**] developed at National Institute of Technology (NIST) USA, the HYMOSTRUC model [**5,6,12**] developed at Delft University of Technology (TU Delft), and DuCOM model (Japan) [**13**]. Recently, a new modeling platform, called μic (mike) has been developed (Switzerland) [**14**] to speed up the simulations so as to allow modeling of more particles, and to allow its users more flexibility in most aspects of the complex hydration simulations. In these hydration models, the resulting microstructure can be simulated as a function of hydration degree, particle size distribution, chemical composition of the cement, the water/cement ratio, and reaction temperature.

The two main methodological approaches in modeling the microstructure evolution of cement based materials are:

1) digitalization of the experimental image of the real microstructure (CEMHYD3D, **Fig 3**), and
2) a continuous concept of growing spheres models (HYMOSTRUC, μic, **Fig 4**).

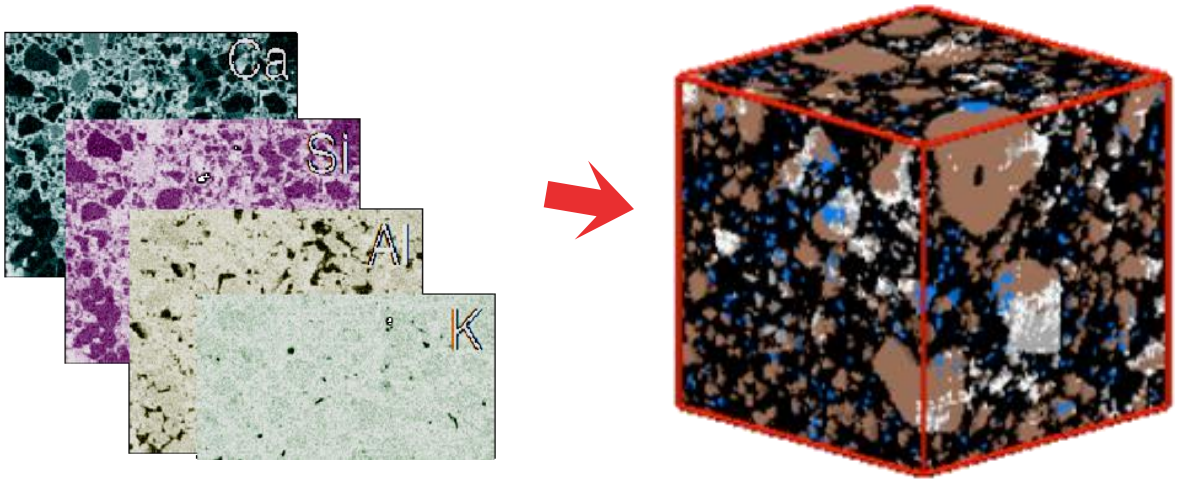
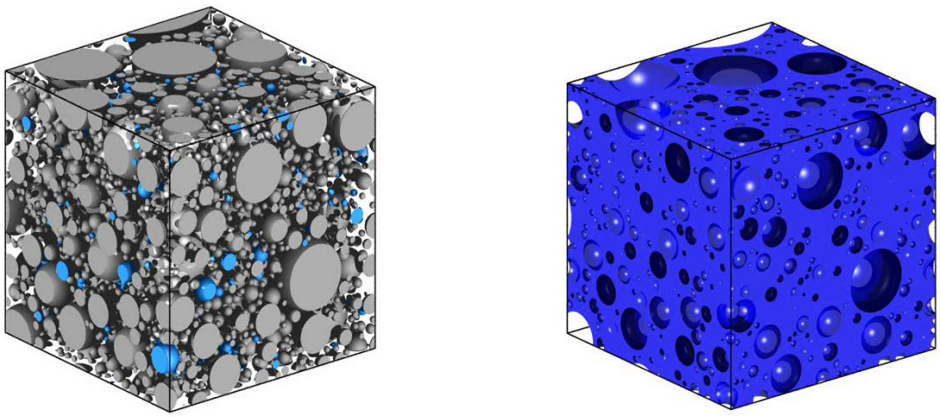


Fig 3. 3D digitalization of the 2D experimental images in CEMHYD3D**.**

In the two cement hydration modeling approaches, pixel based cellular-automaton (CEMHYD3D, **Fig 3**) vs. continuum based growing spheres models (HYMOSTRUC and *μic*), both the morphology of the hydration products and the location where they precipitate are different [**5**]. In the continuous growing spheres models (HYMOSTRUC, μic, **Fig 4**), cement particles are simulated as spheres and hydration products as concentrical spherical shells. The growing spherical shells are overlapping when cement hydration takes place.



a) b)

Fig 4. The 3D microstructure simulated by the HYMOSTRUC model: a) solid fraction; b) capillary porosity [**15**].

CEMHYD3D

In the CEMHYD3D model (available for free in open source), the cement components are represented as different sets of digital pixels. The main advantage of this model is digitalization of the experimental image of the real microstructure (**Fig 3**) that considers the irregular shape of minerals. The hydration process is then simulated with a cellular automaton-type digital-image-based algorithm. The CSH gel forms mostly near anhydrous particles, while CH and other crystalline products are formed directly in the free pore space. In CEMHYD3D simulations only four sizes of particles were used, with diameters of 3, 9, 13 and 19 pixels, with resolution of 1 μm/ pixel [**8**]. The CEMHYD3D calculated that capillary

porosity percolation threshold changed from 24% to 18% to 11% as the digital resolution shifted from 1 to 0.5 to 0.25 μm/pixel in a cement paste with w/c ratio 0.30 [**8**]. This indicates that the pathways that would seem to be depercolated at lower resolution are percolated at higher resolutions (when the smaller pores can be resolved).
One criticism of CEMHYD3D is that no clear boundaries of cement particles remain during simulation because of the cellular automata algorithm where cement particles voxels disintegrate into single voxels of only 1 μm size and diffuse in the pores. Moreover, the correct representation of ionic movements in the microstructure during hydration is not possible at 1 μm scale.

HYMOSTRUC
The HYMOSTRUC model employs a continuous particle size distribution, between 1 and about 70 μm, the image resolution is optionally, but typically 0.25 μm with the layer depth 1 μm. In previous studies, the capillary pore structure of hardening cement paste simulated with the cement hydration model HYMOSTRUC [**5,6,12**] were validated by mercury intrusion porosimetry and Scanning Electron Microscope image analysis. The crucial parameters of the simulated porous structure were deduced from a serial section analysis algorithm in combination with an overlap criterion [**6,12**].
Currently the HYMOSTRUC simulates only the growth of new layers of product on the cement particles. This limitation prevents the representation of products such as portlandite that tend to form novel clusters in the free capillary pore space, rather than depositing on the cement particles. Another major criticism of the HYMOSTRUC model is that it treats the entire microstructure only in a statistical manner (the neighbourhood of particles is not considered for the calculation of reaction rates), therefore the localized microstructure information is lost.

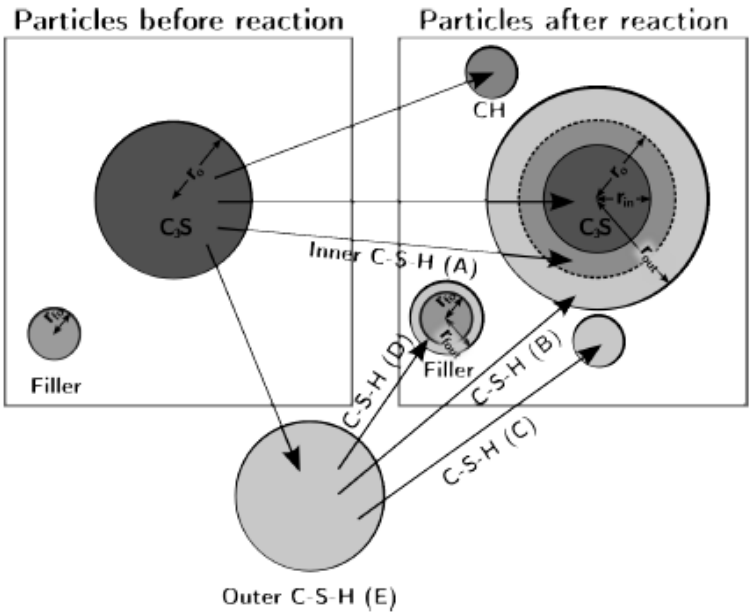


Fig 5. Some possibilities for the description of the particles growth due to hydration reactions in the μic model [**14**].

μic
The new modelling platform ***μic*** (stands for microstructure, pronounced Mike, available for free in open source) has been recently developed at Lausanne EPFL (by the Scrivener group)

[**14**] to speed up the simulations so as to allow modeling of much more particles, and to allow its users more flexibility in most aspects of the simulations. Now, millions of cement particles can be simulated thus allowing a more realistic initial cement particle size distribution. Simulations in **µic** are designed for virtually all cementitious materials. Indeed, the design of the platform removes most of the hard-wired information that is generally hidden from the user, providing extra flexibility. A user can add and customise the properties of the materials, particles and reactions in the simulations. Furthermore, the user can customise the models for processes that control microstructural development using plugins [**14**]. The controlling of kinetics by user is determined individually for each particle at each step in the simulation. The number and the location of new particles formed during certain hydration reaction can also be flexibly defined using plugins (**Fig 5**). For example, new particles (hydration products) can be forced to grow on the free surface of another particle or in the pore space (**Fig 5**).

DuCOM

DuCOM is a multi-scale model of concrete developed at the University of Tokyo [**13**]. It employs a finite-element method to predict the durability of concrete structures based on semi-empirical correlations on the influence of a large number of process parameters and variables on the final properties of the concrete. The model depends almost entirely on empirical relations that have been calibrated to experimental results. Strictly speaking, this model is not a microstructural model, the pore sizes being simulated by a representative unit cells in a statistical manner using a single (median sized) initial particle of cement for hydration.

3. Effective transport properties

A representative starting point for further analysis of transport properties in 3D cement based microstructure can be obtained either by:

1) simulation packages (e.g. CEMHYD3D, HYMOSTRUC, **µic** and DuCOM), or
2) experimentally (e.g. by micro tomography [**16**]).

Simulating a microstructure evolution during hydration is an advantageous (fundamental) starting point to model the morphological nature of the effective diffusion (transport) coefficient. A virtual 3D microstructure created with an available hydration models provides a basis for the analysis of the morphological influence, including the porosity, tortuosity, constrictivity and the pore water content effect onto the effective diffusion coefficient. Such an approach contributes to a better understanding of the phenomenology and thus improves the predicting reliability of the coupled transport models.

Universality of transport laws

The calculation of the transport properties as described here can be viewed in a larger general aspect because of the analogy between the following four laws: Fourier's law for heat flow; Ohm's law for electric current ($I=G*\Delta U$); Fick's law for diffusion ($J=-D*\Delta c/\Delta x$); and Darcy's law for liquid flow in materials ($V=k\ \Delta p/\eta$).

The universality in these laws is that the flux is proportional to a driving force (difference in temperature, voltage, concentration or pressure) and inversely proportional to the resistance.

Therefore an electric analogy approach may be used in calculation of the effective transport property. After obtaining the effective electrical conductivity (G) of the investigated random porous medium the desired effective property (e.g. diffusion coefficient, D or mass transfer coefficient, k) can be further calculated [**6,9,10,16,17**]. For example, the effective

(macroscopic) diffusivity coefficient is then obtained by utilizing the Nernst-Einstein relation [**9,10,17**] which states that the relative diffusivity (D_e/D_0) is equivalent to the relative conductivity (σ_e/σ_o), where the relative diffusivity is the ratio of the effective diffusivity (D_e) of an ion in the cement paste composite relative to its value when diffusing in bulk water (D_0) and ranges between 0 and 1. The calculation of the water permeability according to the Darcy's law is described in [**6,16**].

The morphological nature of the transport (diffusion) coefficient

Macroscopic (i.e. effective) diffusivity coefficient corresponds to the diffusion coefficient at the macroscopic scale, the pore liquid phase being at the microscopic scale. A geometrical factor accounting for the complexity of the shape of the porous system (defined by its tortuosity, porosity and constrictivity) is termed as an effective transport coefficient. Relative diffusivity can be described as the ratio of the effective diffusivity (D_e) of an ion in the cement paste composite relative to its value when diffusing in bulk water (D_0) and ranges between 0 and 1. Based on microstructural modeling by CEMHYD3D, Garboczi NIST group [cited in **9,10**] has shown that the relative diffusivity of cement paste is mainly a function of capillary porosity and derived a diffusivity-porosity (percolation based) relation for water-saturated cement paste. The relation resulted in a single universal curve for a variety of w/c ratios and degrees of hydration. The relative diffusivity values computed for cement pastes are needed as input into a multi-scale structural model for mortar or concrete to determine the effect of aggregates and their surrounding interfacial zones on the diffusivity of the structures. The multi-scale modeling approach presented by Garboczi (NIST) group [**9,10**] allow for the prediction of the diffusivity of a mortar or concrete at a specific hydration degree, thus providing rapid estimates for service life prediction models.

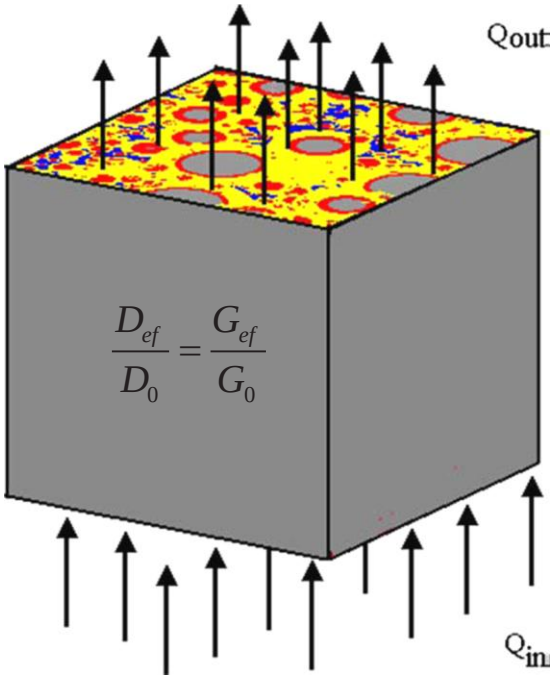


Fig 6. Steady state flux through the 3D simulated microstructure **[Ye]**.

Numerical network calculation of an effective transport coefficient

The numerical network method employs (steady state) electrical analogy to derive an effective conductivity of the 3D simulated microstructure [**6,9,10,16**], **Fig 6**. The electric analogy steady state method is an established method for obtaining the macroscopic effective transport coefficient of a porous materials. An electric analogy approach is based on Ohms law ($I=G*\Delta U$) which is equivalent to the steady state ionic flux equation (Fick's first law: $J=-D*\Delta c/\Delta x$) as well as Darcy's law ($V=k\ \Delta p/\eta$). The capillary porosity is assigned an ionic conductivity value as in aqueous solution (σ_0), while cement particles have zero conductivity since they contain no porosity. Fast (e.g. conjugate gradient relaxation) algorithm solves the complete electrical steady state problem of the voltage distribution in a random material across which a potential difference is applied (**Fig 6**). The output of the algorithm is the voltage at every node, from which the total current and thus equivalent conductance is calculated. The effective (macroscopic) diffusivity is then obtained by utilizing the Nernst-Einstein relation [**9,10,17**] which states that the relative diffusivity (D_e/D_0) is equivalent to the relative conductivity (σ_e/σ_o) **Fig 6**.

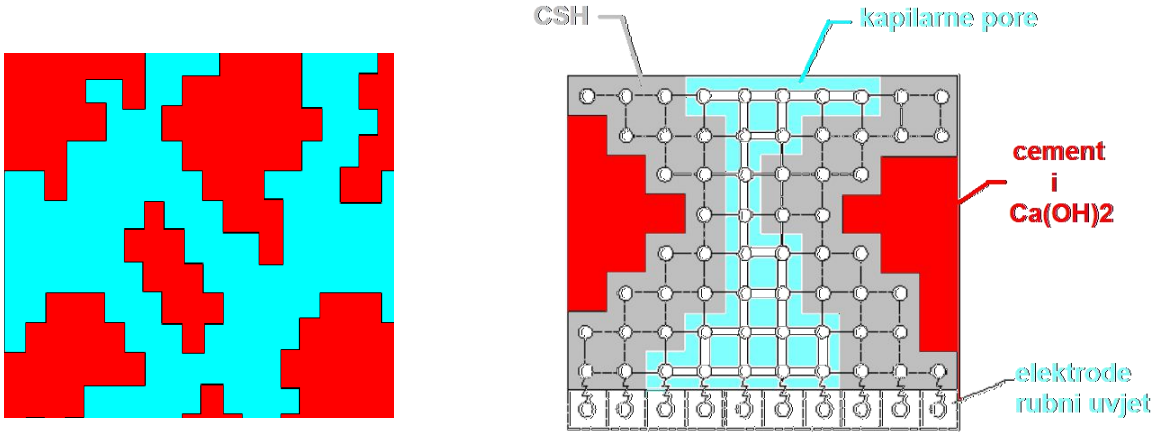


Fig 7. Calculation of transport properties by direct approach: digitalization of the microstructure and employment of FEM or FDM [**9,10**].

There are two main network approaches which may be employed, here termed as:

1) direct (**Fig 7**), and
2) indirect (**Fig 8** and **9**).

In direct approach each pixel in the 3D microstructure is mapped into a node in either a finite element or finite difference analysis (**Fig 7**). Each pixel in the 3D microstructure is mapped into a node in either a finite element or finite difference analysis [**9,10**]. Electrical conductivities are assigned to each phase comprising the microstructure.
The indirect approach constructs a convenient pore network of mostly larger pore elements (**Fig 8** and **9**) that replicate the essential features of the pore space that are relevant to transport properties [**6,16**], and thus tremendously reduce the computational costs.. In other words, the indirect approach simplifies the simulated pore structure with an equivalent 3D pore network system which still captures its underlying physics.
The obvious advantage of a direct method is that the calculation is done on a simulated microstructure directly as digitalized. However, extracting the crucial geometrical parameters of the simulated porous structure and creating larger unit elements for building the equivalent pore network (in indirect approach) tremendously reduces the computational costs.

In order to reduce the complexity of the 3D microstructure and transform the pore space into a transportation network, a number of 3D digital image processing algorithms may be employed [**18**] (**Fig 10, 11**).
The TU Delft M&E group has recently presented [**6**] an indirect network model to predict the water permeability of cement paste from a HYMOSTRUC numerical simulation of its microstructure. The crucial parameters of the simulated porous structure were deduced from a serial section analysis algorithm in combination with an overlap criterion (**Fig 11**).
The group at Institute of Building Materials, RWTH Aachen University has presented [**16**] an indirect network model to predict the water transport in cement pastes and mortars from a microtomographic images of its microstructure. The indirect transportation network was obtained by employing their modified version of the ‘’*thinning algorithm*’’ [**18**] (**Fig 9**).

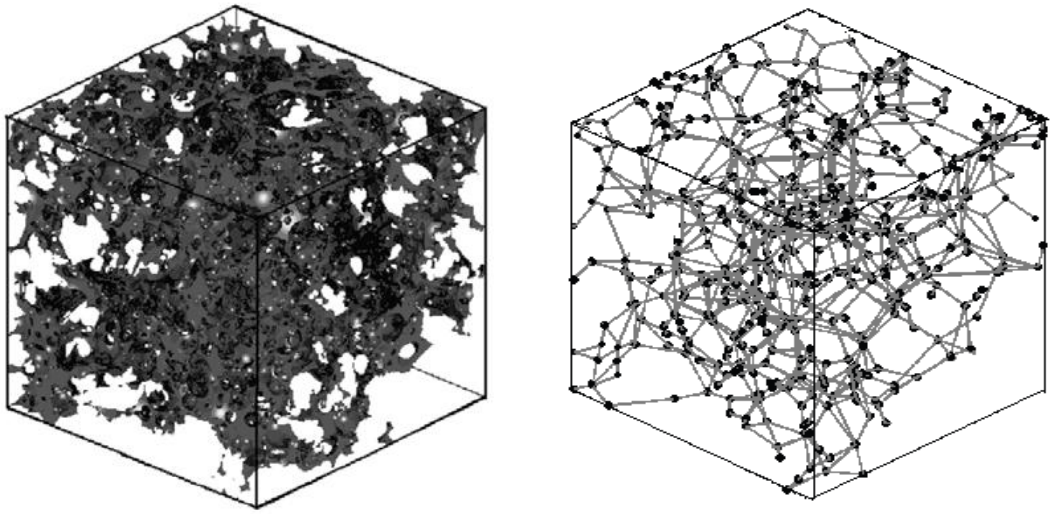


Fig 8. Calculation of transport properties by indirect approach: construction of the simplified pore network.

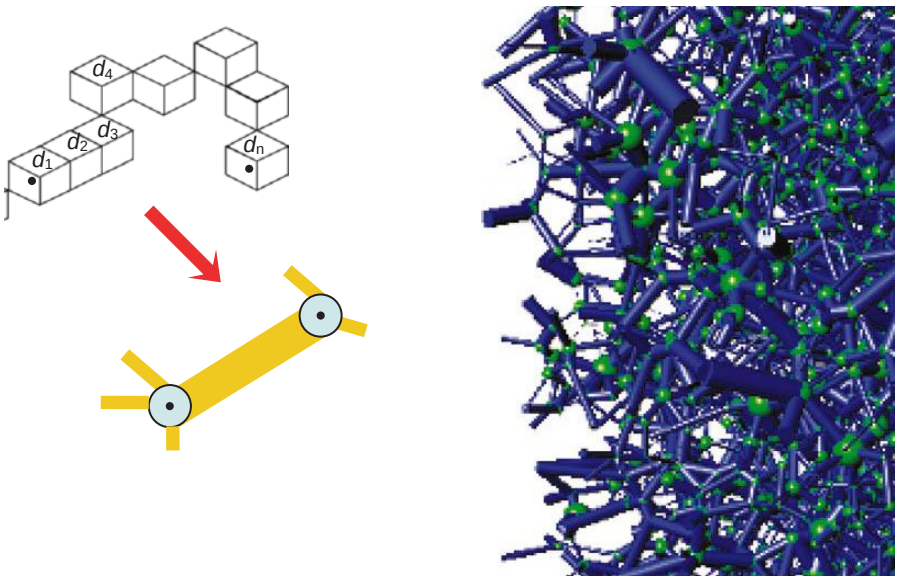
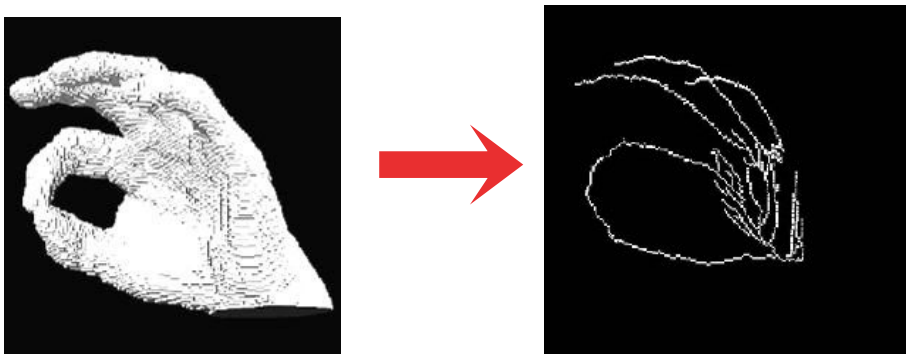


Fig 9. Construction of the network of the cylindrical pores; representation (transformation) the complex 3D pore network with 1D cylindrical pore elements having an effective diameter. Points are defined as intersection of pores.



a) b)

Fig 10. Example of axis thinning algorithm (b) applied to the CT image of hand (a) [**18**].

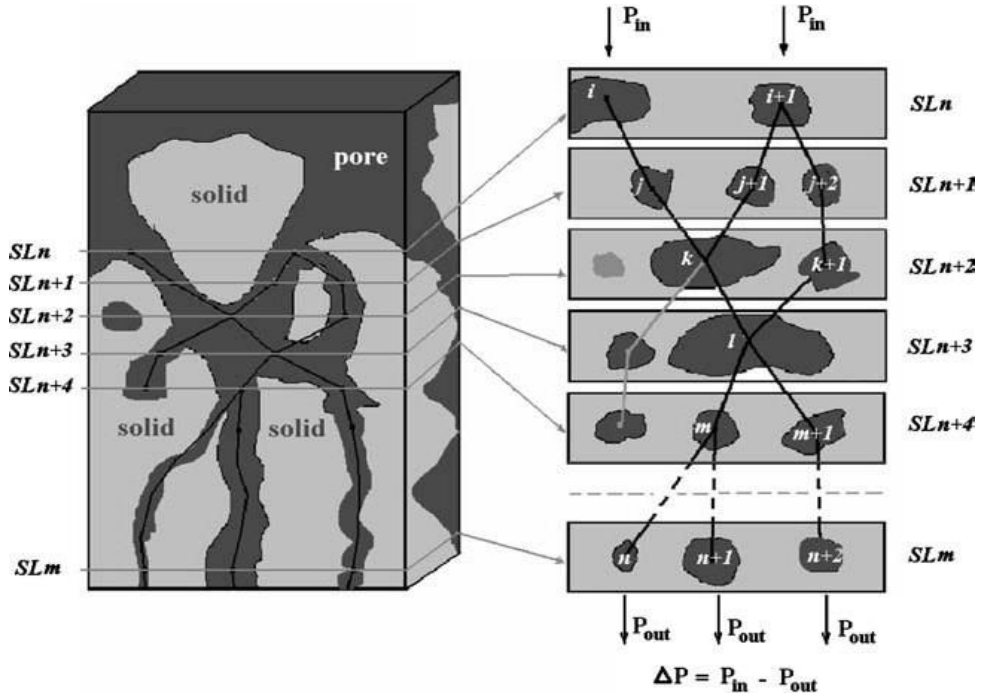


Fig 11. Serial sectioning with an overlap criterion [**6**].

4. Percolation of capillary porosity

Transport properties of cement paste microstructure are dominated by the large percolating (i.e. continuous) capillary pores. If the capillary pores are discontinuous (i.e. depercolated), the transport is controlled by the properties of the much smaller C-S-H gel pores. The value of this critical porosity is called the depercolation threshold. Depercolation thresholds of capillary pores are fundamental for developing and tuning transport models for cementitious materials [**5,8**]. Although the percolation of cement paste is a well investigated subject of utmost importance [**5,8**], the percolation threshold of capillary porosity is still a controversial subject. There are large differences between the obtained percolation threshold values by different methods. NIST pixel based cellular-automaton hydration model CEMHYD3D [**8**], gave the critical values of capillary porosity to be between 15% and 20%. On the other hand, continuum based (growing spheres) models (HYMOSTRUC [**5**]) found much lower percolation thresholds of only a few percent. According to Ye [**5**] by simulated pore structure generated by HYMOSTRUC, the depercolation of capillary porosity is at about 5% porosity, for samples with w/c ratio 0.3, and no depercolation was found for pastes w/c > 0.3 during the first 28 days. Both results are in agreement with the experimental results [**5**]. The

pronounced differences in capillary percolation are due to dissimilarities in the hydration modeling methodologies and in the space discretization sizes of the various 3D numerical simulations. In the two models, pixel based cellular-automaton (CEMHYD3D) vs. continuum based growing spheres models (HYMOSTRUC), both the morphology of the hydration products and the location where they precipitate are different (as detailed in **section 2**).

5. The pore water concentration variations

One of the most important obstacles to the description of ions diffusion in concrete structures is its common partial water saturation state, as compared to specimens tested in water saturated laboratory conditions. It is challenging to experimentally study the influence of the degree of water saturation of concrete upon ion diffusion while avoiding contributions of other mechanisms of transport, such as water movement [**19**].

Martys [**17**] studied theoretically the diffusion in partially saturated porous materials by applying a Lattice Boltzmann cellular automaton-type simulation. In his work the porous microstructure was simulated by a simplified model consisting of inert spheres with only two sizes.

The modeling of phase separating binary mixtures in porous media is a great research challenge. The phase separation of a fluid mixture directly on the 3D chaotic pore space, can be calculated either by numerically solving the Navier Stokes equation [**20**] or by applying a Lattice Boltzmann simulation [**17**], however at considerable computational expense.

6. The chemical nature of the diffusive transport

It is a well known fact that the modeling of the ions transport through cementitious materials by a plain (unmodified) Fick's law is inappropriate [**4,7**]. Ions in solution are subjected to various types of interaction that readily complicate the mathematical treatment of the problem. Many advanced approaches are proposed that capture the important underlying mechanisms and provide more reliable predictions. Some models are based on a single-ion approach but incorporate nonlinear chemical ion-solid relationships, humidity and temperature variations ([**4,7**]). Recently, multicomponent ionic approaches were developed to provide a more accurate prediction of the complex interaction between ions [**4,7**]. Multicomponent ionic transport is described by the Nernst-Planck equation. Further advancement in numerical modeling is made by considering the intricate reactions with the solid phase. These advanced models incorporate a more detailed transport but require a larger number of input parameters and the calculations are still restricted to 1D. Much work is needed to feed such advanced numerical models with a wide range of confident input parameters.

7. Conclusion

The two main methodological approaches in modeling the microstructure evolution of cement based materials are: 1) digitalization of the experimental image of the real microstructure and 2) a continuous concept of growing spheres models. Representative microstructure obtained either by simulation packages (e.g. CEMHYD3D, HYMOSTRUC, MIKE and DuCOM) or experimentally (e.g. micro tomography) is a starting point for further analysis of transport properties.

A virtual 3D microstructure created with an available hydration models provides a convenient basis for the analysis of the morphological influence, including the porosity, tortuosity, constrictivity and the pore water content effect onto the effective diffusion coefficient. Such an approach contributes to a better understanding of the phenomenology and thus improves the predicting reliability of the coupled transport/durability models.

The two main network approaches which may be employed for 3D effective transport calculation, are termed as 1) direct and 2) indirect. In direct approach each pixel in the 3D microstructure is mapped into a node in either a finite element or finite difference analysis. The indirect approach constructs a convenient pore network of mostly larger pore elements that replicate the essential features of the pore space that are relevant to transport properties and thus tremendously reduce the computational costs.
Different simplifications (assumptions) used in the hydration modeling methodologies and in the space discretization sizes (resolution) of the various 3D numerical simulations result in pronounced differences in calculated capillary percolations.
To accurately describe the diffusion in cement based materials an electrochemical migration term has to be introduced to account for electro neutrality where diffusion coefficients of charged species differ. The more advanced multi-component species transport models that incorporate the ion-ion and/or ion-solid interactions require a larger number of input parameters and the calculations are still limited to 1D solutions of a homogenized medium.

8. Acknowledgment

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.

9. References

1. N. Ukrainczyk, V. Ukrainczyk, A Neural Network Method for Analyzing Concrete Durability, *Magazine of Concrete Research*, 60 (2008), 7; 475-486.
2. N. Ukrainczyk, P.I. Banjad, N. Bolf, Evaluating Rebar Corrosion Damage in RC Structures Exposed to Marine Environment Using Neural Network, *Civil Engineering and Environmental Systems*, 24 (2007) 1; 15-32.
3. Structures and performances of cements, 2end ed., Eds. J. Bensted, P. Barnes, London 2002.
4. E. Samson, J. Marchand, Modeling the transport of ions in unsaturated cement-based materials, *Computers and Structures* 85 (2007) 1740–1756.
5. G.Ye, Percolation of capillary pores in hardening cement pastes, *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 167– 176.
6. G. Ye, P. Lura, K. van Breugel, Modelling of water permeability in cementitious materials, *Materials and Structures* 39 (2006) 877–885.
7. O. Truc, J.-P. Ollivier, L.-O. Nilsson, Numerical simulation of multi-species transport through saturated concrete during a migration test - MsDiff code, Cement and Concrete Research 30 (2000) 1581-1592.
8. E.J. Garboczi, D.P. Bentz, The effect of statistical fluctuation, finite size error, and digital resolution on the phase percolation and transport properties of the NIST cement hydration model, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 1501–1514.
9. E.J. Garboczi and D.P. Bentz, Multi-scale analytical/numerical theory of the diffusivity of concrete, *Journal of Advanced Cement-Based Materials* 8 (1998) 77-88.
10. D.P. Bentz, E.J. Garboczi, and E.S. Lagergren, Multi-Scale Microstructural Modeling of Concrete Diffusivity: Identification of Significant Variables, *Cement, Concrete, and Aggregates*, 20 (1998) 129-139.
11. E.J. Garboczi, D.P. Bentz, The effect of statistical fluctuation, finite size error, and digital resolution on the phase percolation and transport properties of the NIST cement hydration model, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 1501–1514.

12. G. Ye, K. van Breugel, A.L.A. Fraaij, Experimental study and numerical simulation on the formation of microstructure in cementitious materials at early age, *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 233–239.
13. K. Maekawa C. Rajesh, K. Toshiharu, Modeling of Concrete Performance: Hydration, Microstructure Formation, and Mass Transport, University of Tokyo, Taylor & Francis e-Library, 2005
14. S. Bishnoi and K.L. Scrivener, μic: A new platform for modelling the hydration of cements, *Cement and Concrete Research* 39 (2009) 266-274.
15. HYMOSTRUC: Simulation model for cement hydration and virtual microstructures, Delft University of Technology, a free limited version of the Hymostruc model
16. M. Koster, J. Hannawald and W. Brameshuber, Simulation of water permeability and water vapor diffusion through hardened cement paste, *Computational Mechanics* 37 (2006) 163-172.
17. N. S. Martys, Diffusion in partially-saturated porous materials, *Materials and Structures* 32 (1999) 555-562.
18. J. Toriwaki, H. Yoshida, Fundamentals of Three-Dimensional Digital Image Processing, 1st Edition., Springer, London 2009, XVI, 272 p. 95 (ISBN 978-1-84800-172-5)
19. G. de Vera, M.A. Climent, E. Viqueira, C. Antón, C. Andrade, A test method for measuring chloride diffusion coefficients through partially saturated concrete. Part II, *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 714–724.
20. P.M. Adler, C.G. Jacquin and J.A. Quiblier, Flow in Simulated Porous Media, *International Journal on Multiphase Flow* 16 (1990) 691.

LABORATORY MADE DIFFERENTIAL CALORIMETER TO STUDY CEMENT HYDRATION

Neven Ukrainczyk, Suzana Sabo
University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 20, Zagreb, Croatia (nukrainc@fkit.hr)

Stručni članak/ Professional paper

ABSTRACT:
This contribution describes a laboratory made differential calorimeter, designed to enable scientific research into the process of cement hydration. The calorimeter was calibrated electrically by means of dissipated Joule's heat and further validated by inputting a known heat by means of warm water. Transient heat transfer processes in the calorimeter was modeled by employing lumped system analysis. The estimation of calorimeter parameters: heat loss constant, cooling constant, heat capacity and voltage to temperature conversion constant for the thermopile, is described. Heat of hydration of calcium aluminate cement paste was investigated.

Key words: *differential calorimeter, heat of hydration, calcium aluminate cement, heat loss constant, cooling constant, heat capacity, thermopile, lumped system analysis.*

1. INTRODUCTION

Heat evolution in a cement based material is a consequence of the exothermic chemical reactions that take place during the hydration of cement **[1-3]**. The heat of hydration evolution curve is a valuable piece of data used for controlling the technological processes of cement production as well as cement application in placement/production of cement based materials. Numerous laboratory techniques have been developed for determination of the heat of hydration of cement based materials, ranging from sophisticated heat-flux micro-calorimeters **[4-8]** to (semi-)adiabatic temperature measurements **[9, 10]** of a larger insulated block of a representative sample. Calorimetric methods of investigation are important for better cement application, quality control of cement and optimization of process parameters. In addition they contribute to a better understanding of the influence of cement admixture, development of microstructure and mechanical stress in materials as well as predicting the strength of a cement based material.

Micro-calorimeters are generally used for neat cement pastes. They enable the determination of the heat of hydration evolution with small changes of the sample temperature during hydration (ΔT_{max} < 3 °C). This makes them ideal for a systematic scientific research to give an insight into the complex process of the cement paste hydration **[1, 11]**.

1.1 Calcium aluminate cement

Calcium aluminate cement (CAC) is very versatile special cement advantageously used in numerous specific applications **[11]**. Studies in the field of calcium aluminate cement hydration are scarce and insufficient in comparison to Portland cement (PC) studies. Data on thermal properties of CAC are particularly interesting due to a high rate of heat generation during the reaction of hydration and resulting high temperature gradient in material. During the hydration of CAC a large quantity, typically 70 – 90% of total heat is liberated in a short period (first 24 h) that causes a considerable increase in the material's temperature, even above 100 °C. Moreover, as the hydration of CAC is highly temperature dependent, yielding structurally different hydration products that continuously alter material properties, a good knowledge of thermal properties at early stages of hydration is essential **[1-3]** to predict its properties.

2. THEORETICAL

2.1 Differential calorimeter

Differential calorimeters measure a temperature difference between the measuring cell and the reference cell. The reference cell is filled with the inert, i.e. fully hydrated sample. Such a differential mode of operation excludes background heat effects due to temperature changes of the experiment's surroundings **[4-8]**.

For an isoperibol calorimeter, the evolved heat in time t equals:

$$Q(t) = Q_A(t) + Q_K(t) \quad (1)$$

where Q_A is the accumulated heat in the calorimeter that results in the increase of the calorimeter temperature:

$$Q_A(t) = C_p \, \Delta T(t) \quad (2)$$

and Q_K is the heat loss to the surroundings:

$$Q_K(t) = C_p\,\beta \int_0^t \Delta T(t) \tag{3}$$

Therefore, by substituting **eqs. (2)** and **(3)** in **eq. (1)** the final equation for calculating the evolved heat of hydration per gram of cement (J/g) states:

$$Q(t) = \frac{C_p}{m}\left(\Delta T(t) + \beta \int_0^t \Delta T(t)\right) \tag{4}$$

where: C_p – is the effective heat capacity of the calorimeter, J/^{o}C
β – cooling constant of the calorimeter, h^{-1}
m – cement mass, g

Fig. 1 depicts the example of the determination of the evolved heat (a cumulative amount) by separating the each of the heat terms in **eq. (1)**. The rate of the heat evolution can be obtained by differentiating the cumulative curve with respect to time. In experimental conditions with higher temperature changes (ΔT > 5K) and poor convection (mixing) of the thermostating fluid (approaching semi-adiabatic calorimeters), for better accuracy, the change of the cooling constant with time $\beta = f(\Delta T)$ should be determined **[9, 10]**.

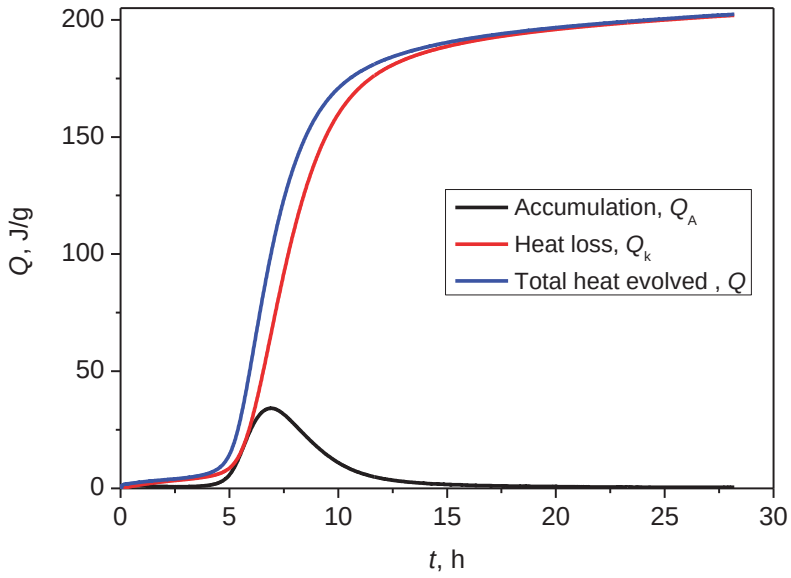


Fig 1. Example of the determination of the evolved heat in the isoperibolic calorimeter cell.

2.2 Lumped parameter model

A lumped parameter model reduces a thermal system (calorimeter) to a number of discrete "lumps" and assumes that the temperature difference inside each lump is negligible [**12**]. This approximation is useful to simplify complex differential heat equations to a simple first-order differential equation (i.e. Newton law of cooling, see below **eq. (8)**).
This common approximation in transient heat conduction may be used whenever heat conduction within an object is much faster than heat conduction across the boundary of the object.

Biot index **[12]** describes the ratio of the heat transfer resistances *inside of* and *at the surface of* an investigated system. This ratio defines whether or not the temperatures inside a body will vary significantly over space domain:

$$Bi = \frac{U_p \, l_k}{\lambda} \tag{5}$$

where l_k [m] is a characteristic length of the system usually determined as a ratio of the volume and the external surface area of the system ($l = V / S$), U_p is an overall heat transfer coefficient from the system to the surroundings [$Wm^{-2}K^{-1}$], and λ is the thermal conductivity of the system (i.e. cement paste sample). When calculating the heat transfer coefficient, U_p one can neglect the convective heat transfer resistance ($1/\alpha_k \rightarrow 0$) between the surface of the insulation of the calorimeter and the thermostated bath due to an assured good mixing of the surrounding fluid.

$$U_p = \frac{1}{\left(\frac{d}{\lambda}\right)_{kond} + \left(\frac{1}{\alpha_k}\right)_{konv}} \tag{6}$$

where d is the thickness of the insulating material [m], α_k is the convective heat transfer coefficient [$Wm^{-2}K^{-1}$].

Values of the Biot number Bi < 0.1 indicate that the heat conduction inside the system is much faster than the heat convection away from its surface, and temperature gradients are negligible inside of it. By assuring Bi < 0.1 typically implies less than 5% error for assuming a lumped-parameter model of transient heat transfer.

Without internal heat generation the change in heat accumulation in the calorimetric system equals the amount of heat which is transferred to the surrounding:

$$C_p \frac{d\Delta T}{dt} = \alpha \, \Delta T \tag{7}$$

where α is a cooling constant of the calorimeter [J/(°C h)].
A lumped parameter model approximation resting on the assumption of the uniform temperature $T(t)$ brings the Newton law of cooling:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \beta\left(T(t) - T_{okoline}\right) \tag{8}$$

where β [h^{-1}] is the reciprocal value of the time constant:

$$\beta = \frac{1}{\tau} = \frac{\alpha}{C_p} \tag{9}$$

Analytical solution of differential **eq. (8)** is:

$$T(t) = T_{surrounding} + (T_0 - T_{surrounding})\, e^{-\beta(t-t_0)} \tag{10}$$

where T_0 is the temperature of the system in time $t = t_0$ (start of the cooling), and $T_{\text{surrounding}}$ is the temperature of the surrounding to which the system is relaxing.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Differential calorimeter

The differential calorimeter consists of two cells: the sample cell and the reference cell. The two cells are thermally isolated by silicon rubber (or polyester resin) and connected by 30 thermocouples, **Fig 4**. The thermocouples are K-type (NiCr-AlCr) with a wire thicknes of 0.2 mm. The thermocouples are connected to form a thermopile (**Fig. 2**), whose voltage is proportional to the heat flux, is stored every 10 seconds by a data logger PICO Logger TC-08 (Pico Technology Ltd., UK: 20 bits, 8 channels, voltage resolution 1μV) connected to a personal computer with *PicoLog for Windows* software. The last thermocouple cold junction of the thermopile ended on the calorimeter cells from which the thermopile is connected to the input connectors of the *PICO Logger* by cooper wires with cooper connectors. The temperature change of the sample cell can be calculated by:

$$\Delta T = \Delta U / g \tag{11}$$

where ΔU is the voltage difference (referenced to the baseline) and g is the voltage to temperature conversion constant for the thermopile. The heat evolution in the calorimetric cell is obtained according to **eq. (4)**.

Two materials were used to mold the calorimeter cells (with wall thickness of 19 mm): Köraform K31 silicon rubber (thermal conductivity λ = 0,22 W/mK, **Fig. 3**) or a polyester resin in styrene (thermal conductivity λ = 0,17 W/Mk, **Fig. 4**)). The calorimeter is then immersed in thermostated water bath. The glass ampoule (**Fig. 3 and 4**) is quantitatively filled with a cement sample (10g of cement). The glass ampoule which serves as a sample holder is put into the calorimetric cell ensuring a good thermal contact between the glass ampule and the calorimetric cell that are made from a thin layer of aluminum. Silicon rubber was shown to be a better choice of the molding (insulating) material, because of its low shrinkage (0.5 %) and very high elasticity.

To assure good wetting of the cement a hole through the cement sample in a sample holder was created by a glass stick (2 mm thick) and relatively high H/CAC ratios were used. The cement and an appropriate amount of water was left to reach thermal equilibrium (overnight) in an ultra thermostat before the thermostated water was injected (by a syringe) into the cement sample holder to start the hydration. The syringe filled with water was also in thermal equilibrium with the thermostated bath.

3.2 Calibration

The calibration constants (parameters) of the calorimeter were determined by applying a known voltage to a known electrical resistance (thin constantan wire) embedded in a block of

hardened cement paste. The amount of the Joule heat (in J) that is introduced in the calorimeter is given by:

$$Q = U\,I\,t = I^2\,R\,t = \frac{U^2}{R}\,t \tag{12}$$

where I – electrical current [A], R – electrical resistance [Ω], t – time of current flow [s].

Heat loss constant
In a steady state condition the heating power (W) in the calorimeter equals the heat loss to the surrounding (first part of the curve in Fig 2), therefore:

$$\alpha = \frac{U^2}{R\,\Delta T} \tag{13}$$

The applied voltage was 2 - 4 V, and the electrical resistance of the embedded thin constantan wire was 22 Ω. The voltage was applied until the steady state was achieved.

Cooling constant
The cooling constant of the calorimeter was obtained from the temperature response after switching off the Joule heat element in the calorimeter.

Voltage to temperature conversion constant
The voltage to temperature conversion constant for the thermopile of the differential calorimeter was determined by means of the two temperature sensors Pt-100 connected to the PICO Logger Pt-104 (Pico Technology Ltd). The reference cell was filled with the water and was left to reach the temperature of the surrounding water bath overnight with the Pt-100 sensor inserted into the calorimetric reference cells. After stabilization the sample cell was filled with the warm water and the second Pt-100 sensor placed in. During the slow cooling of the calorimeter the temperature difference was recorded with the two Pt-100 sensors simultaneously with the corresponding voltage output of the calorimeter.

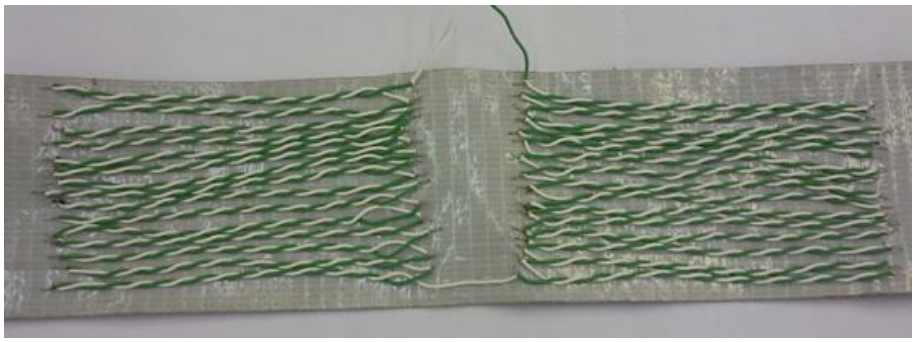


Fig 2. The thermopile assemblage for the incorporation into the laboratory made differential calorimeter.

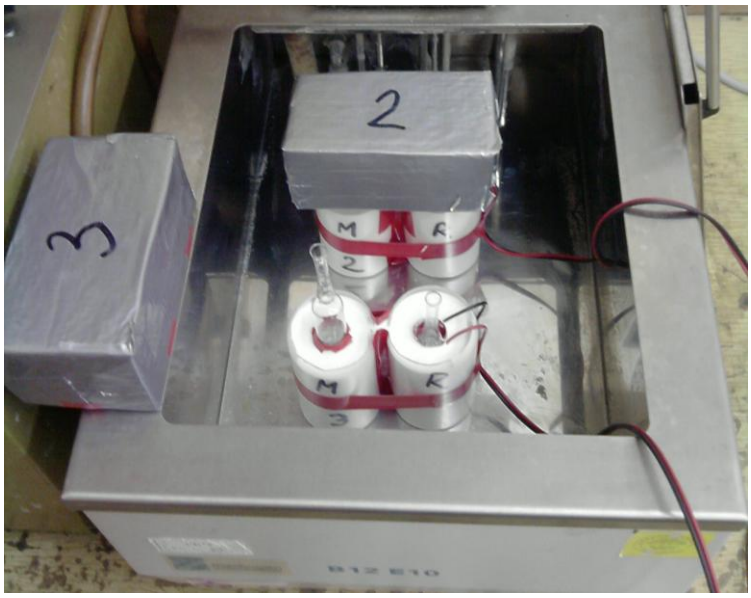


Fig 3. The two developed differential calorimeters molded with silicone rubber.



Fig 4. The developed differential calorimeter molded with polyester resin.

3.3 Validation

The developed calorimeters were further validated by applying a known heat by means of warm water. Firstly, the measuring cell ampule was filled with 2 g of water to mimic the same heat capacity as 10 g of cement powder. The ampule was inserted in the measuring cell of the calorimeter and left to reach thermal equilibrium in the thermostated bath (T = 20 °C). The measurement started with the injection of 4 g of the warm water (T ~ 35 °C) by means of a syringe. The exact temperature of warm water is measured with high precision Pt-100 sensors. The syringe with the warm water was left to reach thermal equilibrium in an ultra thermostat before warm water injection into the measuring cell.

4. RESULTS AND DISSCUSION

The developed calorimeters are capable of giving information on the heat evolution from the instant the water was injected in the sample holder. As hydration heat evolves the small temperature difference across a thermopile between the sample cell and reference cell produces a voltage that is logged at regular time intervals (10 s) by a micro voltmeter. The heat loss of the calorimeter was designed (with an appropriate thickness of the insolating molding material – silicone rubber and geometry of the cell) to avoid undesirable temperature rise in the cell, while ensuring sufficient quantity of a sample. 10 g of cement sample was used in this study.

After the calorimeters were designed and developed (**Figs 2-4**), the next step was to calibrate them. The calibrated calorimeters were further validated by inputting a known heat by means of the warm water. Lastly, the heat evolution of the hydration of CAC (Istra 40, Istra Cement, CALUCEM) was investigated with a water to cement mass ratio of w/c = 0.4 (10g of CAC and 4 g of deionised water).

4.1 Calorimeter parameters (calibration)

The following calorimeter parameters were estimated:
- the voltage to temperature conversion constant of the thermopile, g (μV/°C),
- the heat loss constant (α, J/(°C h)),
- the cooling constant (β, h^{-1}), and
- the effective heat capacity (C_p, J/°C).

4.1.1 Voltage to temperature conversion

The calibration of the thermopile is described in section **3.2**. During the slow cooling of the calorimeter the temperature difference, simultaneously with the corresponding voltage output of the calorimeter, were both recorded. The results are then plotted as the thermopile voltage versus the temperature difference in the calorimetric cells. **Fig 5** shows an example set of results for this calibration. An excellent linear correlation is obtained (for a temperature range of 3K) with a correlation coefficient R = 1. By linear regression the voltage to temperature conversion constant, g (mV/°C) was estimated, **Fig 5**. The results of the estimated parameters for the four developed differential calorimeters are presented in **Table 1**.

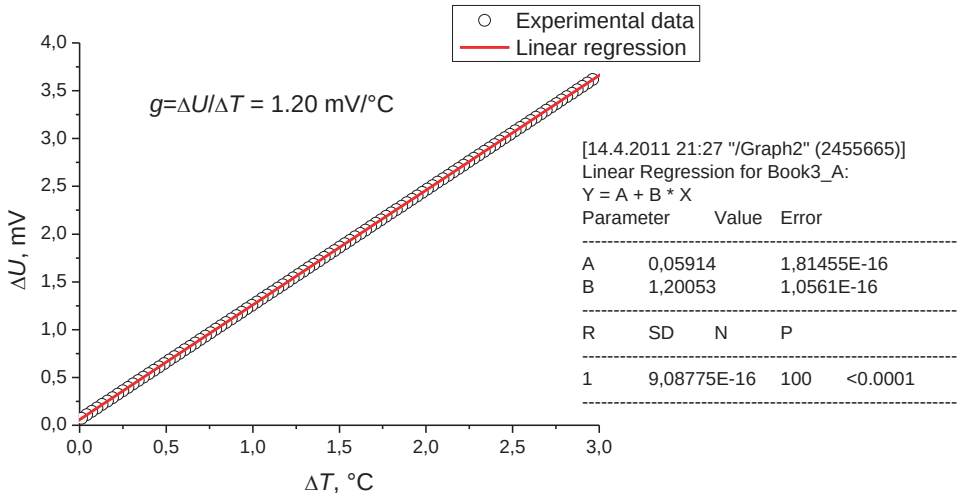


Fig 5. Calibration of the thermopile voltage to temperature conversion constant.

4.1.2 Heat loss constant

In a steady state condition the heating power in the calorimeter equals the heat loss to the surrounding and the heat loss constant was calculated by applying **eq. (13)**. Examples of the experimental results obtained by calibration (as described in 3.2) are shown in **Figs 6 and 7**. It can be seen that for the calorimeters in this study, the temperature dependence of the parameters can be neglected (for a temperature difference of up to ~ 3K).

The dependence of the heat loss constant on the temperature difference $\alpha = f(\Delta T)$ can be determined from an experimental series with varying heating power that yields a series of different stabilized temperature differences (**Fig 6**). For the calorimeters in this study, the temperature dependence of the parameters was neglected. The results of the estimated parameters for the four developed differential calorimeters are presented in **Table 1**.

4.1.3 Cooling constant

The cooling constant of the calorimeter was obtained from the temperature response after switching off the electrical current being passed through the electrical resistance embedded in the hardened cement paste sample in the calorimeter cell. The transient temperature response of the cooling can be described by the Newton law of cooling (**eq. (8 and 10)**). A cooling constant (β) was estimated by nonlinear regression ('fitting') of the analytical solution of differential **eq. (8 and 10)** to the transient experimental results of the calorimeter cooling, as shown in **Fig 7**. All other parameters in **eq. (10**) (the overall temperature change ($T_0 - T_{surrounding}$), the time of beginning of the cooling (t_0), and the end temperature of relaxation ($T_{surrounding}$)) were kept constant, as they have real physical meanings with precise values. In that way the interaction occurring between the parameters was excluded in order to avoid the falsely over-fit of the experimental curve. The results of the estimated parameters for the four developed differential calorimeters are presented in **Table 1**.

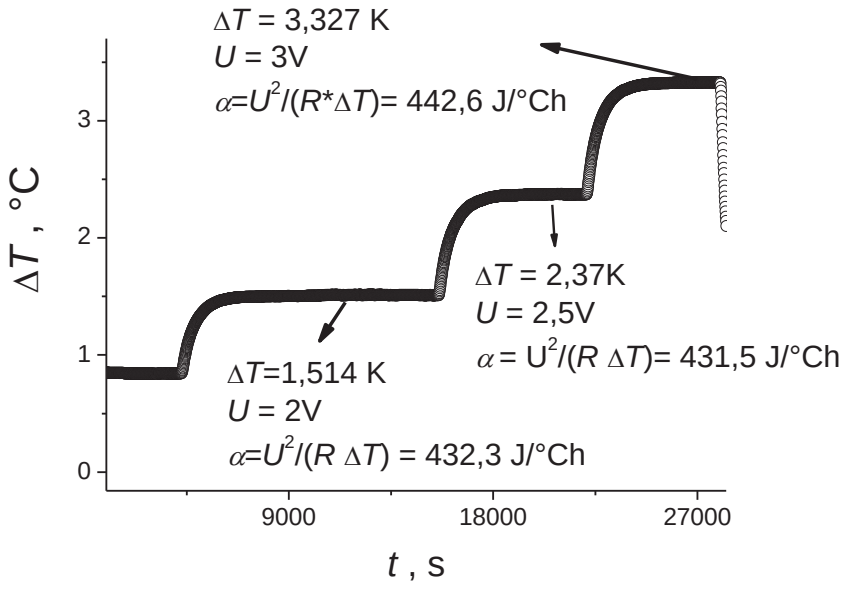


Fig 6. Calibration of the calorimeter with varying heating power that yields a series of different stabilized temperature difference. In a steady state conditions a heat loss constant (α W/K) was obtained (eq. 13).

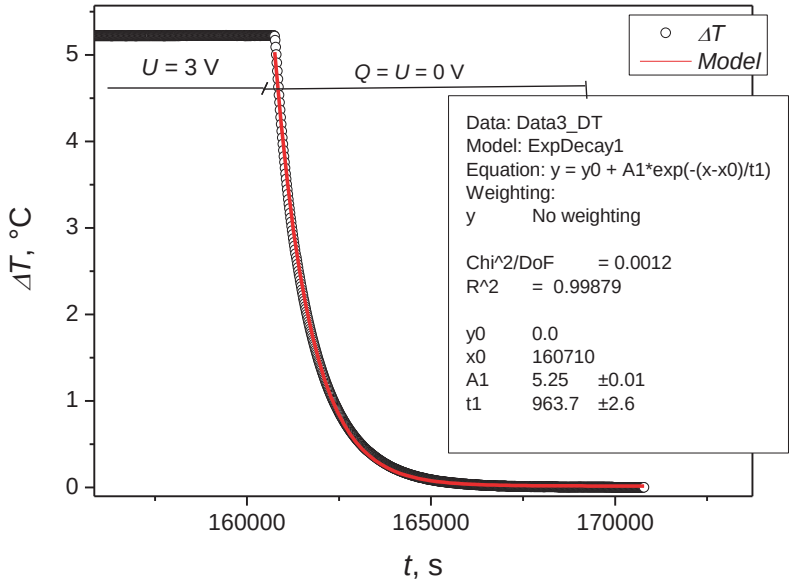


Fig 7. Nonlinear regression for estimating the cooling parameter of the calorimeter β, h^{-1}.

4.1.4 Effective heat capacity

Effective heat capacity of the calorimeter was obtained from the **eq. (9)** by using the experimentally determined values of the heat loss constant, α (determined in steady state condition, **eq. (13)**) and the cooling constant, β (determined from transient cooling of the calorimeter, **Fig 2**). The results of the estimated parameters for the four developed differential calorimeters are presented in **Table 1**.

Table 1. Results of the estimated parameters of the four developed differential calorimeters.

Calorimeter	Polyester 0	Polyester 1	Silicone 2	Silicone 3
Bi^*	0.033	0.033	0.042	0.042
β, h^{-1}	3,74	3,40	5.96	5.33
g, µV/°C	1210	1205	1195	1202
α, J/°Ch	277.9	290.0	430.0	385.0
C_p, J/°C	75.05	74.37	72.15	72.23

*for calculation details see Appendix

4.1.5 Biot number

Values of the Biot number for the developed calorimeters are calculated according to the **eqs. (5 and 6)** and the characteristics of the calorimeters (see Appendix and experimental part). From the calculated values, which are given in **Table 1**, it can be concluded that the Bi << 0.1. This indicates that the heat conduction inside the system is much faster than the heat convection away from its surface, and temperature gradients are negligible inside of it. This implies a negligible error for assuming a lumped-parameter model of transient heat transfer.

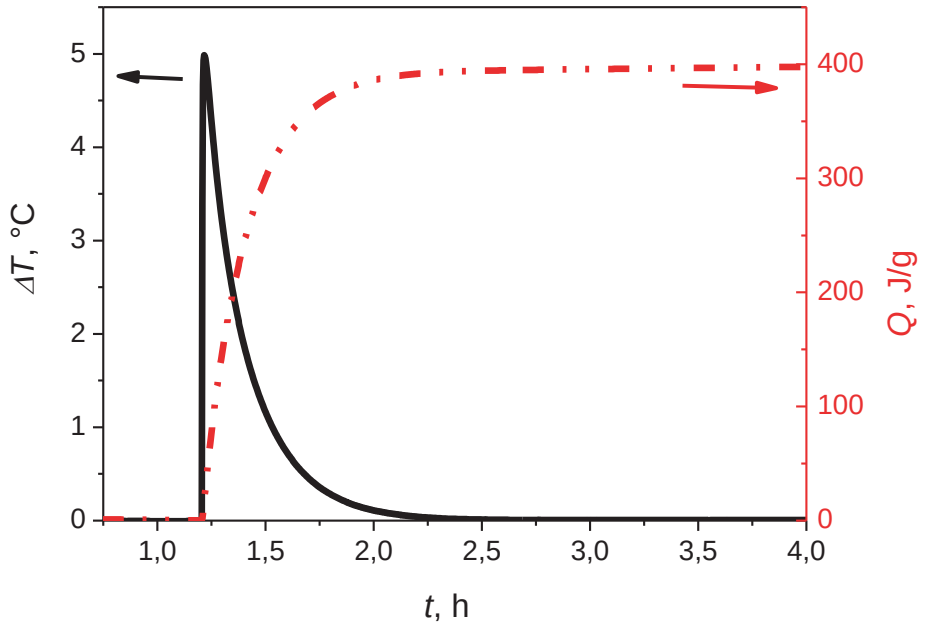


Fig 8. A validation of the calorimeters by injection of warm water.

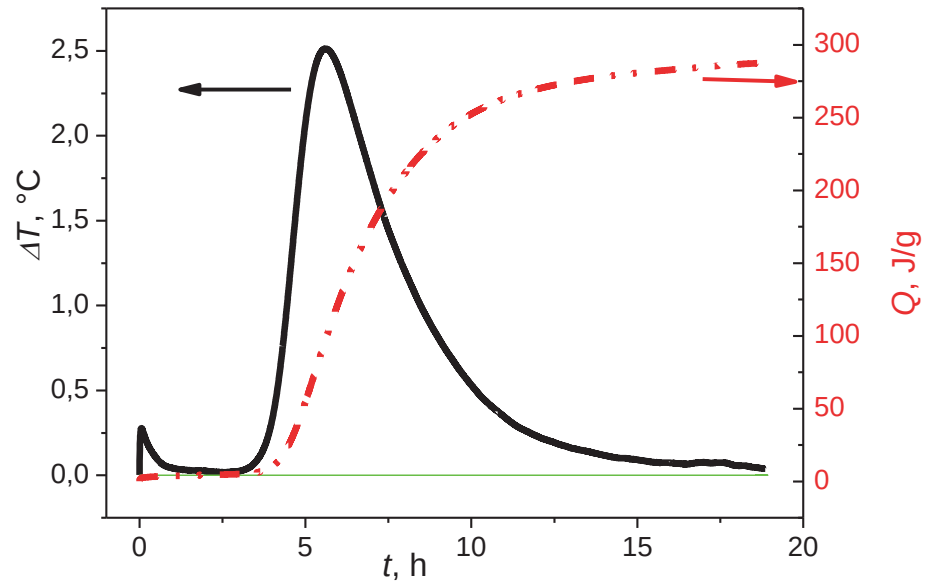


Fig 9. The heat of hydration evolution of CAC determined from the beginning of mixing with water.

4.2 Validation

After calibration, by means of electrical current (i.e. dissipation of the Joule heat), the calorimeters were further validated by another independent method, by means of an enthalpy change test. This was done by introducing the warm water into the calorimeter measuring

cell, as described in **3.2**. The employment of different (non-electrical) method for the validation is needed in order to exclude possible systematic errors in the electrical calibration (such as the dissipation of energy through the thin electrical leads which were nevertheless kept at minimum). An example of the calorimeter validation experiment by the injection of warm water is shown in **Fig 8**. The temperature response and the corresponding calculated heat evolved is shown.

Very good agreement with an accuracy of within 2 % was found between the results of the experimental validation and theoretical data. The theoretical values were calculated as the enthalpy change for cooling down the 4 g of water by the exactly defined temperature difference (**eq. (2)**). This result validates the accuracy of the calculation method as well as the measurement apparatus.

The heat evolution of the hydration of CAC (type Istra 40) was investigated with a water to cement mass ratio of w/c = 0.4 (10g of CAC and 4 g of deionised water). The results of the temperature response and the corresponding calculated heat of hydration evolved is shown in **Fig 9**.

A repeatability analysis was also conducted on both the cement (CAC) samples (**Fig 9**) and warm water validation analysis (**Fig 8**) by repeating each of the sample measurements 10 times. A statistical analysis of the evolved heat (after 19h and 4h, for the cement and water sample, respectively) was performed. It was concluded that the results of the calorimeter evaluation yielded an accuracy of 2 % and a precision of 2 % (for 95% confidence).

The influence of the possible temperature change during the injection of the stabilized water due to manipulation with the syringe was investigated. This was examined by injection of the 4g of thermostated water into the measuring cell ampule filed with 2g of water (with the nominal temperature difference equal to zero K).

It was found that the measured maximal temperature difference after the injection of the water was as low as 0.010 K, indicating the suitability of the experimental measuring method with negligible effect of the thermal disturbance during manipulation with the syringe.

5. CONCLUSION

The developed calorimeters are capable of giving information on heat evolution of cement pastes from the instant the water is injected in sample holder. The calculated Biot numbers indicated a negligible error for assuming a lumped-parameter model of the investigated transient heat transfer.

The calorimeter was calibrated electrically by means of dissipated Joule's heat and further validated by inputting a known heat by means of warm water. Very good agreement with an accuracy of within 2 % was found between the results of the experimental validation and theoretical data. A repeatability analysis of the measurements showed a precision of 2 % (for a 95 % confidence level).

6. 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".

7. REFERENCES

1. Ukrainczyk, N., Kinetic modeling of calcium aluminate cement hydration, *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 5605–5614.
2. Ukrainczyk, N., Matusinović, T., Thermal properties of hydrating calcium aluminate cement pastes. *Cement and Concrete Research* 40 (2010) 128–136.
3. Ukrainczyk, N., Matusinović, T., Kurajica, S., Zimmermann, B., Šipušić , J., Dehydration of a layered double hydroxide-C_2AH_8. *Thermochimica Acta* 464 (2007) 7–15.
4. Calvet, E., Prat, H., 1963. In: Skinner, H.A. (Ed.), Recent Progress in Microcalorimetry, pp. 30–57.
5. Wadsö, L., Isothermal calorimetry for the study of cement hydration, Building Materials, Lund University 2002.
6. L. Wadsö, Nordtest Techn. Report 522, An experimental comparison between isothermal calorimetry, semi-adiabatic calorimetry and solution calorimetry for the study of cement hydration, 2003. http://www.nordtest.org/register/techn/tlibrary/tec522.pdf
7. http://www.youtube.com/tainstruments#p/u/22/KFJel64LzNs; i http://www.tainstruments.com/main.aspx?id=215&n=1&siteid=11
8. R. Krstulović, P. Krolo, T. Ferić, Microcalorimetry in the cement hydration process, *Periodica Polytehnica 33*(1982) 315-321.
9. EN 196-9 Methods of testing cement: Part 9: Heat of hydration – Semi-adiabatic method.
10. 1. R. Springenschmid (Ed.), Prevention of Thermal Cracking in Concrete at Early Ages, RILEM report 15, E&FN London and NY, 1998.
11. Bensted, J., Calcium aluminate cements. In: Bensted, J., Barnes, P. (Eds.), Structure and Performance of Cements 2nd ed. 2002. pp. 114–138.
12. W.J. Beek, K.M.K. Muttzall, *Transport Phenomena*, J. Wiley and Sons LTT, London, 1975.

8. APPENDIX

Calculation of the Biot number

λ(cement paste) = 1 W/(mK)
λ(silicon rubber) = 0,22 W/(mK)
λ(polyester resin) = 0,17 W/(mK)
thicknes of the isolation: d = 19 mm
Dimensions of the cement paste sample in the glass ampule sample holder: $2r$ = 17,75 mm; h = 40 mm

FERROUS-BASED COATINGS FOR ENGINE CYLINDER BORES MADE OF ALUMINIUM ALLOYS: TRIBOLOGICAL PROPERTIES

PREVLAKE NA BAZI GVOŽĐA ZA BLOKOVE MOTORA IZRAĐENE OD LEGURA ALUMINIJUMA: TRIBOLOŠKE KARAKTERISTIKE

Aleksandar Vencl
Tribology Laboratory, Mechanical Engineering Faculty, University of Belgrade, 11120 Belgrade 35, Serbia, avencl@mas.bg.ac.rs

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

ABSTRACT:
Using of Al-alloys for producing of engine cylinders and blocks, instead of gray cast iron, results with weight savings and lower fuel consumption and therefore reduced pollution. One of the possible solutions for overcoming of poor Al-alloys tribological properties is the deposition of coating with thermal spray technology. In this paper, the basic characteristics (structure, hardness and tensile bond strength) and tribological properties of two types of ferrous-based coatings were analysed and compared with gray cast iron as a standard material for cylinder blocks. Process used for coating deposition on an Al-Si alloy substrate was Atmospheric Plasma Spraying (APS). The pin-on-disc tribometer was used to carry out these tests under dry sliding conditions, sliding speed of 1 m/s, sliding distance of 5000 m and different normal loads. Tribological test results showed that, for the investigated conditions, both coatings had improved wear resistance and lower friction coefficient compared to the gray cast iron.

Keywords: *Atmospheric plasma spraying, ferrous-based coatings, friction, wear.*

SAŽETAK:
Korištenje aluminijskih legura kao zamjene za cilindarske košuljice i blokove motora od sivog lijeva rezultira smanjenjem mase cijelog vozila, uštedama u potrošnji goriva i smanjenju emisije štetnih plinova. Jedno od mogućih rješenja za prevladavanje loših triboloških karakteristika aluminijskih legura je primjena nekog od postupaka termičkog nanošenja prevlaka raspršivanjem. U ovom radu je dana analiza osnovnih karakteristika (mikrostruktura, tvrdoća i zatezna čvrstoća veze) dvije prevlake na bazi željeza nanesene na Al-Si leguru plazma sprej postupkom u atmosferskim uvjetima. Tribološke karakteristike ovih prevlaka su ispitane i uspoređene sa sivim lijevanim željezom, standardnim materijalom za izradu košuljica i blokova motora. Za tribološka ispitivanja u uvjetima klizanja bez podmazivanja korišten je tribometar tipa epruveta na disku, a ostali uvjeti ispitivanja su bili slijedeći: brzina klizanja 1 m / s, put klizanja 5000 mi više različitih normalnih opterećenja. Rezultati pokazuju da, za date uvjete ispitivanja, obje prevlake imaju veću otpornost na trošenje i niži koeficijent trenja u odnosu na referentni materijal.

Ključne riječi: *Plazma sprej postupak u atmosferskim uvjetima, prevlake na bazi željeza, trošenje.*

1. Introduction

Aluminium alloys have attractive physical and mechanical properties. They are lightweight, low costs production (with sand casting technology), easy to machine and have good recycling possibilities (up to 95 %) [1]. Due to these facts their application in automotive and other industries increases. One of the applications in automotive industry is replacing of material for engine cylinder blocks, which has been traditionally made entirely of gray cast iron. This is quite understandable since the major mechanical power losses in internal combustion engines occur in the cylinder-piston system (nearly the 45 % of all losses) [2].

Use of Al alloys as a substitution for engine cylinder blocks made of grey cast iron, has positive aspects such as reduction of engine mass, lower fuel consumption and therefore reduced pollution. Unfortunately, most aluminium alloys, especially those suitable for mass production from the technological-economic aspect, do not have satisfactory wear resistance, i.e. their tribological properties are relatively poor. In such cases there is a requirement to improve wear resistance of aluminium alloys, i.e. to provide at least such tribological properties like those of grey cast iron or even better ones. Because of this, the surface engineering of the engine cylinder bores is in the focus of most producers of aluminium alloy internal combustion engines [3-5].

One of the frequently applied method to improve tribological characteristics of aluminium alloys is using of coatings. Currently most predominant surface treatments are chemical treatments and thermal spray coatings. Chemical treatments like electroplating of chromium and nickel coatings are becoming increasingly threatened by environmental regulation. Moreover, one should prevent microscopic particles of chromium and nickel, a health hazard, from entering the environment through the exhaust pipe. This process requires complex chemistry and is relatively expensive. Thermal spray coatings are relatively new solution for cylinder bore protection and plasma spray process is the only industrially commercialised one. Comparison of mentioned solutions for overcoming of poor Al alloys tribological properties shows advantages and better characteristics of plasma coatings in many criteria like engine size and weight, friction between rings and liner, engine oil consumption, resistance to acids, environmental impact, production costs etc. [6]. Size and weight of engine blocks can be significantly decreased using of internal plasma spray technology, in comparison with the traditional cast iron liners [7]. The coefficient of friction between piston rings and cylinder, as well as, wear of both elements can be significantly reduced [8,9].

In this paper the tribological properties under dry sliding conditions of two types of ferrous-based coatings, deposited by Atmospheric plasma spraying (APS) on Al-Si alloy substrate, were analysed and compared with gray cast iron as a standard material for cylinder blocks.

2. Materials and procedure

2.1 Materials

Substrate material was Al-Si cast alloy (EN AlSi10Mg), with the following chemical composition: Al-9.8Si-0.48Fe-0.1Cu-0.2Mn-0.3Mg-0.08Zn-0.05Ti (wt. %). It was fabricated using send casting, followed with solution annealing at 540 °C with 35 °C/h, water quenching and artificial ageing at 160±5 °C for 6 h.

Two spray powders were used in this experiment “Metco 92F” and “Sulzer Metco 4052”, ref. as 92F and 4052. The chemical compositions of the powders are shown in Table 1. The powder size (diameter) was between: 10 and 53 μm for powder 92F and 15 and 38 μm for

powder 4052. Coatings deposition was done with Atmospheric Plasma Spraying (APS). Details of the technology process and spray conditions were described elsewhere [10]. Coating thickness after the machining was 100 μm for coating 92F and 170 μm for coating 4052. A gray cast iron was chosen as a standard material to compare its performances with the coatings. The chemical composition of this material, fabricated using the sand casting procedure followed with heating at 550 °C in order to eliminate residual stress in the material, is shown in Table 1.

Table 1. Chemical composition of used powders and gray cast iron

Powder / material	Element, wt. %						
	C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Fe
92F	3.5	–	0.35	–	–	–	Balance
4052	1.2	–	1.5	–	1.3	0.3	Balance
Gray cast iron	3.18	2.17	0.60	0.7	0.37	–	Balance

The microstructure of test materials was analysed with optical microscope (OM), where the coatings were sectioned perpendicular to the coated surface. Phases that were present in the coatings were analysed by X-ray diffraction (XRD). After an identification of oxides, their volume fraction, as well as porosity, presence of cracks and unmelted particles, their percentage share were measured. Characterisation was done according to the Pratt & Whitney standard [11]. In boat coatings, elongated splats of molten powder form a lamellar structure, with oxide layers in between, typical for spray coatings (Fig. 1). No cracking was found in the coatings and no peeling was observed at the interface between the coating and the substrate.

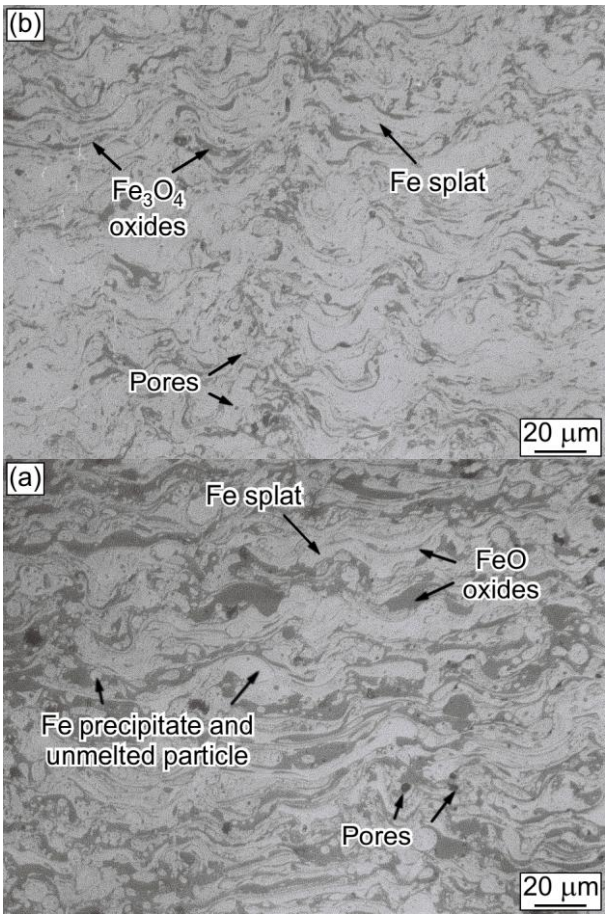


Figure 1. OM cross-section micrograph of: (a) coating 92F and (b) coating 4052

The X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that coating 92F structure consists of elemental iron (Fe) and magnetite (Fe_3O_4), while coating 4052 contains elemental iron (Fe) and wustite (FeO). Other phases are present in a small amount, less then 3 %. Oxide content for coating 92F was approximately 13 % and porosity was 2.3 %. Presence of unmelted particles and precipitates was not detected in this coating. Oxide content for coating 4052 was around 41 % and porosity was 5.8 %, with the pores of irregular shape. It must be mentioned that porosity of the coating 4052 was detected in areas with unmelted particles (Fig. 1b). Volume fraction of unmelted particles and precipitates in this coating was approximately 10 %.

Tensile bond strength tests were performed on a hydraulic tensile test rig using a crosshead speed of 0.5 mm/min, for all the tests. The bond strength was calculated by dividing the failure load by the cross-sectional area of the specimen. The geometry of the specimens and testing procedure was according to ASTM C633 standard [12]. Hardness was measured using a Vickers hardness tester under a 10 kg load, and the microhardness was measured under a 100 g load using a micro-Vickers hardness tester. The presented results of the testing of tensile bond strength as well as hardness of tested materials represent an average value of a larger number of tests (Table 2).

Table 2. Tensile bond strength and hardness of tested materials

Material	Tensile bond strength, MPa	Hardness, HV_{10}	Microhardness, $HV_{0.1}$
Gray cast iron	–	254	329
Coating 92F	31.08	–	495
Coating 4052	32.91	–	390

2.2 Tribological tests procedure

Tribological tests were carried out on the pin-on-disc tribometer under dry sliding conditions, in ambient air at room temperature (≈ 25 °C). Cylindrical pins of tested materials having 2.5 mm diameter and 30 mm length were used as wear test samples. Disc (hereafter referred to as counter body) of 100 mm diameter and 10 mm thickness was made of nodular gray cast iron (220 HV_{10} and 238 $HV_{0.1}$). This material was chosen as a standard piston ring material with specification according to the ISO standard (Subclass Code MC 53) [13]. Diagram of the load, pin, disc and the direction of the rotation is shown in Figure 2. Surface roughness of pins and the counter body was approximately R_a = 0.5 and 0.3 μm, respectively.

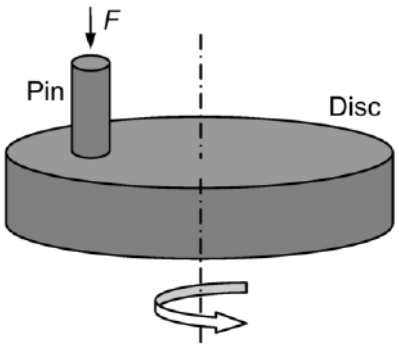


Figure 2. Schematic diagram of the pin-on-disc tribometer

Before and after testing, both the pin and the counter body (disc) were degreased and cleaned with benzene. Pins were weighed with accuracy of 10^{-4} g before and after each test to calculate the mass loss. The value of friction force was monitored during the test and through data acquisition system stored in the PC, enabling the calculation of friction coefficient. Tests were carried out at selected test conditions: constant sliding speed of 1 m/s, constant sliding distance of 5000 m and normal load of 5 / 10 / 15 / 20 and 25 N. Taking into account the contact area of approximately 5 mm^2 the specific load was 1 / 2 / 3 / 4 and 5 MPa, respectively. After testing, worn surfaces of pins and wear products were examined with scanning electron microscopy (SEM).

3. Results and discussion

In order to achieve a higher confidence level in evaluating test results, three or more replicate tests were run for all the tested materials. The results indicate good reproducibility of the wear and friction results.

The wear rates (calculated for the steady state period) of tested materials at different specific loads are presented in Figure 3. Tendency for all materials was the same, i.e. with the increase of specific load the wear rate also increases. The highest wear rates, for the whole applied load interval, had gray cast iron, then coating 92F and at the end coating 4052. Presence of the critical load at which the wear rate abruptly increases, indicating the

transition of the wear regime, was noticed for all tested materials. Values of this critical load were different for the tested materials. For both coatings they were higher than the value for the gray cast iron, which is certainly an advantage of these materials.

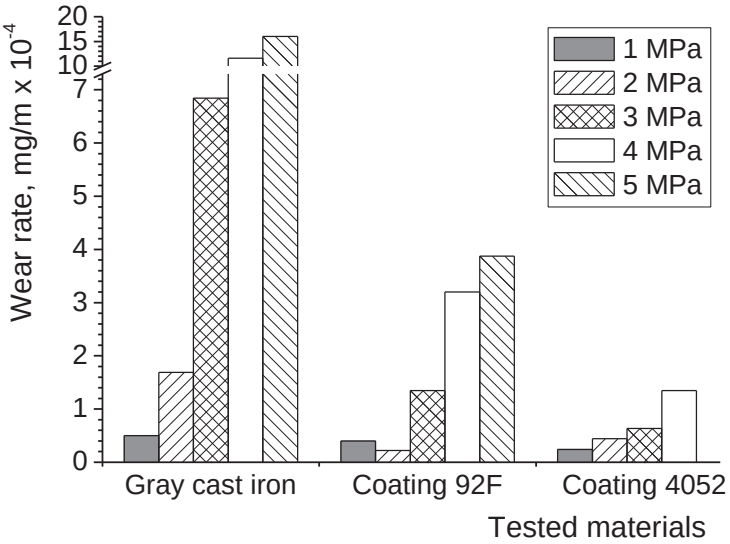


Figure 3. Wear rates of the tested materials for different specific loads

Possibility of the gray cast iron substitution with the two tested coatings, from the aspect of adhesion wear resistance, could be analysed from Figure 3. For the whole applied load interval both coatings had lower wear rates which indicate that they could be adequate substitutions. In addition to this, condition of pin contact surfaces was observed during these tests as well as at the end of them. There was not noticed any plastic deformation of the tested material, for the whole applied load interval. The values of the applied loads were similar to the average values that occur in cylinders of the gasoline internal combustion engines, compressors and other piston machines. Good load bearing characteristics of gray cast iron was expected since it is a standard material for cylinder blocks. For the both coatings it could be concluded that they also satisfy load bearing capacity criteria, and could be a possible substitution for gray cast iron.

The coefficient of friction values did not change significantly with the change of specific load and one mean value per material could be accepted for the whole applied load interval. An average values (for different specific load) of the steady state coefficient of friction for the tested materials were as follows: gray cast iron ($\mu = 0.53$), coating 92F ($\mu = 0.49$) and coating 4052 ($\mu = 0.37$). Attained friction coefficient values of the gray cast iron and both coatings were in expected range for metals in dry sliding conditions. Both coatings had lower values of the coefficient of friction than the gray cast iron, principally because their higher hardness values (see Table 2). The highest coefficient of friction values was for gray cast iron, then for coating 92F, while coating 4052 showed the lowest values of coefficient of friction, which also indicates that both coatings could be possible substitution for the gray cast iron.

After the visual inspection, analysis of the worn surfaces was performed with SEM. Worn surfaces analysis showed that the dominant wear mechanism was adhesion, with others mechanisms: oxidation, abrasion and delamination as minor ones. SEM micrographs of pins worn surfaces at the end of tests are presented in Figures 4 and 5. At lower specific loads (1 and 2 MPa) gray cast iron pins surface was not in full contact with the counter body. Basic lamellar structure of the material that has been exposed to the ultra mild wear could be clearly

noticed (Fig. 4a). At higher specific loads (3 and 4 MPa) more intensive, abrasive wear starts, and at highest specific load of 5 MPa adhesive wear occurs due to the presence of high pressures and contact temperatures (Fig. 4b).

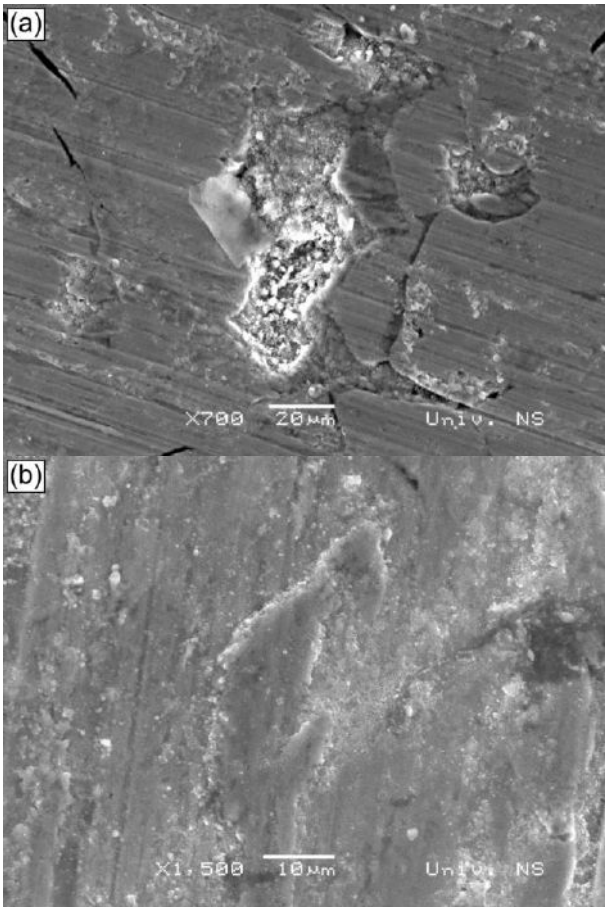


Figure 4. SEM micrographs of the pins worn surfaces: (a) gray cast iron at 2 MPa and (b) gray cast iron at 5 MPa

Worn surfaces of both coatings showed similar appearance. At lower specific loads (1 and 2 MPa) presence of the transferred counter body material to the pin surfaces could be noticed (Fig. 5a). This transferred material was in form of plates that fractures under the load and brakes into small pieces, that have been detected in wear products. At specific load of 3 MPa ploughing and adhesive wear occur, while at highest specific load of 4 MPa adhesion was dominant wear mechanism and adhesive wear pits with accumulated wear products could be noticed (Fig. 5b). Total area of this adhesive wear pits was around 20 % and the basic structure of the coatings around pits is still visible, which indicates that the wear was not intensive.

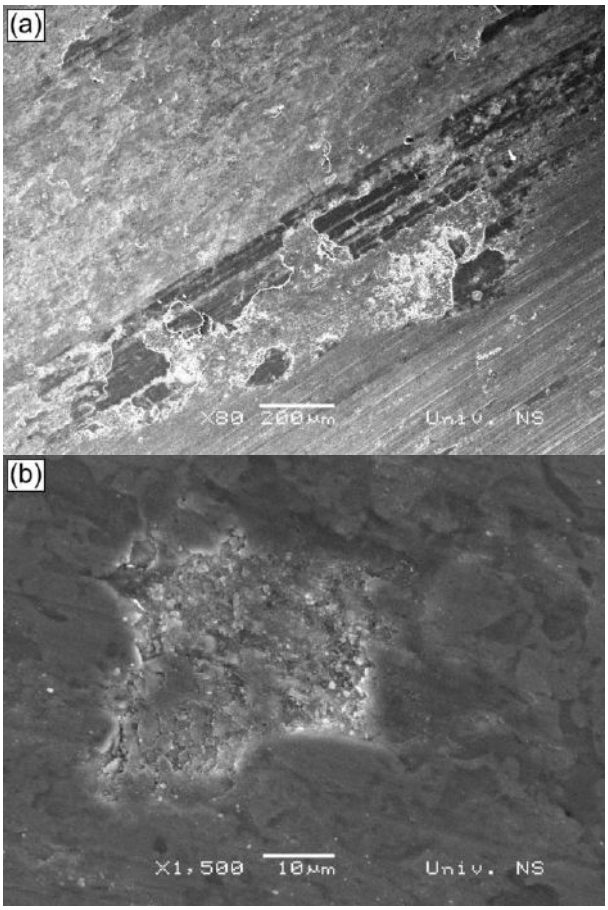


Figure 5. SEM micrographs of the pins worn surfaces: (a) coating 92F at 2 MPa and (b) coating 4052 at 4 MPa

Wear products were also collected during the tests and photographed with SEM. Products generated by the wear of the materials in contact (counter body and corresponding pin) originate mostly from the pin material. Morphology and size of wear products for all tested materials were similar. Mainly sharp edge, plate-like particles prevail, without any visible grooves on them, which is characteristic for the adhesive wear.

4. Conclusion

Tribological test results showed that, for the investigated conditions, both coatings had improved wear resistance and lower friction coefficient compared with gray cast iron.

Both coatings also satisfy load bearing capacity criteria that usually occur in standard piston machines, and could be an adequate substitution for gray cast iron as a standard material for cylinder blocks.

Wear mechanisms analysis showed that the dominant wear mechanism was adhesion, with others mechanisms: oxidation, abrasion and delamination as minor ones.

References

1. http://www.eaa.net
2. Taylor, C.M.: Automobile engine tribology – design considerations for efficiency and durability, Wear 221 (1998) 1-8.

3. Becker, E.P.: Trends in tribological materials and engine technology, Tribology International 37 (2004) 569-575.
4. Enomoto, Y., Yamamoto, T.: New materials in automotive Tribology, Tribology Letters 5 (1998) 13-24.
5. Tung, S.C., McMillan, M.L.: Automotive tribology overview of current advances and challenges for the future, Tribology International 37 (2004) 517-536.
6. http//www.sulzermetco.com
7. Harrison, K.: Improved performance in car engines through plasma sprayed coatings, Sulzer Metco Technical Paper (2002) 01.06.2002.
8. Dohmen, J., Hermsen, F.G., Barbezat, G.: Untersuchungen an plasmabeschichteten Zylinderlaufflächen, MTZ 65 (2004) 204-208.
9. Barbezat, G.: Low-cost high-performance coatings produced by internal plasma spraying for the production of high efficiency engines, in: Marple, B.R., Moreau C. (Eds.): *Thermal Spray 2003: Advancing the Science and Applying the Technology*, ASM International, Materials Park (2003) 139-142.
10. Vencl, A., Mrdak, M., Cvijović, I.: Microstructures and tribological properties of ferrous coatings deposited by APS (Atmospheric Plasma Spraying) on Al-alloy substrate, FME Transactions 34, 2006, 151-157.
11. *Turbojet Engine – Standard Practices Manual (PN 582005)*, Pratt & Whitney, East Hartford, 2002.
12. ASTM C633-01 Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings, 2001.
13. ISO 6621-3:2000 Internal Combustion Engines – Piston Rings – Part 3: Material Specifications, 2000.

EFFECT OF ORGANIC ADDITIVES ON HYDRATION OF ALUMINATE CEMENT

Nevenka Vrbos, Neven Ukrainczyk, Juraj Šipušić
University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Croatia

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

ABSTRACT:
In this work the effect of organic compounds(triethanolamine, glucose and citric acid) on the setting time and compressive strength of commercial calcium aluminate cement(CAC) has been investigated. Setting time of the prepared CAC with a water to cement ratio the matching consistency was determined by standard Vicat needle test. Organic additives used had a significant influence on calcium aluminate cement hydration. Compressive and flexural strengths obtained with the addition of triethanolamine are roughly twice as than low as reference values, while the addition of glucose or citric acid effectively stops hydration reactions. Hydration products had been characterized by X-ray powder diffraction and infrared spectroscopy.

Keywords*: calcium aluminate cement, setting time, strength, organic additives.*

1. INTRODUCTION

The main effect of the reaction between cement and water is the transformation of a plastic cement paste into a solid material called the hardened cement paste. The transformation from fluid-plastic into a mainly solid state is a direct effect of the creation of interconnected products of hydration and is denominated *setting*.

The beginning of setting is correspond to the end of the induction period, whereas the end of setting is observed somewhat later than the mid of the accelerated hydration period. The mechanism of cement setting, according to the classic literature [1-4], is considered to be an effect of increasing volume of the crystalloid hydration products created in the process, which in turn decreases the space between individual particles up to the point of contact and, accordingly, leads to the loss of the fluidity of the paste. This implies that setting is an effect of both chemical and physical processes (flocculation).

Aluminate cement research is far more scarce than generic (Portland) cement research; given this academic fact, it is difficult to abtain documented effects of additives on commercial aluminate cement hydration. Additives that are known to have positive effects on Portland cement are in some cases nowhere near as effective if applied to aluminate cement. Explanation of this are to be found through the analysis of different chemical composition of hydration-active minerals, calcium-silicates, as well as aluminates. Therefore, this paper examines the effect of a number of additives on the hydration and strength of commercial aluminate cement.

2. METHODOLOGY

2.1. Materials

2.1.1. Calcium aluminate cement (CAC)

ISTRA 40, an aluminate cement made by Cement International from Pula (part of CALUCEM group), Croatia was used. The oxide mass fraction composition of this cement is listed in Table 1. Physical properties of this cement are given in **Table 2**.

Table 1. Chemical composition of investigated CAC

CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	TiO_2	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	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, cm^2/g	Specific gravity, g/cm^3	Setting time, min		Standard consistency, %	Bulk density, kg/m^3	
			initial	final		Loose	Compacted
3.71	3563	3.20	216	246	25.0	950	1776

2.1.2. Additives used

Triethanolamine (TEA), $(HO\text{-}CH_2CH_2)_3\text{-}N$ is an organic substance obtained from ethylene-oxide and ammoniac and is effective as an accelerator for Portland cement hydration.

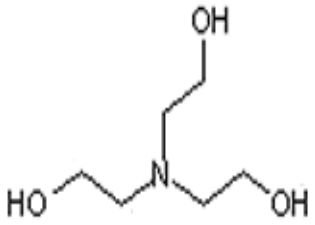


Figure 1. Structure of triethanolamine

Citric acid, $C_6H_8O_7$ is a tribasic organic acid present in a variety of fruits (makes up to 5 – 6% of lemon juice). It is a white crystal acid-tasting substance, easily soluble in water. It is industrially derived from lemon (mostly in Southern Italy and California) or from sugar via mold-assisted fermentation (mold used is *Aspergillus niger)*. It is used for the production of non-alcoholic beverages and for medical purposes. Its salts are called citrates. Other uses include the production of sparkling tablets and vitamin beverages, as well as frozen fruits' juices.

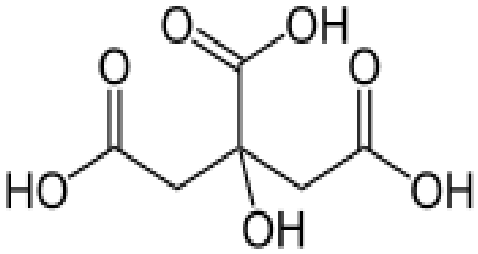


Figure 2. Structure of citric acid

Glucose, $C_6H_{12}O_6$ is the most widely present monosaccharide, however it is mostly present as an isomer called dextrose (grape sugar). Glucose is found in fruits, vegetables and honey. For example, the grape sugar, used as sweetener and sold under the name of Natufood (Dextrose), is derived from potato or maize starch. Glucose has a very sweet taste and is easily soluble in water.

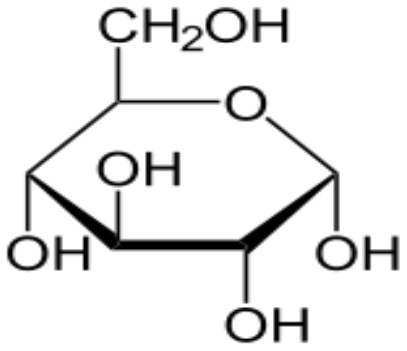


Figure 3. Structure of D-glucose

3. EXPERIMENTAL

3.1 Standard consistency of the aluminate cement paste

The standard consistency and the setting time are determined using the standard Vicat test apparatus. In order to determine the standard consistency, all parts of the Vicat test are used, apart from the needle and the weight, which are used for the setting time determination.



Figure 4. The Vicat apparatus

3.2 Preparation of the cement paste in the mixer

Aluminate cement is placed inside the laboratory mixer. Demineralized water is added, as per the quantity determined by the water-cement factor. Once the mixer is activated, it should mix for 60 second in the first gear (140 turnaround/min), followed by 120 s in the second gear (285 turnaround/min). In the first 15 s of mixing, the residual water is added. The paste prepared is put into the cone ring of the Vicat test, ensuring the top is flattened. The thin layer of oil ensures the paste does not stick to the glass.

3.3 Determining the setting time of the aluminate cement paste

The setting time is defined as the time needed for the paste to reach the desired level of hardening at the temperature of 20 ± 2 ^{o}C and relative air humidity of at least 50%, measured from the moment water is added to the paste. Setting time is determined using the Vicat test (Figure 4.). Standard/normal consistency pastes are used. Both the beginning and the end of setting are determined with the same paste that was used for determining the standard consistency.

3.4 Mechanical properties

Both flexural and compressive strengths are an important feature of any cement type, as they serve to group cements into classes. The bending strength of a cement is defined as the break effort, determined by standard sample standard bending tests. The standard samples are made at certain age and treated in a standard manner up to the testing day. The compressive strength of a cement, at certain age of standard mort is defined as the effort at breaking, defined by standardized testing. Cement paste specimens (40 x 40 x 160 mm) were prepared according to ASTM C 109 (with a standard consistency). Bending and compression tests at different ages were done according to EN 1015-11. Three specimens were tested for each age.

3.5 X-ray diffraction

The composition of cement and hydrates formed was investigated by X-ray diffraction (XRD). Philips diffractometer PW1830 with Cu Kα radiation was used. The hydration was blocked and free water removed by addition of acetone (2-propanon). This was done by grinding and mudding the sample in three doses with acetone in agate mortar.

3.6. Infra-red spectroscopy

The samples as prepared for X-ray analysis (section 3.5) were also used for FTIR analysis.

4. RESULTS

The measurements aim to determine the setting time of pure aluminate cement (water-cement factor v/c= 0. 25), as well as aluminate cement with addition of TEA, glucose and citric acid.

Table 3. Determining standard consistency and setting times of the cement paste

m(cement) / g	$V(H_2O)/cm^3$	Needle level / mm	Setting time / s
400	87	17	-
400	85	15	-
400	95	8	-
400	100	5	7670

w/c = 100/400 = 0.25

Table 4. Setting time of AC with glucose, $C_6H_{12}O_6$.

c, mol/kg AC	Setting time / s
0.05	14400
0.10	7056
0.20	480
0.30	420
0.50	360

Table 5. Setting time of AC with citric acid, $C_6H_8O_7$

c, mol/kg AC	Setting time/s
0.02	12420
0.03	6720
0.04	2340
0.05	900
0.10	immediately
0.50	immediately

Table 6. Setting time of AC with TEA, $(HO\text{-}CH_2CH_2)_3\text{-}N$

c, mol/kg AC	Setting time / s
0.01	10800
0.05	2940
0.10	2340
0.30	900
0.50	660

Table 7. Flexural and compressive strengths of pure cement

Time / day	Compressive strength / MPa	Flexural strength / MPa
1	64.4	9.4
3	68.7	10.8
7	71.5	11.9

Table 8. Compressive strength of cement with TEA

Time / day	Compressive strength / MPa 0.05 mol TEA / kg AC
1	11.8
3	28.1
7	29.1
30	30.2
90	48.0

Table 9. Compressive strength of cement with glucose

Time / day	Compressive strength / MPa 0.05 mol glucose / kg AC
1	0
3	0
7	0
30	0
90	0

Table 10. Compressive strength of cement with citric acid

Time / day	Compressive strength / MPa 0.05 mol citric acid / kg AC
1	0
3	0
7	0
30	0
90	0

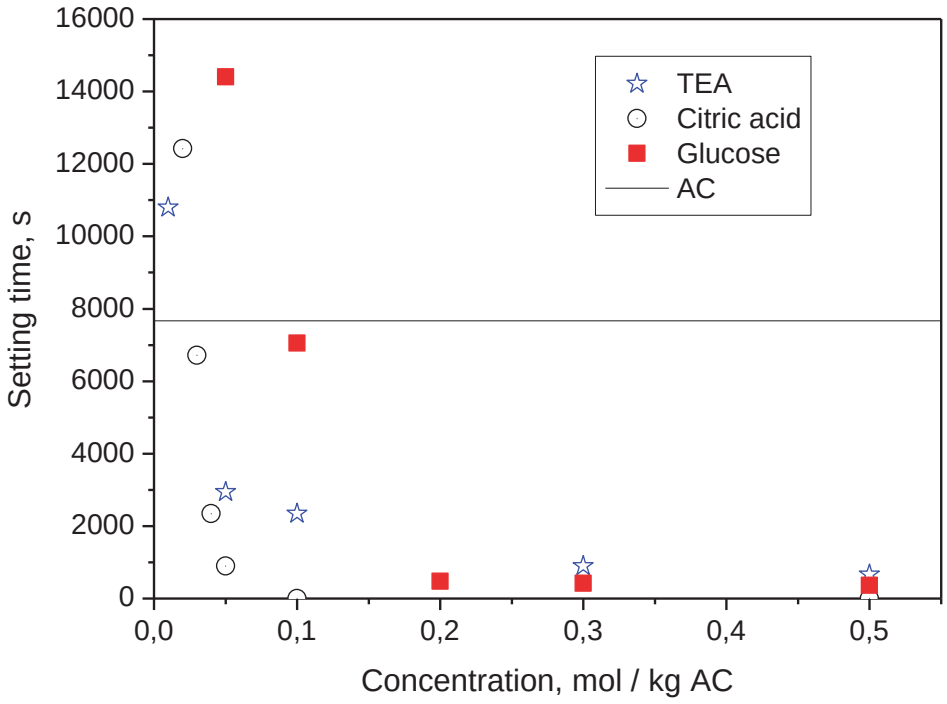


Figure 5. Setting time variations at different concentrations of additives to AC

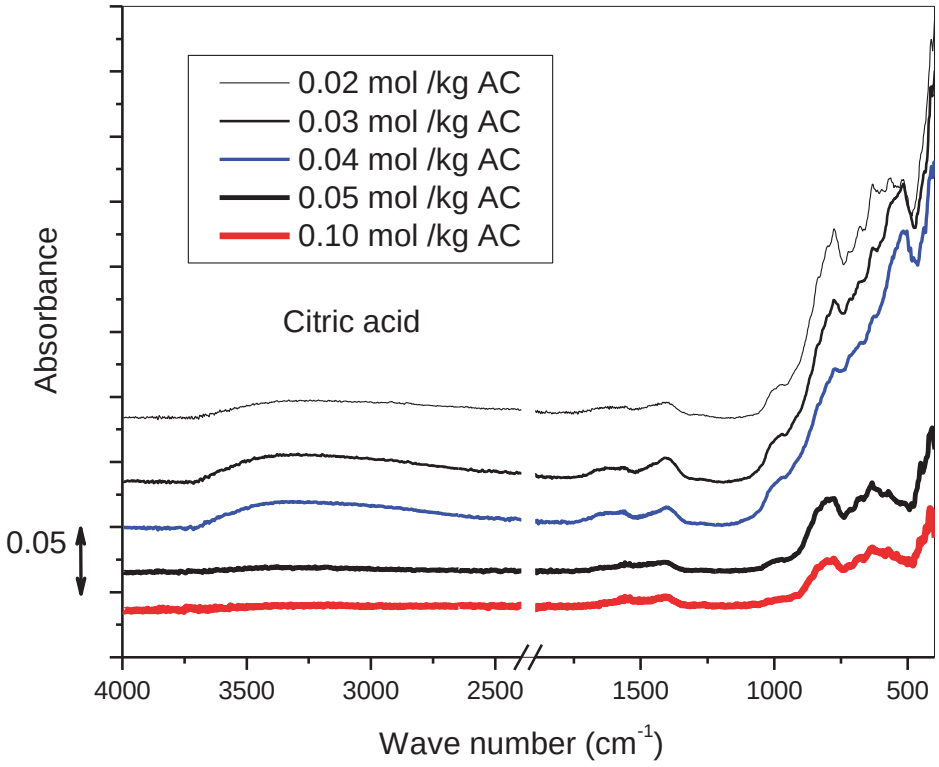


Figure 6. Results of FTIR analysis of hydrated AC with the addition of citric acid

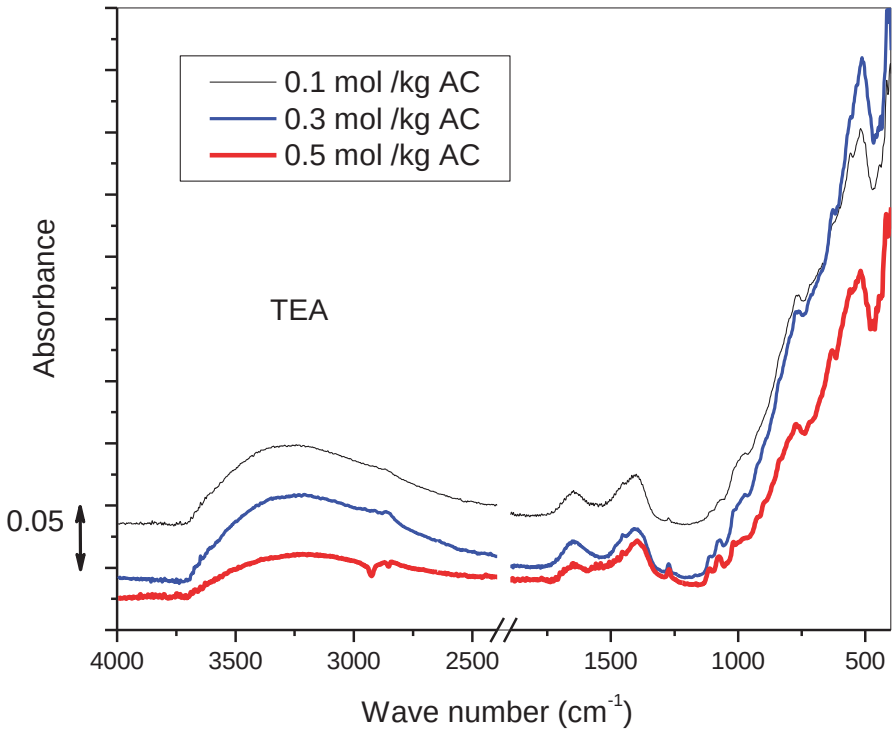


Figure 7. Results of FTIR analysis of hydrated AC with the addition of TEA

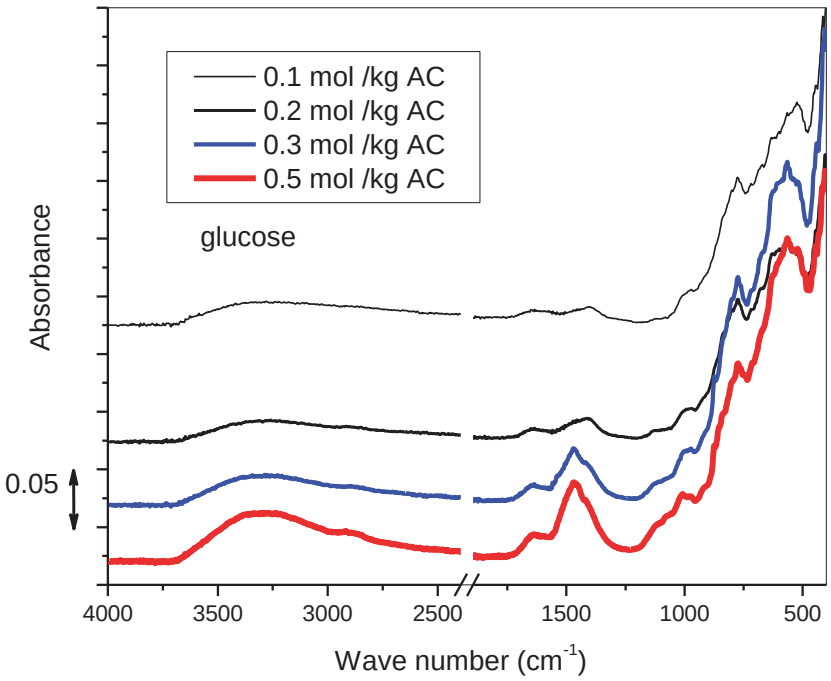


Figure 8. Results of FTIR analysis of hydrated AC with the addition of glucose

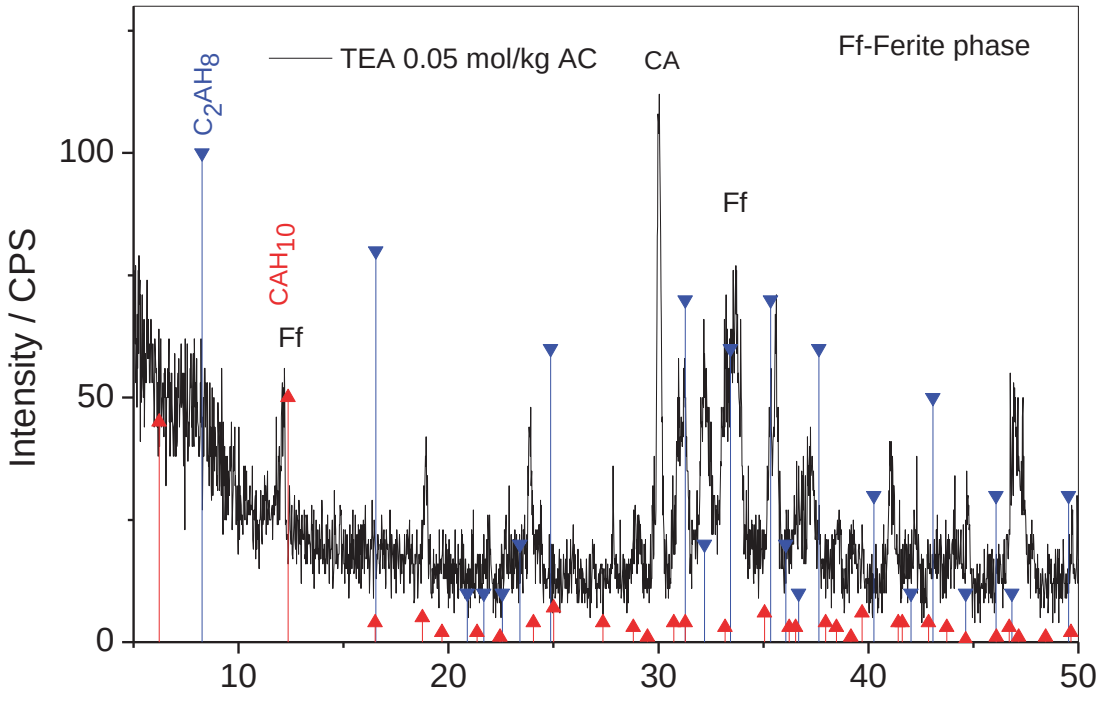


Figure 9. Difractogram 0. 05 mol TEA /kg AC

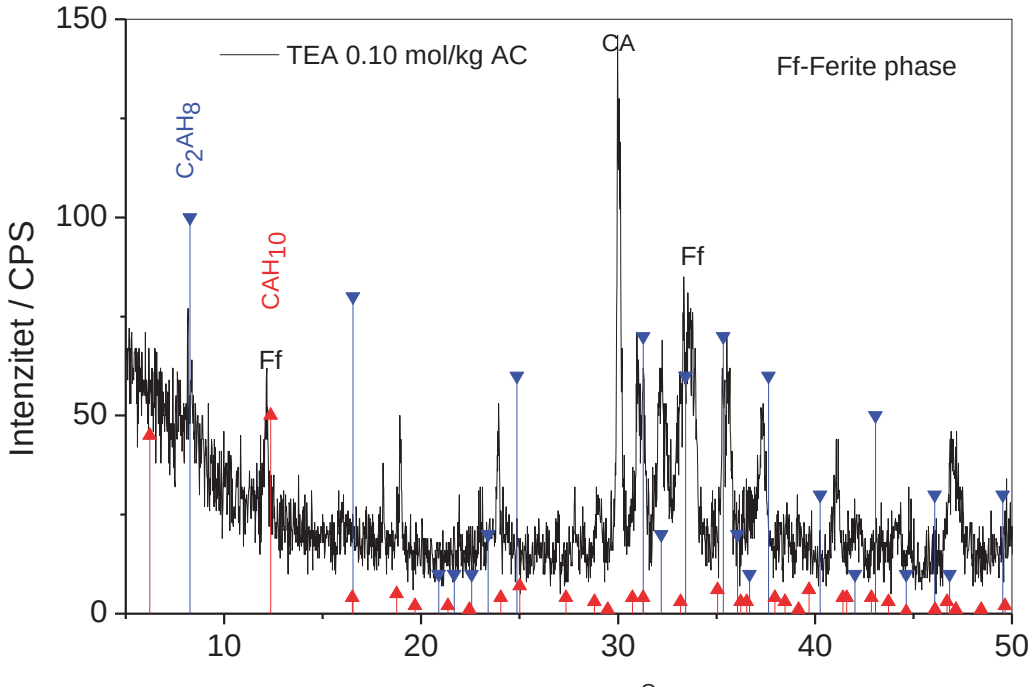


Figure 10. Difractogram 0. 10 mol TEA /kg AC

4. DISCUSSION

Determining the effect of organic additives on the hydration of aluminate cement was undertaken in order to clarify the mechanisms of reactions.Instances of CAC researchs are not numerous the effect of organic additives on CAC hydration is particularly scarce. Therefore three characteristic molecular types were chosen: citric acid (its effect on CAC is known i.e. acid reaction in the water solution), glucose, (it is known in Portland cement chemistry that its effect on hydration is negative, i.e. neutral reaction in the water solution) and the triethanolamine, which is not a particular complexator (it is known that the effect on hydration is positive i.e. a basic reaction in the water solution).

Rodger i Double [5] have investigated the effect of citric acid on CAC setting time. Their results point to the conclusion that citric acid decelerates the CAC setting time. This is explained due to the creation of a protective layer of amorphous aluminate gel at the cement particles' surface. Calcium ions initiate in the beginning whereas the concentration of citrates gradually decreases, probably due to sedimentation, i.e. entry into the calcium-aluminate hydrate. Our research shows that citric acid indeed decelerates the setting time, however only at the lowest concentration of 0.02 mol/kg CAC (Fig. 5). By increasing the amount of citric acid setting times are increased, up to a concentration of 0.1 mol/kg of citric acid, where the setting occurs immediately.

Adding glucose to the CAC decelerates the setting time at the lowest concentration of 0.05 mol /kg CAC (Fig 5). In general sugars decelerate the hydration of tri-calcium aluminates, characteristic for Portland cements. Some literature suggests that sugars have an effect on the deceleration of conversion of hexagonal calcium-aluminate hydrates into more stable phases with cubic structures.In addition they prohibit the transformation of etringites into mono-sulfates (both at layered structures). By increasing the amount of glucose added to the AC, setting time is extremely accelerated, yielding the conclusion that at concentrations higher than 0.1 mol/kg AC, glucose acts as an accelerator (Fig 5).

Triethanolamine (TEA, :N-$(CH_2$-CH_2-$OH)_3$) is a well-known additive to Portland cements, which accelerates the hydration of calcium-silicates. Based on the research undertaken, at a concentration of 0.01 mol/kg AC, it was noted that the setting is prolonged (Fig 5). At higher concentrations of 0.05, 0.1 i 0.3 mol/kg CAC, setting is accelerated. Explanation of such TEA effect is not simple as a TEA molecule has base-like features due to a free electron pair on nitrogen, but at the same time weak complex creation is possible (non-ionized TEA molecule) with calcium and/or aluminum ions due to free electron compand pairs on the oxygen.

Layered calcium-aluminate hydrates, and especially the $C_4AH_{19,}$ have the ability to accommodate molecules, i.e. molecule complexes, into their layered (LDH [6]) structure (between layers). This is to be accounted for when discussing results, specifically when there is a need to explain the decrease in the concentration of additives , e.g. citrates, in the solution as time elapses (according to Rodger and Double [5]).

Based on the above, further research must be directed towards pure systems, mono-calcium aluminate and water, in order to determine the effect of additives investigated at lower temperatures when meta-stabile hexagonal calcium-aluminate hydrated are created, as well as at higher temperatures where the conversion of hexagonal structures into cubic form is much faster. By measuring electric conductivity of $CaAl_2O_4$ suspension in water, as well as the concentration of organic additives in water solutions and spectroscopic measurements, it would be possible to explain the creation of complex Ca-organic and Al-organic additives. Currently it is possible to assume that the complexation effect of citric acid and glucose (especially for calcium ions) leads to the blocking of the surface and prolonged setting times at the lowest concentrations examined.In addition as the loosening of the surface layer of calcium ions due to heavy complexion and the creation of aluminate gel at the surface – this layer, has is experiances of quick nucleation and leads to fast setting at higher concentrations of organic additive.

The concentration of 0.05 mol of organic compound was taken for further research. The influence of the organic additions on flexural and compressive strength of CAC pastes is presented in Tables 9 - 12. It can be seen that all additions decrease the compressive strength of CAC, compared to the reference (plain) CAC paste. The addition of glucose or citric acid effectively stops hydration reactions and yields no strength development.
Samples prepared by adding triethanolamine reach only half of the strength of the reference samples. The dominant effect of complexion calcium ions may explain the effects of citric acid and glucose, on CAC whereas the mechanism causing effect of triethanolamine is unclear.

In the FTIR spectrum of the hydrated samples (Figs. 6-8) one can depict strong broad peaks, associated with water molecules in the sample: free/adsorbed and/or part of the layered metastabile hydration products (see XRD results in Fig. 9 and 10), at 3400-3000 (OH stretching vibrations), 1650 (HOH-bending), 930, 710 and 420 cm^{-1} (low-frequency rotational modes of H_2O). Water HOH bending mode at around 1650 cm^{-1} directly represents the amount of water molecules in the sample. In general the strong and broad band observed around 3400–3000 cm^{-1} corresponds to the OH stretching vibration of surface and interlayer water molecules, which are found at lower frequency, compared with the OH stretching vibration in free water at around 3600 cm^{-1} [6]. This broad band is related to the formation of hydrogen bonding of interlayer water with the interlayer anions (in C_2AH_8) as well as with hydroxide groups of layers [6]. The peaks at around 1025, 770 and 525 cm^{-1} were assigned to the stretching and bending vibrations of the Me-O bonds (Me = Al and Ca). Based on previous characterization of AlO_4 tetrahedra in CA, $C_{12}A_7$ and θ-Al_2O_3 and AlO_6 octahedra in calcium aluminate hydrates by Tarte [7], features related to the Al-O vibrations were located at 500 - 680 cm^{-1} and 700 - 900 cm^{-1}, Fig. 6-8.
Contrary to the expectations, the infrared spectrometry method with the Fourier transformation, usually appropriate for organic compounds, is not sensitive enough to show the undoubted presence of the organic additives used (Figs 6-8).

The X-ray analysis of hydrated samples is shown in Figs 9 and 10. Primarily CAH_{10}, C_2AH_8 and AH_3 appeared. Diffractograms on pure pastes were compared to those with salt additions, and concluded that no significant differences on diffractograms could be detected (therefore not shown in this paper). The x-ray diffraction method is not sensitive enough in this system (Figs 9 and 10),and cannot show differences in the additives' action, specifically if the 15mass % of Fe-oxides is considered.

6. CONCLUSION

At the lowest concentration examined, the organic additives act as decelerators of the aluminate cement setting time, whereas at higher concentrations they accelerate the process. Citric acid and glucose inhibit the hydration successfully, i.e. the material hardly hydrates yields very low strengths. Samples prepared by adding triethanolamine only reach half of the strength of the reference samples. The dominant effect of complexation of calcium ions may explain the effect of citric acid, glucose, and triethanolamine addition on the hydration of CAC. Both the x-ray diffraction method and the infrared spectrometry method with the Fourier transformation are not sensitive enough to explain the mechanism of the effect of additives examined.

7. 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".

8. REFERENCES

1. A.M. Neville, High-Alumina Cement Concrete, John Wiley and Sons, New York 1975.
2. F.M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, 3rd Ed. , Edward Arnold, London 1970.
3. R. J. Mangabhai, Ed. , Calcium Aluminate Cements, Chapman and Hall, London, 1990.
4. T.D. Robson, High-Alumina Cements and Concrete, John Wiley and Sons, New York, 1962.
5. S.A.Rodger, D.D.Double, "The Chemistry of Hydration of High Alumina Cement in the Presence of Accelerating and Retarding Admixtures, *Cement and Concrete Research* 14 (1984) 73-82.
6. N. Ukrainczyk, T. Matusinović, S. Kurajica, B. Zimmermann, J. Šipušić, Dehydration of a layered double hydroxide-C_2AH_8. *Thermochimica Acta* 464 (2007) 7–15.
7. P. Tarte, Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra, *Spectroch. Acta* 23A (1967) 2127-2143.

UTJECAJ TEMPERATURE ELEKTROLITA NA KOROZIJSKO PONAŠANJE NEHRĐAJUĆEG ČELIKA AISI 316L

INFLUENCE OF ELECTROLYTE TEMPERATURE ON CORROSION BEHAVIOUR OF STAINLESS STEEL AISI 316L

Ladislav Vrsalović, Maja Tolo, Senka Gudić
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Zavod za elektrokemiju i zaštitu materijala, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

SAŽETAK: U radu su provedena ispitivanja korozijskog ponašanja uzoraka nehrđajućeg čelika AISI 316L uzetih s različitih dijelova brodskog cjevovoda. Uzorak 1 predstavljao je uzorak osnovnog materijala nehrđajućeg čelika koji nije bio izložen visokim temperaturama prilikom spajanja cijevi postupkom zavarivanja, dok je uzorak 2 predstavljao uzorak područja zavara (uzorak materijala zavara/zone utjecaja topline). Ispitivanja su provedena pri temperaturama elektrolita od 40 ºC i 60 ºC korištenjem standardne metode ispitivanja nehrđajućeg čelika prema jamičastoj i pukotinskoj koroziji, uporabom otopine željezova(III) klorida (ASTM G48 – 03, metoda A) [1] i metodom cikličke potenciodinamičke polarizacije koja je opisana normom (ASTM G61 – 86) [2]. Ispitivanja korozije nehrđajućeg čelika u otopini $FeCl_3$ u trajanju od 72 h pokazala su da dolazi do gubitka mase uslijed odvijanja korozijskih procesa na površini uzorka, što su potvrdile i snimke površine uzoraka nakon ispitivanja bez i uz uporabu optičkog mikroskopa uz uvećanje 20 i 50 puta. Povećanjem temperature elektrolita raste i gubitak mase ispitivanih uzoraka, što ukazuje na intenzivnije odvijanje korozijskog procesa na povišenim temperaturama. Vidljiva korozijska oštećenja zamijećena su na oba uzorka, s time što je površina osnovnog materijala bila manje oštećena.
Ciklička polarizacijska mjerenja u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini pokazala su da osnovni materijal (uzorak 1) pokazuje veću otpornost na jamičastu koroziju u odnosu na uzorak područja zavara (uzorak 2). Povećanjem temperature elektrolita dolazi do smanjenja širine pasivnog područja kao i negativiranja pitting potencijala, što ukazuje na manju otpornost materijala prema korozijskom napadu.
Ključne riječi: *nehrđajući čelik, korozija, ciklička potenciodinamička polarizacija*

ABSTRACT: In the present investigation the corrosion behaviour of stainless steel AISI 316L, obtained from different parts of ship pipelines, were examined. The first sample represented a sample of stainless steel base material that was not exposed to temperature changes in the welding process, while sample two was a sample of the weld area (sample of the interface weld metal/heat affected zone). Investigations were performed at the electrolyte temperature of 40 and 60 ºC by applying standard test method for pitting and crevice corrosion using ferric chloride solution (ASTM G48 – 03, Method A) [1] and using cyclic potentiodynamic polarization method which is also described by ASTM standard (ASTM G61 – 86) [2]. The results of investigations of stainless steel corrosion in $FeCl_3$ solution in the period of 72 h were shown that both samples suffered mass loss due to corrosion processes on the surface of the samples, which were confirmed in the surface examination by optical microscope with the magnification of 20 and 50 times. Increase in electrolyte temperature leads to increase in mass loss of investigated samples, which shows the more intensive corrosion process on higher temperature. The corrosion damages were observed on both samples but the surface of the base material was less damaged. Cyclic polarisation measurements in 0.5 mol dm^{-3} NaCl solution were shown that the base material (sample 1) has higher corrosion resistance for pitting corrosion in relation to the sample of weld area (sample 2). With increase in electrolyte temperature the passive region width tends to decrease and the values of the pitting potential tend to move in the negative direction, which indicates the lower corrosion resistance of material towards corrosion attack.
Keywords: *stainless steel, corrosion, cyclic potentiodynamic polarization*

1. UVOD

Visokolegirani nehrđajući čelici nalaze sve širu primjenu u različitim područjima industrije, arhitekturi, građevinarstvu, medicini, a jedno od značajnijih područja njihove primjene je i izrada zavarenih konstrukcija izloženih morskom okolišu u brodogradevnoj industriji [3,4]. Različiti dijelovi opreme brodske novogradnje koji su u dodiru s morskom vodom kao npr. cjevovodi, kondenzatori pare, hladnjaci ulja, pumpe, ventili, isparivački uređaji i sl. moraju biti izrađeni od nehrđajućih čelika koji uz dobru korozijsku otpornost imaju i izvrsna fizikalna i mehanička svojstva [3]. Tako se nehrđajući čelik AISI 316L često koristi za izradu cjevovoda na brodovima za prijevoz različitih kemikalija tzv. „kemikal tankerima". Pri tome se spajanje cijevi vrši nekim od postupaka zavarivanja. Kao posljedica unosa topline, tijekom spajanja čelika zavarivanjem, može doći do znatnog smanjenja korozijske otpornosti, što u agresivnoj morskoj atmosferi može dovesti do intenzivnih lokalnih oštećenja u područjima zavarenih spojeva – zonama strukturnih i površinskih nehomogenosti [3,5]. Otpornost nehrđajućih čelika prema koroziji posljedica je formiranja pasivnog filma na njihovoj površini. Stupanj zaštite koju pruža pasivni film ovisi o njegovoj neprekidnosti, debljini i adheziji za metal, a također i o uvjetima koji vladaju u okolišu [5]. Poznato je da je temperatura medija važan čimbenik koji utječe na brzinu odvijanja korozijskog procesa, osobito jamičaste korozije [6]. Zbog toga su u ovom radu provedena ispitivanja korozijske otpornosti nehrđajućeg čelika AISI 316 u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini pri temperaturama elektrolita 40 i 60 ºC. Promatrana su dva uzorka brodskog cjevovoda i to uzorak osnovnog materijala, i uzorak područja zavara.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Ispitivanja u ovom radu izvršena su na nehrđajućem čeliku AISI 316L koji se koristi za izradu brodskih cjevovoda, a čiji je kemijski sastav dan u tablici 1.

Tablica 1. Kemijski sastav čelika AISI 316L

Kem. sastav	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Fe
%	0.03	1.00	1.20	0.045	0.030	16.64	2.00	10.00	ostatak

Uzorci čelika dobiveni su rezanjem dijela brodskog cjevovoda koji je spojen TIG postupkom zavarivanja s austenitnom punom žicom. Da bi se ispitala korozijska osjetljivost pojedinačnih dijelova cjevovoda, uzeti su uzorci čelika s dva različita mjesta brodskog cjevovoda. Uzorak 1 uzet je s mjesta koje nije bilo izloženo znatnijim promjenama temperature tijekom zavarivanja pa ga smatramo osnovnim materijalom, dok je uzorak 2 predstavljao uzorak područja zavara koji se sastojao od zavarenog spoja i čelika uz zavar - zone utjecaja topline.
Uzorci za neelektrokemijsko ispitivanje izrezani su u obliku pravokutnih pločica dimenzija 25×50 mm. Neelektrokemijska metoda ispitivanja provedena je prema normi ASTM G48 – 03 (Standardna metoda ispitivanja nehrđajućeg čelika prema jamičastoj i pukotinskoj koroziji uporabom otopine željezova(III) klorida). Korištena je metoda A, koja se primjenjuje za utvrđivanje opće sklonosti čelika jamičastoj koroziji, što je značajno za predviđanje korozijskog ponašanja čelika izloženog utjecaju morske vode ali i drugih kloridnih otopina. Prije samog ispitivanja pripremljeni uzorci su kemijski obrađeni u smjesi kiselina 5% HF i 25% HNO_3, otopini koja se koristi za kemijsku obradu zavarenih cjevovoda od nehrđajućih

čelika u Brodograđevnoj industriji Split. Nakon provedene kemijske obrade, čelične pločice su intenzivno isprane s vodovodnom i destiliranom vodom, osušene, izvagane te uronjene u 6 % otopinu $FeCl_3 \times 6H_2O$. Ispitivanja su provedena na temperaturama otopine 40 ºC i 60 ºC, kroz vremenski period od 72 h. Po završetku mjerenja uzorci su isprani destiliranom vodom i alkoholom, osušeni, izvagani, a njihove površine su snimljene optičkim mikroskopom (Citoval Carl Zeiss Jena). Gubitak mase uzoraka pokazatelj je osjetljivosti prema jamičastoj koroziji.

Elektrode za elektrokemijska ispitivanja dobivene su lemljenjem izolirane bakrene žice na kvadratne uzorke čelika. Elektrode su sa svih strana, osim jedne, izolirane epoksi smolom. Neizolirana strana predstavljala je radnu površinu elektrode, a iznosila je 1.68 cm^2. Prije svakog mjerenja, površine radnih elektroda mehanički su obrađene brušenjem s brusnim papirima različite finoće: 120, 240, 400, 600, 800 i 1000. Obrađene elektrode intenzivno su ispirane destiliranom vodom, odmašćene u etanolu korištenjem ultrazvučne kupelji, isprane destiliranom i redestiliranom vodom i uronjene u otopinu za kemijsku obradu i pasivaciju. Nakon kemijske obrade elektrode su temeljito isprane destiliranom i redestiliranom vodom i uronjene u otopinu elektrolita.

Kao elektrokemijska metoda ispitivanja korištena je metoda cikličke potenciodinamičke polarizacije, koja je također standardizirana metoda za ispitivanje osjetljivosti metala na lokalizirane oblike korozije (ASTM G61 – 86). Mjerenja su provedena u području potencijala: –0.2 V vs. potencijal otvorenog strujnog kruga (E_{OC}) / anodni potencijal (ograničen strujom od 1 mA cm^2) / -0.2 V vs. E_{OC}. Brzina promjene potencijala iznosila je 1 mV s^{-1}. Ispitivanja su provedena u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini pri temperaturama 40 ºC i 60 ºC. Elektrolit je intenzivno propuhivan inertnim plinom argonom 30 minuta prije uranjanja elektrode u otopinu elektrolita, a također je propuhivanje nastavljeno i nakon uranjanja elektrode, tijekom stabilizacije potencijala otvorenog strujnog kruga (60 minuta), kao i za vrijeme mjerenja.

Nakon svakog mjerenja elektroda je isprana mlazom redestilirane vode uz lagano četkanje mekom najlonskom četkom, kako bi se uklonili korozijski produkti na površini (priprema čeličnih elektroda prema normi ASTM G48 - 03). Elektroda je zatim uronjena u etanol, osušena na zraku i njena površina je pregledana optičkim mikroskopom.

U ovim ispitivanjima korišten je stakleni elektrokemijski reaktor dvostrukih stijenki, čime je omogućeno njegovo povezivanje s termostatom i održavanje temperature elektrolita na željenoj vrijednosti. Elektrokemijski reaktor, osim radne elektrode, bio je opremljen i s protuelektrodom izrađenom od platinskog lima i referentnom elektrodom. Kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda (ZKE), koja je preko Luggin kapilare bila u kontaktu s radnom elektrodom. Sve vrijednosti potencijala prikazane u ovom radu odnose se na ovu elektrodu.

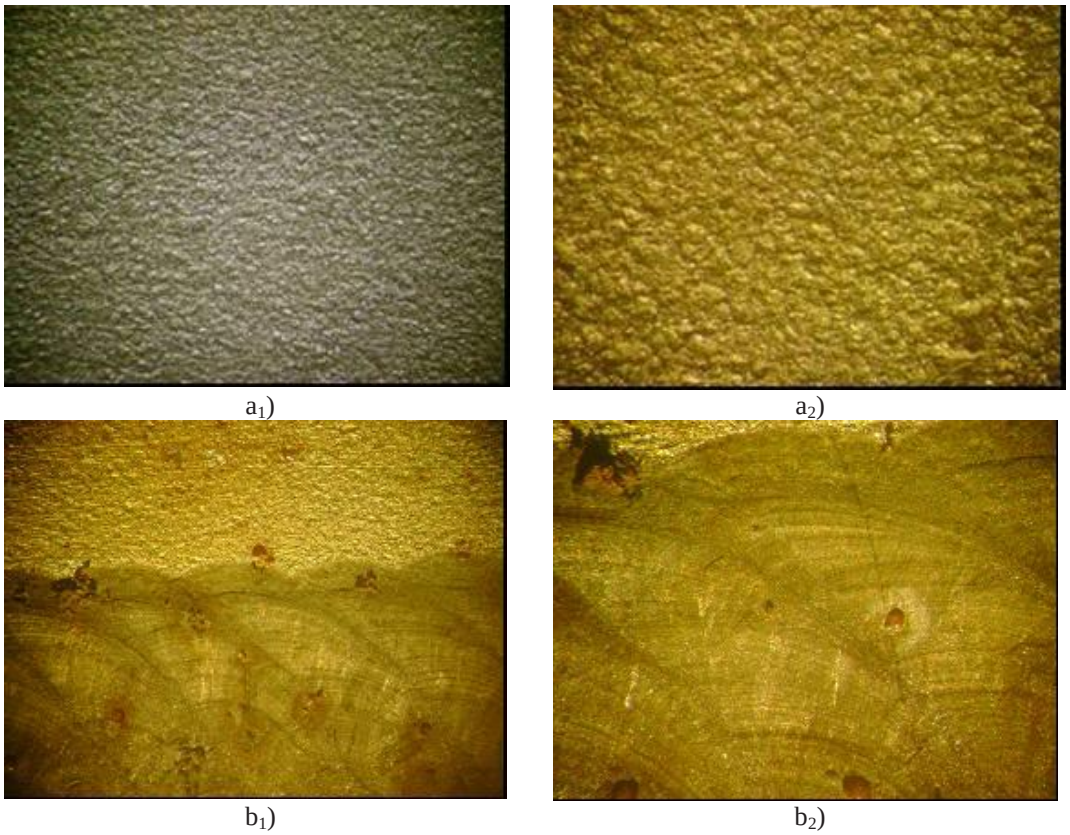
3. REZULTATI I RASPRAVA

Ispitivanjem korozijskog ponašanja uzoraka čelika u otopini $FeCl_3$, pri različitim temperaturama otopine, dobiveni su podaci o gubitku mase elektroda uslijed korozijskog djelovanja otopine, koji su prikazani u tablici 2.

Tablica 2. Vrijednosti odvaga uzoraka prije i nakon testa

Uzorak	m_1 / g	m_2 / g	Δm / g
	T = 40 ºC		
1. osnovni materijal	28.4399	28.1117	0.3282
2. područje zavara	26.1035	25.0421	1.0614
	T = 60 ºC		
1. osnovni materijal	28.5430	27.7530	0.7900
2. područje zavara	26.4530	25.1313	1.3217

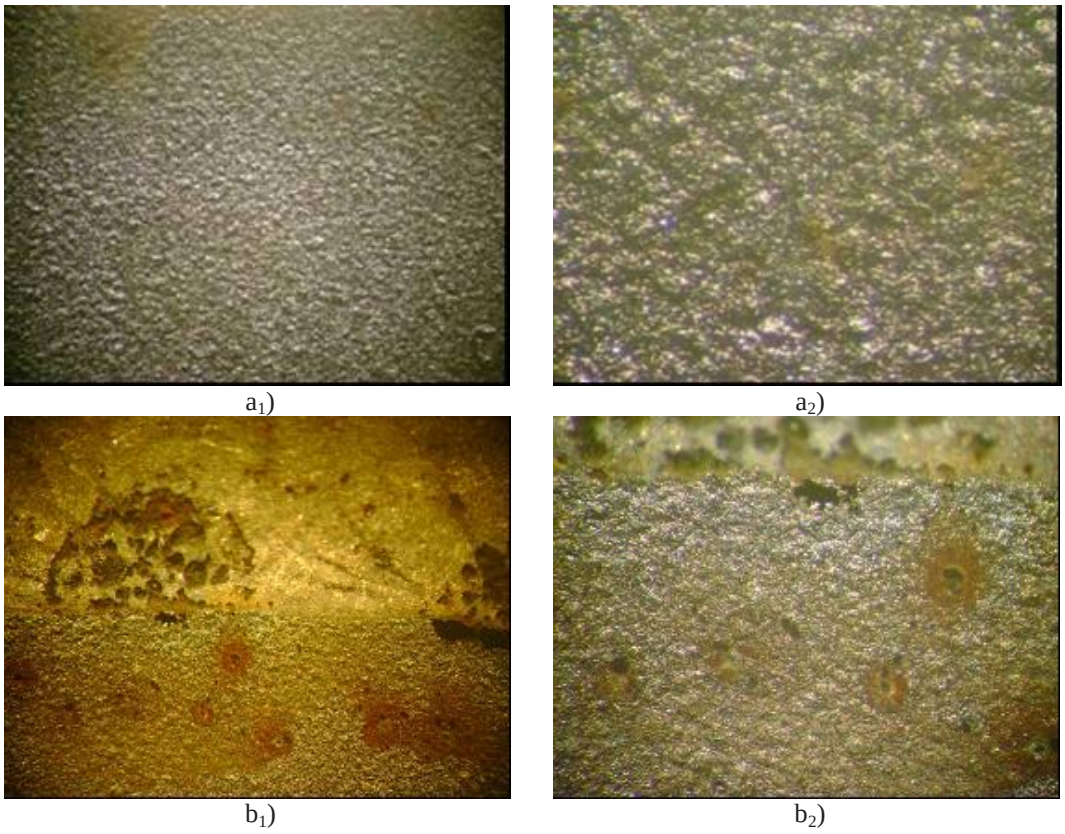
Rezultati u tablici 2 pokazuju da kod oba uzorka čelika dolazi do gubitka mase. U zoni zavara primjećuje se veći gubitak mase, koji postaje izražajniji s porastom temperature elektrolita. Ova zapažanja potvrđuju i snimke površina uzoraka (slike 1 i 2).



a_1) a_2)

b_1) b_2)

Slika 1. Snimke površine čelika AISI 316L, uzorka osnovnog materijala nakon izlaganja 72 h otopini $FeCl_3$, pri temperaturi otopine 40 ºC, uz uvećanje 20 puta a_1) i 50 puta a_2) i uzorka područja zavara uz uvećanje 20 puta b_1) i 50 puta b_2).



Slika 2. Snimke površine čelika AISI 316L, uzorka osnovnog materijala nakon izlaganja 72 h otopini $FeCl_3$, pri temperaturi otopine 60 ºC, uz uvećanje 20 puta a_1) i 50 puta a_2) i uzorka područja zavara uz uvećanje 20 puta b_1) i 50 puta b_2).

Na površini osnovnog materijala nisu uočena lokalna korozijska oštećenja, ali se na određenim mjestima može uočiti promjena boje uzorka iz srebrno-sive prema boji hrđe (narančasto-smeđe nijanse). Za razliku od uzorka osnovnog materijala, na površini uzorka zone zavara vidljiva su značajna korozijska oštećenja. Iz slika se vidi da je napadnut sam zavar kao i površina čelika uz zavar (zona utjecaja topline). Povećanjem temperature elektrolita korozijski napad na uzorke postaje sve intenzivniji.

Ciklička potenciodinamička polarizacijska mjerenja provedena su na uzorcima nehrđajućeg čelika u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini pri temperaturama elektrolita 40 ºC i 60 ºC. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 3 i 4. Polarizacijska mjerenja su započeta na potencijalu koji je bio 200 mV negativniji od E_{OC}, promjenom potencijala u pozitivnom smjeru, s brzinom promjene od 1 mV/s. Kako su ispitivanja provedena u deaeriranoj NaCl otopini, katodni dio polarizacijskih krivulja najvjerojatnije predstavlja reakciju redukcije H^+ iona, koja se može prikazati jednadžbom (1):

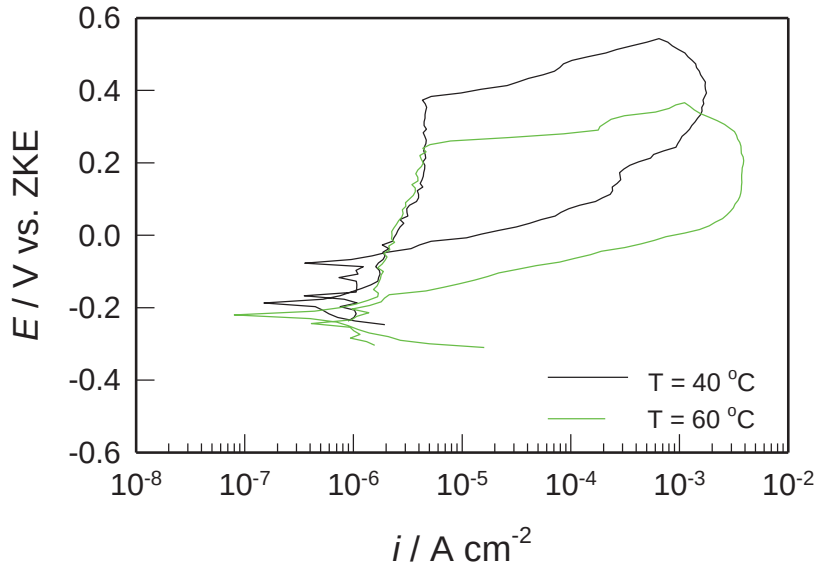
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (1)$$

Anodni dijelovi krivulja pokazuju aktivno-pasivno ponašanje. Aktivno područje može se opisati anodnom oksidacijom željeza prema reakciji (2):

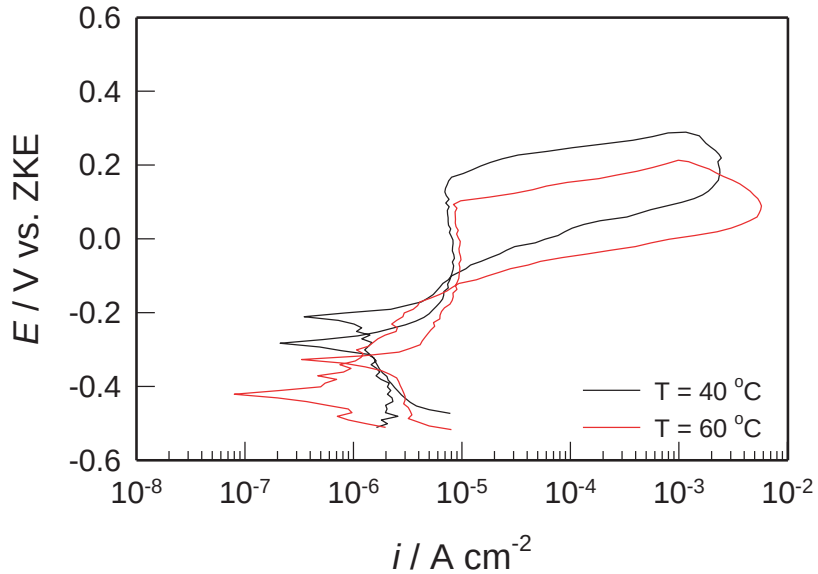
$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad (2)$$

Nakon početnog naglog rasta anodne struje postiže se potencijal pasivacije nakon kojeg se struja značajnije ne mijenja. Daljnjim pozitiviranjem potencijala postiže se vrijednost kritičnog potencijala pri kojem dolazi do razaranja oksidnog sloja i lokalnog otapanja željeza

što izaziva nagli porast struje. Kada anodna gustoća struje dostigne zadanu graničnu vrijednost, smjer polarizacije se mijenja pri čemu može doći do obnavljanja oksidnog filma ili njegovog daljnjeg razaranja. Ukoliko je struja u toj povratnoj promjeni potencijala manja, dolazi do obnavljanja oksidnog filma a u cikličkoj polarizacijskoj krivulji primjećuje se „negativna histereza". U slučaju da je struja pri povratnoj promjeni potencijala veća, oksidni film se ne obnavlja a polarizacijsku krivulju karakterizira „pozitivna histereza" [7], kao što je dobiveno i u ovim ispitivanjima.
Iz dobivenih krivulja određene su vrijednosti karakterističnih potencijala kao što su korozijski potencijal, potencijal pasivacije (E_{pp}), pitting potencijal (E_{pit}) i potencijal repasivacije (E_{rp}). Numeričke vrijednosti ovih potencijala prikazane su u tablici 3.



Slika 3. Cikličke polarizacijske krivulje za čelik AISI 316L (osnovni materijal) u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini pri temperaturama elektrolita 40 i 60 °C.

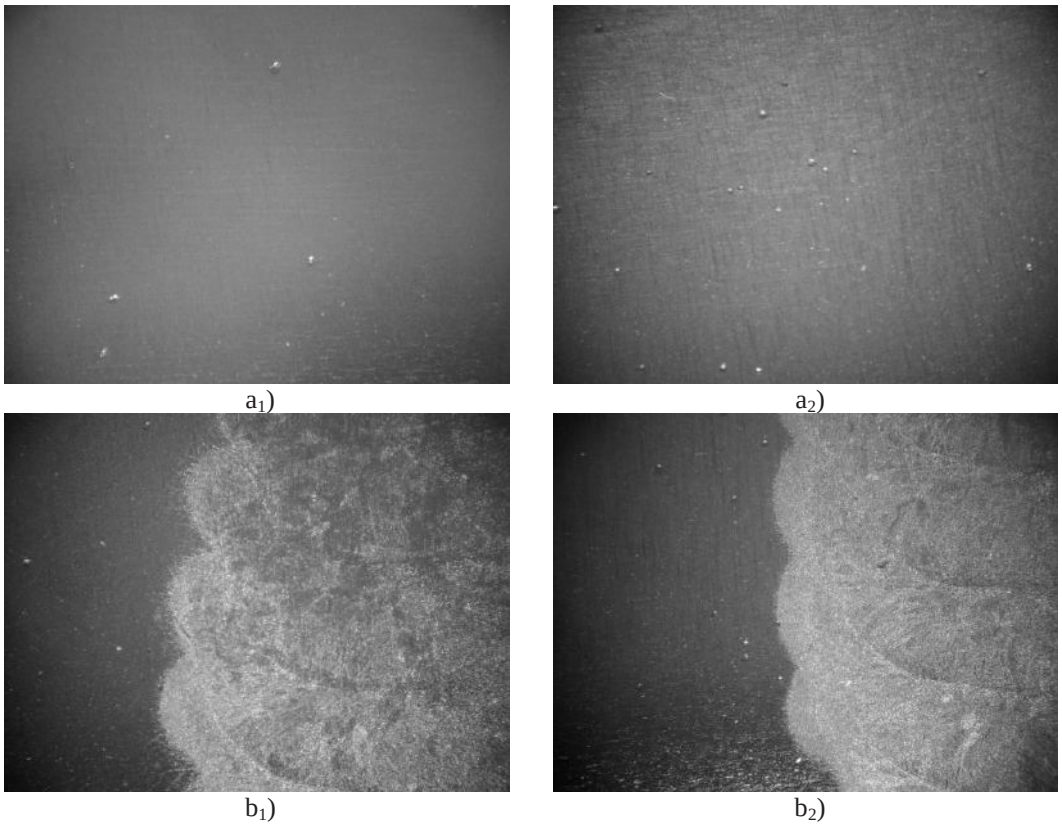


Slika 4. Cikličke polarizacijske krivulje za čelik AISI 316L (područje zavara) u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini pri temperaturama elektrolita 40 i 60 °C.

Tablica 3. Elektrokemijski parametri određeni iz mjerenja cikličkom potenciodinamičkom polarizacijom

Uzorak	E_{kor} / V	E_{pp} / V	E_{pit} / V	E_{rp} / V	$E_{pit} - E_{pp}$ / V
		T = 40 °C			
1. osnovni materijal	-0.187	-0.135	0.383	-0.072	0.518
2. područje zavara	-0.280	-0.133	0.197	-0.211	0.330
		T = 60 °C			
1. osnovni materijal	-0.220	-0.168	0.275	-0.244	0.443
2. područje zavara	-0.327	-0.173	0.130	-0.421	0.303

Otpornost čelika na jamičastu koroziju može se procijeniti na temelju širine pasivnog područja (razlika pitting potencijala i početnog pasivacijskog potencijala), kao i na temelju vrijednosti pitting potencijala. Što je širina pasivnog područja veća i vrijednost pitting potencijala pozitivnija, to je materijal otporniji na jamičastu koroziju [8]. Iz prikazanih dijagrama kao i iz tablice 3 može se vidjeti da je pozitivnija vrijednost pitting potencijala kao i veća širina pasivnog područja dobivena ispitivanjem s osnovnim materijalom. Povećanje temperature elektrolita dovodi do smanjenja korozijske otpornosti nehrđajućeg čelika što se očituje u negativiranju vrijednosti pitting potencijala kao i sužavanju širine pasivnog područja kod oba uzorka. Također je vidljivo da su gustoće struje pri povratnoj promjeni potencijala znatno više kod ispitivanja pri 60 °C u odnosu na gustoće struja pri 40 °C za oba uzorka.
Nakon cikličke potenciodinamičke polarizacije, površine elektroda ispitane su optičkim mikroskopom uz uvećanje 20 puta, a rezultati ispitivanja prikazani su na slici 5.



a_1) a_2)

b_1) b_2)

Slika 5. Površine elektroda nakon cikličke potenciodinamičke polarizacije u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini uz uvećanje od 20 puta: a_1) uzorak osnovnog materijala, T = 40 °C, a_2) uzorak

osnovnog materijala, T = 60 ºC, b_1) uzorak područja zavara, T = 40 ºC i b_2) uzorak područja zavara, T = 60 ºC.

Kao što se iz slika može vidjeti, provođenjem cikličke potenciodinamičke polarizacije u 0.5 mol dm^{-3} NaCl otopini pri temperaturama elektrolita 40 i 60 ºC dolazi do pojave jamičaste korozije na površini uzoraka čelika. S povećanjem temperature elektrolita povećava se i broj jamica na površinama obaju uzoraka.

Rezultati ispitivanja ukazuju na slabiju korozijsku otpornost uzorka područja zavara u odnosu na uzorak osnovnog materijala. Ovakvo ponašanje može se objasniti strukturnim promjenama i kemijskom nehomogenošću koja se može javiti prilikom postupka zavarivanja pri kojem je materijal izložen povišenim temperaturama [9-12]. Strukturna i kemijska heterogenost često je uzrok pojave različitih oblika lokalizirane korozije, kao što su jamičasta korozija, interkristalna korozija i sl. U ovom slučaju dolazi do pojave jamičaste korozije koja je koncentrirana na prijelazu između zavara i osnovnog materijala dakle u tzv. zoni utjecaja topline. Planirana daljnja ispitivanja površine uzoraka pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), uz korištenje neke od tehnika analize površine omogućit će dobivanje cjelovite slike o mehanizmu korozijskog procesa na ispitivanim uzorcima nehrđajućeg čelika.

4. ZAKLJUČCI

Ispitivanjem korozijske otpornosti uzoraka nehrđajućeg čelika AISI 316L (osnovnog materijala i područja zavara) u otopini $FeCl_3$ u trajanju od 72 h, pri temperaturama elektrolita 40 i 60 ºC, mjerenjem gubitka mase utvrđeno je da dolazi do smanjenja mase uzoraka što ukazuje na odvijanje korozijskog procesa. Ispitivanjem optičkim mikroskopom uz mala uvećanja (20 i 50 puta) uočene su promjene, koje se očituju u promjeni boje na određenim mjestima na površini uzorka osnovnog materijala te korozijskim oštećenjima na površini uzorka zone zavara. Povećanjem temperature elektrolita dobiven je veći gubitak mase obaju uzoraka te su površinske promjene uzoraka uslijed odvijanja korozijskih procesa postale izražajnije.

Ispitivanja cikličkom potenciodinamičkom polarizacijom su pokazala da uzorak osnovnog materijala pokazuje šire pasivno područje potencijala kao i pozitivniju vrijednost pitting potencijala, što potvrđuje njegovu manju osjetljivost prema jamičastoj koroziji u odnosu na uzorak područja zavara. Povišenje temperature elektrolita dovodi do smanjenja širine pasivnog područja, kao i do negativiranja vrijednosti pitting potencijala, što ukazuje na smanjenje korozijske otpornosti materijala pri višim temperaturama elektrolita.

Snimke površina elektroda nakon cikličke potenciodinamičke polarizacije pokazali su da dolazi do pojave jamičaste korozije na uzorcima nehrđajućeg čelika. S povišenjem temperature elektrolita povećava se i broj jamica na površini uzoraka.

ZAHVALA

Autori se zahvaljuju djelatnicima brodogradilišta Brodosplit d.d. a posebno Bošku Ivkoviću, dipl. ing. na tehničkoj pomoći pri realizaciji ovih ispitivanja.

5. LITERATURA

[1] ASTM G48-03, Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution, ASTM International. USA.
[2] ASTM G61-86, Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys, ASTM International, USA.
[3] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, 4. seminar DTZI, Pula (2007), 1-11.
[4] M. Mcguire, Stainless steels for design engineers, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2008.
[5] B. Bobić, B. Jegdić, Zavarivanje i zavarene konstrukcije, **4** (2005) 217-223.
[6] St. Matsch, H. Böhni, Russian J. Electrochem. **36** (2000) 1122-1128.
[7] W.S. Tait, An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists, Pair O Docs Publications, Racine Wisconsin, USA, 1994.
[8] M. Gojić, D. Marijan, S. Kožuh, T. Sorić, Kem. Ind. **58** (2009) 253-259.
[9] B.V. Jegdić, B.M. Bobić, Integritet i vek konstrukcija, **7** (2007) 101-104.
[10] I. Juraga, V. Šimunović, Đ. Španiček, METABK **46** (2007) 185-189.
[11] S. Kožuh, M. Gojić, M. Kraljić Roković, Chem. Biochem. Eng. Q. **22** (2008) 421-431.
[12] J.R. Davis, Corrosion of weldments, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2006.

THE EFFECT OF INITIAL ZINC CONCENTRATION AND COAGULANT DOSE ON ZINC REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

N. Vukojević Medvidović, M. Ugrina, I. Nuić, A. Bosnić,
University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

ABSTRACT:

The effect of the initial zinc concentration on zinc removal from aqueous solutions by precipitation and coagulation/flocculation has been investigated using the standard JAR test procedure. Precipitation was carried out with milk lime at pH=8.5, and coagulation/flocculation with the $FeCl_3$ coagulant and the commercial organic polymeric coagulants 815C and 130A. The height of the settlement interface has been graphically plotted against settling time, and the settling velocity of the $Zn(OH)_2$ precipitate has been determined for conditions with and without the addition of various amounts of coagulants. Based on the residual zinc concentration in supernatant solutions and the settling velocity, the zinc removal efficiency has been determined. The results show almost complete zinc removal from all suspensions, but the settling velocity decreases with the increase of the initial zinc concentration. The Kynch and Coa-Clevenger theories have been applied to the calculated values of settling velocity. The total limiting value of mass flux of 0.481 kg/m^2h was obtained at initial zinc concentrations of 0.644 g/L. The addition of a coagulant does not significantly increase the mass flux and the settler area remains unchanged when the zinc concentration is below 0.644 g/L. When zinc concentration exceeds this value, the addition of coagulant significantly increases the mass flux and reduces the settler area by two times.

Keywords: precipitation, coagulation/flocculation, zinc removal, coagulant dose.

1. INTRODUCTION

Ever since early 1970-ies, concerns about the negative impact of heavy metals on human population and aquatic ecosystems have been increased. Many heavy metals and their compounds have been proved to be toxic, while some of them show the tendency to bioaccumulation. It is well known that the largest amount of heavy metals comes from anthropogenic sources in the form of wastewater. The legislation has restricted the release of such wastewater into natural recipients and public sewage systems without prior treatment. Depending on the type, concentration and maximum permissible level of heavy metals ions in wastewater, different procedures can be applied, such as oxidation/reduction, precipitation, ion exchange and membrane technology. It is difficult to remove colloidal particles formed during precipitation due to their size and the surface electrical charge. The destabilization and flocculation of colloid particles enables their removal by sedimentation [1-3]. This paper investigates the effect of addition of coagulants on zinc removal by precipitation and coagulation/flocculation at different initial zinc concentrations in aqueous solutions.

2. EXPERIMENTAL

Materials

- milk lime of industrial grade, γ= 60 g $Ca(OH)_2$/L
- aqueous solution of $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$, γ_o (Zn) =0.247 – 1.227 g/L
- aqueous solution of inorganic coagulant $FeCl_3$, 0.1 mass %
- aqueous solution of organic polymeric coagulants 815C and 130A, 0.05 mass %.

The conventional JAR test procedure was applied to examine coagulation. The suspensions were prepared by drop-wise addition of milk lime to the aqueous solutions with different initial zinc concentrations in order to obtain the adjusted optimal pH value of 8.5 using a pH-meter. The $FeCl_3$, 815C and 130A coagulants were used in dosages of 1, 2, 4 and 8 mL/L. Four JAR test beakers were filled with 0.5 L suspension and set up at room temperature for each trial. After gentle mixing at 50 rpm for 2-3 min, the solution was poured into a graduated cylinder and the settlement interface was monitored up to the constant sludge level. The volume of wet sludge and the mass of dry sludge were determined. The residual zinc concentration was determined in the supernatant solution by complexometric titration in an acid medium, using the highly selective indicator 3, 3' Dimethylnaphthidin [4] and verified by ion chromatography (Methrom 761 Compact IC).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Zinc removal without coagulant addition

The height of the settlement interface has been graphically plotted against settling time in Figure 1, for suspensions with initial zinc concentrations in the range of 0.247 - 1.227 g/L without the addition of a coagulant.

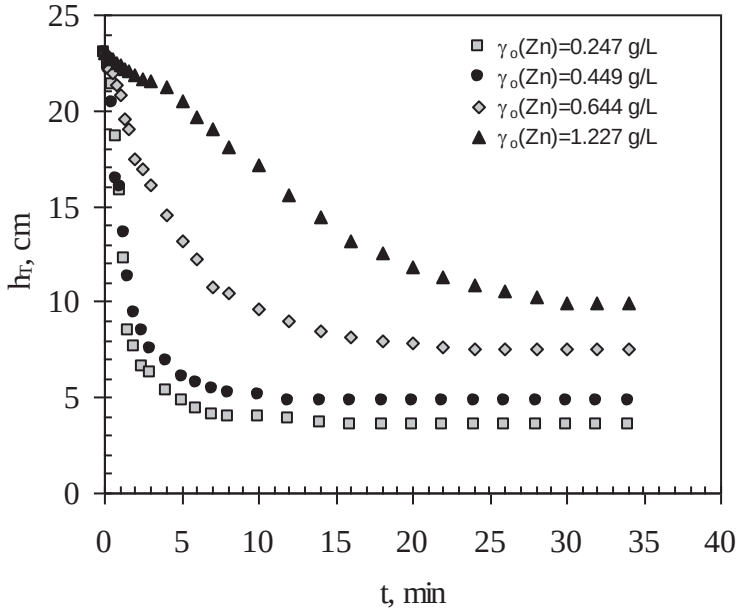


Figure 1. Settling curves for suspensions with different initial zinc concentrations without coagulant addition.

From the graphical dependencies shown in Figure 1, the settling velocity has been determined using the Kynch theory [5-7]. Figure 2 shows the effect of the initial zinc concentration in the suspension on the zinc removal efficiency and settling velocity without coagulant addition.

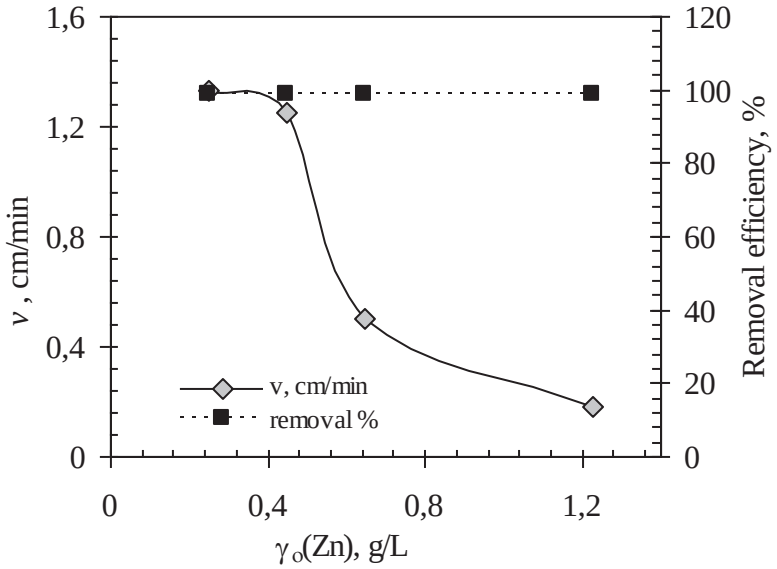


Figure 2. The effect of the initial zinc concentration on the zinc removal efficiency and settling velocity without coagulant addition.

The results show that complete zinc removal has been achieved for all examined zinc concentrations. These results were expected because the process was carried out at pH=8.5,

optimal for precipitation of zinc hydroxide with milk lime. However, with increasing zinc concentrations in the inlet suspension, the settling velocity significantly decreases. It is obvious that with the increase of the initial zinc concentration, the initially formed precipitate with smaller particles settles more slowly, according to the Stokes' law.

Zinc removal with coagulant addition

The addition of coagulants reduces the stability of the suspension, stimulates the aggregation of zinc hydroxide in settling flocks and increases the settling velocity. Therefore, this paper investigates the effect of the inorganic coagulant $FeCl_3$ and the commercial organic polymeric coagulants 815C and 130A on the settling velocity of zinc hydroxide. Figure 3 shows the results of the zinc removal efficiency and settling velocity without and with coagulants.

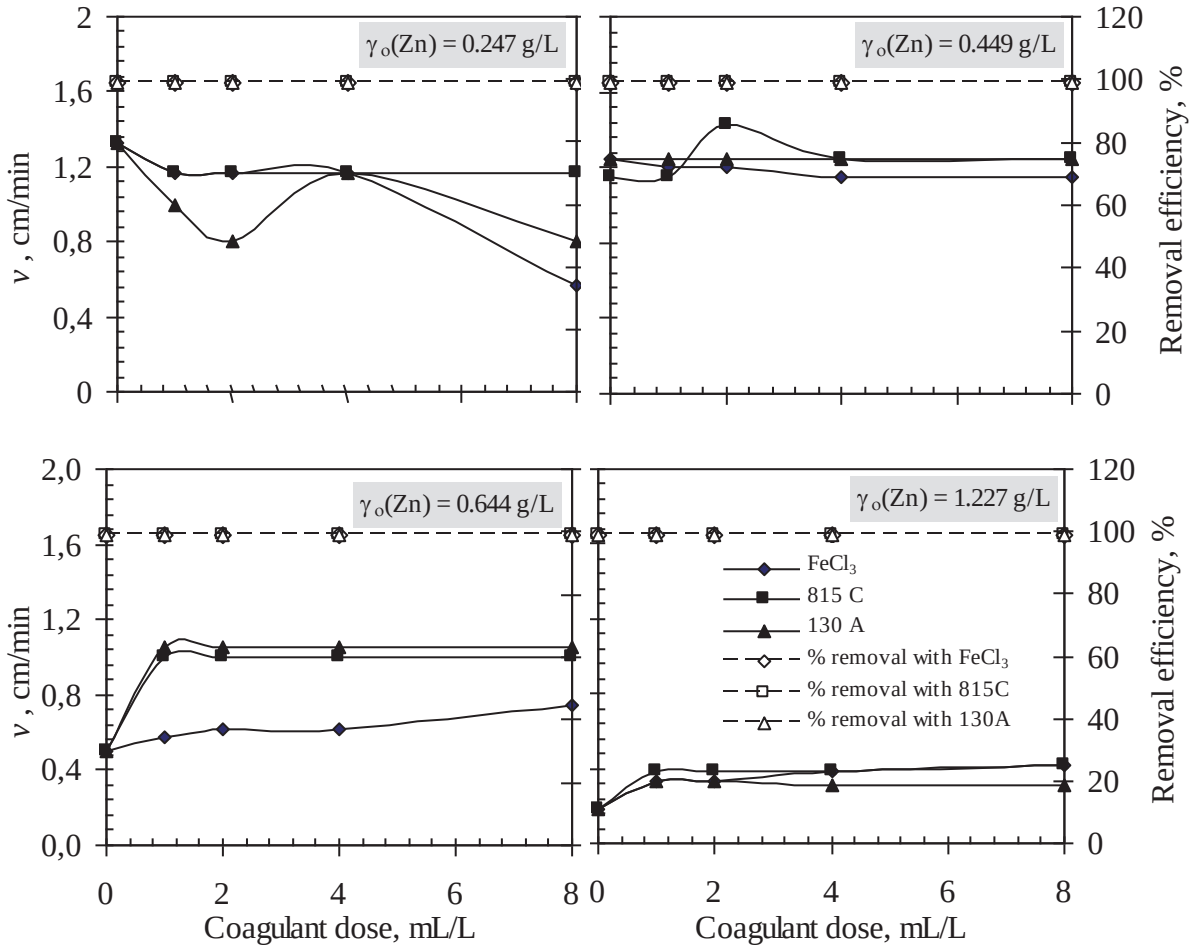


Figure 3. The effect of the coagulant dose on zinc removal efficiency and settling velocity for different initial zinc concentrations.

It may be observed that almost complete zinc removal (> 99%) was achieved in all experiments. In the suspension with the initial zinc concentration of 0.247 g/L the maximum settling velocity was achieved without the coagulant addition.

In the suspension with the initial zinc concentration of 0.449 g/L, the dose of $FeCl_3$ and 130A does not significantly effect the settling velocity. The addition of 2 mL/L of the 815C coagulant increases the settling velocity from 1.15 to 1.43 cm/min.
The addition of $FeCl_3$ slightly increases the settling velocity in the suspension with the initial zinc concentration of 0.644 g/L, while the dose of 1 mL/L of the 815C and 130A coagulant increases the settling velocity from 0.5 to 1 cm/min. A further increase of the coagulant dose does not effect the settling velocity.
At the concentration of 1.227 g/L, the settling velocity increases by two times compared to the experiment without the coagulant addition. However, the resulting settling velocity is significantly smaller compared to the settling velocity observed in other experiments with lower initial zinc concentrations.

Calculation of the settler area for conditions with and without the coagulant addition

For practical applications, it is necessary to maintain that concentration of the inlet suspension at which the optimal settling velocity is obtained. According to the Coa-Clevenger theory [5-7], the settler size required for settling should be such that the total mass flux does not exceed the value at which the solid phase may be carried towards the exit. If the solid phase does not appear at the exit of the settler and the particles settle to the bottom, the total mass flux must be constant at all depths below the point at which the suspension enters into the settling basin. Therefore, when calculating the settler, it is necessary to determine the concentration at which the total limiting mass flux Ψ_{TL} is achieved. The total mass flux can be calculated from the following equation:

$$\Psi = v/ [(1/\gamma)-(1/\gamma_{outlet})] \quad (1)$$

where:

Ψ - total mass flux, kg /m^2 h
γ - concentration of solids in area of decreasing velocity, kg/m^3
γ_{outlet} - concentration of solids in the outlet, kg/m^3.

The required area of the settling basin can be calculated as follows:

$$A = Q \cdot \gamma / \Psi \quad (2)$$

where:

A – area of the settling basin, m^2
Q – volumetric feed rate of suspension, m^3/h.

Based on the results for settling velocity for different initial zinc concentrations, the total mass fluxes have been calculated. If we assume the volumetric feed rate of 1 m^3/h, the area of the settler can be calculated according to the Equation 2. Figure 4 presents the results for the total mass flux and settler area.

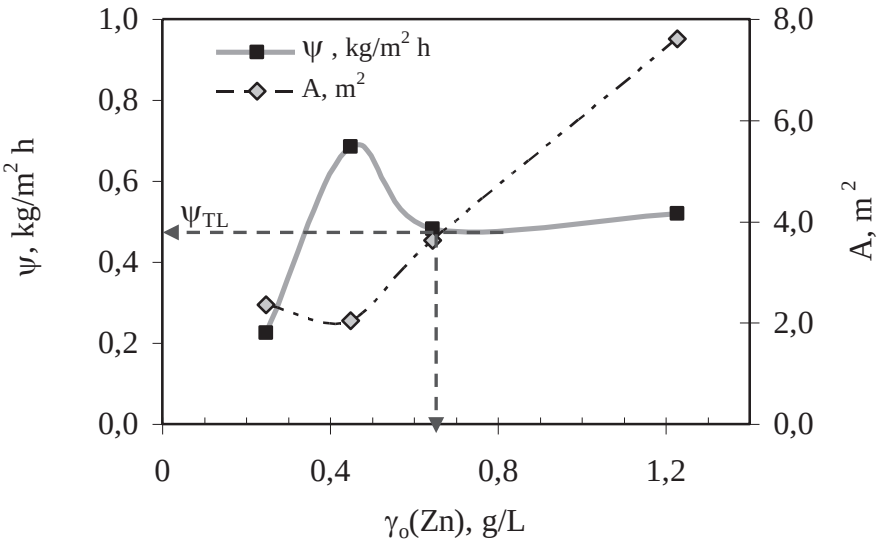


Figure 4. Total mass flux (Ψ) and area of the settler (A) for different initial zinc concentrations.

The total mass flux curve for different initial zinc concentrations (Figure 4) has a typical shape [5-7]. By pulling the line parallel to the x axis up to the point of inflection, the limiting value of the total mass flux equals Ψ_{TL}=0.481 kg/m^{2}h. This value represents the minimum amount of the solid phase which will be settled per unit area and time. The total limiting mass flux was obtained when the zinc concentration was 0.644 g/L. This indicates that the process should be carried out under conditions in which the zinc concentration in the inlet suspension does not exceed this threshold. Substituting the experimental results obtained for initial zinc concentrations of γ_o=0.449 g/L and γ_o=0.664 g/L with and without the coagulant addition into Equations 1 and 2, the total mass flux (Ψ) and settler area (A) have been calculated. Figure 5 presents the results.

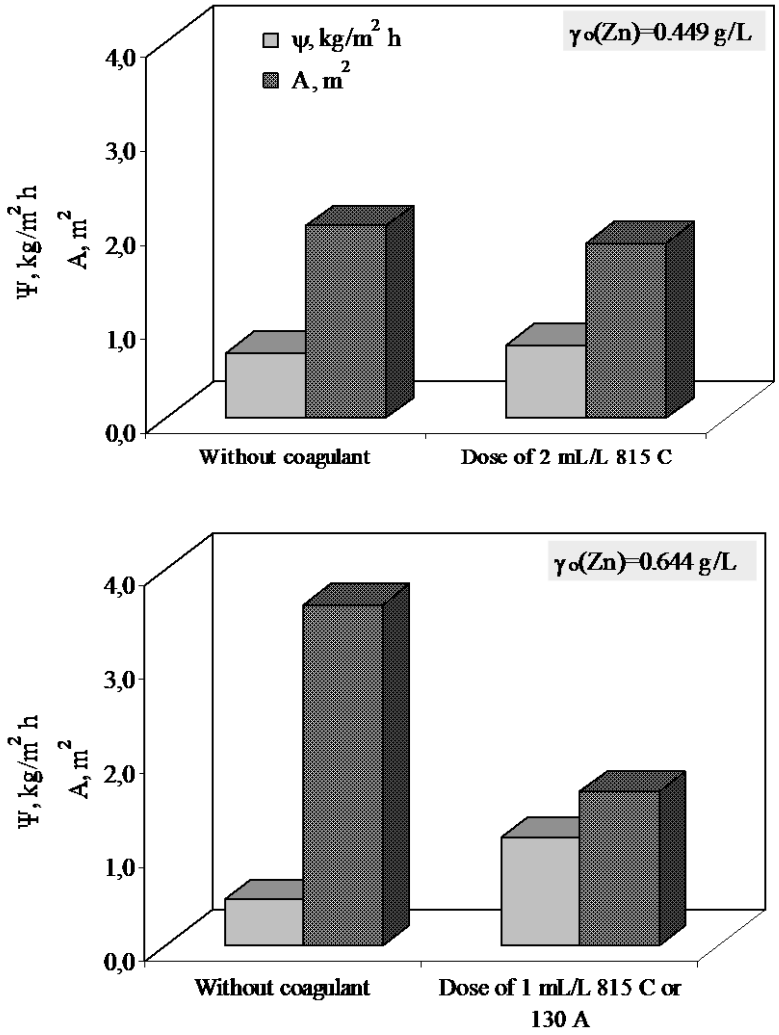


Figure 5. Comparison of the total mass flux (Ψ) and settler area (A) for conditions with and without coagulant addition.

The results show that with the initial zinc concentration of 0.449 g/L, the coagulant dose of 2 mL/L 815C slightly increases the mass flux and slightly decreases the area of the settler. However, in the suspension with the initial zinc concentration of 0.644 g/L, the addition of 1 mL/L of 815C and 130A increases the settling velocity from 0.5 to 1.05 cm/min, increases the mass flux significantly and reduces the settler area by two times.

4. CONCLUSION

The results in this paper indicate that the addition of coagulants does not significantly effect the mass flux and settler area when zinc concentration in the inlet suspension is below 0.644 g/L. If zinc concentration in the inlet suspension exceeds this value, the addition of an appropriate coagulant can significantly increase the mass flux and reduce the settler area by two times. However, additional experiments and analyses of experimental results should be carried out to determine the effectiveness of the coagulants for practical applications.

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] O. Amuda, I. Amoo, K. Ipinmoroti, O. Ajavi., *Coagulation / flocculation process in the removal of trace metals present in industrial wastewater,* J. Appl. Sci. Environ. 10 (2006) 159-162.
[2] L. D. Benefield, J. F. Judkins and B. L. Weand, *Process chemistry for water and wastewater treatment*, Prentice-Hall Inc., New Jersey (1982) 137-140.
[3] G. Tchnobanoglous, F.L. Burton, *Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse*, 3rd Edition, MetCalf & Eddy, Inc., Boston (1991) 220-240.
[4] Complexometric Assay Methods with Triplex, E. Merck (ur.), Darmstadt (1982) 55.
[5] M. Hraste, *Mehaničko procesno inženjerstvo*, HINUS, Zagreb (2003) 40-46.
[6] J. M. Coulson, J. F. Richardson, J. R Backhurst, J. H. Harker, *Chemical Engineering*, 5th Edition, London, England (2002) 245-265.
[7] F. Concha, R. Burger, *Thickening in the 20th century: a historical perspective*, Minerals & Metallurgical Processing 20 (2003) 57-67.

TERMODINAMIKA SKRUĆIVANJA AlSi11Cu$_2$(Fe) LEGURE

THERMODYNAMIC OF AlSi11Cu$_2$(Fe) ALLOY SOLIDIFICATION

Z. Zovko Brodarac[1], T. Holjevac Grgurić[1], V. Kalauz, F. Unkić[1]
[1] University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

SAŽETAK:

Legura AlSi11Cu2(Fe) pripada skupini „eutektičkih" Al-Si legura sa superiornim mehaničkim i tehnološkim svojstvima. Obzirom na uobičajenu primjenu sekundarnog uložnog materijala i visoki udio legirajućih i pratećih elemenata, indicirano je i nastajanje niza kompleksnih intermetalnih faza tijekom skrućivanja legure. Termodinamičko ispitivanje AlSi11Cu2(Fe) legure obuhvatilo je modeliranje ravnotežnog faznog dijagrama, simultanu toplinsku analizu i mikrostrukturna ispitivanja radi povezivanja utvrđenih temperatura / temperaturnih intervala s uočenim mikrostrukturnim konstituentima. Utvrđen je slijed skrućivanja AlSi11Cu2(Fe) legure: primarni α_{Al}, eutektik $\alpha_{Al}+\beta_{Si}$, intermetalne faze na osnovi željeza Al_5FeSi, i niz sekundarnih eutektičkih faza na osnovi bakra $Al_xCu_yMg_zSi_w$, Al_xCu_yFe i Al_2Cu s pripadajućim temperaturnim intervalima izdvajanja.

Ključne riječi: *Al-Si legura, termodinamičko modeliranje, DSC analiza, mikrostruktura.*

ABSTRACT:

An alloy AlSi11Cu2(Fe) belongs to the group of „eutectic" Al-Si alloys characterized by superior mechanical and technological properties. Related to common application of secondary charge material and high content of alloying and trace elements, a number of complex intermetallic phase during the solidification of the alloy has been indicated. Thermodynamic investigation of AlSi11Cu2(Fe) alloy comprehends modeling of equilibrium phase diagram, simultaneous thermal analysis and microstructural examination in order to correlate established temperatures / temperature intervals with noticed microstructural constituents. Solidification sequence of AlSi11Cu2(Fe) alloy has been established: primary α_{Al}, eutectic $\alpha_{Al}+\beta_{Si}$, intermetalic phase on the iron base Al_5FeSi, and secondary eutectic phase on the ,
,0copper base $Al_xCu_yMg_zSi_w$, Al_xCu_yFe and Al_2Cu with corresponding temperature precipitation intervals.

Key words: *Al-Si alloy, thermodynamic modeling, DSC analysis, microstructure*

1. UVOD

Glavnina uložnog materijala pri proizvodnji aluminijskih odljevaka predstavlja sekundarni aluminij dobiven recikliranjem otpada, prvenstveno zbog ostvarene uštede od 95% u odnosu na proizvodnju primarnog aluminija iz boksita [1-4]. Budući su osnovni izvori povrata za proizvodnju sekundarnog aluminija limenke (58 %), iz građevinarstva (85%) i konstrukcija, te dijelovi transportnih vozila (95%) [5] za očekivat je i značajan udio pratećih elemenata, čija interakcija s aluminijem i legirajućim elementima indicira nastajanje intermetalnih faza koje različito utječu na svojstva odljevaka.

Legura AlSi11Cu2(Fe) je „eutektičkog" sastava i posjeduje relativno nisku točku taljenja i uzak temperaturni interval skrućivanja što indicira razvoj jednoliko raspoređene eutektičke mikrostrukture zaslužne za superiorna mehanička i upotrebna svojstva. Silicij je osnovni legirajući elemenat koji doprinosi dobroj livljivosti aluminijskih legura i značajno poboljšava otpornost na tople pukotine i sposobnost napajanja. Od pratećih elemenata značajan utjecaj u ovim legurama imaju bakar i željezo [6]. Sinergija djelovanja utjecajnih legirajućeg i pratećih elemenata doprinosi nastanku različitih intermetalnih faza [7]. U tablici 1 prikazan je slijed skrućivanja AlSi11Cu2(Fe) legure koji otkriva razvoj mogućih mikrostrukturnih konstituenata.

Tablica 1. Reakcije koje se odvijaju tijekom skrućivanja AlSi11Cu2(Fe) legure [7].

Temperatura, °C	**Opis reakcije**	**Reakcija**
571	razvoj dendritne mreže	$L \rightarrow \alpha_{Al}$
571	precipitacija AlMnFe i AlFeSi faza	$L \rightarrow \alpha_{Al} + Al_{15}(FeMn)_3Si_2$
		$L \rightarrow \alpha_{Al} + Al_{15}(FeMn)_3Si_2 + Al_5FeSi$
571 - 568	osnovna eutektička reakcija i precipitacija Si i MnFe faza	$L \rightarrow \alpha_{Al} + \beta_{Si} + Al_{15}(FeMn)_3Si_2 + Al_5FeSi$
568 - 502	precipitacija Al_2Cu faze	$L \rightarrow \alpha_{Al} + Al_2Cu + Al_5FeSi + \beta_{Si}$
568 - 502	precipitacija AlCuMg faza	$L \rightarrow \alpha_{Al} + \beta_{Si} + Al_2Cu + Al_5Mg_8Cu_2Si_6$

Istovremeno uz razvoj dendritne mreže primarnog aluminija dolazi do precipitacije visokotemperaturnih faza na bazi željeza $Al_{15}(MnFe)_3Si_2$ i Al_5FeSi faze. Slijedi osnovna eutektička reakcija nastajanja $\alpha_{Al} + \beta_{Si}$. Posljednje skrućujuće faze su intermetalne faze na bazi bakra Al_2Cu i magnezija $Al_5Mg_8Cu_2Si_6$.

Procjena tijeka skrućivanja AlSi11Cu2(Fe) legure putem modeliranja ravnotežnog faznog dijagrama omogućit će predviđanje razvoja mikrostrukturnih konstituenata. Simultana toplinska analiza dat će uvid u termodinamiku skrućivanja legure egzaktnim utvrđivanjem temperatura izdvajanja pojedinih faza, čije će se prisustvo utvrditi metalografskom analizom uzoraka.

2. METODOLOGIJA ISPITIVANJA

Preliminarno je provedeno modeliranje faznog dijagrama programskom podrškom ThermoCalc radi uvida u slijed izdvajanja faza i pretpostavku mogućeg razvoja mikrostrukture, na osnovu proračuna temperaturne stabilnosti značajnih faza AlSi11Cu2(Fe) legure.

Metodologija ispitivanja bazirala se na simultanoj tehnici toplinske analize s diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijom (DSC/TG) uzoraka AlSi11Cu2(Fe) legure radi utvrđivanja temperatura značajnih faznih transformacija i izdvajanja karakterističnih mikrostrukturnih konstituenata. Analiza je provedena na uređaju za toplinsku analizu NETZSCH Jupiter 449.

Procjena termodinamike i slijeda skrućivanja korelirana je s mikrostrukturom uzoraka proučavanom na optičkom mikroskopu Olympus GX 51. Metodom usporedbe karakterističnih mikrostrukturnih konstituenata s atlasom mikrostruktura utvrđen je razvoj mikrostrukture i slijed skrućivanja ispitivane AlSi11Cu2(Fe) legure.

3. REZULTATI I RASPRAVA

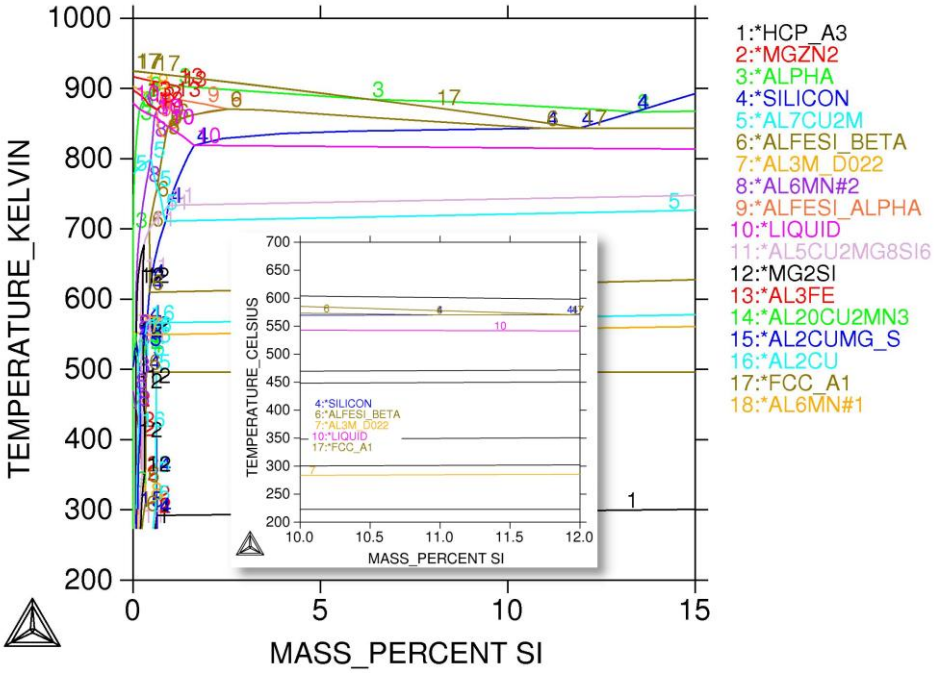
Kemijski sastav ispitivane legure usporedno je prikazan s onim propisanim normom u tablici 2.

Tablica 2. Kemijski sastav legure EN AC – 46100 [8] i ispitivanog uzorka legure AlSi11Cu2(Fe).

Element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti
EN AC-46100	10,0 – 12,0	1,1	1,5-2,5	0,55	0,30	0,15	0,45	1,7	0,25	0,25	0,25
Uzorak AlSi11Cu2(Fe) legure	11,34	0,853	1,82	0,196	0,233	0,042	0,073	0,696	0,120	0,020	0,048

Ispitivana AlSi11Cu2(Fe) legura u potpunosti zadovoljava normom propisan sadržaj elemenata, te se očekuje predviđeni slijed skrućivanja i razvoja mikrostrukture.

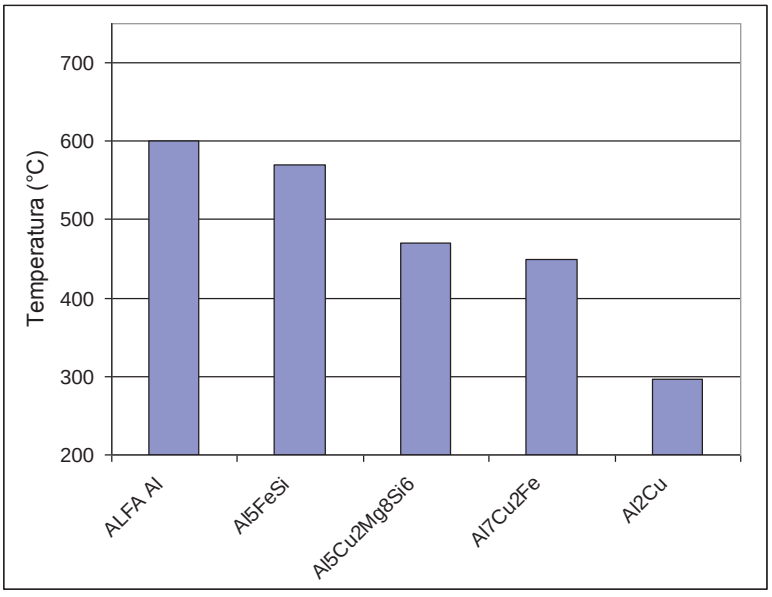
S inicijalnim uvjetima kemijskog sastava, te temperature lijevanja od 700°C, provedeno je modeliranje ravnotežnog faznog dijagrama putem programske podrške ThermoCalc. Fazni dijagram prikazan je na slici 1.



Slika 1. Ravnotežni fazni dijagram AlSi11Cu2(Fe) legure.

Ravnotežni fazni dijagram AlSi11Cu2(Fe) legure pri utvrđenom masenom sadržaju silicija od 11,34 mas.% otkriva izdvajanje primarnog aluminija pri 599,85°C, visokotemperaturne Al_5FeSi faze i eutektičkog silicija pri 569,85°C, te kompleksnih sekundarnih eutektičkih faza $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ pri 469,85°C i Al_7Cu_2Fe pri 448,85°C. Posljednja skrućujuća faza je Al_2Cu koja se započinje izdvajati pri 295,85°C. Modeliranje ravnotežnog stanja legure indicira stabilnost likvidus faze od početne temperature lijevanja od 726,85°C sve do 542,85°C. Pri inicijalnoj temperaturi od 726,85°C uz likvidus fazu utvrđena je prisutnost komplesnih faza na osnovi Al_xTi + Al_xB za koje se pretpostavlja da čine ishodište nukleacije (teorija dupleks nukleacije).

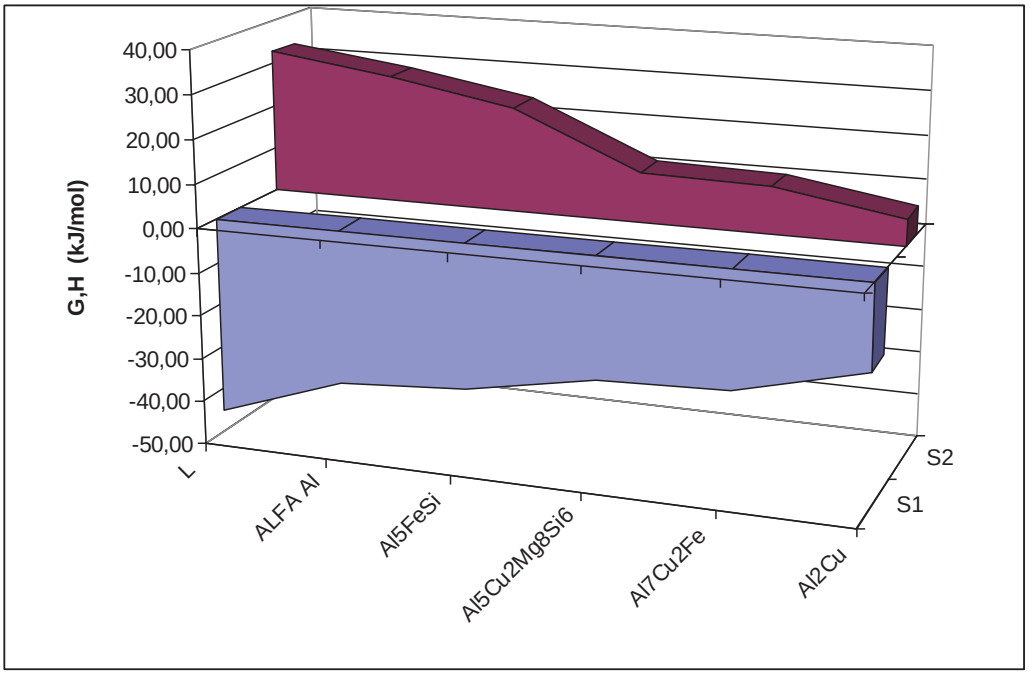
Modelirani temperaturni intervali pojedinih faza pri skrućivanju ispitivane legure prikazani su slikom 2.



Slika 2. Intervali skrućivanja pojedinih faza.

Modeliranjem su utvrđene početne temperature i indicirani su temperaturni intervali stabilnosti potencijalno prisutnih faza do sobne temperature.

Osim navedenog, modeliranjem su utvrđene Gibsova slobodna energije i entalpija pri izdvajanju pojedinih faza, kako je prikazano slikom 4.

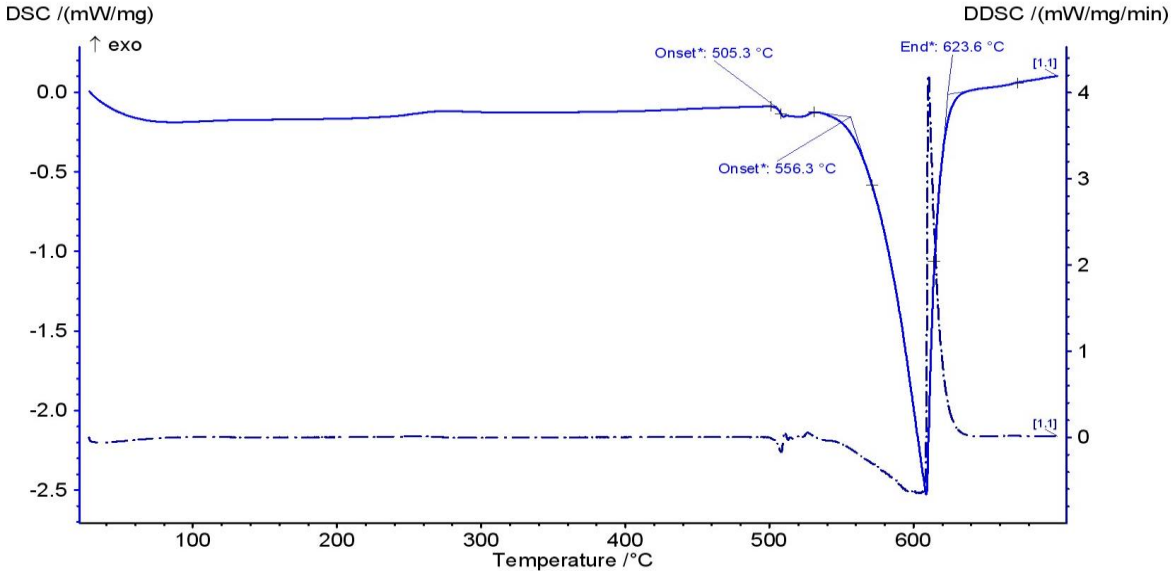


Slika 3. Slobodna Gibsova energija i entalpija pri skrućivanju AlSi11Cu2(Fe) legure.

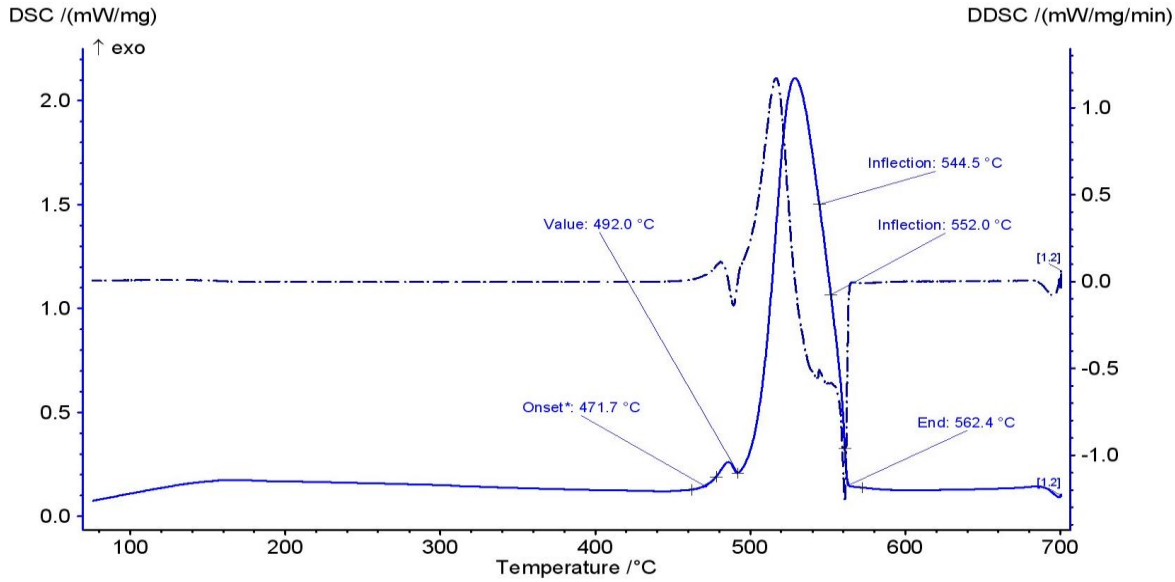
Uočava se očekivani porast slobodne Gibsove energije, te smanjenje entalpije izdvajanjem svake slijedeće faze, što indicira približavanje ravnotežnom stanju s napredovanjem skrućivanja.

Simultana toplinska analiza uzorka AlSi11Cu2(Fe) legure tehnikom diferencijalne kalorimetrije omogućila je predviđanje tijeka skrućivanja obzirom na fazne promjene u uzorku tijekom zagrijavanja uzorka do 700°C i hlađenja istog do sobne temperature brzinom od 10 K/s. Navedena brzina omogućava usporedbu predviđenog i stvarnog ponašanja legure, te daje uvid u temperaturni slijed faznih transformacija legure u uvjetima koji se približavaju ravnotežnim. Krivulje zagrijavanja i hlađenja prikazane su slikom 4a i 4b.

a)



b)



Slika 4. DSC analiza uzorka AlSi11Cu2(Fe) legure.
a) Krivulja zagrijavanja uzorka.
b) Krivulja hlađenja uzorka.

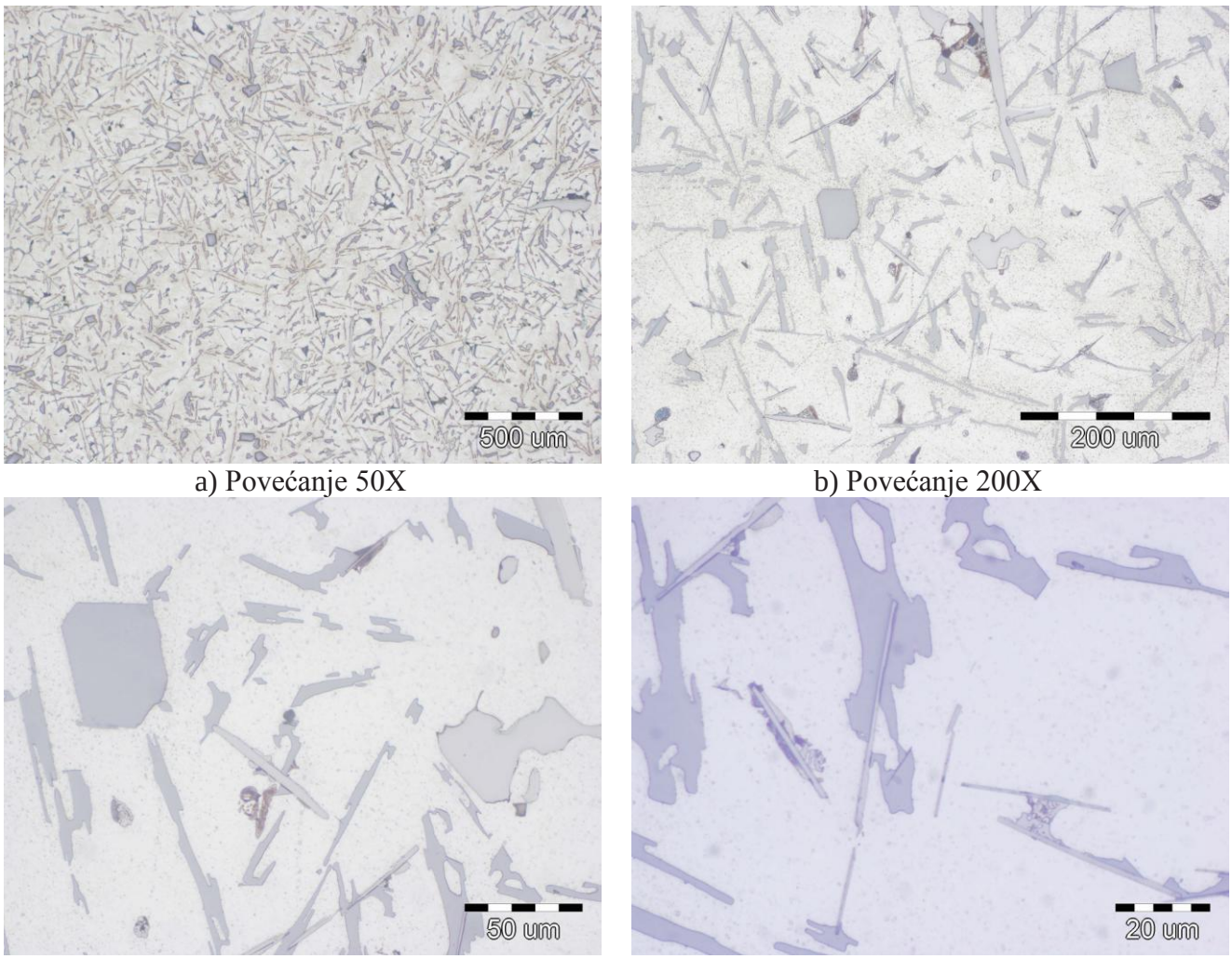
Krivulje zagrijavanja i hlađenja ukazuju na likvidus temperaturu od T_L = 623,6 °C, temperaturni interval odvijanja eutektičke reakcije T_E = 562,4 – 556,3 °C, izdvajanje sekundarnih eutektičkih faza pri temperaturi T_{E2} = 552,0 °C i T_{E3} = 544,5 °C solidus temperaturu T_S = 505,3 °C. Uočeni su i pikovi koji indiciraju precipitaciju faza u krutom stanju pri temperaturi T_{E4} = 492,0 °C. Interval skrućivanja legure iznosi T_{L-S} = 118,3 °C.

Realne vrijednosti dobivene DSC analizom otkrivaju niz kompleksnih reakcija pri skrućivanju ispitivane AlSi11Cu2(Fe) legure. Usporedbom s modeliranjem dobivenim podacima uočava se sličan slijed skrućivanja koji je kod realnog uzorka pomaknut prema višim vrijednostima temperature. Može se pretpostaviti usporedni slijed skrućivanja kako je prikazano tablicom 3.

Tablica 3. Usporedni slijed skrućivanja AlSi11Cu2(Fe) legure.

Redni broj reakcije	Temperatura odvijanja, °C		Pretpostavljena reakcija
	ThermoCalc	DSC	
1	599,85	623,6	Razvoj dendritne mreže
2	569,85	562,4-556,3	Izdvajanje Al_5FeSi faze i odvijanje eutektičke reakcije
3	469,85	552,0	Izdvajanje sekundarne eutektičke faze $Al_xCu_yMg_zSi_w$
4	448,85	544,5	Izdvajanje sekundarne eutektičke faze Al_xCu_yFe
5	295,85	492,0	Izdvajanje sekundarne eutektičke faze Al_2Cu

Dokazivanje potencijalno prisutnih faza u mikrostrukturi pretpostavljenih modeliranjem i DSC analizom provedeno je metalografskom analizom. Snimke uzoraka dobivene mikrostrukturnom analizom na optičkom mikroskopu prikazane su slikom 5.



a) Povećanje 50X b) Povećanje 200X

c) Povećanje 500X d) Povećanje 1000X

Slika 5. Mikrostruktura uzorka AlSi11Cu2(Fe) legure pri različitim povećanjima.

Mikrostruktura uzorka AlSi11Cu2(Fe) legure ukazuje na ravnomjerno raspoređen eutektički silicij s nešto primarnih nadeutektičkih čestica silicija, morfologije pločica, u centrima eutektičkih kolonija. Veća povećanja (200X) otkrivaju prisustvo željeznih faza morfologije iglica stehiometrije Al_5FeSi okruženih s precipitiranim sekundarnim eutektičkim fazama. Najveća povećanja (500X i 1000X) indiciraju da su upravo iglice intermetalne faze na osnovi željeza mjesta na kojima dolazi do naknadnog izdvajanja sekundarnih eutektičkih faza na osnovi bakra. Usporedbom njihove morfologije s atlasom mikrostruktura [9] ukazuje na Al_xCu_yFe i/ili $Al_xCu_yMg_zSi_w$ faze. Samostalnim intermetalnim fazama na granicama zrna se na osnovu morfologije pripisuje stehiometrija Al_2Cu i svojom raspodjelom one indiciraju posljednja skrućujuća područja ispitivane AlSi11Cu2(Fe) legure

Analiza dobivene mikrostrukture, proučavanjem mjesta na kojima se pojedine intermetalne faze izdvajaju, potvrđuje modeliranjem i DSC analizom pretpostavljeni slijed skrućivanja AlSi11Cu2(Fe) legure.

4. ZAKLJUČCI

Legura AlSi11Cu2(Fe) je najčešće primjenjivana legura koja zbog svog eutektičkog sastava ima superiorna mehanička i tehnološka svojstava. Zbog uobičajene primjene u tehnologijama visokotlačnog lijevanja koje karakteriziraju visoke temperature lijevanja često nije moguće egzaktno utvrditi mikrostrukturne konstituente, njihovu morfologiju i raspodjelu koji mogu narušiti zahtijevana svojstva. Termodinamičkim modeliranjem ispitivane legure nastojale su se utvrditi potencijalno prisutne intermetalne faze i temperaturni interval njihova izdvajanja.

Termodinamičko ispitivanje AlSi11Cu2(Fe) legure obuhvatilo je termodinamičko modeliranje ravnotežnog faznog dijagrama, simultanu toplinsku analizu tehnikom diferencijalne kalorimetrije i mikrostrukturna ispitivanja radi povezivanja dobivenih temperatura / temperaturnih intervala s dobivenim mikrostrukturnim konstituentima. Pritom je pretpostavljen temperaturni slijed skrućivanja legure (vrijednosti u zagradama predstavljaju teorijske, modelirane temperature) s pripadajućim mikrostrukturnim konstituenatima:

Redni broj reakcije	Temperatura odvijanja reakcije, °C	Pretpostavljena reakcija
1	623,6-599,85	Razvoj dendritne mreže
2	556,3-569,85	Izdvajanje Al_5FeSi faze i odvijanje eutektičke reakcije
3	552,0 (469,85)	Izdvajanje sekundarne eutektičke faze $Al_xCu_yMg_zSi_w$
4	544,5 (448,85)	Izdvajanje sekundarne eutektičke faze Al_xCu_yFe
5	492,0 (295,85)	Izdvajanje sekundarne eutektičke faze Al_2Cu

Utvrđen slijed skrućivanja čini okosnicu razvoja mikrostrukture odgovorne za kvalitativna ispitivanja odljevaka. Shodno tome, posebnu je pažnju potrebno posvetiti kemijskom sastavu legure obzirom na niz interakcija između elemenata koje mogu rezultirati izdvajanjem kompleksnih intermetalnih faza s različitim utjecajem na svojstva odljevaka.

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 aluminum, Technical Paper, **47**(2004), 78-81.
3. K. Krone, Aluminiumrecykling, Institut und Lehrstuhl der RWTH Aachen
4. The truth about recycling, The Economist, 2007 (7), http://www.economist.com/opinion/displaystory.cfm?story_id=9249262/
5. European Aluminium Association, Aluminium recycling, http://www.eaa.net/en/about-aluminium/aluminium-and-sustainability/aluminium-recycling/
6. BAKER, H.: Alloy Phase Diagrams. ASM Handbook – Volume 3. ASM International, Materials Park. Ohio, 1992., p. 253
7. L. Bäckerund, G. Chai, J. Tamminen: Solidification Characteristics of Aluminium Alloys, Foundry Alloys, AFS/Skanaluminium, Stockhlom, **2**, (1999).
8. EN 1706:1998 Aluminum and aluminum alloys – Castings – Chemical compositions and mechanical properties
9. L. Backerund, G. Chai, J. Tamminen, Solidification Characteristics of Aluminium Alloys, Volume 2, Foundry Alloys, AFS/Skanaluminium, Stockhlom, 1999.

COOLING CHARACTERISTICS OF THE WATER BASED NANOFLUIDS IN QUENCHING

Josip Župan, Tomislav Filetin, Darko Landek
University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture,
Quenching Research Centre (QRC)
I. Lucica 5, HR-10000 Zagreb

Izvorni znanstveni rad/ Original scientific paper

ABSTRACT:
Nanofluids are the new quenching media with colloidal suspensions of nanoparticles in base fluids, offering new possibilities for enhancement of the heat transfer characteristics. The recent investigations show that the addition of the metals oxides particles, such as CuO, Al_2O_3 and TiO_2, or graphite particles result in better cooling abilities and higher impact toughness and smaller dimension changes of steels, compared with the traditionally used quenching media.
This paper presents the preliminary results of the investigation of cooling characteristics of water and 30 % Polyalkylene Glycol (PAG) particle water solution based fluids. The investigated fluids were prepared by the addition of Al_2O_3 and TiO_2 powders with different particle sizes - from less than 50 nm to 100 μm and concentrations between 0.1 and 0.4 %wt.
The cooling curve measurements have been conducted by IVF smart quench system using stainless steel probe with 12.5 mm diameter. Derived from these data, the cooling rate vs. temperature and the heat transfer coefficients have been determined using the IVF's SQintegra software.
Alumina particles suspended in water based polymer solution caused shortening of the full film phase. Smaller size particles exhibit greater effect on the start of nucleate boiling phase than solutions with larger particles or without any. This results in shorter quenching process even though the maximum cooling rate is similar for all the media. At lower concentrations of TiO_2 nanoparticles dispersed in water there is no significant difference between cooling curves for deionized water and TiO_2 nanofluid.

Keywords*: nanofluid, quenching, heat transfer coefficient*

1. Introduction

Quenching still remains one of the most widely used industrial heat treatment processes. As the work piece is heated to austenitizing temperature it has to be rapidly cooled during which phase transformations, heat transfer and stress strain occur. Physical properties of the quench hardened work piece depend on the cooling rate. In order to achieve specific properties different cooling rates are applied for different materials. For that reason various quenching media are used, such as water and water solutions, polymer solutions (ethylene and glycol), oils, molten-salt baths, fluidized beds and compressed gases [1].

New type of quenching media has recently been developed and today world's leading scientific institutions are conducting research to find out more about the possibilities of this new fluid. It is called nanofluids. Nanofluids are colloidal suspensions of stably dispersed nanoparticles in base fluids. The term was first introduced by Choi [2] in 1995. Nanoparticles dispersed in base fluid can be metals oxides, such as CuO, Al_2O_3 and TiO_2, different carbides or nitrides, but pure metal particles as well [2, 8]. Also, there is a wide use of graphite particles and carbon nanotubes due to their exceptional thermal conductivity. The average size of particles should be less than 100 nm. For base fluid, most commonly, deionized or fresh water are used. As part of the research at QRC polymer solutions and quenching oils have been used as base fluid. Today there is still no confirmed theoretical background that would explain all of the nanofluid properties. That is why several impact factors will be investigated regarding the thermal conductivity and heat transfer coefficient of nanofluids. First the preparation of fluid, since the time of sonification with ultrasonic vibrator or bath effects the fluid properties. Nanoparticles of various sizes will be investigated, as well as mass concentration of particles in the fluid. As nanofluid temperature influences heat transfer coefficient, experiments with nanofluid of same particle size and concentration but different temperature will be conducted. Driving force of this research is higher heat transfer coefficient and thermal conductivity of nanofluids compared to the one of base fluid. There are couple of theoretical reasons for such enhancements: *i*) high specific surface area, *ii*) Brownian motion, *iii*) thermophoresis and *iv*) diffusiophoresis.

The nanofluids technology is of interest to a variety of industry branches due to a wide range of possible applications such as heat transfer applications, automotive, electronics and biomedical applications. Some of the specific areas include: industrial cooling that could result in energy savings and emission reduction, nuclear energy production by improving the performance of reactor cooling system, nanofluids as coolants in the process of geothermal power extraction and in radiators for automotive industry, resulting in less drag and fuel consumption. Also, the possibility of microchip cooling and drug delivery using nanofluids makes them an interesting research field with findings valuable to various scientific fields.

Several articles concerning behaviour of nanofluids during quenching have been published so far. Most of them were encouraged by the investigations of thermal conductivity that showed extremely high thermal properties compared to base fluid. The research on nanofluids began at Argonne National Laboratory as a part of Advanced Fluids Programme whose main objective was to develop advance energy transmission fluids. Application of nanofluids as quenching media in quenching process was first experimented at 2004 [5]. High temperature copper spheres were quenched in alumina nanofluids in order to investigate the effect suspended nanoparticles have on film boiling heat transfer characteristic. Even though high particle concentrations were used, from 5 to 20 vol%, nanofluids showed lower boiling heat transfer rate than pure water. More important, the experiments conducted on a previously quenched sphere resulted in a much more rapid process compared to quenching of a clean sphere. The researchers' hypothesis was that the nanoparticles deposited on the probe surface increase the wettability area, thus greatly shortening film boiling phase. This phenomena is in correlation with previous research of nanofluid boiling properties,

which indicated the deposition of particles causing rougher surface and consequently, higher critical heat flux. Next round of experiments was conducted in water based carbon nanotube fluids. Quenching of nickel-plated copper sphere was performed due to the fact that copper spheres can be assumed thermally lumped. Carbon nanotube's (CNT) superior thermal properties caused higher critical heat flux, boiling heat transfer rate and Leidenfrost point (minimum heat flux - MHF) compared to water. Particle deposition on the surface was also experienced. Research at MIT [6] observed quenching of steel and zircaloy spheres in nanfluids with 0.1 %Al_2O_3, silica and diamond nanoparticles. The results showed that film boiling heat transfer in nanofluids and water is almost identical. Deposited nanoparticles had far greater impact on CHF and MHF, while diamond, unlike alumina and silica particles, had no significant effect. In the next step quench front speed during rodlet quenching was compared after each test, which proved that deposited nanoparticles increase cooling rate and quench front speed. Due to large variations in thermal conductivity measurements of nanofluids, a benchmark study was proposed [8]. A round-robin test among 34 institutions worldwide showed that nanofluids do not experience abnormal thermal conductivity enhancement, but the results of experiments are within Maxwell's theory. Higher particle loading and aspect ratio caused increase in nanofluid conductivity.

2. Heat transfer coefficient

Quenching process is a complex thermodynamic and fluid dynamic problem consisting of several different phases. If the quenching media is vaporizable liquid, four modes of cooling can be observed: *i*) shock film boiling, *ii*) full film boiling, *iii*) nucleate boiling and *iv*) convection cooling mode, **Figure 1**. Each of these modes is characterized by different surface heat transfer coefficient (HTC) and cooling rates.

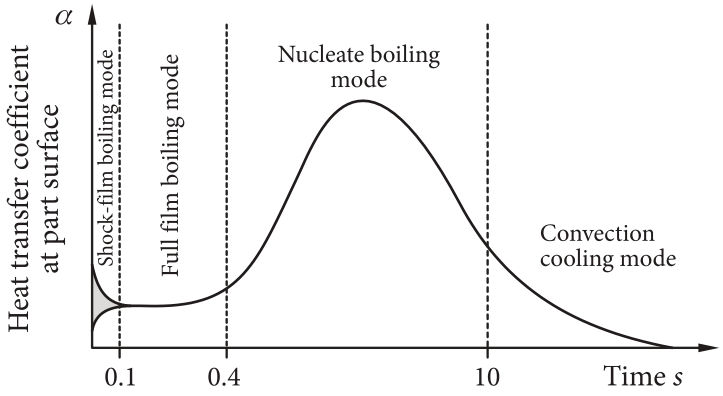


Figure 1 Four modes of cooling at quenching process [9]

Because of that temperature dependant HTC is determined using some simplifications: the probe is a radially symmetric body and heat transfer problem is considered to be one-dimensional (1-D), dependant only on the probe radius and not length. Calculated HTC is valid for a cross-section at thermocouple position, **Figure 2**.

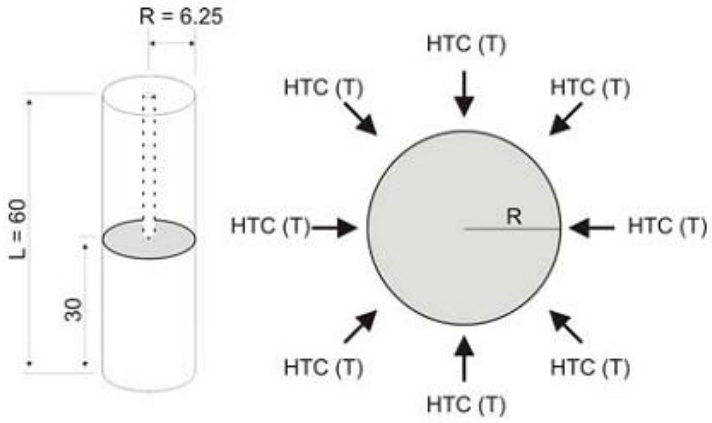


Figure 2 Thermocouple position and reference cross-section [10]

There are two main approaches to calculate the surface HTC. First one discussed is lumped heat capacity method which presumes uniform probe temperature with the heat loss equal to the decrease in probe internal energy (1).

$$Q = hA(T_{\mathrm{p}} - T_{\mathrm{q}}) = -c_{\mathrm{p}}\rho V\frac{dT_p}{dt} \quad (1)$$

where h is the surface heat transfer coefficient, A is the surface area of the probe, T_{p} and T_{q} are probe and quenchant temperature, c_p is the specific heat and ρ is the specific density of the probe material, V the probe volume and $\mathrm{d}T_{\mathrm{p}}/\mathrm{d}t$ the cooling rate of the probe. Since probe temperature and surrounding quenchant temperature are considered uniform, equation (2) for heat flux on the probe surface, q can be derived:

$$q = h(T_{\mathrm{p}} - T_{\mathrm{q}}) = -\left(c_{\mathrm{p}}\rho\frac{V}{A}\right)\frac{dT_p}{dt} \quad (2)$$

As lumped heat capacity method directly depends on cooling rate calculation, accuracy and sampling frequency of the data acquisition system are crucial for correct HTC calculation. Also, smaller size probe made of higher thermal conductivity material would give more reliable results of time and temperature dependant HTC. From equation (2), derived is HTC h (3)

$$h = -c_{\mathrm{p}}\rho\frac{V}{A}\left(\frac{dT_p/dt}{T_p - T_q}\right) \quad (3)$$

Second method used is the inverse heat conduction problem. In this case Fourier's partial differential equation (4) has to be solved

$$\left(k\cdot\frac{\partial T(r,t)}{\partial r}\right) + \left(\frac{k}{r}\cdot\frac{\partial T(r,t)}{\partial r}\right) + Q = -c_{\mathrm{p}}\rho\frac{\partial T(r,t)}{\partial t} \quad (4)$$

where r is local radius coordinate, t is time, k, C_{p} and ρ are probe material heat conductivity, specific heat and density, while Q is latent heat. To solve the equation initial and boundary conditions have to be set. The initial condition for probe temperature is a uniform distribution through entire probe, and the temperature is set to be austenitizing at initial time step (5). Boundary condition for heat transfer (6) is dependent on probe conductivity and radius temperature distribution as well as HTC at probe surface

$$T(r, t=0) = T_{\mathrm{a}} \quad (5)$$

$$-k\frac{\partial T}{\partial r} = h(T)\left[T(R,t) - T_q\right] \quad (6)$$

3. Experimental method

To evaluate heat transfer characteristics of different quenching media, a number of experiments in accordance with ISO 9950 standard for oils and ASTM D 6482 standard for polymer solutions were conducted. The media of interest for quenching process are fresh water, water based polymer solutions and quenching oil. Small amounts of added nanoparticles influences heat transfer characteristics of base fluids so the intention of this research is to observe the effects micro and nanoparticles on quenching process. Particle mass content, quenchant temperature and sonification time are modified.

3.1 Probe

Standard test probe used in this set of experiments, **Figure 3**, is in compliance with international standard ISO 9950. Probe material is Inconel 600 and thermocouple used is standard Type K (NiCr/NiAl), 1.5 mm diameter. Probe is a part of *IVF smart quench* system consisting of data acquisition unit, certified standard test probe, furnace and software, **Figure 4**. Data acquisition unit and software have the capacity of gathering 100 samples per second. This frequency is considered to be high enough to register all of the rapid changes that occur during quenching process.
Since particle deposition on probe surface during quenching was previously experienced and it was known to change the surface wettabillity [2], probe was cleaned after each test. This way it was ensured that the condition of the probe surface has minimum effect on the results of the experiment. These particle depositions are thought to be the main reason for heat flux enhancement and heat transfer characteristic modification.

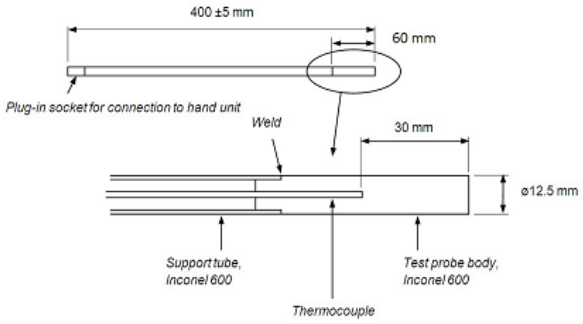


Figure 3 Test probe design parameters [10]



Figure 4 IVF SmartQuench system overview [10]

3.2 Quenching media

First of all deionized water was used as a quenchant for comparison with newly developed media. Several nanofluids were suspended for the purpose of this research. All of the nanofluids were produced in 2 step method, meaning pure nanoparticles were added to the base fluid. To homogenize the nanofluid ultrasonic bath, type BRANSONIC 220, frequency 50 Hz and power 120 W, was used. Led by results from other researchers, influence of sonification time will be investigated due to the fact that there is an optimum duration of sonification at which maximum thermal conductivity of nanofluid is reached. Titanium oxide nanopowder was added to deionized water and sonified for 15 min at maximum power and frequency, long enough to obtain stabile homogenous suspension. Nanoparticles used for preparation of this nanofluid were 50 nm in diameter average and particle loading of 1 g/l was selected for this set of tests. For another set of experiments Al_2O_3 nanoparticles manufactured by RioTintoAlcan, Canada with average particle size 0.9 µm and 100 µm were used. Reason for such a huge particle size difference is the fact that previous research has

shown strong size dependence of nanofluid's cooling characteristics. To investigate the effect of particle concentration on cooling rates and quenching process, nanofluids of various particle concentrations were suspended: 1 g/l_{bf}, 2 g/l_{bf} and 4 g/l_{bf} which roughly corresponds to 0.1 %wt, 0.2 %wt and 0.4 %wt. For comparison, water based polymer solution was also tested. Polyalkylene glycol produced by Ucon Quenchant E was added to water. Water based polymer solutions show specific behaviour during quenching process. At a certain temperature solid polymer film is formed around the probe. Since nanoparticles are uniformly suspended in the solution, effect of finely dispersed oxide particles inside the polymer film is observed. Since enhanced thermal properties of metal oxides are the main reason these particles are added to the solution, it will be interesting to see how they effects polymer film conductivity, period of film formation and total quenching time.

4. Results

As many researchers have found, particle deposition has a great impact on cooling characteristics. To observe this phenomena four quenching test were conducted. Using standard IVF probe, cooling curve for deionized water at 20°C was first recorded. This curve would use us as a reference guide to compare the effects of different impact factors. Second, nanofluid with TiO_2 (1 g/l) was prepared using ultrasonic bath and its cooling curve was recorded. When comparing these two experiments no significant differences can be derived, **Figure 5**. There is a shift to the right for nanofluid quenching curve caused by an extra second it was necessary to bring the probe from the furnace to the cooling tank. Maximum cooling rate and total process time are almost identical.

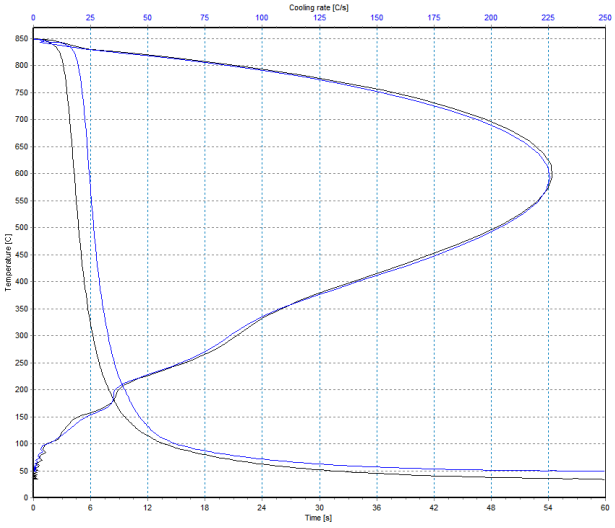


Figure 5 Cooling curve for standard probe in deionized water (black line) and TiO_2 nanofluid (blue line)

After the quench test in nanofluid, the probe was cleaned and prepared for a next set of experiments. Again quenching in deionized water was conducted first and after that in nanofluid of same particle loading. In both of those cases maximum cooling rates are higher than in the first set of curves and they reach the maximum value much faster, **Figure 6**.

a) b)

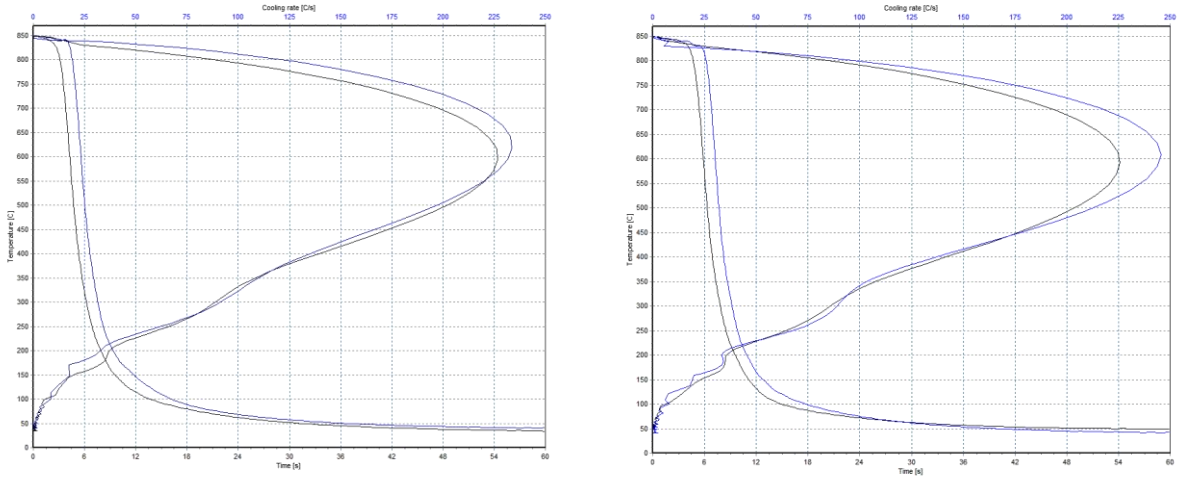
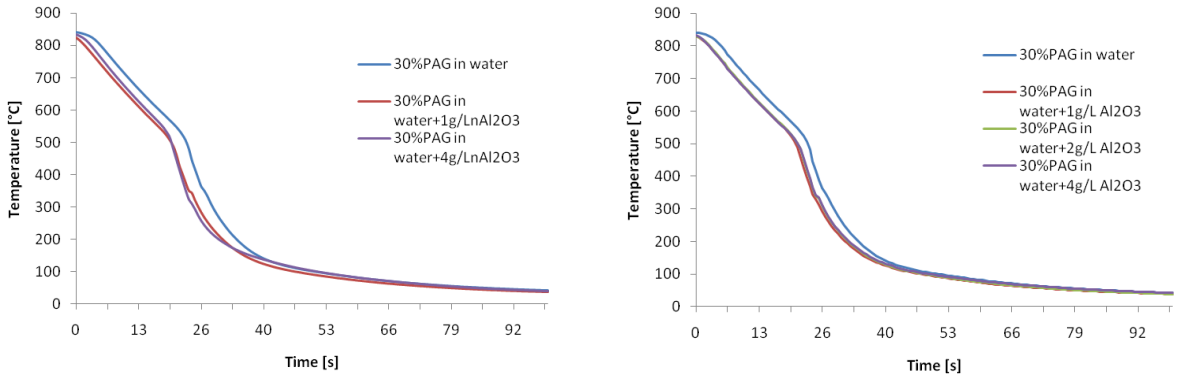


Figure 6 Cooling curves and rates for 1st (black line) and 2nd (blue line) set of tests in a) water and b) TiO_2 nanofluid

From these observations the effect of particle deposition on the probe surface can be seen, even though the probe was cleaned after the first set of tests.

For the next quenching media, water based polymer solution with and without micro particles was used. This time Al_2O_3 powder was suspended in fresh water with 30 %PAG. Two different size powders were used with average size of particles 0.9 and 100 µm. Particles of this dimensions fall within the micron size range, but the main reason for their comparison was to show the effect of particle size on the cooling characteristics of fluids. The fluids were prepared by mechanical stirring and the data were recorded with UT71C/D/E Interface Program_Ver: 1.10 software.

a) b)



c) d)

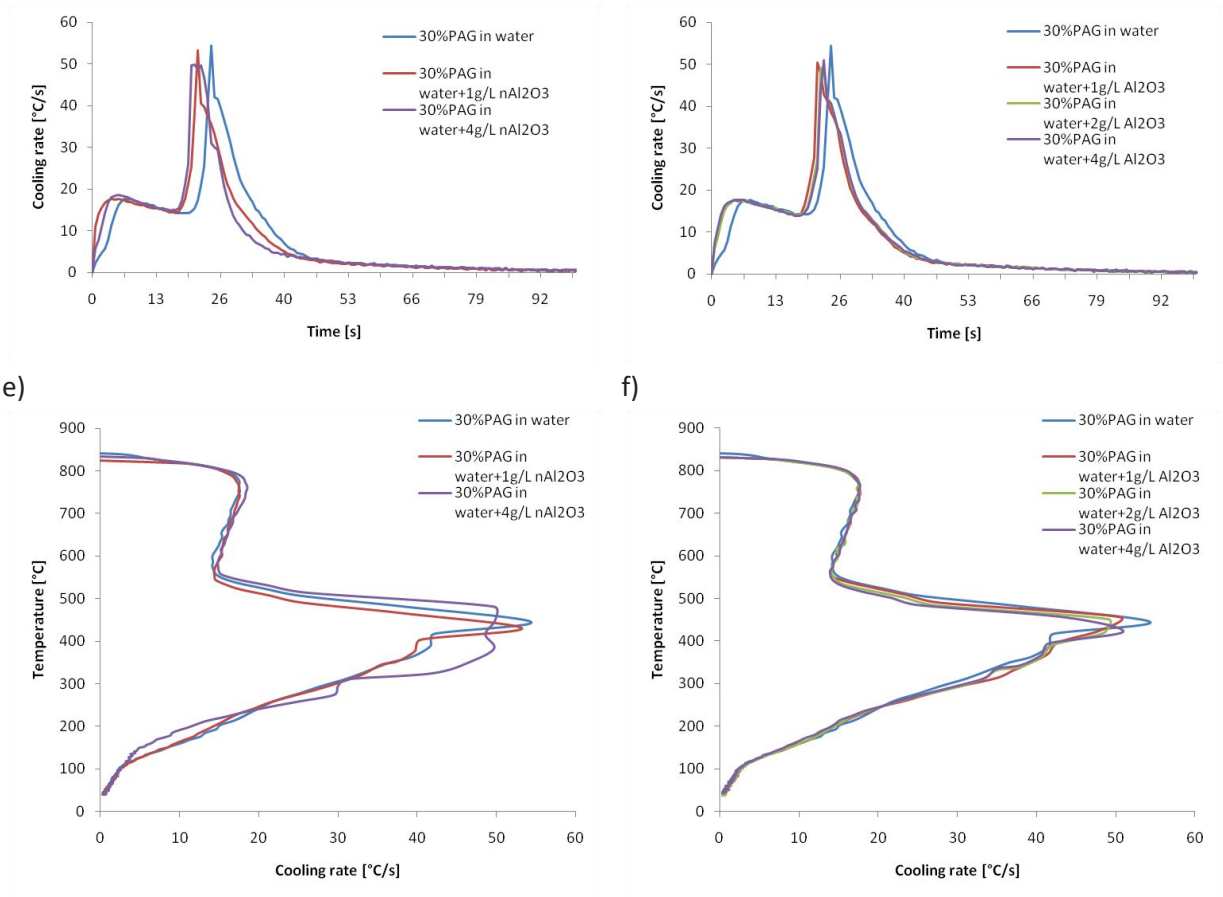
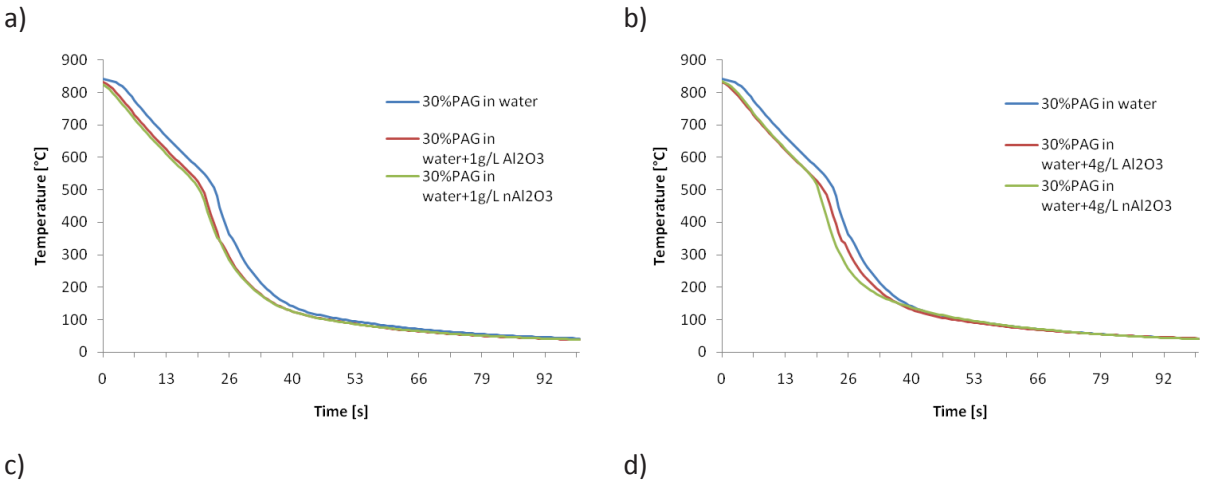


Figure 7 Cooling curves and rates for water + 30 %PAG with alumina particles a), c) and e) 0.9 µm size and b), d) and f) 100 µm size

When comparing cooling curves of probe quenched in 30 %PAG water based solution with and without addition of particles, several conclusions can be made. Quenching in fluid solutions results in shorter cooling time, as seen in **Figure 7** diagrams a) and b), comparing how long it takes for the probe centre to reach 200 °C.



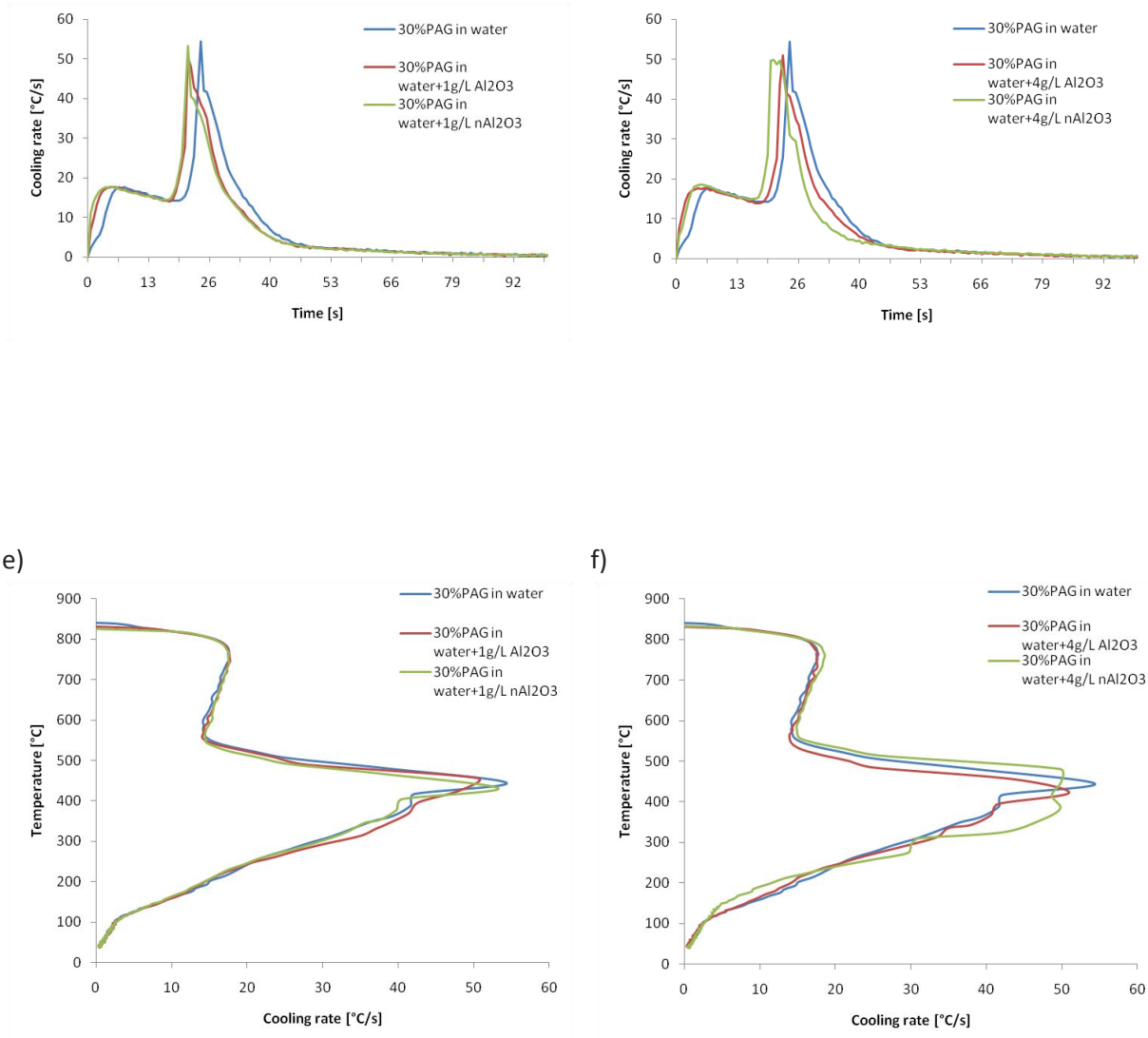


Figure 8 Cooling curves and rates for water + 30%PAG with Al_2O_3 particles of different size at a), c) and e) 1 g/L and b), d) and f) 4 g/L

The biggest difference between polymer solution with and without particles is in the early stage of the process, when full film boiling mode occurs. The cooling rate ascends much faster in fluids with particles in the first couple of seconds, but the maximum rate reached in the initial phase is very similar for all the cases, **Figure 7** e) and f). As the probe temperature drops to around 500 °C, nucleate boiling phase begins. This phase is characterised by much higher cooling rates than the full film phase, reaching the maximum just under 60 °C/s, three times the maximum rate of film phase. When particles are dispersed in polymer solution this phase start sooner, **Figure 7** c) and d). Even though some differences in cooling curves between various particle concentrations can be seen, they are too small to make any significant impact on the process. The maximum cooling rate was achieved when quenching in polymer solution without particles.

As previously stated particle size is a very important impact factor. Specific surface area increases as the average particle size decreases, causing better heat transfer characteristics. This can be observed through the comparison of cooling curves for fluids with same particle loading, but different size of particles. At smaller loadings, 1 g/l, there is very little variation between quenching in fluids with particles 150 µm and 0.9 µm, **Figure 8** a), c) and e). At 4 g/l loading the initial phase of cooling is almost identical for both fluids, **Figure 8** b), while fluids with smaller size particles show faster

occurrence of nucleate boiling phase, **Figure 8** d). Also, the maximum cooling rate is reached sooner, **Figure 8** f), resulting in shorter cooling period to 200°C.

5. Conclusions

- Suspended nano- and microparticles effect the thermal properties of base fluid;
- Deposition of titanium oxide particles on the probe surface increases the maximum cooling rate and shortens the full film boiling phase by means of larger wettability area and disruption of fully developed vapour film;
- Alumina particles suspended in water based polymer solution shorten the full film phase and start the nucleate boiling phase sooner than polymer solution without oxide particles;
- The difference between 1 g/l and 4 g/l particle loading in polymer solution is almost neglect able;
- At higher particle contents the fluids with smaller size particles exhibit better cooling properties than suspensions with larger particles and without particles.

The future work will be focused to effect of nanoparticle size in much more detail since oxides in 10–100 nm diameter. For each of particle sizes nanofluids with various concentrations will be prepared. As one of the most important factors, the effect of quenching fluid temperature on maximum cooling rate and heat transfer coefficient will be of interest. As previous research suggests every nanofluid has optimum sonification time so this variable will be taken under account.

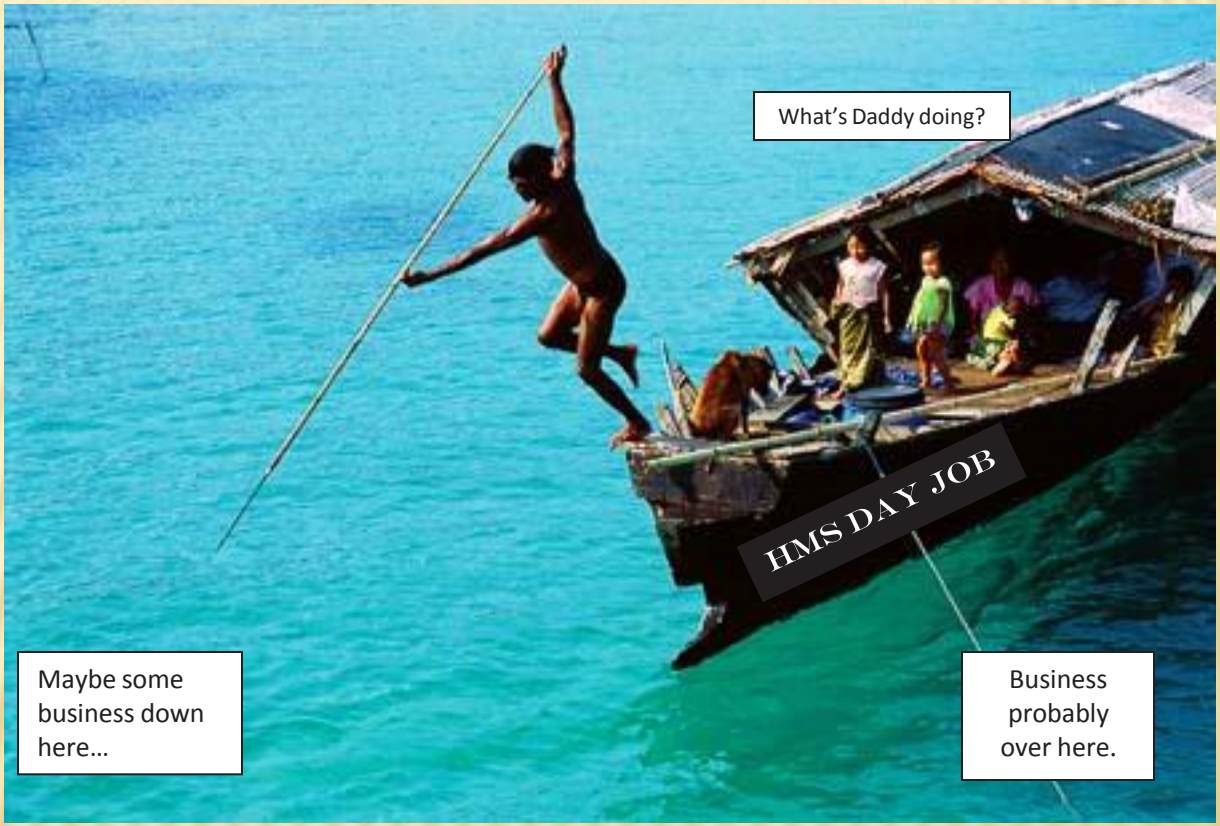
References

[1] B. Liščić, H.M. Tensi, L.C.F. Canale, G.E. Totten (Eds): Quenching Theory and Technology – Second Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL (2010)
[2] S.K. Das, S.U.S. Choi, W. Yu, T. Pradeep: Nanofluids: Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2008)
[3] H. Kim, J. Kim, M. Kim: Experimental study on CHF characteristics of water-TiO2 nano-fluids, Nuclear engineering and technology, vol.38 no.1, (2006), pp. 61-68
[4] R. Gopalan, N.K. Prabhu: Review of thermo-physical properties, wetting and heat transfer characteristics of nanofluids and their applicability in industrial quench heat treatment, Nanoscale Research Letters 6:334, (2011)
[5] H.S. Park , D. Shiferaw, B.R.Sehgal , D.K. Kim , M. Muhammed: Film boiling heat transfer on a high temperature sphere in nanofluid. In: Proceedings of 2004 ASME Heat Transfer/Fluids Engineering Summer Conference, Charlotte, NC (2004), pp. 1-8.
[6] H. Kim, G. DeWitt, T. McKrell, J. Buongiorno, L. Hu: On the quenching of steel and zircaloy spheres in water-based nanofluids with alumina, silica and diamond nanoparticles, International Journal of Multiphase Flow 35, (2009), pp. 427-438.
[7] H. Kim, J. Buongiorno, L. Hu, T. McKrell: Nanoparticle deposition effects on the minimum heat flux point and quench front speed during quenching in water-based alumina nanofluids, International Journal of Heat and Mass Transfer 53 (2010), pp. 1542-1553.
[8] J. Buongiorno et al.: A benchmark study on the thermal conductivity of nanofluids, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 106, 094312 (2009), 14 p.
[9] B. Liščić, T. Filetin: Global Database of Cooling Intensities of Liquid Quenchants, 3rd IFHTSE & Europ. Heat Treatment Conference, Wels, Austria (2011), pp. 40-49.
[10] IVF SmartQuench, User's Manual, Version 3.1, 1st edition, Molndal, 2009.

THE TRANSFORMATION TO ENGINEERING BUSINESS OWNER AND OPERATOR

…OR…

MAKING THE JUMP



DYNAMARK ENGINEERING OPERATIONS IN WASHINGTON STATE, USA

- Dynamark Engineering, Inc. (DEI) is a small, privately held, engineering consulting and testing company. It is a family business with all the stock shares being held within the family. Our operations include developing consumer products, diagnosing machinery problems, machine design, mathematical modeling, material testing, and forensic analysis. We also offer expert witness services for litigation, and a full mechanical testing laboratory. Clients include Boeing, Microsoft, the City of Seattle, General Dynamics, the US Army Corp of Engineers. We employ 6 people; 3 are part time.
- Dynamark was established in 1997 by Mark and Cindy Suryan. Mark's then employer was being bought out by a larger company, and we saw the opportunity to launch a new business with clients who, at that time, wanted to work with us, regardless of the logo on the business card. Our children were small, so college was still a decade off, and so the time was right to take the risk. We made the jump and have no regrets.

WHAT WE'LL BE DISCUSSING…

- Readiness
  - Personal
  - Professional
  - Resources
  - Laws and Rules
- Why Do It?
  - Personal choice and fulfillment
- Outcome
  - What happened as a result of your choice?

OUR SHOP



PERSONAL READINESS

- Family situation
- Finances
- Risk tolerance
- Willingness to summon your reserve energy

PROFESSIONAL READINESS

- Reputation in community in general
- Reputation with clients
- Experience
- Overlap locally rare expertise with your skill set

RESOURCE READINESS

- Facility choices
- Capital – savings or business loan
- Capital equipment
- Available labor
- Business relationships
- Mentor
- Banker
- Attorney
- Accountant

LEARNING ABOUT BUSINESS LAWS & RULES

- Noise
- Emissions
- Labor
- Occupancy
- Safety regulations
- Insurance
- Zoning
- Taxes

WHY DO IT?

- Your own space
- Not a “Show”
- No Net
- Doing things [sometimes feels like *all* things]
- Being there vs. the label of “workaholic”
- Choice
- Personal fulfillment

WHY… (CONT'D)

- Service
  - Even a tiny business is a huge addition to the community
- Charity
  - Donations of money
  - Donations of time
  - Donations of service
  - Use of facility
  - Donation of resources (big & small tools)
- Academia connection
  - Lectures
  - Interns
  - The former students become local engineers (…who need outside services…☺)

It is not the critic who counts; not the man who points out how the strong man stumbles, or where the doer of deeds could have done them better. The credit belongs to the man who is actually in the arena, whose face is marred by dust and sweat and blood; who strives valiantly; who errs, who comes short again and again, because there is no effort without error and shortcoming; but who does actually strive to do the deeds; who knows great enthusiasms, the great devotions; who spends himself in a worthy cause; who at the best knows in the end the triumph of high achievement, and who at the worst, if he fails, at least fails while daring greatly, so that his place shall never be with those cold and timid souls who neither know victory nor defeat.

"The Man In The Arena"

U.S. President Theodore Roosevelt's Speech

Delivered at the Sorbonne, Paris, France, April 23, 1910

OUTCOME

The following things will occur around you, without you even noticing, until, that is, you look back

- Time will pass; before you know it you have been in business for a decade.
- Conversation: “Where do you work?”… “I’ve heard of it.”
- You will succeed, in spite of keeping the worry of utter failure always in the back of your mind.
- You will improve yourself many of your peers by doing this.
- You will leave your detractors far behind.
- You will improve your community.
- You will inspire young people.
- Your family will live better than before.
- People whom you admire want to be around you because they know success is contagious.
- Interesting people want to be around you because you think about and do interesting things.
- You can do it!

Thank you!