ZBORNIK RADOVA
CONFERENCE PROCEEDINGS

MATRIB 2012

VELA LUKA
OTOK / ISLAND KORČULA, HRVATSKA
20-22. lipnja / June 2012.

ORGANIZATORI / ORGANIZED BY:

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

SUORGANIZATORI / CO-ORGANIZERS:

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE, ZAGREB
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND NAVAL ARCHITECTURE
GRAFIČKI FAKULTET, ZAGREB
FACULTY OF GRAPHIC ARTS
VELEUČILIŠTE U VARAŽDINU
POLYTECHNIC OF VARAŽDIN

SPONZORI / SPONSORS:

IDEF d.o.o. za industrijsku defektoskopiju – 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: Željko Alar & Suzana Jakovljević

ISSN 1848-5340

NAKLADA / CIRCULATION: 100

TISAK / PRINT: Grafički fakultet, Zagreb

ORGANIZACIJSKI ODBOR / ORGANIZING COMMITTEE:

Krešimir Grilec (Zagreb) - predsjednik / president
Darko Andreis
Denis Andreis
Petar Mladenko Cetinić
Zoran Hlede
Josip Lovričević
Željko Maričić
Gorki Miletić
Želimir Oršanić
Dinko Prižmić
Denis Prusac
Mateja Šnajdar
Danko Žuvela
Krešo Žuvela

PROGRAMSKI i RECENZENTSKI ODBOR / PROGRAMME and REVIEW COMMITTEE:

Vinko Ivušić (Zagreb) – predsjednik / president
Vesna Alar (Hrvatska)
Željko Alar (Hrvatska)
Branko Bauer (Hrvatska)
Mladen Franz (Hrvatska)
Maurice Grech (Malta)
Krešimir Grilec (Hrvatska)
Vinko Ivušić (Hrvatska)
Hrvoje Ivanković (Hrvatska)
Suzana Jakovljević (Hrvatska)
Jaroslav Jerz (Slovak Republic)
Frankica Kapor (Hrvatska)
David Kennedy (Ireland)
Zoran Kožuh (Hrvatska)
Darko Landek (Hrvatska)
Gojko Magazinović (Hrvatska)
Igor Majnarić (Hrvatska)
Gojko Marić (Hrvatska)
Sanja Martinez (Hrvatska)
Jan Meneve (Belgium)
Miroslav Mikota (Hrvatska)
Diana Milčić (Hrvatska)
Marin Milković (Hrvatska)
Ljiljana Pedišić (Hrvatska)
Vera Rede (Hrvatska)
Biserka Runje (Hrvatska)
Zdravko Schauperl (Hrvatska)
Marijana Serdar (Hrvatska)
František Simančik (Slovak Republic)
Josip Stepanić (Hrvatska)
Ivo Štepanek (Czech Republic)
Vlado Tropša (Hrvatska)
Damir Vusić (Hrvatska)
Dražen Živković (Hrvatska)
Irena Žmak (Hrvatska)

SADRŽAJ / CONTENTS

Ivana Andrić, Marijana Majić Renjo, Lidija Ćurković:
PREPARATION OF STABLE SUSPENSIONS FOR SLIP CASTING OF COMPOSITE CERAMICS ……..... 1

Bischof Vukušić Sandra, Flinčec Grgac Sandra, Kovačević Zorana, Katović Andrea:
CHARACTERISATION OF THERMAL PROPERTIES OF ADVANCED TEXTILE MATERIALS ……..… 10

Vesna Ocelić Bulatović, Vesna Rek, Kristina Jurkaš Marković:
RHEOLOGY OF POLYMER MODIFIED BITUMEN WITH ETHYLENE VINYL ACETATE…….….. 20

Zdenka Zovko Brodarac, Vinko Kalauz, Faruk Unkić:
INFLUENCE OF THE COOLING RATE ON MICROSTRUCTURE DEVELOPMENT OF AlSi11Cu2(Fe) ALLOY……. 31

Marko Čačić, Nikola Mrvac, Mile Matijević, Marin Milković, Mario Tomiša:
USER INTERFACES IN WEB 2.0 ENVIRONMENT……..... 42

Lidija Ćurković, Helena Otmačić-Ćurković, Sara Salopek , Marijana Majić Renjo:
IMPROVEMENT IN CORROSION RESISTANCE OF STAINLESS STEEL BY MEANS OF NANOSTRUCTURED SOL-GEL TiO_2 FILMS ……. 50

N. Dolić, F. Unkić, J. Uremović:
INFLUENCE OF COOLING RATE ON THE MECHANICAL AND MICROSTRUCTURE PROPERTIES OF SEMICONTINUOUS CAST Al-Mg SLAB .. 58

Tomáš Dvorák, Martin Nosko, Miroslav Čavojský:
POSSIBILITIES OF X-RAY MICROTOMOGRAPHY FOR NON-DESTRUCTIVE TESTING OF MATERIALS ……. 72

Himzo Đukić, Mirna Nožić, Eldar Čolaković:
INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE DEGREE OF STRAIN AND THE INITIAL HARDNESS ON THE FINAL HARDNESS OF WORKPIECES iN MULTI-STAGE DRAWING……..……..... 78

Mirko Gojić, Stjepan Kožuh, Ivan Anžel, Gorazd Lojen, Ivana Ivanić, Borut Kosec:
MICROSTRUCTURE OF CuAlNi SHAPE MEMORY ALLOY AFTER CONTINUOUS CASTING ……..…… 84

Krešimir Grilec, Vedran Bojanić:
REPRODUCIBILITY OF ENERGY ABSORPTION EFFICIENCY OF ALUMINIUM FOAMS ……. 93

Mirko Jakopčić, Marko Jančić:
EROSIVE WEAR OF ARTILLERY WEAPONS BARREL ……..... 99

Jaroslav Jerz, Ján Košút, Ľubomír Orovčík:
INNOVMAT – KNOWLEDGE TRANSFER PLATFORM IN THE FIELD OF ENGINEERING MATERIALS ……. 108

Frankica Kapor, Gordana Pustaj, Sanja Martinez:
CORROSION PROTECTION OF STEEL DESIGNATED AS AISI 1018 BY OLIVE LEAF EXTRACT …….. 115

Tihomir Kosor, Barbara Odak, Sandra Svilović:
INFLUENCE OF TEMPERATURE AND PARTICLE SIZE ON $CaCO_3$ DISSOCIATION ……...… 121

Kovačević Zorana, Bischof Vukušić Sandra, Katović Drago:
SEM CHARACTERISATION OF ADVANCED TEXTILE MATERIALS …… 128

Franjo Kozina, Zoran Glavaš, Faruk Unkić:
THE ASSESSMENT OF MICROSTRUCTURAL FEATURES OF DUCTILE IRON BY USING THERMAL ANALYSIS……. 140

Stanislav Krcho:
INFLUENCE OF GRAPHITE STRUCTURE ON VOLT-AMPERE CURVE IN GRAPHITE-COPPER SLIDING PAIRS ……..... 154

Davor Ljubas, Ivana Bačić, Lidija Ćurković, Veronika Marinović:
CHARACTERIZATION OF SOL-GEL TIO_2 POWDER BY MEANS OF IR-SPECTROSCOPY …….. 162

Marijana Majić Renjo, Renata Župetić, Lidija Ćurković:
STABILITY OF Al_2O_3 SUSPENSION DETERMINED BY SEDIMENTATION TESTS……...……..... 172

Majnarić Igor, Golubović Kristijan, Bolanča Mirković Ivana:
NEW METHODS OF UV VARNISHING AND THEIR INFLUENCE ON OPTICAL PROPERTIES OF CARDBOARD PACKAGING …….. 179

Gojko Marić, Mateja Šnajdar, Andrija Tkalec:
TRIBO - COUPLE Al_2O_3 / PMMA SLIDING WEAR ANALYSIS ……..... 191

Miroslav Mikota, Ivana Pavlović:
DYNAMIC RANGE OF PHOTOGRAPHS REALIZED WITH DOMINANT 27PRINTING TECHNIQUES ON GLOSSY PRINTING SUBSTRATES ……..... 205

Boro Mioč, Vera Rede, Matija Mikec, Lidija Ćurković:
MICROSTRUCTURE CHANGES OF ALUMINIZED AUSTENITIC STAINLESS STEEL ……..…… 212

Ivan Mitić, Anita Štrkalj, Milan Sladojević:
USE OF STATIC EXTRACTION METHOD IN METALURGY…… 219

Damir Modrić, Danijel Radošević:
IMAGE ANALYSIS OF OLD GLAGOLITIC BOOKS BASED ON PHOTOGRAPHIC DIGITIZATION……. 226

Vedran Mudronja:
DIFFERENCE BETWEEN LONG-TERM AND SHORT-TERM PROCESS CAPABILITY ……..…….…… 240

Vjera Novosel – Radović, Nikol Radović, Milka Balen:
CHARACTERIZATION OF THE PIPELINE CORROSION PRODUCTS …… 245

Mirna Nožić, Himzo Đukić:
HEAT EFFECT DURING THE PROCESS OF DEEP DRAWING WITH HIGH SPEEDS ……..… 254

Ľubomír Orovčík, Jaroslav Jerz, Roman Florek, Jaroslav Kováčik:
INNOVATIONS OF INDUSTRIAL PRODUCTS BY KNOWLEDGE TRANSFER IN THE FIELD OF ALUMINIUM FOAM ……. 260

Ivana Pavlović, Miroslav Mikota:
DOD INKJET PRINTING OF BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS WITH CHROMATIC COLORS ON SUBSTRATES WITH DIFFERENT FINISHING …….. 267

Biserka Runje, Marija Marković, Vesna Alar, Srđan Medić:
INFLUENCE OF SURFACE ROUGHNESS ON THE COATING THICKNESS …….. 275

Ljerka Slokar, Tanja Matković, Prosper Matković:
MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF Ti-BASED ALLOYS…….. 282

Sandra Svilović, Ivana Piplica, Davor Rušić:
ADSORPTION ISOTHERMS OF COBALT IONS REMOVAL USING ZEOLITE 13X ……. 290

Tomislav Šarić, Mirko Dominković, Katica Šimunović, Goran Šimunović, Roberto Lujić, Danijela Pezer:
IMPROVEMENT OF THE LUBRICATION IN SUGAR COMPANY THROUGH THE APPLICATION OF MAINTENANCE INFORMATION SYSTEM …….. 296

S. Šolić, B. Senčič, V. Leskovšek:
INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON MECHANICAL PROPERTIES OF 51CrV4 HIGH STRENGTH SPRING STEEL …….. 305

Štěpánek Ivo, Rádl Karel:
INFLUENCES OF INHOMOGENEITY OF THICKNESS OF THIN FILMS CREATED BY DIFFERENT DEPOSITION PROCESSES ON MECHANICAL PROPERTIES ……. 316

Štěpánek Ivo, Sladká Jana, Tengler Marek:
EVALUATION OF METHODS FOR ANALYSIS OF SURFACE LAYERS OF POLYMER MATERIALS AFTER TEMPERATURE DEGRADATION BY NANOINDENTATION ……..…….. 324

Tamara Tomašegović, Sanja Mahović Poljaček, Tomislav Cigula, Miroslav Gojo:
ADJUSTMENT OF FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATE TO MEET QUALITATIVE REQUIREMENTS ……..…….. 331

Ante Tomaš,Nikola Mrvac, Fabijanko Vrtlar, Jakov Borković:
SAVINGS PRINCIPLES IN NEWSPAPER OFFSET PRINTING ……..... 337

Tomljenović A., Zjakić I., Rolich T., Anadolac A.:
USAGE DURABILITY OF FUNCTIONALLY PRINTED TEXTILE MATERIALS…. 343

Marija Trkmić, Lidija Ćurković, Danijela Ašperger, Zdravko Schauperl:
MORPHOLOGY AND COMPOSITION OF THE ASH OF VARIOUS SOLID FUELS…… 354

Nevenka Vrbos, Zvonimir Matusinović, Juraj Šipušić:
PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ACETATE LAYERED DOUBLE HYDROXIDE ……..… 364

Nevenka Vrbos, Ana Šitum, Juraj Šipušić:
INVESTIGATION OF PORTLAND CEMENT SETTING ACCELERATOR …… 371

Dražen Živković, Igor Gabrić, Slaven Šitić:
ANALYSIS OF HEAT TREATMENT INFLUENCE ON THE HARDNESS OF STEEL EN 42CRMO4 ……...…..... 379

PRIPRAVA STABILNE SUSPENZIJE ZA LIJEVANJE KOMPOZITNE KERAMIKE

PREPARATION OF STABLE SUSPENSIONS FOR SLIP CASTING OF COMPOSITE CERAMICS

Ivana Andrić, Marijana Majić Renjo, Lidija Ćurković

Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb

Sažetak: U radu je prikazan utjecaj polielektrolita DOLAPIX CE64, kao disperzanta, na reološke parametre visoko koncentrirane Al_2O_3t-ZrO_2 vodene suspenzije. Pripravljene su 80%-tne Al_2O_3t-ZrO_2 vodene suspenzije s različitim sadržajem DOLAPIX CE64. Omjer Al_2O_3 i t-ZrO_2 u smjesi Al_2O_3t-ZrO_2 je 95:5. Stabilnost suspenzije praćena je mjerenjem zeta potencijala pri različitoj pH-vrijednosti, snimanjem reoloških dijagrama te određivanjem reoloških parametara. Zeta potencijal svih priređenih suspenzija uz dodatak disperzanta poprima vrijednosti veće od +20 mV pri pH-vrijednostima ispod 6, dok vrijednost zeta potencijala svih priređenih suspenzija uz dodatak disperzanta iznose manje od -20 mV pri pH-vrijednostima iznad 9. Bez dodatka disperzanta suspenzije su nestabilne. Reološki dijagrami pokazuju da se promatrane suspenzije ponašaju pseudoplastično. Za procjenu eksperimentalnih podataka uspješno su primijenjeni Potencijski model, Binghamov plastični model te Herschel-Bulkleyjev model. Rezultati mjerenja zeta potencijala i reoloških svojstava 80%-tnih Al_2O_3t-ZrO_2 vodenih suspenzija pokazuju da je DOLAPIX CE64 dobar i učinkovit disperzant.

Ključne riječi: Al_2O_3t-ZrO_2 suspenzije, reološki parametri, zeta potencijal

Abstract: In this paper, the effect of commercial polyelectrolyte DOLAPIX CE64, as dispersant, on rheological behavior of 80 wt.% Al_2O_3t-ZrO_2 aqueous suspension is investigated. Highly concentrated aqueous suspensions with different amounts of DOLAPIX CE64 were prepared. The ratio Al_2O_3 and t-ZrO_2 in the mixture of Al_2O_3t-ZrO_2 is 95:5. The stability of prepared suspensions was monitored by measuring the zeta-potential at different pH values and determination of rheological properties (flow curves and rheological parameters). The values of the zeta-potential of suspensions prepared with the addition of dispersant were greater than +20 mV at pH values below 6, while the zeta potential of suspensions prepared with the addition of dispersant reached values less than -20 mV at pH values above the 9. Suspensions without addition dispersant were unstable. Rheological measurements showed pseudoplastic behavior of observed Al_2O_3t-ZrO_2 suspensions. Power low, Bingham plastics and Herschel-Bulkley models have been successfully applied for the evaluation of experimental data. Results of zeta potential measurements and rheological parameters of prepared suspensions indicated that DOLAPIX CE64 is a great and efficient dispersant for high concentrated Al_2O_3t-ZrO_2 suspensions.

Keywords: Al_2O_3t-ZrO_2 suspensions, rheological parameters, zeta-potential

1. UVOD

Monolitna aluminijeva oksidna keramika (Al_2O_3) ima nisku lomnu žilavost (<5 $MPam^{1/2}$), nisku savojnu čvrstoću (<600 MPa) i veliku otpornost na trošenje. Tetragonalna modifikacija cirkonijeve oksidne keramike koja je stabilizirana itrijem (t-ZrO_2) ima relativno visoku lomnu žilavost (6-15 $MPam^{1/2}$), visoku savojnu čvrstoću (1000-1500 MPa) i visoku otpornost na trošenje. Mehanička i tribološka svojstva monolitne Al_2O_3 keramike mogu se poboljšati dodatkom t-ZrO_2 keramike [1-3].

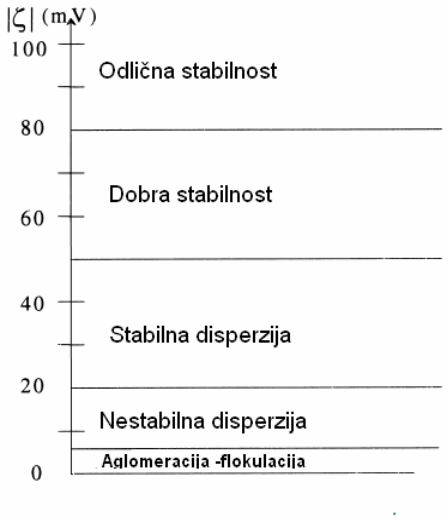
Prva faza u proizvodnji keramičkih materijala (monolitnih i kompozitnih) priprema je mase za oblikovanje. Masa za oblikovanje može se pripremiti kao: suspenzija za lijevanje, prah za prešanje i kao keramičko tijesto za ekstrudiranje. Za oblikovanje monolitne i kompozitne keramike može se uporabiti hladno prešanje, hladno i vruće izostatičko prešanje te injekcijsko prešanje. Navedeni postupci oblikovanja vrlo su učinkoviti za pripravu keramičkih proizvoda jednostavne geometrije s homogenom strukturom i gustoćom koja je blizu teorijskoj. Lijevanje suspenzije (eng. *slip casting*) jednostavna je, pouzdana, fleksibilna, ekonomski povoljnija i ekološki prihvatljivija tehnologija za proizvodnju monolitne i kompozitne keramike različite veličine i složenosti oblika proizvoda. Unatoč navedenim prednostima, postupak lijevanja može biti jako kompliciran ukoliko nisu postignute odgovarajuće karakteristike suspenzije za lijevanje, kao što su: zeta potencijal, viskoznost, stabilnost, gustoća i sastav. [1-3].

Svaka pojava nesavršenosti u pripravi keramičke suspenzije rezultira heterogenim svojstvima zelenog izratka (sirovca) i konačnog (sinteriranog) keramičkog proizvoda. U svrhu eliminiranja heterogenosti nastoji se postići što bolja disperzija keramičkih prahova (krutih čestica) u određenom volumenu kapljevitog medija. Poznavanje i razumijevanje reoloških svojstava od izuzetne je važnosti u procesima oblikovanja keramičkih proizvoda te u optimiranju svojstava sirovca i sinteriranog proizvoda. Povišena viskoznost suspenzija podrazumijeva otežano lijevanje u kalup. S ciljem smanjenja viskoznosti, suspenzijama se dodaju određeni aditivi (disperzanti, veziva, deflokulanti i dr.) koji mogu značajno utjecati na viskoznost. Djelovanje aditiva temelji se na onemogućavanju interakcija između keramičkih čestica putem elektrostatičke stabilizacije i/ili steričke stabilizacije. Općenito, keramička industrija ima veliku potrebu za novim i učinkovitijim aditivima te se velik broj istraživanja provodi u smjeru ispitivanja utjecaja pojedinih vrsta i količine aditiva na viskoznost keramičkih suspenzija i svojstva konačnog keramičkog monolitnog i kompozitnog proizvoda [4-10].

Poznavajući vrijednost zeta potencijala koloidnih sustava moguće je predvidjeti stabilnost suspenzije. Zeta potencijal vrlo je dobar pokazatelj interakcija među koloidnim česticama. Stabilne suspenzije (slika 1) su suspenzije pri vrijednostima zeta potencijala od ± 20 mV pri čemu sve čestice u suspenziji imaju visok negativni ili pozitivni zeta potencijal, radi čega se međusobno odbijaju [11]. Dodavanjem određene količine lužine i/ili kiseline naboj na površini čestice postupno se mijenja, a padne li ispod granične vrijednosti (± 20 mV) čestice se počinju aglomerirati.

U cilju kontrole stabilnosti suspenzija i njihovih reoloških svojstava, potrebno je ispravno procijeniti stabilnost suspenzije. U ovom radu procjena stabilnosti suspenzija provedena je mjerenjem zeta potencijala i prividne viskoznosti pri točno određenim brzinama smicanja. Međutim, kod procjene stabilnosti koncentriranih suspenzija ove metode imaju određena ograničenja. Iz tog razloga koriste se reološki dijagrami tečenja. Reološki dijagrami tečenja pokazuju ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja, na temelju čega je moguće dobiti informacije o međudjelovanju između čestica u suspenziji.

Pripravljene vodene Al_2O_3-t-ZrO_2 suspenzije pripadaju skupini nenjutnovskih fluida, što znači da se viskoznost takvih suspenzija mijenja s promjenom brzine smicanja. Za matematičko opisivanje takvih sustava razvijeno je nekoliko modela, od kojih su najčešće upotrebljavani Potencijski i Herschel-Bulkleyjev model [6-13]. Navedeni modeli nisu do sada primjenjivani na sustavima kompozitne Al_2O_3-t-ZrO_2 keramike te je stoga njihova primjena na navedeni sustav napravljena u ovom radu.



Slika 1 – Stabilnost suspenzije u ovisnosti o vrijednosti zeta potencijala [11].

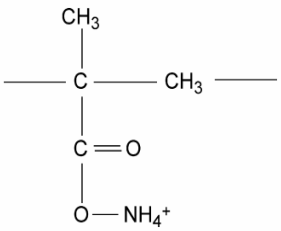
2. EKSPERIMENTALNI DIO

Pripremljene su vodene Al_2O_3–t-ZrO_2 suspenzija za mjerenje:

- zeta potencijala i
- reoloških svojstava.

Za pripremu suspenzija upotrijebljeni su:

- α-Al_2O_3 (korund) prah visoke čistoće. Prema deklaraciji proizvođača, prosječna veličina čestica korištenog praha je 300 nm.
- t-ZrO_2 prah visoke čistoće, tetragonalna modifikacija cirkonijevog oksida stabilizirana 8 mol % itrija (t-ZrO_2), prosječna veličina čestica korištenog praha je 300 nm.
- kao disperzant upotrijebljena je 70%-tna vodena otopina etanolaminske soli limunske kiseline prosječne molekulske mase 320 g/mol, pod trgovačkim nazivom DOLAPIX CE64 (Zschimmer & Schwarz GmbH &Co KG, Chemische Fabriken, Njemačka). Struktura DOLAPIX CE64 prikazana je na slici 2.



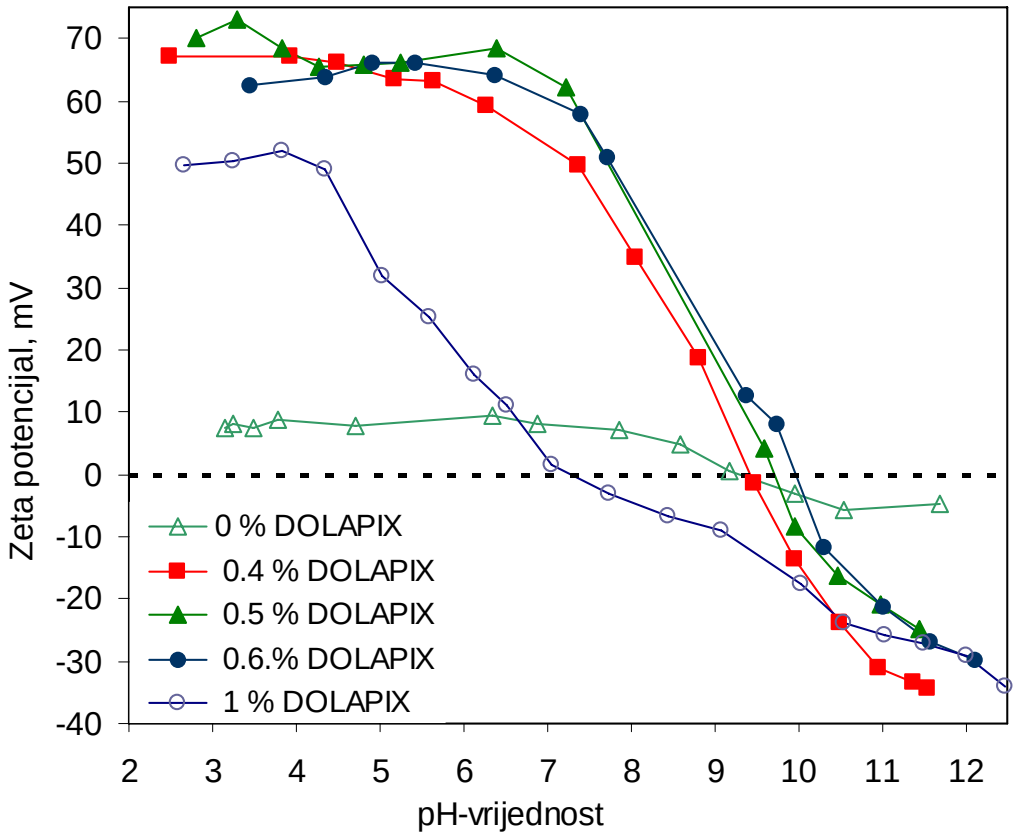
Slika 2 – Struktura disperzanta trgovačkog naziva DOLAPIX CE64 [4].

Za mjerenje zeta potencijala pripravljene su 0,01%-tne Al_2O_3–t-ZrO_2 suspenzije uz sadržaj DOLAPIX CE64 od 0%, 0,4%, 0,5%, 0,6% i 1%. Omjer Al_2O_3 i t-ZrO_2 u smjesi Al_2O_3–t-ZrO_2 je 95:5. Priređene 0,01%-tne suspenzije homogenizirane su u ultrazvučnoj kupelji 45 minuta. U svrhu ispitivanja utjecaja pH-vrijednosti suspenzije na vrijednosti zeta potencijala, suspenzijama je podešena pH-vrijednost dodatkom 0,1 mol/L HCl (podešavanje kiselosti) ili 0,1 mol/L NaOH (podešavanje lužnatosti). Zeta potencijal Al_2O_3–t-ZrO_2 suspenzija izmjeren je na uređaju Malvern Zetasizer 3000.

Za određivanje reoloških svojstava pripravljene su 80%-tne Al_2O_3–t-ZrO_2 vodene suspenzije sa sadržajem DOLAPIX CE64 od 0,4% i 1%. Omjer Al_2O_3 i t-ZrO_2 u smjesi Al_2O_3–t-ZrO_2 je 95:5. Za homogenizaciju Al_2O_3–t-ZrO_2 suspenzija korišten je planetarni kuglični mlin (Retch, PM 100, Njemačka) s posudom za homogenizaciju od α-Al_2O_3 uz dodatak keramičkih α-Al_2O_3 kuglica. Suspenzije su homogenizirane tijekom 120 min pri 300 okr./min. Nakon homogenizacije, mjehurići zraka uklonjeni su u eksikatoru tijekom 5 min, a potom u ultrazvučnoj kupelji tijekom 5 min te ponovno u eksikatoru tijekom 5 min. Kako bi rezultat reoloških mjerenja bio što pouzdaniji, nastoji se homogenizirati suspenziju bez prisustva mjehurića. Za određivanje reoloških svojstava korišten je rotacijski viskozimetar (Brookfield DV-III Ultra, SAD) uz korištenje programskog paketa Rheocalc.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj istraživanja je postići stabilnu visoko koncentriranu Al_2O_3–t-ZrO_2 vodenu suspenziju prikladnu za oblikovanje kompozitne keramike lijevanjem u gipsani kalup, i to smanjenjem viskoznosti suspenzije uz što veći udio čvrste faze, smjese Al_2O_3–t-ZrO_2. Pritom utvrditi utjecaj aditiva (disperzanta) na zeta potencijal i reološka svojstva suspenzija.
Na slici 3 prikazani su rezultati mjerenja zeta potencijala pri različitoj pH-vrijednosti Al_2O_3-ZrO_2 suspenzija bez dodatka disperzanta i uz različiti sadržaj disperzanta – DOLAPIX CE64.

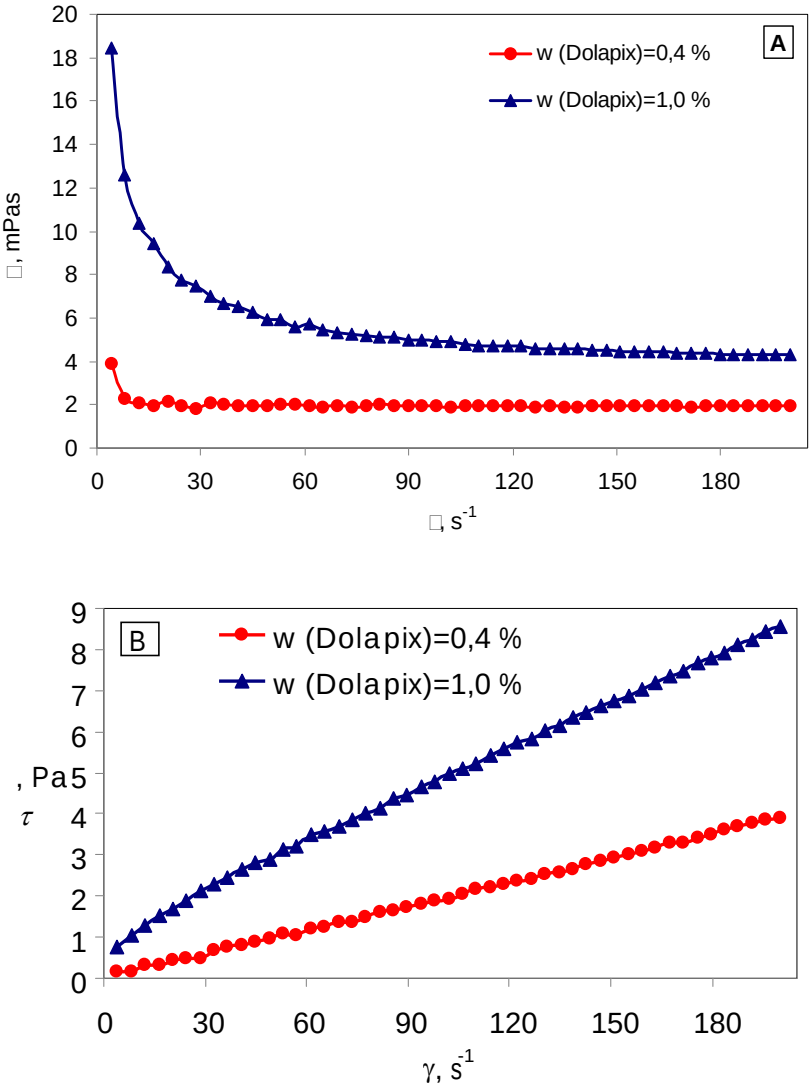


Slika 3 – Ovisnost zeta potencijala o pH-vrijednosti 0,01% tnih Al_2O_3–t-ZrO_2 suspenzija za suspenzije bez dodataka disperzanta i uz različiti sadržaj disperzanata – DOLAPIX CE64. Omjer Al_2O_3 i t-ZrO_2 u smjesi Al_2O_3–t-ZrO_2 je 95:5.

Iz rezultata prikazanih na slici 3 može se uočiti otklon izoelektrične točke u lužnatije područje (>9 pH) za suspenzije s dodatkom 0,4%, 0,5%, 0,6% i 1% DOLAPIX CE64. Osim toga za razliku od uzorka bez dodatka disperzanta (vrijednosti zeta potencijala su do ± 10 mV) kod kojih u cijelom pH području sustav pokazuje pojavu aglomeracije (nestabilnosti), vrijednosti zeta potencijala uzoraka koji sadrže 0,4%, 0,5%, 0,6 % i 1% DOLAPIX CE64 su iznad ± 20 mV što znači da sustav karakterizira dobra stabilnost.

Rezultati mjerenja reoloških dijagrama (krivulje tečenja) za pripravljene 80%-tne Al_2O_3–t-ZrO_2 vodene suspenzije (uz dodatak 0,4% i 1% DOLAPIX CE64) prikazani su kao:

- ovisnost viskoznosti o brzini smicanja pri različitim udjelima DOLAPIX CE64 (slika 4A) i
- ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja pri različitim udjelima DOLAPIX CE64 (slika 4B).



Slika 4 – Krivulje tečenja 80%-tnih Al_2O_3–t-ZrO_2 suspenzija. Omjer Al_2O_3 i t-ZrO_2 u smjesi Al_2O_3–t-ZrO_2 je 95:5. (A) Ovisnost viskoznosti o brzini smicanja pri različitim masenim udjelima DOLAPIX CE64; (B) Ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja pri različitim udjelima DOLAPIX CE64.

Dobivene krivulje tečenja za pripravljene vodene Al_2O_3-t-ZrO_2 suspenzije pokazuju tipično pseudoplastično ponašanje, tj. viskoznost se smanjuje s povećanjem brzine smicanja. Za procjenu eksperimentalnih podataka, odnosno ovisnosti smičnog naprezanja o brzini smicanja, primijenjena su dva modela uobičajena za analizu pseudoplastičnih fluida [12,13]. Neki autori za opisivanje reoloških svojstava keramičkih suspenzija koristili su samo Potencijski model [8,9]. Potencijskim modelom mogu se dobiti sljedeći reološki parametri suspenzije: koeficijent konzistencije i indeks tečenja, a ne može se odrediti minimalno smično naprezanje potrebno za uspostavu tečenja fluida. U svrhu određivanja minimalnog smičnog naprezanja potrebnog za uspostavu tečenja fluida upotrijebljen je Herschel-Bulkleyjev model. Upotrijebljeni modeli imaju sljedeći matematički oblik:

- Potencijski model: $\tau = k\gamma^n$ (1)

- Herschel-Bulkleyjev model: $\tau = \tau_0 + k\gamma^n$ (2)

gdje je:

- τ (Pa) je smično naprezanje,
- k je koeficijent konzistencije, tj. pokazatelj viskoznosti,
- γ (s^{-1}) je brzina smicanja,
- n je indeks tečenja (eksponent brzine smicanja),
- τ_0 (Pa) je minimalno smično naprezanje potrebno za uspostavu tečenja fluida,

Dobivene vrijednosti reoloških parametara navedenih modela za 80%-tne suspenzije (omjer Al_2O_3 i ZrO_2 je 95:5) prikazani su u tablici 1.

Tablica 1 – Reološki parametri 80%-tnih Al_2O_3–t-ZrO_2 suspenzija (omjer Al_2O_3 i ZrO_2 je 95:5), uz različite udjele disperzanta.

w (suha tvar), %	w (H_2O), %	w (DOLAPIX CE64), %	Potencijski model $\tau = k\gamma^n$			Herschel-Bulkleyev model $\tau = \tau_0 + k\gamma^n$			
			k	n	R^2	τ_o	k	n	R^2
80	20	0,4	2,5	0,94	0,951	0,01	1,4	1,06	0,998
		1	23,7	0,66	0,958	0,06	7,6	0,88	0,999

Dobivene vrijednosti koeficijenta korelacije (R^2) iz tablica 4.5 pokazuju da ispitane 80 %-tne suspenzije (omjer Al_2O_3 i ZrO_2 u smjesi praha je 95:5) podjednako dobro opisuju oba primijenjena modela.
Potencijski model s indeksom tečenja (n) manjim od 1, ukazuje na pseudoplastično ponašanje promatranih suspenzija, isto kao i Herschel-Bulkleyjev model za 80%-tnu suspenziju sa 1% disperzanta.
Herschel-Bulkleyev model za 80%-tnu suspenziju za 0,4% disperzanta indeksom tečenja (n) većim od 1 ukazuje na dilatantno ponašanje suspenzija.
Koeficijent konzistencije, tj. pokazatelj viskoznosti (k) za 80%-tne suspenzije raste s porastom udjela disperzanta.

Vidljivo je da porastom udjela disperzanta raste vrijednost τ_0 80%-tne suspenzije, što znači da je potrebno veće smično naprezanje za početak tečenja ispitanih suspenzija.

Izmjerene vrijednosti viskoznosti (η, mPas) za odabrane brzine smicanja (γ, s^{-1}) za 80%-tnu Al_2O_3–t-ZrO_2 suspenziju uz različiti sadržaj disperzanta prikazane su u tablici 2.

Tablica 2 – Vrijednost viskoznosti (η, mPas) za odabrane brzine smicanja (γ, s^{-1}) za 80%-tne Al_2O_3–t-ZrO_2 suspenzije (omjer Al_2O_3 i ZrO_2 je 95:5), uz različite udjele disperzanta.

w (Al_2O_3–t-ZrO_2), %	w (DOLAPIX), %	η (viskoznost), mPas		
		γ (smična brzina), 50 s^{-1}	γ (smična brzina), 100 s^{-1}	γ (smična brzina), 150 s^{-1}
80	0,4	1,94	1,90	1,94
	1	5,90	4,89	4,46

Vrijednost viskoznosti 80%-tne suspenzije pri brzini smicanja gravitacijskog lijeva (50 s^{-1}) s udjelom DOLAPIX CE64 od 0,4 % iznosi 1,94 mPa s. Povećanje udjela DOLAPIX CE64 u 80%-tnim suspenzijama nije utjecalo na sniženje viskoznosti, što je u suglasju s deklaracijom proizvođača koji predlaže udio DOLAPIX CE64 do 0,5% na suhu tvar.

4. ZAKLJUČAK

Za stabilizaciju visoko koncentrirane Al_2O_3–t-ZrO_2 vodene suspenzije korišten je disperzant DOLAPIX CE64. Stabilnost priređenih suspenzija procijenjena je mjerenjima njihovog zeta potencijala i reoloških svojstava (krivulje tečenja i reoloških parametara).

Na temelju dobivenih rezultata mjerenja zeta potencijala (0,01%-tnih Al_2O_3–t-ZrO_2 suspenzija uz dodatak različitog udjela disperzanta) može se zaključiti sljedeće:

- Vrijednosti zeta potencijala svih priređenih suspenzija uz dodatak disperzanta poprimaju vrijednosti veće od +20 mV pri pH-vrijednostima ispod 6, vrijednost zeta potencijal svih priređenih suspenzija uz dodatak disperzanta poprimaju vrijednosti manje od -20 mV pri pH-vrijednostima iznad 9. Bez dodatka disperzanta suspenzije su nestabilne, vrijednost zeta potencijala su do ± 10 mV.

Na temelju dobivenih rezultata reoloških svojstva za 80%-tnih Al_2O_3–t-ZrO_2 suspenzija (omjer Al_2O_3 i t-ZrO_2 u smjesi Al_2O_3–t-ZrO_2 je 95:5) koje sadrže 0,4% i 1% DOLAPIX CE64 može se zaključiti sljedeće:

- 80%-tna suspenzija pri brzini smicanja gravitacijskog lijeva (50 s^{-1}) s udjelom DOLAPIX CE64 od 0,4 % poprima viskoznost od η=1,94 mPa s,
- pokazalo se da povećanje udjela DOLAPIX CE64 pri 80%-tnim suspenzijama nije utjecalo na sniženje viskoznosti, što se može objasniti deklaracijom proizvođača koji predlaže udio DOLAPIX CE64 do 0,5% na suhu tvar.

Prema dijagramima tečenja ispitane suspenzije pokazuju pseudoplastično ponašanje. Za procjenu eksperimentalnih podataka korištena su dva matematička modela: Potencijski i Herschel-Bulkleyjev model. Dobivene vrijednosti koeficijenata korelacije pokazuju da oba primijenjena modela podjednako dobro opisuju priređene suspenzije.

Polielektrolit DOLAPIX CE64 (70%-tna vodena otopina etanolaminske soli limunske kiseline), prema svim reološkim pokazateljima i vrijednostima zeta potencijala, dobar je i učinkovit disperzant.

Zahvala

Ovi materijali temelje se na radu koji je financiralo Fond za razvoj Sveučilišta u okviru projekta „Razvoj procesa lijevanja kompozitne keramike“.

LITERATURA

[1] J. S. Reed, Principles of Ceramics Processing, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995.
[2] R. E. Chinn, Ceramography Preparation and Analysis of Cearmic Microstructures, ASM Interantional, USA, 2002.
[3] T. Filetin, I. Kramer, Tehnička keramika, prijevod Technische Keramik, Bravier, 2005.
[4] S. P. Rao, S. S. Tripathy, A. M. Raichur, Dispersion studies of sub-micron zirconia using DOLAPIX CE64, Department of Materials Engineering, Indian Institute of Science, Bangalore, India, 2007.
[5] F. Shojai, A.B.A. Pettersson, T. Mantyla, J.B. Rosenholm, Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous slips of 3Y-ZrO_2 powder, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, (2000), 277-283.
[6] N. Adachi, M. Hashiba, O. Sakurada, Rheological properties of slurries prepared using a planetary mixer, *Ceramics International*, 30, (2004), 1055 – 1058.
[7] F.S. Ortega, R. H. R. Castro, D. Gouvea, V. C. Pandolfelli, The rheological behavior and surface charging of gelcasting alumina suspensions, *Ceramics International*, 34, (2008), 237–241.
[8] J. G. P. Binner, A. M. McDermott, Rheological characterisation of ammonium polyacrylate dispersed, concentrated alumina suspensions, *Ceramics International*, 32, (2006), 803– 810.
[9] M. Pradhan, P. Bhargava, Influence of Sucrose Addition on Rheology of Alumina Slurries Dispersed with a Polyacrylate Dispersant, *J. Am. Ceram. Soc.,* 88, 4 (2005), 833–838.
[10] Brookfield, A Guide to Getting More From Your Brookfield Viscosimeter, More Solutions to Sticky Problems, Chapter 4, 2005.
[11] S. Vallar, D. Houivet, J. El Fallah, D. Kervadec, J. M. Haussonne, Oxide Slurries Stability and Powders Dispersion: Optimisation with Zeta Potential and Reological Measurments, *J. Eur. Ceram. Soc.*,19 (6), (1999), 1017-1021.
[12] W. J. Tseng, J. Nian, Effect of ammonium polyacrylate on rheology of anatase TiO_2 nanoparticles dispersed in silicon alkoxide sols, *Ceram. Int*., 30 (2004), 2305–2311
[13] H. Sarraf, J. Havrda, Rheological Behavior of Concentrated Alumina Suspension: Effect of Electrosteric Stabilization, *Ceramics − Silikáty* 51 (3) (2007), 147–152.

KARAKTERIZACIJA TERMIČKIH SVOJSTAVA NAPREDNIH TEKSTILNIH MATERIJALA
CHARACTERISATION OF THERMAL PROPERTIES OF ADVANCED TEXTILE MATERIALS

Bischof Vukušić Sandra[1], Flinčec Grgac Sandra[1], Kovačević Zorana[1], Katović Andrea[2]

[1]Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet
Zavod za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju
Prilaz baruna Filipovića 28a
10000 Zagreb

[2]University of Calabria Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering and Materials, Italy

Sažetak: Poznato je da je gorenje organskih materijala vrlo složen proces koji uključuje veliki broj koraka pri čemu materijal prolazi mnoge stadije raspadanja i oksidacije te nam na taj način omogućuje karakterizaciju različitih materijala s obzirom na djelovanje topline. Na zapaljivost tekstilnih materijala utječu razni faktori kao što su sastav vlakna, građa vlakna, koncentracija kisika i uvjeti okoliša (vlaga, toplina, protok zraka) kao i sve prethodne obrade na ispitivanom materijalu. Kao posljedica složene prirode i loše reproducibilnosti požara postoje mnoge metode za procjenjivanje svojstava zapaljivosti različitih polimernih materijala. U radu će biti prikazani dosadašnji rezultati istraživanja u svrhu karakterizacije termičkih svojstava naprednih polimernih materijala te analiza ekoloških aspekata s obzirom na produkte razgradnje. Za fizikalno-kemijsku karakterizaciju su primijenjene slijedeće metode analize: termogravimetrijska analiza (TGA), TG analiza uz praćenje razgradnih plinova pomoću sučelja koje omogućava mjerenje istih na IR spektrofotometru (TG-IR). Također su proučavana toplinska svojstva na mikrokalorimetru za sagorijevanje (MCC).

Ključne riječi: termička svojstva, tekstil, uređaj za sagorijevanje (MCC), termogravimetrijska analiza (TG), FT-IR spektroskopija, TG-IR analiza

Abstract: It is well known that burning of organic materials is a very complex process, involving a great number of steps wherein the material undergoes successively many stages of disintegration and oxidation thus allowing the characterization of different materials with respect to the heat activity. Textile material flammability is affected by various factors such as fiber composition, fiber construction, oxygen concentration, and the environmental conditions (moisture content, heat, air flow), as well as previous treatment on the material. As consequence of the complex nature and poor reproducibility of fire there are many techniques for estimating the flammability characteristics of various advanced polymeric materials. Former results of research for the purpose of thermal properties characterization and environmental aspects analysis with regard to the decomposition products were investigated in this paper. The following methods of analysis were used for physico-chemical characterization: thermal gravimetric analysis (TG) and coupled TG-IR technique. Thermal properties measured with microscale combustion calorimeter (MCC) were additionally investigated.

Key words: thermal properties, textile, microscale combustion calorimeter (MCC), thermal gravimetric analysis (TG), FT-IR spectroscopy, TG-IR analysis

1. UVOD

Snažan poticaj u znanstvenim istraživanjima posljednjih desetljeća, doveo je do brzog razvoja novih tehnika i novih naprednih materijala visoke funkcionalnosti. Od svih organskih spojeva koji se mogu naći u prirodi, u najvećoj mjeri je prisutna celuloza. Ona je glavna gradivna jedinica stanica biljnog tkiva, a sama ta činjenica nam govori o njenoj velikoj rasprostranjenosti širom svijeta. Da bi materijali celuloznog podrijetla dobili svojstvo visoke učinkovitosti i dodatna, prvenstveno zaštitna svojstva koja do tada nisu imali, provode se postupci ciljane modifikacije. Kemijskom modifikacijom tekstilni materijali dobivaju svojstva zaštite od topline/hladnoće, vode/ulja, gorenja, UV zračenja, pa sve do zaštite od mikroorganizama. Razvoj, proizvodnja i održavanje inovativne zaštitne opreme postaje interdisciplinarni izazov koji pruža svježi poticaj i nove prilike za tekstilni i odjevni sektor, ali i za druge industrije i uslužne sektore [1].

Od izuzetnog značaja, ne samo za zaštitnu odjeću već i za sve tekstilije koje se nalaze na javnim površinama je svojstvo negorivosti, odnosno zaštita od gorenja. Svi tekstilni materijali gore, ali neki su zapaljiviji od drugih. Neobrađena prirodna vlakna kao što su pamuk, lan i svila lakše gore od vune, koja se teže zapali, slabo gori i potpuno se gasi [2]. Za bolje razumijevanje djelovanja sredstava za smanjeno gorenje, potrebno je poznavati kako toplina djeluje na tekstilne materijale u fizikalnom i kemijskom smislu. Celuloza se zagrijavanjem pirolitički razgrađuje u levoglukozan, a zatim u niz hlapljivih gorivih spojeva uglavnom malih molekulnih masa. Uz prisustvo sredstava koja celulozu čine teško zapaljivom dolazi do dehidratacije odnosno izdvajanja molekule vode iz strukture, pri čemu se sastojak drugih hlapljivih spojeva smanjuje, a pojačava pougljenjenje te u idealnom slučaju dolazi do raspada celuloze na ugljik i vodu [3]. Elementarni ugljik kao čvrsta tvar teško je goriv.

Iz svega navedenog je vidljivo da je karakterizacija termičkih svojstava materijala, pa tako i onih najnovije generacije tzv. naprednih materijala, izuzetno bitna. Termoanalitičkim metodama se mjere fizička svojstva neke tvari ili njenih reakcijskih produkata u funkciji temperature, pri čemu je uzorak izložen kontroliranom temperaturnom programu. Svaka od metoda mjeri određenu fizičku značajku: temperaturu, energiju, masu, mehaničke karakteristike i dr. Pri tome određuju se tri različita parametra:

- apsolutna vrijednost mjerenog svojstva
- diferencijalna vrijednost mjerenog svojstva, tj. razlika između mjerenog svojstva uzorka i standarda, određenih pri istim uvjetima (npr. razlika u temperaturi)
- derivativna vrijednost mjerenog svojstva tj. brzina promjene određenog svojstva (npr. brzina promjene mase) [4].

Najčešće primjenjivane metode termičkih ispitivanja su: TGA (termogravimetrijska analiza), DSC (diferencijalna pretražna kalorimetrija), a u novije vrijeme sve više na značaju dobiva i MCC (mikrokalorimetrijska metoda sagorjevanja).

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI

U radu su korišteni različiti materijali tekstilnog podrijetla. Najveći broj ispitivanih uzoraka se ubraja u skupinu prirodnih vlakana (pamuk, viskoza, vuna). Također su ispitivane i mješavine sa sintetskim materijalima (pamuk/modakril i vuna/viskoza) te najčešće primjenjivani sintetski materijali (PET, PA, PP, PAN) te kompozitni materijali.

2.2. MJERNI UREĐAJI

2.2.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

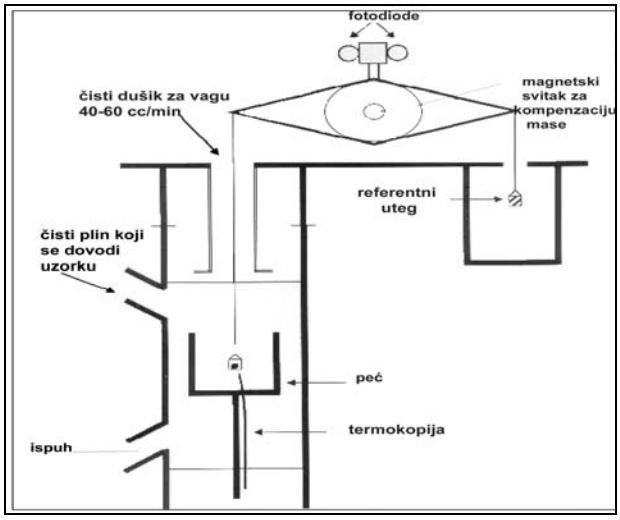
TGA je najčešće korištena metoda za procjenu toplinske stabilnosti polimera, koja podrazumijeva kontinuirano mjerenje promjene mase uzorka u funkciji vremena ili temperature. Temperatura početne razgradnje uzorka najčešće se uzima za karakterizaciju toplinske stabilnosti pojedinih materijala pri točno definiranoj brzini zagrijavanja.
Najvažnije značajke TG krivulja koje su korištene u ovom radu su:

◊ temperatura početka razgradnje - određuje se kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio DTG krivulje u točki minimuma / °C,

◊ temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje - određuje se kao temperatura minimuma DTG krivulje / °C,

◊ maseni udio pepela nakon TG analize uzoraka.

Iz krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom, sadržaj pojedine komponente u uzorku ispitivanog materijala (hlapljive komponente, vlaga, otapalo, omekšavalo, nesagorivi materijal: pepeo, anorgansko punilo i sl.) ili udjel toplinski razgranane tvari, kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena.
Karakterizacijom materijala termogravimetrijskom analizom dobivamo kvantitativnu i kvalitativnu analizu te kinetičku analizu kemijskih procesa u prvom redu toplinske i termooksidacijske razgradnje [5].



Slika 1. Shematski prikaz osnovnih djelova termogravimetrijskog analizatora Pyris 1, PerkinElmer

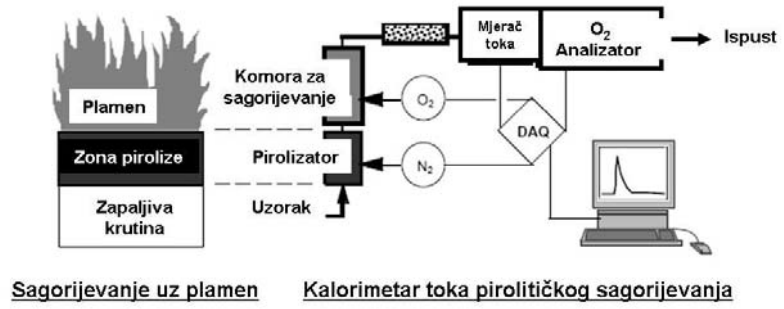
2.2.2. Mikrokalorimetar za sagorijevanje (MCC)

MCC je uređaj koji prati ne goruću pirolitičku razgradnju tvari uz dovođenje topline i smjese plinova dušika i kisika (slika 2). U tom procesu dolazi do potpune razgradnje ispitivanog materijala na plinovite produkte i pougljenjeni ostatak [6-9]. Granica osjetljivosti uređaja je min. 5mW. Optimalna masa uzorka je oko 5 mg uz ponovljivost ± 2%. Na MCC-u se mjeri stupanj otpuštanja specifične topline (W/g), toplina sagorijevanja (J/g) i temperatura izgaranja (K).

Parametri koji se mjere:

- kapacitet otpuštanja topline (HRC),
- stupanj otpuštanja topline (HRR),
- temperatura stupnja otpuštanja topline (T_{PHRR}),

- ukupna količina otpuštene topline (THR)
- količina pepela.



Slika 2. Mikrokalorimetar za sagorijevanje (Microscale combustion calorimetry **MCC**)

2.2.2. TG-IR analiza

Kombinacija TGA s FTIR-om omogućuje kontinuiranu analizu sastava plinovitih produkata razgradnje nastalih prilikom termogravimetrijske analize uzoraka što je od izuzetne važnosti prilikom karakterizacije materijala i njihovog vrednovanja s obzirom na ekološke aspekte date u zahtjevima tzv. zelene kemije [12].

Uzorci su proučavani kombiniranom TG-IR tehnikom kako bi se bolje razumio proces razgradnje materijala te odredio sastav razgradnih produkata [13]. Za TG-IR analizu koristila se termička stanica za analizu plinova (TAGS) opremljena detektorom. Prijenosni vod, stanica prijenosa visoke temperature i TG sučelje držani su pod 280°C tijekom izvođenja mjerenja kako bi se spriječila kondenzacija plina. Peristaltička pumpa prenosi nastale plinove uz brzinu protoka od 60 mililitra po minuti.

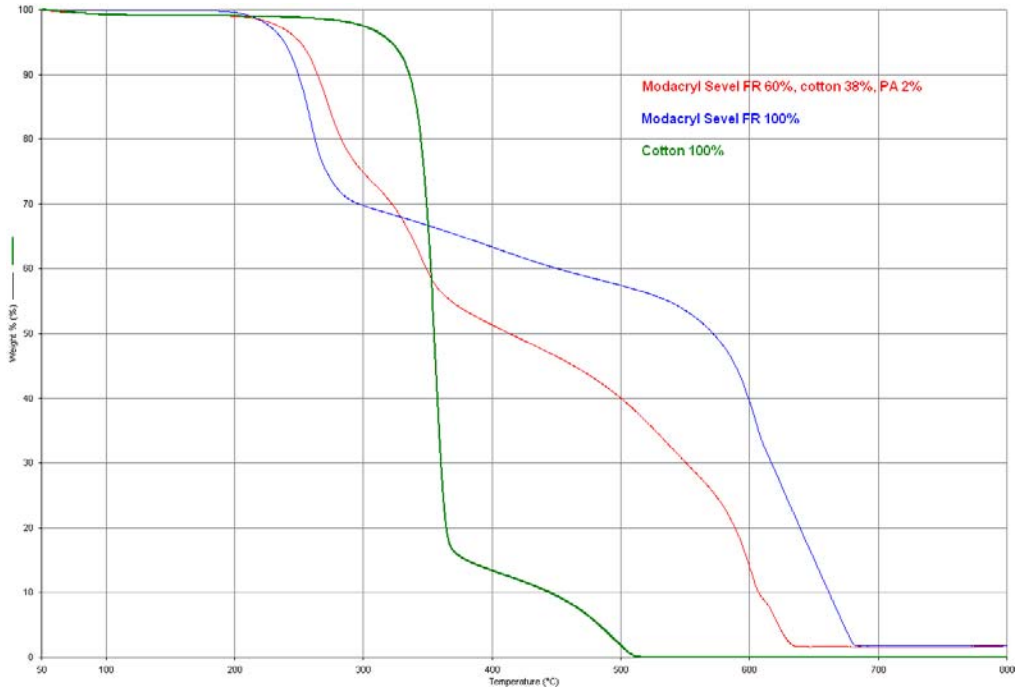
2.3. METODE

TGA: Termička analiza materijala izvedena je u atmosferi zraka (30% kisika), uz protok zraka od 30 ml/min pomoću analizatora PerkinElmer Pyris 1 TGA kojim upravlja PC sustav. TG (termogravimetri) uzoraka dobiveni su pri temperaturi između 50 i 800 °C pri brzini grijanja od 10 °C/min. Prije termičke analize, pamučne tkanine izrezane su u komadiće prosječne težine otprilike 1 mg, a analizirani uzorci težili su otprilike 6 mg.

MCC: Mjerenja su napravljena na MCC-2 uređaju, tt. Govmark, Farmingdale, New York i provedena u skladu sa standardom ASTM D 7309 [7] Određivanje svojstava gorenja plastike i drugih krutih materijala pomoću mikrokalorimetra za sagorijevanje.
Prije analize uzorci su, u svrhu poboljšanja homogenosti, samljeveni u prah i kondicionirani 24 h na 65% relativne vlažnosti i 21 °C. Mase odvaga uzoraka su oko 5 mg, a postupak zagrijavanja je bio linearan - 1ºC/s u struji dušika uz protok 80 cm^3/min. Početna temperatura mjerenja iznosila je 75°C, a završna 600-900°C, ovisno o vrsti primijenjenog materijala.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na analizu toplinskih svojstava mogu utjecati – masa i geometrija uzorka, priroda uzorka i produkata razvijenih tijekom mjerenja, brzina grijanja, te atmosfera u kojoj se provodi mjerenje. Prva serija ispitivanja napravljena je na pamuku i njegovim mješavinama sa sintetskim materijalima koji imaju svojstvo visoke otpornosti na gorenje. Sirovi pamuk sadrži 95% čiste celuloze i nizak sadržaj proteina (1.3%), pektina (1.2%), pepela (1.2%), voska (0.6) i ostalih tvari. Čisti pamuk su ubraja u skupinu vrlo zapaljivih materijala, čija vrijednost graničnog indeksa kisika iznosi 18.4%.



Slika 4: TG analiza uzoraka pletiva pamuka i modakrila, te njihovih mješavina

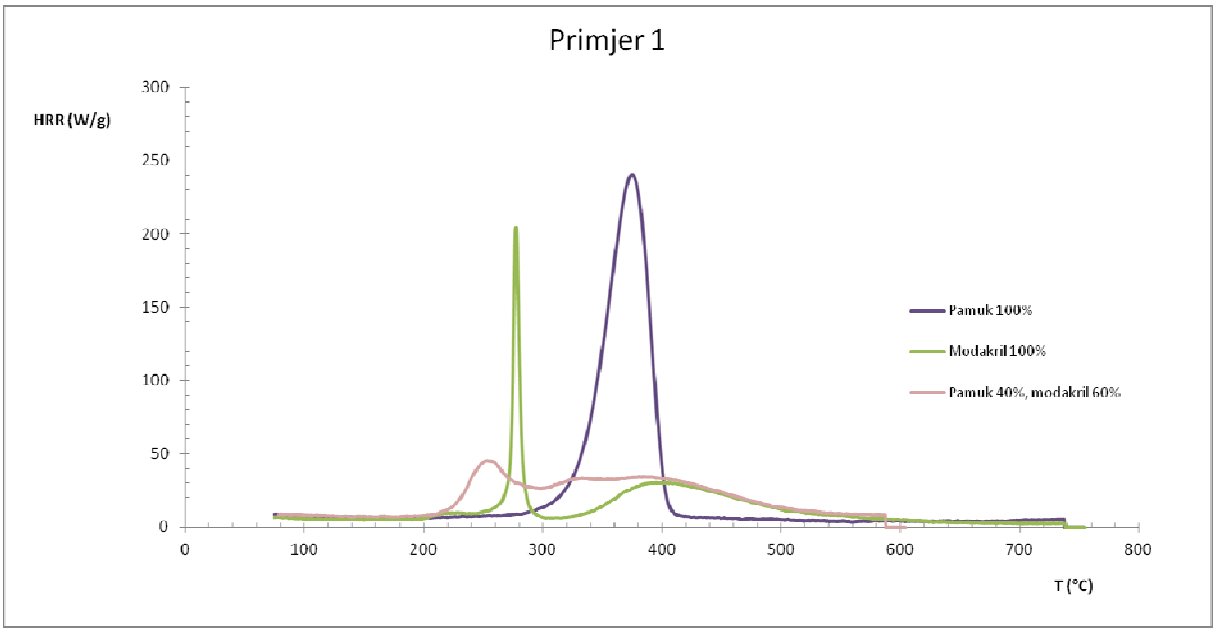
Uzorak 100%-tnog pamuka (Coton 100%) pokazuje najlošiju termičku stabilnost. U drugom temperaturnom području 320-370°C, raspad je izuzetno brz, a kompletna dekompozicija je završena kod 510°C. Mješavine pređa modakril/pamuk, u omjeru 60/40, pokazuju veću termičku stabilnost od 100% pamučne pređe, uz potpunu dekompoziciju na temperaturi oko 630°C .

Uzorak 100%-tnog modakrila (Modacryl Sevel FR) pokazuje najbolju termičku stabilnost i otpornost, pogotovo u drugom temperaturnom području od 300 do 600°C. U odnosu na ostale uzorke obrađene protiv gorenja njegova dekompozicija je izraženija jedino u prvom dijelu, u području između 210-280°C, dok je u drugom dijelu znatno usporenija i manje izražena.

Pamučni materijal karakterizira vrlo nizak LOI (18,5) i visok stupanj otpuštanja topline (HRR), koji za pređu iznosi 225, odnosno 256 W/g u slučaju pletiva te se na temelju tih vrijednosti on svrstava u lako zapaljive materijale.

Iz slike 4. vidljivo je da najbolja termička svojastva ima 100 % modakrilni materijal što je bilo i očekivano. Uzorak sačinjen iz mješavine modakrila, pamuka i poliamida u postotnom omjeru 60:38:2 pokazuje izuzetno dobru otpornost na djelovanje topline u odnosu na čisti celulozni materijal. Početak termalne razgradnje mu je na 210 °C što je blizu početka razgradnje 100 % modakrlnog uzorka. Niža temperatura razgradnje je karakteristična za

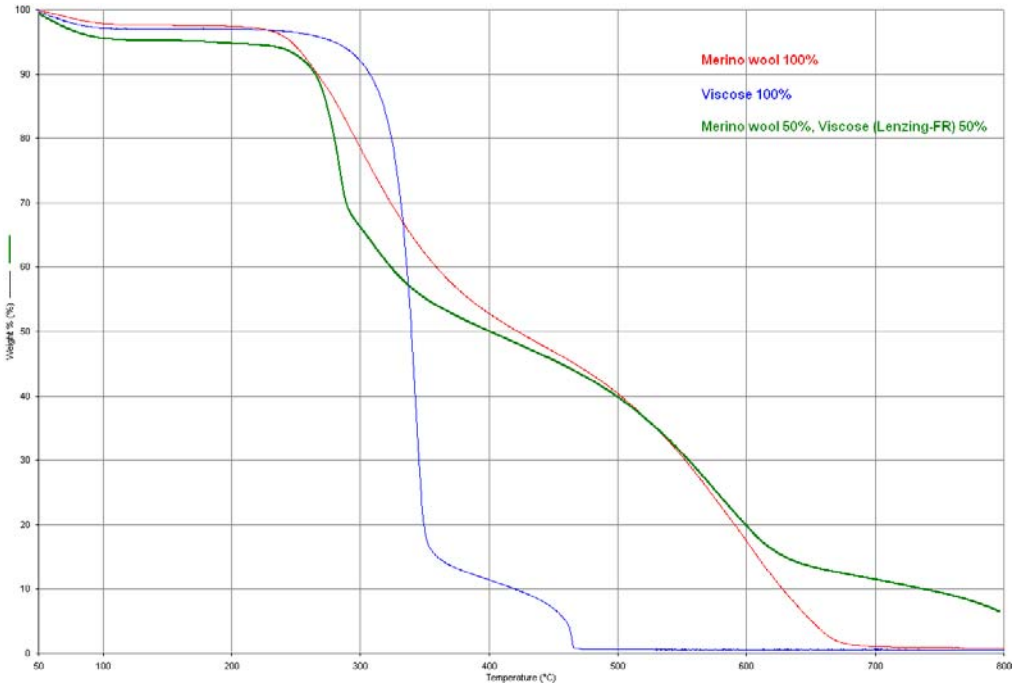
uzorke smanjene gorivosti. U prvom stupnju termalne razgradnje dolazi do otpuštanja nevezane vode te do djelomične dekompozicije organskih komponenta, daljnjim zagrijavanjem dolazi do dekompozicije materijala i otpuštanja vezane vode. Završetak dekompozicije zabilježen je na temperaturi od 630 °C kao i kod čistog modakrilnog uzorka uz gotovo identičan ostatak od 2,5 %. Na temelju toga možemo zaključiti da ostatak pripada modakrilnoj komponenti. Bitno je naglasiti da je proces dekompozicije celuloznog materijala znatno usporen zbog prisutnosti modakrilne komponente te se može reći da je s mješavinom uspješno postignuto svojstvo otpornosti na gorenje uz 40 % udio prirodne celulozne komponente.



Slika 5: Stupanj otpuštanja topline (HRR) u odnosu na temperaturu, uzoraka 100% pamuk, 100% modakril i njihove mješavine C/M u omjeru 40/60

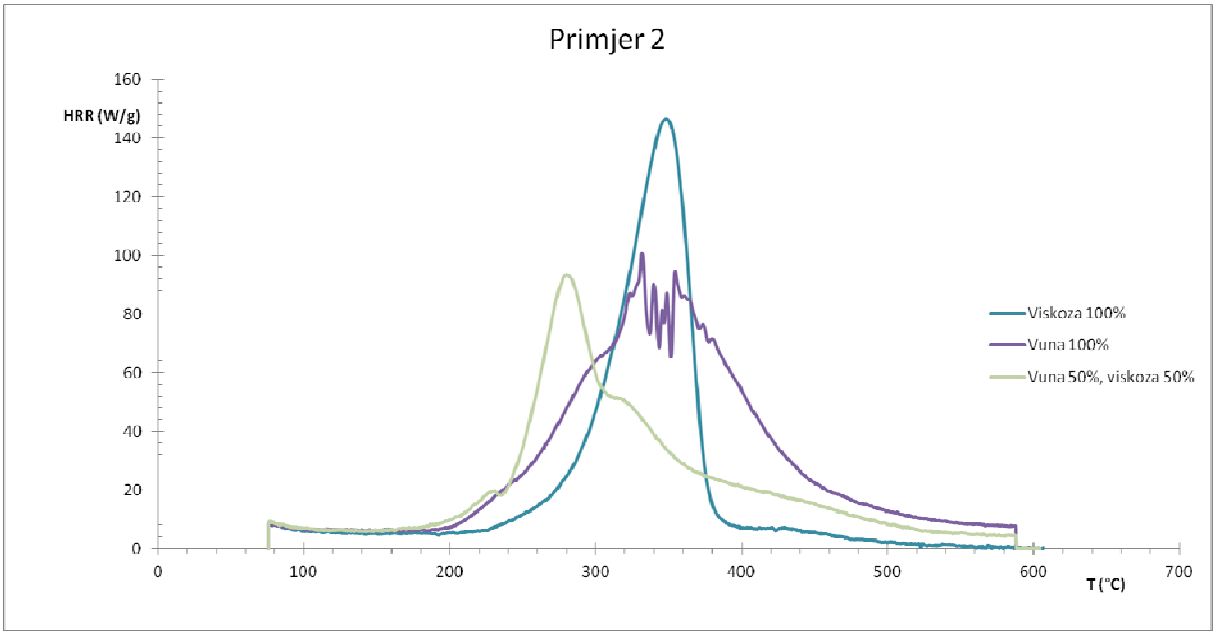
HRR krivulje, prikazane na slici 5, pokazuju početak dekompozicije pamuka i stvaranje plinova na temperaturama iznad 300 ºC. Stupanj otpuštanja topline je maksimalan (235 w/g) na 375ºC. Na temperaturi od 750 °C zaostaje 5,7% pepela pamučnog uzorka. Kod 100 % modakrilnog uzorka pojavljuje se intenzivan pik na temperaturi 280 °C koja je adekvatno s TG analizom na kraju prvog stupnja razgradnje. HRR vrijednost mu je 200 W/g što je nešto niža od celuloze, drugo šire rame koje također ukazuje na oslobođenu toplinu ima maksimum na 30 W/g pri temperaturi 400 °C. Najbolja svojstva pokazuje uzorak pamuk 40% i modakril 60% te se može okarakterizirati kao termički stabilan.

Prvi dio dekompozicije vune 100% započinje na otprilike 240-370°C, drugi dio od 370-500°C, a treći od 500-680°C (slika 6). Potpuna dekompozicija završava na 680°C uz ostatak od 1,14% anorganskog pepela koji ostaje nepromijenjen do 800 °C. U odnosu na ostale uzorke dekompozicija uzorka neobrađene viskoze je najmanje izražena u prvom dijelu do 300°C, što je karakteristično za sve uzorke koji nisu obrađeni protiv gorenja. U drugom dijelu dekompozicije, od 300-340°C gubitak mase je najizraženiji te je krivulja vrlo strma. Treći dio je od 340-450°C, a do potpune dekompozicije dolazi na 470°C.



Slika 6: TG analiza uzoraka pletiva vune i modakrila, te njihovih mješavina

Mješavina vuna/viskoza u prvom i drugom dijelu dekompozicije pokazuje ponašanje slično vuni, no u trećem dijelu je primjetno veliko odstupanje u rezultatima. Za razliku od vune kod koje dekompozicija završava na 680°C, kod mješavine vuna/FR viskoza do dekompozicije ne dolazi niti na 800°C, a ostatak je vrlo visok i iznosi 5,12% (feinripp 2:2), odnosno 6,34 (feinrip 1:1).



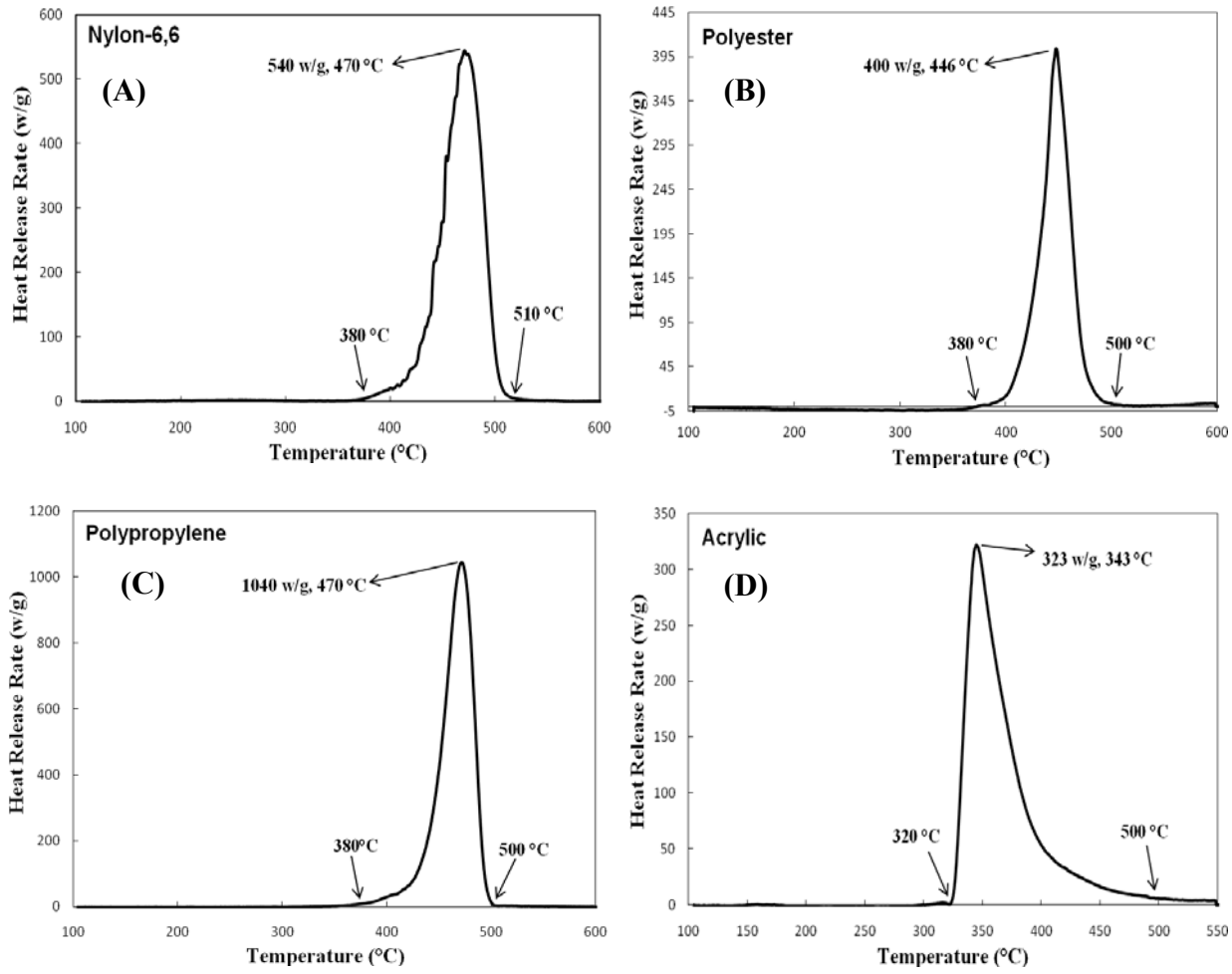
Slika 7: Stupanj otpuštanja topline (HRR) u odnosu na temperaturu, uzoraka 100% viskoza, 100% vuna i njihove mješavine u omjeru 50/50

HRR krivulje, prikazane na slici 7, pokazuju početak dekompozicije viskoze i stvaranje plinova u uvjetima sličnim pamuku (T>300 ºC). Stupanj otpuštanja topline je maksimalan (155 w/g) na 355ºC. Dekompozicija pamuka završava na 450ºC.

Mješavinu vuna/FR viskoza (50/50) karakterizira nizak stupanj otpuštanja specifične topline (90 w/g) i on je podjednak vrijednostima dobivenim na neobrađenoj vuni. Vuna ima prirodno dobru zaštitu od gorenja i karakterizira ju LOI vrijednost od 25, te je zato i pogodna za mješavine sa sintetskim materijalima čija svrha je smanjenje gorivosti.

U daljnjem tekstu, na slici 8 [8], prikazane su vrijednosti stupnja otpuštanja topline za ostale sintetske materijale koji se najčešće primjenjuju u izradi odjeće. Iz prikazanih rezultata je vidljivo da, unutar serije odabranih uzoraka, najvišu vrijednost stupnja otpuštanja topline (1040 w/g) daje polipropilen. Upravo ovaj podatak nam potvrđuje činjenicu da će kompozitni materijali kod kojih se kao punilo koristi polipropilen imati lošija svojstva zaštite od gorenja nego u slučaju primjene PET-a.

Nylon-6,6 i poliester imaju kapacitet otpuštanja topline (HRC) 610, odnosno 446 J/(g·K). Temperatura stupnja otpuštanja topline (T_{PHRR}) iznosi 470, odnosno 446ºC, dok maksimalna brzina otpuštanja topline (PHRR) iznosi 540, odnosno 400 w/g. Veće vrijednosti HRC i PHRR, dobivene pri ispitivanju PA 6,6 ukazuju da ima neznatno veću gorivost od PES-a. Ove male razlike nije bilo moguće uočiti kod ispitivanja LOI vrijednosti.
PA i PES imaju višu LOI vrijednost (20-21) u odnosu na pamuk (18-19), što nam ukazuje na podatak da je mogućnost njihovog zapaljenja niža. No, iz MCC rezultata je vidljivo da su HRC i PHRR vrijednosti ovih vlakana više od pamuka, što nam ukazuje na veću gorivost sa stanovišta količine otpuštanja topline tijekom sagorijevanja.



Slika 8: Stupanj otpuštanja topline (HRR) uzoraka Nylon-6,6, poliester, poliolefin i akrilat.

Usporedbom pamuka i polipropilena, koji imaju slične LOI vrijednosti (18.4, odnosno 18.6%), MCC nam daje značajan podatak da je PHRR vrijednost polipropilena (1,040 w/g) četiri puta veća od vrijednosti pamuka (235 w/g). Taj podatak se može obrazložiti sastavom polipropilena koji sadrži isključivo ugljik i vodik, koji predstavljaju gorivo u procesu dekompozicije.

4. ZAKLJUČAK

Odabranim termičkim metodama ispitivanja je moguće vrlo precizno okarakterizirati gorivost ispitivanog uzorka i dobiti reproducibilne kvantitativne podatke. MCC je analitička metoda koja nam daje dodatne podatke koje nismo mogli dobiti standardnim metodama ispitivanja gorivosti. Do sada je najčešće primjenjivana metoda određivanja gorivosti uzoraka bila metoda mjerenja graničnog indeksa kisika (LOI). Ova metoda nam daje podatak o zapaljivosti materijala, dok nam MCC metoda putem HRC i PHRR parametara daje podatke o količini topline koju materijal (tekstilno vlakno) može generirati tijekom sagorijevanja (HRC) i maksimalnu brzinu otpuštanja topline (PHRR). MCC metoda nam omogućuje dobivanje dodatnih podataka koji su kritični za određivanje potencijalne štete od gorenja (požara). Metoda se može primijeniti i za termoplastična vlakna, koja se vrlo teško ispituju metodom određivanja graničnog indeksa kisika. Također je važno za naglasiti da se ovom metodom mogu precizno odrediti razlike u učinkovitosti obrade između vrlo sličnih uzoraka. Iz navedenih razloga MCC metoda ima veliki potencijal za istraživanje i razvoj novih materijala smanjene gorivosti.

5. LITERATURA

[1] Bischof Vukušić, S.: Značaj tržišta osobne zaštitne opreme, u *Mladi znanstvenici u istraživanju zaštitnih tekstilija*, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb 2011, ISBN 978-953-7105-41-9, str. 59-69.

[2] Čunko R.: Kemijska vlakna smanjene gorivosti - dobivanje i ispitivanje *Tekstil* **39** (1990) 11, 668-677

[3] Cetina M., Grancarić A. M., Soljačić I.: Problematika gorivosti tekstila od celuloznih i vunenih vlakana i mogućnosti njihove zaštite od zapaljenja, *Tekstil* **39** (1990)11, 678-686

[4] Kovačić, T.: Struktura i svojstva polimera, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2010, ISBN-978-953-98372-7-1, str. 201-210.

[5] Wagner, M.: Thermal Analysis in Practice, Mettler Toledo Collected Applications (2009)

[6] Lyon, R.E i sur: Principles and Practice of Microscale Combustion Calorimetry, Technology and Management International Toms River, New Jersey 09573

[7] ASTM D7309-11, Standard Test Method for Determining Flammability Characteristics of Plastics and Other Solid Materials Using Microscale Combustion Calorimetry

[8] Yang, C.Q., He, Q., Lyon, R.E.: Investigation of Flammability of Different Textile Fibers using Micro-scale Combustion Calorimetry, Plymer Degradation and Stability, **95** (2010) 2, 108-115

[9] Yang, C.Q., He, Q.: Textile heat release properties measured by microscale combustion calorimetry: Experimental repeatability, Fire and Materials (2011), DOI: 10.1002/fam.1093

[10] Lyon, R.E., Walters, R.N., Stoliarov, S.I.: Screening Flame Retardants for Plastics Using Microscale Combustion Calorimetry, Polymer Engineering and Science (2007), DOI: 10.002/pen

[11] Lyon, R.E., Walters, R.N., Stoliarov, S.L.: Thermal analysis of Flammability, >Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 89 (2007) 2, 441-448

[12] Jukić, M. i sur.: Zelena kemija – ekološki prihvatljivi procesi, Kemija u industriji, **53** (2004) 5, 217-224.
[13] Bischof Vukušić, S. i sur.: Evolved Gas Analysis and Flame Retardant Characterisation of Textiles treated with Organophosphorus based Compounds, Proceedings CBMTS-Industry VII "The World Congress on CBRN Threat and Terrorism", April 10th to 15th 2011; Cavtat, Croatia, **ISSN:** 1092-7255, pp. 301-307.

Utjecaj brzine hlađenja na razvoj mikrostrukture AlSi11Cu2(Fe) legure

Influence of the cooling rate on microstructure development of AlSi11Cu2(Fe) alloy

Zdenka Zovko Brodarac[1], Vinko Kalauz, Faruk Unkić[1]

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak

Sažetak: U radu je provedeno istraživanje utjecaja brzine hlađenja na slijed skrućivanja AlSi11Cu2(Fe) (EN AC-46100) legure ispitivanjem kemijskog sastava, modeliranjem ravnotežnog faznog dijagrama i metalografskom analizom. Tijekom lijevanja praćene su jednostavna i simultana toplinska analiza taljevina radi uvida u egzaktne temperature faznih transformacija u materijalu tijekom skrućivanja. Dobiveni termodinamički parametri rezultirali su utvrđivanjem slijeda skrućivanja: razvoj dendritne mreže (α_{Al}), visokotemperaturne željezne faze ($Al_x(Fe,Mn)_ySi_z$), eutektičkog silicija ($\alpha_{Al}+\beta_{Si}$), kompleksne intermetalne faze na osnovi bakra i magnezija $Al_xSi_yMg_zCu_w$ isprepletene s eutektičkim silicijem, te posljednje skrućujuće faze na osnovi bakra tipa ternarnog eutektika (Al-Al_2Cu-Si), izlučene po granicama zrna i između lamela ili vlakana eutektičkog silicija. Brzina hlađenja značajno utječe na temperature izdvajanja pojedinih faza i temperaturni interval skrućivanja, kao i morfologiju precipitiranih intermetalnih faza.

Ključne riječi: Al-Si legura, toplinska analiza, mikrostruktura, slijed skrućivanja

Abstract: Examination of the influence of cooling rate on solidification sequence of AlSi11Cu2(Fe) (EN AC-46100) alloy was performed by investigation of chemical composition, modelling of equilibrium phase diagram and metallographic analysis. During casting, simple and simultaneous thermal analyses were followed in order to determine the exact temperatures of phase transformations in material during solidification. The obtained thermo-dynamical parameters resulted in determination of solidification sequence: dendrite network development (α_{Al}), high-temperature iron phase ($Al_x(Fe,Mn)_ySi_z$), eutectic silicon ($\alpha_{Al}+\beta_{Si}$), complex intermetallic phase on the copper and magnesium base $Al_xSi_yMg_zCu_w$ interwoven with eutectic silicon and final solidifying phase on the copper base in the form of ternary eutectic (Al-Al_2Cu-Si) precipitated on the grain boundaries and between lamellae or fibres of eutectic silicon. The cooling rate significantly influences the precipitation temperature of particular phases and temperature interval of solidification, as well as morphology of intermetallic phase.

Keywords: Al-Si alloy, thermal analysis, microstructure, solidification sequence

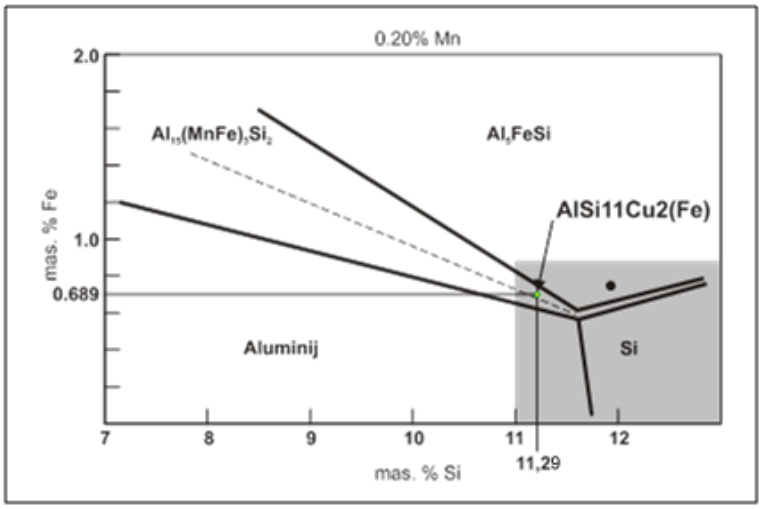
UVOD

Legura AlSi11Cu2(Fe) je „eutektičkog“ sastava, posjeduje relativno nisku točku taljenja i uzak temperaturni interval skrućivanja koji indicira razvoj jednoliko raspoređene eutektičke mikrostrukture zaslužne za superiorna mehanička i upotrebna svojstva. Silicij je osnovni legirajući element koji doprinosi dobroj livljivosti aluminijskih legura te značajno poboljšava otpornost na tople pukotine i sposobnost napajanja. Od pratećih elemenata značajan utjecaj u ovim legurama imaju bakar i željezo [1]. Sinergija djelovanja utjecajnih legirajućih i pratećih elemenata doprinosi nastanku različitih intermetalnih faza [2]. 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 [2, 3].

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	$L \rightarrow \alpha_{Al} + \beta_{Si} + Al_2Cu + Al_5Mg_8Cu_2Si_6$

Pretpostavljeni intermetalni spojevi i faze, ovisno od brzine hlađenja koja diktira njihovu morfologiju, veličinu i raspodjelu, različito utječu na svojstva odljevaka [4-6]. Legura AlSi11Cu2(Fe), obzirom na kemijski sastav i egzaktne udjele utjecajnih elemenata može razviti različite morfologije i stehiometrije odgovarajućih faza s obzirom na stvarni sadržaj Fe i Mn u leguri, kako je prikazano faznim dijagramom na slici 1 [2].



Slika 1. Položaj stvarnog sastava uzorka AlSi11Cu2(Fe) legure (s 0,689% Fe i 11,29% Si) u AlFeSi faznom dijagramu [2].

Modeliranje ravnotežnog faznog dijagrama i praćenje termodinamike skrućivanja AlSi11Cu2(Fe) legure [3] provedbom simultane toplinske analize tehnikom diferencijalne

kalorimetrije, kao i mikrostrukturna ispitivanja omogućavaju predviđanje i povezivanje dobivenih temperatura / temperaturnih intervala s dobivenim mikrostrukturnim konstituentima [3].

Brzina hlađenja značajno utječe na veličinu i morfologiju mikrostrukturnih konstituenata [7]. Brzo hlađenje omogućava postizanje finije strukture zrna u većini aluminijskih legura. Ovaj mehanizam može uključivati smanjenje rasta zrna, smanjenje kritične veličine nukleusa (klice), povećanje nukleacijskih mjesta, homogenost nukleacije i rekristalizaciju. Naglo hlađenje ima značajan efekt na druge aspekte lijevane strukture koji utječu na svojstva, kao smanjenje razmaka dendritnih grana, povećanje topljivosti u krutom stanju, smanjenje segregacija i pojavljivanje metastabilnih faza [8,9].

U okviru ovog rada provedena su istraživanja utjecaja različitih brzina hlađenja primjenom različitih kalupnih materijala na slijed skrućivanja AlSi11Cu2(Fe) (EN AC-46100) legure utvrđivanjem značajnih temperatura faznih transformacija i povezivanjem istih s prisutnim mikrostrukturnim konstituentima.

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.

S ciljem postizanja različitih brzina hlađenja provedene su simultana i jednostavna toplinska analiza na uzorcima AlSi11Cu2(Fe) legure pri lijevanju u kokilu za ispitivanje makrostrukture, Croning lončić, kokilu za ispitivanje livljivosti i kokilu za lijevanje ispitnih uzoraka namijenjenih ispitivanju vlačnih mehaničkih svojstva. Analizirane su krivulje hlađenja, određene su značajne temperature faznih pretvorbi i povezane s odgovarajućom brzinom hlađenja.

Mikrostrukturno ispitivanje uzoraka obuhvatilo je metalografska ispitivanja svjetlosnim mikroskopom Olympus GX 51 i omogućilo je vizualnu identifikaciju konstituenata usporedbom s atlasom mikrostruktura, kao i egzaktnu identifikaciju primjenom energijskog disperzivnog spektrometra na elektronskom mikroskopu TescanVega.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

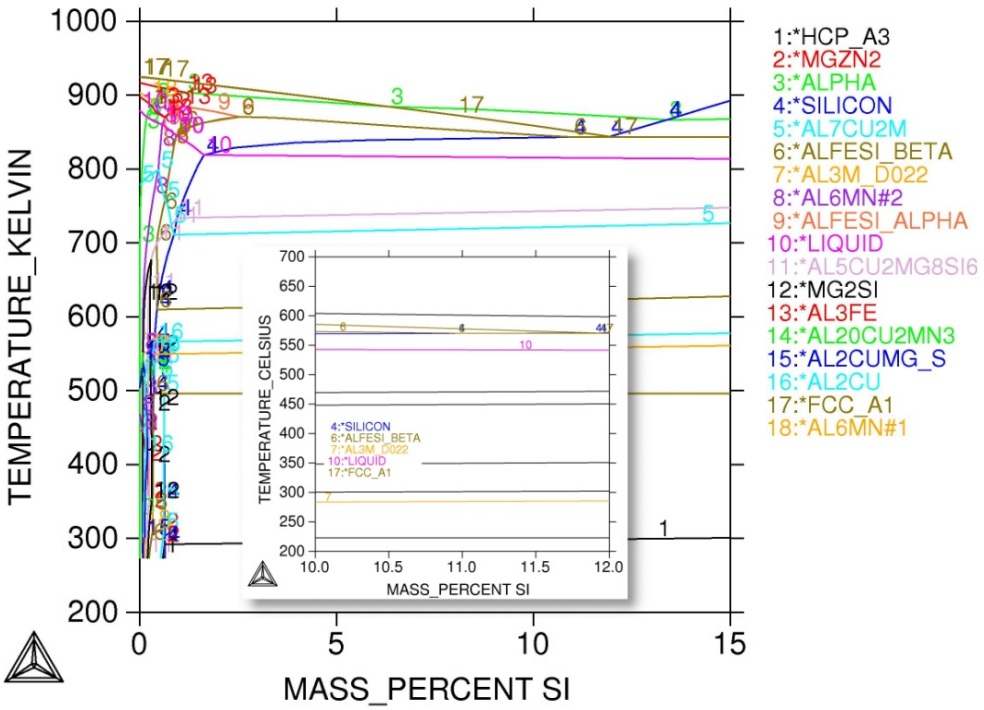
Kemijska analiza provedena je na uzorcima ispitivane AlSi11Cu2(Fe) legure. Provedena je metalurška obrada taljevine koja je obuhvatila pretaljivanje uložnog materijala, otplinjavanje i modificiranje natrijem u količini 1%/t taljevine. U tablici 2 prikazan je kemijski sastav AlSi11Cu2(Fe) legure usporedno sa zahtijevanim kemijskim sastavom propisanim normom EN 1706:1998.

Tablica 2. Kemijski sastav AlSi11Cu2(Fe) legure prema normi EN 1706:1998, kemijski sastav taljevine osnovne AlSi11Cu2(Fe) legure.

	ELEMENT [mas%]								
KEMIJSKI SASTAV (EN 1706:1998)	**Si**	**Fe**	**Cu**	**Mn**	**Mg**	**Zn**	**Ni**	**Cr**	**Pb**
	10,0 - 12,0	1,1 (0,45-1,0)	1,5-2,5	0,55	0,30	0,15	0,45	1,7	0,25
	Sn	**Ti**	**B**	**Bi**	**Ca**	**Na**	**Sr**	**Al**	
	0,25	0,25	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	Preostali udio	
UZORAK	**Si**	**Fe**	**Cu**	**Mn**	**Mg**	**Zn**	**Ni**	**Cr**	**Pb**
	11,29	0,611	1,59	0,255	0,179	0,607	0,042	0,019	0,083
	Sn	**Ti**	**B**	**Bi**	**Ca**	**Na**	**Sr**	**Al**	
	0,051	0,047	0,0032	0,022	0,0021	0,0024	0,0032	85,31	

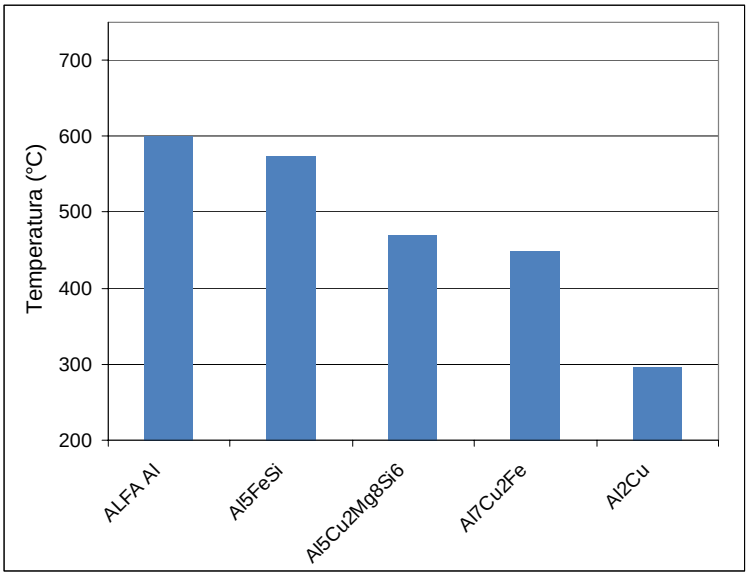
Kemijski sastav oba uzorka zadovoljava vrijednosti propisane normom. Sadržaj silicija iznosi ~ 11,3 mas.% što ukazuje na to da su ispitivane legure eutektičkog sastava i indicira dobru livljivost taljevina. Obzirom na visok sadržaj željeza u ispitivanoj leguri za očekivati je nastajanje Al_5FeSi faze, a u interakciji s manganom $Al_{15}(FeMn)_3Si_2$ faza. Zbog povećanog sadržaja bakra pretpostavlja se nastajanje Al_2Cu faze, te zbog prisustva magnezija $Al_5Mg_8Cu_2Si_6$ faze. Dodatak natrija rezultirao je sadržajem od 0,0024 mas.% Na odrazit će se na stupanj modifikacije, odnosno prelazak eutektičkog silicija iz lamelarne u vlaknastu morfologiju.

S inicijalnim uvjetima kemijskog sastava, te temperature lijevanja od 726,85 °C, provedeno je modeliranje ravnotežnog faznog dijagrama putem programske podrške ThermoCalc, prikazanog na slici 2.



Slika 2. Ravnotežni fazni dijagram AlSi11Cu2(Fe) legure.

Ravnotežni fazni dijagram AlSi11Cu2(Fe) legure pri utvrđenom masenom sadržaju silicija od 11,29 % otkriva izdvajanje primarnog aluminija pri 599,85 °C, visokotemperaturne Al_5FeSi faze pri 574,85 °C i eutektičkog silicija pri 542,85 °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. Modeliranjem su utvrđene početne temperature i indicirani su temperaturni intervali stabilnosti potencijalno prisutnih faza do sobne temperature, kako je prikazano slikom 3.



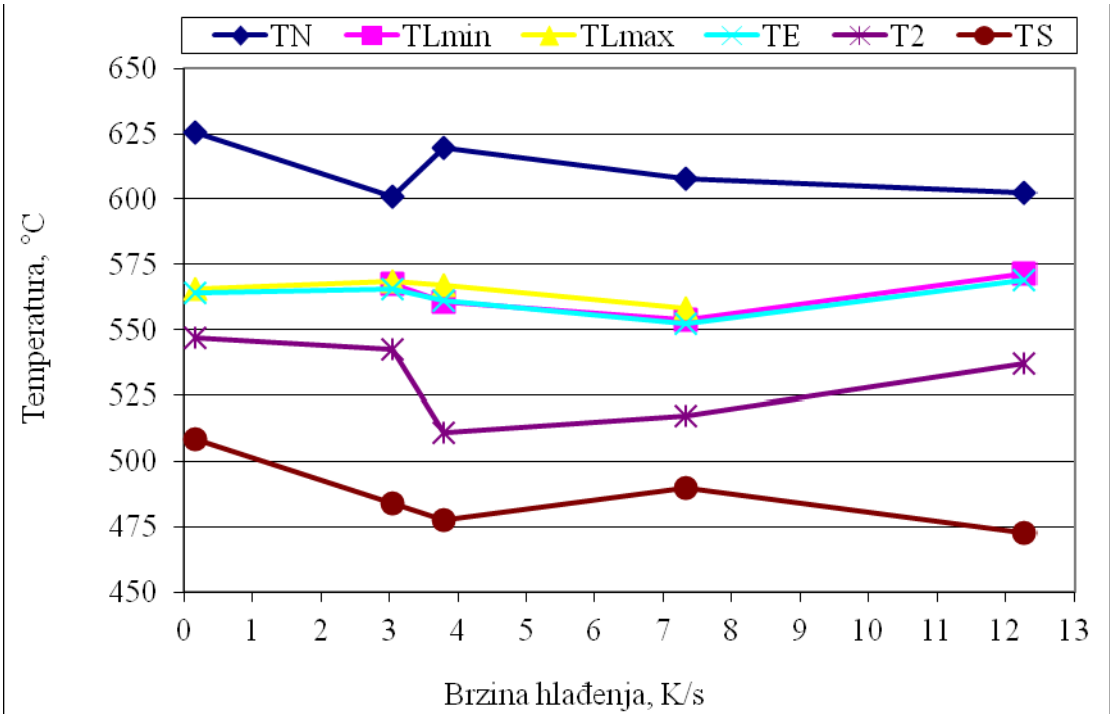
Slika 3. Intervali skrućivanja pojedinih faza legure B.

Analiza krivulja hlađenja uzoraka dobivenih jednostavnom toplinskom analizom omogućava određivanje egzaktnih vrijednosti značajnih temperatura faznih transformacija pri ispitivanoj brzini hlađenja i skrućivanja uzorka. Usporedba značajnih temperatura faznih transformacija prikazana je tablicom 3.

Tablica 3. Značajne temperature faznih pretvorbi.

Uzorak	**DSC**	**Kokila za ispitivanje makrostrukture**	**Croning lončić**	**Kokila za ispitivanje livljivosti**	**Kokila za ispitivanje vlačnih mehaničkih svojstava**
Brzina hlađenja K/s	**0,17**	**3,05**	**3,25**	**7,33**	**12,27**
Temperatura fazne transformacije					
T_N	625,6	600,89	619,44	607,99	602,32
T_{Lmin}		567,26	560,85	553,54	571,64
T_{Lmax}		568,47	566,84	558,35	
T_E	565,6	565,33	560,94	552,40	565,15
T_2	564,1	542,26	510,99	517,53	
T_3	546,9				
T_S	508,7	483,72	477,39	490,00	466,17
ΔT_{LS}	116,9	83,54	83,46	63,54	105,47

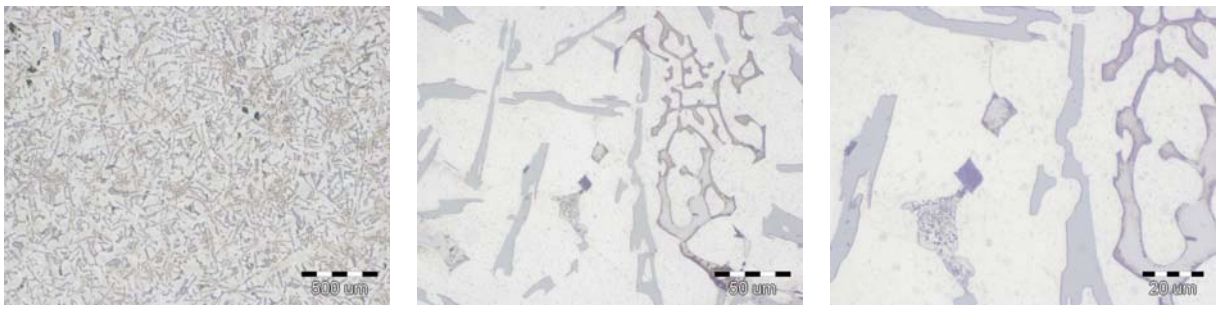
Ovisnost značajnih temperatura faznih transformacija od brzine hlađenja prikazana je dijagramima na slici 4.



Slika 4. Ovisnost značajnih temperatura faznih promjena od brzine hlađenja.

Uočava se trend snižavanja temperature nukleacije s povećanjem brzine hlađenja. Najviše vrijednosti likvidus i solidus temperatura uočavaju se pri najnižoj brzini hlađenja od 0,17 K/s (DSC ispitivanja), kao i najširi interval skrućivanja. Uočena su i odstupanja u značajnim temperatura faznih transformacija pri bliskim brzinama hlađenja 3,05 K/s (kokila za ispitivanja makrostrukture) i 3,25 K/s (Croning lončić) u smislu snižavanja istih pri lijevanju manjeg volumena taljevine (Croning lončić). Likvidus temperatura nakon 3,25 K/s pada, dok solidus temperatura raste i dostiže svoj maksimum pri brzini od 7,33 K/s, a nakon toga pada s porastom brzine hlađenja. Temperature izdvajanja primarnog i sekundarnog eutektika iznad brzine hlađenja od 7,33 K/s rastu.

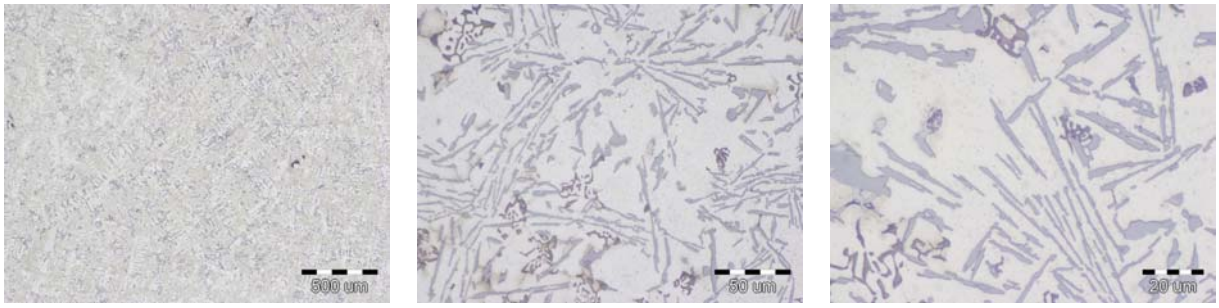
Provedena je metalografska analiza uzoraka lijevanih pri različitim brzinama hlađenja. Na slici 5 prikazane su metalografske snimke uzoraka legure lijevanih u Croning lončić pri različitim povećanjima.



Slika 5. Mikrostruktura uzoraka AlSi11Cu2(Fe) legure lijevanih u croning lončić.

Mikrostrukture uzoraka pri najmanjem povećanju (50x) prikazuju tipičnu eutektičku lamelarnu mikrostrukturu s gusto raspoređenim kolonijama, bez izraženih dendrita zbog niske brzine hlađenja od 3,25 K/s. Uočava se nešto pločica primarnog silicija. Metalografska analiza ukazuje na izlučivanje visokotemperaturnih željeznih faza u obliku iglica stehiometrije Al_5FeSi i morfologije kineskog pisma (*eng. Chinese script*) stehiometrije $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$. Veća povećanja (500x, 1000x) otkrivaju precipitaciju posljednje skrućujuće faze na osnovi bakra pretpostavljene stehiometrije Al_2Cu na iglicama željezne faze ili eutektičkog silicija, te na granicama zrna.

Na slici 6 prikazane su usporedne snimke uzoraka legure lijevane u kokilu za ispitivanje vlačnih svojstava pri različitim povećanjima.

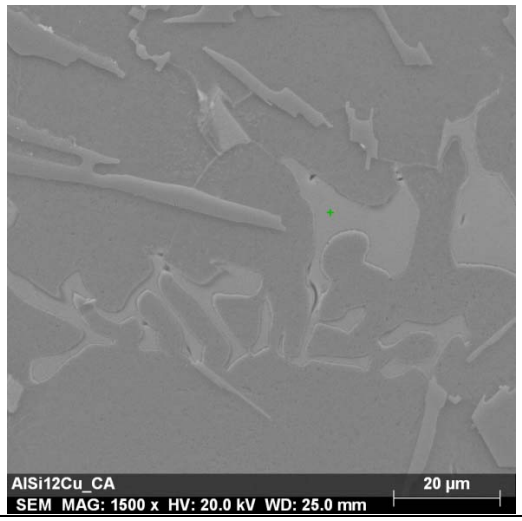


Slika 6. Mikrostruktura uzoraka AlSi11Cu2(Fe) legure lijevanih u kokilu za ispitivanje mehaničkih svojstava.

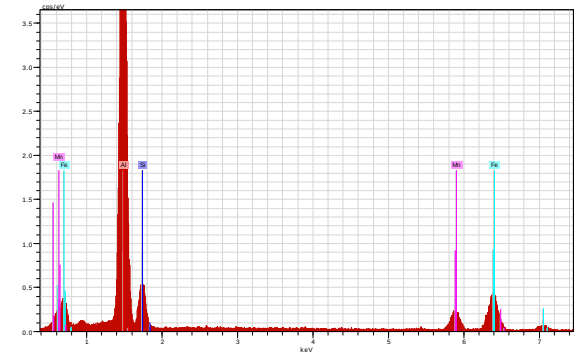
Mikrostruktura uzoraka legure ukazuje na razvijenu dendritnu mrežu okruženu finim eutektičkim kolonijama uz nešto pločastog primarnog silicija. Silicij je u leguri mješovite morfologije tj. lamelarne i modificirane-vlaknaste. Uočava se precipitirana igličasta željezna faza, te bakrene faze izlučene na željeznim iglicama i lamelama eutektičkog silicija. Veća povećanja otkrivaju izlučivanje visokotemperaturnih željeznih faza preferirane morfologije kineskog pisma i precipitaciju bakrenih faza u interdendritnim prostorima, po granicama zrna i na iglicama eutektičkog silicija.

Uočava se da brzina hlađenja, sužavanjem intervala skrućivanja, značajno utječe na usitnjavanje mikrostrukturnih konstituenata, kao i promjenu morfologije pojedinih faza. Veće brzine hlađenja pogoduju razvoju željeznih faza morfologije kineskog pisma, te kompleksnih intermetalnih faza na osnovi bakra. Stoga se pristupilo egzaktnoj identifikaciji pojedinih faza pomoću elektronskog mikroskopa. Općenito pretražne elektronske snimke mikrostrukture uzoraka prikazuju primarni aluminij α_{Al}, mješovitu, djelomično modificiranu strukturu eutektika ($\alpha_{Al}+\beta_{Si}$), visokotemperaturne željezne faze morfologije kineskog pisma ($Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$) i iglice željezne faze Al_5FeSi, te posljednje skrućujuće faze na osnovi bakra (Al_2Cu) izlučene po granicama zrna i između lamela eutektičkog silicija, a pri višim brzinama hlađenja kompleksne intermetalne faze stehiometrije $Al_5Mg_8Cu_2Si_6$. Primjeri identifikacije pojedinih faza prikazani su slikama 7-11.

Identifikacija faza na osnovi željeza u uzorku lijevanom u croning lončić prikazana je na slici 7.



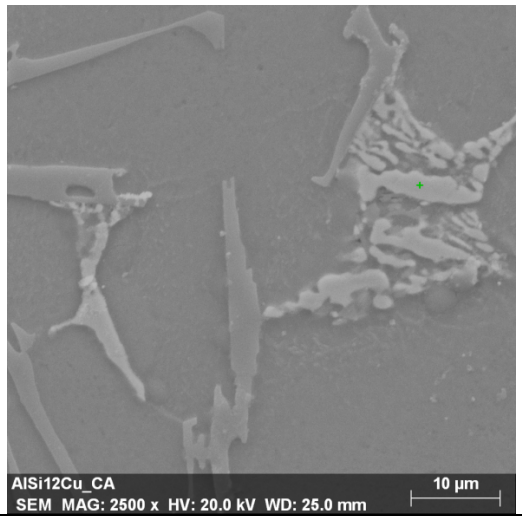
ELEMENT	w, mas.%	c, at.%
Al	61,20	73,08
Si	7,32	8,97
Fe	20,80	12,82
Mn	8,18	5,13



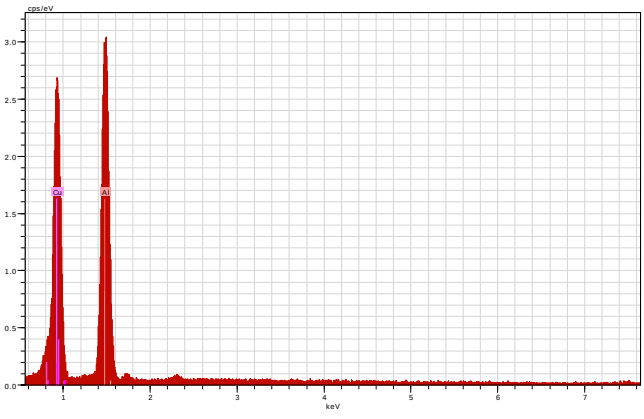
Slika 7. Identifikacija intermetalne faze na osnovi željeza.

Ispitivanje kemijskog sastava intermetalne faze na osnovi željeza rezultiralo je prepoznavanjem $Al_x(Fe,Mn)_ySi_z$ faze karakteristične morfologije kineskog pisma.

Identifikacija faza na osnovi bakra u uzorku lijevanom u croning lončić prikazana je na slici 8.



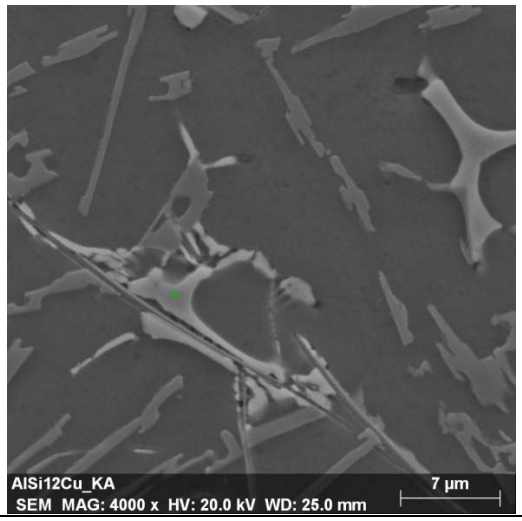
ELEMENT	w, mas.%	c, at.%
Al	47,51	68,07
Cu	52,49	31,93



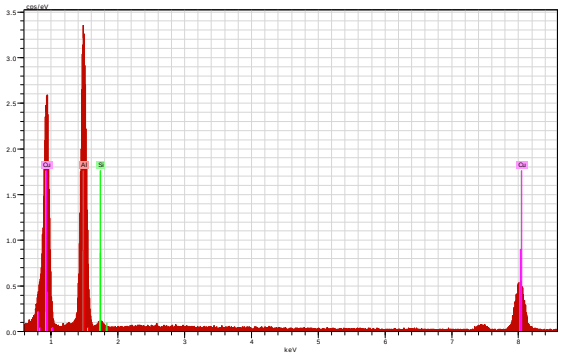
Slika 8. Identifikacija intermetalne faze na osnovi bakra.

Ispitivanje kemijskog sastava intermetalne faze na osnovi bakra rezultiralo je prepoznavanjem Al_2Cu faze karakteristične kompaktne grozdaste morfologije.

Identifikacija faza na osnovi bakra u uzorku lijevanom u kokilu za ispitivanje mehaničkih svojstava prikazana je na slici 9.



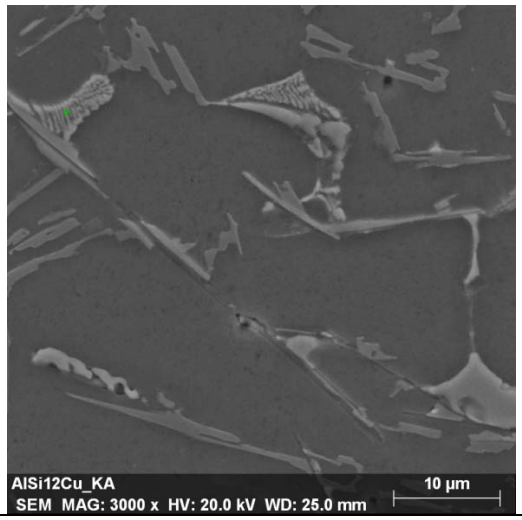
ELEMENT	w, mas.%	c, at.%
Al	46,73	66,89
Si	0,95	1,31
Cu	52,32	31,80



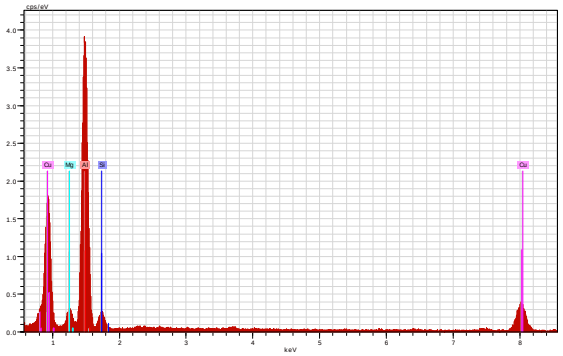
Slika 9. Identifikacija intermetalne faze na osnovi bakra.

U slučaju ispitivanja bakrene faze prikazane na slici 10 uočeno je da se ista izlučila u obliku ternarnog eutektika stehiometrije Al-Al_2Cu-Si.

Identifikacija faza na osnovi bakra u uzorku lijevanom u kokilu za ispitivanje mehaničkih svojstava prikazana je na slici 10.



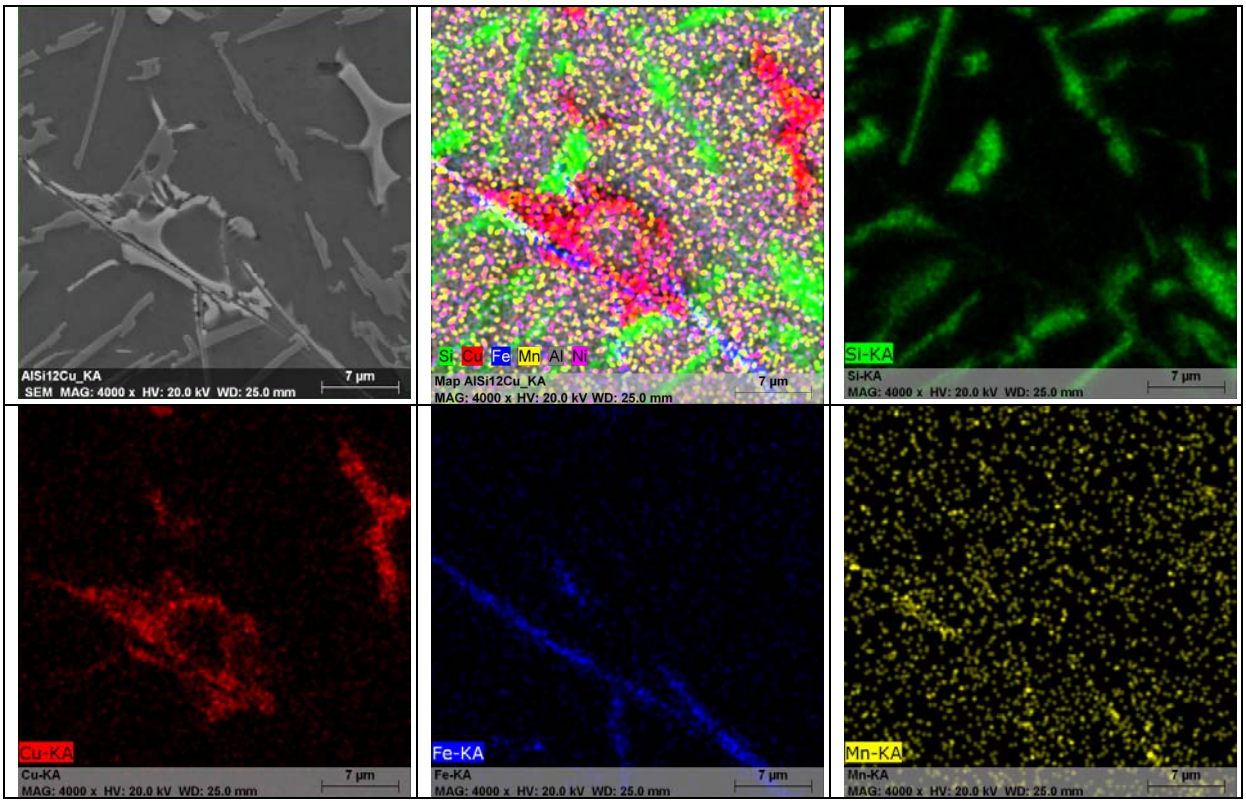
ELEMENT	w, mas.%	c, at.%
Al	53,60	68,46
Cu	38,32	20,78
Si	3,66	4,49
Mg	4,42	6,27



Slika 10. Identifikacija intermetalne faze na osnovi bakra.

U slučaju ispitivanja bakrene faze prikazane na slici 10 uočeno je da se ista izlučila u obliku kompleksne intermetalne faze $Al_xSi_yMg_zCu_w$.

Provedena je mapping analiza uzorka radi određivanja prisutnih kemijskih elemenata u pojedinim fazama i vizualne procjene njihove raspodjele, kako je prikazano slikom 11.



Slika 11. Mapping analiza uzorka legure B lijevanog u kokilu.

Mapping pretražnom elektronskom mikroskopijom uzorka AlSi11Cu2(Fe) legure je uz metalnu osnovu, eutektički silicij i intermetalne faze na osnovi željeza i bakra, uočena raspodjela mangana i magnezija što upućuje na kompleksne stehiometrije tipa $Al_x(Fe,Mn)_ySi_z$ i $Al_xSi_yMg_zCu_w$.

ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je utvrditi utjecaj brzine hlađenja na slijed skrućivanja AlSi11Cu2(Fe) (EN AC-46100) legure ispitivanjem kemijskog sastava, modeliranjem ravnotežnog faznog dijagrama i metalografskom analizom. Ispitivanja su rezultirala sljedećim zaključcima:

- Kemijski sastav zadovoljava vrijednosti propisane normom.
- Modeliranje ravnotežnog faznog dijagrama uz inicijalne uvjete kemijskog sastava, te temperature lijevanja od 726,85 °C rezultiralo je ravnotežnim faznim dijagramima. Slijed skrućivanja započinje izdvajanjem α_{Al} (599,85 °C), slijedi precipitacija Al_5FeSi faze (574,85 °C), prati ju osnovna eutektička reakcija (542,85 °C), te izdvajanje kompleksnih sekundarnih eutektičkih faza $Al_{5}Cu_2Mg_8Si_6$ (469,85 °C) i $Al_{7}Cu_2Fe$ (448,85 °C). Skrućivanje završava sekundarnom eutektičkom fazom Al_2Cu (295,85 °C).
- Jednostavna toplinska analiza provedena je na uzorcima obje AlSi11Cu2(Fe) legure pri lijevanju u Croning lončiće (brzina hlađenja: 3,25 K/s), kokilu za lijevanje ispitnih uzoraka za mehanička svojstva (brzina hlađenja: 12,27 K/s) i kokilu za lijevanje uzoraka za ispitivanje livljivosti (brzina hlađenja: 7,33 K/s). Krivulje hlađenja su analizirane i određene su značajne temperature faznih pretvorbi. Uočava se trend

snižavanja značajnih temperatura faznih promjena s porastom brzine hlađenja, osim za solidus temperaturu. Općenito, s porastom brzine hlađenja sužava se interval skrućivanja i snižavaju vrijednosti značajnih temperatura faznih transformacija.

- Metalografska ispitivanja mikrostrukture AlSi11Cu2(Fe) legure svjetlosnom mikroskopijom provedena je na uzorcima lijevanim pri svim brzinama hlađenja. Mikrostrukture uzoraka pri najmanjem povećanju (50x) prikazuju tipičnu eutektičku lamelarnu mikrostrukturu s gusto raspoređenim eutektičkim kolonijama. Veća povećanja ukazuju na izlučivanje visokotemperaturnih željeznih faza u obliku iglica stehiometrije Al_5FeSi i morfologije kineskog pisma (*eng. Chinese script*) stehiometrije $Al_x(Fe,Mn)_ySi_z$. Uočena je precipitacija faze na osnovi bakra tipa ternarnog eutektika (Al-Al_2Cu-Si) po granicama zrna i između lamela eutektičkog silicija, te kompleksne intermetalne faze stehiometrije otkrivaju precipitaciju posljednje skrućujuće faze na osnovi bakra pretpostavljene stehiometrije $Al_xSi_yMg_zCu_w$.
- Porast brzine hlađenja uzrokuje usitnjavanje mikrostrukture i preferirano izlučivanje kompleksnih mikrostrukturnih konstituenata na osnovi željeza morfologije kineskog pisma (*eng. Chinese script*) stehiometrije $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ i na osnovi bakra i magnezija $Al_xSi_yMg_zCu_w$ isprepletene s eutektičkim silicijem i posljednje skrućujuće faze na osnovi bakra tipa ternarnog eutektika (Al-Al_2Cu-Si).

LITERATURA

1. Baker, H.: Alloy Phase Diagrams. ASM Handbook – Volume 3. ASM International, Materials Park. Ohio, 1992., 253
2. Bäckerund, L., Chai, G., Tamminen J., Solidification Characteristics of Aluminium Alloys, Foundry Alloys, AFS/Skanaluminium, Stockhlom, 2, (1999).
3. Zovko Brodarac, Z., Holjevac Grgurić, T., Kalauz, V., Unkić, F., Termodinamika skrućivanja AlSi11Cu2(Fe) legure // *MATRIB 2011* / Schauperl, Zdravko ; Šolić, Sanja (ur.).Zagreb : Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2011. 566-574
4. Zovko Brodarac, Z., Holjevac Grgurić, T., Unkić, F., Terzić, K., Influence of microstructural characteristics on mechanical properties of AlSi11Cu2(Fe) alloy Conference Proceedings of International 50th Foundry Conference Portorož 2010., Društvo livarjev Slovenije, ur. M. Debelak, Portorož, 8. – 10. rujna 2010., CD-ROM: 27_Brodarac_ang
5. Magnin, P., Kurz, W., Solidification of Eutectics, Metals Handbook, Ninth Edition, Castings, 15(1988), 119-125.
6. Wang, Q.G., Apelian, D., Arnberg, L.; Gulbrandsen-Dahl, S., Hjelen, J., Solidification of Eutectic in Hipoeutectic Al-Si Alloy, AFS Transactions 99-149, 249-256.
7. Zovko Brodarac, Z., Mrvar, P., Unkić, F., Medved, J., Influence of the Cooling Rate on the Microstructure Development of the AlMg9 alloy, Livarski vestnik. 56 (2009) , 3; 130-148
8. Greer, A. L., Grain refinement of aluminum alloys, Solidification of Aluminum Alloys, TMS, 2004
9. Boone, G. W., Carver, R. F., Seese, R. G., Optimizing grain refiners and modifiers in Al – Si Alloys, KB Alloys, Inc. Reading, Pennsylvania, Modern Casting, 1998

RHEOLOGY OF POLYMER MODIFIED BITUMEN WITH ETHYLENE VINYL ACETATE

Vesna Ocelić Bulatović[1], Vesna Rek[1], Kristina Jurkaš Marković[2]

[1]Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, 10000, Zagreb, Croatia, vocelic@fkit.hr, vrek@fkit.hr.
[2]Institut IGH d.d., J. Rakuše 1, 10000 Zagreb, Croatia, kristina.jurkas@igh.hr

Abstract: The bitumen (BIT) acts as a binder for the mineral aggregates which are laid down and compacted to form an asphalt road. The use of bitumen in paving applications has generated a lot of interests in its rheological properties because of their importance in the manufacture and quality of bituminous pavements. Polymeric additives have been widely used to enhance the properties of bitumen. The additions of polymers to obtain polymer modified bitumen dramatically change the rheological properties.

The viscoelastic behavior of the modified bitumens containing semi crystalline copolymer ethylene vinyl acetate, EVA, is presented. The morphology, storage stability and rheological properties of the modified bitumens were studied using fluorescence microscopy, dynamic shear rheometer, DSR, and conventional tests. The rheological properties of BIT and polymer modified bitumens, PMBs, i.e. complex shear modulus (G*), complex viscosity (η*) and phase angle (δ) were measured in the linear viscoelastic range (LVE) and in a broad temperature range at traffic frequency of 10 rad/s. The critical temperature, i.e. resistance on permanent deformation is done according to SHRP (Strategic Highway Research Program). The resistance of BIT and PMBs on permanent deformation was determined from the equation G*/sin δ.
The results indicated that the morphology and rheological properties of the modified bitumens were influenced by content of the added polymer. Polymer modification improved bitumen rheological properties such as increased G*, η* as well as the elastic response. The degree of the improvement generally increased with polymer content. At low polymer contents, the samples showed the existence of dispersed polymer particles in continuous bitumen phases, whereas at high polymer contents a continuous polymer phase is observed. PMBs have higher temperature resistance on permanent deformation under traffic frequencies than BIT, which means better properties in use in road construction.

Keywords: BIT, EVA, PMB, rheological properties, permanent deformation, fluorescent microscopy, storage stability

1. INTRODUCTION

Bitumen (BIT) is a thermoplastic material and is widely used as an adhesive material in pavement construction [1, 2]. In general, bitumen must remain flexible enough to withstand sudden stress without cracking at low temperatures during winter, but it must also remain resistant to permanent deformation or viscous flow at high service temperatures. Thus, bitumen should resist stresses caused by traffic loads in pavement application at low and high service temperatures. Moreover, in recent years, increased traffic levels, bigger and heavier trucks, new axle designs and increased pressures have added to the already high demands related to load and environment imposed on the pavement. This has resulted in a need to improve the properties of the existing bitumen material. In order to achieve the desired mechanical properties, bitumens are modified with polymers in order to change their natural rheological properties. Polymer-modified bitumens (PMBs) increase the bitumen resistance to traffic loading, reducing permanent deformation at high temperatures and thermal cracking at low temperatures [2, 3].

Two types of polymers are used for bitumen modification, i.e. non-reactive plastomers and elastomers on the one hand, and reactive plastomers on the other. Non-reactive plastomers and elastomers form a three-dimensional physical network between the bitumen and polymer. Polymer is swollen by the light aromatic components from the bitumen, i.e. by the maltenes. Consequently, the polymer rich phase occupies between 4 to 10 times higher volume than that of the added polymer [4, 5]. This formation increases the complex modulus, which indicates resistance to rutting and contributes to good elastic properties of the modified bitumen [4, 6]. Reactive polymers contain functional groups capable of forming chemical bonds with certain bitumen phases, thus improving the mechanical behaviour, rigidity, storage stability and temperature susceptibility of the bitumen [7-9].

Generally, it is considered that polymer-modified bitumens (PMBs) provide a prolonged life or improved pavement performance of bitumens [10, 11].

In Europe, the thermo-mechanical characterizations of bitumen at both high and low temperatures are still based on various empirical tests, such as penetration and ring and ball test, to determine the softening point. Results of these tests are difficult to interpret and there is a need for better specification studies on the rheological behaviour of bitumen. The Strategic Highway Research Program (SHRP) carried out in the USA, started developing new tests for measuring bitumen physical properties that can be directly related to field performance. This program provided performance-related specifications based on the rheological properties of the binder and on the climate and loading conditions of the pavement in the area where it is to be placed [8]. Within the SHRP, the permanent deformation of BIT and PMB is related to viscoelastic functions, the shear complex modulus G* and the phase angle δ with the equation $G^*/\sin\delta$ [7, 12, 13].

In this paper, the effect of semi-crystalline copolymer, ethylene vinyl acetate (EVA), on the rheological properties of BIT is presented. Investigations are carried out by rheological tests and permanent deformation is determined according to the SHRP program by using a dynamic shear rheometer (DSR). The PMBs are also characterised by conventional tests. To identify the development and distribution of the polymer and bitumen phases, the morphology is also investigated by fluorescent microscopy.

2. EXPERIMENTAL METHOD

2.1 Materials

The investigations are conducted with the 70/100 penetration grade base bitumen. The source of BIT is INA Refinery Rijeka, Croatia.
The polymer used as a modifier is a semi-crystalline copolymer, ethylene vinyl acetate, EVA, commercial grade Elvax 265, containing 28 wt. % of vinyl acetate with a melt index of 6, manufactured by DuPont, USA.
Five EVA PMBs are produced with various contents of polymer (Table 1).

Table 1. Composition of samples

Sample EVA Mark	BIT 70/100 wt. %	EVA content wt. %
EVA-2	98	2
EVA-3	97	3
EVA-4	96	4
EVA-5	95	5
EVA-7	93	7

2.2 Sample preparation

All the PMBs were prepared by using a Silverson L4R mixer of 1500 rpm. First, the base bitumen is thoroughly heated (160°C) and stirred for about 2h to obtain homogeneity and is then poured into 1 L aluminium 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 EVA was then added slowly into the bitumen under high speed stirring for 4h until the blend became essentially homogenous. A constant temperature was kept while the mixing process continued.
After completion, the blends were removed from the aluminium cans and divided into small containers covered with aluminium foil and stored for testing at ambient temperature. Various blend compositions based on bitumen/EVA were prepared according to the following content rates: 2, 3, 4, 5 and 7 wt. %.

3. MEASUREMENTS

3.1 Conventional tests

The base bitumen and PMBs were subjected to the following conventional bitumen tests according to standards: penetration test (HRN EN 1426), ring and ball technique to determine the softening point temperature (HRN EN 1427) and the Frass breaking point test (HRN EN 12593/01). The storage stability of PMBs was determined according to standards HRN EN 13399. The results of these tests are listed in Table 2.
Further, the penetration index, PI, was calculated from the penetration test and the softening point was determined from the ring and ball test to predict temperature susceptibility. A

classical approach to the PI calculation given in Shell Bitumen Handbook is shown by the following equation:

$$PI = 1952 - 500*\log(pen_{25}) - 20*SP / 50*\log(pen_{25}) - SP - 120 \quad (1)$$

where, pen_{25} is the penetration at 25°C and SP is the softening point temperature of PMB [14].

3.2 Rheological measurements

Rheological properties, i.e. viscoelastic parameters such as the complex modulus G*, the complex viscosity η*, and the phase angle δ, were determined with a dynamic shear rheometer, DSR, MCR 301, Anton Paar, using the Peltier temperature control system. A dynamic rheometer is a type of testing equipment which applies sinusoidal, oscillatory loading to a material sample. Tests are conducted over a range of temperatures and loading frequencies in order to provide a complete characterization of viscoelastic properties of the binder. The DSR tests were performed under controlled strain loading conditions using temperature sweep tests. The temperature sweep was applied in the -5°C to 80 °C range at a fixed traffic frequency of 10 rad/s (approximately 85 km/h) and variable strain. Preliminary tests were carried out at different temperatures in order to determine the strain range in which the bitumen remains in the linear viscoelastic range, LVE [15]. In this range, the stress response is directly proportional to the strain value and the complex modulus is independent of the strain level [15]. In the terms used for defining the LVE range, the chosen strain value is where the complex modulus does not differ by more than 5% from its initial value [15, 16]. The temperature sweep tests for low temperatures between -5°C and 30°C were carried out with a parallel plate testing geometry of 8 mm in diameter and a 2 mm gap, and for the medium and higher temperatures, the tests were done with a parallel plate testing geometry of 25 mm in diameter and a 1 mm gap. The sample was put onto the lower plate of the DSR and was heated to flow. Then, the top plate was lowered to come into contact with the sample, and the sample was trimmed. Before the temperature sweep test, all the samples were tempered at 80°C for 10 minutes and then the measurements started [17].
To provide a more profound insight into rheological properties, the critical temperature without permanent deformation (rutting) was determined according to the SHRP program [8]. The critical temperature, T_C, is both the temperature at which G*/sin δ is equal to or less than 1 kPa at a frequency of 10 rad/s (strain value is 10%) before aging and that at which G*/sin δ is equal to or less than 2.2 kPa (strain value is 12 %) after aging. The critical temperature was determined automatically by the DSR software.

3.3 Morphology

Fluorescence microscopy has been used to investigate the morphology of the bitumen modified with EVA. PMB samples were examined at room temperature by means of an Olympus BX-51 microscope (Olympus, Japan) under 100x magnification. Images were taken by a 12.5 Mp colour camera.

4. RESULTS AND DISCUSSION

Figs 1-3 show the results of rheological measurements of the base bitumen, BIT, and the polymer modified bitumen, PMB, modified with the ethylene vinyl acetate copolymer,

EVA. Changes in G*, η* and δ in the temperature range -5°C to 80 °C under a fixed traffic frequency of 10 rad/s are noted. The G* and η* values of the base bitumen and PMBs decrease as the temperature increases (Figs 1 and 2). The G* and η* values of PMBs are higher than the same values of the base bitumen (Figs 1 and 2). It means that a polymer gives stiffness to the bitumen. However, sometimes the filler can decrease η*, which is connected with the influence of molecular structure on rheology [18]. Results of our earlier investigations show that the plastomer EVA shows higher values of G* and η* compared with other elastomeric polymer modifiers and reactive polymer modifiers [6, 8, 9]. The modification with EVA shows significant changes in G* and η* at higher temperatures above 35°C (Figs 1and 2). Better temperature stability of G* and η* is noted in PMBs than in pure bitumen (Figs 1 and 2). All G*/T and η*/T curves of PMBs show the formation of plateau. In EVA copolymers there are polydomains where polyethylene-rich segments are arranged in a crystalline form. These domains are responsible for the formation of a rigid physical network by the swelling of EVA in the aromatic phase of BIT. Similar results have been achieved with styrene-butadiene-styrene used as a modifier [6, 19].

The plateaus of PMBs with 2, 3 and 4 wt. % are formed in the temperature range 40 -75°C. The plateaus for the PMB with 7 wt. % of EVA in the curves G*/T and η* /T are in the same temperature range, but at lower values of G* and η* in comparison with PMBs with lower EVA content. At low temperatures, there are only minor increases in G* due to EVA modification (Fig. 1). The observations that at low temperatures (-10°C to 25°C) the complex modulus for a pure bitumen and PMBs are very similar and that most binders tend towards the same complex modulus at these low temperatures irrespective of the polymer and the bitumen grade agree with those of some authors [6, 20].

The changes in the phase angle, δ, related to the changes in temperature are presented in Fig. 3. Measurements of δ are generally considered to be more sensitive to the chemical structure and the modification of bitumen than complex modulus (Figs 1 and 2) [4, 20]. The base BIT shows predominantly viscous behaviour with an increasing temperature and at a temperature of 80°C the phase angle approaches 90°. In this case, the storage energy per cycle of deformation becomes negligible compared to that dissipated as heat [8]. Furthermore, at the temperature close to the softening point, the base bitumen loses its elasticity, as indicated by the phase angle of 90°C, while the EVA modified bitumens still display considerable elasticity, which varies with the polymer content. The δ/T curves of PMBs are shifted to lower δ values (Fig. 3) and reach their constant values in the temperature range 30°C to 60°C except the PMB with 2 wt.% of EVA. Lower δ means that polymer significantly improves the elasticity of the modified BIT. The better elastic behaviour could indicate that PMBs have lower susceptibility to permanent deformation (rutting) [8]. The lowest constant values of δ are noted in the PMB with 3 wt. % of EVA. The lowest stability of δ is exhibited by the PMB with 7 wt. % of EVA with inflection points at 20°C and 30°C. This may be accounted for by the less intensive interaction between EVA and the aromatic phase of BIT, which is also evident from the G*/T curve.

The changes in the curves G*/T, η*/T and δ/T are connected with the swelling of EVA in the aromatic phase of BIT and with the formation of a network structure of polymer, i.e. a physical network. As a result, the rheological properties of BIT are improved [4, 6, 8, 20].

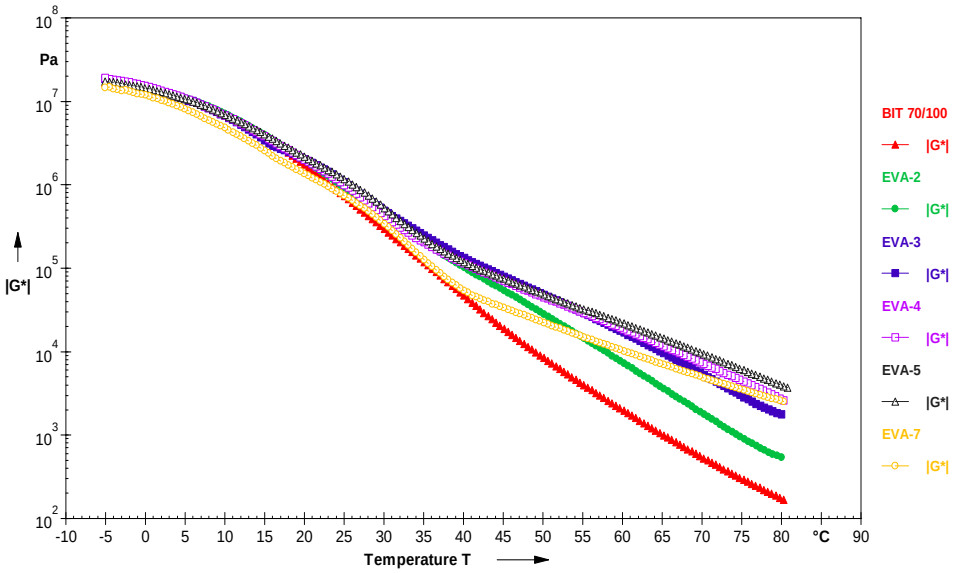


Figure 1. Complex modulus as a function of temperature for BIT 70/100 and EVA PMB

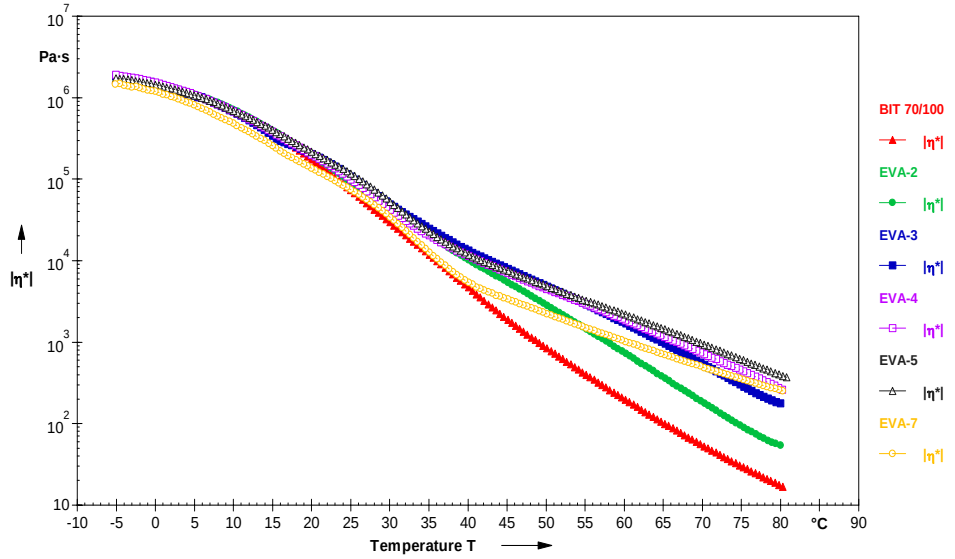


Figure 2. Complex viscosity as a function of temperature for BIT 70/100 and EVA PMB

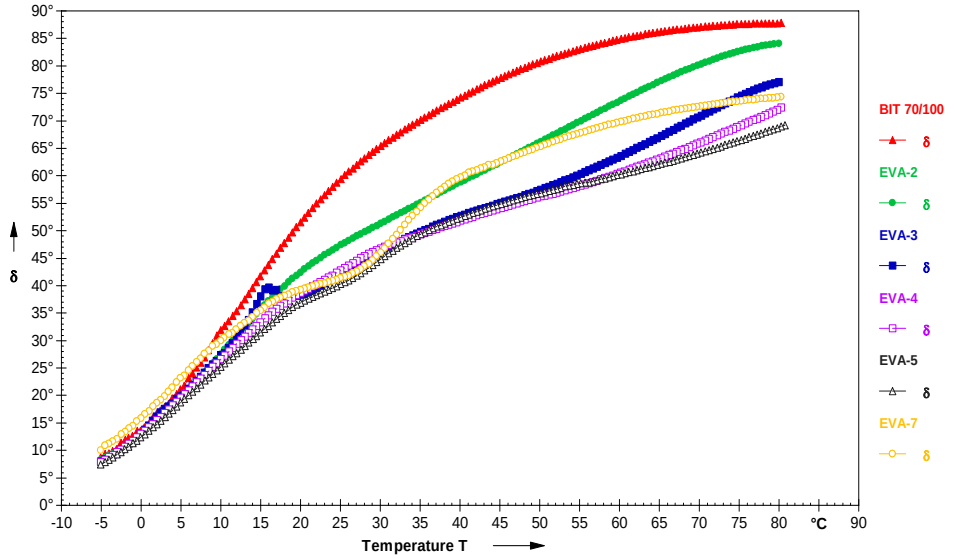


Figure 3. Phase angle as a function of temperature for BIT 70/100 and EVA PMB

Critical SHRP temperature values for permanent deformation, when the value of G*/sin δ ≥ 1 kPa before aging, and the value of G*/sin δ ≥ 2.2 kPa after aging, are presented in Table 2. The critical temperatures of EVA PMBs are higher than that of the base bitumen. PMBs with higher polymer contents have higher critical temperatures. This means better temperature resistance to permanent deformation, i.e. rutting.

Table 2. The critical SHRP temperature, T_C, for permanent deformation

Sample	Before RTFOT		After RTFOT		Tc*/°C
	T/°C	(G*/sinδ)/kPa	T/°C	(G*/sinδ)/kPa	
BIT 70/100	64	1.44	64	3.60	64
EVA-2	76	1.73	88	2.44	76
EVA-3	82	1.74	88	3.62	82
EVA-4	88	1.99	94	2.87	88
EVA-5	88	1.22	88	3.89	88
EVA-7	82	1.26	88	2.48	82

4.1 Morphology

Fluorescent microscopy images of PMBs are presented in Figs. 4-6. The morphology of the EVA polymer-modified bitumen is a result of the mutual influence of EVA and BIT and is affected by the polymer content [21, 22]. At a polymer content below 4 wt. % no significant variation in the morphology is observed with EVA. At a polymer content of 4 wt. % of EVA, a continuous BIT phase with a dispersed polymer phase is observed. The fine dispersion of polymer is visible. At a polymer content of 5 wt. %, two twisted phases are observed [21, 23]. The two interlocked phases form a network structure which could improve the properties of BIT. In the PMB with a 7 wt. % of EVA content a continuous polymer phase with a dispersed bitumen phase is observed.

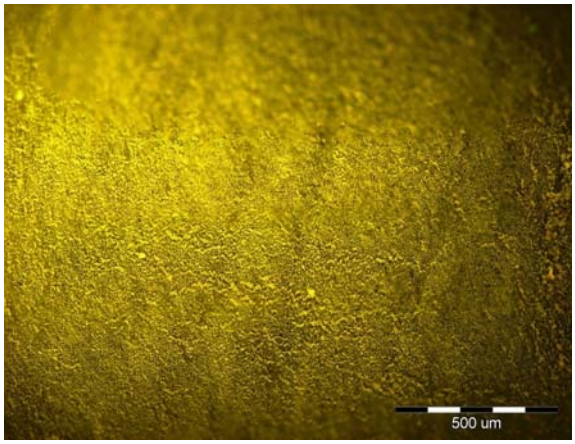


Figure 4. Fluorescent images of EVA-4 PMB

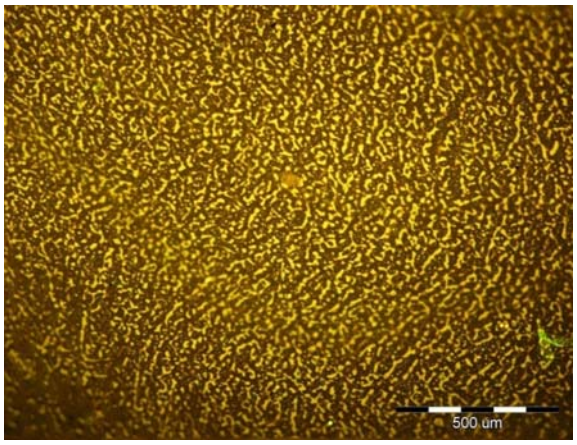


Figure 5. Fluorescent images of EVA-5 PMB

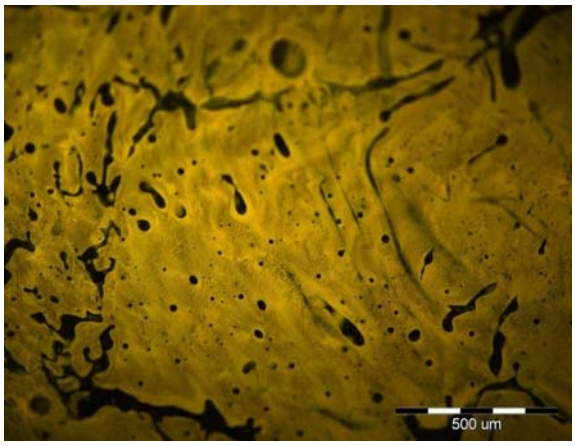


Figure 6. Fluorescent images of EVA-7 PMB

4.2 Conventional tests

Effects of polymer modification before aging on physical characteristics of PMBs are shown in Table 2. The results show very clearly that for all five EVA PMBs there is a decrease in penetration and an increase in the softening point temperature with an increasing polymer content. A decrease in penetration indicates the increased stiffness of modified bitumens. The modification also reduces the temperature susceptibility of bitumens, as indicated by a higher softening point and a higher penetration index (PI). In addition, EVA PMBs display a higher Frass breaking point, which means a reduction in low temperature flexibility [20].

Table 3. Conventional properties of the base bitumen and the EVA PMB

Properties	**BIT 70/100**	**EVA-2**	**EVA-3**	**EVA-4**	**EVA-5**	**EVA-7**
Penetration (1/10 mm)	71.1	63	56.8	51.4	49.6	51
Ring and ball temp. (°C)	46.7	53.7	64.4	67.2	68.3	69.2
Penetration index (PI)	-0.83	0.26	2.11	2.43	2.53	2.75
Frass breaking point(°C)	-12	-7	-8	-8	-11	-13
Storage Stability ΔT (°C)	/	0.1	1.1	2	3.5	21

Storage stability is one of the most critical factors in modifying bitumen with polymers. Polymers contribute to the improvement in the rheological properties of bitumen, but on the other hand, they create the multiphase nature of bitumen-polymer blends which are thermodynamically unstable and tend to separate macroscopically during storage at high temperatures [14]. Figure 7 and Table 3 show the results of ring and ball temperatures of the top and the bottom part of PMBs after three days at 180°C. It is noted that the storage stability of the modified bitumens is affected by the polymer content. After the storage stability test, the PMBs with a lower content of EVA have the softening points between the top and the bottom of the samples at temperatures not higher than 4°C [24]. This indicated that the segregation had not occurred and that those PMBs can be considered as stable. The PMBs with 7 wt. % of EVA exhibit evident segregation between the top and bottom samples; they are considered to be unstable [24].

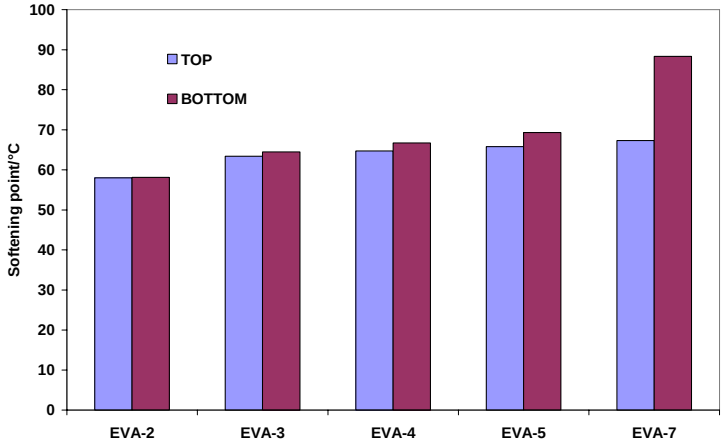


Figure 7. Storage stability

5. CONCLUSIONS

The rheological properties, morphology, and physical properties of PMBs depend on the polymer content. The rheological properties of road bitumen are improved by means of EVA polymer modification as proven by the rheological parameters G*, η*, δ and by resistance to permanent deformation. With the addition of EVA, G* and η* are increased and the elastic response is improved. PMBs have better temperature resistance to permanent deformation under traffic frequencies than BIT, which means better properties when used in road construction. At low polymer contents (4 wt. %), the samples showed the existence of dispersed polymer particles in a continuous bitumen phase. At a higher polymer content (5 wt. %), two twisted phases and the formation of a network structure are observed, whereas at the 7 wt. % polymer content a continuous polymer phase is observed. The penetration values are decreased and the softening point temperature is increased with the addition of EVA. PMBs have exhibited good storage stability except the PMB with 7 wt. % of EVA.

REFERENCES

[1] N. Dehouche, M. Kaci and K A. Mokhtar: ′ Influence of thermo-oxidative aging on chemical composition and physical properties of polymer modified bitumens′, Const. Build. Mater, 2012, 26, 350-356.

[2]X. Lu, U. Isacsson. ′Rheological characterization of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumens′. Const. Build. Mater., 1997, 11, 23-32.
[3]O. González, J. J. Pena, M. E. Muñoz, A. Santamaría, A. Perez-Lepe, F. Martinez-Boza, C. Gallegos: ′ Rheological techniques as a tool to analyze polymer-interactions: bitumen modified with polyethylene and polyethylene-based blends, Energ. Fuel, 2002, 16, 1256-1263.
[4]G.D Airey,.: ′Styrene butadiene styrene polymer modification of road bitumens′, J. Mater. Sci., 2004, 39, 951-959.
[5]V Rek, N.Vranješ and Z. M. Barjaktarović: ′Evaluation Of Aging Properties Of Polymer Modified Bitumen′, Mater. Res. Innov., 2005, 9, 670-691.
[6]V.O. Bulatović, V. Rek and K. J. Marković: ′Polymer Modified Bitumen′, Mater. Res. Innov., 2012, 16, 1-6.
[7]D. Lesueur: ′The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification′, Adv. Colloid. Interfac., 2009, 145, 42-82.
[8]T. McNally: ′Polymer modified bitumen′, 1 st edn, 2011,UK, Woodhead.
[9]F. J. Navarro, P. Partal, M. García-Morales, M. J. Martín-Alfonso, F. Martínez- Boza, C. Gallegos, J.C. M. Bordado and A.C. Diogo: ′Bitumen modification with reactive and non.-reactive (virgin and recycled) polymers: A comparative analysis′, J. Ind. Eng. Chem., 2009,15, 458-464.
[10]X. Lu and U. Isacsson: ′Rheological characterization of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumens′, Const. Build. Mater., 1997, 11, 23-32.
[11]V. Rek and Z. M. Barjaktarović: ′Dynamic mechanical behavior of polymer modified bitumen′, Mater. Res. Innov., 2002, 6, 39-43.
[12]H. Fu, L. Xie, D. Dou, L.Li, M.Yu, and S.Yao: ′Storage stability and compatibility of asphalt binder modified by SBS graft copolymer′, Const. Build. Mater., 2007, 21, 1528-1533.
[13]F. M. Nejad, P.Aghajani, A. Modarres and H. Firoozifar:′ Investigating the properties of crumb rubber modified using classic and SHRP testing method′, Const. Build. Mater., 2012, 26, 481-489.
[14]J. Read and D. Whiteoak: ′The Shell Bitumen Handbook′, 5th edn, 137; 2003, London, Thomas Telford Publishing.
[15]G. D. Airey and B. Rahimzadeh: ′Combined bituminous binder and mixture linear rheological properties′, Constr. Build. Mater., 2004, 18, 535-548.
[16]G. D. Airey, B. Rahimzadeh and A.C. Collop: ′Linear Viscoelastic of Bituminous Binders′, Mater. Struct., 2003, 36, 643-647.
[17]D. Sybilski, A. Vanelstraete and M. N. Partl: ′Recommendation of RILEM TC 182-PEB on bending beam and rheometer measurements of bituminous binders′, Mater. Struct., 2004, 37, 539-546.
[18]P. Blaszczak, W. Brostow, T. Datashvili & H. E. Hagg Lobland: ′Rheology of Low Density Polyethylene+Boehmite Composites′, Polym. Composite., 2010, 31, 1909-1913.
[19]G. Polacco, J. Stastna, Z. Vlachovicova, D. Biondi, L. Zanzotto: ′ Temporary Networks in polymer-Modified Asphalts′, Polym. Eng. Sci., 2004, 44, 2185-2193.
[20]G. D. Airey:′ Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens′, Constr. Build. Mater. 2002, 18, 473-487.
[21]V. Mouillet. J. Lamontagne, F. Durrieu, J.-P. Planche, L. Lapalu: ′Infrared microscopy investigation of oxidation and phase evolution in bitumen modified with polymers′, Fuel, 2008, 87, 1270-1280.

[22]B. Sengoz, G. Isikyakar: ′Evaluation of the properties and microstructure of SBS and EVA polymer modified bitumen′, Constr. Build. Mater., 2008, 22, 1897-1905.
[23]B. Sengoz, A. Topal, G. Isikyahar: ′Morphology and image analysis of polymer modified bitumen′, Constr. Build. Mater., 2009, 23, 1986-1992.
[24]O. González, M. E. Muñoz, A. Santamaría, M. García-Morales, F. J. Navarro, P. Partal: ′Rheology and stability of bitumen/EVA blends′, Eur. Polym. J., 2004, 40, 2365-2372.

Acknowledgements

The financial support of the Ministry of Science, Education and Sports of the Republic of Croatia (Grants No. 125-125-2971-2578) is acknowledged.

KORISNIČKA SUČELJA U WEB 2.0 OKRUŽENJU
USER INTERFACES IN WEB 2.0 ENVIRONMENT

Marko Čačić[1], Nikola Mrvac[1], Mile Matijević[1], Marin Milković[2], Mario Tomiša[2]
[1] Sveučilište u Zagrebu – Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia
[2]Veleučilište u Varaždinu, J. Križanića 33/6, 42000 Varaždin, Hrvatska

Sažetak: Kroz cijelo razdoblje, od nastanka do danas, Web se postupno transformirao iz statičnog medija u globalnu komunikacijsku platformu. Brisanjem strogih uloga autora i korisnika informacije omogućeno je slobodno stvaranje i razmjena korisnog sadržaja. Opće prihvaćanje novih principa, simbolično nazvanih Web 2.0 modelom, snažno je utjecalo na grafičko i funkcionalno oblikovanje korisničkih sučelja u novom okruženju. Statične HTML stranice počele su se transformirati u interaktivne Web aplikacije, a jednostavnost, upotrebljivost i vizualna atraktivnost prihvaćene su kao temeljne odlike modernih korisničkih sučelja. Potreba za naprednom tehničkom izvedbom ubrzala je razvoj multimedijskih Web tehnologija, a završetak službene specifikacije HTML5 i CSS3 opisnih jezika u bliskoj budućnosti, značajno će unaprijediti postojeće tehnike oblikovanja korisničkih sučelja u Web 2.0 okruženju.

Ključne riječi: Web 2.0, korisnička sučelja, aplikacije, HTML5, CSS3

Abstract: Through the whole period, from creation until today, Web has gradually transformed from the static medium to the global communication platform. Deletion of strict roles of information authors and users, enabled free creation and sharing of useful content. General acceptance of new principles, symbolically called the Web 2.0 model, had a strong influence on the graphical and functional designing of user interfaces in a new environment. At that point, statical HTML pages started to be transformed into the interactive Web applications. Attributes such as simplicity, usability and visual appeal were accepted as fundamental characteristics of modern user interfaces. The need for advanced technical performace accelerated the development of multimedia Web technologies. Completion of official specification of HTML5 and CSS3 markup languages in the near future will significantly improve the existing techniques of user interface design in Web 2.0 environment.

Keywords: Web 2.0, user interfaces, applications, HTML5, CSS3

1. UVOD

Web 2.0 model bazira se na međuljudskoj komunikaciji kao temelju stvaranja korisnog sadržaja. Kako se koncept razmjene informacija u potpunosti razlikuje od prethodnog *Web 1.0* modela, stvorila se potreba za razvojem novih metoda objave sadržaja [1, 2, 3, 4, 5]. U početku, *Web* stranice su se izrađivale tako što je autor posredstvom *HTML editora* izravno u izvorni kod (*source code*) stranice unosio sadržaj i poveznice te ih zatim fizički prenosio na željeni poslužitelj (*server*). *Web* 2.0 model briše stroge uloge te korisniku omogućuje interakciju sa sučeljem u svrhu stvaranja sadržaja [4, 5]. Postojeće metode izrade *Web* stranica morale su se unaprijediti na način da konačan proizvod nije statičnog već interaktivnog karaktera, što je stvorilo potrebu razvoja kvalitetnih korisničkih sučelja kao posrednika između korisnika i *Web* stranice, odnosno interaktivne aplikacije.

Ovaj rad pružit će uvid u povijest razvoja *Web* orijentiranih korisničkih sučelja te odrediti njihove specifičnosti u odnosu na klasična sučelja *desktop* aplikacija. Proučavanjem relevantne literature i analizom sučelja *Web 2.0* aplikacija determinirat će se pravila grafičkog i funkcionalnog oblikovanja korisničkih sučelja u *Web 2.0* okruženju. U konačnici, pružit će se uvid u razvojne tehnologije budućnosti koje će značajno unaprijediti postojeće tehnike oblikovanja korisničkih sučelja u Web 2.0 okruženju i time omogućiti daljnji razvoj *Web-a* prema multimedijski usmjerenoj platformi visoke razine interaktivnosti.

2. POVIJEST RAZVOJA WEB ORIJENTIRANIH KORISNIČKIH SUČELJA

Web je izvorno zamišljen kao Internet servis za objavljivanje znanstvenih sadržaja koji će se moći lako pretraživati i pregledavati od strane zainteresiranih korisnika, odnosno drugih znanstvenika [6]. U skladu s namjenom i tada dostupnom tehnologijom, izveden je u cijelosti tekstualno, bez suvišnih grafičkih elemenata koji bi odvlačili pozornost i nepotrebno opterećivali prijenos podataka [6, 7]. Jedini aktivni elementi korisničkih sučelja prvih *Web* stranica bile su tekstualne poveznice s drugim stranicama (*links*) i jednostavni formulari za pretragu sadržaja prema upisanim ključnim riječima (*search forms*), izvedeni pomoću prve radne verzije *HTML* (*HyperText Markup Language*) opisnog jezika i *Perl* programskog jezika [7].

Nedugo zatim prepoznate su komercijalne mogućnosti *Web-a* kao medija za publikaciju reklamnih sadržaja velikom broju potencijalnih kupaca, pri čemu se u središtu zbivanja našao običan korisnik, a ne više znanstvenik [6]. Tada je započeo brz razvoj *Web-a* prema globalnoj komunikacijskoj i prezentacijskoj platformi. Sve veća dostupnost moderne tehnologije i razvoj brzina pristupa Internetu, omogućile su transformaciju prvobitno tekstualno orijentiranih *Web* stranica u multimedijske proizvode koji uspješno objedinjuju sliku, tekst, pa čak i zvuk. U to vrijeme dolazi do naglog razvoja *Web* orijentiranih tehnologija poput *CSS* (*Cascading Style Sheets*) opisnog jezika te novih, poboljšanih verzija *HTML* jezika [7]. No, pravu revoluciju u oblikovanju *Web* sučelja započela je tvrtka *Netscape Communications* razvojem *JavaScript* programskog jezika koji je i danas jedan od najpopularnijih *Web* tehnologija [8].

Tadašnji model upravljanja sadržajem na *Web-u* uglavnom se bazirao na protoku informacija između jednog autora stranice i niza zainteresiranih korisnika [2]. Međutim, uskoro je postalo jasno kako takav model nema budućnost, već da je potrebno izbrisati stroge uloge i korisnicima omogućiti stvaranje sadržaja [2]. Opće prihvaćanje novog modela, simbolično nazvanog *Web 2.0*, rezultiralo je razvojem velikog broja interaktivnih *Web* aplikacija. Osim potpuno novog načina upravljanja sadržajem, tehnološki zahtjevi novih *Web 2.0* orijentiranih projekata ubrzali su stvaranje cijelog niza naprednih multimedijskih tehnologija [2, 3].

Jednostavnost, upotrebljivost (*usability*) i vizualna atraktivnost nametnuli su se kao standardi u oblikovanju modernih korisničkih sučelja *Web* aplikacija. Stručnjaci i informatički entuzijasti, okupljeni oko ideje slobodnog softvera (*open source software*), razvili su niz alata poput *jQuery JavaScript* radnog okvira (*framework*) s namjerom da razvoj atraktivnih korisničkih sučelja u velikoj mjeri olakšaju te ujedno njihovu kvalitetu podignu na višu razinu [9]. U segmentu planiranja, vizualnog oblikovanja i realizacije sučelja modernih *Web* projekata, prepoznata je potreba za stručnim grafičkim kadrom obrazovanim u području primjene multimedije. Daljnjim razvojem *Web* tehnologija, a posebice završetkom službene specifikacije *HTML5* i *CSS3* jezika koji obiluju mogućnostima animacije i stiliziranja [10], u potpunosti će se prepoznati značaj grafičke struke u području razvoja naprednih korisničkih sučelja u *Web 2.0* okruženju.

3. SPECIFIČNOSTI WEB ORIJENTIRANIH KORISNIČKIH SUČELJA

Korisnička sučelja aplikacija u klasičnom grafičkom okruženju operativnih sustava stolnih računala i *laptopa* uvelike se razlikuju od *Web* orijentiranih sučelja, ponajprije zahvaljujući tehničkim karakteristikama pojedine platforme. Tradicionalne, *desktop* aplikacije izvršavaju se na računalu korisnika i sve potrebne datoteke prethodno su postavljene u memoriju računala postupkom instalacije, čime je osiguran brz i neometan rad jer nema potrebe za učitavanjem novih datoteka. *Web* aplikacije prenose podatke korisniku po pravilima *HTTP* protokola aplikativne razine Interneta, koji se bazira na ideji *request/response* načina prijenosa podataka između korisnika i poslužitelja, odnosno računala na mreži koji sadrži tražene podatke [11]. Navedeni način prijenosa podataka na *Web-u* uspostavljen je zbog potrebne optimizacije veze između korisnika i poslužitelja, kako se resursi poslužitelja ne bi nepotrebno trošili na održavanje stalne povezanosti (*permanent connection*) dok korisnik pregledava trenutno generiranu stranicu. Izravna posljedica takvog načina prijenosa podataka je stalno osvježavanje (*refresh*) prikaza, što nije slučaj kod *desktop* aplikacija koje zbog toga odaju dojam fluidnosti i veće atraktivnosti sučelja.

Problem osvježavanja najviše dolazi do izražaja kod *Web* aplikacija koje zahtijevaju visoku razinu interakcije s korisnikom, a ne koriste metode oblikovanja korisničkog sučelja pomoću *JavaScript* programskog jezika [9, 12] koji se izvršava na strani korisnika (*client side*), odnosno interpretira izravno u korisnikovom *Web* pregledniku (*browseru*) nakon što se stranica podataka prenese s poslužitelja.

Uz dinamičke metode oblikovanja i prilagodbe sučelja, pri izradi *Web* orijentirane aplikacije koja zahtijeva određen stupanj interakcije s korisnikom poželjno je ugraditi sustav kontrole unosa podataka, prethodno završnoj predaji podataka poslužitelju [2, 9]. Naime, ukoliko korisnik na valjani način ne ispuni sva potrebna polja, odnosno ne ostvari minimalne nužne preduvjete za uspješno izvršenje određene akcije *Web* aplikacije, a poruka o grešci prikaže se tek nakon predaje podataka poslužitelju, svi uneseni podaci biti će izgubljeni, što je poseban problem kod ispunjavanja većih formulara. Kvalitetno rješenje navedenog problema je implementacija *JavaScript validacijskih* sustava koji na strani klijenta u realnom vremenu kontroliraju unose i odmah ispisuju poruku o grešci te onemogućuju predaju podataka poslužitelju sve dok sva polja nisu pravilno ispunjena [2, 9].

Sučelja *Web* aplikacija zbog prirode *HTTP* protokola moraju biti kvalitetno optimizirana kako pri radu s aplikacijom ne bi dolazilo do usporavanja veze s korisnikom [16]. Stoga, grafika sučelja obično se pretvara u optimizirani .jpeg ili .gif format, odnosno .png format ukoliko je potrebno zadržati visoku kvalitetu uz određenu razinu transparentnosti [19]. Također, pri oblikovanju sučelja poželjno je koristiti ujednačene grafičke elemente i pri osvježavanju izmjenjivati tek nužne dijelove izvornog koda (*source code*) kako bi se u što većoj mjeri koristio međuspremnik (*cache*) *Web* preglednika korisnika i tako više puta iskoristila većina prethodno prenesenog koda [13,14,7].

Navedene metode odnose se za prirodne (*native*) *Web* aplikacije izrađene pomoću *native Web* tehnologija, što vrijedi za *HTML* dokumente oblikovane pomoću *HTML*, *CSS* i *JavaScript* jezika. *Web* aplikacije izrađene pomoću *Adobe Flash* alata ili bilo kojeg drugog rješenja koje zahtijeva upotrebu specijaliziranog *player-a*, obično se korisniku isporučuju kao nekoliko međusobno povezanih većih datoteka pa se prijenos veće količine podataka izvršava odjednom u više navrata. Također, takve aplikacije izrađene su po pravilima vlastitog razvojnog okruženja pa nije nužno poštivanje klasičnih pravila oblikovanja u *Web* okruženju.

Unazad nekoliko godina, *Web* aplikacije sve više prakticiraju asinkrono učitavanje sadržaja s poslužitelja i tako uspješno zaobilaze problem stalne potrebe osvježavanja [9, 12]. Naime, pomoću *AJAX* (*Asynchronous JavaScript and XML*) tehnologije, ostvaruje se interakcija s poslužiteljem u pozadini aplikacije, što omogućuje slanje zahtjeva i primanje odgovora, odnosno rezultata izvršavanja određene operacije, izravno na trenutno aktivnoj *HTML* stranici, bez potrebe za osvježavanjem sadržaja [12]. Metoda je postala popularna zbog svoje atraktivnosti jer iznimno pridonosi kvalitetnom korisničkom doživljaju [14, 12], što posebno dolazi do izražaja u velikim multimedijskim *Web* aplikacijama visokog stupnja potrebne interakcije, poput *Google Maps* ili *Google Gmail* aplikacija. Nove verzije *JavaScript* radnih okvira dolaze s ugrađenom *AJAX* podrškom [9], što je širokom krugu korisnika omogućilo implementaciju navedene funkcionalnosti pomoću tek nekoliko jednostavnih linija koda.

Korištenjem navedenih tehnika moderna *Web* orijentirana korisnička sučelja savladavaju ograničenja *Web-a* kao medija i pripadajućeg *HTTP* protokola te po upotrebljivosti (*usability*), brzini izvršavanja, vizualnom izgledu i općem korisničkom iskustvu (*user experience*, *UX*) konkuriraju sučeljima tradicionalnih *desktop* aplikacija [14, 9, 11].

4. PRAVILA GRAFIČKOG I FUNKCIONALNOG OBLIKOVANJA KORISNIČKIH SUČELJA U WEB 2.0 OKRUŽENJU

Web 2.0 okruženje potiče korisnike na stvaranje i dijeljenje sadržaja, što zahtijeva visoku razinu interaktivnosti sa sučeljem aplikacije [2, 5, 15]. U skladu s potrebom, definiran je niz pravila grafičkog i funkcionalnog oblikovanja u *Web 2.0* okruženju kako bi se korisnika potaknulo na interakciju i tijekom cijelog procesa zadržalo kvalitetno korisničko iskustvo. Prema relevantnoj literaturi iz područja oblikovanja u *Web 2.0* okruženju, definirane su opće karakteristike sučelja modernih *Web* aplikacija. Proučavanjem navedenih karakteristika te analizom sučelja *Web 2.0* aplikacija, determinirali smo pravila grafičkog i funkcionalnog oblikovanja korisničkih sučelja u *Web 2.0* okruženju. To su:

- **Jednostavnost -** Sučelja aplikacija u *Web* 2.0 okruženju prožeta su jednostavnošću i čistoćom, bez nepotrebnih detalja koji korisnika mogu omesti u postizanju željene interakcije.
- **Jasno naglašene površine od posebnog interesa -** Segmente sučelja koji sadrže elemente potrebne za ostvarenje željene interakcije s korisnikom potrebno je valjano naglasiti, što se može postići rasporedom, kontrastom, balansiranjem veličina te posebnim stilskim elementima.
- **Pregledan razmještaj elemenata –** Pojedini elementi sučelja moraju biti pregledno i smisleno razmješteni te pažljivo organizirani kako se ne bi narušio tok interakcije s korisnikom [15].
- **Smislena i jednoznačna navigacija -** Kvalitetno riješen sustav navigacije kroz sadržaj, korisniku u svakom trenutku omogućuje orijentaciju u ovisnosti o trenutnom položaju te poduzimanje željenih akcija.
- **Jasno vođenje korisnika kroz procese pomoću sustava provjere unosa i pravovremenog obavještavanja -** U svrhu pojednostavljenja, a time i olakšanja procesa interakcije za krajnjeg korisnika, *Web 2.0* aplikacije koriste složen sustav provjere unosa i pravovremenog obavještavanja, kako bi se održao visok stupanj korisničkog doživljaja i spriječili eventualni problemi pri kasnijoj obradi podataka.
- **Atraktivno stilizirani elementi sučelja -** Dojam atraktivnosti postiže se zaobljenim rubovima, blagim linijama, tonskim prijelazima (*gradient*) i različitim tehnikama koje stvaraju dojam blage trodimenzionalnosti površine, no uz zadržanu jednostavnost i s dozom dobrog ukusa
- **Upečatljive, izražajne, pastelne boje -** Snažne, svijetle boje privlače poglede i doprinose stvaranju profesionalnog općeg dojma. Stoga, *Web* stranice i aplikacije izrađene po pravilima *Web 2.0* okruženja, obično koriste dvije do najviše tri primamljive pastelne boje kako bi privukle znatiželjne poglede i kod promatrača stvorile osjećaj ugode [16, 17, 18].
- **Jasnoća (oštrina) grafičkih elemenata -** Pri izradi grafike potrebno je koristiti opcije koje rubove elemenata čine jasnim i oštrim jer će se u protivnom narušiti opći vizualni dojam konačnog sučelja.

- **Dosljednost -** Pojam dosljednosti odnosi se na poštivanje odabranih metoda i grafičkih stilova tijekom cijelog procesa oblikovanja sučelja.
- **Prilagodljivost različitim dimenzijama, odnosno rezolucijama zaslona –** Široka dostupnost mobilnih uređaja s mogućnošću pretraživanja *Web-a*, stvorila je potrebu optimizacije sučelja prikazu na zaslonima različitim dimenzija, odnosno rezolucija.
- **Kompatibilnost osnovnih funkcija s vodećim Web preglednicima** - Kompatibilnost prikaza i funkcionalnosti s vodećim *Web* preglednicima (*cross browser compatibility*) od iznimne je važnosti za *Web 2.0* aplikacije zbog širokog kruga korisnika kojima su namijenjene.

5. RAZVOJNE TEHNOLOGIJE BUDUĆNOSTI

Korisnička sučelja aplikacija u *Web* 2.0 okruženju karakterizira niz naprednih mogućnosti koje se ostvaruju implementacijom modernih informatičkih tehnologija, poput *HTML* i *CSS* opisnih jezika te unaprijed definiranih funkcija *JavaScript* radnih okvira (*JavaScript frameworks*).

Razvojnim tehnologijama budućnosti obično se prozivaju nove verzije *HTML* i *CSS* opisnih jezika, odnosno *HTML5* i *CSS3* [10, 18]. Navedeni jezici implementiraju brojne napredne mogućnosti koje smo do sada mogli samo imitirati pomoću grafičkih elemenata i prikladnog *JavaScript* koda. Primjerice, zaobljeni rubovi, refleksije i razne sjene obično se izrađuju u grafičkom *editoru*, a zatim u svojstvu pozadine određenog *HTML* elementa prenose u strukturu *Web* stranice. Novi *CSS* jezik dolazi s implementiranom podrškom za sve navedeno te omogućuje postizanje jednakih efekata izravnom modifikacijom *CSS* definicija, što je posebno korisno i praktično jer više nemamo potrebu korištenja nekoliko različitih programa i metoda [10]. Također, sve vizualne izmjene na tako realiziranoj *Web* stranici brzo se izvršavaju jednostavnom izmjenom *CSS* parametara. Novi *tagovi HTML5* jezika također imaju velik potencijal, a zanimljivo je spomenuti i kako *YouTube* servis već nudi mogućnost korištenja *HTML5 video playera*, umjesto dosadašnje *Flash* verzije.

Službena specifikacija *HTML5* i *CSS3* jezika još nije dovršena od strane *W3C* (*World Wide Web Consortium*) organizacije pa trenutno dostupne metode navedenih tehnologija podržavaju tek noviji *Web* preglednici među kojima su vodeći *Mozilla Firefox* i *Google Chrome* [10]. Korisno je spomenuti kako su trenutne mogućnosti radnih verzija *HTML5* i *CSS3* jezika realizirane na način da se izvršavaju u preglednicima koji ih podržavaju, dok se u ostalima zanemaruju bez eventualnih kolizija s postojećim elementima. Navedeni princip je odlično vidljiv u primjeni zaobljenih rubova produciranih pomoću *CSS3* jezika. Naime, ukoliko tako stiliziranu stranicu pregledavamo pomoću preglednika koji podržava navedenu opciju, vidjet ćemo element sa zaobljenim rubom, dok će ostali preglednici prikazati isti element bez zaobljenih rubova, no sa zadržanom temeljnom funkcionalnošću. Stoga, zbog rastuće *HTML5* i *CSS3* podrške u modernim preglednicima te rasprostranjenosti *Mozilla Firefox* i *Google Chrome* rješenja, uporaba *CSS3* stilova postaje sve češća praksa.

6. ZAKLJUČAK

Širenjem Interneta i razvojem *Web* tehnologija, započela je postupna transformacija prvobitno tekstualno orijentiranih *Web* stranica u privlačne multimedijske proizvode. Unazad desetak godina, *Web* se transformirao iz običnog statičnog medija u interaktivnu multimedijsku platformu. Temeljna karakteristika modernog *Web* okruženja, simbolično nazvanog *Web 2.0*, poticanje je korisnika na stvaranje i dijeljenje sadržaja, što zahtijeva visoku razinu potrebne interaktivnosti sa sučeljem aplikacije. Web orijentirana korisnička sučelja uvelike se razlikuju od klasičnih *desktop* sučelja, ponajprije zahvaljujući tehničkim karakteristikama pojedine platforme. Proučavanjem relevantne literature te analizom sučelja modernih *Web* aplikacija, determinirali smo pravila grafičkog i funkcionalnog oblikovanja korisničkih sučelja u *Web 2.0* okruženju. Poštivanje određenih pravila od velike je važnosti za stvaranje kvalitetnog korisničkog iskustva (*user experience, UX*) te poticanje interakcije s korisnikom aplikacije.

Razvoj *Web* tehnologija u bliskoj budućnosti, a pogotovo završetak službene specifikacije *HTML5* i *CSS3* opisnih jezika kao novih, opće prihvaćenih i implementiranih standarda, značajno će unaprijediti postojeće tehnike oblikovanja korisničkih sučelja u *Web 2.0* okruženju te time omogućiti daljnji razvoj *Web-a* prema grafički iznimno bogatoj, multimedijski usmjerenoj platformi visoke razine interaktivnosti.

7. LITERATURA

[1] Lynne Schrum, Web 2.0: New Tools, New Schools, International Society for Technology in Education, 2007, ISBN: 1564842347

[2] Gary B. Shelly, Web 2.0: Concepts and Applications (Shelly Cashman), Course Technology, 1st edition, 2010, ISBN: 1439048029

[3] Tom Funk, Web 2.0 and Beyond: Understanding the New Online Business Models, Trends, and Technologies, Praeger, 2008, ISBN: 0313351872

[4] Terry Burrows, Blogs, Wikis, MySpace, and More: Everything You Want to Know About Using Web 2.0 but Are Afraid to Ask, Chicago Review Press, 2008, ISBN: 155652756X

[5] James Governor, Duane Nickull, Dion Hinchcliffe, Web 2.0 Architectures, O'Reilly Media, 2009, ISBN: 0596514433

[6] James Gillies, Robert Cailliau, How the Web was Born: The Story of the World Wide Web, Oxford University Press, USA, 2000, ISBN: 0192862073

[7] Erik Wilde, Wilde's WWW: Technical Foundations of the World Wide Web, Springer, 1st edition, 1998, ISBN: 3540642854

[8] Nicholas C. Zakas, Professional JavaScript for Web Developers, Wrox, 3rd edition, 2012, ISBN: 1118026691

[9] David McFarland, JavaScript & jQuery: The Missing Manual, Pogue Press, 2nd edition, ISBN: 1449399029

[10] Terry Morris, Terry Felke-Morris, Basics of Web Design: HTML5 and CSS3, Addison Wesley, 1st edition, 2011, ISBN: 0137003382

[11] K. Scott Allen, What Every Web Developer Should Know About HTTP, OdeToCode LLC, 2012, ISBN: nedostupan, Amazon Digital Services ASIN: B0076Z6VMI

[12] Anthony T. Holdener III, Ajax: The Definitive Guide, O'Reilly Media, 1st Edition, 2008, ISBN: 0596528388

[13] Dan Cederholm, Web Standards Solutions: The Markup and Style Handbook, Apress, 2nd edition, 2009, ISBN: 1430219203

[14] Cennydd Bowles, Undercover User Experience Design (Voices That Matter), New Riders Press, 1st Edition, 2010, ISBN: nedostupan, Amazon Digital Services ASIN: B0045JKJ7G

[15] Giles Colborne, Simple and Usable Web, Mobile, and Interaction Design, New Riders, 2010, ISBN: 0321714156

[16] Patrick Mcneil, The Web Designer's Idea Book Volume 2: The Latest Themes, Trends and Styles in Website Design, How, 1st Edition, 2012, ISBN: nedostupno, Amazon Digital Services ASIN: B005453A5I

[17] Julius Wiedemann, Web Design: Studios 2, Taschen, 2007, ISBN: 3822830100

[18] Dan Cederholm, Bulletproof Web Design: Improving Flexibility and Protecting Against Worst-case Scenarios with HTML5 and CSS3, New Riders, 2011, ISBN: 0132883384

POBOLJŠANJE KOROZIJSKE POSTOJANOSTI NEHRĐAJUĆEG ČELIKA NANOSTRUKTURIRANIM SOL-GEL TiO_2 FILMOVIMA

IMPROVEMENT IN CORROSION RESISTANCE OF STAINLESS STEEL BY MEANS OF NANOSTRUCTURED SOL-GEL TiO_2 FILMS

Lidija Ćurkovi[1], Helena Otmačić-Ćurković[2], Sara Salopek [1], Marijana Majić Renjo[1]
[1]Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb
[2]Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska cesta 16, Zagreb

Sažetak: U ovom su radu na podloge od nehrđajućeg čelika X5 CrNi 1810 (AISI 304) naneseni keramički nanostrukturirani TiO_2 tanki filmovi sol-gel postupkom tehnikom uranjanja. Za pripravu dva sola (sol 1 i sol 2) korišten je titanov izopropoksid kao prekursor, propanol kao otapalo, uz dodatak nitratne kiseline kao katalizatora te acetilacetona za peptizaciju. Oba pripravljena sola sadrže istu količinu navedenih komponenti, razlika je samo u dodatku polietilenglikola (PEG) u sol 2. Nakon priprave solova provedeno je nanošenje prevlaka postupkom uranjanja u sol, sušenje te kalciniranje na temperaturi od 550 °C. Ispitan je i utjecaj broja slojeva te parametara hrapavosti na korozijsku postojanost navedenih filmova na nehrđajućem čeliku. Parametri hrapavosti sol-gel filmova analizirani su mikroskopijom atomskih sila (AFM). Korozijska postojanost nehrđajućeg čelika s i bez filmova ispitana je u simuliranom morskom okolišu u 3 %-tnoj vodenoj otopini NaCl. Mjerenja su provedena elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS). Rezultati su pokazali da otpornost korozije filmova ovisi o vrijednostima parametara hrapavosti i broju slojeva.

Ključne riječi: sol-gel, TiO_2 filmovi, nehrđajući čelik, korozija, EIS

Abstract: In this paper, ceramic nanostructured TiO_2 thin films on X5 CrNi 1810 (AISI 304) stainless steel were deposited by sol-gel process and dip-coating technique. For the preparation of two solutions (sol 1 and sol 2) titanium isopropoxide was used as a precursor, propanol as a solvent, with addition of nitric acid as a catalyst and acetylacetone for peptization. Both of the prepared sols contained the same amount of mentioned components, the only difference was in the addition of polyethylene glycol (PEG) to sol 2. After preparation of solutions, deposition of coatings by dip-coating technique was made, followed by drying and calcining at the temperature of 550°C. Influences of the number of layers and the roughness parameters on corrosion resistance of both films on stainless steel were examined. Roughness parameters of sol-gel films were analyzed by atomic force microscopy (AFM). The corrosion behaviour of the coated stainless steel substrate was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in a 3 wt. % aqueous NaCl solution. The obtained results showed that the corrosion resistance of films depends on the values of roughness parameters and the number of layers.

Keywords: sol-gel, TiO_2 film, stainless steel, corrosion, EIS

1. UVOD

Tanke nanostrukturirane prevlake titanijevog 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 titanijevog dioksida za metale su od posebnog značaja. Općenito, keramika i keramičke prevlake s dobrom pasivnošću, niskom vodljivošću ili izolacijskim svojstvima i dobrim tribološkim svojstvima pokazuju dobru postojanost u korozijski agresivnom mediju [1-4, 7-15].

Titanijev dioksid može se nanijeti na različite podloge sljedećim tehnikama: toplinski postupak, kemijsko taloženje iz parne faze (CVD), fizikalno prevlačenje iz parne faze (PVD), elektrodepozicija, hidrotermalni postupak i sol-gel postupak [10].

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. [11].

Prednost sol-gel postupka 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 [12].

U ovom radu, u svrhu ispitivanja mogućnosti povećanja otpornosti korozije nehrđajućeg čelika X5 CrNi 1810, na pločice navedenog čelika naneseni su keramički nanostrukturirani TiO_2 tanki filmovi sol-gel postupkom tehnikom uranjanja. Ispitivanja otpornosti koroziji provedena su elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS). Analiziran je utjecaj parametara hrapavosti i broja slojeva na povećanje otpornosti koroziji nehrđajućeg čelika.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U radu je korišteno pet pločica od nehrđajućeg čelika dimenzija 10 x 10 x 2 mm. Kemijski sastav nehrđajućeg čelika određen je optičkom emisijskom spektrometrijom s tinjajućim izbojem GDS 850A (GDOES) tvrtke Leco, a rezultati su prikazani u tablici 1. Prema utvrđenom sastavu, čelik približno odgovara vrsti X5 CrNi 18-10 (AISI 304).

Tablica 1 – Sastav korištenog nehrđajućeg čelika.

w, %									
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 solova 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 1 korištene su sljedeće komponente:

- prekursor: 5 ml titanovog izopropoksida ($Ti(C_3H_7O)_4$, Mr= 284,25, čistoće > 98 %),
- otapalo: 44 ml i-propanola (C_3H_7OH, Mr=60,1),
- katalizator: 5 ml nitratne kiseline (HNO_3, Mr=63,01), 0,5 mol/dm^3,
- za peptizaciju: 1,1 ml acetilacetona ($CH_3(CO)CH_2(CO)CH_3$, Mr=100,12).

Za pripravu sola 2 korištene iste komponente u istim količinama, uz dodatak 2 g polietilenglikola (PEG) ($HO(C_2H_4O)_nH$, Mr=5000-7000) kao organskog/polimernog aditiva.

Navedene komponente dodavane su u staklenu laboratorijsku čašu gore navedenim redoslijedom, uz miješanje na magnetnoj miješalici. Nakon homogenizacije sola, prevlake su nanošene postupkom uranjanja. Prva pločica uronjena je u sol 1 jedanput, druga je uronjena u sol 1 tri puta, treća u sol 2 jedanput i četvrta u sol 2 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 od jednog sata. Nakon sušenja provedeno je kalciniranje na temperaturi od 550 °C u trajanju od četiri sata, uz postupno grijanje i hlađenje. Ponovno uranjanje druge i četvrte pločice provedeno je nakon sušenja. Peta pločica je bez sol-gel TiO_2 filma.

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.

Ispitana je otpornost na koroziju nehrđajućeg čelika X5 CrNi 18-10 (AISI 304) bez sol-gel filma i sa sol-gel filmom u 3 %-tnoj otopini NaCl. Ispitana je mogućnost povećanja korozijske postojanosti nehrđajućeg čelika nanostrukturiranim keramičkim sol-gel TiO_2 filmovima.

Ispitivanja su provedena metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) pri potencijalu otvorenog kruga, uz amplitudu pobude 10 mV i spektar frekvencija pobude od 100 kHz do 10 mHz. Mjerenja su provedena pomoću potenciostata PAR 263A. Svi uzorci su bili uronjeni sat vremena u 3 %-tnu vodenu otopinu NaCl prije provođenja elektrokemijskih mjerenja kako bi se stabilizirao korozijski potencijal.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Mikroskopijom atomskih sila (AFM) 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). U tablici 2 prikazani su rezultati parametara hrapavosti izmjereni analizom presjeka na skeniranoj površini dimenzija 0,5 μm × 0,5

μm za sol-gel TiO_2 film 1 i film 2, s jednim i tri sloja. Detaljnija analiza parametara hrapavosti i morfoloških svojstava keramičkih nanostrukturiranih TiO_2 filmova na nehrđajućem čeliku opisana je i objašnjena u već objavljenim radovima [13,14].

Tablica 2 – Vrijednosti parametara hrapavosti sol-gel TiO_2 filmova.

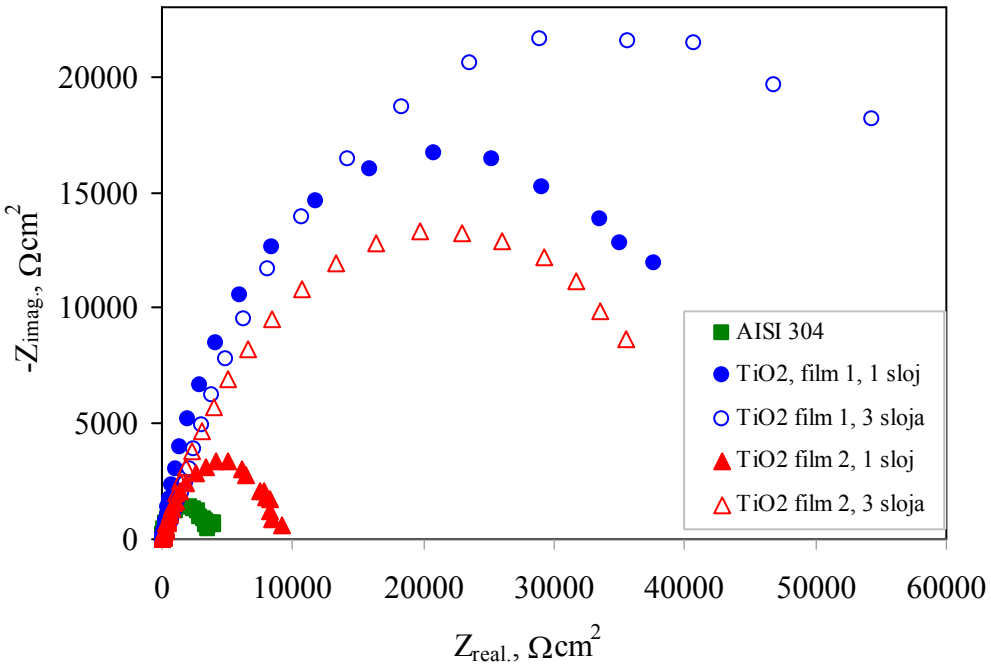
Sol-gel TiO_2 film	R_a, nm	R_q, nm	R_z, nm	Z_{max}, nm
Film 1, 1 sloj	3,35	4,21	8,48	29,3
Film 1, 3 sloja	5,06	6,06	8,28	33,60
Film 2, 1 sloj	3,68	5,01	10,08	36,40
Film 2, 3 sloja	6,90	8,63	14,70	50,42

Usporedbom parametara hrapavosti mjerenih na površini od 0,5 × 0,5 μm može se uočiti da porastom broja slojeva rastu i parametri hrapavosti. Poznato je da porast hrapavosti utječe i na svojstva tankih prevlaka. Iz toga se može zaključiti da postupak priprave i nanošenja prevlaka utječe na njihova konačna svojstva. Veća površinska hrapavost podrazumijeva i veću ukupnu površinu, što poboljšava fotokatalitičko djelovanje, dok manja površinska hrapavost povoljnije utječe na kemijsku postojanost prevlaka [6,13,14].
Porastom broja slojeva, za film 1 i film 2, rastu i parametri hrapavosti. Usporedbom parametara hrapavosti za film 1 i film 2 u istim uvjetima analize i za isti broj nanesenih slojeva, može se zaključiti da u svim prikazanim slučajevima film 2 (u početni sol 2 dodan PEG) ima veću hrapavost od filma 1 (početni sol bez dodatka PEG-a) (tablica 2).
Prije provođenja elektrokemijskih mjerenja svi ispitivani uzorci su bili uronjeni sat vremena u 3 %-tnu otopinu NaCl kako bi se stabilizirao korozijski potencijal. Korozijski potencijali pojedinih uzoraka dani su u tablici 3. Vidljivo je da prisutnost TiO_2 filma na površini čelika uzrokuje pomak korozijskog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima, što ukazuje na smanjenje tendencije prema koroziji. Najveći pomak korozijskog potencijala javlja se kod uzoraka zaštićenih sol-gel TiO_2 filmom 1.

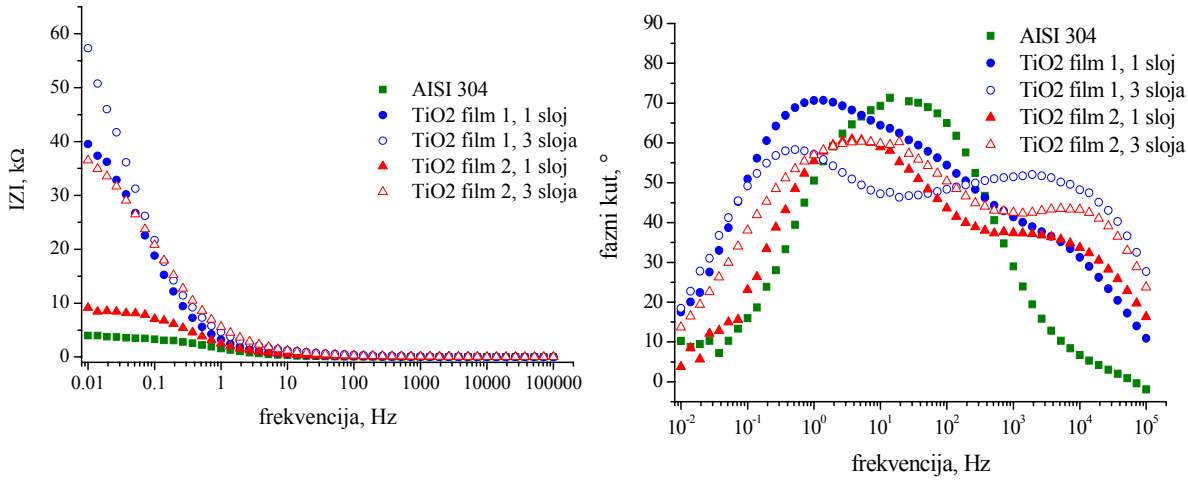
Tablica 3 – Vrijednosti korozijskih potencijala, izraženih u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu.

Uzorak	AISI 304	TiO_2 film1, 1 sloj	TiO_2 film 1, 3 sloja	TiO_2 film 2, 1 sloj	TiO_2 film 2, 3 sloja
E_{kor}, **mV**	-567	-306	-305	-478	-355

Rezultati dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) prikazani su na slici 1 (Nyquistov prikaz) i slici 2 (Bodeov prikaz). Ekstrapolacijom impedancijskih spektara moguće je odrediti polarizacijske otpore pojedinih uzoraka (tablica 4). Polarizacijski otpor određen je direktno iz impedancijskih spektara i predstavlja sumu svih otpora u korozijskom sustavu.



Slika 1 – Usporedba Nyquistovog prikaza impedancijskog spektra nehrđajućeg čelika bez prevlake i nehrđajućeg čelika s keramičkim nanostrukturiranim sol-gel TiO_2 filmom 1 i filmom 2 (s jednim i tri sloja).



Slika 2 – Bodeov prikaz impedancijskog spektra nehrđajućeg čelika bez prevlake i nehrđajućeg čelika s keramičkim nanostrukturiranim sol-gel TiO_2 filmom 1 i filmom 2 (s jednim i tri sloja).

Tablica 4 – Vrijednosti polarizacijskog otpora određene iz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

Uzorak	AISI 304	TiO_2 film1, 1 sloj	TiO_2 film 1, 3 sloja	TiO_2 film 2, 1 sloj	TiO_2 film 2, 3 sloja
R_p, kΩ cm^2	3,79	48,12	76,73	9,47	42,46

Polarizacijski otpor nehrđajućeg čelika zaštićenog samo jednim slojem TiO_2 filma 1 je dvanaest puta veći od polarizacijskog otpora nezaštićenog čelika, što jasno ukazuje na znatno smanjenje brzine korozije. Još bolji rezultati dobiveni su za slučaj kada su na čelik bila nanesena tri sloja TiO_2 filma 1 – polarizacijski otpor je tada dvadeset puta veći od otpora samog čelika. Za uzorke prekrivene TiO_2 filmom 2 dobiveno je također značajno povećanje polarizacijskog otpora, tj. smanjenje brzine korozije u odnosu na nezaštićeni čelik, iako je ono nešto manje nego u slučaju filma 1. Dobiveno povećanje polarizacijskog otpora slično je ili čak bolje od oni koji se mogu naći u literaturi za čelike zaštićene sol-gel monolitnim (Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2) i kompozitnim (SiO_2-TiO_2, SiO_2-Al_2O_3) nanostrukturiranim keramičkim filmovima. De Lima Neto i suradnici [16] ispitivali su različite sol-gel keramičke prevlake na nehrđajućem čeliku 316 L u 15 %-tnoj sumpornoj kiselini. Najbolje zaštitno djelovanje postigli su sol-gel ZrO_2 odnosno sol-gel SiO_2-TiO_2 prevlakama koje daju deseterostruko povećanje polarizacijskog otpora. Ruhi [17] je ispitivao korozijsku otpornost Al_2O_3 prevlaka na čeliku u 3,5 %-tnoj otopini NaCl te je također u najboljem slučaju dobiveno deseterostruko povećanje polarizacijskog otpora. Slični rezultati dobiveni su i sa sol-gel ZrO_2 prevlakama na nehrđajućem čeliku u sumpornoj kiselini [18].

Za prevlake koje se koriste u zaštiti od korozije važno je da su kompaktne, bez pukotina, ujednačene mikrostrukture i dobre prionjivosti na podlogu. Objavljena istraživanja morfologije sol-gel TiO_2 filmova na staklenom i čeličnom supstratu pokazala su da su slojevi kompaktni, bez pukotina, dobre prionjivosti, s veličinom kristalnog zrna i parametara hrapavosti na nano skali [6, 13-15]. Rezultatima mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije dokazano je da korozijska postojanost nehrđajućeg čelika (X5 CrNi 18-10) u simuliranom morskom okolišu u 3 %-tnoj vodenoj otopini NaCl raste s porastom broja slojeva sol-gel TiO_2 filmova (filma 1 i filma 2). Osim broja slojeva, za otpornost koroziji značajnu ulogu imaju i vrijednosti parametara hrapavosti. Potvrđeno je da prevlake koje imaju manje vrijednosti parametara hrapavosti (na nano skali) pokazuju veću otpornost koroziji (sol-gel TiO_2 film 1 s jednim i s tri sloja – slojevi bez dodatka PEG-a u početni sol) u navedenim uvjetima, dok prevlake s većim vrijednostima parametara hrapavosti (sol-gel TiO_2 film 2 s jednim i s tri sloja – slojevi s dodatkom PEG-a u početni sol) pokazuju manji otpor koroziji.

4. ZAKLJUČAK

Za nanošenje keramičkih nanostrukturiranih sol-gel TiO_2 filmova na pločice od nehrđajućeg čelika (X5 CrNi 18-10) priređena su dva sola (sol 1 i sol 2). Za oba sola kao prekursor korišten je titanov izopropoksid, kao otapalo propanol, uz dodatak

nitratne kiseline kao katalizatora i acetilacetona za peptizaciju. Oba sola sadrže jednake količine navedenih komponenti, razlika je u dodatku polietilenglikola (PEG), kojeg sadrži samo sol 2.

Nakon prevlačenja površine čeličnih pločica, sušenja gela i kalciniranja pri 550 °C, određeni su parametri hrapavosti sol-gel TiO_2 filmova. U cilju određivanja povećanja otpornosti koroziji nehrđajućeg čelika prevlačenjem keramičkim nanostrukturiranim sol-gel TiO_2 filmovima, provedena su mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije u simuliranom morskom okolišu u 3 %-tnoj vodenoj otopini NaCl. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Porastom broja nanesenih slojeva, za sol-gel TiO_2 film 1 i sol-gel TiO_2 film 2, rastu i parametri hrapavosti. Usporedbom parametara hrapavosti za sol-gel TiO_2 film 1 i sol-gel TiO_2 film 2 s istim brojem nanesenih slojeva, može se zaključiti da film 2 ima veću hrapavost. Dakle, filmovi dobiveni dodatkom PEG-a u početni sol povećavaju vrijednosti parametara hrapavosti.
- Rezultatima mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije dokazano je da korozijska postojanost nehrđajućeg čelika (X5 CrNi 18-10) u simuliranom morskom okolišu u 3 %-tnoj vodenoj otopini NaCl raste s porastom broja slojeva sol-gel TiO_2 filmova (filma 1 i filma 2). Osim broja slojeva, za otpornost koroziji značajnu ulogu imaju i vrijednosti parametara hrapavosti. Potvrđeno je da prevlake koje imaju manje vrijednosti parametara hrapavosti (na nano skali) pokazuju veću otpornost koroziji (sol-gel TiO_2 film 1 s jednim i s tri sloja – slojevi bez dodatka PEG-a u početni sol) u navedenim uvjetima, dok prevlake s većim vrijednostima parametara hrapavosti (sol-gel TiO_2 film 2 s jednim i s tri sloja – slojevi s dodatkom PEG-a u početni sol) pokazuju manji otpor koroziji.
- Glatke površine sol-gel TiO_2 prevlaka mogle bi se primijeniti u svrhu zaštite od korozije, a povišena hrapavost mogla bi poboljšati fotokatalitičko djelovanje.

Zahvala

Prikazani rezultati proizašli su iz znanstvenih projekata „Istraživanje strukture i svojstava tehničke keramike i keramičkih prevlaka“, i projekta „Novi netoksični inhibitori korozije metala“ provođenih uz potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

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 (2005) 130–136.

[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 (2010) 791–794.

[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 (2005) 3138–3143.

[4] C. X. Shan, X. Hou, K.-L. Choy, Corrosion resistance of TiO_2 films grown on stainless steel by atomic layer deposition, *Surface & Coatings Technology*, 202, (2008) 2399–2402.
[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 (2011) 676–681.
[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 (2011) 1153–1160.
[7] G. Ruhi, O. P. Modi, I. B. Singh, Corrosion behaviour of nano structured sol-gel alumina coated 9Cr – 1Mo ferritic steel in chloride bearing environments, *Surface & Coatings Technology*, 204 (2009) 359–365.
[8] N. Padhy, U. Kamachi Mudali, V. Chawla, R. Chandra, B. Raj, Corrosion behaviour of single (Ti) and duplex (Ti–TiO_2) coating on 304L stainless steel in nitric acid medium, *Materials Chemistry and Physics*, 130 (2011) 962–972.
[9] L. Ćurković, M. Fudurić Jelača, S. Kurajica, Corrosion behavior of alumina ceramics in aqueous HCl and H_2SO_4 solutions, *Corrosion Science*, 50 (2008) 872–878.
[10] A. Y. Shan, T. I. M. Ghazi, S. A. Rashid, Immobilization of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis, A review, *Appl. Catal. A*, 389 (2010) 1–8.
[11] Fraunhofer Institut für Silicatforschung – Jahresbericht, Würzburg, 2001.
[12] T. Filetin, K. Grilec, Postupci modificiranja i prevlačenja – priručnik za primjenu, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
[13] S. Salopek, Priprava i karakterizacija nanostrukturiranih sol-gel TiO_2 prevlaka na nehrđajućem čeliku, Rektorova nagrada za akademsku godinu 2010./2011.
[14] S. Salopek, L. Ćurković, S. Šegota, Analiza sol-gel TiO_2 prevlaka na čeličnoj podlozi mikroskopijom atomskih sila, MATRIB 2011, Vela Luka, 427–436 (2011).
[15] L. Ćurković, D. Ljubas, V. Marinović, Characterization of TiO_2 films prepared by sol-gel method, 42nd International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor, 66–69 (2010).
[16] P. de Lima, Neto, M. Atik, L. A. Avaca, M. A. Aegerter, Sol-Gel Coatings for Chemical Protection of Stainless Steel, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2 (1994) 529-534.
[17] G. Ruhi, O. P. Modi, A. S. K. Sinha, I. B. Singh, Effect of sintering temperatures on corrosion and wear properties of sol-gel alumina coatings on surface pre-treated mild steel, *Corrosion science,* 50 (2008) 639-649.
[18] M. Atik, C. R. Kha, P. de Lima Neto, L. A. Avaca, M. A. Aegerter, J. Zarzycki, Protection of 316L stainless steel by zirconia sol-gel coatings in 15 % H_2SO_4 solutions, *Journal of Materials Science*, 14 (1995) 178-181.

UTJECAJ BRZINE HLAĐENJA NA MEHANIČKA I MIKROSTRUKTURNA SVOJSTVA POLUKONTINUIRANO LIJEVANOG Al-Mg BLOKA

INFLUENCE OF COOLING RATE ON THE MECHANICAL AND MICROSTRUCTURE PROPERTIES OF SEMICONTINUOUS CAST Al-Mg SLAB

N. Dolić, F. Unkić, J. Uremović

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3

44 103 Sisak, Hrvatska

Sažetak: U okviru ovog rada određivan je utjecaj brzine hlađenja bloka (ovisno o mjestima uzimanja uzoraka) aluminijske slitine EN AW-5083, lijevanog polukontinuiranim, vertikalnim postupkom izravnim hlađenjem vodom (VDC- postupkom) na broj zrna po jedinici ispitivane površine, tvrdoću i vlačna svojstva. Ispitivanja su provedena u cilju ocjene djelovanja uvjeta lijevanja i učinkovitosti cijepljenja na postizanje finozrnate, istoosne i ujednačene mikrostrukture, kao osnovnog preduvjeta efikasne naknade obrade i kvalitetnog konačnog proizvoda. Ustanovljeno je da postoji korelacija između promjene broja zrna po jedinici površine i izmjerenih vrijednosti tvrdoće, te da je osim uske rubne zone dobivena jednolika veličina zrna i tvrdoća po presjeku bloka, bez izražene zone štapićastih ili pojave „perjastih“ kristala. Vrijednosti vlačne čvrstoće i istezanja pokazuju trend povišenja uz rubove ploča, odnosno prate promjenu mikrostrukture tj. broja zrna po jedinici površine. Vrijednosti granice razvlačenja nemaju karakterističan trend ponašanja. Dobiveni rezultati ukazuju na korektne parametre lijevanja i cijepljenja taljevine.

Ključne riječi: slitina EN AW-5083, brzina hlađenja, broj zrna po jedinici površine, tvrdoća, vlačna svojstva

Abstract: Within this work the effect of cooling rate (depending on the locations of sampling) of aluminium slab of EN AW-5083 alloy cast by semi-continuous, vertical process with the direct water cooling (VDC process) on the number of grains per unit area, hardness and tensile properties has been determined. Examinations were conducted with the aim of estimation of the casting conditions influence and the inoculation efficiency on the fine, equiaxial and uniform microstructure as the main prerequisite for the efficient later treatment and qualitative final product.The correlation between the change of the number of grains per unit area and the measured hardness values has been established, and apart from the tight edge zone the uniform grain size and hardness through the ingot section were obtained, without pronounced columnar zone or the appearance of the “feather” crystals. The values of tensile strength and elongation have shown a trend of increase along the edges of the plate, or follow the change of microstructure, i.e. the number of grains per unit area. Values of yield strength have no distinctive trend behavior. The obtained results point out the concrete casting parameters or the melt inoculation.

Keywords: EN AW-5083 alloy, grain size, number of grains per unit area, hardness, tensile properties

1. UVOD

Lijevanje izravnim hlađenjem (Direct-Chill Casting) je polukontinuirani postupak lijevanja kod kojeg se skrućivanje taljevine odvija u vodom hlađenoj kokili, a pojavljivanje bloka na donjoj strani te kokile prati izravno prskanje vodom [1]. Ovaj postupak, te njegove varijante, praktički su jedine metode izrade blokova i trupaca. Izrada kvalitetnog odljevka, u obliku blokova i trupaca, igra bitnu ulogu u kvaliteti završnog proizvoda [2].

Osnovne proizvodne operacije koje određuju kvalitetu izlivenih blokova i trupaca su: taljenje, kemijski sastav, usitnjavanje zrna, odplinjavanje, filtriranje, lijevanje, te homogenizacija blokova i trupaca [3]. Da bi osigurali visoku kvalitetu gotovih proizvoda vrlo je važno lijevanje bloka, kao poluproizvoda, i povezano s tim dobra kvaliteta taline, što je važan dio prakse lijevanja za gotovo sve aluminijske slitine.

Kemijski dodaci u talinu tj. cjepiva (sredstva za usitnjavanje zrna) povećavaju broj aktivnih centara kristalizacije što vodi finijoj i ujednačenijoj strukturi po cijelom presjeku bloka [4]. Danas se najčešće upotrebljavaju sredstva za usitnjavanje zrna na bazi Al-Ti-B i Al-Ti-C. Usitnjavanje zrna olakšava (potpomaže) lijevanje blokova DC postupkom: to omogućuje veće brzine lijevanja smanjujući sklonost nastanka napuklina na bloku, poboljšava mehanička svojstva bloka za naknadnu plastičnu deformaciju ili izvlačenje žice. Al-Ti-B sredstva osjetljivija su na okrupnjavanje (aglomeraciju) čestica nukleanata, ali su vrlo otporna na slabljenje učinka jer su čestice TiB_2 vrlo stabilne. Al-Ti-C sredstva ne aglomeriraju, općenito su otpornija na „trovanja“, ali pate od slabljenja djelovanja pri višim temperaturama taline (jer nukleacijske čestice TiC nisu stabilne) [5, 6]. Općenito, cilj usitnjavanja zrna nije vrlo sitno zrno već ujednačena struktura zrna po presjeku bloka.

Još uvijek nije potpuno jasan sam mehanizam nukleacije, mehanizam djelovanja sredstva za usitnjavanje zrna, iako se izvode brojna istraživanja i postoje razne teorije [4, 7, 8]. U posljednje vrijeme izvode se istraživanja s tehnikom metalnog stakla gdje je ipak pomoću TEM slika moguć detaljniji pogled na mehanizam nukleacije u ovisnosti o sadržaju titana [9, 10]. Dugoročno gledano moguće je da će se sve manje upotrebljavati sredstva za usitnjavanje zrna na bazi AlTiB i biti zamijenjena drugim sredstvima, barem za najkritičnije proizvode. AlTiC sredstvo će se sve više upotrebljavati, a i vjerojatno će se poboljšavati njegova kvaliteta.

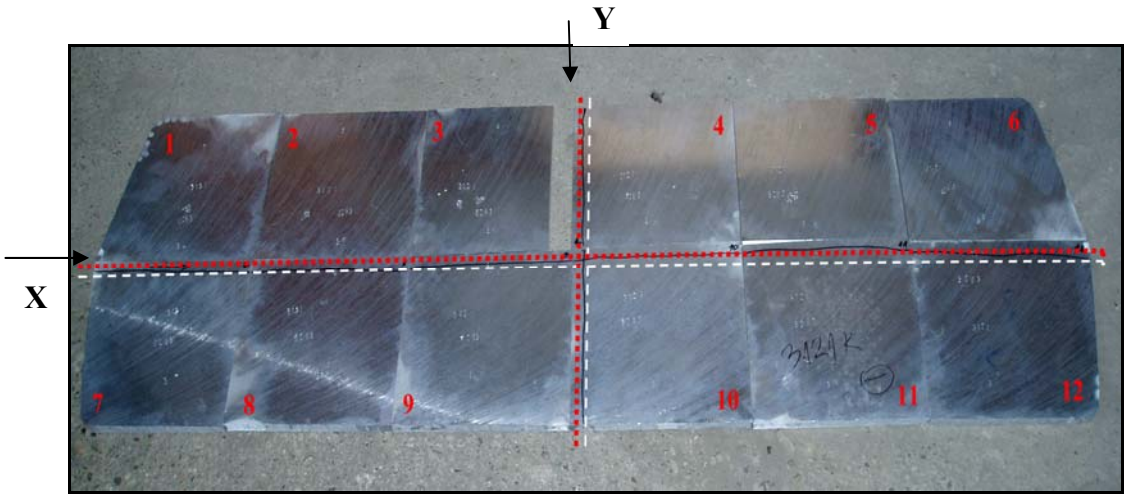
Ispitivanje mikrostrukture je jedno od glavnih pomoći u procjeni slitina i proizvoda pri određivanju utjecaja proizvodnih varijabli i toplinskih obrada, kao i analizi uzroka grešaka. U eksperimentalnom dijelu rada prikazani su rezultati mjerenja veličine zrna, tvrdoće i mehaničkih svojstava uzoraka uzetih sa kraja bloka aluminijske slitine EN AW-5083, šarže 3121. Dobiveni rezultati dali su uvid u uspješnost obrade taline i provedenog postupka lijevanja bloka DC postupkom.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Sa kraja aluminijskog bloka lijevanog vertikalnim DC postupkom (slika 1) odrezana je poprečno izrezana ploča debljine 3 cm koja je podijeljena i razrezana na 12 manjih segmenata Pozicije u presjeku označene su rednim brojevima 1-12 (slika 2). Dimenzije presjeka lijevanog bloka iznose 1680x520 mm, a duljina mu je 4802 mm. Sa segmenata su izrezane šipke (po bijeloj crtkanoj liniji prikazanoj na slici 2) i to sa rubova koji su okrenuti prema sredini bloka, te su sa njih uzimani uzorci za provođenje ispitivanja tvrdoće, vlačnih svojstava i veličine, odnosno broja zrna po jedinici ispitivane površine.

Slika 1. Lijevani blokovi slitine EN AW-5083 izliveni u ljevaonici TLM-a d.d.

Za potrebe određivanja tvrdoće izrezane šipke su označene, izbrušene brusnim papirom gradacije 150 i nakon ispitivanja tvrdoće upotrijebljene za izradu epruveta za vlačna ispitivanja.



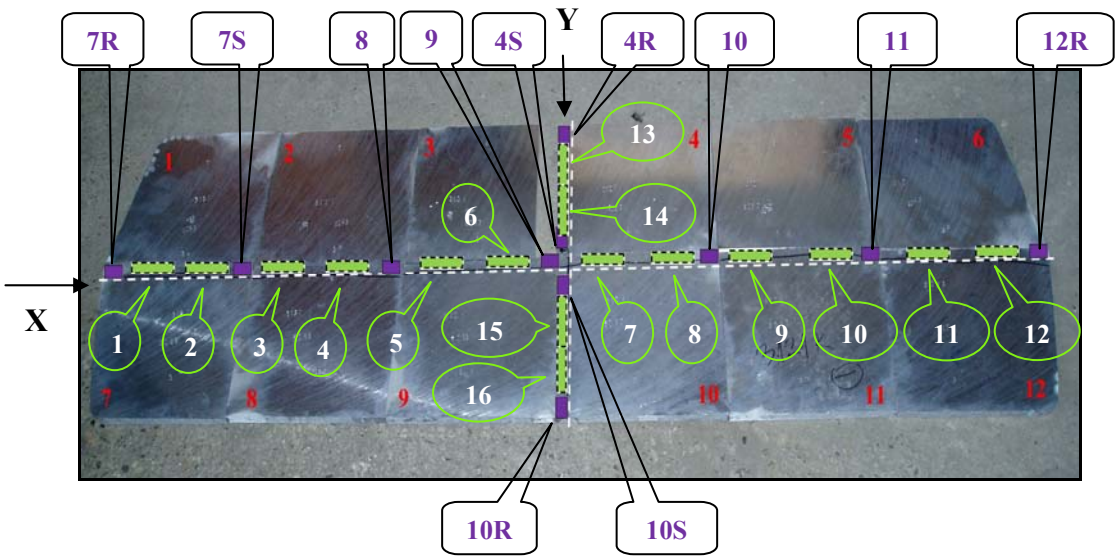
Slika 2. Poprečno izrezana ploča i podjela na manje segmente
Ispitivanja tvrdoće (crvene točkice) provedena su na odrezanim - šipkama (rezanje po bijeloj crtkanoj liniji) na segmentima: 7, 8, 9, 10, 11,12 (s lijeva na desno - po x osi) i 4 i 10 (odozgo prema dolje - po y osi)

Ispitivanja tvrdoće provedena su prema normi HRN EN ISO 6506-1:1999, po metodi Brinell-a (HBW), a kao penetrator se koristila kuglica ϕ2,5 mm. Tvrdoća ispitanih uzoraka određena je u laboratoriju tehničkih servisa Valjaonice cijevi Sisak. Na rubnim dijelovima bloka proveden je veći broj mjerenja, pri čemu su razmaci između otisaka iznosili 5 mm u duljini od 20 mm od rubova bloka. Daljnja mjerenja provedena su u razmaku od 10 mm, po dužini i širini presjeka bloka.

Nakon ispitivanja tvrdoće iz šipki su izrađene epruvete za vlačna ispitivanja (16 epruveta) prema normi EN 10002-1:2001. Mjesta uzimanja uzoraka i njihove oznake prikazani su na slici 3 (zelene oznake). Vlačna ispitivanja uključuju mjerenja vlačne čvrstoće R_m, granice razvlačenja $R_{p0.2}$ i istezanja A_{50} i provedena su na kidalici AMSLER, tipa 10/HZ722, maksimalne sile razvlačenja do 100 kN.

Uzorci za mikrostrukturna ispitivanja (11 uzoraka) odrezani su sa već korištenih šipki na kojima je provedeno ispitivanje tvrdoće, a mjesta njihovog uzimanja i označavanje prikazano je na slici 3 (ljubičaste oznake).

Uzorci su pripremljeni standardnim načinima pripreme uzoraka prema normi E 3-01:2001 na uređaju za automatsku pripremu uzoraka. Tako pripremljeni uzorci u svrhu otkrivanja granice zrna nagrizani su elektrolitički (anodizacija) istosmjernom strujom (U = 20-35 V), 6-8 minuta u Barker-ovom reagensu, prema normi E 407-99:1999.



Slika 3. Shema uzimanja uzoraka za mikrostrukturna (ljubičaste oznake) i vlačna ispitivanja (zelene oznake)

Mikrostrukturna ispitivanja uzoraka slitine EN AW-5083 provedena su na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51 s digitalnom kamerom Olympus DP70 i sustavom za automatsku obradu slike „AnalySIS® Materials Research Lab. „AnalySIS® Materials Research Lab“ je dio „Soft Imaging Sistem's serije software paketa za proučavanje strukture materijala. Software automatski računa srednju duljinu presijecanja zrna $\bar{l}$, iz koje se linearnom aproksimacijom izračuna broj zrna po jedinici ispitivanje površine, N_A/No./mm^2 za n mjerenih područja ili *G-broj*, prema normi ASTM E 1382-97:1997.

3. REZULTATI I DISKUSIJA REZULTATA

3.1 Rezultati ispitivanja kemijskog sastava

Uzorci za kemijsku analizu uzimani su tijekom lijevanja kod dužine blokova od oko 0,5 m. Kemijski sastav ispitivane šarže određen je optičkim emisionim spektrometrom i prikazan je u tablici 1. Taljevina je prije lijevanja rafinirana smjesom argona i klora u ALPUR-u. Usitnjavanje zrna provedeno se dodatkom predlegure Al-Ti5-B1 u obliku polugica (u ljevačku peć) i žice (u žlijeb neposredno ispred ALPUR-a), u prosječnoj količini 2,61 kg/t taljevine.

Iz tablice 1 može se vidjeti da je prosječni sadržaj glavnih i pomoćnih legirajućih elemenata magnezija, mangana, silicija, željeza i kroma u slitini EN AW-5083 unutar normom EN 573-3: 2002 [11] propisanog sastava.

Tablica 1. Kemijski sastav taljevine ispitane šarže 3121 aluminijske slitine EN AW-5083 i kemijski sastav propisan normom [11]

Šarža	Kemijski sastav slitine EN AW-5083 [mas. %], ostatak Al									
	Cu	Mn	Mg	Si	Fe	Cr	Ti	Zn	Be	Na
3121	0,01	0,43	4,365	0,13	0,38	0,10	0,0295	0,006	0,0045	0,0003
prema normi	<0,1	0,4-1,0	4,0-4,9	<0,4	<0,4	0,05-0,25	<0,150	<0,25		

Ovdje je potrebno posebnu pažnju obratiti na količinu magnezija jer se treba uzeti u obzir njegov znakoviti odgor koji se događa u daljnjoj preradi, a upravo je ljevaonica mjesto gdje se osigurava njegov zadovoljavajući minimum. S druge strane, višak magnezija je nepotreban trošak i ujedno povećava teškoću izrade i daljnje prerade (nepotrebno povećanje naprezanja plastičnog tečenja).

3.2 Rezultati ispitivanja tvrdoće

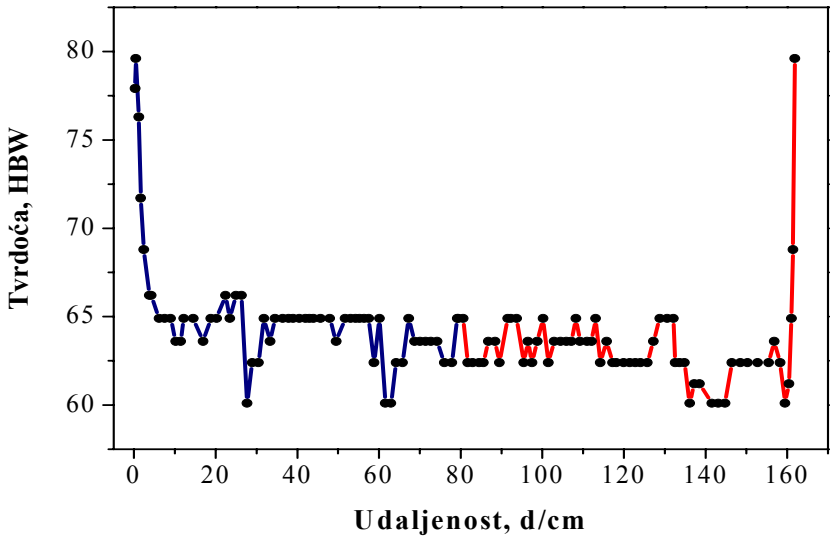
Provedeno je 161 ispitivanje tvrdoće na prije opisanim šipkama, a dobiveni rezultati mjerenja tvrdoće po pravcu x tj. po širini presjeka do sredine bloka i od sredine do ruba bloka prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Rezultati mjerenja tvrdoće po sredini širine presjeka bloka (x pravac)

X pravac							
do sredine bloka				od sredine bloka			
d [cm]	HBW	d [cm]	HBW	d [cm]	HBW	d [cm]	HBW
0,25	77,9	42,00	64,9	79,45	64,9	119,95	62,4
0,45	79,6	42,95	64,9	80,60	64,9	121,45	62,4
1,20	76,3	43,95	64,9	81,75	62,4	122,80	62,4
1,65	71,7	45,70	64,9	82,95	62,4	124,10	62,4
2,35	68,8	47,90	64,9	84,55	62,4	125,70	62,4
3,70	66,2	49,55	63,6	85,60	62,4	127,25	63,6
4,15	66,2	51,70	64,9	86,80	63,6	128,80	64,9
6,15	64,9	53,05	64,9	88,45	63,6	130,65	64,9
7,50	64,9	54,25	64,9	89,50	62,4	132,10	64,9
8,90	64,9	55,25	64,9	91,50	64,9	132,60	62,4
10,20	63,6	56,35	64,9	92,30	64,9	133,60	62,4
11,40	63,6	57,50	64,9	93,70	64,9	134,85	62,4
12,20	64,9	58,80	62,4	95,45	62,4	136,10	60,1
14,50	64,9	60,10	64,9	96,50	63,6	137,25	61,2
16,90	63,6	61,55	60,1	97,45	62,4	138,55	61,2
18,80	64,9	62,95	62,4	98,80	63,6	141,50	60,1
20,20	64,9	64,20	62,4	100,20	64,9	143,10	60,1
22,40	66,2	65,75	64,9	101,45	62,4	144,75	60,1
23,50	64,9	67,30	63,6	102,90	63,6	146,45	62,4
25,00	66,2	68,75	63,6	104,50	63,6	148,55	62,4
26,35	66,2	70,05	63,6	105,90	63,6	150,30	62,4
27,70	60,1	71,40	63,6	107,15	63,6	152,75	62,4
28,95	62,4	72,70	63,6	108,25	64,9	155,45	62,4
30,45	62,4	74,25	62,4	109,20	63,6	156,85	63,6
31,80	64,9	76,05	62,4	110,95	63,6	158,25	62,4
33,35	63,6	77,80	64,9	112,10	63,6	159,45	60,1
34,56	64,9	79,20	63,6	113,05	64,9	160,46	61,2
36,40	64,9			114,20	62,4	161,05	64,9
37,85	64,9			115,75	63,6	161,45	68,8
38,95	64,9			117,25	62,4	161,85	79,6

40,45	64,9			118,15	62,4		

Na slici 4 grafički su prikazani rezultati mjerenja tvrdoće po pravcu x tj. po sredini širine presjeka bloka.



Slika 4. Grafički prikaz promjene tvrdoće po širini presjeka bloka, po pravcu x:
do sredine presjeka (plava linija) i desno od sredine presjeka (crvena linija)

Vidljivo je da je tvrdoća povećana na rubovima bloka (slika 4), što je i bilo za očekivati jer je uz zid kokile odvođenje topline najbrže i najveće (kokila i stranice bloka su hlađene vodom). Krećući se pravcem x tvrdoća naglo opada od ruba bloka (do udaljenosti od oko 4,15 cm) da bi po sredini bila ujednačena s blagim oscilacijama, te pri suprotnom kraju (na oko 1,5 cm od ruba) počinje ponovno znakovito rasti.

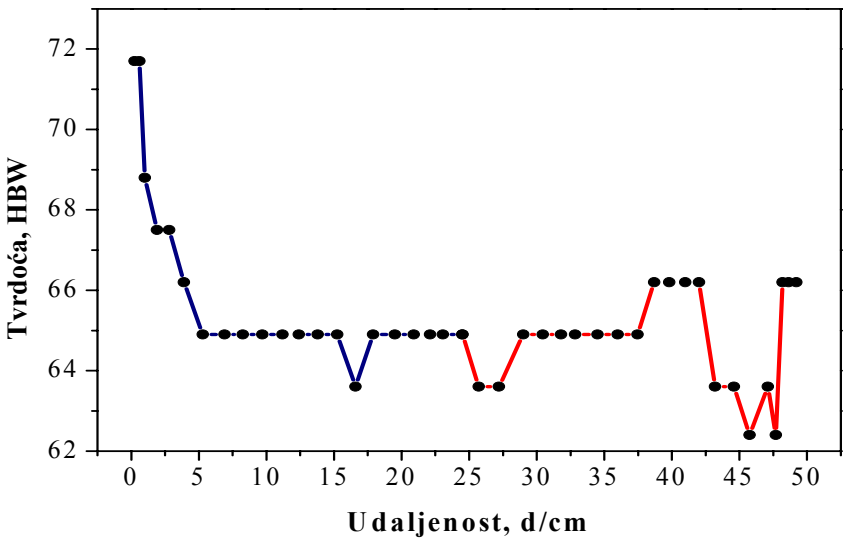
Još jedan uzrok povećane tvrdoće na rubovima bi mogla biti i segregacija - premještanje interćelijske taline je usmjereno iznutra prema vanjskoj strani bloka i to pod pravim kutovima u odnosu na likvidus površinu, tako su legirajući elementi preneseni iz unutarnje ka vanjskoj zoni bloka, koji su obogaćeni u odgovarajućem iznosu prema topivosti slitine u kori bloka. Kako je glavni legirajući element magnezij za pretpostaviti je da je povećan njegov sadržaj u kori bloka, što se slaže sa rezultatima u literaturi [12]. Sa povećanim sadržajem magnezija u kori bloka raste i vjerojatnost stvaranja izlučevina tvrde intermetalne faze Al_3Mg_2 [12], a najvjerojatnije se pojavljuju i željezom bogate kompleksne faze [13].

U tablici 3. prikazani su rezultati mjerenja tvrdoće po y pravcu tj. po sredini debljine presjeka bloka.

Tablica 3. Rezultati mjerenja tvrdoće po sredini širine presjeka bloka (y pravac)

Y pravac							
do sredine bloka				od sredine bloka			
d [cm]	HBW	d [cm]	HBW	d [cm]	HBW	d [cm]	HBW
0,25	71,7	12,40	64,9	25,70	63,6	41,00	66,2
0,60	71,7	13,80	64,9	27,20	63,6	42,00	66,2
1,00	68,8	15,25	64,9	29,00	64,9	43,20	63,6
1,90	67,5	16,60	63,6	30,45	64,9	44,60	63,6
2,80	67,5	17,90	64,9	31,80	64,9	45,75	62,4
3,90	66,2	19,50	64,9	32,85	64,9	47,10	63,6
5,30	64,9	20,90	64,9	34,50	64,9	47,70	62,4
6,90	64,9	22,10	64,9	36,00	64,9	48,20	66,2
8,25	64,9	23,05	64,9	37,45	64,9	48,65	66,2
9,70	64,9	24,50	64,9	38,70	66,2	49,20	66,2
11,20	64,9			39,80	66,2		

Na slici 5. grafički su prikazani rezultati mjerenja tvrdoće po y pravcu tj. po debljini presjeka bloka.



Slika 5. Grafički prikaz promjene tvrdoće po širini presjeka bloka, po pravcu y: *do sredine presjeka (plava linija) i od sredine (crvena linija)*

Tvrdoća po y pravcu se ponaša slično kao i po pravcu x. Na rubovima je povećana, s malim oscilacijama po sredini. I ovdje vrijedi primjedba o segregaciji.

3.3 Rezultati ispitivanja mikrostrukture

Elektrolitičkim nagrizanjem u Barker-ovom reagnesu dobili smo dobru razlučivost zrna kao različite nijanse odgovarajućih boja. Većinom su to istoosna zrna, dok štapićasta zrna nisu primijećena.

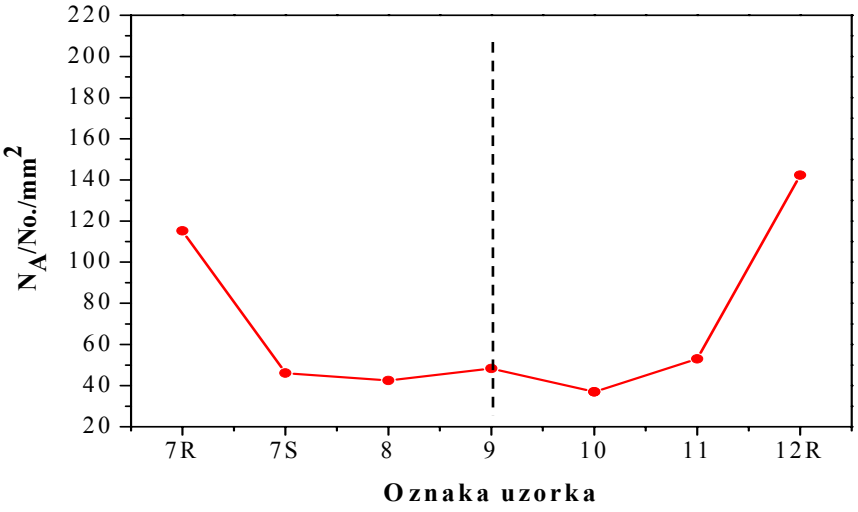
U tablici 4 prikazani su rezultati mjerenja veličine, odnosno broja zrna po jedinici ispitivane površine 11 uzoraka nagriženih Barker-ovim reagensom dobiveni poluautomatskom metodom mjerenja srednje duljine presijecanja zrna po pravcu x i po pravcu y. U tablici 4 $\bar{l}$ predstavlja srednju duljinu presijecanja [μm], iz koje se linearnom aproksimacijom, prema normi ASTM E 1382-97:1997, izračuna broj zrna po jedinici ispitivane površine N_A ili G-broj.

Tablica 4. Rezultati mjerenja broja zrna po jedinici ispitivane površine N_A dobiveni poluautomatskom metodom mjerenja srednje duljine presjeka zrna, po pravcu x i po pravcu y

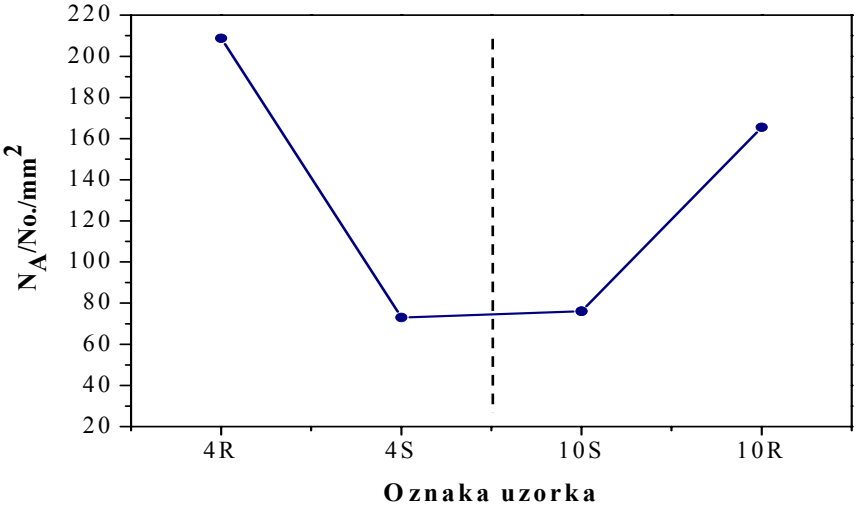
X pravac				Y pravac			
Oznaka uzorka	$\bar{l}$	**G - broj**	$\overline{N_A}$ **[No./mm^2]**	**Oznaka uzorka**	$\bar{l}$	**G - broj**	$\overline{N_A}$ **[No./mm^2]**
7R	83,64	3,88	115,24	4R	62,38	4,73	208,76
7S	131,79	2,56	46,14	4S	105,38	3,21	73,01
8	137,12	2,45	42,52	10S	103,24	3,27	76,07
9	129,21	2,62	48,33	10R	69,74	4,40	165,49
10	148,21	2,23	36,94				
11	123,65	2,75	53,05				
12R	75,49	4,18	142,24				

Pregledom tablice 4 uočava se da najmanja srednja duljina presijecanja zrna uzoraka iznosi $\bar{l}$ = 62,38 μm, što odgovara veličini zrna G = 4,73 odnosno broju zrna po jedinici površine N_A = 208,76 No./mm^2 (uzorak 4R), dok je najveća $\bar{l}$ = 148,21 μm (uzorak 10) pri kojoj je G = 2,23 i N_A = 36,94 No./mm^2. Također se uočava da je veličina zrna manja na rubovima bloka (G = 3,88 - 4,73, tj. $\overline{N_A}$ = 115,24 - 208,76 No./mm^2), dok je u sredini dosta veća struktura (G = 2,23 - 3,27, tj. $\overline{N_A}$ = 36,94 - 76,07 No./mm^2).

Grafički prikaz rezultata mjerenja broja zrna po jedinici površine po pravcu x prikazan je na slici 6, dok je onaj po pravcu y prikazan na slici 7.



Slika 6. Grafički prikaz promjene broja zrna po jedinici površine, N_A po pravcu x



Slika 7. Grafički prikaz promjene broja zrna po jedinici površine, N_A po pravcu y

Za uočiti je da se najsitnija struktura (uzorci s najmanjom veličinom zrna, G, odnosno najvećim brojem zrna po jedinici ispitivane površine, N_A) nalaze na rubovima izrezanih ploča, dok se najkrupnija zrna nalaze u sredini bloka. Također, ispitivanjem se utvrdilo smanjenje broja zrna od ruba prema sredini bloka. Najutjecajniji parametar koji utječe na navedeno smanjenje broja zrna je sredstvo za hlađenje blokova za vrijeme lijevanja. To znači da što je intenzitet izravnog i indirektnog hlađenja pri DC lijevanju veći, veća je i razlika u veličini zrna od ruba do sredine bloka.

Iz slika 6 i 7 primjećuje se sličnost promjene broja zrna po jedinici ispitivane površine od ruba do ruba bloka i po pravcu x i po pravcu y, odnosno povećanje veličine zrna od ruba prema sredini bloka. Ipak se uočava da su razlike u broju zrna po debljini bloka (po pravcu y) mnogo veće nego po njegovoj širini (po pravcu x). Po debljini bloka, odnosno po pravcu y veličina zrna je izrazito manja na rubovima (G = 4,73 i 4,40, tj. $\overline{N_A}$ = 208,76 i 165,49

No./mm^2) nasuprot veličini zrna na rubovima po pravcu x (G= 3,88 i 4,18 tj. $\overline{N_A}$ = 115,24 i 142,24 No./mm^2). Ovakva raspodjela veličine, odnosno broja zrna je posljedica nastale mikrostrukture nakon procesa lijevanja i skrućivanja. Intenzivno hlađenje uz same rubove blokova osigurava veći iznos pothlađenja i sitniju strukturu zrna za razliku od sredine bloka, gdje pod djelovanjem negativnih temperaturnih gradijenata i konstitucijskog pothlađenja nukleiraju i rastu istoosna zrna nešto većih dimenzija.

Iz dobivenih rezultata ispitivanja tvrdoće i ispitivanja broja zrna (tablice 2, 3 i 4) može se primijetiti izvjesna međuovisnost između broja zrna po jedinici površine i tvrdoće. Za uočiti je da postoji ovisnost između ove dvije veličine, i to na način da promjena tvrdoće prati promjenu veličine, odnosno broja zrna.

3.4 Rezultati ispitivanja vlačnih svojstava

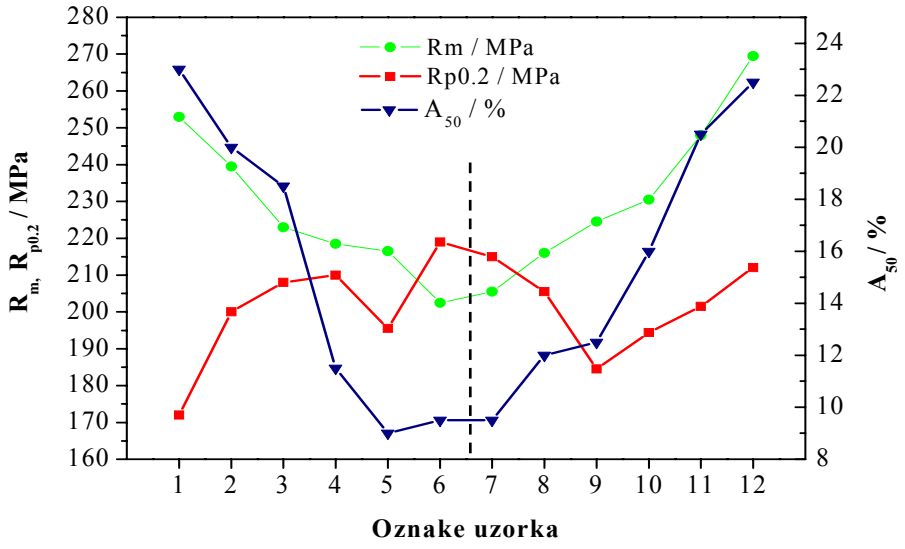
U tablici 5 prikazani su rezultati mjerenja vlačne čvrstoće R_m, granice razvlačenja $R_{p0.2}$ i istezanja A_{50}, po pravcu x i po pravcu y. Vrijednosti vlačne čvrstoće R_m za ispitivane uzorke po pravcu x nalaze se u rasponu od 202,50 MPa (uzorak 6) do 269,50 MPa (uzorak 12), dok se one po pravcu y nalaze u rasponu od 200,00 MPa (uzorak 14) do 263,00 MPa (uzorak 13).

Vrijednosti granice razvlačenja $R_{p0.2}$ za ispitivane uzorke po pravcu x nalaze se u rasponu od 172,00 MPa (uzorak 1) do 215,50 MPa (uzorak 7), dok se one po pravcu y nalaze u rasponu od 170,00 MPa (uzorak 13) do 212,00 MPa (uzorak 16).

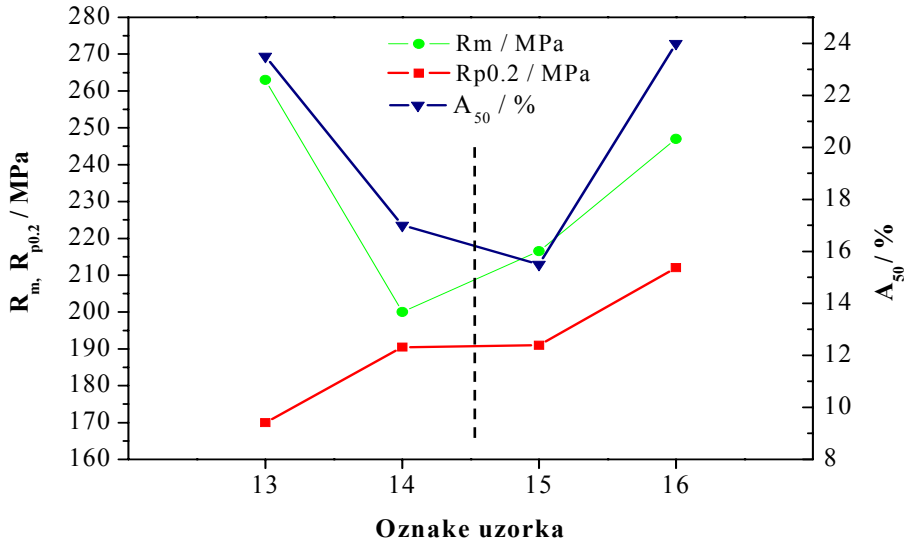
Vrijednosti izduženja A_{50} za ispitivane uzorke po pravcu x nalaze se u rasponu od 9,00 % (uzorak 5) do 23,00 MPa (uzorak 1), dok se one po pravcu y nalaze u rasponu od 15,50 % (uzorak 15) do 24,00 (uzorak 16).

Tablica 5. Rezultati mjerenja vlačne čvrstoće R_m, granice razvlačenja $R_{p0.2}$ i istezanja A_{50}, po pravcu x i po pravcu y

X pravac				Y pravac			
Oznaka uzorka	**R_m [MPa]**	**$R_{p0.2}$ [MPa]**	**A_{50} [%]**	**Oznaka uzorka**	**R_m [MPa]**	**$R_{p0.2}$ [MPa]**	**A_{50} [%]**
1	253,00	172,00	23,00	13	263,00	170,00	23,50
2	239,50	200,00	20,00	14	200,00	190,50	17,00
3	223,00	208,00	18,50	15	216,50	191,00	15,50
4	218,50	210,00	11,50	16	247,00	212,00	24,00
5	216,50	195,50	9,00				
6	202,50	219,50	9,50				
7	205,50	215,50	9,50				
8	216,00	205,50	12,00				
9	224,50	184,50	12,50				
10	230,50	194,40	16,00				
11	248,00	201,50	20,50				
12	269,50	212,00	22,50				



Slika 8. Grafički prikaz promjene vlačne čvrstoće R_m, granice razvlačenja $R_{p0.2}$ i istezanja A_{50}, po pravcu x



Slika 9. Grafički prikaz promjene vlačne čvrstoće R_m, granice razvlačenja $R_{p0.2}$ i istezanja A_{50}, po pravcu y

Pregledom slika 8 i 9 uočavaju se znakovite promjene svih ispitanih vlačnih svojstava po poprečnom presjeku ploče. Vrijednosti vlačne čvrstoće i izduženja pokazuju trend povišenja uz rubove ploča, odnosno prate promjenu mikrostrukture tj. broja zrna po jedinici ispitivane površine. Vrijednosti granice razvlačenja nemaju karakterističan trend ponašanja.

ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih ispitivanja uzoraka bloka Al slitine kvalitete EN AW-5083 mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Elektrolitsko nagrizanje (anodizacija) Barker-ovim reagensom i promatranja uzoraka pri polariziranom svjetlu i sa tintnim filtrom daje dobru razlučivost kontrasta boja različitih zrna.
2. Prema dobivenim rezultatima utvrđeno je da je na rubovima bloka finija mikrostruktura - manje je zrno tj. veći je broj zrna/mm^2 nego u ostatku bloka, zbog većeg intenziteta odvođenja topline.
3. U mikrostrukturi prevladavaju istoosna zrna, značajna zona štapićastih (stubičastih) zrna nije zapažena.
4. Na rubovima bloka povećana je tvrdoća, u odnosu na ostali dio bloka gdje se može primijetiti jednolika raspodjela tvrdoće. Uzrok tomu je vjerojatno brže hlađenje (odvođenje topline) zbog čega se stvara sitno zrnata zona (veći No./mm^2) na rubu (kori) bloka.
5. Vrijednosti vlačne čvrstoće i izduženja također pokazuju trend povišenja uz rubove ploča, odnosno prate promjenu mikrostrukture tj. broja zrna po jedinici ispitivane površine, kako po debljini, tako i po širini bloka. Vrijednosti granice razvlačenja nemaju karakterističan trend ponašanja.
6. Uspoređujući promjenu veličine, odnosno broja zrna po jedinici ispitivane površine od ruba bloka ka sredini sa promjenom tvrdoće bloka po istom pravcu, ustanovljeno je da postoji međuovisnost promjene veličine zrna (broja zrna) i iznosa tvrdoće. Promjena tvrdoće slijedi promjenu zrna. Kod sitnijeg zrna tvrdoća je veća i obrnuto.
7. Obzirom da je lijevanjem dobivena uska rubna zona povećane tvrdoće koja se prije valjanja bloka odstranjuje frezanjem, te da je općenito postignuta ravnomjerna veličina istoosnih zrna po presjeku bloka, može se zaključiti o korektno primijenjenoj tehnologiji cijepljenja i lijevanja ispitanog bloka slitine EN AW-5083.

LITERATURA

[1] T. E. Quested, Ph. D. Thesis: Solidification of Inoculated Aluminium Alloys, Departement of Materials Science and Metallurgy, University of Cambrige, Cambrige UK, 2004.

[2] D. G. Altenpohl: Aluminium: Technology, Applications, and Enviroment, A Profile of a Modern Metal, The Aluminum Association and The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, Pennsylvania, USA, 1999, 77-125.

[3] J. Prgin, Razvoj i primjena aluminija i njegovih slitina u svijetu s osvrtom na TLM d.d. Šibenik, Proceeding Book of 4th International Foundrymen Conference: Recent Developments in the Casting Productions, ur. F. Unkić, Metalurški fakultet, Opatija, Hrvatska, 10.-11. 10. 2004., 190-203.

[4] A. L. Greer: Grain Refinement of Aluminium Alloys, Solidification of Aluminium Alloys, The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, Pennsylvania, USA, 2004, 131-145.

[5] W. Schneider, M. A. Kearns, M. J. McGarry, A. J. Whitehead, Comparison of the Behaviour of AlTiB and AlTiC Grain Refiners in Light Metals 1998, ur. B. J. Welch, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, 1998, 953-961.
[6] M. E. J. Birch, A. J. J. Cowell, Grain Refinement of Aluminium Alloys Containing Cromium & Zirkonium, Proc. Conf, Solidification Processing, ur. J. Becht & H. Jones, The Institute of Metals, London, UK, 1987, 149-152.
[7] D. G. Altenpohl: Aluminium: Technology, Applications, and Enviroment, A Profile of a Modern Metal, The Aluminum Association and The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, Pennsylvania, USA, 1999, 33-59.
[8] M. Easton, D. StJohn: Factors Affecting the Development of a Fine Grained Solidification Microstructure in Aluminium Alloys, Solidification of Aluminium Alloys, The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Warrendale, Pennsylvania, USA, 2004, 147-156.
[9] P. Schumacher, A. L. Greer, Heterogeneously Nucleated α-Al in Amorphous Aluminium Alloys, Materials Science and Engineering A, **178A**(1994), 309-313.
[10] P. Schumacher, A. L. Greer, Enhanced Heterogeneous Nucleation of α-Al in Amorphous Aluminium Alloys, Materials Science and Engineering A, **182A**(1994), 1335-1339.
[11] EN 573-3: 2002: Aluminium and Aluminium Alloys - Chemical Composition and Form of Wrought Products - Part 3: Chemical Composition, European Comitee for Standardization (CEN), Brussels, 2002.
[12] S. Turina, V. Vranković, Z. Fijan, Značenje informacija o kemijskom sastavu pri proizvodnji aluminijskih slitina, Strojarstvo, **19**(1977) 5, 277-281.
[13] John E. Hatch, Aluminum, Properties and Physical Metallurgy, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1988, 58-104.

Possibilities of X-ray microtomography for non-destructive testing of materials

Tomáš Dvorák, Martin Nosko, Miroslav Čavojský

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

Abstract: X-ray microtomography is a technique suitable for nondestructive characterization of materials. This method is sufficient for visualizing of interior features within the solid objects and for obtaining digital information focused on 3-D geometries and properties. For example - observation of inclusions, voids, defects, exact measurement of inner dimensions, etc.

X-ray microtomography is useful for a wide range of materials such as metals, ceramics, plastic, biological materials and their combinations. This paper is focused on describing the possibility of using the technique in the field of material research.

Keywords: X-ray, microtomography, nondestructive characterization

1. Introduction

The characterization of material microstructure is typically an exercise in trade-offs. The trade-offs centered around spatial resolution versus range of coverage, destructive versus nondestructive nature, degree of specimen preparation required, and availability of the characterization instrumentation. Microscopy, in its widely varying forms, can provide an extremely detailed picture of physical microstructure, but is limited to regions very close to the specimen surface. When coupled with micromachining techniques, such as focused ion beams, an excellent three-dimensional (3D) image can be constructed, at the cost of destroying the specimen. X-ray microtomography is a radiographic imaging technique that can produce 3D images of a material internal structure at a spatial resolution better than 1 micrometer. The specimen preparation is typically minimal, and for many materials the technique is nondestructive allowing many scans to be made of the same specimen under different conditions [1].

In this article we will present possibilities of using X-ray microtomography, quality control of ceramic plates before pressure infiltration, observation of internal structure of aluminum foam and quality control of welds.

2. Measurement method

X-ray microtomography measurement is composed of two basic steps – acquisition of projection and volume reconstruction. First step – acquisition of projections is illustrated in Fig. 1. In this phase the object under test is stepwise turned around the rotation axis at a small selected angle (e. g. 15´) and so called X – ray projections are measured. Projections are X-ray absorption images, which are created on two-dimensional detector after transition of beams through the object. The object is totally rotated at 360° at standard measurement conditions. During this one turn the selected number of projections is captured. In the case when the angle of rotation is 15´ (12´), the number of projections is 1440 (1800) [2,3].

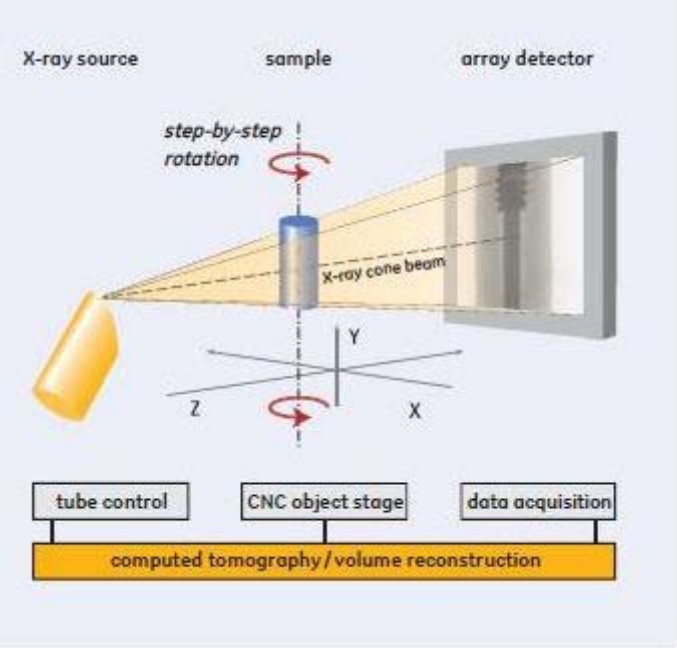


Fig. 1 Acquisition of projection – first step of microtomographic measurement [4]

During the acquisition it is important to ensure high mechanical stability of the object – dimensional stability and position of the object in a coordinate system of the microtomograph are important. In the case of small changes of a position or size of the object (often due to temperature drift), they can be corrected using

special software, whereas in the case of major changes it is necessary to repeat the acquisition.

After the acquisition is finished, the second step takes place - volume image reconstruction. It is a set of mathematical operations that are based on the so called inverse Radon transformation, when from the group of measured projections the 3D image of an object is reconstructed. This phase of evaluation is extremely challenging to computing power and can be in the case of large voxel volumes very time-consuming, even when using a powerful computer cluster [2].

Fig. 2 X-ray microtomograph Nanotom 180 [5]

Nanotom (Fig. 2) is equipped with nanofocusing X-ray tube, maximal accelerating voltage 180 kV and output power 15 W. The resolution of the X-ray detector is 2300 x 2300 pixels, and the dimension of one pixel is 50 x 50 micrometers. These parameters allow the voxel resolution in reconstructed images down to 0.5 μm. The maximum transverse dimension of the measured object is limited to 120 mm and height up to 150 mm, then the voxel resolution is around 50 μm [2,3].

3. Applications

3.1 Observation of the internal structure

X-ray microtomographic method is used for example for inspection of the internal structure of porous material – detecting porosity distribution and structural parameters (pore size, orientation, degree of circularity, etc.) after a die casting. In past, the tests were made by a destructive way and always only one particular section could be

analysed and therefore the informative capability of the results, comparing to this new microtomographic method, was very limited. Moreover, it was difficult to prepare slices and transfer them into digital form suitable for analysis. Fig. 3 shows the X-ray image of a properly foamed sample of the aluminum foam.

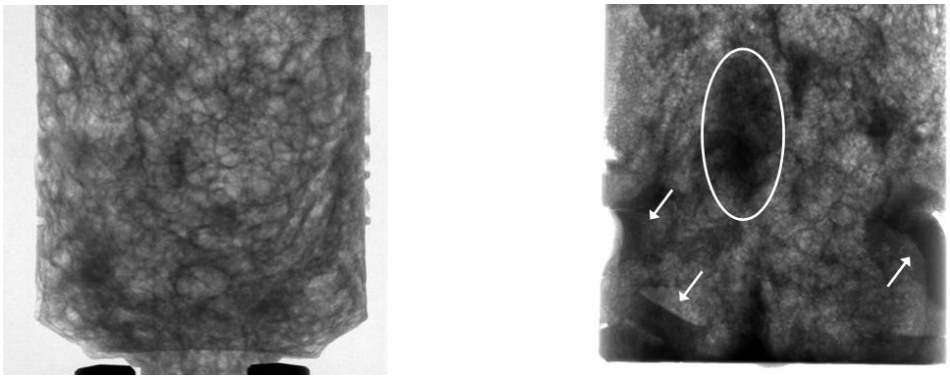


Fig. 3 X-ray image of an aluminum foam
left picture – properly foamed sample, right picture – un-foamed areas

3.2 Quality control

Microtomographic methods were also used for quality control of ceramic plates to detected internal defects before pressure infiltration. Through the computer tomography it was possible to analyze the cracks in the plate before the infiltration process. (Fig. 4,5).

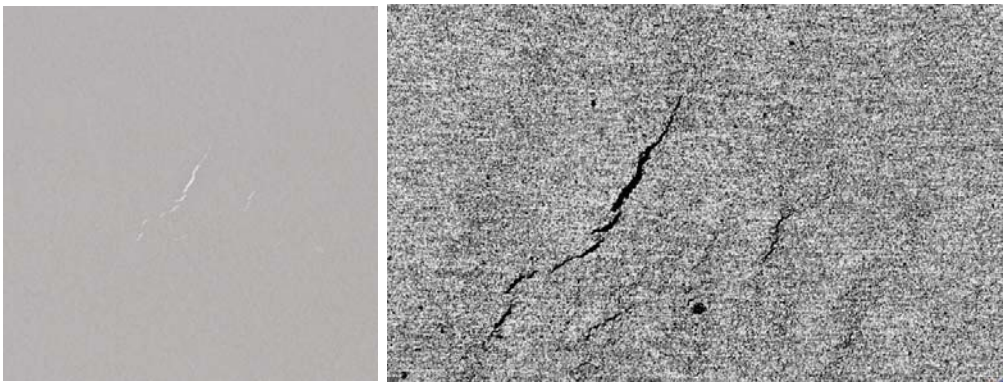


Fig. 4 Crack inside the ceramic plate

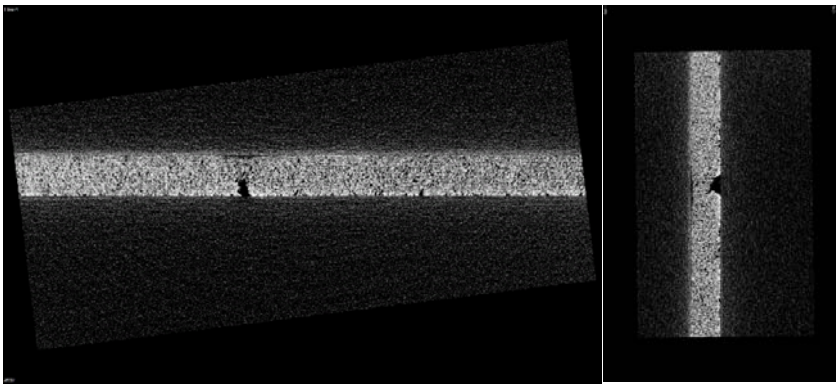


Fig. 5 Detail of crack inside of ceramic plate (plate thickness 0.8 mm)
left picture - top view, right picture – side view

3.3 Material distribution

This method was used for control of composite Al_2O_3 infiltrated with cooper. The observations showed the cracks in the sample, which were filled with copper during the infiltration. The cracks on the Fig. 6 are show as bright areas. Cracks may be created during the preparation of the composite, however, in some areas they are presented also before the infiltration. One can assume that the cracks can grow over infiltration cycle due to thermal shock.

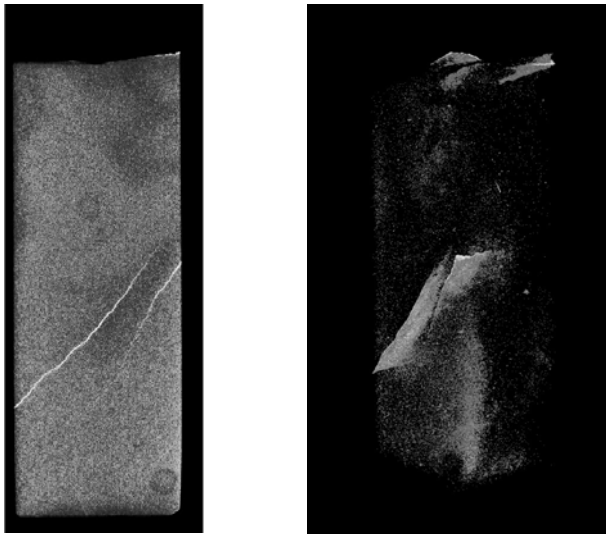


Fig. 6 Structure of composite Cu-Al_2O_3 with infiltrated cracks

4. Discussion and conclusions

This paper presents the basic principles of X-ray microtomography method and examples of its use. X-ray microtomography can used in the nondestruction testing of ceramic before and after pressure infiltration, also can be used for reconstruction and visualization of internal structure of aluminum foam.

Acknowledgements

The article 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 – INNOVMAT" co-financed by European Regional Development Fund under the programme of Slovak-Austrian cross-border cooperation 2007-2013, "APVV-0647-10 – Application of advanced metallic materials for stiffness enhancement of lightweight structural components – ULTRALIGHT" supported by Slovak Research and Development Agency 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] Landis A N, Keane D T. X-ray microtomography. In Material Characterization 2010; 1305-1316.

[2] Hain M, Nosko M et al. X-ray microtomography and its use for nondestructive Characterisation of materials. Measurement 2011, Smolenice ISBN 978-80-969-672-4-7

[3] Hain M, Nosko M et al. RTG mikrotomografia: princípy a možnosti jej využitia v oblasti charakterizácie kovových materiálov. In Použitie moderných nedeštruktívnych meracích metód vo výskume nových materiálov v rámci centra excelentnosti CEKOMAT. Ústav merania SAV, 2011, s. 9-13 ISBN 978-80969-672-3-0

[4] http://www.ge-mcs.com/download/x-ray/phoenix-x-ray/GEIT-31105_EN_ Precision%20Comparison_CT_KMM%2009_10_low.pdf

[5] http://www.ge-mcs.com/en/radiography-x-ray/ct-computed-tomography/nanotom-s.html

ISTRAŽIVANJE UTJECAJA STUPNJA DEFORMACIJE I POČETNE TVRDOĆE NA KONAČNU TVRDOĆU RADNIH PREDMETA KOD VIŠESTUPANJSKOG IZVLAČENJA

INVESTIGATION ON THE INFLUENCE OF THE DEGREE OF STRAIN AND THE INITIAL HARDNESS OF THE FINAL ONE WORKPIECES ON MULTI-STAGE DRAWING

Himzo Đukić[*], Mirna Nožić[**], Eldar Čolaković

[*]Fakultet strojarstva i računarstva, Sveučilište u Mostaru, Matice hrvatske bb, Mostar, BiH
[**]Mašinski fakultet ,Univerzitet «Džemal Bijedić», Maršala Tita bb, Mostar, BiH

Sažetak: U radu su dati rezultati eksperimentalnih istraživanja utjecaja stupnja deformacije i početne tvrdoće na konačnu tvrdoću radnih predmeta izrađenih izvlačenjem s redukcijom debljine zida. Materijal radnih predmeta je CuZn28 sa različitom početnom tvrdoćom.
Predmeti su izvlačeni u prvoj operaciji na prstenu s traktrix krivom, u drugoj i trećoj operaciji na alatima s dva prstena, a u četvrtoj operaciji na alatu s tri prstena.
Matematički modeli se s velikom točnošću slažu s eksperimentalnim vrijednostima izmjerenih tvrdoća nakon svake operacije izvlačenja.

Ključne riječi: tvrdoća, logaritamska deformacija, višestupanjsko izvlačenje

Abstract: The paper presents the results of experimental investigations of the deformation degree influence and the influence of initial hardness on the final hardness of workpieces made by drawing with the reduction of wall thickness. The workpieces material is CuZn28 with different initial hardness.
The objects are drawn in the first operation on a ring with traktrix curve, in the second and third operation on tools with two rings, while the fourth operation on the tool with three rings.
Mathematical models with great accuracy agree with the experimental values of hardness measured after each drawing operation.

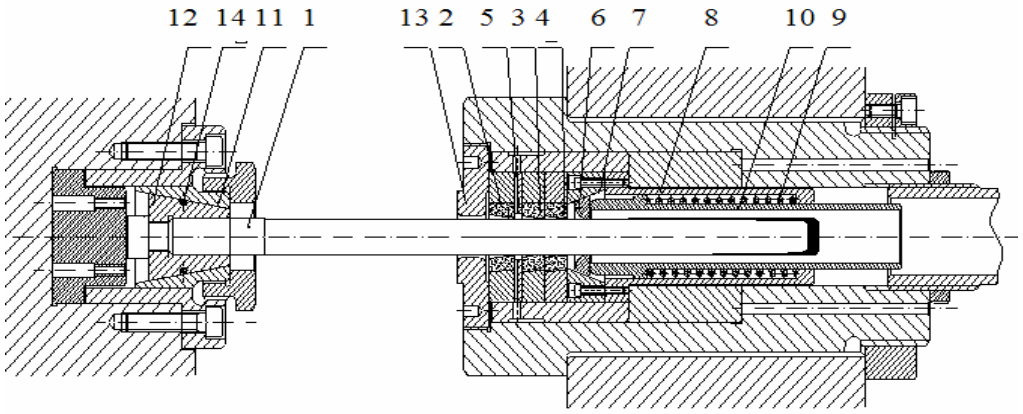
Keywords: hardness, logarithmic strain, multi-stage drawing

1. UVOD

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 svojstava 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.
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.
Na konačnu tvrdoću radnog predmeta najveći utjecaj ima ukupni stupanj deformacije, odnosno broj operacija izvlačenja i broj prstenova u alatima za svaku operaciju.
Da bi se istražio utjecaj stupnja deformacije i početne tvrdoće na konačnu tvrdoću radnih predmeta izveden je veći broj eksperimenata u proizvodnim uvjetima na horizontalnim presama i višestupanjskim alatima sa pripremcima različite početne tvrdoće.

2. EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA

Eksperimentalna istraživanja su izvedena na višestupanjskim alatima u proizvodnim uvjetima. Na Slici 2.1 dat je prikaz alata sa tri prstena za izvlačenje sa svim pozicijama, postavljenog na horizontalnoj mehaničkoj presi.



Slika 2.1 Alat za izvlačenje

Alat na Slici 2.1 je korišten za četvrtu operaciju izvlačenja. Za drugu i treću operaciju izvlačenja korišteni su alati sa dva prstena za izvlačenje, a u prvoj operaciji izvlačenja korišten je alat sa prstenom koji ima profil traktrix krive.
Pripremak za izvlačenje je bio cilindrični element promjera 29 mm, visine 18 mm i debljine dna 6 mm. Od tog pripremka u drugoj operaciji je na alatu sa dva prstena izrađen cilindrični element promjera 25 mm, visine 40 mm. Poslije treće operacije izvlačenja dobiven je radni predmet promjera 22 mm, visine 90 mm i debljine dna 6 mm. U četvrtoj operaciji dobivene su

konačne mjere radnog predmeta: promjer 20 mm, visina 110 mm i debljina dna 6 mm. Izgled pripremka i radnih predmeta po operacijama prikazan je na Slici 2.2.

Slika 2.2 Izgled pripremka i radnih predmeta po operacijama izvlačenja

Za eksperimentalna istraživanja je korištena slijedeća oprema:
- Horizontalne mehaničke prese za eksperimentalna istraživanja u proizvodnim uvjetima;
- Peć za žarenje,
- Uređaj za odmašćivanje, skidanje izgorjelog sloja i sušenje
- Uređaj za ispitivanje tvrdoće po Vikersu.

Žarenje pripremaka je izvedeno u proizvodnim uvjetima na tri različite tvrdoće:
- Pripremci A imali su tvrdoću 58 HV5;
- Pripremci B imali su tvrdoću 55 HV5 i
- Pripremci C imali su tvrdoću 49 HV5.

Za sve tri serije pripremaka korišteni su isti alati za drugu, treću i četvrtu operaciju izvlačenja. U Tablici 2.1 su date vrijednosti ukupne glavne logaritamske deformacije za sve četiri operacije izvlačenja. S obzirom da je unutarnji profil elemenata konusnog oblika, ukupna logaritamska deformacija zavisi od visine na kojoj se računa.

Visina H_i / Operacija	Glavna logaritamska deformacija $\varphi_u = \ln \frac{A_0}{A_i}$									
	1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*
	4.5	10	20	25	30	35	45	55	70	80
I izvlačenje	1.2031	1.2269								
II izvlačenje	0.8757	0.9148								
III izvlačenje	0.3928	0.4938	0.6244	0.6008	0.5537	0.5038				
IV izvlačenje	0.1598	0.1010	0.0995	0.0993	0.1156	0.1876	0.2925	0.3442	0.4342	0.3805

Tablica 2.1 Glavna logaritamska deformacija

Referentne vrijednosti glavne logaritamske deformacije za proračun tvrdoće po operacijama izvlačenja date su u Tablici 2.2.

	Redni broj izvlačenja			
	I	II	III	IV
φ	-	0.91	0.55	0.43

Tablica 2.2 Referentne vrijednosti glavne logaritamske deformacije

3. REZULTATI EKSPERIMENTALNIH ISTRAŽIVANJA

Za sve serije pripremaka označenih sa: A, B i C izvučeno je po 100 komada, od kojih je sistemom slučajnog uzorka izdvojeno po 20 komada na kojima su izmjerene tvrdoće nakon svake operacije izvlačenja.
Srednje vrijednosti izmjerenih tvrdoća nakon prvog, drugog, trećeg i četvrtog izvlačenja date su u Tablici 3.1.

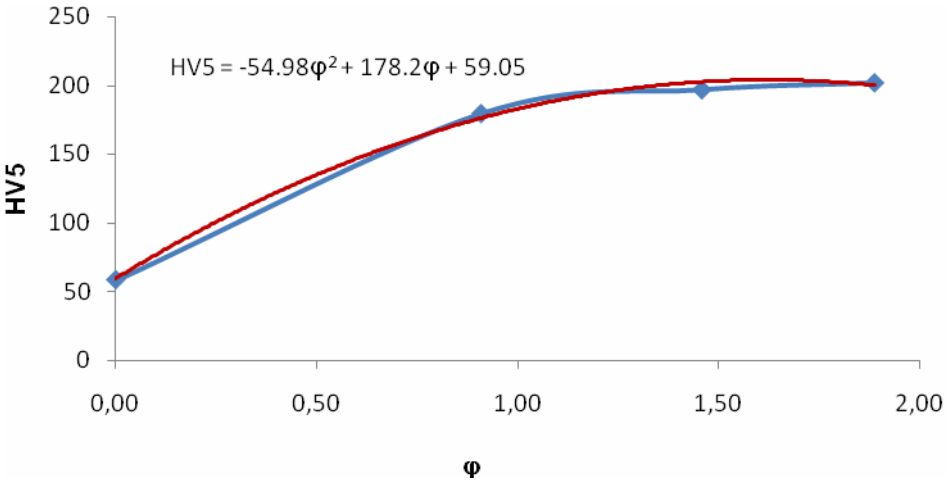
Oznaka eksperimenta	TVRDOĆA NAKON IZVLAČENJA			
	I	II	III	IV
A	58.33	179.47	196.87	201.89
B	54.95	179.07	200.83	206.00
C	49.16	177.53	201.40	202.22

Tablica 3.1 Tvrdoće nakon I, II, III i IV izvlačenja

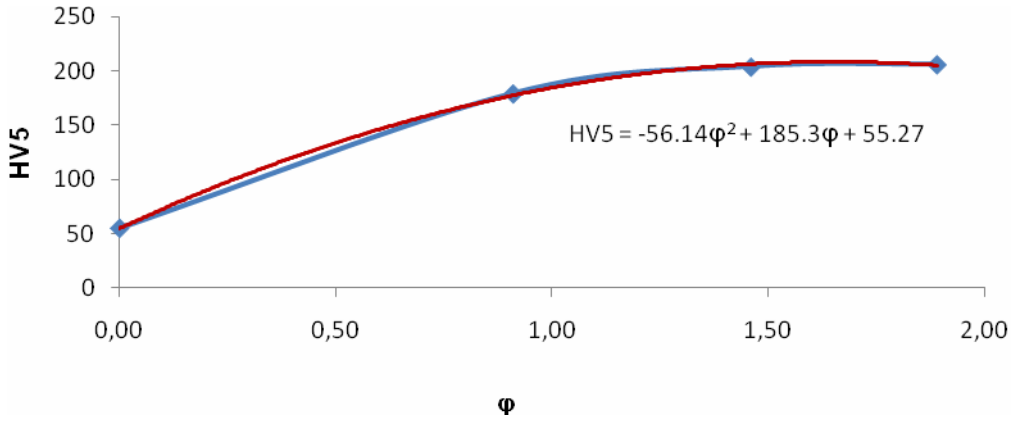
Zavisnost vrijednosti tvrdoće od logaritamske deformacije za serije A, B i C mogu se matematski opisati funkcijama:

$$\begin{aligned} HV5 &= -54.98 \cdot \varphi^2 + 178.2 \cdot \varphi + 59.05 \\ HV5 &= -56.14 \cdot \varphi^2 + 185.3 \cdot \varphi + 55.27 \\ HV5 &= -59.63 \cdot \varphi^2 + 192.9 \cdot \varphi + 49.52 \end{aligned} \qquad (3.1)$$

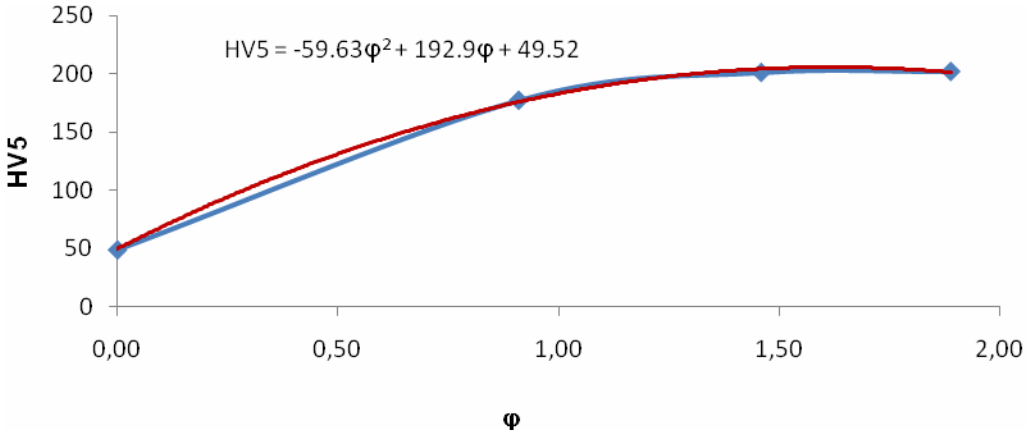
Prva jednadžba u izrazu (3.1) odnosi se na seriju A, druga na seriju B, a treća na seriju C.
Grafička interpretacija izraza (3.1) data je na Slici 3.1 za seriju A, Slici 3.2 za seriju B i Slici 3.3. za seriju C.



Slika 3.1 Dijagram zavisnosti tvrdoće od glavne logaritamske deformacije za seriju A



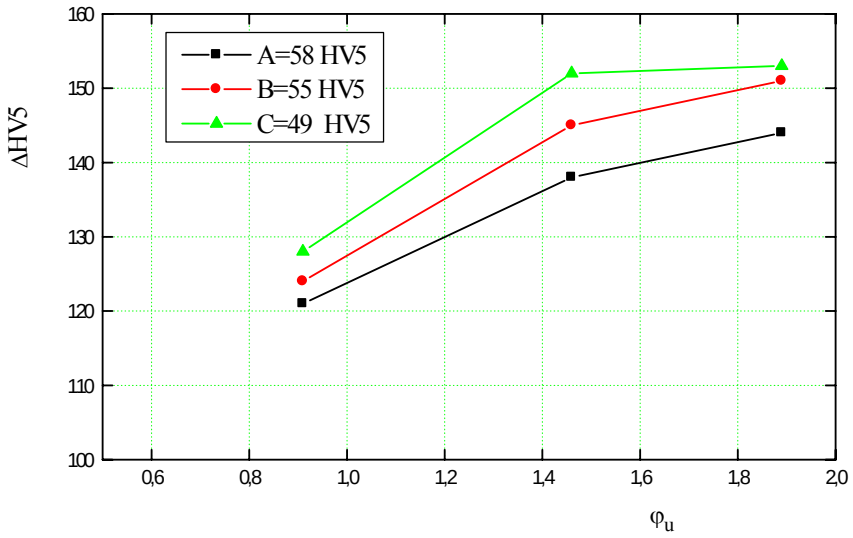
Slika 3.2 Dijagram zavisnosti tvrdoće od glavne logaritamske deformacije za serijut B



Slika 3.3 Dijagram zavisnosti tvrdoće od glavne logaritamske deformacije za seriju C

Maksimalne razlike vrijednosti tvrdoća po izrazu (3.1) u odnosu na izmjerene vrijednosti su 2.55 % za seriju A, 2.57 % za seriju B i 1.30 % za seriju C, što pokazuje da dobiveni izrazi (3.1) dobro aproksimiraju izmjerene vrijednosti tvrdoća nakon operacija izvlačenja.

Prirast tvrdoće u zavisnosti od ukupnog logaritamskog stupnja deformacije za tri različite početne tvrdoće (serije A, B i C) prikazan je na Slici 3.4.



Slika 3.4 Prirast tvrdoće u zavisnosti od ukupnog logaritamskog stupnja deformacije

Sa Slike 3.4 se vidi da najveći prirast tvrdoće imaju elementi serije C, čija je početna tvrdoća pripremka najmanja, a najmanji prirast tvrdoće imaju elementi serije A, čija je početna tvrdoća najveća. Moguće objašnjenje ovog fenomena leži u različitom broju zrna po mm^2.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenih eksperimentalnih istraživanja može se zaključiti da dobivene zavisnosti između tvrdoće cilindričnih radnih predmeta i ukupnog logaritamskog stupnja deformacije pružaju mogućnost da se pri projektiranju novih proizvoda, na osnovu geometrije radnog predmeta u svim operacijama izvlačenja, mogu kvalitetno predvidjeti vrijednosti tvrdoće nakon svake operacije izvlačenja.

5. LITERATURA

[1] M.Nožić, H.Đukić, E.Čolaković — Eksperimentalno istraživanje utjecaja režima termičke obrade na silu izvlačenja, MATRIB'11, Vela Luka, Hrvatska

[2] E.Čolaković — «Istraživanje uticaja različitih režima termičke obrade na silu izvlačenja sa redukcijom debljine zida», magistarski rad, Mostar, 2010.

[3] M.Nožić, H.Đukić: — "Novi pristup dimenzionisanju višestepenih alata", XXXI Savjetovanje proizvodnog mašinstva Srbije, Kragujevac, 19.- 21.septembar 2006

[4] 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.

MICROSTRUCTURE OF CuAlNi SHAPE MEMORY ALLOY AFTER CONTINUOUS CASTING

Mirko Gojić[1], Stjepan Kožuh[1], Ivan Anžel[2], Gorazd Lojen[2], Ivana Ivanić[1], Borut Kosec[3]

[1] University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Croatia
[2] University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Slovenia
[3] University of Ljubljana, Faculty of Natural Science and Engineering, Slovenia

Abstract

In this work the microstructure analysis of CuAlNi shape memory alloy was performed. For production of the Cu-Al-Ni shape memory alloy the continuous casting technique directly from the melt was used. By this technique the bar with diameter of 8 mm was manufactured. The microstructure characterization of cast bar was carried out after solidification by optic microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The martensite phase primary as the needle-like into grains was observed. Martensite laths have different orientations into particular grains. It was found that average grains size was 98.78 μm. The grain diameter near to the external surface is higher than into the center.

Keywords: shape memory alloys, martensite, continuous casting, grain size

1. INTRODUCTION

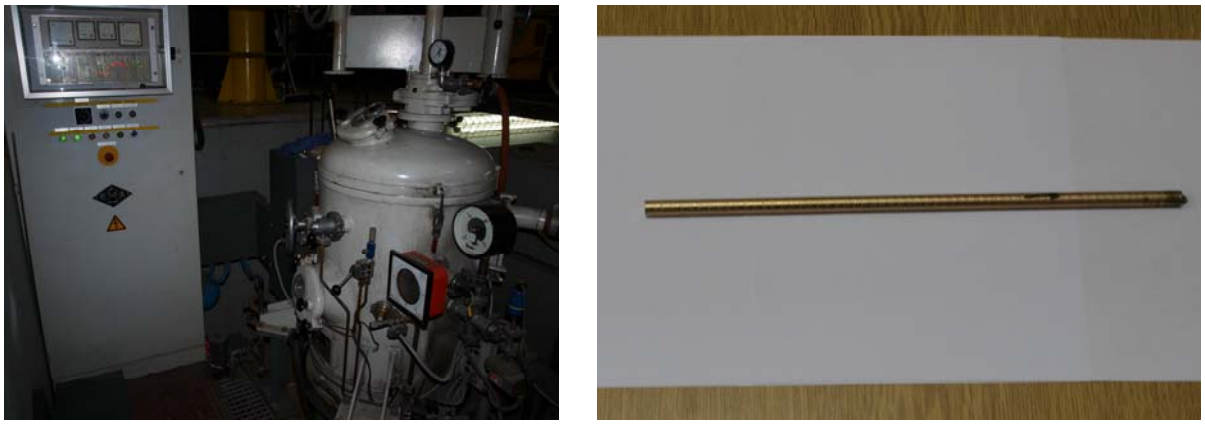
The shape memory alloys (SMAs) are crystalline materials with unique functional properties. SMAs demonstrate the ability to return to some previously defined shape or size when is exposed to the appropriate thermal treating. Condition necessary to enable memory effect is presence of reversible phase transformation of austenite to martensite. Martensite transformation is a diffusionless phase transformation in the solid state. Such phase transformations can be obtained by mechanical (loading) or thermal methods (cooling and heating). The main types of SMAs are Ni-Ti (nitinol), Cu-based and Fe-based alloys [1-8]. Nitinol is the oldest and the best explored SMA. Although the nitinol have the best shape memory behaviour of all SMAs, the alloy have some important disadvantages (more expensive, very difficult to melt and fabrication, maximal working temperature of around 100 ^{o}C etc.) in relative to the Cu-based alloys. The main advantage of Cu-based SMAs are their low price compared to other SMAs. Properties of Cu-Al-Ni alloys are superior to those of Cu-Zn-Al alloys due to their wide range of useful transformation temperature and small hysteresis. Cu-Al-Ni alloys can be applied at higher temperatures (near to 200 ^{o}C).

Generally, ternary Cu-based shape memory alloys show a very large grain size. This problem can be solved by addition of adequate refining elements (Zr, Ti, B etc.) due to formation precipitates that limit the grain size and grain growth [9-11] and/or by applying the technology of rapid solidification. Generally one of reasons for using the technique of rapid solidification is the obtaining a small grain size of SMAs [12, 13]. The grain sizes obtained in Cu-base are of the order of 10 μm in alloys produced by powder metallurgy and by rapid solidification [14]. Melt-spinning is the most commonly technique used for production of ribbons [15, 16]. In recent years the continuous casting technique is one of the technologies for production of SMAs due to the special competitive growth mechanism of crystal and formation cast product with a favourable texture [17, 18].

In this paper the microstructure of Cu-Al-Ni SMAs obtained directly from the melt by continuous casting techniques were shown. The main aim of this paper was obtain the homogenous martensite microstructure by solidification without any heat treatment procedure.

2. EXPERIMENTAL

The Cu-Al-Ni shape memory alloy in the cast condition was tested. The alloy was fabricated by means of continuous casting technique (Fig. 1a). The continuous cast bar with 8 mm diameter (Fig. 1b) was obtained by means of a device for the vertical continuous casting which is connected with vacuum induction furnace. Solid bar was produced directly from the melt. Heat temperature was 1230 ^{o}C. The process casting including the initial melting and solidification was performed by using vacuum or protective atmosphere. Microstructures are studied by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS). For microstructural observations, the samples were grinded (120-800 grade paper) and polished (0,5 μm Al_2O_3). Further on, the samples are etched in a solution composed of 2,5 g $FeCl_3$ and 48 ml methanol in 10 ml HCl. The procedure for etching consisted of etching for 2 minutes, inter polishing for 2 minutes, and later etching for 1 minute. The grain size measurements were carried out by OM using the grain cutting line method.



(a) (b)

Figure 1. Vacuum induction furnace (a) and continuous casting bar (b)

3. RESULTS AND DISCUSSION

The analyzed chemical composition of the alloy obtained by using an energy dispersion spectroscopy technique was presented in Table 1 and Fig. 2. Microstructures of lateral and longitudinal cross section of the bar after continuous casting are characteristic for continuously casted bar (Fig. 3). Under the surface there was layer of fine equiaxial grains followed by region of long fringe crystals oriented towards to the centre of cross section where again equiaxial grains appeared (Figs. 3 a and b). Orientation of crystals was changed. The fringe crystals were formed at angle of average value around 60^{o} with the longitudinal bar axis. In according to Lojen et al [19] maximal achieved velocity of solidification front was about 2,1 mm/s. It is possible that the crystallization front which simultaneously proceeds from the outer part of the bars to its centre causes a preferential orientation of the growing grains.

Table 1. Chemical composition of CuAlNi shape memory alloys, wt. %

Element, wt. %	Cu	Al	Ni
Continuous casting	82.73	13.16	4.11

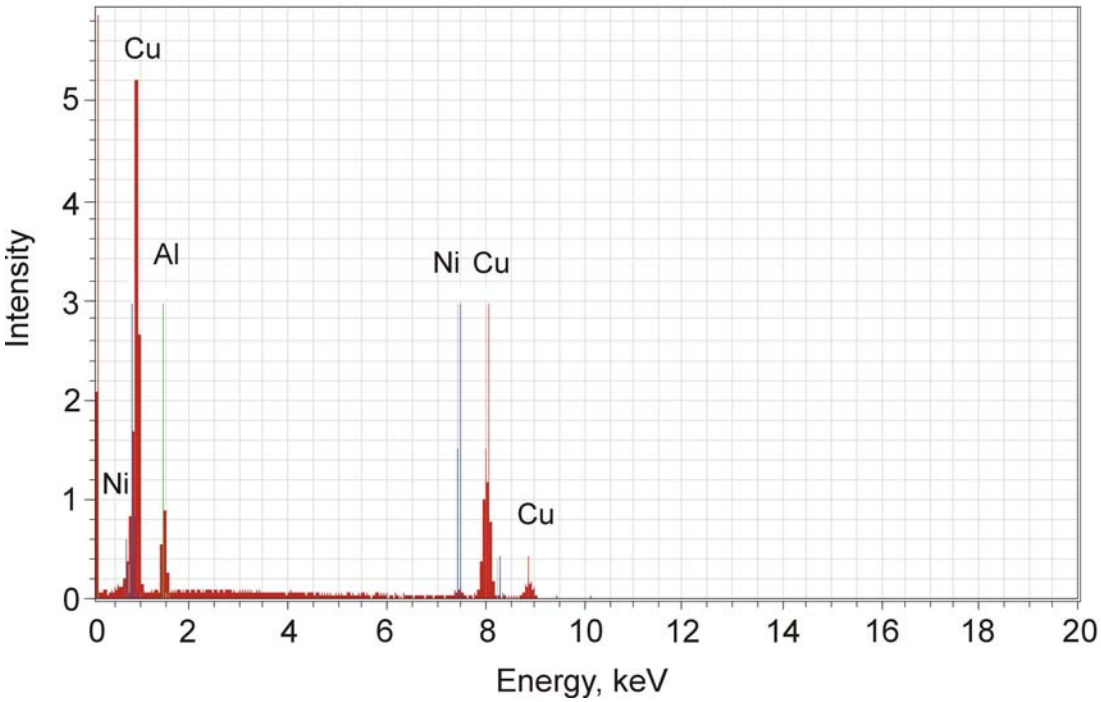
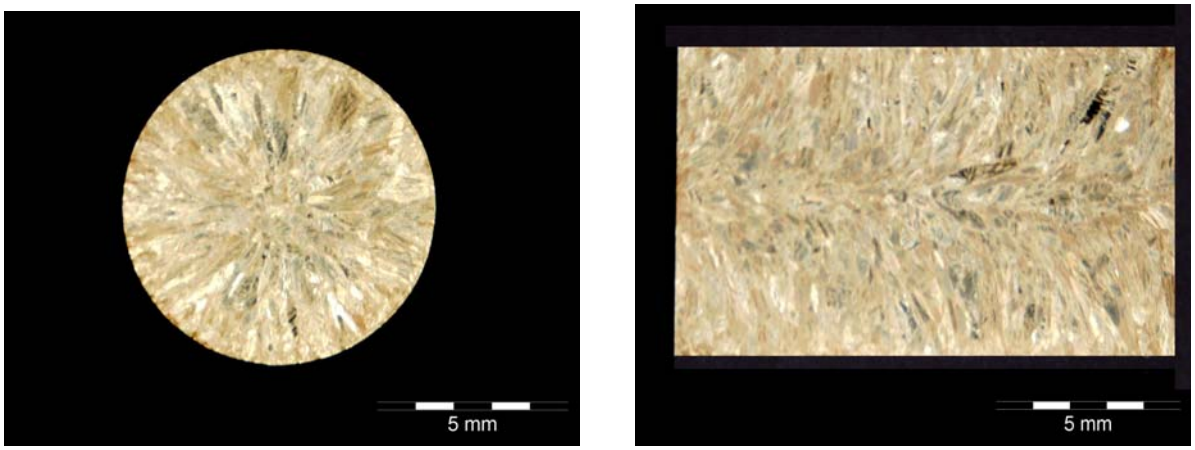


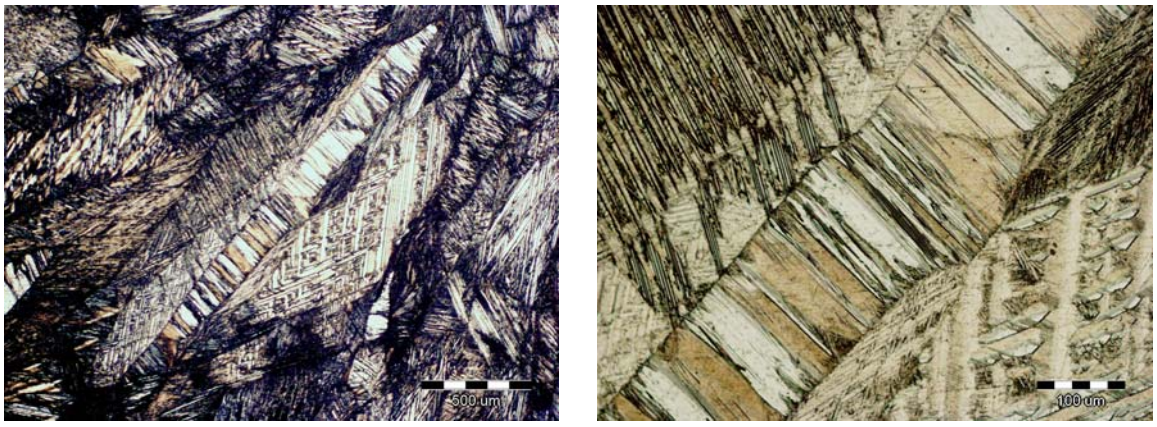
Figure 2. EDS spectrum of CuAlNi shape memory alloy



(a) (b)

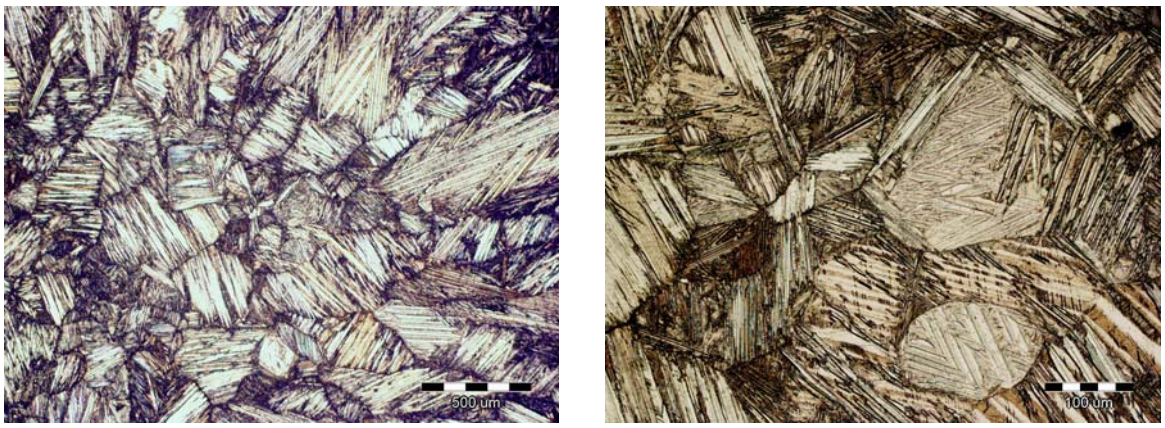
Figure 3. Lateral (a) and longitudinal (b) cross section of bar after continuous casting

Figs. 4 and 5 show OM micrographs of the CuAlNi alloy after continuous casting procedure. Grain boundaries are clearly visualized. As can be seen, the micrographies of specimens shows the typical martensite microstructure. Martensite laths have different orientations into particular grains. Grain size depends of place taking of samples. The grain diameter near to the external surface is higher than into the center.



(a) (b)

Figure 4. OM micrographs of the CuAlNi shape memory alloy near the outer surface



(a) (b)

Figure 5. OM micrographs of the CuAlNi shape memory alloy in the center

An average grain size 98.78 μm is observed for as-cast specimens. Number grains per mm^2 was 20.3. At average grain size from 50 to 100 μm the fracture strain in martensite phase is of the order of 10 %, which is sufficient for shape memory applications. The grain size of rapidly solidified alloys is determined by the amount of undercooling prior to crystallization. Our results for bars after continuous casting showed that sizes of grains varying from the surface towards to center of bars. The increase in the grain diameter causes an increasing of the M_s temperature. A similar behaviour was already observed for Cu-Al-Ni-Mn and Cu-Al-Ni-Mn-Ti shape memory alloys [20] obtained by smelt-spinning technique. Temperature M_s depends on grain size according to the relation $\Delta M_s \infty d^{1/2}$, where ΔM_s is the difference between the temperature M_s of melt-spun ribbons (small grains) and bulk alloy (large grains) and d is the mean grain diameter.

Martensite microstructure was confirmed by SEM micrographs (Figs. 6 and 7). This microstructure is result that the beta-phase of Cu-Al-Ni alloys transforms into a martensite phase by cooling below the M_s-temperature. The martensite is formed primarily as the needle-like shape. In some fields the V-shape martensite was observed. This is a typical self-

accommodating zig-zag martensite morphology, which is characteristic for the β′ martensite in the CuAlNi alloy [21]. The parallel bands in martensite can be considered as twin-like martensite.

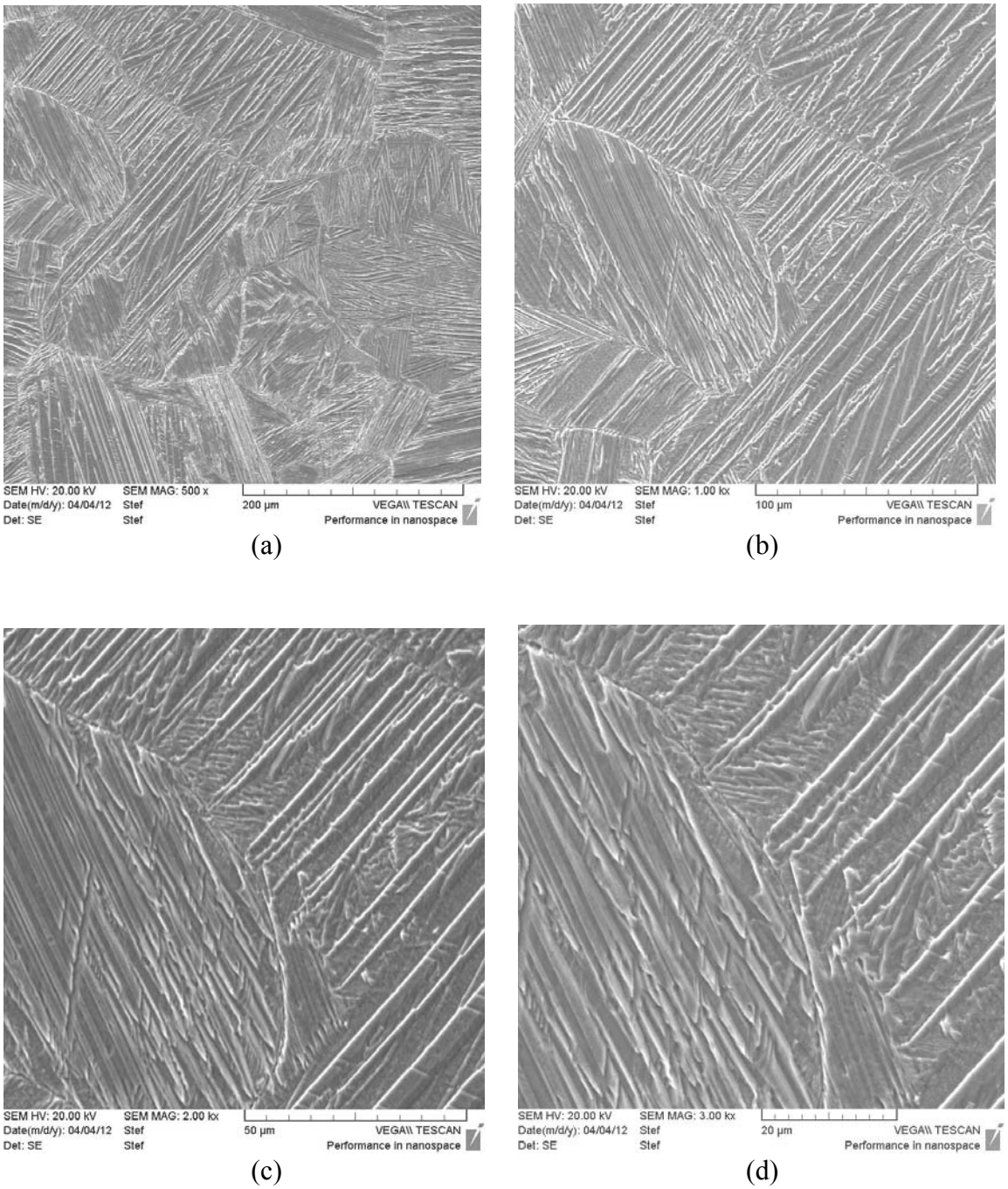


Figure 6. SEM micrographs of the CuAlNi shape memory alloy in the center at different magnification

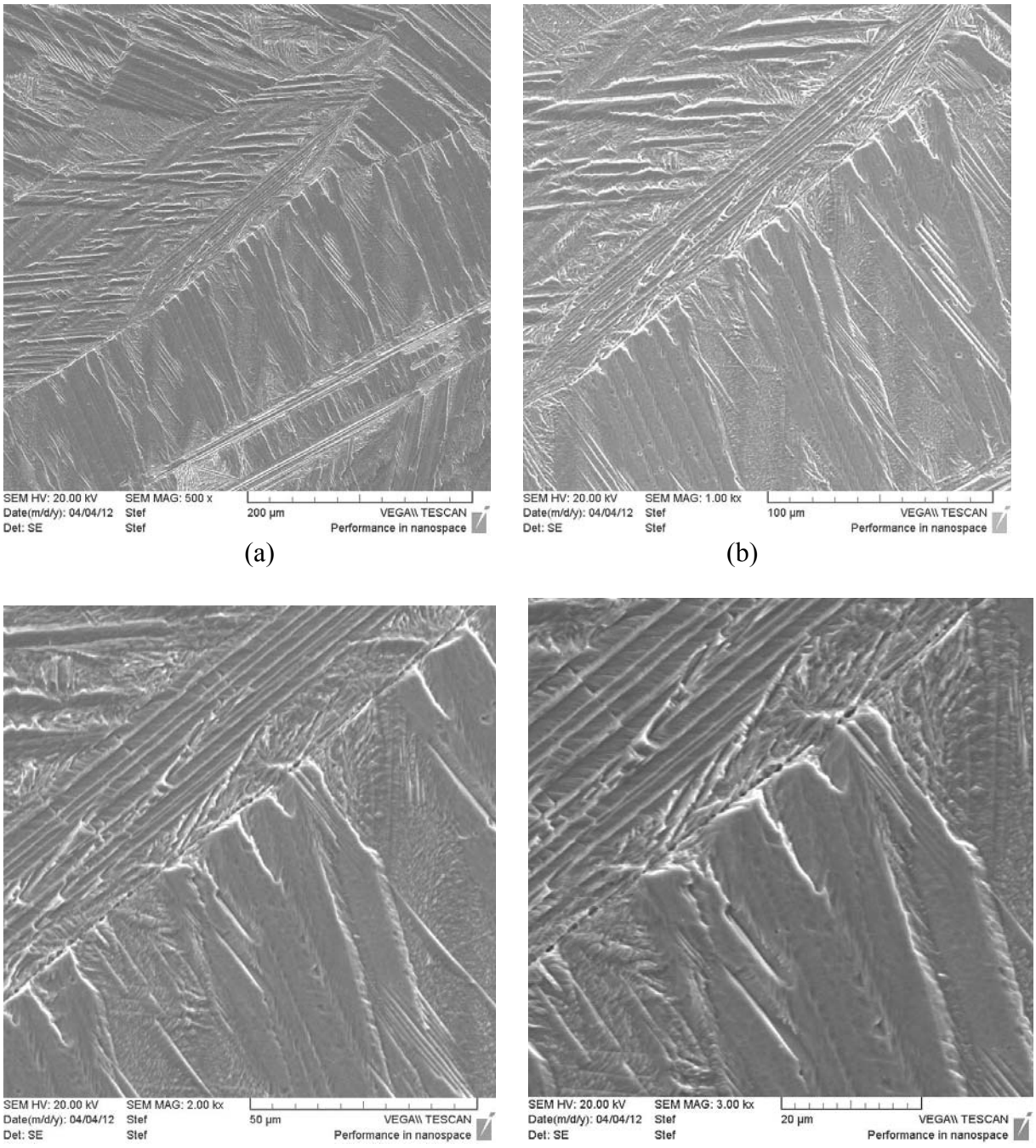


Figure 7. SEM micrographs of the CuAlNi shape memory alloy near the outer surface at different magnification

4. CONCLUSIONS

Continuous casting revealed as a useful technique for production of Cu-Al-Ni shape memory alloys to obtain bars with diameter of 8 mm. After cooling the martensite microstructure was obtained. Martensite laths have different orientations into particular grains. Grain size depends of place taking of samples. The grain diameter near to the external surface is higher than into the center. It was found that average grains size was 98.78 μm.

References

[1] M. Gojić: Alloys with the shape memory effects, Metalurgija (in Croatien) 31 (1992) 2/3, 77-82.
[2] K. Otsuka, C. M. Wayman: Shape memory alloys, Cambridge University Press, Cambridge, 1998., 97-116.
[3] D. Ćorić, M. Franz: Properties and application of shape memory alloys, Welding (in Croatien), 50 (2007) 5/6, 179-187.
[4] N. M. Lohan, B. Pricop, J. G. Bujoreanu, N. Cimpoeşu, Heating rate effects on reverse martensitic transformation in a Cu-Zn-Al shape memory alloy, Int. J. Mat. Res., 102 (2011) 11, 1345-1351.
[5] H. Kubo, H. Otsuka, S. Farjami, T. Maruyama, Charactestics of Fe-Mn-Si-Cr shape memory alloys in centrifugal casting, Scripta Materialia 55 (2006) 11, 1059-1062.
[6] K. Otsuda, X. Ren: Physical metallurgy of Ti-Ni –based shape memory alloys, Progress in Materials Science 50 (2005) 511-678.
[7] T. Hu, L. Chen, S. L. Wu, C. L. Chu, L. M. Wang, K. W. K. Yeung, P. K. Chu, Gradede phase structure in the surface layer of TiNi alloy processed by surface severe plastic deformation, Scripta Materialia 64 (2011) 1011-1014.
[8] M. Gojić, S. Kožuh, B. Kosec, I. Anžel, Properties and Application of Shape Memory Alloys, Proceedings 9th Scientific Research Symposium with International Participation: Metallic and Nonmetallic Materials-production-properties and application, University of Zenica, Faculty of Metalurgy and Materials Science, Zenica, 23.-24. 4. 2012., pp.13-26.
[9] C. E. Sobrero, P. La Roca, A. Roatta, R. E. Bolmaro, J. Mlarría, Shape memory properties of highly textured Cu-Al-Ni-(Ti) alloys, Materials Science and Engineering A 536 (2012) 207-215.
[10] V. Sampath, Effect of Zr on Microstructure and Transformation Temperatures of Cu-Al-Ni Shape memory Alloys, Proc. Int. Conf. on Smart Materials, July 28-30, 2005., Bangalore, India, SC-148-156.
[11] P. Zhang, A. Ma, S. Lu, G. Liu, P. Lin, J. Jiang, C. Chu, Effect of grain refinement on the mechanical properties of Cu-Al-Be-B shape memory alloy, Materials and Design 32 (2011) 348-352.
[12] J. V. Wood, P. H. Shingu, The Effect of Processing Conditions and Subsequent Heat Treatment on the Transformation Behavior os Some Rapidly Solidified Copper-Base Shape Memory Alloys, Metallurgical Transactions 15A (1984) 4, 471-480.
[13] M. Izadinia, K. Dehghani, Structure and properties of nanostructured Cu-13.2Al-5.1Ni shape memory alloy produced by melt spinning, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 21 (2011) 2037-2043.
[14] G. N. Sure, L. C. Brown, The Mechanical Properties of Grain Refined β-CuAlNi Strain-Memory Alloys, Metallurgical Transactions 15A (1984) 8, 1984-1613.
[15] A. C. Kneissl, E. Unterweger, G. Lojen, Functional Properties of Wires and Thin Ribbons of Several Shape Memory Alloys, Advanced Engineering Materials 8 (2006) 11, 1113-1118.
[16] T. Goryczka, Effect of wheel velocity on texture formation and shape memory alloys in Cu-Al-Ni based melt-spun ribbons, Archives of Metallurgy and Materials 54 (2009) 3, 755-763.
[17] M. Gojić, L. Vrsalović, S. Kožuh, A. Kneissl, I. Anžel, S. Gudić, B. Kosec, M. Kliškić, Electrochemical and microstructural study of Cu-Al-Ni shape memory alloy, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 9782-9790.

[18] Z. Wang, X. F. Liu, J. X. Xie, Effect of γ_2 phase evolution on mechanical properties of continuous columnar-grained Cu-Al-Ni alloy, Materials Science and Enginnering A 532 (2012) 536-542.
[19] G. Lojen, A. C. Kneissl, M. Gojić, R. Rebeka, M. Čolić, I. Anžel, Continuous Casting of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys, Livarski vestnik 57 (2010) 4, 172-193.
[20] J. Dutkiewicz, T. Czeppe, J. Morgiel, Effect of titanium on structure and martensitic transformation in rapidly solidified Cu-Al-Ni-Mn-Ti alloys, Materials Scinece and Enginnering A 573-275 (1999) 703-707.
[21] U. Sari, I. Aksoy, Electron microscopy of 2H and 18R martensites in Cu-11.92wt.% Al-3.78wt.% Ni shape memory alloy, Journal of Alloys and Compaunds, 417 (2006) 138-142.

Acknowledgements

This work was supported by EUREKA Project E! 3704 RSSMA «Rapidly Solidified Shape Memory Alloys» by the Ministry of Science, Education and Sports of the Republic of Croatia.

REPRODUCIBILITY OF ENERGY ABSORPTION EFFICIENCY OF ALUMINIUM FOAMS

PONOVLJIVOST ISKORISTIVOSTI APSORBIRANJA ENERGIJE ALUMINIJSKIH PJENA

Krešimir Grilec[1], Vedran Bojanić[2]
[1]University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Croatia
[2] student, Polytechnic of Zagreb, Professional study in Mechanical Engineering, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Croatia

Sažetak: Aluminijska pjena je u osnovi kompozitni materijal koji se sastoji od aluminijske osnove ili osnove od neke aluminijske legure i pora ispunjenih plinom. Ovaj rad istražuje ponovljivost rezultata ispitivanja iskoristivosti apsorpcije energije aluminijske pjene. Uzorci aluminijske pjene proizvedeni su iz "Alulight" prekursora (AlMgSi 0.6 TiH_2-0.4). Prekursor je stavljen u kalup i zagrijavan sve dok se plinski agens nije počeo pjeniti. Nakon toga je kalup izvađen iz peći i hlađen pri čemu je uzorak pjene poprimio oblik kalupa. Iskoristivost apsorpcije energije aluminijskih pjena procjenjena je iz rezultata tlačnog ispitivanja koje je provedeno na kidalici. Rezultati ispitivanja pokazali su da aluminijske pjene imaju dobru iskoristivost apsorpcije energije i da je ponovljivost rezultata relativno niska.

Ključne riječi: aluminijske pjene, iskoristivost apsorpcije energije, tlačno ispitivanje

Abstract: Aluminium foam is, principally, a composite material consisting of aluminium or aluminium alloy matrix and of pores filled up with a gas distributed throughout the matrix.
This paper studies the reproducibility of aluminium foams energy absorption efficiency. Samples of aluminium foam were produced from an Alulight precursor (AlMgSi0.6 TiH_2-0.4). This precursor was placed into a mould and heated up until the agent started to foam. Immediately thereafter the mould was taken out of the furnace and cooled off, so the aluminium foam part was frozen in shape. The ability of samples to absorb mechanical energy was estimated from the results of compression tests. Tests were carried out by a universal test machine. Test results showed that aluminium foams have good energy absorption efficiency and repeatability is relatively low.

Key words: aluminium foams, energy absorption efficiency, compression test

Foamed aluminium is, principally, a composite material consisting of aluminium or aluminium alloy matrix and of pores filled up with a gas distributed throughout the matrix. This unique structure possesses an unusual combination of properties, such as low thermal conductivity, high impact energy absorption capacity, very high specific toughness and good acoustic properties, especially in the case of interconnected porosity. Moreover, this exceptionally lightweight material is nonflammable, ecologically harmless and easily recyclable [1].
Although it is many years since the first patents concerning the manufacture of metallic foams appeared, the material has not been put into large-scale commercial production yet. This discouraging fact can be attributed to inadequate design of components, low reproducibility of properties, a lack of testing procedures and calculation approaches, absence of concepts for secondary treatment, as well as the production technologies being too complicated and relatively expensive [2].
Metallic foams are excellent impact energy absorber, and they can convert impact energy into deformation energy and absorb more energy than bulk metal at low stress [3].

The energy absorption capacity is defined as the energy necessary to deform a given specimen to a specific strain. So the absorption energy per unit volume for a sample, up to a strain, can be evaluated by integrating the area under the stress–strain curve, namely [4]:

$$W = \int_0^{\varepsilon_0} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon$$

W_V –absorbed energy per unit volume, J/mm^3
σ – stress, N/mm^2
ε – strain, %

Ideal energy absorbers have a long flat stress–strain (or load-deflection) curve like those of Figure 1.

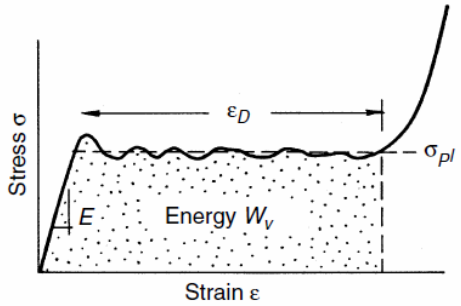


Figure 1 - Stress–strain curve for an energy absorber (σ_{pl} - plateau stress, ε_D - nominal strain) [5]

The energy absorption efficiency compares the deformation energy absorbed by a real material or component with that of an ”ideal“ energy absorber. An ”ideal“ absorber shows a rectangular march of the load-compression curve, i.e. it reaches directly the maximum admissible strain and keeps it constant during the whole deformation process.

The efficiency η is defined as ratio of the actually absorbed energy after a compression strain s and the energy absorption of the ideal absorber [6]:

$$\eta = \frac{\int_0^s F(s')ds'}{F_{\max}(s)s}$$

where $F_{\max}(s)$ is the highest force occurring up to the deformation s.

EXPERIMENTAL PART

For the production of Alulight foamed aluminium, Al powder is mixed with a product releasing gas at higher temperature and then compacted. This foaming agent is placed into a mold form and heated up until the agent starts to foam. Immediately thereafter the mold is taken out of the furnace and cooled off, so the aluminium foam part is frozen in shape. The outcome of this process is a closed cell aluminium foam showing a thin casting skin on the surface [7].
An electric resistance furnace with a power of 7,5 kW (situated in the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in Zagreb, Croatia) was used for producing aluminium foam samples.

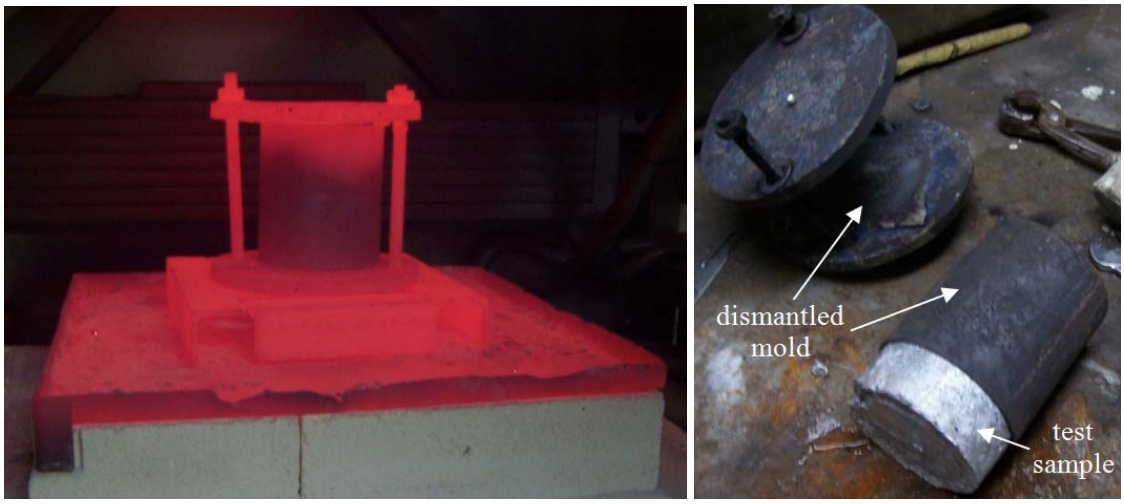


Figure 2 - The process of producing aluminium foam samples

Five samples of aluminium foams with equal dimension (ϕ 84 × 100 mm) and density of foam (ρ = 0,675 g/cm^3) were produced from an Alulight AlMgSi 0,6 TiH_2 - 0,4 precursor, Figure 2. One sample was cut crosswise. Figure 3 shows a cross section of aluminium foam sample.

Figure 3 - Cross section of aluminium foam sample

Compression test was carried out in the Laboratory for Mechanical Properties Testing at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in Zagreb. A universal test machine, with a maximum compressive force of 400 kN was used. The feed rate was 60 mm/min which is the equivalent to strain rate of 10^{-2} s^{-1}. Figure 4 shows compression of sample and figure 5 sample of the aluminium foam after the test.

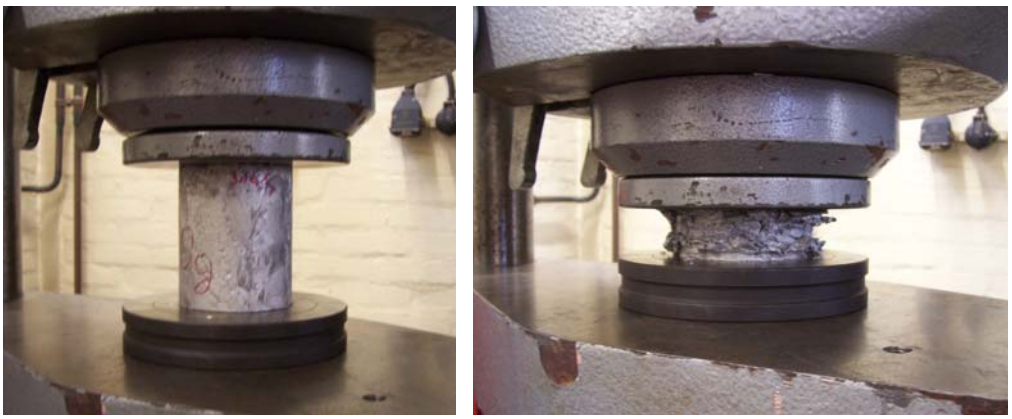


Figure 4 – Compression of aluminium foam sample

Figure 5 – Aluminium foam sample after the test

RESULTS AND DISCUSSION

The recorded load-displacement curves were used to calculate the compressive engineering stress-strain curves. Figure 6 present approximated ”stress – strain“ diagram.

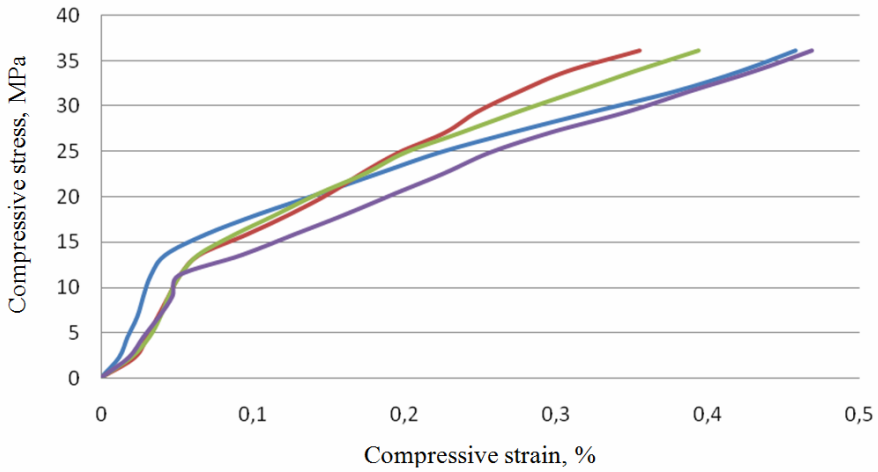


Figure 6 - Compressive engineering stress-strain diagram of four aluminium foam samples with equal dimension and density

It can be seen that the shapes of the stress-strain curves are similar but not overlapping.

In order to determine reproducibility of aluminium foams energy absorption efficiency, the dependence of absorbed energy efficiency on the compressive force is shown in Figure 7.

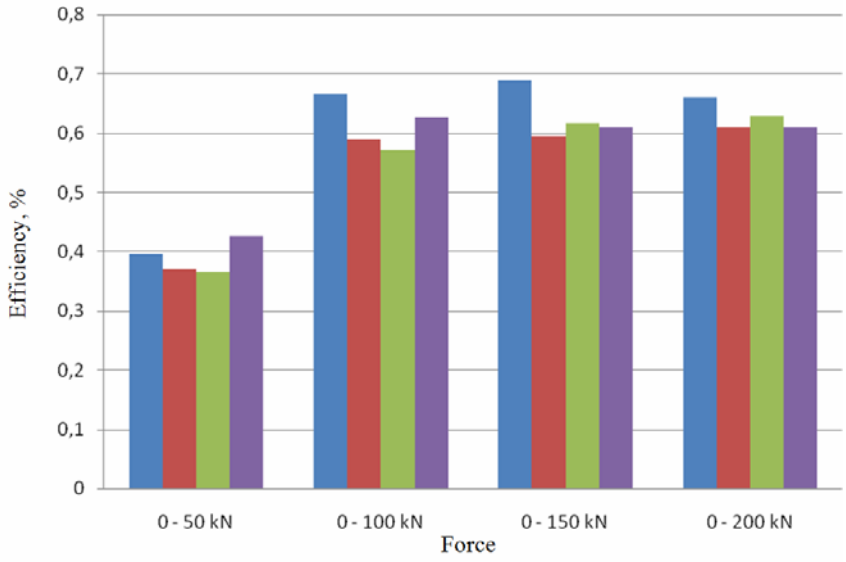


Figure 7 – Energy absorption efficiency of aluminium foams

Maximum deviations in relation with the mean values are 9,1% for 50 kN, 8,2% for 100 kN, 6% for 150 kN and 5,3% for 200 KN.

CONCLUSION

Energy absorption characteristics of closed-cell aluminium foam (Alulight) were investigated through quasi-static uniaxial compression. Aluminium foams foamed by blowing agents exhibit a non-uniform cell with different sizes and shapes and with density variations within samples. Non-uniform structure and local density variations resulting in variability in energy absorption efficiency. Test results showed that aluminium foams have good energy absorption efficiency and reproducibility is relatively low (between 5 and 10%).

ACKNOWLEDGEMENTS

The financial support of project "Rear and side underrun protection on trucks" is gratefully acknowledged.

REFERENCES

[1] Banhart, J.: Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams, Progress in Materials Science 46 (2001), 559–632

[2] Degischer, H.P., Kriszt, B.: Handbook of Cellular Metals, Wiley-Vch Verlag GmbH, Weinheim, 2002.

[3] Zhang, C., Feng, Y., Zhang, X.: Transactions of Nonferrous Metal Society of China, 20 (2010), 1380-1386

[4] Yi, F., Zhu, Z., Zu, F., Hu, S., Yi, P.: Strain rate effects on the compressive property and the energy-absorbing capacity of aluminum alloy foams, Materials Characterization 47 (2001) 5, 417-422

[5] Ashby, M.F.; Evans, A.G.; Fleck, N.A.; Gibson, L.J.; Hutchinson J.W.; Wadley, H.N.G.: Metal Foams: A Design Guide, Butterworth-Heinemann, Boston-Oxford-Auckland-Johannesburg-Melbourne-New Delhi, 2000.

[6] Baumeister, J., Banhart, J., Weber, M.: Aluminium foams for transport industry, Materials&Design 18, (1997) 4/6, 217-220

[7] http://www.alulight.com/en/downloads/alulight_datasheets_en2006.pdf

EROZIJSKO TROŠENJE CIJEVI TOPNIČKIH ORUŽJA

EROSIVE WEAR OF ARTILLERY WEAPONS BARREL

Mirko Jakopčić Hrvatsko vojno učilište "Petar Zrinski"
Ilica 256 B, 10000 Zagreb
e-mail: mjakopc@yahoo.com

Marko Jančić e-mail: mjancic@cadcam.hr

Sažetak: Prilikom opaljenja, u cijevi topničkog oružja dolazi do vrlo složenih i intenzivnih mehaničkih, toplinskih i kemijskih procesa. Proces opaljenja ima složeno tribološko djelovanje na cijev oružja. On uzrokuje postojanje nekoliko mehanizama trošenja, koji djeluju istodobno, a među njima je i erozija čvrstim česticama. Do erozije dolazi zbog toga što se u barutnim plinovima nalaze čestice čađi i zrnca neizgorjelog baruta, koji su nošeni velikom brzinom snažnim turbulentnim strujanjem vrućih barutnih plinova. Oni udaraju u površinu kanala cijevi i izazivaju njezino erozijsko trošenje.
U ovom radu napravljeno je ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje materijala cijevi. Ispitni uzorci izrađeni su od meko žarenih čelika: C45, 25CrMo4 i 36CrNiMo4. Svi ispitni uzorci su poboljšani. Trećina uzoraka je zatim nitrirana, a trećina tvrdo kromirana. Za svaki materijal i stanje površine uzoraka izvedena su tri mjerenja. Izmjereni gubitak mase uzorka određen je kao kvantitativni pokazatelj otpornosti materijala na erozijsko trošenje. Dobiveni rezultati prikazani su tablično i u obliku dijagrama.

Ključne riječi: trošenje, erozija, krute čestice, cijev, proces opaljenja

Abstract: During the firing process, very complex and intense mechanical, thermal and chemical processes are developed in the artillery weapon barrel. So, the firing process has a compound tribological effect on the weapon barrel. It causes the appearance of many wear mechanisms at the same time, including the solid particles erosion. The erosion occurs because soot particles and unburned powder grains are contained in the powder gases and they move at high speed in the strong turbulent streaming of the hot powder gasses. So those particles hit the bore surface and the erosive wear of the barrel appears.
In this paper, the erosion wear resistance of the barrel materials is tested. The test samples were made of soft annealed steels: C45, 25CrMo4 and 36CrNiMo4. All samples were quenched and tempered. One third of them was subsequently nitrated, and the other third of samples was hard-chrome plated. Three measurements were performed for each material and surface condition of test samples. The measured mass loss of each test sample was determined as a quantitative indicator of the erosion wear resistance of the material. The results are presented in the tables and diagrams.

Key words: wear, erosion, solid particles, barrel, firing process

1. UVOD

Cijev je glavni dio topničkog oružja, odnosno nositelj paljbenog djelovanja kao njegove primarne funkcije. Ona je namijenjena da se u njoj ostvaruje proces opaljenja, projektil u njoj dobiva početnu brzinu i rotaciju, te se usmjerava prema cilju. Složeni tehnološki i eksploatacijski uvjeti koje topničke cijevi moraju zadovoljiti zahtijevaju korištenje visokokvalitetnih legiranih čelika za njihovu izradu [1].

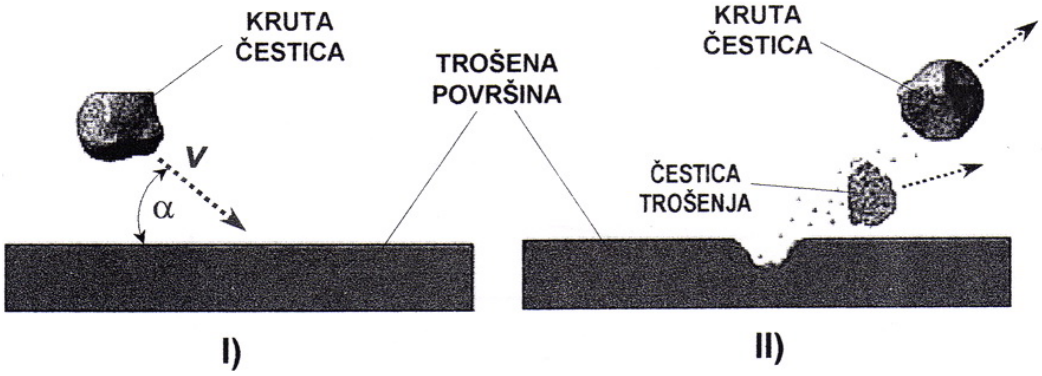
Opaljenje predstavlja vrlo složeni dinamički proces, pri kojemu se izgaranjem baruta njegova kemijska energija pretvara u vrlo kratkom vremenu u toplinsku energiju barutnih plinova, a potom u kinetičku energiju projektila i trzajućih dijelova oružja. Proces opaljenja odvija se u sustavu koji čine: cijev, projektil, barutno punjenje i zatvarač. Taj proces traje oko jedne stotinke sekunde, pri čemu se postižu sljedeće vrijednosti osnovnih balističkih značajki: najveći tlak barutnih plinova do 6 000 bara, najveća temperatura barutnih plinova do 3 800 K, najveća početna brzina projektila do 1 800 m/s, ubrzanje projektila od 15 000 do 60 000 m/s^2, vrijeme kretanja projektila kroz cijev oko 0,01 s [2,3].

Trošenje cijevi topničkog oružja nastaje pod djelovanjem projektila, barutnih plinova, neizgorjelih barutnih zrnaca i čestica čađi, kao i djelovanjem okolne atmosfere. Barutni plinovi sadrže CO, CO_2, H_2O, H_2, i N_2, koji međusobnim kemijskim reakcijama stvaraju vrlo agresivnu atmosferu za materijal cijevi [2,3].

Zbog topline koja se oslobađa prilikom izgaranja barutnog punjenja dolazi do zagrijavanja cijevi. To uzrokuje promjene strukture materijala i njegovih mehaničkih svojstava. Naglo zagrijavanje pri opaljenju, te otvaranje zatvarača cijevi nakon opaljenja, može dovesti do spontanog pougljičenja i zakaljenja površinskih slojeva kanala cijevi zbog prostrujavanja hladnog okolnog zraka kroz cijevi. Zbog nejednolikog zagrijavanja po presjeku cijevi, dolazi do stvaranja toplinskih naprezanja na površini kanala cijevi.

Iz navedenog se vidi da proces opaljenja ima složeno tribološko djelovanje na cijev topničkog oružja, koje se sastoji od: mehaničkog, toplinskog i kemijskog djelovanja. Kao posljedica toga, nastaju sljedeći mehanizmi trošenja: abrazija, erozija, adhezija, umor površine i tribokorozija. Ovi mehanizmi istodobno djeluju na topničku cijev tijekom trajanja procesa opaljenja [2,3].

Ovaj rad istražuje erozijsko trošenje cijevi topničkog oružja. Jedinični događaj erozije česticama, prikazan na slici 1, sastoji se od dvije faze: u fazi **I** kruta čestica upada određenom brzinom gibanja i pod određenim kutom, te se događa njezin sudar s trošenom površinom materijala. U fazi **II** dolazi do odbijanja krute čestice od trošene površine, uz prateće razaranje površine otkidanjem djelića materijala u obliku čestice trošenja.



Slika 1. Jedinični događaj procesa erozije česticama [4]

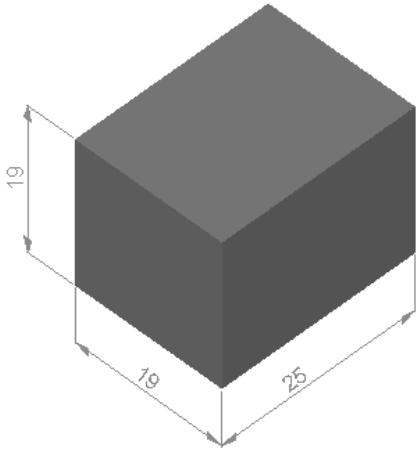
I-upadanje čestice, II-odbijanje čestice

Prema kutu udara čestica, erozija se može podijeliti na abrazivnu i udarnu eroziju. Erozija kod koje je strujanje čestica pod malim kutom u odnosu na površinu naziva se abrazivna erozija, a kada čestice udaraju na površinu pod većim kutom, onda je to udarna erozija. Kod topničkih cijevi erozija česticama nastaje i kao abrazivna i kao udarna erozija. Umor površine, kao mehanizam trošenja, nastaje zbog udarne erozije.

Osim kuta udara čestice, na eroziju česticama utječu i drugi parametri: veličina čestica, brzina gibanja čestica, oblik čestica i vrlo važan utjecaj temperature okoline.

2. IZRADA UZORAKA I PROVEDBA ISPITIVANJA

Za istraživanje u ovome radu izrađeni su ispitni uzorci za erozijsko trošenje, slika 2.



Slika 2. Ispitni uzorak za erozijsko trošenje[3]

Uzorci su izrađeni od čelika za poboljšavanje, kakvi se primjenjuju za izradu cijevi topničkih oružja: C45 (Č1530), 25CrMo4 (Č4730) i 36CrNiMo4 (Č5430). Površina uzoraka je brušena na kvalitetu N6, koja odgovara stupnju hrapavosti površine kanala cijevi [5]. Uzorci su kaljeni u ulju na 860°C i popuštani na 600°C tijekom dva sata. Na taj je način postignuta tvrdoća uzoraka od 32±2 HRC, kakva je izmjerena i na površini kanala cijevi [3].

Dio uzoraka je ostavljen za ispitivanje u poboljšanom stanju. Drugi dio uzoraka je naknadno nitriran u solnoj kupci, a preostali uzorci su nakon poboljšavanja tvrdo kromirani. Ispitivanje je provedeno na uređaju za ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje (slika 3) u Laboratoriju za tribologiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Slika 3. Uređaj za ispitivanje na erozijsko trošenje česticama [6]

Primijenjeni su normirani parametri ispitivanja za taj uređaj. Vrijeme jednoga ispitivanja trajalo je 60 min, s mjerenjem gubitka mase svakih 15 minuta. Stupanj erozijskog trošenja određen je mjerenjem gubitka mase uzorka. Zbog toga je pri ispitivanju mjerena masa uzoraka prije ispitivanja, te nakon 15, 30, 45 i 60 minuta trošenja.

Gubitak mase (razlika mase prije i nakon ispitivanja) mjerena je na vagi METLLER B5C 1000 rezolucije 0,0001 g, u Laboratoriju za tribologiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

3. REZULTATI ISPITIVANJA

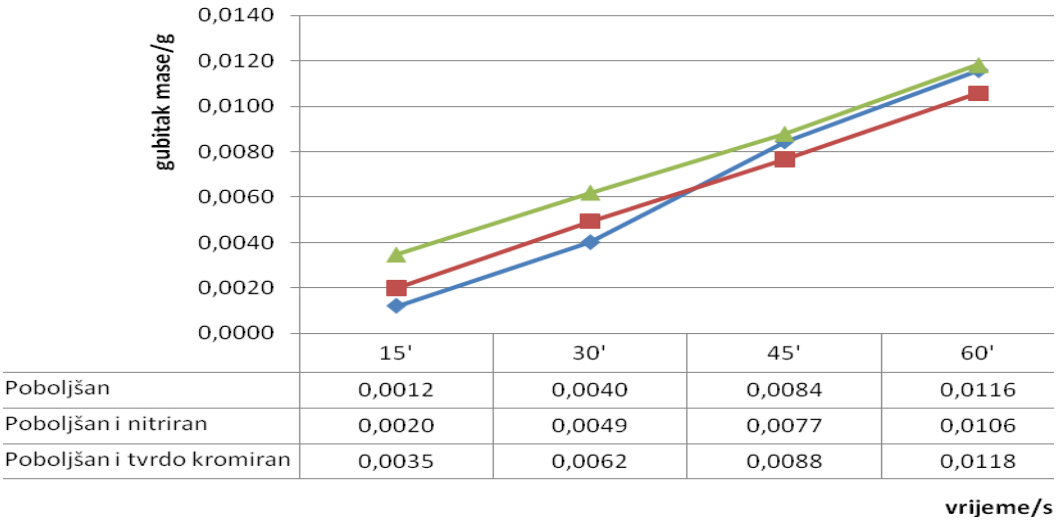
3.1. Prikaz rezultata ispitivanja za pojedine čelike

Za svaki čelik i za svako stanje površine uzoraka provedena su ispitivanja s tri ponavljanja. U tablicama 1, 2 i 3 prikazane su srednje vrijednosti ($\bar{x}$) i standardna devijacija (σ) rezultata mjerenja za uzorke ispitivanih čelika C45, 25CrMo4 i 36CrNiMo4.

Tablica 1. Srednja vrijednost ($\bar{x}$) i standardna devijacija (σ) rezultata mjerenja za čelik C45

C45 (Č1530)					
Stanje uzorka		Gubitak mase (g) za vrijeme trošenja (min)			
		15'	30'	45'	60'
Poboljšan	$\bar{x}$	**0,0012**	**0,0040**	**0,0084**	**0,0116**
	σ	0,0002	0,0003	0,0021	0,0020
Poboljšan i nitriran	$\bar{x}$	**0,0020**	**0,0049**	**0,0077**	**0,0106**
	σ	0,0003	0,0007	0,0008	0,0013
Poboljšan i tvrdo kromiran	$\bar{x}$	**0,0035**	**0,0062**	**0,0088**	**0,0118**
	σ	0,0003	0,0002	0,0008	0,0003

Na slici 4 prikazana je ovisnost promjene srednje vrijednosti gubitka mase uzoraka čelika C45 o vremenu ispitivanja.

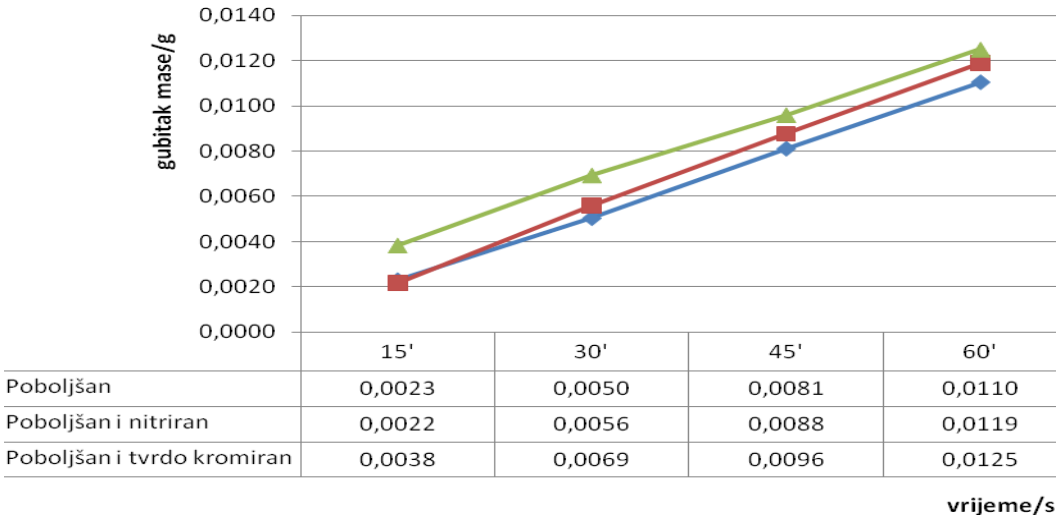


Slika 4. Dijagram gubitka mase za čelik C45 [6]

Tablica 2. Srednja vrijednost ($\bar{x}$) i standardna devijacija (σ) rezultata mjerenja za čelik 25CrMo4

25CrMo4 (Č4730)					
Stanje uzorka		Gubitak mase (g) za vrijeme trošenja (min)			
		15'	30'	45'	60'
Poboljšan	$\bar{x}$	**0,0023**	**0,0050**	**0,0081**	**0,0110**
	σ	0,0005	0,0006	0,0008	0,0007
Poboljšan i nitriran	$\bar{x}$	**0,0022**	**0,0056**	**0,0088**	**0,0119**
	σ	0,0003	0,0005	0,0003	0,0005
Poboljšan i tvrdo kromiran	$\bar{x}$	**0,0038**	**0,0069**	**0,0096**	**0,0125**
	σ	0,0005	0,0006	0,0008	0,0011

Na slici 5 prikazana je ovisnost promjene srednje vrijednosti gubitka mase uzoraka čelika 25CrMo4 o vremenu ispitivanja.

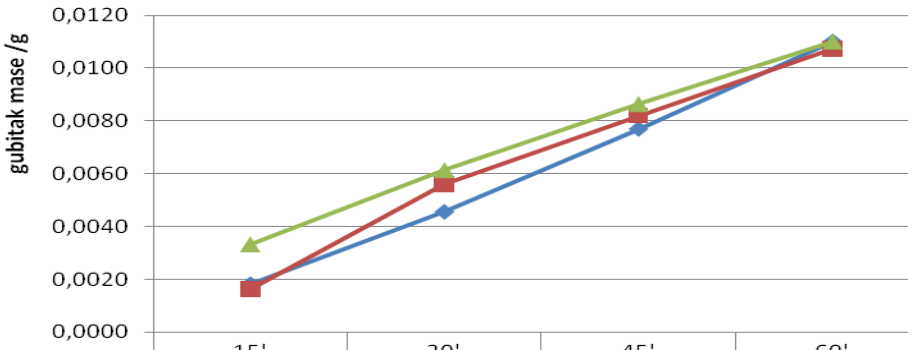


Slika 5. Dijagram gubitka mase za čelik 25CrMo4 [6]

Tablica 3. Srednja vrijednost ($\bar{x}$) i standardna devijacija (σ) rezultata za čelik 36CrNiMo4

36CrNiMo4 (Č5430)					
Stanje uzorka		Gubitak mase (g) za vrijeme trošenja (min)			
		15'	30'	45'	60'
Poboljšan	$\bar{x}$	**0,0018**	**0,0046**	**0,0077**	**0,0110**
	σ	0,0007	0,0014	0,0018	0,0021
Poboljšan i nitriran	$\bar{x}$	**0,0016**	**0,0056**	**0,0082**	**0,0107**
	σ	0,0003	0,0007	0,0015	0,0019
Poboljšan i tvrdo kromiran	$\bar{x}$	**0,0033**	**0,0061**	**0,0086**	**0,0110**
	σ	0,0008	0,0008	0,0008	0,0006

Na slici 6 prikazana je ovisnost promjene srednje vrijednosti gubitka mase uzoraka čelika 36CrNiMo4 o vremenu ispitivanja.



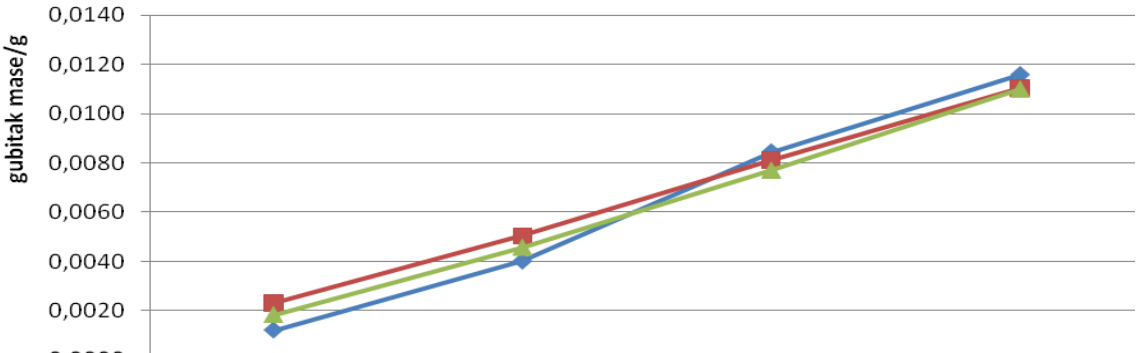
	15'	30'	45'	60'
Poboljšan	0,0018	0,0046	0,0077	0,0110
Poboljšan i nitriran	0,0016	0,0056	0,0082	0,0107
Poboljšan i tvrdo kromiran	0,0033	0,0061	0,0086	0,0110

vrijeme/s

Slika 6. Dijagram gubitka mase za čelik 36CrNiMo4 [6]

3.2. Prikaz rezultata ispitivanja za pojedina stanja površine uzoraka

Dijagram na slici 7 prikazuje promjenu gubitka mase s vremenom ispitivanja poboljšanih uzoraka od čelika C45 (Č1530), 25CrMo4 (Č4730) i 36CrNiMo4 (Č5430).

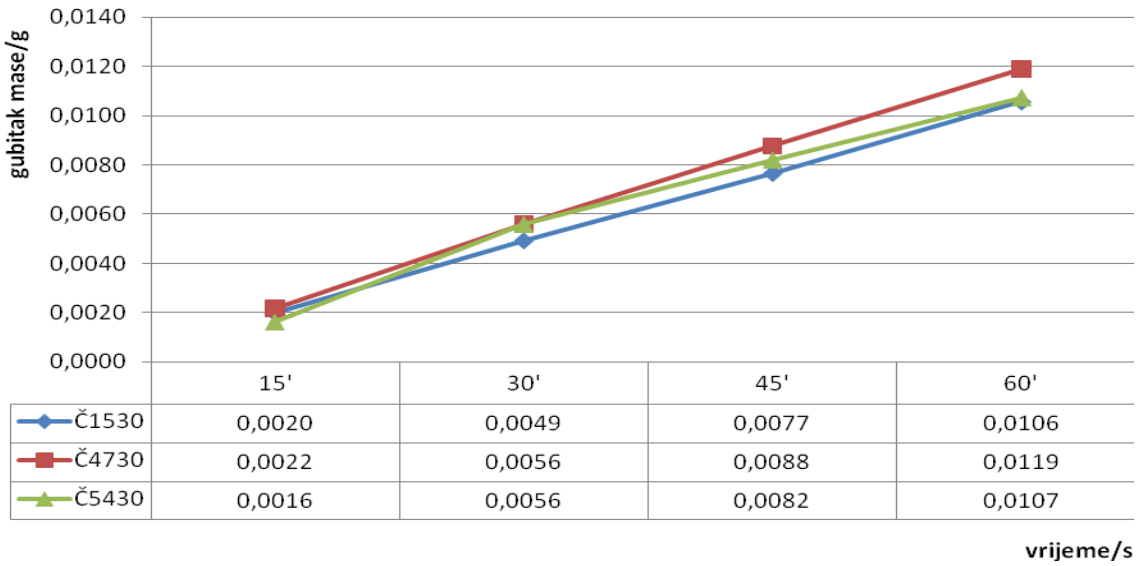


	15'	30'	45'	60'
Č1530	0,0012	0,0040	0,0084	0,0116
Č4730	0,0023	0,0050	0,0081	0,0110
Č5430	0,0018	0,0046	0,0077	0,0110

vrijeme/s

Slika 7. Dijagram gubitka mase za poboljšane uzorke [6]

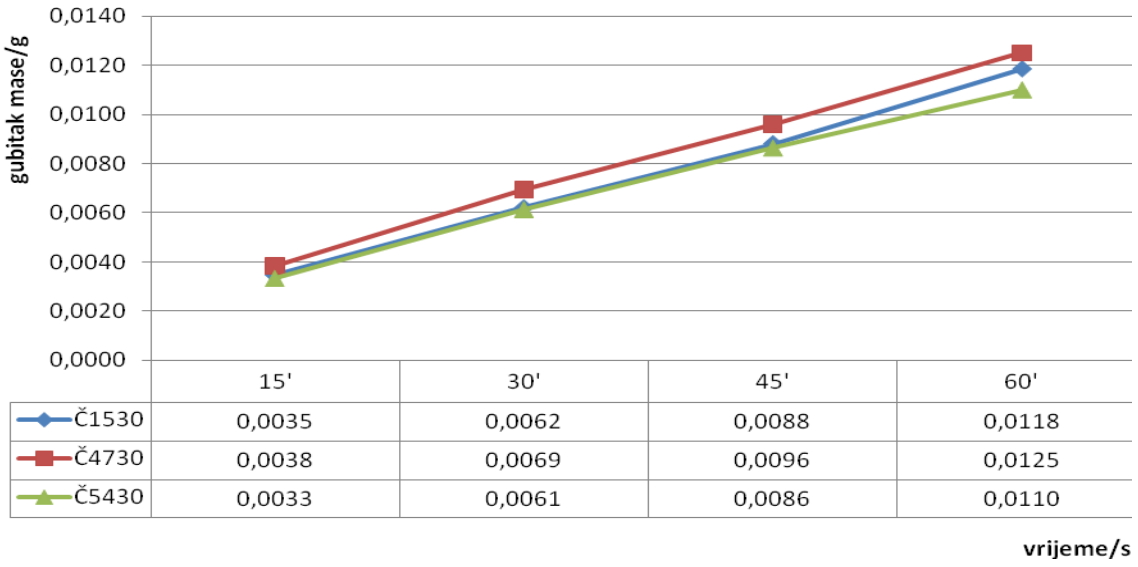
Dijagram na slici 8 prikazuje promjenu gubitka mase s vremenom ispitivanja nitriranih uzoraka od čelika C45 (Č1530), 25CrMo4 (Č4730) i 36CrNiMo4 (Č5430).



	15'	30'	45'	60'
Č1530	0,0020	0,0049	0,0077	0,0106
Č4730	0,0022	0,0056	0,0088	0,0119
Č5430	0,0016	0,0056	0,0082	0,0107

Slika 8. Dijagram gubitka mase za nitrirane uzorke [6]

Dijagram na slici 9 prikazuje promjenu gubitka mase s vremenom ispitivanja tvrdo kromiranih uzoraka od čelika C45 (Č1530), 25CrMo4 (Č4730) i 36CrNiMo4 (Č5430).

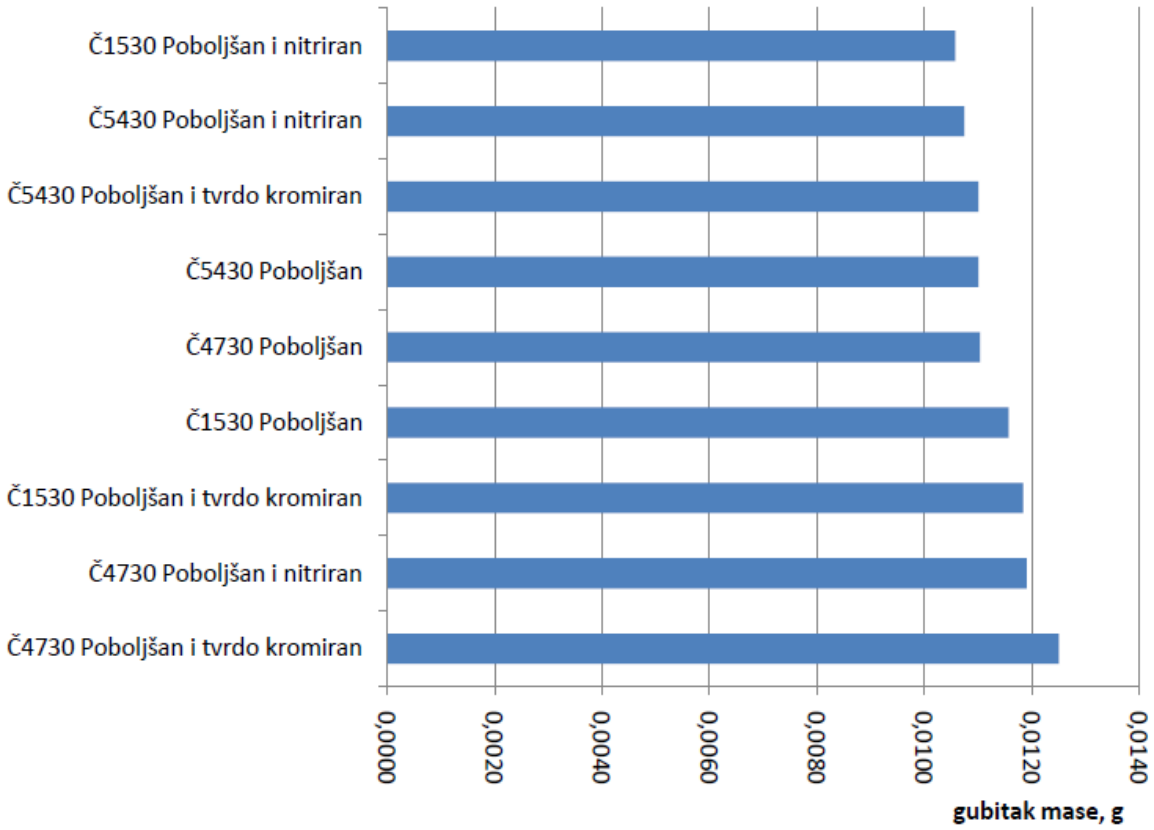


	15'	30'	45'	60'
Č1530	0,0035	0,0062	0,0088	0,0118
Č4730	0,0038	0,0069	0,0096	0,0125
Č5430	0,0033	0,0061	0,0086	0,0110

Slika 9. Dijagram gubitka mase za tvrdo kromirane uzorke [6]

4. USPOREDNI PRIKAZ REZULTATA TROŠENJA SVIH UZORAKA

Na slici 10 vidi se usporedni prikaz srednjih vrijednosti gubitka mase svih ispitivanih uzoraka. Zbog lakšeg praćenja, rezultati su raspoređeni od najboljeg prema najlošijem.



Slika 10. Usporedni prikaz rezultata trošenja svih stanja uzoraka od čelika C45 (Č1530), 25CrMo4 (Č4730) i 36CrNiMo4 (Č5430) [6]

Najbolju otpornost na trošenje pokazuje čelik C45, koji je poboljšan i nitriran. Također je vidljivo da se nitriranjem površine poboljšanog čelika postiže najbolja otpornost na trošenje u odnosu na uzorke koji su samo poboljšani ili su poboljšani i tvrdo kromirani.

5. ZAKLJUČAK

Erozijsko trošenje unutar cijevi topničkog oružja znatno utječe na pogoršanje balističkih značajki oružja. S obzirom da se radi o sustavu koji se relativno brzo troši, ovim se istraživanjem pokušalo doći do rješenja u prilog kvalitetnijem izboru materijala cijevi, te primjene odgovarajućeg postupka modificiranja površine kanala cijevi, a u cilju produženja balističkog vijeka cijevi.

Rezultati ispitivanja otpornosti na erozijsko trošenje pokazali su da među ispitnim uzorcima najbolju otpornost na trošenje imaju uzorci koji su nakon poboljšavanja još i nitrirani. Uzorci koji su poboljšani, bez naknadne modifikacije površine, imaju nešto manju otpornost na erozijsko trošenje u odnosu na nitrirane uzorke. Tvrdo kromirane površine pokazuju relativno najnižu otpornost na erozijsko trošenje česticama.

Što se usporedbe materijala uzoraka tiče, čelik 36CrNiMo4 pokazuje ukupno najbolju otpornost na trošenje za sva stanja ispitnih uzoraka. Kod ovog čelika nitrirani uzorak također ima najbolju otpornost na trošenje.

S obzirom na dinamički odnos projektila i cijevi prilikom opaljenja, funkcionalnost i trajnost nitrirane površine bila bi postignuta u značajnijoj mjeri nego kod tvrdo kromirane površine, što naročito vrijedi za ožljebljene cijevi oružja.

LITERATURA

[1] Jakopčić, M.: Osnove topničkog naoružanja, Hrvatsko vojno učilište "Petar Zrinski" Zagreb, 1996.

[2] Jakopčić, M.: Temeljne značajke tribološkog procesa u cijevi topničkog oružja, Zbornik MATRIB '99, Trogir, 1999.

[3] Jakopčić, M.: Otpornost na trošenje cijevi topničkog oružja, disertacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2002.

[4] Grilec, K., Ivušić, V.: Tribologija - Autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2011.

[5] Pavelić, V., Specifične tehnologije u proizvodnji oružja, Ministarstvo obrane Republike Hrvatske, Zagreb, 1995.

[6] Jančić, M., Erozijsko trošenje cijevi topničkih oružja, diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2012.

INNOVMAT – KNOWLEDGE TRANSFER PLATFORM IN THE FIELD OF ENGINEERING MATERIALS

Jaroslav Jerz, Ján Košút, Ľubomír Orovčík

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

ABSTRACT: The platform INNOVMAT (www.innovmat.eu) supports innovation activities of industrial enterprises from Central European region by transfer of knowledge acquired by R&D in the field of engineering materials and advanced technologies of their production and processing into industrial practice. The main mission of INNOVMAT is to support the development of industrial products with extremely high added value and to increase competitiveness of industrial enterprises on the world-wide markets by application of newly developed advanced materials and related technologies.

The guide to enhance the effectiveness of cooperation between scientists in identification of new potential industrial applications of engineering materials with the aim to fulfill the needs of regional manufacturing SMEs as well as several case studies of successful cooperation between R&D institutions, universities and industrial enterprises have been outlined in this contribution.

Key words: engineering materials, advanced technologies, knowledge transfer, regional development, sustainable products, industrial innovations

INTRODUCTION

The materials science and development of advanced engineering materials are the main forerunners of a sustainable economic and social development in the whole industrial Central European region. Research and development (R&D) activities in this scientific field strengthen the knowledge generation stages and the transfer of knowledge acquired by R&D of engineering materials and related technological processes into various industrial sectors is therefore unavoidable. An effective management of this transfer accelerates appropriate economic development and supports regional enterprises by development of competitive industrial products with extremely high added value in order to increase their competitiveness by applications of newly developed advanced engineering materials and technologies of their production and processing. However, the cooperation of industrial enterprises, especially SMEs with R&D institutions and universities in this scientific field was in the recent time in spite of huge innovative potential exploited inadequately. Therefore the need for the initialization of various cross-border collaborative activities associated with the transfer of knowledge into the industrial practice in order to create very important and significant synergy effects is becoming presently extremely urgent. Achieving of global sustainability is a major challenge for the nearest future. That is why international cooperation in R&D as well as effective knowledge transfer of newly developed engineering materials and related advanced technologies into all industrial areas is unavoidable. The strategic role for Central European industry is to maintain competitiveness by:

- ✓ maintaining of satisfactory qualification of workforce in such a way, that the educational system will respond the needs of European labor market,
- ✓ changing the nature of regional manufacturing industrial companies to "R&D & manufacturing enterprises" with sufficient innovative potential.

OBJECTIVES OF INNOVMAT ACTIVITIES

In order to promote the generation of knowledge in the field of engineering materials and to support its subsequent transfer into the industry and other socioeconomic bodies, the concept of platform INNOVMAT was conceived recently within the project co-financed by the European Regional Development Fund under the program of Slovak-Austrian cross-border cooperation 2007-2013. Upon the creation of knowledge transfer platform INNOVMAT a number of objectives were defined:

- ✓ to identify scientific results generated by the associated research groups and assessing their knowledge transfer capacity;
- ✓ to ensure adequate dissemination of knowledge acquired by R&D activities of the most appropriate research groups mainly in collaboration with other industrial, scientific and financial intermediating organizations by organizing of thematic workshops on actual topics of materials science in order to offer an overview of current trends (INNOVMAT / academy, **Fig. 1**);
- ✓ to mediate of contacts though the cross-border cooperation B2B and B2R&D meetings of scientists from R&D institutions and developers mainly from industrial SMEs during innovation days organized regularly on both sites of the Austrian – Slovak border (INNOVMAT / contactor);
- ✓ to facilitate the transfer of disseminated knowledge to industry or, where appropriate, the correct assimilation of novel advanced technologies;
- ✓ to support the funding and legal issues (intellectual property, preparation of license agreements, etc.) during cooperation in R&D through consultations, development and dissemination of manuals, mapping reports, etc.;
- ✓ to manage the R&D and licensing contracts with the aid of administrative services of universities or scientific institutions;
- ✓ to create a database of knowledge, infrastructure and R&D capacities of corresponding universities and scientific institutions (INNOVMAT / expertise, **Fig. 2**);
- ✓ to create a virtual network of professionals which provides direct access to experts, equipment and services in the field of engineering materials, technologies of their production and processing, related legal issues, grants, etc. (INNOVMAT / contactor, **Fig. 3**);
- ✓ to provide information regarding European R&D programs and offer technical support in management of this types of projects, etc.

The mutually beneficial cooperation relationships between research laboratories and private sector funding are unavoidable for recovery efforts. The commercialization of knowledge acquired by R&D in the field of engineering materials and development of advanced technologies for their production and processing fosters the creation of new businesses in the case that various stimulus funding and venture capital are continually in the equilibrium. In this context, it is extremely important to keep in touch with scientists who push the boundaries of human technical knowledge in this scientific field. The INNOVMAT / academy organizes therefore expert workshops on recent developments in the field of materials science for cooperation partners of INNOVMAT platform. Workshop topics are precisely selected in order to reflect at its best the priority directions of R&D institutions located in the region of Vienna – Bratislava with sufficient application potential in regional industry.

Figure 1 Workshops organized by INNOVMAT / academy

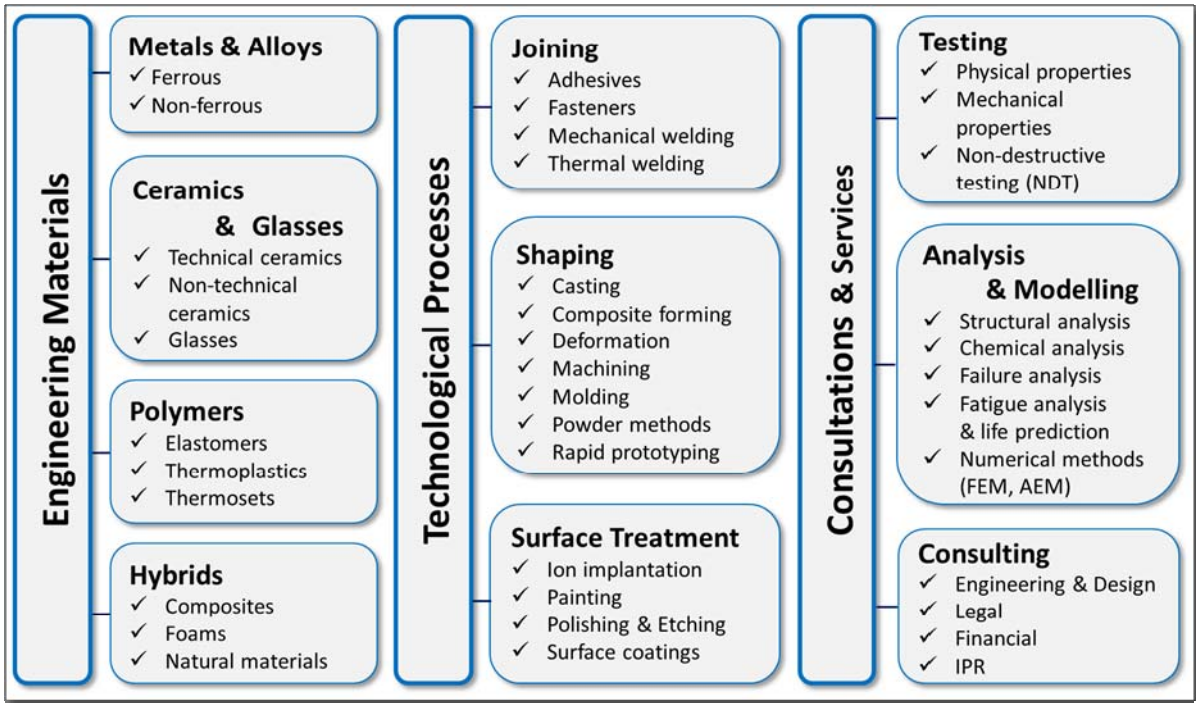


Figure 2 INNOVMAT / expertise – the database of experts, scientific equipment and services related to the materials science in the region of Vienna - Bratislava offers easy access to newly developed engineering materials, advanced technologies and related services with the aim to support innovations of industrial products and processes [2].

COMMERCIALIZATION OF KNOWLEDGE BY NETWORKING OF EXPERTS

INNOVMAT enables very efficient system for linking of scientists and experts from the academic community and the industrial enterprises working in the field of materials science and related technological development. This system provides very effectively transfer of knowledge in this field as well as more rational purchase of equipment, realization of complex R&D projects, etc. The aim of these networking activities is to get in touch experts with key target groups and persons and to inform them about activities of INNOVMAT platform. The both LinkedIn and Xing professional networks are successfully utilized for this purpose. LinkedIn (http://www.linkedin.com) is the largest social business network in Europe mostly used by English speaking people. This is why it suits very well both Austrian and Slovak partners of INNOVMAT platform to get in touch with key targets in their professional areas. Xing (http://www.xing.com) is the largest German speaking social business network. This is why it suits best for targeting Austrian key persons and groups interested in cooperation with experts of INNOVMAT platform [4]. Both Linkedin as well as Xing professional networks provide the ability to use own recently established "INNOVMAT groups", where interested persons all over the world are involved in providing and sharing information and serving them in business areas of INNOVMAT platform.

Figure 3 INNOVMAT / contactor – the networking of experts working in the field of engineering materials and accompanying technologies by means of professional social networks: LinkedIn (http://www.linkedin.com) and Xing (http://www.xing.com).

ASSESSING OF PRODUCT SUSTAINABILITY

Manufactured products made from engineering materials (metals and its alloys, ceramics, glasses, polymers, elastomers, composites, etc.) using a range of manufacturing processes have well-defined functionalities and precisely projected life cycles. Understanding of the need to design products beyond one life cycle has forced the product designers to

consider so called "end-of-life" status associated with product disassembly, recycling, recovery, refurbishment and reuse. These opinions can be evaluated based on the concept of sustainability to achieve an optimum combination of technical, economic and environmental benefits. Industrial enterprises are always envisioned to assume responsibility for the whole life cycle of their products. Their consumers remain responsible for preserving value during use and ensuring that post-use value enters the recovery stream. The issues related to knowledge transfer as well as technological education plays therefore an extremely important role in managing of systematic changes. Increased use of innovative value recovery processes during the whole life cycle represents an underutilized potential business opportunity. Engineers working in industrial enterprises must be therefore educated to use innovative methods and tools for design and to apply novel processes for manufacturing, value recovery, recycling, reuse and remanufacturing. The broad education must receive future engineers prior to entering the workforce. They must have an awareness of a wide variety of issues, such as public opinion, environmental indicators, life-cycle design, etc.

While the concept of product sustainability continues to grow and becomes more compelling, the assessment of product sustainability has become difficult and challenging. The sustainable products are fully compatible with nature throughout their entire life cycle. The recycling, reuse and remanufacturing effort has in recent times emerged with innovative and viable engineering materials, advanced manufacturing processes and systems to provide multiple life-cycle products. The increasingly important consideration is given to eco-efficiency and the environmental concerns often associated with minimum toxic emissions into the air, soil and water, production of minimum amount of useless waste and minimum energy consumption at all levels. Using the product sustainability principles comprehensively, all manufactured products can be designed, manufactured, assembled, used, serviced/maintained/upgraded, and at the end of its life-cycle, these products can also be effectively disassembled, recycled or reused. This multi-life-cycle approach and associated need for product sustainability principles bring out an enormous technological challenge for the future. A cursory look at what would be required shows a long list of things to be performed, e.g.:

- ✓ known theories will be utilized while new theories emerge for sustainable product design;
- ✓ effective manufacturing processes with enhanced sustainability of application will be developed and implemented;
- ✓ sustainable manufacturing systems will be developed to provide the overall infrastructure for sustainable product manufacture.

The most appropriate multidisciplinary approach for formulating the product sustainability is based on levels of sustainability built in a product by taking into account of the following six major contributing factors:

- ✓ product`s environmental impact (life-cycle factor – including useful life span; environmental effect – toxicity, emissions, etc.; ecological balance and efficiency; regional and global impact – CO_2 emissions, ozone depletion, etc.);
- ✓ product`s societal impact (operational safety; health and wellness effects; ethical responsibility; social impact – quality of life, peace of mind, etc.);
- ✓ product`s functionality (service life – durability; modularity; ease of use; maintainability and serviceability – including unitized manufacture and assembly effects; upgradability, ergonomics, reliability, functional effectiveness, etc.);
- ✓ product`s resource utilization and economy (energy efficiency and power consumption; use of renewable source of energy; material utilization; market value; installation and training cost; operation cost – labour cost, capital cost, etc.);
- ✓ product`s manufacturability (manufacturing methods, assembly, packaging, transportation, storage, etc.);

✓ product`s recyclability and remanufacturability (dismountability, disposability, reusability, etc.).

Recent trends in development of sustainable products and processes indicate the need for using of absolutely new science-based approaches for achievement of appropriate values of all factors influencing the above mentioned sustainability.

ADVANCED ENGINEERING MATERIALS IN INDUSTRIAL PRACTICE

The Institute of Materials & Machine Mechanics of the Slovak Academy of Sciences in Bratislava – Slovakia (IMSAS) has been long time successfully applied newly developed engineering materials and advanced technologies in industrial practice due to the fact that the development of innovative products is systematically focused preferably on those with great potential to achieve particularly high added value thanks to effectively utilized know-how. These innovative products and their manufacturers are therefore predicted to obtain a good competitiveness which will in the nearest future ensure sustainable development of their entrepreneurial activities in specific industrial fields. **Fig. 4** shows several examples of successful industrial applications of advanced engineering materials developed by scientists of IMSAS.

Figure 4 Examples of products with extremely high added value developed and successfully applied in industry by IMSAS.

CONCLUSIONS

The INNOVMAT platform supports industrial 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 practice. This recently established platform promotes the participation of regional companies, especially SMEs, in innovative development activities and projects.

Development of innovative products in the region of Central Europe supported by INNOVMAT is systematically focused preferably on those with great potential to achieve particularly high added value thanks to effectively utilized know-how related to materials science & engineering.

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] JERZ, Jaroslav (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] JERZ, Jaroslav – WILFINGER, Barbara – HULA, Robert Christian. Commercialization of Knowledge Acquired by R&D of Advanced Engineering Materials. In *MTSM 2011: 2nd International Conference on Mechanical Technologies and Structural Materials.* Split: Croatian Society for Mechanical Technologies, 2011.

[4] VACLAV, Michael.: Communications – Concept for Xing & LinkedIn. – Krems/Donau: werbetopf – social media & sales GesbR, 2011.

[5] JERZ, Jaroslav – WILFINGER, Barbara – HULA, Robert Christian – IŽDINSKÁ, Zita. Knowledge management strengthens development of innovative products with extremely high added value. In *ICERI 2011: 4th international conference of education, research and innovation. – Madrid*: IATED, 2011, p. 6774 - 6783. ISBN 978-84-615-3324-4.

[6] JERZ, Jaroslav – OROVČÍK, Ľubomír – WILFINGER, Barbara – HULA, Robert Christian. Effective knowledge transfer of advanced technologies for production on innovative engineering materials into industry. In *INTED 2012: 6th international technology, education and development conference. – Valencia*: IATED, 2012, p. 737 - 745. ISBN 978-84-615-5563-5.

Zaštita čelika oznake AISI 1018 od korozije ekstraktom lista masline

Corrosion protection of steel designed AISI 1018 by olive leaf extract

Frankica Kapor[1], Gordana Pustaj[1], Sanja Martinez[2]

[1]Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, HR- Zagreb, Hrvatska

[2]Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, HR-Zagreb, Hrvatska

Sažetak: U ovom radu ispitana je tendencija ugljičnog čelika oznake AISI 1018 prema nastanku jamičaste korozije u destiliranoj i sintetskoj slojnoj vodi bez i u prisutnosti ekstrakta lista masline (Olea europaea L.) kao ekološki prihvatljivog korozijskog inhibitora. Ispitane su koncentracije inhibitora 50, 100, 150 i 200 mg/l. Mjerenja su provedena metodom cikličke polarizacije u otvorenom sustavu, pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi. Primjenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa provedena su ispitivanja različitih stanja površine ugljičnog čelika. Metodom gubitka mase određena je djelotvornost inhibitora te su izrađene adsorpcijske izoterme ekstrakta lista masline koje opisuju njegovo ponašanje na površini ugljičnog čelika AISI 1018.

Ključne riječi: korozija, ugljični čelik, djelotvornost inhibitora, adsorpcija

Abstract: In this paper we investigated the tendency of carbon steel designated as AISI 1018 to begin pitting corrosion in distilled water and in the simulated oilfield brine with and without olive leaf extract (Olea europaea L.) as a novel, environmentally acceptable corrosion inhibitor. The inhibitor concentrations of 50, 100, 150 and 200 mg/l were examined. Measurements were conducted using the method of cyclic polarization in an open system at atmospheric pressure and room temperature. Testing of different states of the carbonic steel surface was conducted by scanning electron microscope. Using the mass loss method, the efficiency of the inhibitor was tested and the adsorption isoterms of olive leaf extract, which describe its behavior on the carbon steel surface, were made.

Keywords: corrosion, carbon steel**,** efficiency of inhibitor, adsorption

UVOD

Popularnost korozijskih inhibitora koji sadrže teške metale znatno opada zbog njihovog toksičnog djelovanja na vodu, biljni i životinjski svijet. Upravo štetnost većine sintetskih korozijskih inhibitora motivacija je za njihovu zamjenu prirodnim spojevima. Odnedavno, ekstrakti biljaka ponovno postaju značajni kao ekološki prihvatljivi, lako dostupni i obnovljivi izvori za široko područje primjene korozijskih inhibitora. Ekstrakti biljaka su izuzetno bogat izvor prirodno sintetiziranih kemijskih spojeva koji se mogu ekstrahirati uz niske troškove. Dosadašnji ostvareni rezultati pokazuju kako ekstrakti biljaka mogu poslužiti kao djelotvorni ekološki prihvatljivi korozijski inhibitori (2).

Maslina je jedna od najvažnijih kultura u Mediternskoj priobalnoj zoni, koja raste na vapnenačkom tlu i ostvaruje veliku ekonomsku i prehrambenu dobit. Poznato je da su glavne aktivne komponente lista masline oleuropein i njegovi derivati (poput hidroksitirosola, tirosola i dr.) (3). Oleuropein – fenol kojim obiluje list masline – se koristi u liječenju kardiovaskularnih bolesti i pokazuje antivirusna svojstva (5). Hidroksitirosol, derivat oleuropeina, također se može koristiti u liječenju kardiovaskularnih i tumorskih oboljenja (6).

Cilj ovog rada je ispitati djelovanje ekstrakta lista masline kao novog ekološki prihvatljivog inhibotora jamičaste korozije ugljičnog čelika AISI 1018 u destiliranoj i sintetskoj slojnoj vodi. Primijenjene metode ispitivanja su ciklička polarizacija, metoda gubitka mase i mikroskopska ispitivanja.

EKSPERIMENTALNI DIO

Sintetska slojna voda pripremljena je otapanjem 40,9080g NaCl; 0,2100g $NaHCO_3$; 3,9774g Na_2SO_4 i 1,1098g $CaCl_2$ u 1 L destilirane vode.

Otopina ekstrakta lista masline pripremljena je na slijedeći način. Lišće masline suši se 2h u sušioniku na 70°C i potom usitni u prah. 5g tog praha otapa se u 100 mL destilirane vode i ostavlja da stoji 1h. Otopina se potom filtrira. Koncentracija otopine određuje se uparivanjem 10 mL filtrata i vaganjem ostatka. Nakon što je filtratu određena koncentracija njegovim razrjeđivanjem pripremljene su otopine koncentracija 50, 100, 150 i 200 ppm.

Ciklička polarizacija je provedena pomoću uređaja Potentiostat Model 273 A EG&E i programa SoftCorr III u elektrolitskoj ćeliji s troelektrodnim sustavom: radnom elektrodom (ugljični čelik, AISI 1018, sastava: 0,17-0,23% C; 0,5% Mn; 0,2% Si; 0,04% P; 0,05% S), protuelektrodom (grafitni štapići) i referentnom elektrodom (zasićena kalomel elektroda). Prije svakog mjerenja radna elektroda (površine 1 cm^2) je mehanički obrađena brusnim paprom završne finoće 1200, isprana destiliranom vodom, odmašćena etanolom, te ponovno isprana destiliranom vodom i osušena na zraku.

Kod metode gubitka mase korišteni su kuponi ugljičnog čelika oznake AISI 1018, površine 36,5 cm^2, prethodno obrađeni kao i radna elektroda kod cikličke polarizacije. Potom su izvagani, te uronjeni na 20 h u otopine sintetske slojne vode i destiliranu vodu sa i bez inhibitora. Nakon 20 h uzorci su izvađeni, isprani destiliranom vodom, osušeni na zraku i izvagani.

Analiza stanja površine ugljičnog čelika AISI 1018 provedena je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), TESCAN VEGA TS5136LS; uz EDX detektor za određivanje kemijskog sastava površine uzorka.

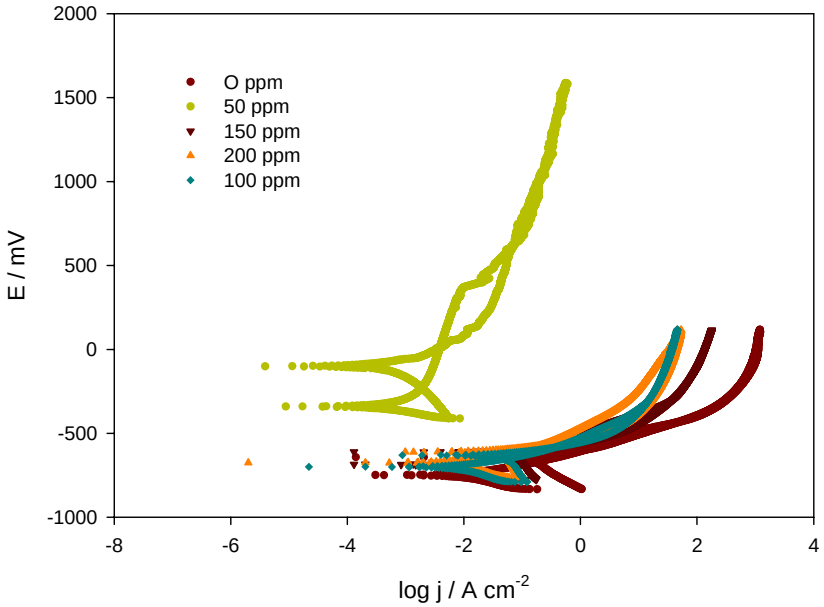
Sva mjerenja su provedena pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi.

U radu su prikazani rezultati koji se odnose na ispitivanja u sintetskoj slojnoj vodi, dok oni koji se odnose na ispitivanja u destiliranoj vodi nisu prikazani ali su analogni onima u sintetskoj slojnoj vodi.

REZULTATI I RASPRAVA

Ciklička polarizacija

Metodom cikličke polarizacije ispitana je tendencija ugljičnog čelika, AISI 1018, prema nastanku jamičaste korozije u destiliranoj i sintetskoj slojnoj vodi sa i bez prisutnosti ekstrakta lista masline različitih koncentracija (50, 100, 150 i 200 ppm).



Slika 1. Ciklička polarizacija ugljičnog čelika AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi u prisutnosti i odsustvu ekstrakta lista masline

Usporedbom potencijala jamičaste korozije i potencijala repasivacije (Slika 1.) vidi se da prisutnost ekstrakta lista masline u sintetskoj slojnoj vodi u odnosu na sustav bez ekstrakta pomiče potencijal repasivacije prema pozitivnijim vrijednostima, čime je dokazano da u prisutnosti ekstrakta lista masline ne postoji tendencija ugljičnog čelika, AISI 1018, ka pojavi jamičaste korozije (4).

Metoda gubitka mase

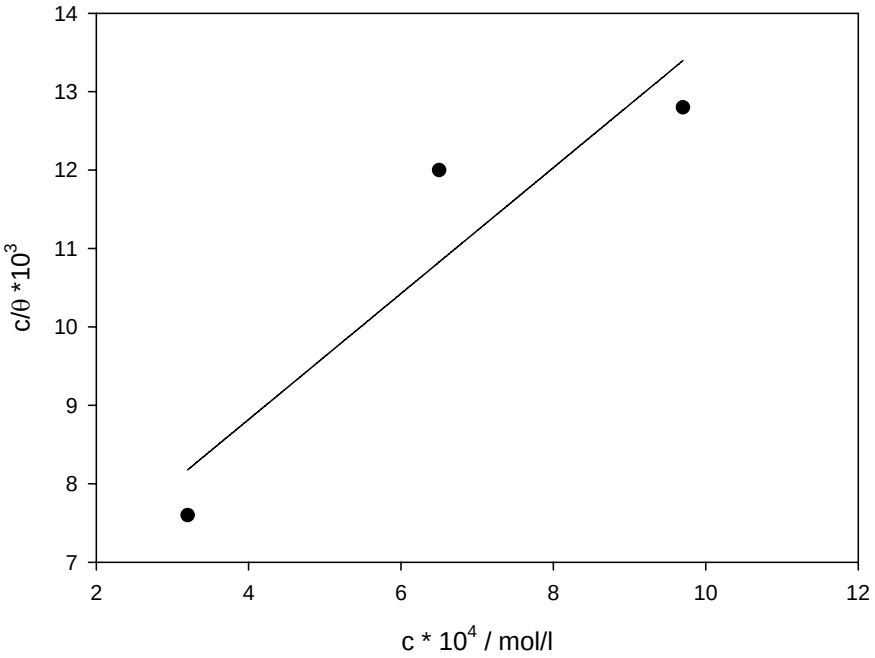
Metodom gubitka mase određene su brzine korozije i izračunate djelotvornosti ekstrakta lista masline kao ekološki prihvatljivog korozijskog inhibitora. Prisutnost ekstrakta u svim ispitanim koncentracijama (50, 100, 150, 200 ppm) smanjila je brzinu korozije ugljičnog čelika AISI 1018, u sintetskoj slojnoj vodi u odnosu na sustav bez inhibitora. Brzine korozije se smanjuju, a djelotvornosti ekstrakta lista masline rastu s porastom koncentracije inhibitora (Tablica 1.).

Tablica 1. Brzine korozije i djelotvornosti ekstrakta lista masline određene nakon 20 h izlaganja sintetskoj slojnoj vodi sa i bez ekstrakta lista masline.

γ / ppm	Δm / g	$v_{kor} * 10^5$ / g $m^{-2}s^{-1}$	z / %
0	0,0093	3,54	/
50	0,0089	3,39	4,2
100	0,0088	3,35	5,4
150	0,0086	3,27	7,6
200	0,0080	3,04	14,1

Langmuirova adsorpcijska izoterma

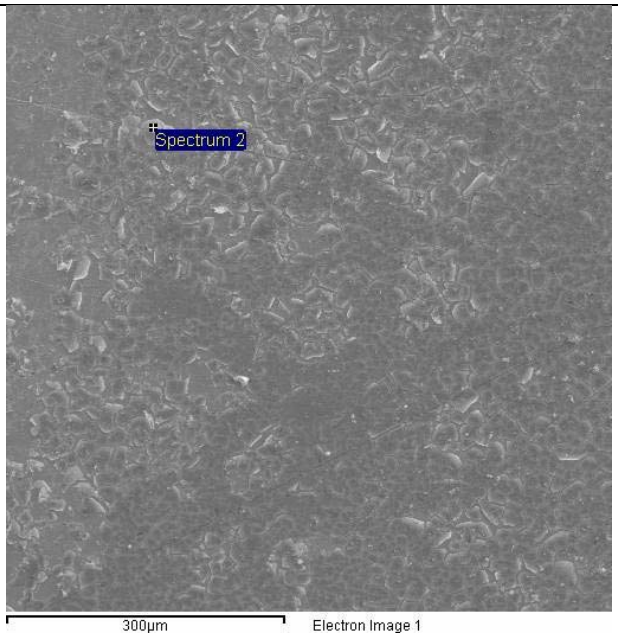
Vodeni ekstrakt lista masline sadrži polifenole, od kojih su glavni sastojci oleuropein i hidroksitirosol. Budući da oleuropein hidrolizira u elenoičnu kiselinu i hidroksitirosol, hidroksitirosol ima glavnu ulogu u procesu inhibicije (1). Stoga je u adsorpcijskoj izotermi koncentracija ekstrakta prikazana hidroksitirosolom. U grafičkom prikazu adsorpcijske izoterme izostavljena je točka koja predstavlja koncentraciju ekstrakta od 200 ppm zbog odstupanja, te je potrebno provesti dodatna ispitivanja. Kao što prikazuje Slika 2., točke su raspršene oko pravca, a takvo ponašanje sugerira adsorpciju ekstrakta lista masline na površinu čelika prema Langmuirovoj izotermi (1).



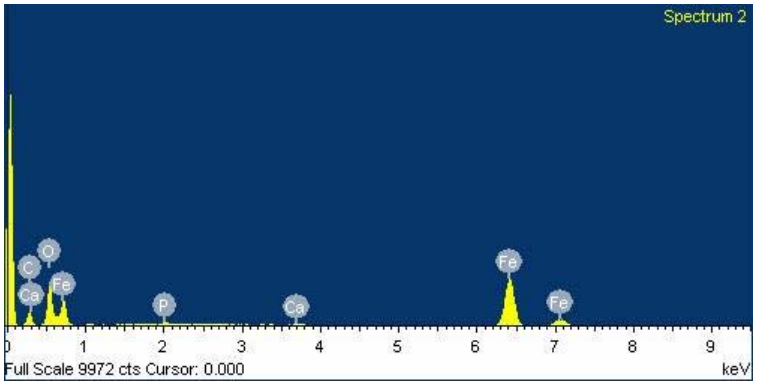
Slika 2. Langmuirova izoterma adsorpcije ekstrakta lista masline, predstavljenog kao hidroksitirosol, na površinu ugljičnog čelika AISI 1018 u sintetskoj slojnoj vodi.

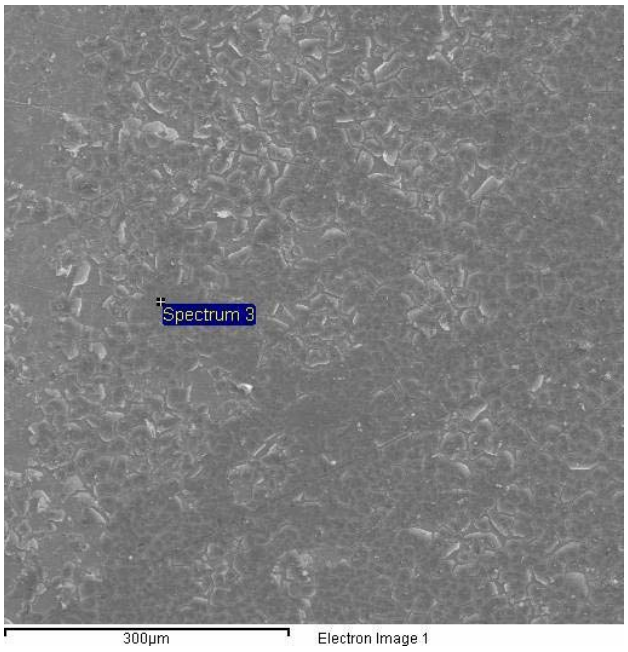
Pretražni elektronski mikroskop (SEM)

Slike i kemijska analiza površine ugljičnog čelika, AISI 1018, dobiveni pretražnim elektronskim mikroskopom (Slika 3.) nakon 20h izlaganja čelika otopini ekstrakta lista masline u sintetskoj slojnoj vodi, koncentracije 200 ppm, pokazuju povećanje koncentracije ugljika, kisika i kalcija na površini, što ukazuje na prisutnost i organske tvari.

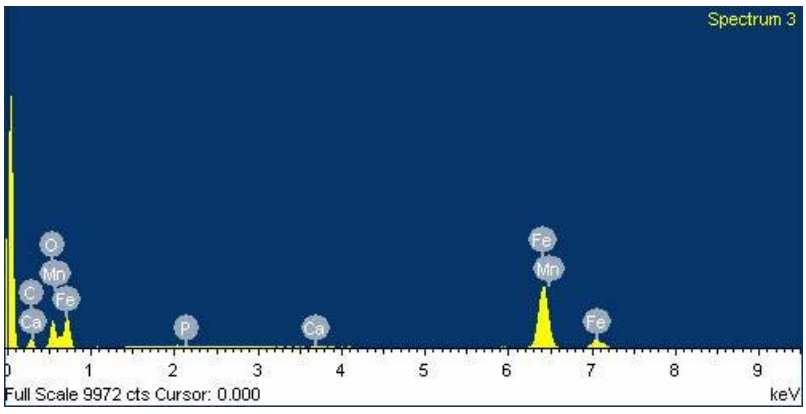


Element	C	O	P	Ca	Fe
mas %	21,16	30,89	0,87	0,36	46,73





Element	C	O	P	Ca	Mn	Fe
mas %	16,61	19,67	0,42	0,48	0,63	62,19



Slika 3. SEM slike površine ugljičnog čelika nakon 20h izlaganja otopini ekstrakta lista masline u sintetskoj slojnoj vodi, koncentracije 200 ppm.

ZAKLJUČAK

- Ekstrakt lista masline dodan sintetskoj slojnoj vodi pokazao je ponašanje korozijskog inhibitora za ugljični čelik, AISI 1018.
- Inhibitorsko djelovanje ekstrakta pripisuje se vezanju prirodnih fenola, uglavnom oleuropeina i hidroksitirosola, na površinu ugljičnog čelika.
- Djelotvornost ekstrakta lista masline kao korozijskog inhibitora ugljičnog čelika AISI 1018 raste u ispitanom području koncentracija (50, 100, 150 i 200 ppm) s porastom koncentracije.
- Prisutnost ekstrakta lista masline u sintetskoj slojnoj vodi u svim ispitanim koncentracijama ne pokazuje sklonost jamičastoj koroziji ugljičnog čelika AISI 1018.

LITERATURA

1. A.Y.El-Etre, *Journal of Colloid and Interface Science* 314 (2007) 578-583
2. A.M.Abdel-Gaber et al., *Desalination* 278 (2011) 337-342
3. Ok-Hwan Lee, Boo-Yong Lee, Junsoo Lee, Hee-Bong Lee, Jong-Youn Son, Cheon-Seok Park, Kalidas Shetty, Young-Cheul Kim, Bioresource Technol., 100 (2009), pp. 6107–6113
4. M.G.Pavlović, D.Stanojević, S.Mladenović: *Korozija i zaštita materijala*, Tehnološki fakultet Zvornik, 2012.
5. V. Petkov, P. Manolov, *Comp Med East West*, 6 (1978), pp. 123–130
6. E. Tripoli, M. Giammanco, G. Tabacchi, D. Di Majo, S. Giammanco, M. La Guardia, *Nutr Res Rev*, 18 (2005), pp. 98–112

UTJECAJ TEMPERATURE I VELIČINE ČESTICE NA DISOCIJACIJU $CaCO_3$
INFLUENCE OF TEMPERATURE AND PARTICLE SIZE ON $CaCO_3$ DISSOCIATION

Tihomir Kosor[a], Barbara Odak[a], Sandra Svilović[b]
GIRK Kalun, Stjepana Radića 5, Drniš, Hrvatska
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Teslina 10/V, Split, Hrvatska

Sažetak: U ovom radu je ispitivan utjecaj temperature i veličine čestica na termičku disocijaciju vapnenca. Dobiveni eksperimentalni podaci iskorišteni su za određivanje najsporijeg koraka u procesu disocijacije pri čemu je korišten model jezgre.
Dobiveni rezultati ukazuju da veličina čestice ima značajniji utjecaj na brzinu disocijacije. Prema modelu jezgre na česticama veličine 3.2 mm reakcija se odvija u kinetičkom području (znači sama reakcija je najsporiji korak), na česticama veličine 15 mm najsporiji korak je kondukcija topline kroz nastali produkt, a na česticama veličine 26 mm difuzija nastalog CO_2 kroz kruti produkt.

Ključne riječi: vapnenac, model jezgre

Abstract: The influences of temperature and particle size on the thermal lime dissociation were examined. Obtained experimental data are used to identify the slowest on-going process using shrinking core model.
Obtained results indicate that particle size has a significant impact on the kinetics of dissociation. According to the shrinking core model, for 3.2 mm particles, reaction is in the kinetic area (the chemical reaction itself is the slowest process). For 15 mm particles the slowest process is conduction of the heat through solid product, and for the 26 mm particles diffusion of the carbon dioxide through solid product.

Keywords: lime, shrinking core model

1. UVOD

Činjenicu da je termička razgradnja kalcita jedna od najispitivanijih reakcija može se objasniti ne samo primjenom i kalcijevog karbonata i vapna kao sirovine u raznim industrijama (proizvodnja cementa, željeza, čelika, aluminija, itd.) nego i primjenom vapna, u novije vrijeme, u zaštiti okoliša (odsumporavanje dimnih plinova u većini anorganskih i organskih industrija, obrada otpadnih voda, itd.).
Teoretski se reakcija dekarbonizacije kalcita može se prikazati slijedećom jednadžbom:

$$CaCO_3(s) \leftrightarrow CaO(s) + CO_2(g) \qquad (1)$$

Ova reakcija u praksi se popularno naziva i reakcija kalcinacije, a razlika između teorije i prakse je jedino u tome što kalcijev karbonat u praksi nije čisti kalcit nego u njegovoj strukturi mogu biti prisutne nečistoće kao što su magnezijev karbonat, željezov oksid, silicijev oksid te aluminijev oksid.
Iako je kalcinacija jedna od osnovnih i teoretski najvjerojatnije najjednostavnija kemijska reakcija postoji mnogo kombinacija vezanih uz nju, što potvrđuju i ogromna razilaženja rezultata dobivenih od strane velikog broja znanstvenika na polju istraživanja kinetike termičke disocijacije kalcij karbonata. Takva razilaženja u rezultatima su, između ostalih razloga, dovela i do postavljanja teorija koja u pitanje dovode ispravnost tradicionalno postavljenih objašnjenja.[1]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Kinetika reakcije disocijacije kalcijevog karbonata ispitivala se u laboratorijskoj žarnoj peći s digitalnom kontrolom temperature, tip EUP-K 6/1200 proizvođača Bosio. Eksperimenti su provedeni na način da su se uzorci kamena vapnenca različitih promjera čestice: 3.2, 15 i 26 mm žarili u laboratorijskoj žarnoj peći na tri različite temperature: 1193, 1273 i 1373 K pri čemu je bilježen gubitak mase u vremenu. Žarenje je zaustavljeno nakon što su uzorci postigli konstantnu masu. Kemijski sastav kamena vapnenca koji potječe iz kamenoloma tvrtke GIRK Kalun d.d. Drniš dan je u tablici 1.

Tablica 1. Kemijski sastav kamena vapnenca izražen prema normi HRN EN 459-2.

Komponenta	Vrijednost (%)
Gubitak žarenjem	43.94
SiO_2	0.00629
Fe_2O_3	0.0
Al_2O_3	0.0
CaO	55.9924
MgO	0.0
Ukupno	98.53

3. REZULTATI I RASPRAVA

Mehanizam i kinetika disocijacije
Termalna razgradnja kalcijevog karbonata intenzivno se izučava već dugi niz godina, ali bez obzira na to još nije postignut dogovor o njenom mehanizmu. Mehanizam i kinetika reakcije kalcinacije ispituje se, od strane mnogih istraživača, korištenjem nekoliko modela s tim da najčešće korišteni model, model jezgre, se koristio i u ovom radu. Prema modelu jezgre reakcija između fluida i krutine odigrava se na reakcijskoj površini koja se pomiče od

vanjske, geometrijske površine, krutog reaktanta prema unutrašnjosti kako reakcija napreduje tako da u svakom trenutku postoji dio krutine - jezgre koja nije još u kontaktu s reaktantom iz fluidne faze.[2]

Model jezgre za reakciju disocijacije kalcijevog karbonata

Model jezgre kod reakcije disocijacije kalcijevog karbonata se opisuje u slijedećih pet koraka:[3-5]

- Prijenos topline s okoline do površine čestice kroz sloj plina koji okružuje česticu
- Kondukcija topline od površine čestice do reakcijske površine kroz sloj nastalog CaO
- Reakcija na reakcijskoj površini unutar čestice
- Difuzija CO_2 kroz porozni sloj nastalog CaO do površine čestice
- Prijenos topline u okolinu kroz sloj plina koji okružuje česticu

Korak koji pruža najveći otpor je korak koji određuje brzinu reakcije. Budući da se prijenosi topline kroz sloj plina mogu sa sigurnošću isključiti kao koraci koji određuju brzinu disocijacije kalcij karbonata u obzir se uzimaju:

- Kondukcija topline od površine čestice do reakcijske površine kroz sloj nastalog CaO
- Reakcija na reakcijskoj površini unutar čestice
- Difuzija CO_2 kroz porozni sloj nastalog CaO do površine čestice

Brzina reakcije kontrolirana difuzijom kroz kruti produkt - Difuzijski model

U slučaju da je reakcija kontrolirana brzinom difuzije kroz kruti produkt odnos napredovanja reakcije u vremenu u odnosu na vrijeme potrebno za potpunu konverziju definirano je izrazom (2):[5]

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \qquad (2)$$

gdje je t - vrijeme (min); τ - vrijeme potrebno za potpunu konverziju (min), X- konverzija.

Brzina reakcije kontrolirana kemijskom reakcijom - Kinetički model

U ovom slučaju difuzija kroz sloj produkta je brza u usporedbi s reakcijom na reakcijskoj površini tako da praktički ne postoji koncentracijski gradijent u sloju produkta, te isti ne pruža značajan otpor prijenosu mase. Izraz (3) definira vrijeme reakcije pri kojem je konverzija reaktana jednaka X, u odnosu na ukupno vrijeme reakcije pri kojem je konverzija reaktanta potpuna.[5]

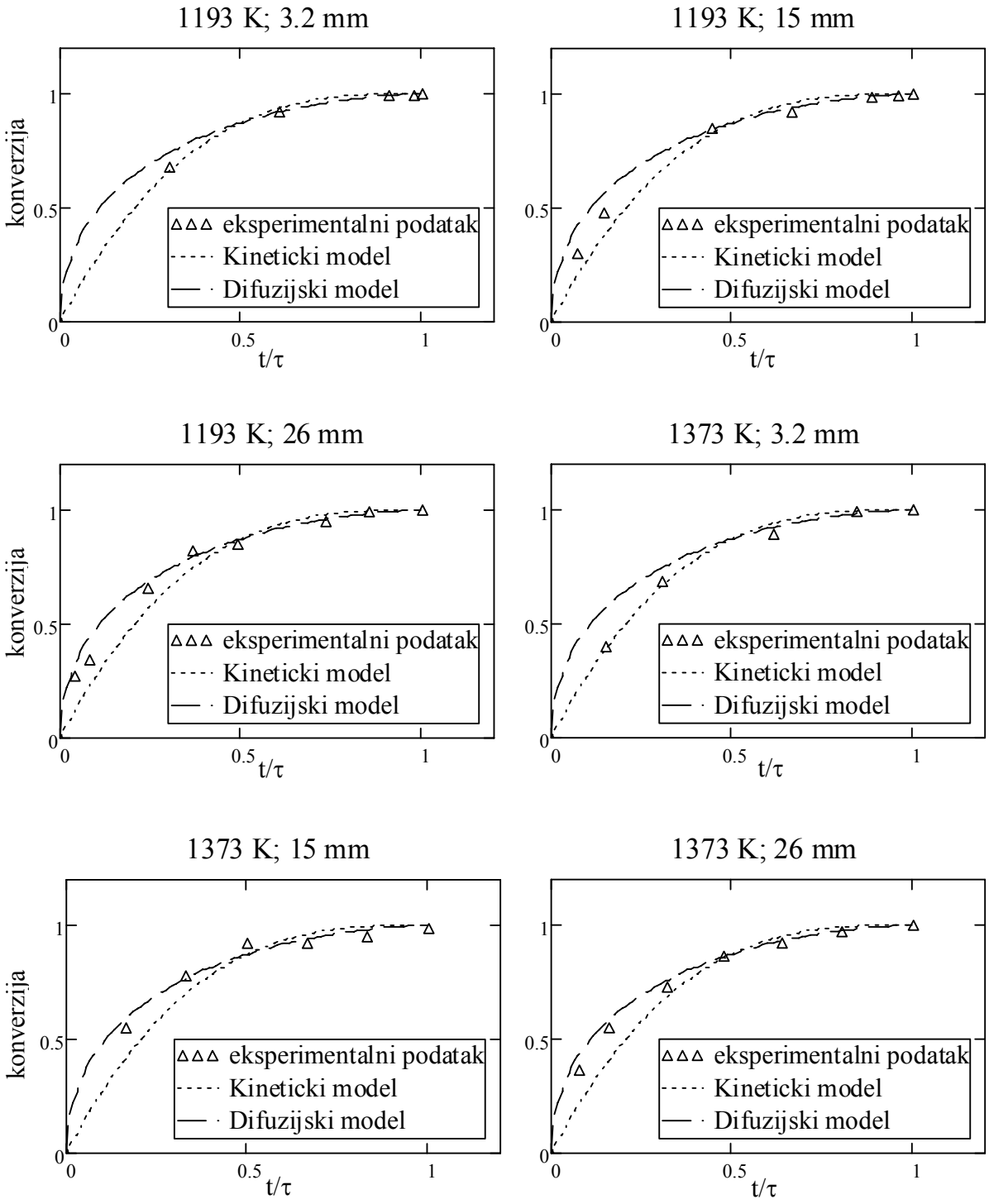
$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{1/3} \qquad (3)$$

Brzina reakcije kontrolirana kondukcijom topline - Difuzijski model

Uz otpor prijenosu mase difuzijom kod reakcije termičke razgradnje kalcijevog karbonata značajnu ulogu ima i otpor prijenosu topline kondukcijom koji nastaje zbog formiranja sloja produkta (CaO) između vanjske površine čestice i površine na kojoj se odvija kemijska reakcija. Sloj produkta može reducirati prijenos topline na način da prijenos topline kondukcijom postaje najsporiji korak:[5]

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) \qquad (2)$$

Na slici 1. prikazana je ovisnost stupnja konverzije (X) kalcijevog karbonata o odnosu vremena i ukupnog vremena reakcije te slaganja eksperimentalnih podataka s kinetičkim (3) i difuzijskim modelima (2).



Slika 1.Ovisnost X o t/τ te usporedba s kinetičkim i difuzijskim modelima za temperature 1193 i 1373 K

Rezultati slaganja eksperimentalnih podataka i modela prikazanih jednadžbama (2) i (3) izraženi kroz SSE, RMSE i AARD prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Statistički pokazatelji slaganja eksperimentalnih podataka s predloženim modelima

	Kinetički model			Difuzijski modeli		
UZORAK	SSE	RMSE	AARD	SSE	RMSE	AARD
3.2 mm 1193 K	$6.7\text{x}10^{-4}$	0.013	0.959	$4.4\text{x}10^{-3}$	0.033	1.819
15 mm 1193 K	0.022	0.061	7.696	0.021	0.062	7.654
26 mm 1193 K	0.053	0.087	13.349	0.014	0.044	6.369
3.2 mm 1273 K	$1.5\text{x}10^{-3}$	0.020	2.942	0.038	0.097	16.203
15 mm 1273 K	0.049	0.099	11.378	0.012	0.042	5.738
26 mm 1273 K	0.089	0.122	15.996	$3.6\text{x}10^{-3}$	0.025	3.136
3.2 mm 1373 K	$3.1\text{x}10^{-3}$	0.028	1.887	0.034	0.092	9.273
15 mm 1373 K	0.029	0.076	7.049	$5.7\text{x}10^{-3}$	0.034	3.041
26 mm 1373 K	0.044	0.085	9.588	$7.5\text{x}10^{-3}$	0.035	4.013

Ispitivanje brzine disocijacije vapnenca promjera 3.2 mm na svim temperaturama pokazalo je vrlo dobro slaganje s kinetičkim modelom. Svi ostali uzorci pokazuju bolje slaganje s difuzijskim modelima.

Budući da je osnovna pretpostavka modela jezgre zadržavanje početnog promjera zrna tijekom čitave reakcije disocijacije, činjenica da neki vapnenci pokazuju različiti stupanj širenja u temperaturnom području ispod temperature kalcinacije, koji su opet različiti na različitim temperaturama, predstavlja izvor pogreške kod primjene modela jezgre pogotovo kod ispitivanja kinetike na vapnencima većeg promjera zrna. Unatoč tome, eksperimentalno utvrđene vrijednosti daju dobro slaganje s predloženim modelima izvedenim iz modela jezgre čime se potvrđuje primjenjivost modela jezgre u ispitivanju kinetike reakcije termičke disocijacije ove vrst vapnenca. Naravno, ovakvi rezultati ne znače nužno da iste zakonitosti vrijede za sve tipove vapnenca, jer kako je utvrđeno od velikog broja istraživača starost, gustoća, stupanj kristaličnosti, veličina kristala, stupanj širenja i skupljanja vapnenca pri zagrijavanju i druga svojstva, koja mogu biti potpuno različita za različite vrste vapnenca, igraju vrlo važnu ulogu i u znatnoj mjeri određuju ponašanje određene vrste vapnenca pri procesu kalcinacije.

Kao što je već rečeno, svi eksperimentalno dobiveni podaci na česticama veličine 15 i 26 mm pokazuju bolje slaganje s difuzijskim modelom koji kod ovog modela opisuje dva najsporija stupnja stoga je dodatno potrebno razlučiti da li je najsporiji stupanj otpor prijenosu mase tj. difuzija CO_2 kroz sloj nastalog produkta ili je pak najsporiji korak kondukcija topline kroz sloj nastalog produkta. Da bi se to moglo koristi se bezdimenzijska veličina - Lewisov broj:[4]

$$Le = \frac{\kappa_s}{\rho \; C_P \; D_e} \tag{4}$$

gdje je κ_s - toplinska vodljivost (W/m K); C_P - toplinski kapacitet; (J/kg K), način računanja prikazan je drugdje[6]; D_e - koeficijent difuzije (m^2/s); ρ - gustoća CaO (kg/m^3), literaturni podatak[7].

κ_s se računa iz izraza za vrijeme koje je potrebno za ukupnu konverziju u slučaju da je reakcija kontrolirana kondukcijom topline tj. iz izraza (5), u našem slučaju τ je eksperimentalni podatak:

$$\tau = \frac{\Delta H_r \; \rho_b \; R^2}{6 \; b \; \kappa_s \; (T_s - T_c)} \tag{5}$$

gdje je ΔH_r - promjena entalpije, način računanja prikazan je drugdje[6]; ρ_b - molarna gustoća (mol/m^3); literaturni podatak[7], R - vanjski polumjer čestice (m); b - molarni omjer (-); T_s - temperatura u peći; temperatura na vanjskoj površini čestice (K); Tc - temperatura na reakcijskoj površini čestice (K)

Dok se vrijednosti za D_e računaju iz izraza za proračun vremena koje je potrebno za potpunu konverziju u slučaju da je difuzija CO_2 kroz nastali CaO najsporiji korak; izraz (6):

$$\tau = \frac{\rho_b \; R^2}{6 \; b \; D_e \; c_{CO_2}} \tag{6}$$

gdje je c_{CO2} - koncentracija CO_2.
U slučaju da je Le<1 prijenos mase je brži od prijenosa topline.

Tablica 3. Vrijednosti L_e broja

Promjer čestice (mm)	Temperatura (K)	τ (min)	L_e
15	1193	135	0.72
26	1193	245	2.05
15	1273	61	0.70
26	1273	121	2.15
15	1373	30	0.64
26	1373	62	2.15

Određivanjem Lewisovog broja za uzorke promjera 15 i 26 mm dobivene su vrijednosti manje od jedan za uzorke promjera 15 mm, dok su za uzorke promjera 26 mm dobivene vrijednosti veće od jedan. Iz navedenog se može pretpostaviti da je kondukcija topline najsporiji korak kod reakcije disocijacije za čestice vapnenca promjera 15 mm, dok je na česticama veličine 26 mm najsporiji korak difuzija CO_2 kroz nastali produkt. Ova pojava je posljedica odstupanja reakcije disocijacije karbonata od osnovnih pretpostavki modela jezgre. Naime, suprotno pretpostavci modela, prilikom reakcije dolazi do skupljanja površine nastalog CaO sloja, odnosno prekristalizacije istog, te dolazi do suženja pora u sloju nastalog CaO kroz koje CO_2, koji nastaje na reakcijskoj površini, izlazi, te dolazi do usporavanja brzine difuzije. Budući da veće čestice imaju manju specifičnu površinu od manjih čestica $CaCO_3$, ova pojava ima veći utjecaj na njih.

4. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj temperature i veličine čestica vapnenca na kinetiku disocijacije vapnenca. Na osnovu dobivenih eksperimentalnih i računskih rezultata možemo zaključiti da prema modelu jezgre najsporiji korak na česticama veličine 3.2 mm je sama reakcija disocijacije, na česticama veličine 15 mm najsporiji korak je kondukcija topline kroz nastali produkt, a na česticama veličine 26 mm difuzija nastalog CO_2 kroz kruti produkt. Što se tiče utjecaja temperature iz dobivenih podataka se ne vidi da temperatura utječe na promjenu najsporijeg koraka u procesu disocijacije, ali na osnovu statističkih pokazatelja slaganja se može vidjeti da povećanjem temperature na česticama veličine 15 i 26 mm slaganje kinetičkog modela s eksperimentalnim podacima porastom temperature je sve lošije što je i za očekivati jer povećanjem temperature bi se trebala više ubrzavati kemijska reakcija (ovisnost s promjenom temperature bi trebala biti eksponencijalna - Arrheniusova ovisnost) nego neki difuzijski proces jer je difuzija temperaturno manje osjetljiv proces.

5. LITERATUTRA:

1. *B. V. L'vov*, Mechanism and kinetics of thermal decomposition of carbonates, Thermochim.Acta 386 (2002) 1-16.
2. *Z. Gomzi*, Kemijski reaktori, Hinus, Zagreb 1998.
3. *J. Khinast, G. F. Krammer, Ch. Brunner, G. Staudinger*, Decomposition of limestone, The influence of CO_2 and particle size on the reaction rate, Chem. Eng. Sci. 51 (4) (1996) 623-634.
4. *W. Moffat, M. R. W. Walmsley*, Improving Energy Efficiency of a Lime Kiln, proceedings of Joint Scenz/FEANZ/SMNZI Conference, Hamilton (2004) 17-24.
5. *K. A. Gavhane*, Chemical Reaction Engineering - II, Fifth Edition, Nirali Parkashan, Pune (2009) 410-452.
6. *B. Odak i T. Kosor*, Quick method for determination of equilibrium temperature of calcium carbonate dissociation, J Therm Anal Calorim (2012). *Article in press* **DOI:** 10.1007/s10973-011-2032-5
7. *R. H. Perry, D. W. Green*, Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition, McGraw-Hill, 1997.

SEM KARAKTERIZACIJA NAPREDNIH TEKSTILNIH MATERIJALA
SEM CHARACTERISATION OF ADVANCED TEXTILE MATERIALS

Kovačević Zorana, Bischof Vukušić Sandra, Katović Drago

Sveučilište u Zagrebu
Tekstilno-tehnološki fakultet
Zavod za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju
Prilaz baruna Filipovića 28a
10000 Zagreb

Sažetak: Razvoj naprednih materijala je imao veliki utjecaj na razvoj tzv. visoke tehnologije. Jedna od takvih tehnologija je i skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM). U radu je dan pregled istraživanja provedenih na Tekstilno-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu u području karakterizacije naprednih materijala putem SEM-a. U ovaj prikaz je uključena karakterizacija površine različitih prirodnih ili sintetskih materijala različitih oblika i funkcionalnosti, od tradicionalnih vlakana, tkanina, pletiva, netkanih tekstilija, sve do naprednih kompozitnih materijala. Najnoviji razvoj materijala kreće u smjeru održivog razvoja i mogućnosti recikliranja, te je naglasak ovog rada upravo na takvim uzorcima. Raznolikost proizvedenih elektronskih signala nastalih u SEM-u daje različite morfološke, fizikalne i kemijske informacije ispitivanog uzorka. Dodatna analiza korištena u radu je energetski disperzivna spektroskopija – EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), koja nam omogućuje određivanje kemijskog sastava ispitivanog uzorka. U današnje vrijeme je SEM jedan od najčešće korištenih instrumenata u području tekstilne znanosti i njegovom primjenom uspješno ulazimo u svijet bio, mikro i nano-tehnologije.

Ključne riječi: skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), tekstilni materijali, znanost o materijalima

Abstract: The development of advanced materials has significant influence on the development of high-tech technology. One of such sophisticated technology is scanning electron microscopy (SEM). The paper gives an overview of research conducted at the University of Zagreb, Faculty of Textile Technology in the field of the characterization of advanced materials by SEM technique. The overview includes the surface characterization of different natural or synthetic materials of various shapes or functionality, all the way from the traditional fibres, fabrics, knitwear, non-woven textiles to the advanced composite materials. Recent development of materials is moving in the direction of sustainable development and recycling, and the emphasis of this paper is on these materials. The variety of produced electron signals incurred in SEM provides different morphological, physical and chemical information of the sample. Additional analysis used in this paper for the characterization is energy dispersive X-ray spectroscopy - EDS, which allows us to determine the chemical composition of the sample. Today, SEM is one of the most commonly used instruments in the field of textile science and by its application the scientists are successfully entering into the world of bio, micro and nano-technology.

Key words: scanning electron microscopy (SEM), textile, material science

1. UVOD

Živimo u svijetu nevjerojatnih tehnoloških otkrića i tehnološkog napretka, u svijetu gdje većina nas nije niti svjesna utjecaja koji tehnološki razvoj ima na naše živote. Ulaskom u 21. stoljeće postali smo svjedoci ekspanzije novih materijala na svjetskom tržištu. Moderan život ovog vremena ne bi bio moguć bez razvoja materijala, počevši od polimera koji se koriste za predmete koji ispunjavaju naš životni prostor pa sve do materijala koji se koriste za izgradnju prometnica i općenito onih s kojima se susrećemo svakodnevno [1, 2]. Razvoj materijala je dramatično utjecao i na tekstilnu industriju. Tekstilna znanost je interdisciplinarna znanost koja nažalost u Republici Hrvatskoj nema toliko razvijenu podršku tekstilne industrije i samim time možda nije dovoljno uključena u sve ostale industrijske grane kao što je praksa u svijetu. Naime, u svijetu, razvoj tekstilnih materijala kotira vrlo visoko na ljestvici prioriteta. Tekstilni materijali su interdisciplinarni materijali koji se koriste u gotovo svim područjima života. Razvoj interdisciplinarnih materijala je posebice utjecao na nastajanje visokorazvijene tehnologije koja će sudjelovati u njihovom istraživanju. Jedna od takvih tehnologija je i skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).

Skenirajuća elektronska mikroskopija omogućuje istraživanje mikrostruktura nevidljivih ljudskom oku uvećanjem i do 1000000 puta. Metoda se vrlo često koristi i za dobivanje trodimenzionalne slike površina promatranog uzorka te na taj način omogućuje njegovu olakšanu ili detaljniju morfološku karakterizaciju. U skenirajućem elektronskom mikroskopu slika se stvara pomoću snopa elektrona formiranih u zraku koja je usmjerena na uzorak koji se nalazi u vakumu što omogućuje bolju rezoluciju i oštrinu dobivene slike na ekranu.
Energodisperzivni detektor X-zraka omogućuje kvalitativnu i kvantitativnu analizu kemijskog sastava ispitivanog uzorka. Spektrometar X-zraka prikuplja karakteristične X-zrake, koje nastaju kada ubrzani elektron iz snopa elektrona izbije elektron iz unutarnje ljuske istog atoma prilikom čega elektron iz vanjske ljuske popunjava upražnjeno mjesto i prilikom toga zrači energiju u obliku X-zraka. Na temelju dobivenih spektara možemo zaključiti koji kemijski elementi sačinjavaju uzorak te njihov maseni udio u tom djelu uzorka [3, 4].

Prednost SEM-a pred svjetlosnom mikroskopijom:

- veća širina fokusa
- bolja razlučivost
- lakša manipulacije uzoraka
- veće područje povećanja (20 x do 100 000 x), a u praksi čak i veće (50 000 x do 1 000 000 x)
- mogućnost ispitivanja uzorka s različitih gledišta.

2. EKSPERIMENT

2.1. MATERIJALI

Materijali korišteni u ovom radu su uglavnom tekstilnog podrijetla, osim nekolicine koji su usko povezani s istraživanjima koja su se obavljala na tekstilnim materijalima. Tekstilni materijali koji se najčešće koriste su tkanine i pletiva, izrađeni od pređa koje su dobivene ispredanjem prirodnih vlakana (pamuk, lan, agava, brnistra, vuna i životinjske dlake). U radu su također prikazani i sintetski materijali pogodni za razvoj nekih novih nanotehnoloških rješenja (nano membrane, karbonska vlakna, nano cjevčice).

2.2. MJERNI UREĐAJ

U sklopu projekta FP7-REGPOT-2008-1-229801: T-Pot Podizanje istraživačkih kapaciteta u području tekstila, opremljena su dva laboratorija: Laboratorij za skenirajuću elektronsku mikroskopiju (SEM) i Fizikalno-kemijski laboratorij. SEM laboratorij je opremljen s skenirajućim elektronskim mikroskopom najnovije generacije (Mira LMU// FE-SEM, Tescan). Mikroskop sadrži elektronski top koji radi na principu emisije kroz polje (Shottky Field Emission electron gun) i koji omogućava bolju razlučivost, veća povećanja te snimanje SEM slika uz prilično smanjenje šuma. Uz učestale detektore ovaj mikroskop je opremljen i EDS detektorom (Quantax, Bruker) koji nam omogućava kemijsku analizu površine uzorka [5, 6]. Za pripremu uzoraka za SEM analizu koristio se naparivač (SC7620, Quorum Technologies) koji naslojava uzorke sa tankim slojem zlata i paladija.

2.3. METODA

Kruti uzorci podvrgnuti elektronskoj zraci se u SEM-u izlažu kompleksnoj interakciji s primarnom zrakom elektrona. Ova interakcija uzrokuje raznolikost signala koji mogu biti detektirani u SEM-u. Da bi analizirali uzorak vizualno, možemo izabrati različite načine rada SEM-a i to pomoću: skupljanja i prikazivanja sekundarnih elektrona (SE), prethodno raspršenih elektrona (BSE) i propuštenih elektrona (TE). Informacije o kemijskom sastavu uzoraka dobivamo primjenom analize karakterističnog X-zračenja i karakterističnih malih elektronskih spektara (Auger elektroni).

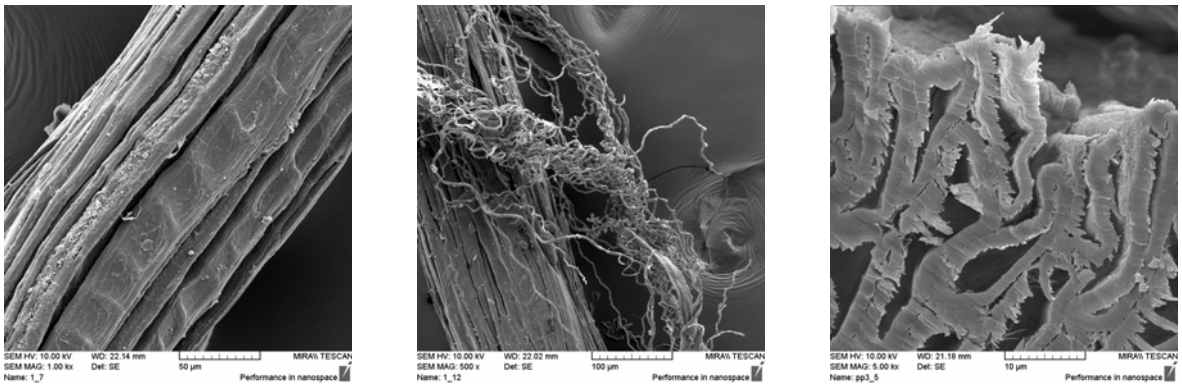
Materijali koji su loši vodiči električnog naboja pripremaju se naslojavanjem s tankim slojem električnih vodljivih metala, te se na taj način mogu ukloniti nabojni efekti. Nabijanje daje slabu kvalitetu i izobličenost slike te može unijeti smetnje koje mogu proizvesti nezadovoljavajuće rezultate. Uzorci se uglavnom naslojavaju tankim slojem metala kao što je zlato, platina ili paladij u specijalnoj aparaturi - naparivaču. Vodljivi sloj moguće je dobiti i naparivanjem ugljika (grafitni sloj), pri čemu nastaje grafitni sloj.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom radu prikazana je karakterizacija površine prirodnih ili sintetskih materijala različitih oblika i funkcionalnosti, od vlakana, tkanina, pletiva, netkanih tekstilija, pa sve do naprednih modificiranih i kompozitnih materijala.

Došlo je vrijeme kada se čovjek trudi što više usmjeravati razvoj u smjeru ekološkog napretka, ne samo zbog smanjenja zagađenja u okolini već i zbog poboljšanja zdravlja i općenito kvalitete življenja. U svijetu je ponovo generalni trend primjena prirodnih i održivih materijala.
Stabljična vlakna poput agave, lana, brnistre, konoplje, jute, itd. (Sl. 1, 2, 3) izvrsna su vlaknasta ojačala kompozitnih materijala. Takvi kompozitni materijali imaju fizikalno-mehanička svojstva gotovo jednaka ili bolja od kompozita koji kao vlaknasto ojačalo koriste staklena vlakna ili neka druga umjetna vlakna, a ekonomski su znatno isplativiji [7-10].

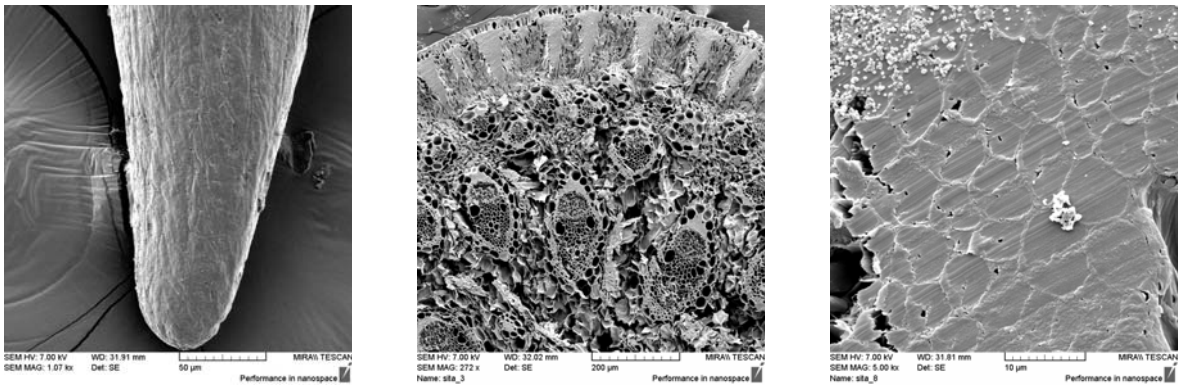
3.1. AGAVA (Agava lurida)



a) b) c)

Slika 1: SEM slika agavinog tehničkog vlakna: a) uzdužna slika vlakna, b) uzdužna slika vlakna s izraženim mikrofibrilima, c) poprečni presjek elementarnih vlakana koja se nalaze u tehničkom vlaknu.

3.2. SITA (Juncus effusus)



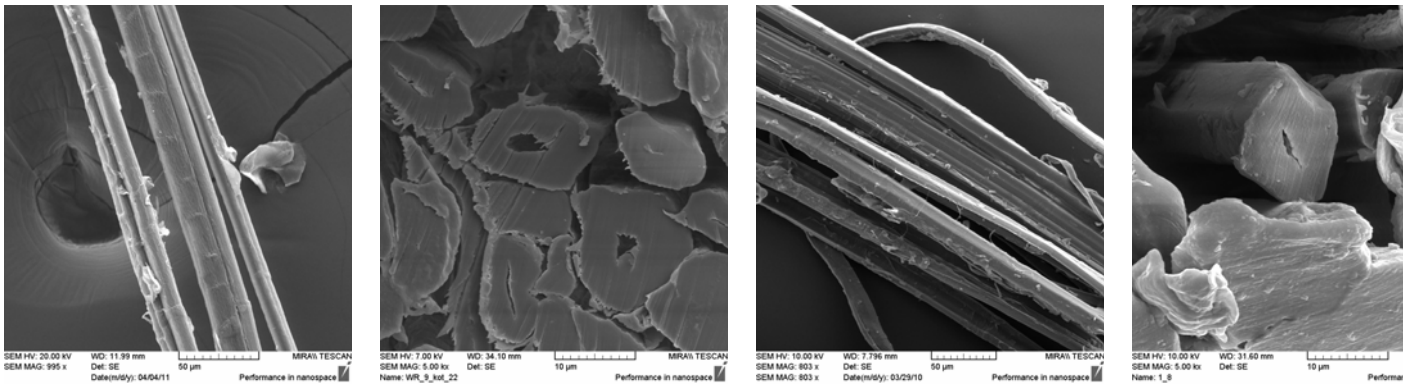
a) b) c)

Slika 2: SEM slika dijelova biljke "Sita": a) vrh stabljike, b) poprečni presjek stabljike, c) poprečni presjek elementarnih vlakana koja se nalaze u tehničkom vlaknu.

Od site su se prije mnogo godina izrađivale košare, a sada njena vlakna mogu poslužiti kao nova sirovina za izradu bio razgradivih kompozitnih materijala.

3.3. BRNISTRA I LAN (Spartium junceum L., Linum usitatissimum)

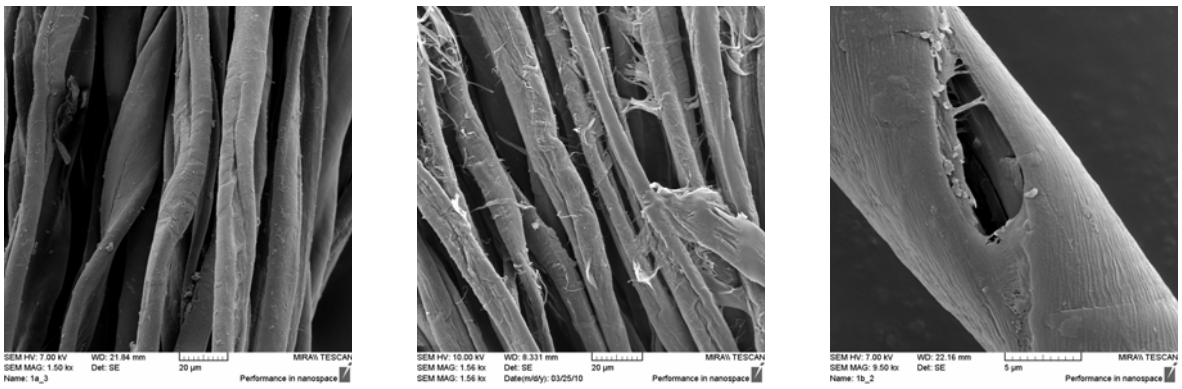
Lan je najpoznatija tekstilna biljka. Znanje o njemu seže daleko u povijest, koristio se još u doba starih Egipćana. Danas se lan i dalje koristi za izradu odjevnih predmeta te drugih tekstilnih proizvoda. Brnistra je biljka karakteristična za Mediteranske zemlje koja se prije mnogo godina koristila za izradu košara, obuće, odjeće, tepiha, itd. Brnistrina vlakna imaju svojstva slična lanenim vlaknima i zbog toga je na TTF-u pokrenuta inicijativa revitalizacije proizvodnje vlakana iz brnistre te izrada kompozitnih bio razgradivih materijala koji bi se mogli upotrebljavati u raznim područjima industrije (od auto industrije do agronomije) [11-13].



a) b) c) d)

Slika 3: SEM slika brnistre i lana: a) uzdužna slika brnistrinog tehničkog vlakna, b) poprečni presjek brnistrinih elementarnih vlakana koja su dio tehničkog vlakna, c) uzdužna slika lanenog tehničkog vlakna, d) poprečni presjek lanenih elementarnih vlakana koja su dio tehničkog vlakna.

3.4. PAMUK (Gossypium hirsutum)

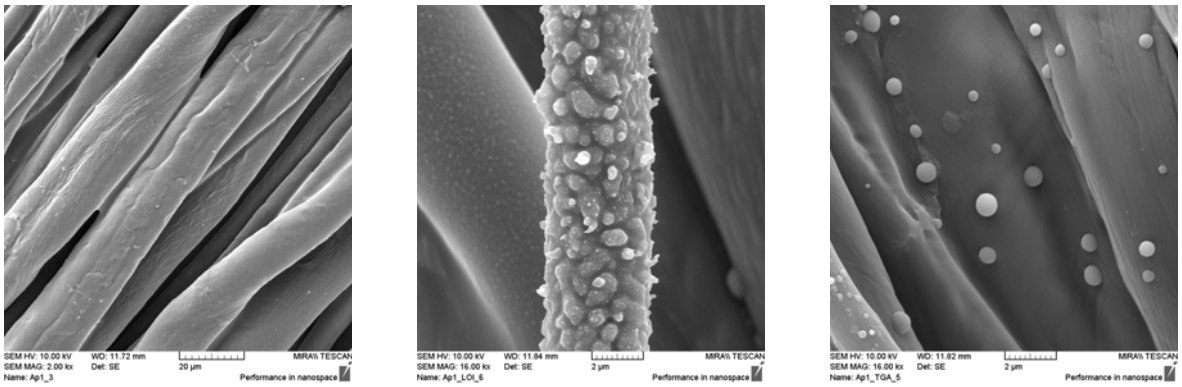


a) b) c)

Slika 4: SEM slika pamučnog vlakna: a) neoštećeno pamučno vlakno, b) oštećeno pamučno vlakno, c) oštećenje pamučnog vlakna uvećano 9.5 kx.

Na Sl. 4. prikazana su oštećenja pamučnog vlakna. Naime, iako je pamučno vlakno jedno od najčešće korištenih tekstilnih materijala, ono je sklono oštećenjima. U najviše slučajeva ova oštećenja nastaju mehaničkim, kemijskim ili toplinskim utjecajem. Jedna od najvažnijih obrada pamučnog materijala je obrada protiv gorenja. Modificiranje pamučnog materijala u svrhu otpornosti na gorenje omogućava povećanu zaštitu ljudi, posebice djece, koji su u svakom trenutku svoga života okruženi pamučnim materijalima (posteljina, zavjese, odjeća, itd.) [14, 15].

3.5. MATERIJALI OBRAĐENI PROTIV GORENJA



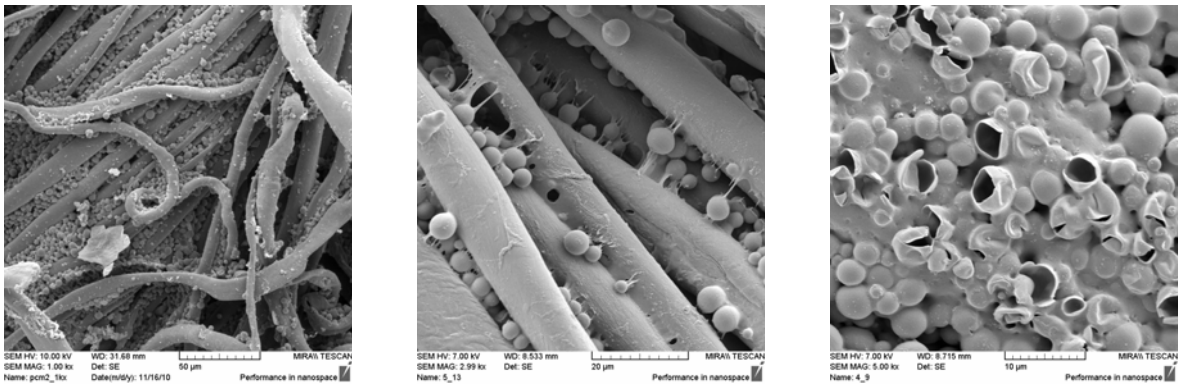
a) b) c)

Slika 5: SEM slika pamučnog naprednog materijala, a) pamučna vlakna prekrivena slojem koji onemogućava gorenje, b) izgled apretiranog pamučnog vlakna nakon testiranja na uređaju za određivanje graničnog indeksa kisika (LOI), c) izgled apretiranog pamučnog vlakna nakon testiranja na uređaju za termogravimetrijsku analizu (TGA).

Primjenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa u analizi ovakvih naprednih materijala (Sl. 5.) moguće je shvatiti ponašanje pamučnog materijala obrađenog protiv gorenja prilikom ispitivanja njegovog zapaljenja. Na slici 5 a) vlakno izgleda sasvim uobičajeno osim što se primjećuje sloj sredstva protiv gorenja na površini vlakna koji je pokrio hrapavi izgled fibrilarne strukture vlakna. Nakon gorenja, pri kontroliranim uvjetima atmosfere, vlakna su obavijena nepravilnim strukturama (Sl. 5 b) koje onemogućuju pristup kisika i time utječu na smanjenje gorivosti obrađenog materijala [16].

3.6. MATERIJALI OBRAĐENI S MIKROKAPSULAMA

Mikroenkapsulacija je postupak zatvaranja čestica krutina, tekućina ili plinova mikro/nanometarskih dimenzija u inertnu ovojnicu nepravilnog ili sferičnog oblika koja ih štiti od vanjskih uvjeta. Mikrokapsule su sitne mikročestice promjera manjeg od 1 mm (Sl. 6) i sastoje se od jezgrenog materijala te zaštitnog omotača koji štiti jezgru od okoline [17]. Jezgra je najčešće otopina, disperzija ili emulzija, a ovojnica mora biti takve građe da propušta, djelomično propušta ili ne propušta djelatnu tvar jezgre. U tekstilu se mikrokapsule najčešće koriste u svrhu omogućavanja trajnog mirisa odjeće ili kao omekšivači kože (hulahopke, donje rublje). Tehnologija mikroenkapsulacije se također koristi u svrhu razvoja zaštitnih i naprednih tekstilnih materijala, npr. PCM mikrokapsule – Phase change materials microcapsules ili mikrokapsule koje služe kao sredstva za usporavanje gorenja. PCM mikrokapsule se u tekstilu koriste u raznim procesima kako bi se poboljšala toplinska udobnost konačnih proizvoda zbog njihovih velikih kapaciteta skladištenja topline. Ovojnice PCM mikrokapsula koje se upotrebljavaju za termoregulirajuće tekstilne materijale moraju biti nepropusne za djelatne tvari i okolinu [18, 19].

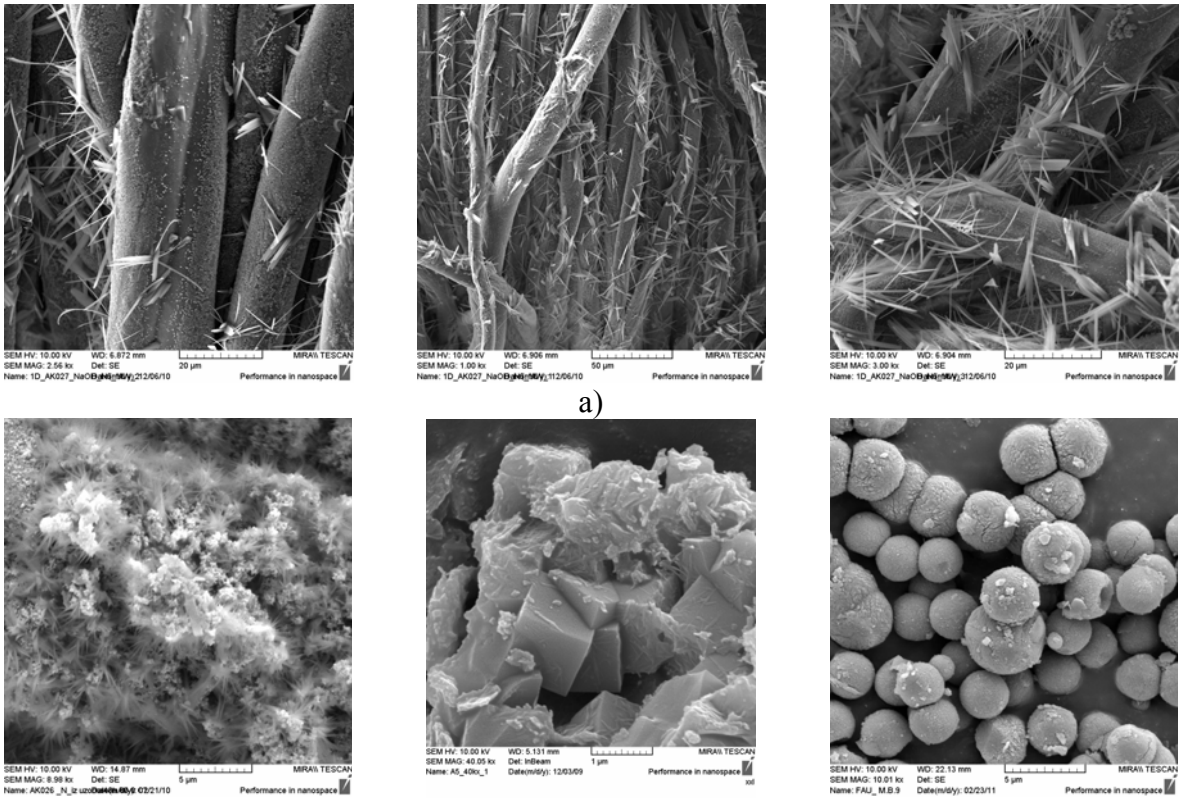


a) b) c)

Slika 6: SEM slika pamučnog materijala obrađenog s mikrokapsulama: a) pokrivenost uzorka s mikrokapsulama, b) mikrokapsule pri povećanju od 3 kx, c) mikrokapsule pri povećanju od 5 kx.

3.7. KOMPOZITNI PAMUČNI MATERIJALI

Osim završne obrade pamučnog materijala za zaštitu od gorenja primjenjuju se i drugi načini modifikacije materijala. Jedan od načina je izrada kompozitnog materijala koji se sastoji od zeolita i pamučnog vlakna [20] (Sl. 7 a). Zeolit (Sl. 7 b) u ovakvim kompozitima ima višestruku funkciju - utječe na bolju apsorptivnost materijala, na smanjenje gorivosti, te na poboljšanje svih fizikalno-kemijskih svojstava materijala.



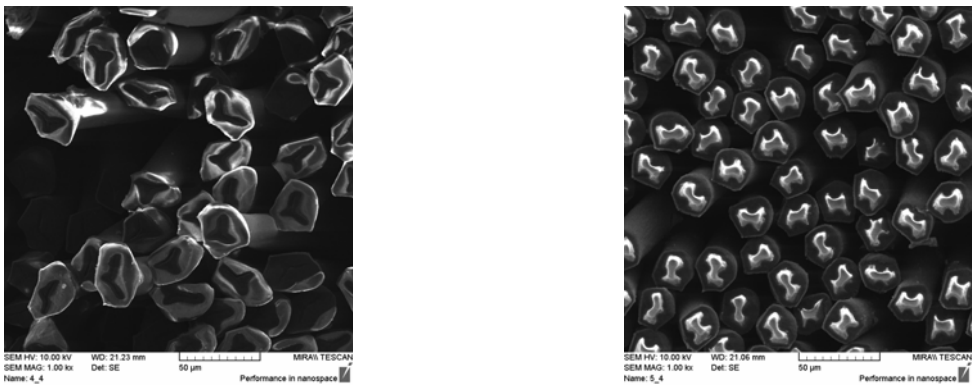
a)

b)

Slika 7: SEM slika pamučnog kompozitnog materijala: a) pamučno vlakno prekriveno s zeolitima, b) razne strukture zeolita, sintetiziranih *in situ*.

3.8. UGLJIKOVA DVOKOMPONENTNA VLAKNA

Ugljikova vlakna su karakteristična po svojoj čvrstoći i žilavosti pa se stoga vrlo često primjenjuju u kompozitnim materijalima (Sl. 8). U tekstilu se ugljikova vlakna najčešće koriste za zaštitne odjevne materijale. Uz već spomenuta dva najvažnija svojstva ugljikovih vlakana, svojstva koja pogoduju razvoju naprednih materijala su: mala težina, kemijska inertnost, dobra vodljivost i dobra otpornost na toplinu [21].

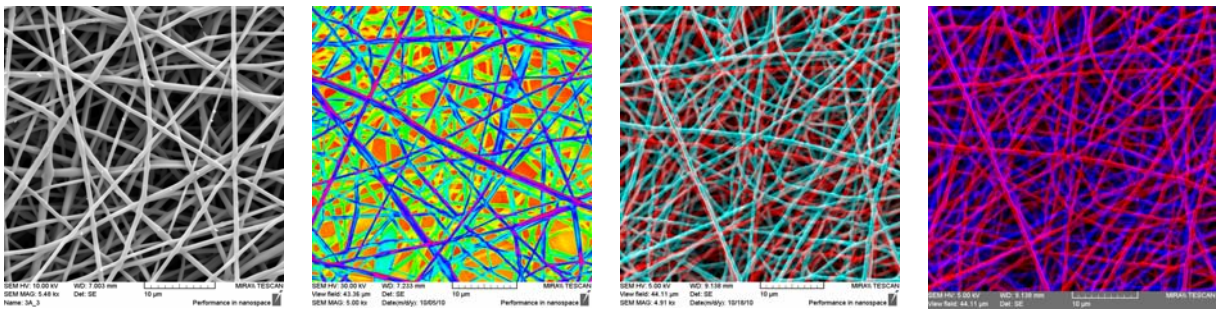


a) b)

Slika 8: SEM slika dvokomponentnih ugljikovih vlakana: a) poprečni presjek dvokomponentnog vlakna u kojem je trilobalna jezgra sačinjena od ugljika dok je omotač neki drugi polimer, b) poprečni presjek dvokomponentnog vlakna u kojem je jezgra polimer, a omotač ugljikovo vlakno.

3.9. NANOTEKSTILIJE

Nanotehnologija u tekstilu uključuje nanovlakna, nanonaslojavanje, nanočestice i skupove nanoslojeva. Nanovlakno se definira kao svako vlakno promjera manjeg od 500 nm (Sl. 9). Tekstilni materijali izrađeni od nanovlakana mogli bi se primijeniti u svim onim područjima u kojima postoji potreba za dobrom zvučnom i temperaturnom izolacijom, dobrim kapacitetom zadržavanja fluida, mekoćom, trajnošću, sjajom, poboljšanim barijernim i filtracijskim svojstvima s posebnim naglaskom na filtraciju aerosola i tekućina. Nanovlakna se mogu primjenjivati i u kompozitnim materijalima za izradu zaštitne opreme i odjeće, visoko učinkovitim filtrima, biomedicinskom tekstilu, nanokatalizi, inženjeringu tkiva, optici, mikroelektronici, u mikroenkapsulaciji enzima, virusa, bakterija, i dr. [22]. Jedna od glavnih primjena zaštitnih tekstilnih nanomaterijala je u vojnoj industriji.

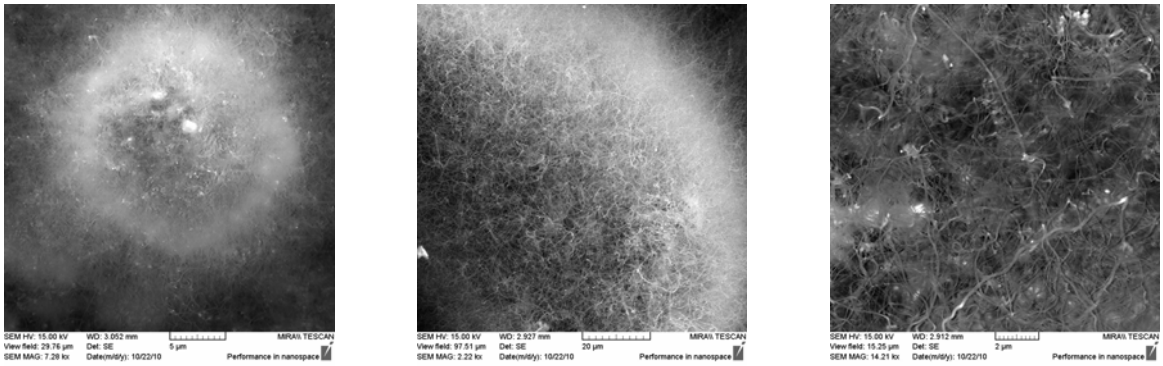


a) b)

Slika 9: SEM slika netkane nanotekstilije: a) poliuretanski porozni nanomaterijal, b) mogućnost prikaza SEM slika u svrhu analiziranja i mjerenja dimenzija mikropora i nanovlakana.

3.10. NANOCJEVČICE

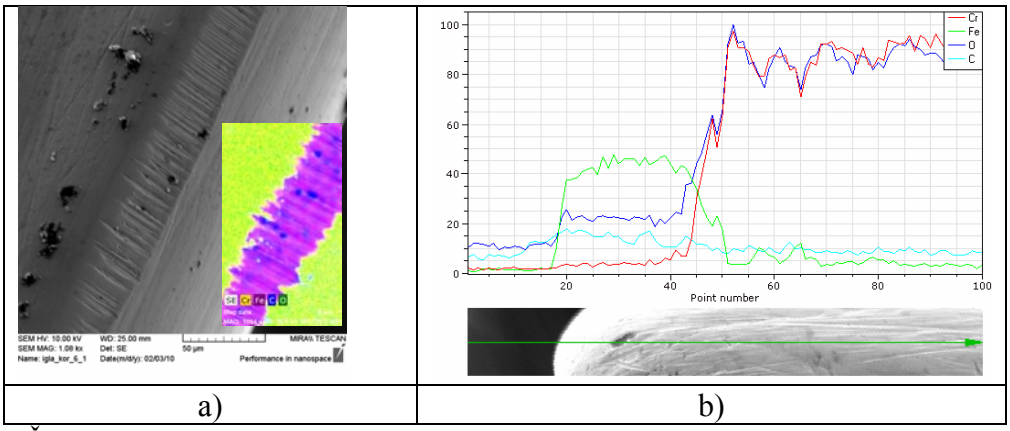
S porastom tehnološkog napretka i potreba raznih zajednica poput potrošača, vojske i mornarice, tekstilna industrija se sve više usmjerava na proizvodnju nove generacije tekstilnih naprednih materijala. Takvi materijali ne samo da zadovoljavaju osnovne konvencionalne zahtjeve već nam omogućuju i čitav niz novih funkcija [23]. Jedan od primjera takvih materijala su nanocjevčice. Najpoznatije nanocjevčice su ugljikove, ali u posljednje vrijeme ta titula uvjerljivo pripada bor nitridnim nanocjevčicama [24].
Bor-nitridne (BN) nanocjevčice (Sl. 10) imaju izrazito malu masu, izvrsna mehanička svojstva, pokazuju izvrsnu toplinsku i kemijsku stabilnost te jaču otpornost na oksidaciju nego što je imaju ugljikove nanocjevčice [25]. Takva vrsta materijala u kombinaciji s nekim drugim polimerima, tekstilnim stručnjacima, otvara put prema razvijanju nove tehnologije, a samim time i uključenje u jednu od najrazvijenijih svjetskih industrija - svemirsku industriju.



Slika 10: SEM slika BN (Bor-nitrid) nanocjevčica.

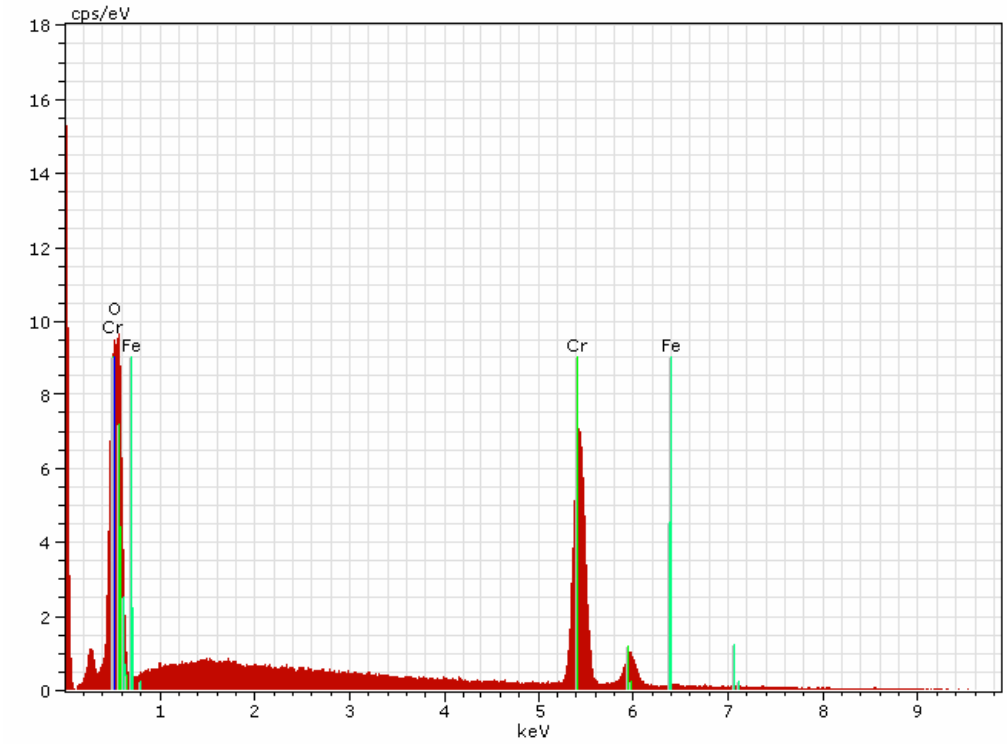
3.11. ŠIVAĆE IGLE ZA NAPREDNE MATERIJALE

Razvoj novih materijala i potreba za različitim vrstama zaštite utjecali su na razvoj novih tehnologija, pa tako i na tehnologiju spajanja. Tehnika spajanja šivanjem i dalje se koristi kako bi se olakšalo rukovanje s dijelovima materijala koji se trebaju spojiti. Proizvođači igala naslojavaju igle raznim materijalima kako bi se smanjilo površinsko trenje između igle i materijala prilikom prolaska kroz materijal [26].
Primjenom jedinice za EDS analizu utvrđen je kemijski sastav korištene igle. Određeno je da je tijelo šivaće igle izrađeno od željeza (Fe) i kromovog (Cr) nanosa (Sl. 11 b, 12).



a) b)

Slika 11: Šivaća igla za napredne materijale: a) SEM slika oštećenja na korištenoj igli i EDS analiza površine igle, b) EDS analiza vrha igle.



Slika 12: EDS analiza vrha igle u jednoj točki.

Pravilnim usklađivanjem finoće konca, finoće igala i njihovih oblika vrška, brojem slojeva materijala, vrstom materijala i površinskog nanosa, te brzinom šivanja moguće je smanjiti oštećenja dobivena tehnološkim postupkom šivanja.

4. ZAKLJUČAK

Povećani svjetski interes za razvojem novih materijala utjecao je i na povećanu ekološku svijest o recikliranju, pa je Tekstilno-tehnološki fakultet u razvoju materijala naglasak stavio upravo na takve biorazgradive materijale. Biorazgradivi kompozitni materijali se osim vrlo važnog svojstva održivosti odlikuju i svojom ekonomičnošću, malom težinom te visokom učinkovitošću. U nastajanju takvih tekstilnih materijala dolazi do suradnje između velikog broja industrija i djelatnosti te do implementiranja novih znanja u željeni proizvod. Upravo to je model kojeg tekstilna industrija treba koristiti u razvoju novih naprednih materijala. Razvoj inovativnih materijala koji su odgovorni za održavanje i poboljšanje industrijske konkurentnosti jedna je od glavnih tema u znanstvenim krugovima s ciljem da se riješe problemi oskudnih i deficitarnih izvora energije i sirovina. Takav pristup rješavanju problema dovodi do nastajanja društva orijentiranog prema recikliranju, a samim time i društva poboljšane kvalitete življenja.

5. LITERATURA

[1] Sinha, T. K., Agrawal Y., Mohanta, R., Kapoor, R.: Fibres of 21st Century, http://www. fibre2fashion.com, posjećeno: 11.04.2012.

[2] U.S. Department of Energy, Pacific Northwest National Laboratory: Introduction to materials science and technology, http://www.science-ed.pnnl.gov, posjećeno: 11.04.2012.

[3] Pavić, D.: Rasterski elektronski mikroskop, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, PMF-Matematički odjel, Studeni 2001.
[4] Mršić, G., Žugaj, S.: Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), *Policija i sigurnost* **3-4** (2007), pp. 179-200.
[5] Scanning Electron Microscope MIRA\\ FE-SEM: Instructions For Use.
[6] Quantax - Microanalysis system based on energy-dispersive spectrometry: User Manual.
[7] Summerscales, J. et al.: A review of bast fibres and their composites. Part 2 - Composites, *Composites: Part A* **41** (2010) 10, pp. 1336-1344.
[8] Bledzki, A. K. et al.: Biological and electrical resistance of acetylated flax fibre reinforced polypropylene composites, *BioResources* **4** (2009) 1, pp. 111-126.
[9] Nekkaa, S. et al.: Thermal, Thermomechanical and Morphological Properties of Spartium junceum Fiber Reinforced Polypropylene Composites, *International Journal of Polymeric Materials* **55** (2006) 11, pp. 837-853.
[10] Taj, S., Ali Munawar, M., Khan, S.: Natural Fiber-Reinforced Polymer Composites, *Proc. Pakistan Acad. Sci.* **44** (2007) 2, 129-144.
[11] Kovacevic, Z. et al.: Brnistra-zaboravljena tekstilna sirovina, *Tekstil*, **59** (2010) 9, pp. 410-421.
[12] Kovačević, Z. et al.: New fibers in biocomposites - Spanish Broom - new fibre for composites, in: Bischof Vukusic, S. and Katovic, D. (eds). *Young scientists in the protective textiles research*, University of Zagreb, Faculty of Textile Technology & FP7-REGPOT-2008-1229801:T-Pot, ISBN 978-953-7105-41-9, Zagreb, (2011), Chapter 7, pp. 95-118.
[13] Kovačević, Z., Bischof Vukušić, S., Zimniewska, M.: Comparison of Spanish broom (Spartium Junceum L.) and flax (linum usitatissimum) fibre, *Textile Research Journal* (2012), In Press.
[14] Horrocks, A. R., Price, D.: Advances in fire retardant materials, Woodhead Publishing Ltd & CRC Press LLC, USA (2008), ISBN 978-1-4200-7961-6
[15] Flinčec Grgac, S., Katović, D., Katović, A., Bischof Vukušić, S.: Thermal and FT-IF analysis of cotton fabrics treated with two different flame retardant agents, 5th International Textile, Clothing & Design Conference – Magic World of Textiles; October 5th to 8th 2010; Dubrovnik, Croatia, Book of Proceedings ISSN 1847-7275, pp. 318-323.
[16] Kovačević, Z., Bischof Vukušić, S., Pušić, T., Petrinić, I., Luxbacher, T.: SEM and thermal characterization of flame retardant functional protective textiles, 15th European Microscopy Congress, September 16th to 21st September 2012; Manchester Central, UK, Book of Proceedings, In Press.
[17] Ghosh, S. K.: Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective, in: Ghosh, S. K. (ed). *Functional Coatings: by Polymer Microencapsulation*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 9783527608478, Weinheim, FRG, (2006).
[18] Magovac, E., Katović, D., Bischof Vukušić, S.: Application of Phase Change Materials (PCM) in Textiles, *Tekstil* **60** (2011) 2-3, pp. 102-108.
[19] Magovac, E. et al.: Microencapsulation for protective purposes, in: Bischof Vukusic, S. and Katovic, D. (eds). *Young scientists in the protective textiles research*, University of Zagreb, Faculty of Textile Technology & FP7-REGPOT-2008-1229801:T-Pot, ISBN 978-953-7105-41-9, Zagreb, (2011), Chapter 12, pp. 215-237.
[20] Flinčec Grgac, S., Katović A., Bischof Vukušić, S., Katović, D.: Preparation of zeolite coated cotton fabrics, AUTEX 2011 Conference, June 8th to 10th June 2011, Mulhouse, France, ISBN 978-2-7466-2858-8, pp. 1069-1075.

[21] Lewin, M.: Handbook of fiber chemistry, Taylor and Francis Group, USA (2007), ISBN 978-0-8247-2565-5

[22] Zdraveva, E., Pejnović, N., Mijović, B.: Electrospinning and Protective Textiles/Porous Microstructures via Electrospinning, in: Bischof Vukusic, S. and Katovic, D. (eds). *Young scientists in the protective textiles research*, University of Zagreb, Faculty of Textile Technology & FP7-REGPOT-2008-1229801:T-Pot, ISBN 978-953-7105-41-9, Zagreb, (2011), Chapter 8, pp. 119-130.

[23] Laxminarayana, K., Jalili, N.: Fuctional Nanotube-based Textiles: Pathway to Next Generation Fabrics with Enhanced Sensing Capabilities, *Textile Research Journal* **75** (2005) 9, pp. 670-680.

[24] Petravic, M. et al.: Decoration of nitrogen vacancies by oxygen atom sin boron nitride nanotubes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010), pp. 15349-15353.

[25] Hua Li., L. et al.: Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling, *J. Mater. Chem.* **21** (2011), pp. 11862-11866.

[26] Domjanić, Ž., Katović, D., Ujević, D.: Sewing of protective clothing, in: Bischof Vukusic, S. and Katovic, D. (eds). *Young scientists in the protective textiles research*, University of Zagreb, Faculty of Textile Technology & FP7-REGPOT-2008-1229801:T-Pot, ISBN 978-953-7105-41-9, Zagreb, (2011), Chapter 17, pp. 333-356.

THE ASSESSMENT OF THE MICROSTRUCTURAL FEATURES OF DUCTILE IRON BY USING THERMAL ANALYSIS

PROCJENA MIKROSTRUKTURNIH ZNAČAJKI NODULARNOG LIJEVA TOPLINSKOM ANALIZOM

Franjo Kozina [1)], Zoran Glavaš [1)*], Faruk Unkić [1)]

[1)] Faculty of Metallurgy, University of Zagreb, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia
* Corresponding author: Zoran Glavaš, e-mail: glavaszo@simet.hr

Sažetak: U ovom radu je analiziran utjecaj parametara koji su registrirani i mjereni toplinskom analizom na mikrostrukturne značajke nodularnog lijeva. Ustanovljeno je da broj nodula/mm^2 i nodularnost rastu s povećanjem temperature eutektičnog pothlađenja (T_{EP}) i grafitnog faktora 1 (GRF 1), te smanjenjem rekalescencije (T_R), grafitnog faktora 2 (GRF 2) i vrijednost prve derivacije krivulje hlađenja na solidus temperaturi (d/dt T_S). Dobiveni rezultati pokazuju da udio ferita raste s povećanjem temperature eutektičkog pothlađenja (T_{EP}), grafitnog faktora 1 (GRF1) i temperature eutektoidne pretvorbe (A_1) te se smanjuje s povećanjem rekalescencije (T_R), grafitnog faktora 2 (GRF 2) i vrijednosti prve derivacije krivulje hlađenja na solidus temperaturi (d/dt T_S). Obrada dobivenih rezultata je provedena višestrukom regresijskom analizom. Na osnovi mjerenih toplinskih parametara formirani su modeli za procjenu mikrostrukturnih značajki (broja nodula/mm^2, nodularnosti i udjela ferita). Visoke vrijednosti koeficijenata korelacije između mjerenih i procijenjenih vrijednosti mikrostrukturnih značajki, potvrđuju da postoji čvrsta korelacija između toplinskih parametara taline nodularnog lijeva i mikrostrukturnih značajki odljevaka od nodularnog lijeva.

Ključne riječi: nodularni lijev, mikrostruktura, toplinska analiza

Abstract: The effect of parameters which are identified and measured by thermal analysis on the microstructural features of ductile iron was analyzed in this paper. It was found that the nodule count and nodularity increase with increasing the temperature of eutectic undercooling (T_{EP}) and graphite factor 1 (GRF 1) and decreasing recalescence (T_R), graphite factor 2 (GRF2) and value of the first derivative of the cooling curve at T_S (d/dt T_S). The obtained results show that the ferrite content increases with increasing the temperature of eutectic undercooling (T_{EP}), graphite factor 1 (GRF 1) and temperature of eutectoid transformation (A_1) and decreases with increasing the recalescence (T_R), graphite factor 2 (GRF 2) and value of the first derivative of the cooling curve at T_S (d/dt T_S).The processing of obtained results was performed by multiple regression analysis. Based on the measured thermal parameters, the models for estimation of microstructural features (nodule count, graphite nodularity and ferrite content) were established. High correlation coefficients between the measured and the estimated values of microstructural features confirm that there is a tight correlation between the thermal parameters of ductile iron melt and microstructural features of ductile iron castings.

Keywords: ductile iron, microstructure, thermal analysis

1. Introduction

Ductile iron is not a single material, but a family of versatile cast irons exhibiting a wide range of properties which are obtained through microstructure control. The most important and distinguishing microstructural feature of all ductile irons is the presence of graphite nodules which act as “crack-arresters” and give ductile iron ductility and toughness superior to all other cast irons, and equal to many cast and forged steels [1, 2]. With an existing world market in excess of 20,0 million product tons per annum, ductile iron has become in the space of sixty years a widely accepted engineering material [3]. Ductile iron castings are used for many structural applications, particularly those requiring strength and toughness combined with good machinability and low cost.

With a high percentage of graphite nodules present in the structure, mechanical properties are determined by the ductile iron metal matrix. A graphite spheroid in a matrix of ferrite provides an iron with good ductility and impact resistance and with a tensile and yield strength equivalent to low carbon steel. Graphite spheroids in a matrix of pearlite result in an iron with high strength, good wear resistance, and moderate ductility and impact resistance.

Chemical composition is one of the most significant factors in determining the metal matrix structure [4 -7]. For example, silicon is a ferrite promoter, while elements such as copper and tin are pearlite promoters. However, nodule count also affects the ferrite/pearlite ratio. 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 [6, 8 - 10].,

Chemical composition does not give the information about the nucleation state of melt which has a significant influence on the nodule count in the microstructure. The melt control method which gives the insight into the nucleation state of the melt is thermal analysis (TA). In the foundries, thermal analysis is performed by the recording of the cooling curves. The cooling curve incorporates the solidification history of the particular sample for which the curve was recorded. Many attempts have been made to correlate the data from the cooling curve with the shape of graphite, microstructural features and mechanical properties in order to obtain a reliable system for melt control [11 - 17].

In this paper the data from the cooling curves are correlated with the microstructural features of ductile iron (ferrite and pearlite content, nodule count, graphite nodularity). Mathematical models for the estimation of microstructural features of ductile iron casting on the base of measured thermal parameters were established.

2. Experimental

The base irons for the production of ductile irons were produced in an acid-lined cupola furnace and a medium frequency coreless induction furnace. The charge materials for cupola furnace consisted of special low-manganese pig iron, ductile iron returns and steel scrap. The charge materials for induction furnace consisted of special low-manganese pig iron, steel scrap, ductile iron returns, ferrosilicon and recarburizer. Preconditioning of the base irons produced in induction furnace was performed by addition of silicon carbide in amount of 1,0 wt. % of the metallic charge.

Thermal analysis of base irons was performed by the advanced thermal analysis system. A sample of the melt was poured into a standardized mould with a thermocouple. For each base iron one cooling curve was recorded and an advanced thermal analysis system was calculated thermal parameters.

The nodularization treatment of the base irons produced in cupola furnace was performed by Flotret method via standard FeSiMg5 alloy. The nodularization treatment of the base irons produced in induction furnace was performed by Cored Wire method, and inoculation was performed with 0.3 wt. % of Ca/Al/Ba containing ferrosilicon. For Cored Wire method, treatment alloy containing 15.40 wt. %Mg, 45.70 wt. %Si and 2.40 wt. %Ce_{MM}. After the nodularization treatment a Y-blocks were cast. The dimensions and the form of the Y-block are specified according to the EN 1563:1997. Altogether, 15 ductile iron melts was made.

Test pieces for the metallographic examinations were machined from Y-blocks and prepared by the standard metallographic technique. Metallographic examinations (the measurement of ferrite content, pearlite content, nodule count and graphite nodularity) were performed by a light metallographic microscope with a digital camera and the image analysis system. On each test piece, three measurements were performed for each analyzed microstructural feature. Average values of microstructural features of each ductile iron were calculated on the basis of individual measurements

3. Results and discussion

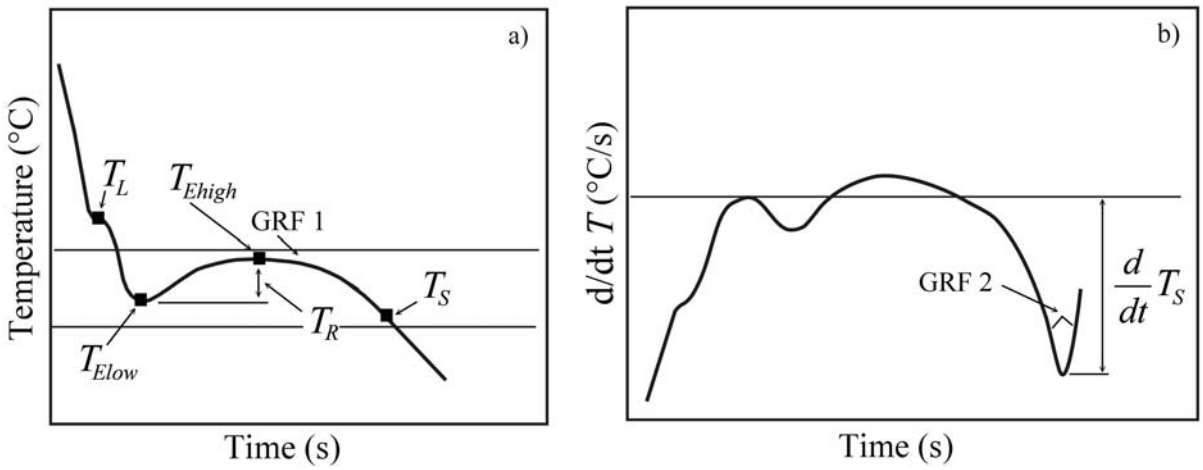
The results of thermal analysis are given in table 1. Only those thermal parameters that are most relevant for assessment of the nucleation potential and metallurgical quality of the base irons are given. The thermal analysis data indicate that the nucleation potential and metallurgical quality of the base iron vary from heat to heat (table 1). Figures 1a, 1b and 2 schematically show the thermal parameters on the cooling curve in the eutectic range, on the first derivative of the cooling curve in the eutectic range and on the cooling curve in the eutectoid range, respectively.

The chemical compositions of examined ductile iron heats are given in table 2. It can be observed from table 2 that between the individual melts there are no significant differences in the content of carbon and silicon. With a carbon content in the ductile irons in the range from 3,62 wt. % to 3,75 wt. % and a silicon content in the range from 2,73 wt. % to 2,98 wt. % carbon equivalents in the range from 4,57 to 4,74 were achieved. This corresponds to hypereutectic compositions. The precipitation of hard and brittle phosphide eutectic was avoided due to the low phosphorus content (0,031 wt. % to 0,044 wt. %). Carbides are avoided due to the low content of elements that promotes the formation of carbides (chromium, manganese). The content of pearlite promoters (manganese, copper, tin) is low, except in the ductile iron heat No. 1 to 3. Magnesium contents are not inside the optimal range (0,035 wt. % and 0,045 wt. %), which has a negative effect on the graphite shape.

Table 1. Thermal parameters of the base iron melts

Base iron heat	Thermal parameters					
	T_{Elow}, °C	T_R, °C	GRF 1	GRF 2	$\frac{d}{dt}T_S$	A_1, °C
1	1141,0	6,1	75	50	-3,08	729,2
2	1141,6	5,4	69	53	-2,99	730,5
3	1137,2	7,4	65	57	-2,95	732,2
4	1136,3	6,2	76	61	-2,83	733,1

5	1139,5	7,5	70	61	-2,91	733,9
6	1140,5	7,5	72	55	-2,93	735,8
7	1136,6	4,9	80	53	-3,02	733,5
8	1139,5	4,9	73	48	-3,15	735,5
9	1139,7	5,7	81	45	-3,23	736,0
10	1142,2	3,3	82	44	-3,17	734,7
11	1142,5	3,5	79	45	-3,27	737,1
12	1142,1	3,1	83	41	-3,38	737,8
13	1143,9	2,6	87	39	-3,50	736,0
14	1145,3	2,5	90	34	-3,60	738,0
15	1148,8	2,0	91	29	-3,62	737,9



a) b)

Figure 1. a) Schematic show of the cooling curve of the ductile iron in the eutectic range with displayed thermal parameters, b) Schematic show of the first derivative of the cooling curve in the eutectic range with displayed thermal parameters

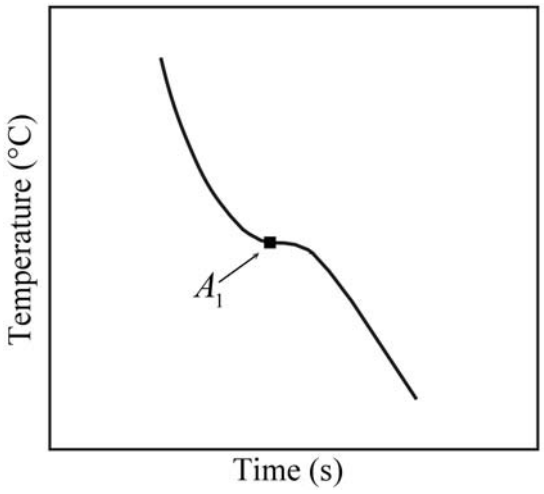


Figure 2. Schematic show of the cooling curve of the ductile iron in the eutectoid range with the displayed thermal parameter

Table 2. Chemical compositions of examined ductile iron heats (wt.%)

Ductile iron heat	Chemical composition, wt. %									
	C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cr	Cu	Sn
1	3,71	2,79	0,16	0,005	0,044	0,026	0,06	0,06	0,57	0,014
2	3,64	2,90	0,17	0,006	0,041	0,028	0,05	0,07	0,40	0,011
3	3,67	2,85	0,16	0,008	0,036	0,030	0,06	0,06	0,28	0,012
4	3,62	2,92	0,29	0,002	0,039	0,032	0,05	0,05	0,12	0,002
5	3,65	2,82	0,27	0,003	0,038	0,026	0,05	0,06	0,13	0,002
6	3,67	2,79	0,25	0,007	0,036	0,026	0,05	0,05	0,07	0,019
7	3,67	2,87	0,17	0,005	0,036	0,033	0,07	0,06	0,08	0,004
8	3,64	2,83	0,23	0,008	0,034	0,030	0,06	0,12	0,08	0,019
9	3,64	2,79	0,18	0,001	0,033	0,024	0,05	0,06	0,08	0,007
10	3,69	2,73	0,17	0,005	0,031	0,026	0,04	0,06	0,11	0,010
11	3,69	2,93	0,19	0,003	0,043	0,036	0,05	0,06	0,08	0,017
12	3,67	2,83	0,18	0,002	0,038	0,032	0,04	0,06	0,07	0,002
13	3,64	2,82	0,18	0,008	0,039	0,028	0,05	0,07	0,08	0,014
14	3,66	2,84	0,16	0,006	0,041	0,030	0,06	0,07	0,09	0,011
15	3,75	2,98	0,19	0,006	0,042	0,033	0,06	0,05	0,08	0,014

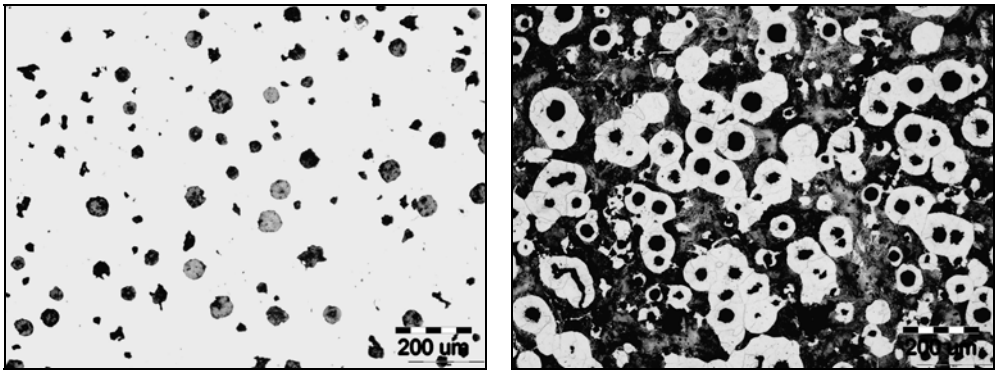
The results of metallographic examinations are given in table 3. The data in table 3, as well as the figures 3 and 4 indicate that there are significant differences in the microstructural features between the ductile iron melts. It is obvious that the nodularity, nodule count and ferrite and pearlite content are not only controlled by chemical composition. Solidification process varied due to differences in the nucleation potential and metallurgical quality of the melts. Analysis of chemical composition of the ductile iron melt does not give information about these essential properties, which strongly affect the resulting microstructural features.

Data analysis shows that there is a correlation between the thermal parameters of base iron melts and microstructural features of ductile irons (tables 1 and 3).

Table 3. Microstructure features of examined ductile iron heats

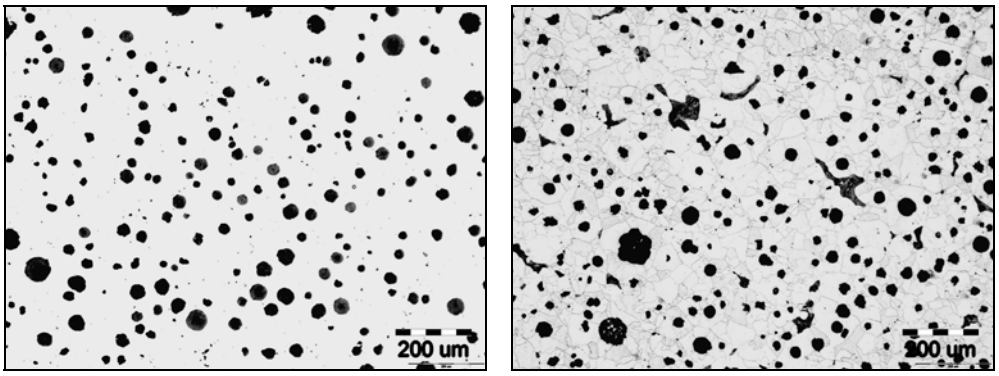
Ductile iron heat	Nodularity, %	Nodule count	Ferrite content, %	Pearlite content, %
1	69,0	95	39,80	60,20
2	71,0	77	50,90	49,10
3	70,0	82	67,30	32,80
4	74,0	86	74,60	25,40
5	71,0	87	75,30	24,70
6	70,0	93	79,90	20,10
7	70,0	96	79,40	20,60
8	75,0	102	80,60	19,40
9	76,0	108	84,70	15,30
10	74,0	110	83,10	16,90
11	77,0	119	86,80	13,20
12	79,0	137	87,50	12,50
13	77,0	146	87,60	12,40

14	82,0	168	92,70	7,30
15	80,0	192	97,00	3,00



a) b)

Figure 3. Optical micrographs of the microstructure of ductile iron heat No. 1: a) no etched; b) etched, nital



a) b)

Figure 4. Optical micrographs of the microstructure of ductile iron heat No. 15: a) no etched; b) etched, nital

Figure 5 shows that the increase of the lowest eutectic temperature (T_{Elow}) results in increase of nodule count. Low T_{Elow} indicates poor nucleation potential of the ductile iron melt i.e. a low number of active sites for nucleation of graphite. A low number of active sites for the nucleation of graphite results in a low nodule count.

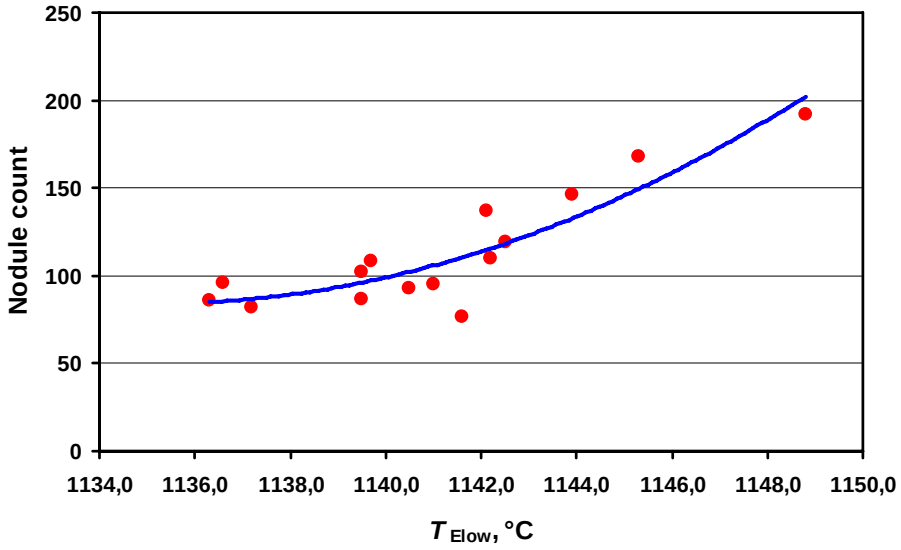


Figure 5. The influence of lowest eutectic temperature (T_{Elow}) on nodule count

As recalescence increases, the nodule count decreases (Figure 6). Recalescence T_R (figure 1a) represents the difference between the highest eutectic temperature T_{Ehigh} and the lowest eutectic temperature T_{Elow}. Recalescence is the indicator of eutectic growth, i.e. the amount of austenite and graphite that are precipitated during the early stage of eutectic solidification. High recalescence indicates poor nucleation properties of the melt. Moreover, high value of recalescence is related to the non-continuous precipitation of graphite during the solidification. A too high amount of graphite precipitated in the early stage of eutectic solidification results in a small amount of available graphite during the later solidification. Due to that, secondary nucleation sites are not activated, which result in a lower nodule count.

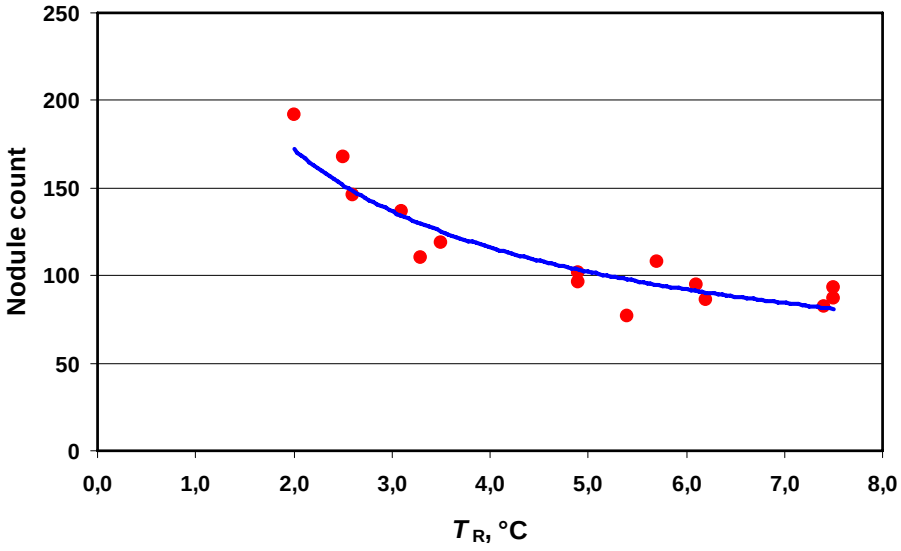


Figure 6. The influence of recalescence (T_R) on nodule count

A figure 7 shows the influence of graphite factor 1 (GRF 1) on nodule count.

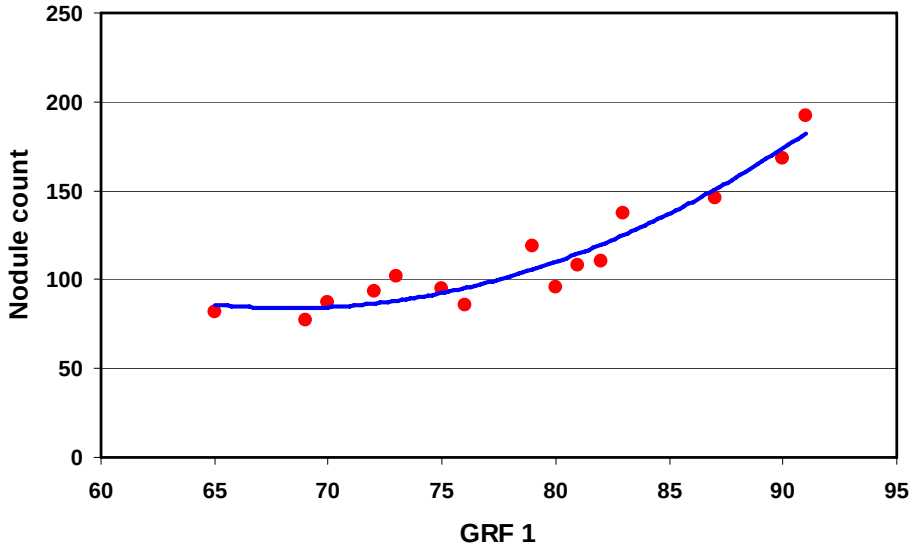


Figure 7. The influence of graphite factor 1 (GRF 1) on nodule count

GRF1 (figure 1a) is a parameter that reflects how much eutectic, i.e. eutectic graphite is precipitated during the second part of the eutectic solidification (from T_{Ehigh} to T_S). This parameter is defined as the relative time for the temperature to drop 15 °C from the highest eutectic temperature (T_{Ehigh}). A high GRF1 indicates a continuous precipitation of eutectic graphite, which is related to the activation of secondary nucleation sites. This results in the moving of the eutectic reaction toward longer times. This mode of eutectic solidification, when the nucleation and the growth of eutectic occur in longer times, results in a higher distribution of sizes of the precipitated graphite, i.e. a higher density of graphite particles in the metal matrix. A higher number of graphite particles during the eutectoid transformation enable the formation of higher ferrite content in the microstructure of ductile iron.

Figure 8 shows that the nodule count increases with decrease of graphite factor 2 (GRF 2). GRF 2 (figure 1b) is a parameter that reflects the change of the cooling rate at the end of the solidification, measuring indirectly thermal conductivity. This parameter is calculated from the cooling rate before and after the solidus. The angle of the first derivative at the solidus temperature (T_S) and the negative peak at the latest segment of the first derivative are used to calculate GRF 2. Low value of GRF 2 indicates high thermal conductivity, which is an indicator of a high amount of graphite (i.e. high nodule count) at the end of the solidification. Low value of the first derivative of the cooling curve at the solidus (higher depth of the negative peak) $\frac{d}{dt}T_S$ (figure 1b) is related to a high thermal conductivity, i.e. high amount of eutectic graphite at the end of the solidification in the ductile iron (high nodule count, figure 9). Therefore, GRF 2 combined with $\frac{d}{dt}T_S$ is a strong indicator of thermal conductivity, i.e. the graphite shape and nodule count in ductile iron.

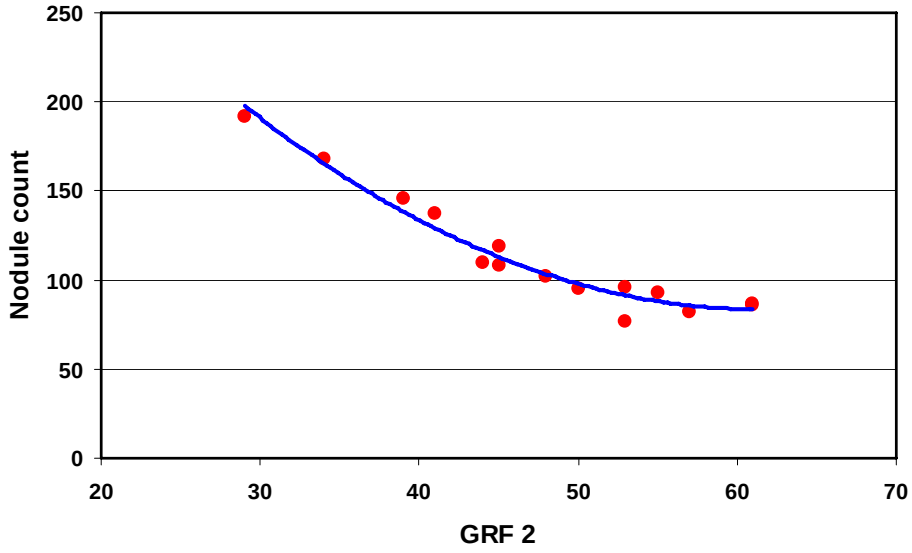


Figure 8. The influence of graphite factor 2 (GRF 2) on nodule count

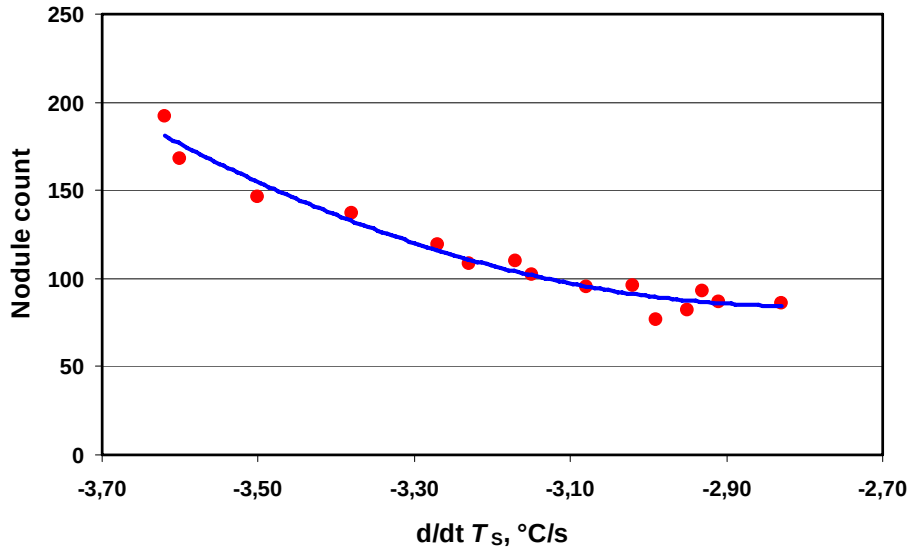


Figure 9. The influence of the value of the first derivative of the cooling curve at the solidus temperature ($\frac{d}{dt}T_S$) on nodule count

Nodule count has a significant influence on graphite nodularity. The increase in nodule count results in a decrease of their size and increases their sphericity. Therefore, the nodularity increases (Figure 10).

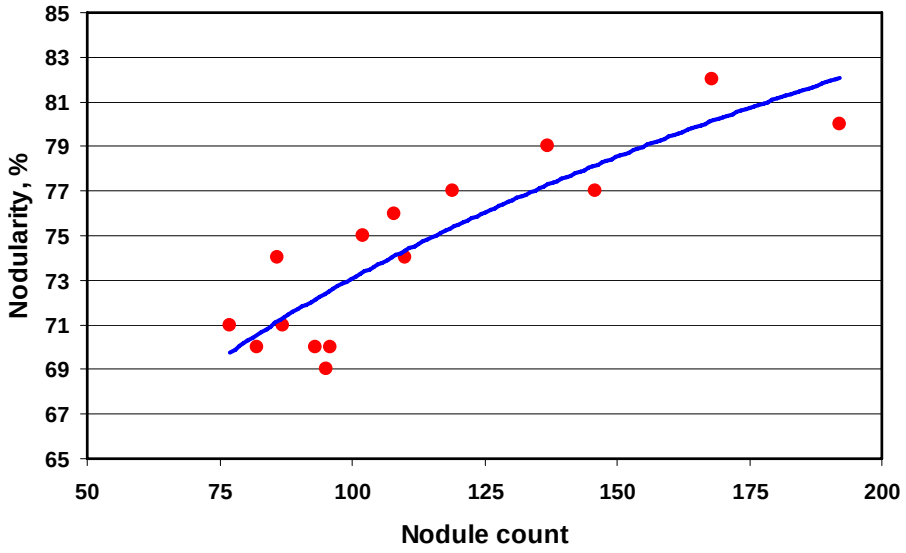


Figure 10. Dependence of nodularity on nodule count

The obtained results show that the increase of the eutectoid temperature (A_1) results in increase of ferrite content in the metal matrix of ductile iron (Figure 11). As the ductile iron cools after solidification, the solubility of carbon in austenite decreases and rejected carbon migrates by diffusion to the graphite nodules where it deposits. The solid state transformation of austenite to ferrite and pearlite occurs at the eutectoid temperature. The higher eutectoid temperature enables a higher diffusion of carbon from austenite to graphite nodules. Low carbon austenite will be transformed to ferrite. Lower eutectoid temperature impairs the diffusion of carbon to the graphite nodules. If the carbon diffusion to the graphite nodules is insufficient, the austenite will be transformed to pearlite.

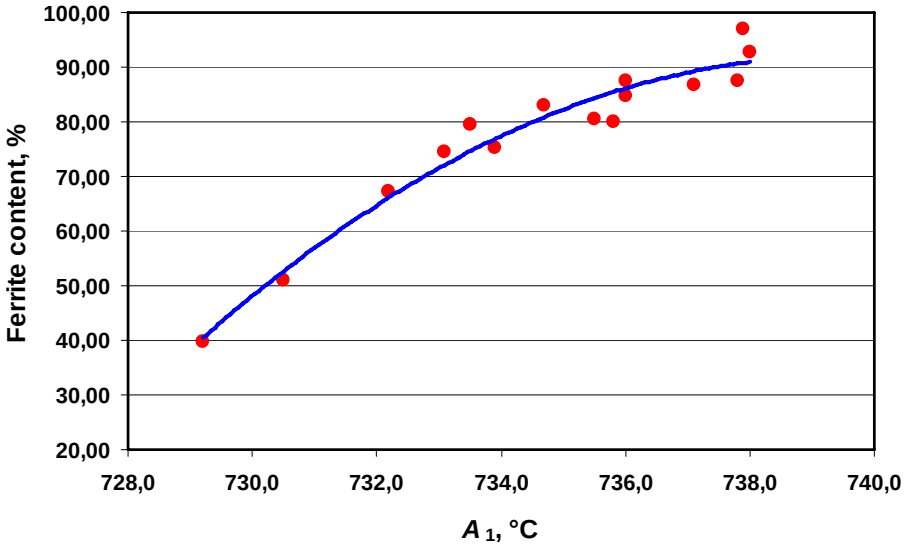


Figure 11. The influence of eutectoid temperature (A_1) on ferrite content in the metal matrix

Nodule count affects the ferrite/pearlite ratio (Figure 12). As previously indicated, during decomposition of austenite during cooling, the excess carbon diffuses out of the austenite lattice structure and deposits on the nearest graphite nodule. The more nodules there are available, the shorter is diffusion distance that carbon has to travel and the more complete is the decomposition of the austenite to ferrite.

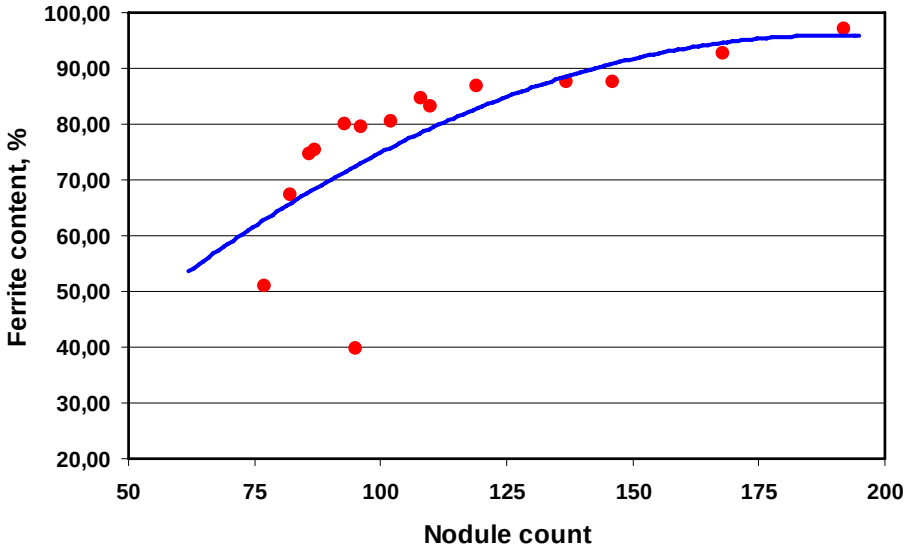


Figure 12. The influence of nodule count on ferrite content in the metal matrix

The processing of obtained results was performed by multiple regression analysis. Based on the measured thermal parameters (table 1) models for estimation of microstructural features (nodule count, graphite nodularity and ferrite content) were established. With the goal of achieving a higher accuracy, separate models were established for each microstructural feature:

$$\text{Nodule count} = -3523{,}477 + 2{,}762 \cdot T_{\text{Elow}} + 2{,}925 \cdot T_{\text{R}} + 1{,}821 \cdot \text{GRF 1} + 0{,}733 \cdot \text{GRF 2} - 92{,}425 \cdot (\text{d/dt } T_{\text{S}})$$

Correlation coefficient: R = 0,9728

$$\text{Nodularity} = 84{,}834 - 0{,}079 \cdot T_{\text{Elow}} - 0{,}520 \cdot T_{\text{R}} + 0{,}090 \cdot \text{GRF 1} + 0{,}281 \cdot \text{GRF 2} - 19{,}277 \cdot (\text{d/dt } T_{\text{S}}),\ \%$$

Correlation coefficient: R = 0,8921

$$\text{Ferrite content in the metal matrix} = -3364{,}114 - 0{,}559 \cdot T_{\text{Elow}} - 0{,}928 \cdot T_{\text{R}} + 0{,}489 \cdot \text{GRF 1} + 0{,}170 \cdot \text{GRF 2} + 11{,}230 \cdot (\text{d/dt } T_{\text{S}}) + 5{,}544 \cdot A_1,\ \%$$

Correlation coefficients: R = 0,9670

Pearlite content in the metal matrix = 100 – Ferrite content in the metal matrix, %

The high correlation coefficients between the measured and the estimated values of microstructural features confirm that there is a tight correlation between the thermal parameters of ductile iron melt and microstructural features of ductile iron castings.

Tables 4 to 6 show a comparison of the measured microstructural features and estimated microstructural features by models.

Table 4. Comparison of measured and predicted nodule count

Ductile iron heat	Nodule count (measured)	Nodule count (predicted by model)	Difference
1	95	104	9
2	77	86	9
3	82	72	-10
4	86	78	-8
5	87	87	0
6	93	91	-2
7	96	94	-2
8	102	97	-5
9	108	120	12
10	110	115	5
11	119	121	2
12	137	134	-3
13	146	154	8
14	168	168	0
15	192	177	-15

Table 5. Comparison of measured and predicted nodularity

Ductile iron heat	Nodularity (measured)	Nodularity (predicted by model)	Difference
1	69	72	3
2	71	71	0
3	70	70	0
4	74	71	-3
5	71	71	0
6	70	70	0
7	70	73	3
8	75	74	-1
9	76	75	-1
10	74	74	0
11	77	76	-1
12	79	78	-1
13	77	80	3
14	82	81	-1
15	80	80	0

Table 6. Comparison of measured and predicted ferrite content in the metal matrix

Ductile iron heat	Ferrite content (measured)	Ferrite content (predicted by model)	Difference
1	39,8	45,9	6,1
2	50,9	52,0	1,1
3	67,3	61,2	-6,1
4	74,6	75,2	0,6
5	75,3	72,8	-2,5
6	79,9	82,5	2,6
7	79,4	76,9	-2,5
8	80,6	80,6	0
9	84,7	85,1	0,4
10	83,1	79,7	-3,4
11	86,8	90,2	3,4
12	87,5	94,7	7,2
13	87,6	84,5	-3,1
14	92,7	94,4	1,7
15	97,0	91,7	-5,3

Tables 4 to 6 show very good agreement between measured and predicted values of microstructural features, which is confirmed by high values of coefficient correlations between the models outputs and the corresponding values obtained by measuring.

Conclusions

The obtained results confirmed that the thermal analysis is melt control method which gives the best insight into the nucleation potential and metallurgical quality of the melt. The parameters which are identified and measured by thermal analysis could be applied in the assessment of influence of process parameters on solidification, i.e. for the assessment of metallurgical quality and nucleation potential of the melt and microstructural features and mechanical properties of ductile iron castings. The high correlation coefficients between the measured values of microstructural features and the estimated values of microstructural features obtained by model confirm that there is a tight correlation between the thermal parameters of ductile iron melt and microstructural features of ductile iron castings.

References

[1] …, The Sorelmetal Book of Ductile Iron, Rio Tinto Iron & Titanium, Montreal, Canada, 2004.

[2] …, Ductile Iron Data for Design Engineers, Rio Tinto Iron & Titanium, Montreal, Canada, 1998.

[3] …, A Modern Casting Staff Report, 45th Census of World Casting Production – 20010, Modern Casting 101(2010) 12, 16 – 19.

[4] 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.

[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] X. Guo, D. M. Stefanescu, Solid Phase Transformation in Ductile Iron – A Benchmark for Computational Simulation of Microstructure, AFS Transactions 105(1997), 533 - 543.
[9] 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. svibnja 2002., 319 - 331.
[10] M. Trbižan, S. Spaić, P. Mrvar, J. Medved, Preiskava evtektoidne premene pri sivi litini s kroglastim grafitom s termično analizo in dilatometrijo, Zbornik referatov 38. livarskog strokovnog posvetovanja, ur. M. Trbižan, Društvo Livarjev Slovenije, Portorož, 22. – 23. svibnja 1997., 73 - 90.
[11] D. M. Stefanescu, Solidification of Flake, Compacted/Vermicular and Spheroidal Graphite Cast Irons as Revealed by Thermal Analysis and Directional Solidification Experiments, Proceedings of the Third International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron, The Physical Metallurgy of Cast Iron, ur. H. Fredriksson, M. Hillert, Elsevier Science Publishing Company, Stockholm, Sweden, August 29 - 31, 1984., 151 - 162.
[12] C. A. Bhaskaran, D. J. Wirth, Ductile Iron Shrinkage Evaluation Through Thermal Analysis, AFS Transactions 110(2002), CD-ROM izdanje, rad br. 02-003.
[13] C. R. Loper, Jr., R. W. Heine, M. D. Chaudhari, Thermal Analysis for Structure Control, Proceedings of the Second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, The Metallurgy of Cast Iron, Georgi Publishing Company, ur. B. Lux, I. Minkoff, F. Mollard, Geneva, Switzerland, 29 – 31 May 1974., 639 – 657.
[14] E. F. Ryntz, Jr., J. F. Janowak, A. W. Hochstein, C. A. Wargel, Prediction of Nodular Iron Microstructure Using Thermal Analysis, AFS Transactions 79(1971), 141 - 144.
[15] R. Monroe, C. E. Bates, Thermal Analysis of Ductile Iron Samples for Graphite Shape Prediction, AFS Transactions 90(1982), 307 - 312.
[16] 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.
[17] S. Chang, D. Shangguan, D. M. Stefanescu, Prediction of Microstructural Evolution in SG Cast Iron from Solidification to Room Temperature, AFS Transactions 99(1991), 531 - 541.

INFLUENCE OF GRAPHITE STRUCTURE ON VOLT-AMPERE CURVE IN GRAPHITE-COPPER SLIDING PAIRS

Stanislav Krcho
KOMPOZITUM Ltd., R@D department,
Dopravna 3A, 955 01 Topolcany 1, Slovakia (krcho@kompozitum.sk)

Abstract: The physical transport properties of graphite-copper sliding contact systems were examined for volt ampere dependence. The experimental curve was measured on typical, representative graphite materials as turbostratic structure and hexagonal structure, with different crystallite sizes L_a. The shape of volt-ampere curve was analyzed for influence of transport electrons and phonons across the sliding pair.
The results are as follows:

1. The shape of volt-ampere curve depends on the electron and phonon scattering;
2. If the crystallite sizes L_a of graphite are large, the volt ampere curve is nonlinear. On the other hand, if the crystallite sizes L_a are small, the volt ampere curve is near-linear.

The transport properties of graphite-copper contact can affect the electrical part wear of graphite.

Key words: graphite, carbon, sliding contact, V-A curve dependence, graphite crystallite

INTRODUCTION

Due to their unique sliding properties, carbon and graphite materials are widely used as sliding contacts. Low van der Waals interaction in c-axis direction allows for sliding of carbon and graphite materials across the counterface without further additives. These self-lubricating properties predetermine graphite as material valuable for mechanical applications, such as dynamic sliding bearings and seals. Fig.1 shows a sliding graphite-copper pair. The actual contact area is approximately 10^6 times smaller than the graphite sample area directed at the copper contact.

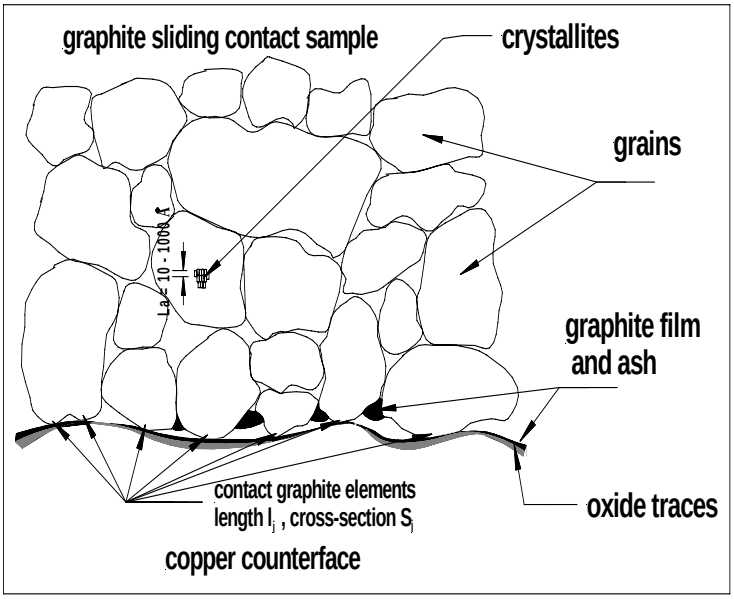


Fig.1 Geometry of sliding graphite-copper pair.

In addition to its sliding properties, graphite has good electrical and thermal conductivity, allowing for applications in mechanical-electrical sliding contact areas such as electric current collectors for trains, trams and trolleybuses, and brushes for electrical motors. The durability of graphite sliding contacts is important and is measured by their wear. The wear of graphite sliding collector is the sum of mechanical and electrical wear. For electrical wear it is important to trace the volt-ampere (V-A) curve of the graphite - copper contact pair. Experimentally measured volt-ampere curves are shaped as $U=KI^m$, where U represents voltage, I electric current, K is a constant coefficient, and m changes according to the type of graphite material, objective contact conditions, and contact pressure [1]. It is known that, under equal V-A curve measurement conditions the V-A curvature shape depends on the individual type of graphite material by world producers. Volt-ampere curves vary from near linear shape to strong, curved shape, where m = 0.2 to 0.8, and are characteristic for individual brands of graphite material by world producers. V-A curvature has been studied by a number of authors [2] [3] [4], [5], [6], who analyzed the dependence of voltage and current through changes of impedance in sliding contact due to changes in resistance, temperature, electromagnetic zone, induction, and capacity.

This work aims to explain V-A curvatures of sliding graphite contact by analyzing transport processes dependent on structural parameters of graphite materials, using band theory of electrical conductivity and electron and phonon scattering mechanism in contact element.

EXPERIMENT

V-A curve measurements were carried out using a general method of graphite materials characterization with regard to real application tests. Experimental testing was applied to short-circuited commutator, where the dependence of voltage U(V) on the electric current I(A) was measured. Graphite brushes in 12.5 x 32 x 25 mm sizes were used as test samples. Tests were carried out at the temperature of 23º C, relative humidity of 54%, with 0.3 kg/cm^2 pressure on test samples, and the sliding speed of 25 m/s. While gradually increasing voltage, the curve of voltage dependence on direct electrical current was measured. Each measuring point was stabilized into equilibrium for 2 minutes. The voltage decrease was measured on the plus and the minus contacts and was divided by 2. The mean value of voltage drop was thus obtained. The counterface was a short-circuited copper commutator. Generally, the V-A curve shape depends on the different types of graphite materials. To compare the influence of graphite structure on the V-A curve, graphite samples with different crystallite sizes were selected. The crystallite size was measured using the X-ray diffraction of sliding contact method and the crystallite size was determined by the X-ray of plane 110 method, as per authors [7], [8]. No.1 sample had the basal plane crystallite dimension of L_a = 60 nm and + / - 5 nm, while the crystallite size in the c-axis plane L_c of planes 002 and 004 was not measured due to the fact that excessive electrical resistance values for c-axis were 10^4 greater than the basal plane electrical resistance and was negligible. No. 2 sample had a crystallite size of L_a = 4 nm + / - 0,5 nm. The No. 1 sample, with crystallite size 60 nm, is characterized by a hexagonal graphite structure typical for electrographite materials and sample No.2, with crystallite size 4 nm, is characterized by a typical structure for turbostratic, carbon-graphite materials. Fig.2 shows the sample No.1 V-A curve, representing electrographite materials, and sample No.2 representing carbon-graphite materials. The graph shows substantial V-A curvature, typical for materials with a high degree of graphitization, characterized by large crystallite size L_a.

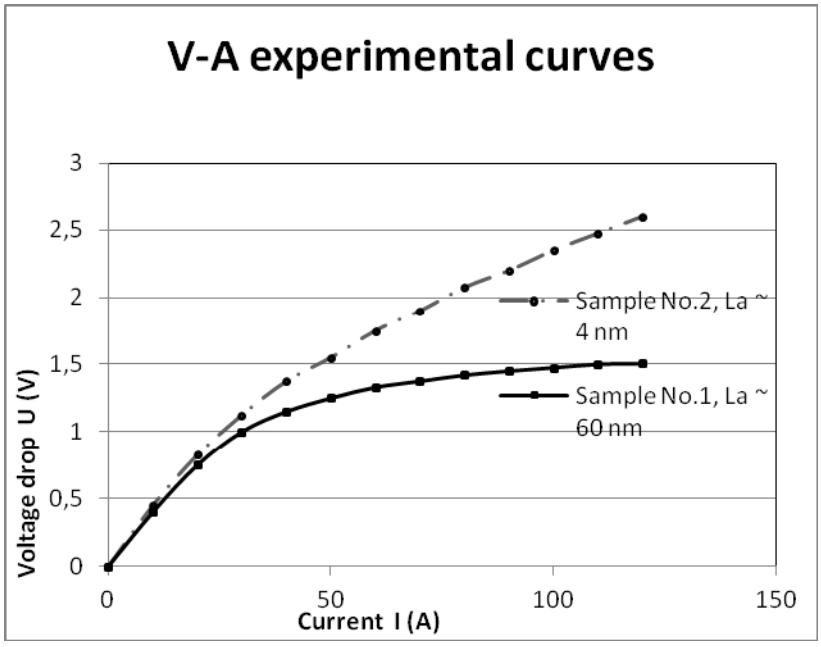


Fig. 2 Experimental V-A curves depending on crystallite size L_a.

Subsequently, the V-A dependence of carbon-graphite material with lower graphitization temperature and less-developed hexagonal structure, characterized by small crystallite size L_a,

was measured. The V-A curve of No. 2 sample is shown in Fig. 2. The figure shows that, increasing the voltage, the current density increases near linearly, and the curvature is smaller than that of sample No.1. A comparison of the V-A sliding contact dependence shows that the material with larger crystallites L_a shows more V-A curvature than the material with smaller crystallites L_a.

ANALYSIS

V-A dependence is determined by the dependence on current and voltage. Figure 2 shows that the dependence is determined by U = (tgφ) I, where U is voltage, I is current, and tgφ factor is the electrical resistance R while angle φ changes. It follows that resistance R varies and depends on the current tgφ = R(I). Increasing the current leads to increased heat by Joule losses. The temperature increase affects the specific electrical resistance of contact and thereby the value of electric current I. To investigate the voltage dependence on current, the following assumptions were established:

- The curve shape in the V-A contact element determines the V-A curve shape of the contact
- The specific electrical resistance at room temperature T_o is the same across the graphite sample
- Joule heat losses occur in contact with graphite due to the higher resistance of graphite compared with copper and Joule heat losses in copper are neglected
- Heat generated by Joule losses in the graphite contact is diverted back into the graphite samples and heat diverted to the copper contact points, and to the environment, is neglected
- The temperature gradient in the graphite contact is considered stable and independent of time
- Relaxation time of electrons scattering on thermal vibrations is neglected since under real temperatures the diffusion path L_{em} is too large and does not affect the specific electrical resistance [11]

In graphite sliding contact element I_i the electric current flows through the graphite element with length l_i, cross-section S_i, specific electrical resistance ρ_i, thermal conductivity λ_i, and voltage U_i.

V-A dependence curve is generally expressed as follows: U = RI. For any graphite element, the following general equation of dependence between electric voltage and current is valid:

$$U_i=\rho_i l_i I_i / S_i \qquad (1)$$

For the specific electrical resistance of graphite material in an electric field, according to [10], [12], the following equation is valid:

$$\rho_i = \frac{2ml_i v_d}{\eta e^2 L_{em}} \qquad (2)$$

where m – effective electron mass

l_i – length of analyzed element

v_d – drift velocity

$\eta = \eta_{e} + \eta_{h}$ –free electron and hole content per unit volume
e – electron charge
L_{em} – relaxed, free mean electron path

By Mathiessen's rule, contributions to electrical resistance can be considered additive. To the specific electrical resistance of relaxed, free mean path is added a resistance contribution arising from the scattering of electrons at the interfaces between crystallites L_a. For the resulting resistance element the following is valid:

$$\rho_i = \frac{2ml_i v_d}{\eta e^2}\left(\frac{1}{L_{em}} + \frac{1}{L_a}\right) \qquad (3)$$

The specific electrical resistance consists of filling the conductivity band with electrons bouncing from the valence band and the scattering of electrons at the interfaces between crystallites L_a.

The specific electrical resistance of graphite is described by band theory where electrons, bouncing from the valence band into the conductivity band, create the electrical conductivity of graphite. Generally, for room and higher temperatures, the specific electrical resistance of single crystals is exponentially dependent on temperature [9], [10], [12]:

$$\rho_{em} = a \exp\left(E_g/k_B T_i\right) \qquad (4)$$

where:
a – constant independent of temperature
E_g – activated energy
T_i – temperature
k_B – Boltzmann constant

Combining equations (2), (3) and (4) for specific electrical resistance of graphite element contact $\rho_{i,}$ an equation is obtained:

$$\rho_i = \rho_{oi}\left(\frac{1}{L_a} + a \exp\left(E_g/k_B T\right)\right) \qquad (5)$$

where ρ_{oi} is a constant independent of element contact temperature. For equilibrium, the energy supplied to the sliding contact element is equal to the energy diverted by the sliding contact into the graphite samples. The energy discharged onto film and into the copper counterpart is neglected since the graphite samples are heated during experiments. . The amount of energy supplied to the sliding contact is created by Joule losses of the electric current $Q_{ei}=R_i I_i^2$. This heat is diverted from the graphite element according to relation: $Q_{\lambda i}=\lambda_i(S_i/l_i)\text{grad}T_i$. In the state of equilibrium it is defined as:

$$R_i I_i^2 = \lambda_i (S_i/l_i)\ \text{grad}\ T_i \qquad (6)$$

Thermal conductivity is dependent on temperature, according to [12], [13], [14]:

$$\lambda_i = \frac{1}{2} c v L_\lambda (T_i - T_o) \qquad (7)$$

ν – phonon velocity

c – thermal capacity
λ_i – thermal conductivity
T_i – temperature in graphite contact element
T_o – environment temperature
L_λ – free, mean path of phonons

Generally, free mean scattering path of phonons is composed of different scattering mechanisms, as the sum of inverted values of all types of the scattering process:

$$\frac{1}{L_\lambda} = \sum \frac{1}{L_i} \qquad (8)$$

where L_i are the free, mean paths of individual phonon scattering mechanisms . For ambient and higher temperatures, the inverted value of the mean free scattering path is given by the sum of the inverted values of mean free path of the scattering mechanism at crystallite boundaries L_a, and the inverted value of the mean free phonon-phonon interaction scattering by the Umklapp process – L_u. Other mechanisms can be neglected, [11], [13] [14], [15].

Then, for the mean free path of phonons, the following is valid: $\frac{1}{L_\lambda} = \frac{1}{L_a} + \frac{1}{L_u}$ (9)

The mean free path of the phonon-phonon interaction by the Umklapp scattering process depends on the temperature and decreases exponentially with increasing temperature according to:

$$L_u \sim A\exp(B/T), \qquad (10)$$

where A and B are constants.

After substituting equations (5), (7), (9), (10) into the energy balance equation (5) the following equation is formed:

$$\rho_{oi}\left(\frac{1}{L_a} + a\exp(E_g / k_B T_i) \right) \frac{l_i}{S_i} I_i^2 = \frac{1}{2} \frac{1}{\frac{1}{L_a} + \frac{1}{A\exp(B/T_i)}} cv(S_i / l_i)(T_i - T_o) \qquad (11)$$

Equation (11) was solved using Taylor development and Cardan formulas. The explicit solution of the equation is too extensive to publish in this work. The solution is generally the case $T_i \sim f(I_i^2)$ for high current. To determine the V-A curvature shape, φ angles of curvature were determined, which introduce the V-A curvature directive. Directive φ is determined by equation (11) for currents $I_i \rightarrow 0$ when $T_i \rightarrow .T_o$. For small currents, directives were determined given angles φ, according to crystallite size L_a. For large currents labeled $I_i \rightarrow \infty$, φ angles of V-A dependence show characteristics according to the curvature of the crystallite size L_a. Crystallite size L_a influences V-A curvature according to the following equation (11):

1. If $L_a >> L_u$ and $L_a >> \frac{1}{a\exp(E_g/k_B T_i)}$

for $I_i \rightarrow 0$ then $T_i \rightarrow T_o$ and $U = (\rho_{oi}a + \rho_{oi}a(E_g/k_BT_o))\, I$,
where $(\rho_{oi}a + \rho_{oi}a(E_g/k_BT_o)) = tg\ \varphi_{g1}$

for $I_i \rightarrow \infty$ then $T_i \rightarrow \infty$ and $U = (\rho_{oi}a)\, I$, where $\rho_{oi}a = tg\ \varphi_{g2}$
and angle $\varphi_{g1} > \varphi_{g2}$

2. If $L_a < L_u$ and $L_a < \dfrac{1}{a\exp(E_g/k_BT_i)}$

for $I_i \rightarrow 0$ then $T_i \rightarrow T_o$ and $U_i = \left(\rho_{oi}\dfrac{1}{L_a} + \rho_{oi}a + \rho_{oi}a(E_g/k_BT_o)\right) I_i$,

where $\rho_{oi}\dfrac{1}{L_a} + \rho_{oi}a + \rho_{oi}a(E_g/k_BT_o) = tg\ \varphi_{c1}$

for $I_i \rightarrow \infty$ then $T_i \rightarrow \infty$ and $U_i = \left(\rho_{oi}\dfrac{1}{L_a} + \rho_{oi}a\right) I_i$, where $\rho_{oi}\dfrac{1}{L_a} + \rho_{oi}a = tg\ \varphi_{c2}$
and angle $\varphi_{c1} > \varphi_{c2}$.

The analysis indicates that angle φ_{c1} of graphite material with small crystallites L_a, at current limited to zero $I_i \rightarrow 0$, is larger than angle φ_{c2} for large currents, and the line is curved, which is in agreement with the experiment. Angle φ_{g1} of graphite material with large crystallites L_a, at current limited to zero $I_i \rightarrow 0$, is larger than angle φ_{g2} for high current, and the line is also curved, which is in agreement with the experiment. The curve is nonlinear and is curved so that, at high current levels, a small voltage change significantly changes the current value, which is consistent with the experimentally measured characteristics in Fig. 2. The curve slope of angle φ_{c1} compared with φ_{c2}, and curve slope φ_{g1} compared with φ_{g2} lead to the conclusion that the V-A curve of graphite material is curved and non-linear, which is consistent with the measured experimental data in Fig. 2 and the published knowledge [1].

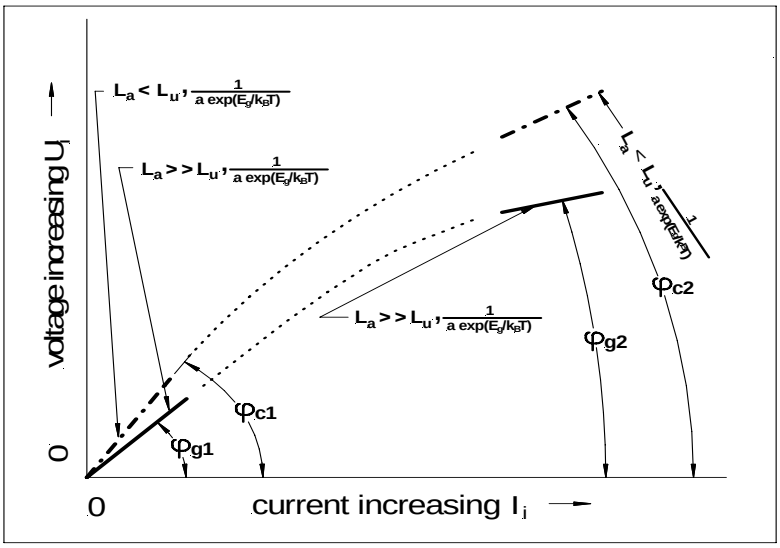


Fig.3 Interpretation of V-A curves depending on crystallite size L_a.

In case the current is limited to zero $I_i \rightarrow 0$, Fig. 3 shows that angle φ_{g1} in graphite material with large crystallites L_a is smaller than angle φ_{c1} in graphite material with small L_a crystallites. For large currents I_i shown in Fig. 3, angle φ_{g2} in graphite material with large crystallites L_a is smaller than angle φ_{c2} in graphite materials with small crystallites L_a. Angle

φ_{g2} is smaller than angle φ_{c2} and the V-A curve is more curved at angle φ_{g2} than angle φ_{c2}. The analysis following equation (11) shows that the V-A curve of graphite sliding contact with larger crystallites L_a is more curved than with smaller crystallites L_a, which is in agreement with experimentally measured values in Fig. 2.

The dependences in Fig.2 show that materials with larger graphite structure crystallites L_a are more sensitive to changes of voltage by increasing and decreasing the current. In more graphitic materials, at small increases of voltage, the current increases faster than in less graphitic materials. This effect can cause a change in thermal expansion of contact and can affect the wear of graphite sliding material.

CONCLUSIONS

Analysis of V-A curve shows that the larger the graphite crystallites, the more curved is the V-A dependence of graphite sliding contact, which is typical for graphite structure materials approximating hexagonal structure. For poorly developed crystallites, typical for carbon-graphite materials, the V-A curve is nearly linear and less curved than in hexagonal graphite structure. This conclusion is subject to equal physical conditions of sliding contact operation with the crystallite size L_a being the only variable parameter. The analytical results of influence of the material structure on V-A curvature are in accordance with the measured experimental V-A graph results.

REFERENCES

[1] Carbon Brushes and Electrical Machines, Morganite Carbon Limited, Battersea Church Road, London S.W.II, 1961
[2] Bryant, M.D., Electrical contacts, Proc. of the Fortieth IEEE Holm Conf. on Electrical Contacts, 1994
[3] Malucci, R.D., Proc. of the Forty-Second IEEE Holm Conf., on Electrical Contacts, 1996
[4] Schubert, R., Journals Phys. Rev., **13**, Issue 2, 1991
[5] Murrell, S.R., Electrical contacts, Proc. of the Fortieth IEEE Holm Conf. on Electrical Contacts, 1997
[6] Mayeur, R., Elemente D´une theorie des contacts glissants, Revue general de L´Electricite, No.4, 1955
[7] Finkelstejn, G.B.I., Conf. 1. Tschechoslowakische kunstkohle tagung, Bojnice, 1969
[8] Wang, L., & co. Conf. Materials Science & Technology, Michigan, 2009
[9] Sulepov, S.V., Fizika uglegrafitovych materialov, Izdatelstvo metalurgia, Moskva, 1972
[10] Loebner E.E. & co. Journals Phys. Rev., **102**, 46, 1956
[11] Cesnak, L., Dissertation thesis, FEI STU Bratislava, 1974
[12] Kelly, B.T., Physics of graphite, Applied Science Publishers, London, New Jersey,1981
[13] Kelly, B.T., CARBON, Vol.**6**., No 4, Pergamon press 1968
[14] Null, M.R. & co. CARBON, Vol.**11**, No.2, Pergamon press,1973
[15] Taylor, K.E. & co. CARBON, Vol.**6**, No.4, Pergamon press,1968

KARAKTERIZACIJA SOL-GEL TIO_2 PRAHA IR-SPEKTROSKOPIJOM

CHARACTERIZATION OF SOL-GEL TIO_2 POWDER BY MEANS OF THE IR-SPECTROSCOPY

Davor Ljubas[1], Ivana Bačić[2], Lidija Ćurković[1], Veronika Marinović[2]

[1]Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb

[2]Centar za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja "Ivan Vučetić", MUP-RH, Ilica 335, Zagreb

Sažetak: U ovom radu napravljena je FTIR analiza sol-gel TiO_2 uzoraka nakon toplinske obrade na temperaturi od 100, 150, 200, 250, 300, 350, 450 i 550 °C u području valnih duljina od 4000 cm^{-1} do 600 cm^{-1}. Za pripravu sola kao prekursor korišten je titanov izopropoksid, 2-propanol kao otapalo, uz dodatak nitratne kiseline kao katalizatora, acetilacetona za peptizaciju te organskog aditiva polietilenglikola (PEG-a). FTIR analizom praćen je proces od sušenja gela do kristalizacije TiO_2 praha u temperaturnom području od 100 °C do 550 °C te je utvrđen položaj karakterističnih vrpci. IR-spektri sol-gel TiO_2 međusobno se razlikuju ovisno o temperaturi toplinske obrade. Kod viših temperatura (iznad 250 °C) IR-spektri gube vrpce karakteristične za organske spojeve koji su korišteni za pripravu sola, a nastaju i pojačavaju se vrpce karakteristične za kristalne faze TiO_2.

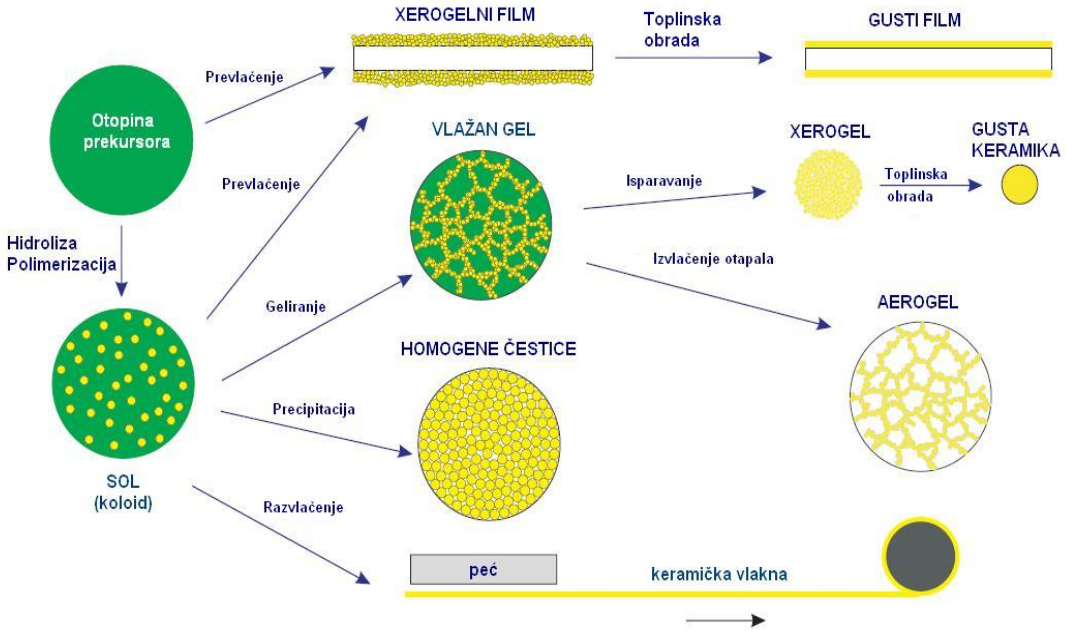
Ključne riječi: sol-gel sinteza, TiO_2, Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Abstract: In this paper Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis of sol-gel TiO_2 samples after heat treatment at 100, 150, 200, 250, 300, 350, 450 and 550°C in the wave numbers range of 4000 cm^{-1} to 600 cm^{-1} was made. For the sol preparation the following components were used: titanium isopropoxide as a precursor, 2-propanol as solvent, nitric acid as a catalyst, acetylacetone for peptization and organic additive polyethylene glycol (PEG). Process from drying the gel to the crystallization of TiO_2 powder in the temperature range of 100°C to 550°C was determined by FTIR analysis. IR spectra of sol-gel TiO_2 differ from each other depending on the temperature at which they are treated, at higher temperatures (above 250°C) IR spectra lose their characteristic bands for organic compounds that are used for the preparation of sol, and the resulting amplified bands characteristic for the crystal phases of TiO_2.

Keywords: sol-gel synthesis, TiO_2, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

1. UVOD

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. Sol-gel proces omogućava stvaranje 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, optika, zrakoplovna i svemirska tehnologija, građevina, strojarstvo, kemijsko inženjerstvo, procesna tehnika i mikrosustavi [1-10]. Mogućnosti dobivanja različitih proizvoda prikazani su na slici 1.



Slika 1. Dobivanje različitih proizvoda sol-gel postupkom [3].

Za opisivanje sol-gel postupka na funkcionalnoj razini koriste se tri reakcije: hidroliza, kondenzacija alkohola i kondenzacija vode. Do geliranja sustava dolazi reakcijama hidrolize i kondenzacije alkoksida prekursora, uz kiselinu ili bazu kao katalizator. Reakcija hidrolize i kondenzacije mogu se prikazati sljedećim reakcijama (za titanov izopropoksid kao prekursor i i-propanol kao otapalo) [4]:

$$Ti(OC_3H_7)_4 + xH_2O \rightarrow Ti(OC_3H_7)_{4-x}(OH)_x + xHOC_3H_7 \quad (1)$$

$$2\,[Ti(OC_3H_7)_{4-x}(OH)_x] \rightarrow Ti(OC_3H_7)_{4-x}(OH)_{x-1} - O - Ti(OC_3H_7)_{4-x-1}(OH)_x + HOC_3H_7 \quad (2)$$

Prije kalciniranja materijal ima sljedeći kemijski sastav, pri čemu svaki titanov atom čini dio mreže:

$$Ti(OC_3H_7 \text{ ili } OH)_{2-y}(O)_y, \quad y = 1 \text{ ili } 2 \quad (3)$$

Nakon kalciniranja, svaki atom kisika vezan je na titanov atom, zbog čega se stvara homogena oksidna mreža (TiO_2). Ovaj korak opisuje sljedeća jednadžba, kada je svaki titanov atom okružen trima atomima kisika i jednom –OH ili jednom –OR skupinom:

$$2\,[Ti(OC_3H_7 \text{ ili } OH)(O)] \xrightarrow{\text{zrak} \;>\; 400°C} 2TiO_2 + 3CO_2 \uparrow + 4H_2O \uparrow \qquad (4)$$

U ovom radu provedena je sinteza TiO_2 praha sol-gel postupkom, a za praćenje procesa od sušenja gela do kristalizacije TiO_2 praha u temperaturnom području od 100 °C do 550 °C korištena je FTIR analiza u području valnih duljina od 4000 cm^{-1} do 600 cm^{-1}. Dobiveni IR spektri uspoređeni su međusobno, a karakterizacija je potpomognuta usporedbom s referentnim TiO_2 P25 (komercijalni proizvod tvrtke Degussa) prahom i PEG-om. Ova usporedba učinjena je radi činjenice da se dobiveni TiO_2 prah planira koristiti u eksperimentima fotokatalitičke razgradnje organskih tvari u vodenim otopinama, a danas se TiO_2 tvrke Degussa pod oznakom „P25“ (sastoji se od 80% kristalnog oblika anatas i 20% kristalnog oblika rutil) intenzivno koristi kao referentna smjesa u eksperimentima s fotokatalitičkom oksidacijom. Dodatkom PEG-a uspijeva se osigurati hrapavija površina čestica i/ili filmova TiO_2 uz očuvanje većeg omjera anatas kristalnog oblika TiO_2 u odnosu na rutil TiO_2. što je povoljnije za slučaj korištenja TiO_2 u fotokatalitičkim postupcima oksidacije organskih tvari [11].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Za pripravu sola korištene su sljedeće komponente: titanov izopropoksid ($Ti(C_3H_7O)_4$)-TIP) kao prekursor, 2-propanol (C_3H_7OH)-PrOH) kao otapalo, nitratna kiselina (HNO_3)-HN) kao katalizator, acetilaceton ($CH_3(CO)CH_2(CO)CH_3$)-AcAc) sredstvo za peptizaciju uz dodatak 2 g polietilenglikola (PEG) kao organskog aditiva.
Omjer količine (*n*, mol) titanova izopropoksida, 2-propanola, acetilacetona i nitratne kiseline je sljedeći:

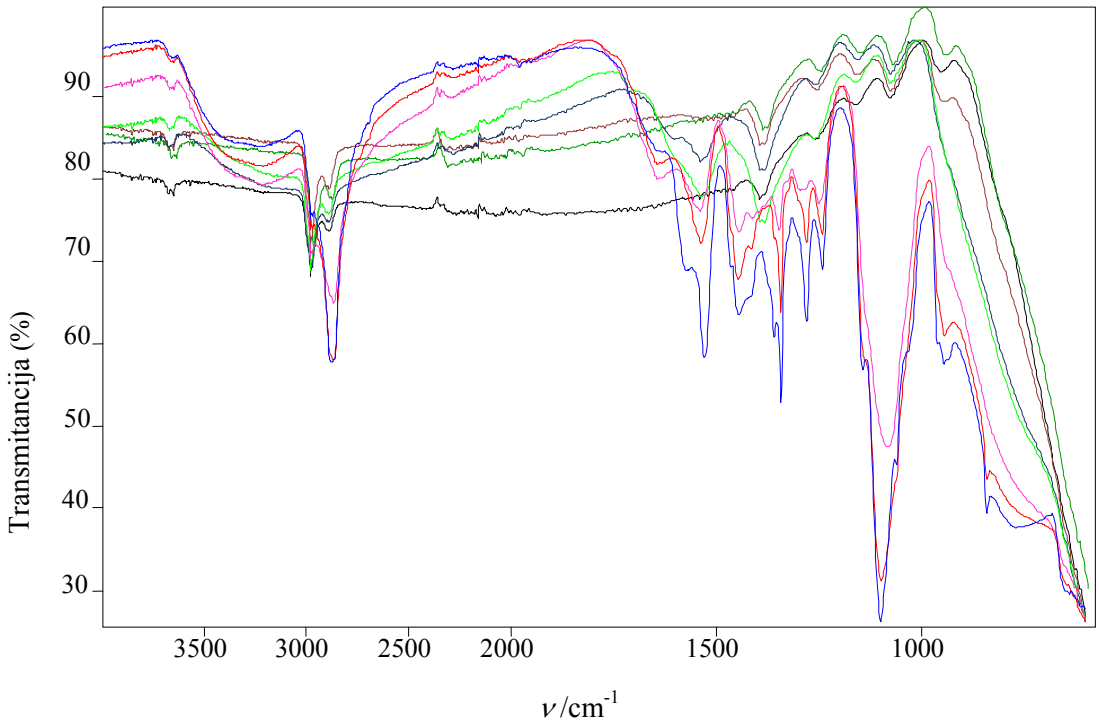
n (TIP) : *n* (PrOH) : *n* (AcAc) : *n* (HN) = 1 mol : 39 mol : 0,71 mol : 0,017 mol.

Navedene komponente su dodane u staklenu laboratorijsku čašu od 100 mL redoslijedom kako su gore navedene uz miješanje magnetom na magnetnoj miješalici tijekom 4 sata. Sol je ostavljena 24 sata u širokoj otvorenoj posudi da ishlapi otapalo i pređe u gel. Potom je gel podijeljen u 8 porculanskih lončića i toplinski obrađen na osam različitih temperatura: 100 °C (uzorak TiO_2 -100), 150 °C (uzorak TiO_2 -150), 200 °C (uzorak TiO_2 -200), 250 °C (uzorak TiO_2 -250), 300 °C (uzorak TiO_2 -300), 350 °C (uzorak TiO_2 -350), 450 °C (uzorak TiO_2 -450) i 550 °C (uzorak TiO_2 -550).
Za karakterizaciju uzoraka TiO_2 u ovisnosti o temperaturi zagrijavanja korištena je IR-spektroskopija na ATR-FTIR spektrometru Bruker, Tensor 27.
Uzorci su homogenizirani u ahatnom tarioniku i snimljeni direktno bez razrjeđivanja. Snimanje je provedeno u području valnih duljina od 4000 do 600 cm^{-1}.

3. REZULTATI I RASPRAVA

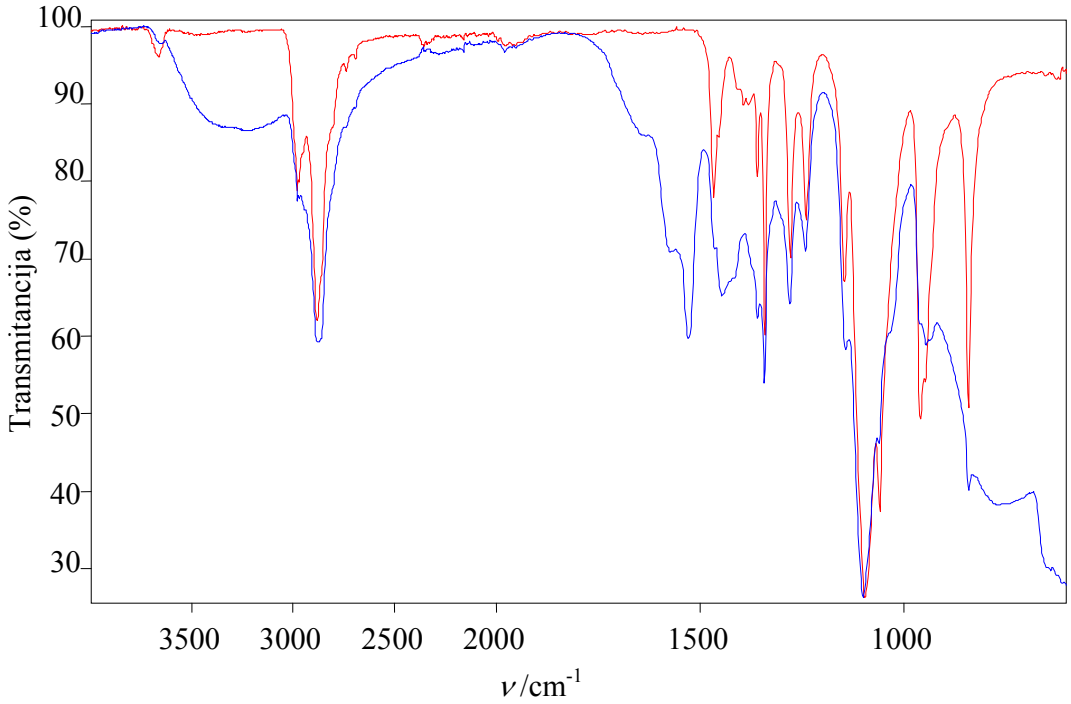
U svrhu karakterizacije uzoraka TiO_2 sintetiziranih sol-gel postupkom pri različitim temperaturama zagrijavanja (100, 150, 200, 250, 300, 350, 450 i 550 °C), provedena je analiza metodom ATR-FTIR spektrometrije. Dobiveni IR spektri uspoređeni su međusobno, a karakterizacija je potpomognuta usporedbom s referentnim TiO_2 P25 (Degussa) prahom i PEG-om.

Preklopljeni FTIR spektri uzorka TiO_2 na navedenim temperaturama prikazani su na slici 2.



Slika 2 – FTIR spektri uzorka TiO_2 sintetiziranog sol-gel postupkom nakon toplinske obrade pri temperaturama od 100, 150, 200, 250, 300, 350, 450 i 550 °C, u rasponu valnih duljina od 4000 do 600 cm^{-1}.

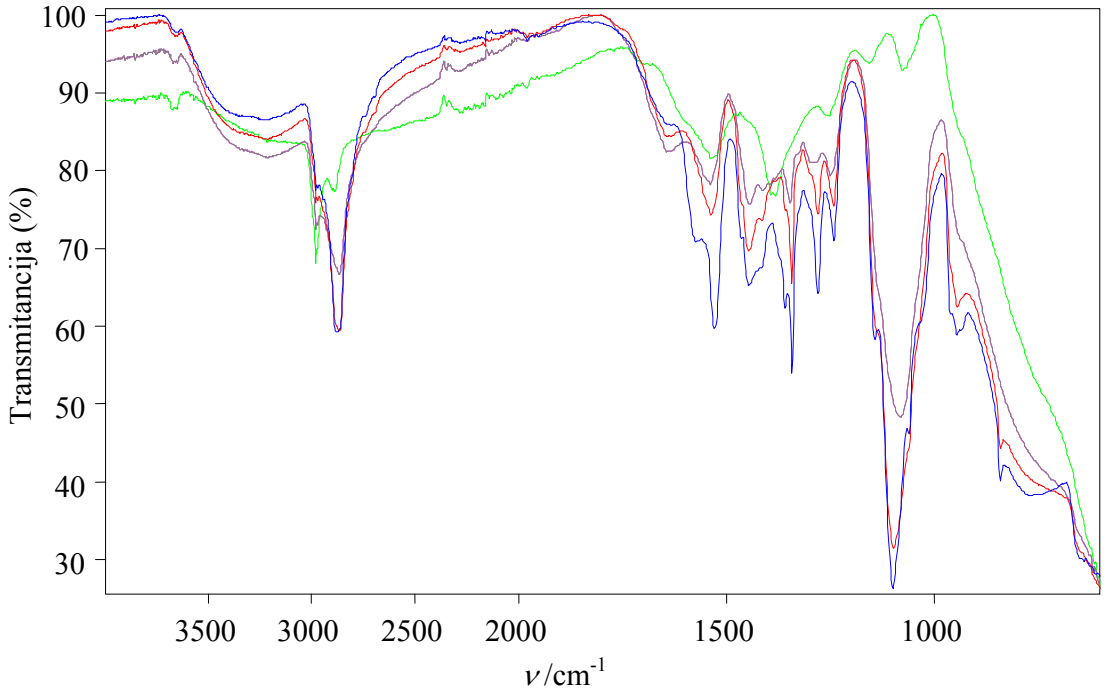
U spektru uzorka TiO_2 pri 100 °C prisutne su sljedeće vrpce karakteristične i za PEG, slika 3: 3655 cm^{-1} (istezanje –OH), široka apsorpcijska vrpca u području 3040-3620 cm^{-1} (istezanje veza površinskih –OH skupina), nerazlučeni dubleti s maksimumima na 2980 i 2971 cm^{-1} i jača vrpca s maksimumom na 2882 cm^{-1} (istezanje C-H), dva mala maksimuma pri 2741 i 2694 cm^{-1}, dubleti na 1359 i 1342 (istezanje C-H) te 1280 i 1242 cm^{-1} (savijanje C-O-C veza), jaki maksimum pri 1100 cm^{-1} (savijanje C-O-C veza) i maksimum na 842 cm^{-1}. Osim navedenih, u spektru se još mogu primijetiti maksimumi pri 1573 i 1528 cm^{-1} koji imaju pomak prema višim valnim brojevima, a odgovaraju istezanju veze Ti^{4+}-acetilacetat. Zatim nerazlučeni dublet na 1445 i 1415 cm^{-1} (adsorbirani karbonatni ion) i na kraju padajuća vrpca ispod 980 cm^{-1} karakteristična za vibracije Ti-O-Ti veza u sklopu koje je i široki maksimum pri 760 cm^{-1} [12-16].



Slika 3 – FTIR spektri uzorka TiO_2 sintetiziranog sol-gel postupkom nakon toplinske obrade pri temperaturi od 100 °C i referentnog PEG-a u rasponu valnih brojeva od 4000 do 600 cm^{-1}.

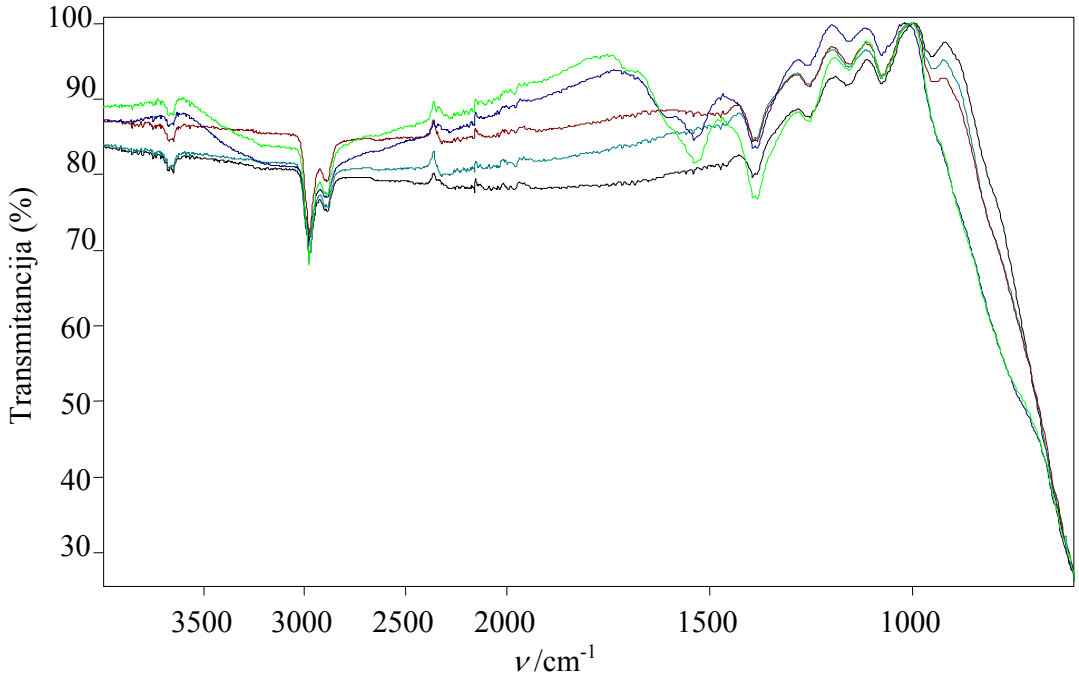
Iz slike 4 vidljivo je da nakon kalciniranja na 150 i 200 °C u spektrima, iako smanjenih intenziteta, i dalje dominiraju vrpce karakteristične za PEG. Nakon 200 °C vrpce na 1573 i 1528 cm^{-1} su smanjene tako da se stvorila jedna nova vrpca s maksimumom na 1538 cm^{-1} uz istovremeno pojačanje intenziteta maksimuma na 1640 cm^{-1}. Osim toga, značajnije su smanjene vrpce na 1280 i 1242 cm^{-1} (savijanje C-O-C veza) što ukazuje na postupnu degradaciju organskih spojeva prisutnih u uzorku TiO_2, a smanjili su se ili su potpuno nestali maksimumi na širokoj vrpci ispod 980 cm^{-1}, karakterističnoj za vibracije Ti-O-Ti veza uslijed čega je sama vrpca postala uža (ukazuje na kristalizaciju TiO_2) [12-16].

Prva značajna promjena u izgledu IR spektra dogodila se povišenjem temperature na 250 °C. Iz spektra su gotovo potpuno nestale vrpce PEG-a i ostalih organskih tvari, a nestala je i široka apsorpcijska vrpca u području 3040-3620 cm^{-1} koja je karakteristična za istezanje veza površinskih hidroksilnih skupina (slika 4). U spektru su sada prisutne vrpce na 3663 cm^{-1} (istezanje –OH), vrpce koje odgovaraju istezanjima C-H veza (2984 i nerazlučeni dublet na 2903 i 2889 cm^{-1}). U rasponu od 1450-998 cm^{-1} nalazi se vrpca s dva slabo razlučena maksimuma na valnim brojevima 1397 i 1385 cm^{-1}, maksimumi na 1254 i 1156 cm^{-1} i šira vrpca s četiri slabo odijeljena maksimuma na 1075, 1066, 1056 i 1028 cm^{-1}. Svi navedeni maksimumi se daljnjim povećanjem temperature nisu promijenili.



Slika 4 – FTIR spektri uzorka TiO_2 sintetiziranog sol-gel postupkom nakon toplinske obrade pri temperaturama 100, 150, 200 i 250 °C u rasponu valnih brojeva od 4000 do 600 cm^{-1}.

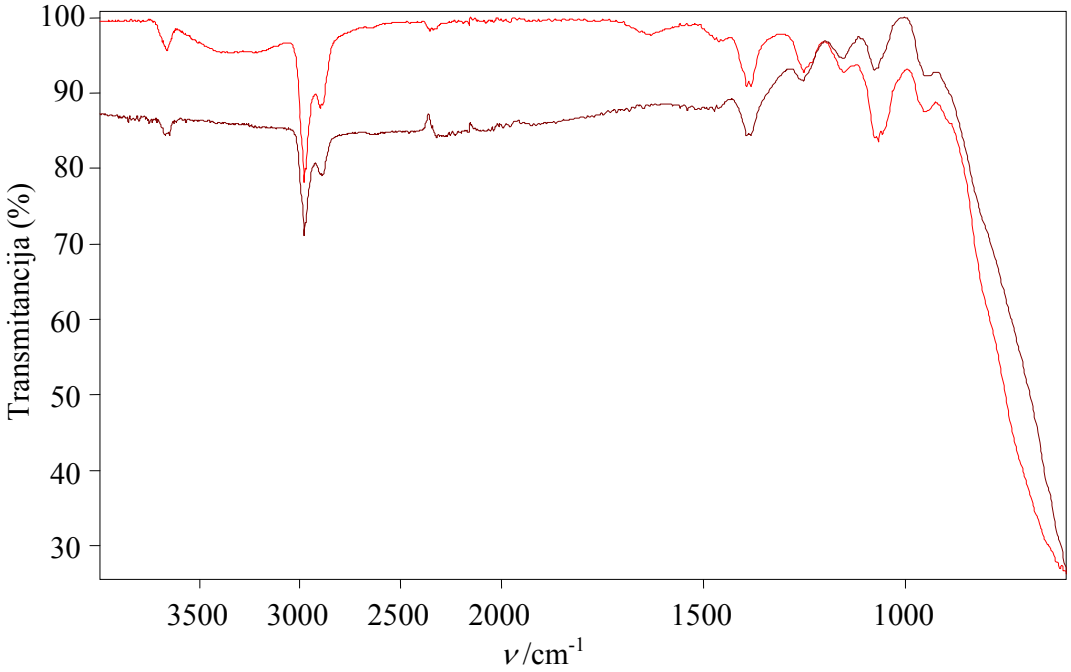
U spektru uzorka TiO_2-250 °C još uvijek je prisutna vrpca na 1538 cm^{-1} koja se zagrijavanjem na 300 °C dodatno smanjuje, a potpuno je nestala nakon zagrijavanja na 350 °C, slika 5. Isto tako nakon zagrijavanja na 350 °C, široka vrpca ispod 998 cm^{-1} (vibracije Ti-O-Ti veza) je postala strmija i uža, a na valnom broju od 948 cm^{-1} pojavio se novi manji maksimum.



Slika 5 – FTIR spektri uzorka TiO_2 sintetiziranog sol-gel postupkom nakon toplinske obrade pri temperaturama 250, 300, 350, 450 i 550 °C u rasponu valnih brojeva od 4000 do 600 cm^{-1}.

Nakon 350 °C spektar je poprimio stalni oblik koji se daljnjim zagrijavanjem na višim temperaturama (450 i 550 °C) više ne mijenja (slika 5).

Dobiveni rezultati ukazuju da je proces razgradnje organskih tvari završen nešto prije 350 °C ili na 350 °C te da je uzorak TiO_2 kristalizirao [12-16]. Spektri sintetiziranog TiO_2 praha podudaraju se sa spektrom referentnog TiO_2 P25 (slika 6).



Slika 6 – FTIR spektri uzorka TiO_2 sintetiziranog sol-gel postupkom nakon toplinske obrade pri temperaturama od 350 °C te spektar referentnog TiO_2 P25 u rasponu valnih brojeva od 4000 do 600 cm^{-1}.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu sol-gel postupkom sintetiziran je TiO_2 prah. Za praćenje procesa od sušenja gela do kristalizacije TiO_2 praha u temperaturnom području od 100 °C do 550 °C korištena je FTIR analiza u području valnih duljina od 4000 cm^{-1} do 600 cm^{-1}. Dobiveni IR spektri uspoređeni su međusobno, a karakterizacija je potpomognuta usporedbom s referentnim TiO_2 P25 (Degussa) prahom i PEG-om.

Na temelju provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- IR-spektri sol-gel TiO_2 uzoraka međusobno se razlikuju ovisno o temperaturi toplinske obrade. Kod viših temperatura (iznad 250 °C) IR-spektri gube vrpce karakteristične za organske spojeve (PEG, otapalo-propanol, acetil aceton) koji su korišteni za pripravu sola, a nastaju i pojačavaju se vrpce karakteristične za kristalnu fazu TiO_2.
- pripravu TiO_2 uzoraka sol-gel postupkom, koja je ovisna o temperaturi kalciniranja, moguće je pratiti u ovisnosti o postignutoj temperaturi pomoću FTIR analize i donositi zaključke o temperaturama potrebnim za izdvajanje organskih pomoćnih dodataka iz konačne strukture kalciniranog TiO_2.
- Proces razgradnje organskih tvari završava na temperaturi oko 350 °C. Uzorak je na toj temperaturi kristalizirao u TiO_2, a spektri TiO_2 praha na toj, i višim temperaturama, podudaraju se sa spektrom referentnog TiO_2 P25.

Zahvala

Prikazani rezultati proizašli su iz rada na znanstvenim projektima „Istraživanje strukture i svojstava tehničke keramike i keramičkih prevlaka“, i „Ekološka prihvatljivost i učinkovitost suvremenih postupaka u obradi voda“ uz potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta Republike Hrvatske.

LITERATURA

[1] T. Filetin, K. Grilec, Postupci modificiranja i prevlačenja – priručnik za primjenu, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.

[2] Fraunhofer Institut für Silicatforschung – Jahresbericht, Würzburg, 2001.

[3] www.chemat.com, preuzeto s interneta dana: 15.04.2011.

[4] J. M. Valtierra, M. S. Cardenas, C. F. Reyes, S. Calixto: Formation of smooth and rough TiO_2 thin films on fiberglass by sol-gel method, *Journal of the Mexican Chemical Society*, 50, 1, str. 8-13, 2006.

[5] S. Salopek, Priprava i karakterizacija nanostrukturiranih sol-gel TiO_2 prevlaka na nehrđajućem čeliku, Rektorova nagrada za akademsku godinu 2010./2011.

[7] C. Euvananont, C. Junin, K. Inpor, P. Limthongkul, C. Thanachayanont, TiO_2 optical coating layers for self-cleaning applications, *Ceramics International*, 34 (2008) 1067-1071.

[8] C.J. Tavares, J. Vieira, L. Rebouta, G. Hungerford, P. Coutinho, V. Teixeira, J.O. Carneiro, A.J. Fernandes, Reactive sputtering deposition of photocatalytic TiO_2 thin films on glass substrates, *Mater. Sci. Eng., B*, 138 (2007) 139-143.

[9] L. Ćurković, D. Ljubas, H. Juretić, Photocatalytic decolorization kinetics of diazo dye Congo Red aqueous solution by UV/TiO_2 nanoparticles, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 99 (2010) 201-208

[10] Y.M. Sung, H.J. Kim, Sputter deposition and surface treatment of TiO_2 films for dye-sensitized solar cells using reactive RF plasma, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 4996-4999.

[11] S. Šegota, L. Ćurković, D. Ljubas, V. Svetličić, I. Fiamengo Houra and N. Tomašić, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO2 films. *Ceramics international*, **37** (2011), 1153-1160

[12] M. Burgos and M. Langlet, The sol-gel transformation of TIPT coatings: a FTIR study, *Thin Solid Films*, 349 (1999) 19–23.

[13] T. Ivanova and A. Harizanova, Characterization of TiO_2 and TiO_2-MnO oxides prepared by sol-gelmethod, *Solid State Ionics*, 138 (2001) 227–232.

[14] D. Chen and E. H. Jordan, Sol-gel synthesis and characterization of Al_2O_3-TiO_2 nanocrystaline powder, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 50 (2009) 44–47.

[15] R. S. Sonawane, B. B. Kale, and M. K. Dongare, Preparation and photo –catalytic activity of Fe-TiO_2 thin films prepared by sol-gel dip coating, *Mater. Chem. Phys.*, 85 (2004) 52–57.

[16] X. Ding, X and H. Liz, Synthesis and microstructure control of nanocrystaline titania powders via sol-gel process, *Mater. Sci. Eng*. *A***224** (1997) 210-215.

ISPITIVANJE STABILNOSTI Al_2O_3 SUSPENZIJA SEDIMENTACIJSKIM TESTOVIMA

STABILITY OF Al_2O_3 SUSPENSION DETERMINED BY SEDIMENTATION TESTS

Marijana Majić Renjo, Renata Župetić, Lidija Ćurković
Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb

Sažetak: U radu je ispitan utjecaj veziva poli(etilen-glikola) (PEG) i disperzanta Darvan 821A na stabilnost Al_2O_3 vodene suspenzije. Pripravljeno je ukupno sedam vodenih suspenzija s 20% Al_2O_3 praha te različitim sadržajem PEG-a i Darvana 821A. Stabilnost suspenzije ispitana je sedimentacijskim testovima. Od svake suspenzije pripravljeno je deset uzoraka s različitim pH-vrijednostima. Volumen suspenzije mjeren je odmah nakon regulacije pH-vrijednosti te nakon 24 sata. Rezultati sedimentacijskih testova pokazali su da su suspenzije bez dodatka disperzanta nestabilne, dok su sve suspenzije s disperzantom Darvan 821A pokazale zadovoljavajuću stabilnost. PEG je dodan u funkciji veziva te nije pokazao nikakav utjecaj na rezultate sedimentacijskih testova.

Ključne riječi: aluminij oksidna keramika, stabilnost koloidnih suspenzija, sedimentacijski testovi.

Abstract: In this paper, the effect of binder poly(ethylene-glycol) (PEG) and dispersant Darvan 821A on the stability of aqueous Al_2O_3 suspensions was investigated. Seven suspensions were prepared, each containing 20 wt. % of alumina powder, as well as different amounts of PEG and Darvan 821A. The stability of prepared suspensions was investigated by sedimentation tests. Ten samples with different pH-values were prepared from each suspension. Volumes of prepared suspensions were measured immediately after the pH-value regulation and then after 24 hours. The results of the sedimentation tests showed that all suspensions without the addition of the dispersant Darvan 821A were unstable, while the ones containing Darvan 821A showed satisfying stability. PEG was added as the binder and did not show any effect on the sedimentation tests results.

Keywords: alumina ceramics, stability of colloidal suspensions, sedimentation tests

1. UVOD

Aluminij oksidna keramika (Al_2O_3) najzastupljeniji je materijal iz skupine oksidne tehničke keramike. Zbog svojih povoljnih svojstava, kao što su visoka tvrdoća i čvrstoća, temperaturna stabilnost, velika otpornost na trošenje te korozijska postojanost, primjenjuje se u različitim područjima – medicinskom, elektroničkom, elektrotehničkom i dr.[1].

Vodene suspenzije aluminij oksidne keramike ubrajaju se u koloidne suspenzije. Čestice u koloidu nabijene su i okružene protuionima s kojom su u konstantnoj interakciji. Važnu ulogu u stabilnosti (destabilizaciji) suspenzije imaju van der Waalsove privlačne sile između čestica, budući da one mogu uzrokovati stvaranje nakupina čestica (aglomerata), a time i povećanje viskoznosti suspenzije [2-10].

Keramički proizvodi i prevlake mogu se dobiti raznim tehnološkim postupcima, kao što je vruće ili hladno izostatičko prešanje, lijevanje suspenzija, lijevanje folija, sol-gel postupci i dr. [2, 11]. Lijevanje se pokazalo kao relativno jeftin i jednostavan postupak kojim je moguće načiniti čak i izratke kompliciranе geometrije. Ipak, da bi se tim procesom dobio kvalitetan proizvod, zadovoljavajuće gustoće i homogenosti te ujednačenih i odgovarajućih svojstava, potrebno je pripraviti stabilnu koloidnu suspenziju. Naime, ukoliko je upotrijebljena suspenzija nestabilna, dolazi do stvaranja aglomerata, što rezultira otežanim ispunjavanjem kalupa, a kasnije i nepravilnostima u mikrostrukturi. Konačan je rezultat proizvod neodgovarajućih i neujednačenih mehaničkih, tribooloških i kemijskih svojstava [1, 11].

Kako bi se smanjila viskoznost keramičkih suspenzija, dodaju im se aditivi, prvenstveno disperzanti, čija je svrha onemogućiti interakcije među česticama keramičkog praha. Djelovanje raznih aditiva na stabilnost suspenzije intenzivno se istražuje, budući da je priprava stabilne suspenzije važan korak u mnogim suvremenim tehnologijama (lijevanje suspenzija, lijevanje folija, centrifugalno lijevanje, injekcijsko lijevanje i prevlačenje uranjanjem) [2, 11]. U novije se vrijeme kao disperzanti sve više upotrebljavaju polielektroliti, budući da su se pokazali stabilnijima i efikasnijima. Njihovo djelovanje temelji se na elektrostatičkoj i steričkoj stabilizaciji [2-10].

Stabilnost suspenzije ispituje se sedimentacijskim testovima, mjerenjem zeta potencijala i veličine čestica u suspenziji te određivanjem reoloških parametara [2-10]. U ovom radu stabilnost Al_2O_3 suspenzija, sa i bez dodatka veziva (PEG) i disperzanta (Darvan 821A) utvrđena je sedimentacijskim testovima. Ukoliko je suspenzija stabilna, čestice praha ostaju raspršene u mediju (vodi), za razliku od nestabilne suspenzije, kod koje se nakon nekog vremena izdvaja talog čvrste faze. Drugim riječima, ako je suspenzija nestabilna, čestice neće biti jednoliko disperzirane u cijelom volumenu medija.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Sedimentacijski su testovi provedeni na 20%-tnim suspenzijama aluminij oksida. Kao sirovina korišten je Al_2O_3 prah visoke čistoće (C90, Alcan Chemicals, SAD). Prema deklaraciji proizvođača, prosječna veličina čestica iznosi 0,9 μm. Kao vezivo korišten je poli(etilen-glikol) (PEG), a kao disperzant amonij polimetakrilat, trgovačkog naziva

Darvan 821A (R.T. Vanderbilt Company, Inc., SAD). Maseni udio aditiva izražen je na masu suhe tvari, odn. Al_2O_3 praha.

Cilj istraživanja bio je utvrditi utjecaj dodatka veziva (PEG) i disperzanta (Darvan 821A) na stabilnost Al_2O_3 suspenzije metodom sedimentacijskih testova.

U prvom nizu eksperimenata pripravljena je 20 %-tna Al_2O_3 suspenzija bez aditiva. U drugom nizu eksperimenata pripravljene su tri 20 %-tne Al_2O_3 suspenzije s dodatkom 0,2, 0,6 te 1,0% veziva (PEG). U trećem nizu eksperimenata pripremljene tri Al_2O_3 suspenzije s dodatkom 0,4% disperzanta (Darvan 821A) te 0,2, 0,6, odnosno 1,0% veziva (PEG). Iz literature je poznato da je optimalan udio Darvana 821 A u keramičkim suspenzijama 0,4 % te je stoga odabran upravo takav sustav.

Sve su suspenzije pripremljene miješanjem točno određene količine suhe tvari s destiliranom vodom, nakon čega je uslijedila homogenizacija elektromagnetskom miješalicom u trajanju od 2 sata za svaku suspenziju. Dodavanjem klorovodične kiseline, koncentracije 1 mol/l, odn. natrijevog hidroksida jednake koncentracije, regulirana je pH-vrijednost pripremljenih suspenzija. Na taj je način od svake suspenzije pripremljeno 10 uzoraka različitih pH-vrijednosti, koji su zatim uliveni u epruvete volumena 14 ml. U početku su sve suspenzije bile dobro dispergirane (čestice Al_2O_3 su jednoliko raspoređene u cijelom volumenu destilirane vode), odn. početni volumen disperzije (V_0) iznosio je 14 ml. Volumen disperzije, V_{24}, ponovno je očitan nakon 24 h (Slika 1). Ukoliko se suspenzija održi u početnom stanju, odn. ako ne dođe do sedimentacije (taloženja) Al_2O_3 čestica, takva se suspenzija smatra stabilnom.

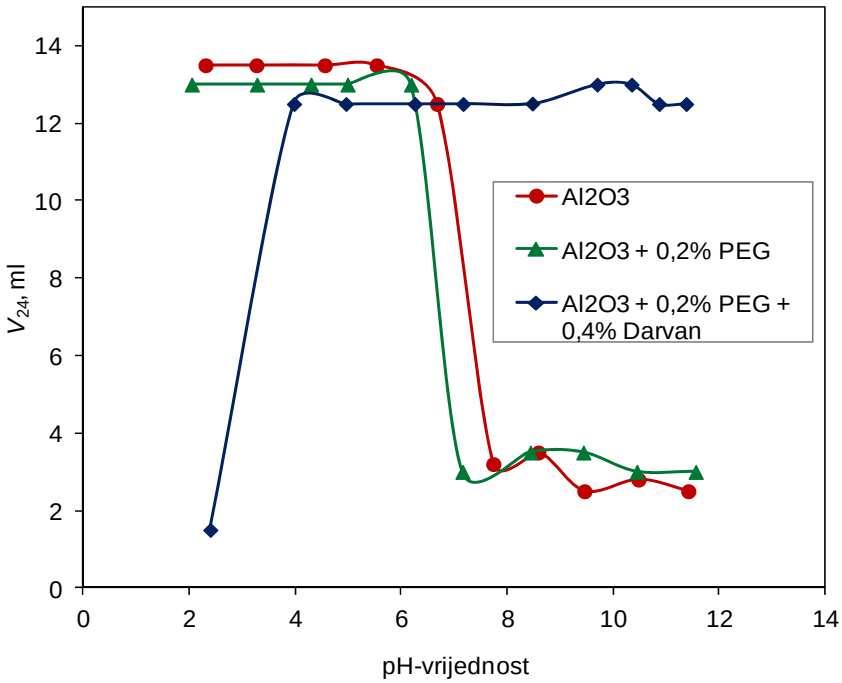
Slika 1 – Ispitni uzorci suspenzija nakon 24 sata sedimentacije (20%-tna Al_2O_3 suspenzija bez aditiva).

3. REZULTATI I RASPRAVA

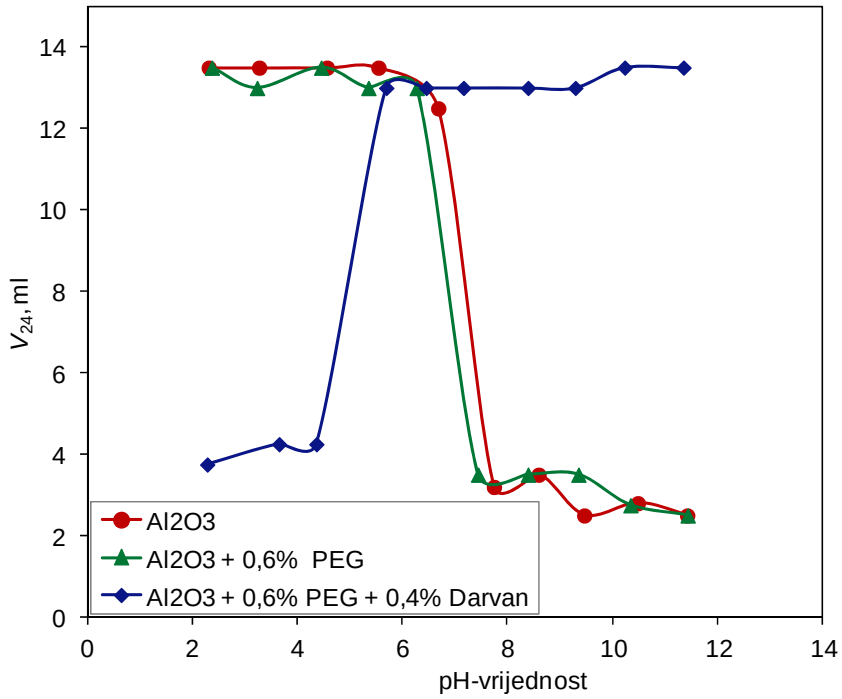
Cilj ispitivanja bio je utvrditi pri kojim je pH-vrijednostima Al_2O_3 suspenzija stabilna te kako na stabilnost utječe dodatak veziva (PEG), odnosno disperzanta (Darvan 821A).

Sve ispitivane suspenzije sadržavale su 20% Al_2O_3 praha. U prvom nizu ispitivana je Al_2O_3 suspenzija bez aditiva, u drugom nizu je dodano vezivo (PEG) u udjelima od 0,2, 0,6 te 1%, dok je u trećem nizu eksperimenata uz 0,2, 0,6 i 1% PEG-a dodano i 0,4% disperzanta (Darvan 821A). Sedimentacijskim testovima utvrđena je stabilnost pripravljenih suspenzija. Po deset uzoraka od svake pripravljene suspenzije, svaki s različitom pH-vrijednošću, stavljeni su u epruvete te je nakon 24 h sedimentacije očitan volumen disperzije.

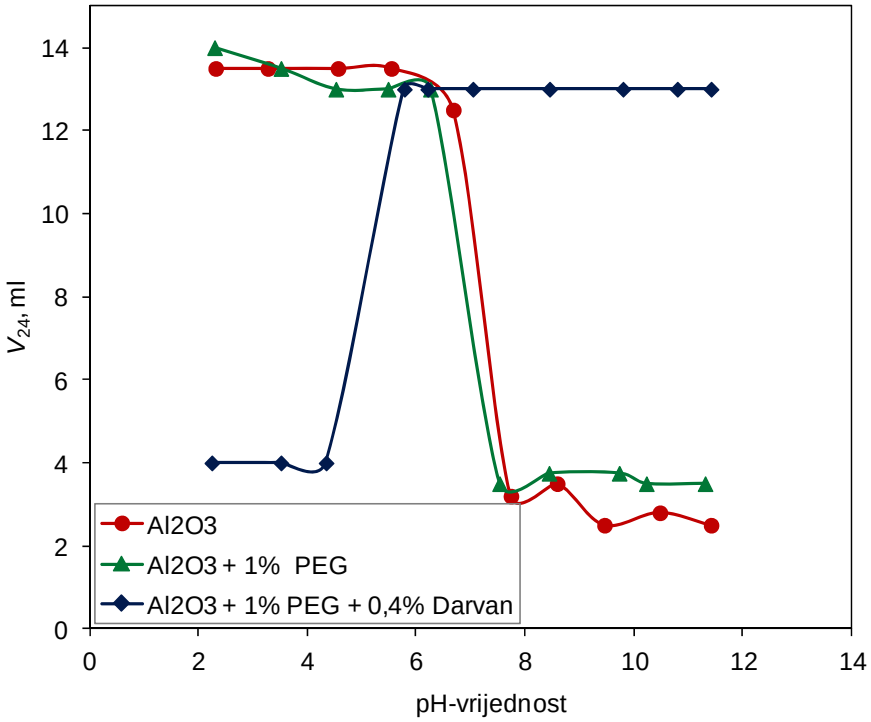
Dobiveni rezultati prikazani su dijagramima na slikama 2, 3 i 4.



Slika 2 – Ovisnost volumena disperzije nakon 24 sata sedimentacije (V_{24}) o pH-vrijednosti: usporedba 20%-tnih Al_2O_3 suspenzija bez aditiva, s 0,2% PEG-a te s 0,2% PEG-a i 0,4% Darvana 821A.



Slika 3 – Ovisnost volumena disperzije nakon 24 sata sedimentacije (V_{24}) o pH-vrijednosti: usporedba 20%-tnih Al_2O_3 suspenzija bez aditiva, s 0,6% PEG-a te s 0,6% PEG-a i 0,4% Darvana 821A.



Slika 4 – Ovisnost volumena disperzije nakon 24 sata sedimentacije (V_{24}) o pH-vrijednosti: usporedba 20%-tnih Al_2O_3 suspenzija bez aditiva, s 1% PEG-a te s 1% PEG-a i 0,4% Darvana 821A.

One suspenzije kojima volumen dispergiranog dijela nakon 24 sata iznosi 12 ml ili više, okarakterizirane su kao stabilne, budući da u njima nije došlo do agregacije (sedimentacije – taloženja), odn. razdvajanja čvrste i kapljevite faze. Iz dobivenih rezultata (dijagrami na slikama 2, 3 i 4), vidljivo je da je Al_2O_3 suspenzija bez dodatka disperzanata stabilna u kiselom području pri pH-vrijednostima od 2,31 do 6,68 zbog visokog pozitivnog naboja čestica u kiselom području. Između pH-vrijednosti suspenzije od 6 do 8 vrlo je strmi pad volumena disperzije. Naboj čestica u tom pH području je vrlo nizak (blizu izoelektrične točke) pa sve čestice Al_2O_3 prirodno imaju tendenciju aglomeraciji i vrlo brzom slijeganju (taloženju) [12]. Iza pH-vrijednosti suspenzije 8 volumen disperzije ostaje uglavnom isti kao i u pH području od 6 do 8 zato što Al_2O_3 čestice u tom pH području imaju jako mali negativni naboj pa je i volumen disperzije jako mali [12]. Sve suspenzije koje sadrže samo vezivo (PEG), ali ne i disperzant (Darvan 821A), pokazale su približno jednako ponašanje kao Al_2O_3 suspenzija bez dodatka disperzanta, iz čega se može zaključiti da dodatak PEG-a ne utječe na stabilnost suspenzije. Budući da se PEG upotrebljava kao vezivo, a ne disperzant, ovakvi su rezultati očekivani.

Dodatak Darvana 821A kao disperzanta (kao što je prikazano na slikama 2, 3 i 4) drastično mijenja izgled krivulje ovisnosti volumena disperzije o pH-vrijednosti. Naime, svi uzorci s dodatkom 0,4% Darvana 821A pokazali su izrazitu stabilnost u cijelom lužnatom području zbog toga što u tom području Al_2O_3 čestice u interakciji s Darvanom poprimaju visoki negativni naboj pa među česticama vladaju odbojne sile, što onemogućava njihovu aglomeraciju i taloženje. Suspenzije su pokazale nestabilnost samo u izrazito kiselom području. Navedeni rezultati pokazuju da je Darvan 821 A vrlo učinkovit disperzant pri pH-vrijednostima suspenzije većima od 4.

4. ZAKLJUČAK

Za stabilizaciju Al_2O_3 vodene suspenzije upotrijebljen je disperzant trgovačkog naziva Darvan 821A (amonij polimetakrilat). Stabilnost pripravljenih suspenzija procijenjena je sedimentacijskim testovima.

Na temelju provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- 20%-tna Al_2O_3 suspenzija nestabilna je u lužnatom području, budući da tijekom 24 sata dolazi do aglomeracije i taloženja Al_2O_3 čestica.
- Dodatkom veziva poli(etilen-glikola) u 20 %-tnu Al_2O_3 suspenziju ne vidi se značajna razlika u stabilnosti u odnosu na čistu Al_2O_3 suspenziju.
- Različite koncentracije poli(etilen-glikola) ne utječu na rezultate sedimentacijskog testa.
- Dodatak Darvana 821A značajno utječe na stabilnost pripravljenih Al_2O_3 suspenzija – suspenzije postaju stabilne za veći dio pH-vrijednosti, odn. nestabilne su samo pri izrazito niskim pH-vrijednostima.
- Rezultati sedimentacijskog testa pokazali su da je Darvan 821A dobar i učinkovit disperzant za vodene Al_2O_3 suspenzije pri pH-vrijednostima većim od 4.

Zahvala

Prikazani rezultati nastali su u radu koji je financirao Fond za razvoj Sveučilišta u okviru projekta „Razvoj procesa lijevanja kompozitne keramike“.

LITERATURA

[1] T. Filetin, I. Kramer, Tehnička keramika, prijevod, FSB, Zagreb, 2005.
[2] J. S. Reed, Principles of Ceramics Processing, John Wiley & Sons, Inc., New York, SAD, 1995.
[3] J. G. P. Binner, A. M. McDermott, Rheological characterisation of ammonium polyacrylate dispersed, concentrated alumina suspensions, *Ceram. Int.* 32, 803–810 (2006).
[4] F. Shojai, A. B. A. Pettersson, T. Mantyla, J. B. Rosenholm, Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous slips of 3Y-ZrO_2 powder, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 277-283 (2000).
[5] A. Tsetsekou, C. Agrafiotis, A. Milias, Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications; Part I: Slip-casting, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 363–373 (2001).
[6] L. Bergstrom, C. H. Schilling, I. A. Aksay, Consolidation Behaviour of Flocculated Alumina Suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.* 75, 3305-3314 (1992).
[7] Jingyu Shi : Steric Stabilization, Literature review, Ohio State University, Columbus, SAD, 2002.
[8] S. Manjula, S. Mahesh Kumar, A. M. Raichur, G. M. Madhu, R. Suresh, M. A. Lourdu Anthony Raj: A sedimentation study to optimize the dispersion of alumina nanoparticles in water, *Cerâmica* 51**,** 121-127 (2005).
[9] H. Karimian, A. A. Babaluo, Effect of Polymeric Binder and Dispersant on the Stability of Colloidal Alumina Suspensions, *Iran. Polym. J.* 15 (11) 879–889 (2006).
[10] J. A. Lewis, Colloidal Processing of Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (10) 2341–59 (2000).
[11] R. E. Chinn, Ceramography Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures, ASM International, SAD, 2002.
[12] B. P. Singh, S. Bhattacharjee, L. Besra, D. K. Sengupta, Evaluation of dispersibility of aqueous alumina suspension in presence of Darvan C, *Ceram. Int.* 30, 939–946 (2004).

NEW METHODS OF VARNISHING AND THEIR INFLUENCE ON OPTICAL PROPERTIES OF CARDBOARD PACKAGING

NOVE METODE UV LAKIRANJA I NJIHOV UTJECAJ NA OPTIČKA SVOJSTVA KARTONSKE AMBALAŽE

Majnarić Igor*, Golubović Kristijan, Bolanča Mirković Ivana

University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb

majnaric@grf.hr; kristijan.golubovic@grf.hr; ibolanca@grf.hr

Sažetak: Procesom UV lakiranja na otiscima se formira tanki prozirni sloj čiji je sjaj znatno viši od izvorno otisnutog bojila. U ovom radu prikazuje se utjecaj tankog sloja UV laka na sjaj i kromatske vrijednost osnovnih tonskih područja. Diskutira se kako različite metode UV lakiranja mogu utjecati na promjenu obojenja kartonske ambalaže izvorno otisnute u tehnici ofsetnog tiska. Nanos UV laka presudan za kvalitetu reprodukcije. Rezultati istraživanja pokazuju da umjereno povećanje sjaja pozitivno utječe na povećanje kvalitete reprodukcije (gamut), dok preveliki sjaj onemogućava dobru vizualizaciju tonova. Na otiscima sa UV Ink Jet mat lakom smanjuje se gamut reprodukcije, dok kod onih tretiranih sa UV Ink Jet gloss lakom gamut se neznatno povećava. Ofsetno in-line lakiranje (s flekso jedinicom) daje najveći gamut, a samim time i najveću kolornu reprodukciju. Pritom izmjerena vrijednost sjaja otiska ne slijedi kromatske vrijednosti. Akromatski tonovi (crna i tiskovna podloga) imaju najveće kolorne promjene.

Ključne riječi: UV Ink Jet lakiranje, UV ofsetno lakiranje, sjaj otiska, CIE LAB ΔE_{00}

Abstract: In the process of UV varnishing a thin transparent layer is formed on prints, the gloss of which is considerably higher than that of the originally printed ink. The influence of the thin layer of UV varnish on gloss and on the chromatic values of the basic tonal areas is presented in this work. How the different methods of UV varnishing can influence the change of the colour of cardboard packaging originally printed in the offset printing technique is discussed. The layer of UV varnish is crucial for the reproduction quality. The investigation results show that the considerable gloss increase positively influences the increase of the reproduction quality (gamut), while too high gloss makes good tone visualization impossible. On prints with UV Inkjet mat varnish the gamut of reproduction decreases, while on the prints treated with the UV Inkjet gloss varnish the gamut slightly increases. Offset in-line varnishing (with the flexo unit) gives the greatest gamut and consequently the greatest color reproduction. The measured value of the print gloss does not follow the chromatic values. Achromatic tones (black and printing substrate) have greatest color changes.

Keywords: UV Ink Jet varnishing, UV offset varnishing, print gloss, CIE LAB ΔE_{00}

1. Introduction

In the last ten years the varnishing process with UV curing varnish has been increasingly used. The reason for that is the possibility of forming the transparent layers of greater thickness, better mechanical properties and visibly better reflectance from such treated printing substrate. By the effectiveness of the application the two printing techniques are pointed out: flexo printing and Inkjet printing. The flexo printing unit is often applied in the combination with the offset printing unit, which results in better prints which are not necessary to be additionally plasticized *(Tracton, 2006).* The aim of this work is to determine the variations in colour (CIE LAB ΔE_{00}) and in gloss (G%) of the printed cardboard packaging in the technique of the offset printing. The prints were subsequently improve by two types of UV curing varnishes. Two characteristic ways of varnish applications were used: the in-line flexographic printing technique (which is a part of the lithographic printing machine) and the contactless piezo Inkjet head.

2. Theoretical part

The process of improving the graphic products by means of the conventional varnishing methods (out line roller coating, in-line coating head, dry offset via damping system, dry offset via printing plate, lithography and letterpress) showed itself as limiting. The reason for that was the different original viscosity of varnishes which can vary from 0.5 to 15 Pa·s *(Thompson, 2004).* Consistently with it, the differently formed varnish film thickness can be expected on the printing substrate before and after the curing process. So, by printing with the water dispersive varnish the greater mass share ($10g/m^2$) is formed on the printing substrate which rapidly decreases under the influence of heat. The oil based printing varnishes have the composition most similar to the standard printing inks, which means that the curing mechanism is based on the oxy-polymerization process. The thick film layers of such varnishes are unfortunately not thick and during the curing process no considerable changes will happen in ink film layer ($2\ gm^2$). UV curing varnishes dry momentarily. In this way the UV curing enables the formation of thicker film layers without the oscillation in the thickness of the varnished surface. In order to enable the implementation of the UV curing printing technology it is necessary to adjust many factors. The two most important factors are the UV varnish formulation and their compatibility with the UV radiation sources. UV varnishes which are applied on the offset printing machines usually contain: bisphenol A epoxy acrylic resin (13%), trifunctional polyether acrylic resin (60%), tripropylene glycol diacrylate (5%),

amine acrylate (12%), benzophenone (6%), 2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone (3%) and silicone slip additive (1%) *(Leach and Pierce, 1999).* Such varnish will become solid from the liquid thanks to the UV polymerization process which is performed in 4 phases. The process begins with the application of the varnish layer on the printing substrate (phase1: varnish is a viscous liquid). After that the exposition to the UV irradiation is performed which will activate benzophenone photo initiators (phase 2: varnish is still liquid). After that the photo initiators are transformed into the free radicals which are combined with the neighboring monomers and olygomers, forming the macro molecules (phase 3: the varnishes start to harden). In the reaction the acryl group is participating. In the last phase the epoxy resins take part and the product is the hardened structure *(Chen, 2003; Elias et al, 2006).* For UV varnishing by means of the Inkjet technology it is necessary to apply much more liquid varnishes (viscosity >0,5 Pa·s). Because of that the greater quantity of diluents must be present in such varnishes as well as the smaller part of epoxy resins. By the application of the UV LED curing Inkjet varnishes the photo-initiators change. One characteristic UV LED curing varnish is that it contains: 10-20% acrylic amine synergist, 25-35% hexamethylene diacrylat hexane 1.6 diol diacrylate, 30-40% acrylic ester, 10-20% photosensitive monomers, 5-15% derivates based on phosphine oxides *(Edison, 2010; Lee, 2003).* Mercury lamp is used as the radiation source in the curing process of UV inks and varnishes in the graphic arts sector (Fig. 1a). The components of the mercury lamp are: quartz body, mercury, argon, molybdenum connector, wolfram electrode-cathode, feeding cable and ceramic insulating connector. The satisfactory emission of UV A radiation in the area (315-380 nm), UV-B in the area (280- 315 nm) and UV-C area (200-280 nm) was noticed. In order to achieve somewhat different spectrum it is possible to add iron, lead, cobalt or gallium to mercury *(Kipphan, 2001; Kokot, 2009).* For the effectiveness of UV drying the reflectors in UV lamps have an important role. Their role is to reflect 55% UV radiation from the mercury source on the printing substrate. Aluminum is one of the materials with great reflection (90% UV radiation). As aluminum is very sensitive to heat its surface has to be specially treated. Mercury lamp as the radiation source must have high power (P= 20-240 W/cm^2), and this is one of the reasons for further development in this area. Good results are obtained from the LED semiconductor sources whose power is 3 W/cm^2. The characteristic of such spectra is exactly defined by the choice of semi conductor by which the exactly directed UV electromagnetic radiation is achieved by one peak on the exactly defined wave length (Fig. 1b). In this connection the following semi conductors are used for UV varnishes: boron nitride, aluminum gallium nitride, aluminum gallium indium nitride.

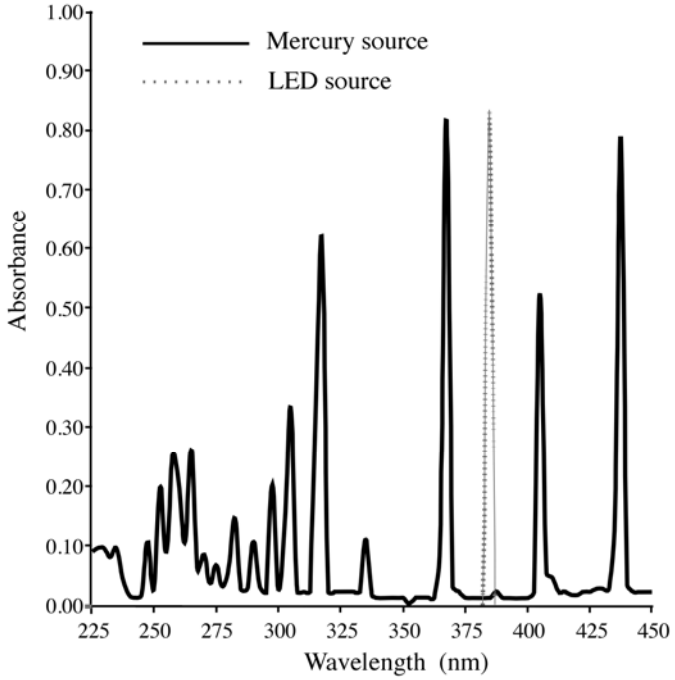


Fig.1. Emission spectra of electromagnetic sources for UV curing (mercury and LED lamps)

2.1. Ecological sustainability and varnishing of the cardboard packaging

UV curing systems compared with the traditional varnishing process are more efficient, energy saving and environment friendly. The UV equipment in graphic arts sector has been researched and developed during the past few years. The researches comprise the domain of the traditional production technology of high pressure mercury lamp primarily because of high costs of equipment, high temperatures of irradiated components, mercury pollution etc. There are now some UV curing systems (H-UV system), which in comparison to the traditional ones are saving energy and have low running cost, emit less ozone's thanks to the reduction of the light emitted in the ozone-generating wavelength of the spectrum *(Jügers, 2008).* However, the UV LED curing systems have revolutionized the UV curing industry. Unlike medium pressure mercury lamps, LEDs have only a very narrow wavelength window (Fig.1). Inks and varnishes must be precisely adapted to these narrow wavelength, in order for them to be cured using UV-LEDs. The advantages of UV LED technology versus mercury lamp are in energy saving, environment friendly and pollution free technology, no thermal radiation, ultra high illumination. The energy savings results from the fact that by the application of the UV LED technique during the standby time, its consumption is nearly none *(Fälch, 2008).* Opposite to that the high-pressure mercury lamp is continuously irradiating regardless the effective irradiation. In this case most of the energy is wasted. In dependence to the energy source, from the ecological aspects, the domain of the consumption of the non

renewable resources is important as well as the emission of the carbon dioxide, one of the gasses of the greenhouse. UV LED curing system can indirectly reduce the carbon dioxide emission for several times. Mercury lamps contain a small quantity of mercury in the light bulbs and it is troublesome to handle them. The lamps may cause a hazard to human health or the environment when improperly managed. Due to this concern, the rule regulates the managements of universal waste lamps so as to promote the recycling, pollution prevention and safe handling methods. Mercury is a heavy metal that can accumulate in living tissue and cause adverse health effects (Mercola and Klinhgardt 2004). Unlike the UV-lamps, the UV-LED curing system doesn't contain mercury. Also, the UV-LED technology allows printing without ozone emissions. There is no need to provide extra protection for equipment and personnel health. However, UV-lamps generate ozone during the printing process. Because that UV-LED system does not contain mercury as already mentioned the recycle costs and the costs in permitting, reporting, and personnel protection can be decreased in relation to the UV systems. Because of the use of 365 nm wavelength emitting diodes there is no infra red and other wavelengths' radiating. The temperature rise of irradiated area is below 5^0 C versus traditionally one, were it can be 60, even higher Celsius grades. Except that the LED curing system won´t reduce the illumination and all channels can be maintained at maximum. Because of the high illumination, UV LED curing systems shortens the irradiation time. In this way the production efficiency can be improved. The development in this area includes the LUV LED UV system. The cascade system can provide the wavelength mix from five different wavelength zones within one module *(Rüter, 2007).* All in all, the UV-LED technology offers advantages over the lamp systems and provides significant benefits. However these new technologies which were discussed about were safer in terms of migration process in the food and pharmaceutical packaging. The sources of migration can be: inks, varnishes (UV photo initiators), printing substrate, environment and presses. In the production of packaging for food industry and the pharmaceutical industry there are defined directions which limit the usage of some graphic materials. However few inks and varnishes do not have toxicological information defined through the life cycle of the product. The manufacturers of the graphic materials: printing substrates, inks and varnishes do not guarantee in all the cases the low migration solutions, including the production of materials, printing, finishing and the distribution. The presented basic propositions point in this domain at essential directions of the further development, including the postulates of sustainability.

Experimental

For sample preparation the standard ECI printing form was used (1535 defined patches), whose digitalized version is illuminated on CTP (Luscher XPose 160). For the investigation in the area of the printing process of the cardboard packaging the high quality cardboard coated on both sides was used (Zenith-Europapir). The prints were made on six color offset printing machine KBA Rapida 105/6+L, which can in-line print ink and varnishes. In this way the CMYK prints were obtained (sample 1) and CMYK + UV varnish prints (sample 2). In this process the UV varnish 14- HC-144 was used (SunChemical). For the experimental UV Inkjet varnishing the UV Inkjet printer Cutter Roland Versa LEC 300 was used. In Versa Work RIP the following parameters were defined: varnishing mode (gloss), resolution (740 x 740 dpi), head moving (un-indirection) and screening method (dither), and two varnishing modes Gloss (Sample 3) and varnishing mode Mat (Sample 4). The optical properties of the varnished and unvarnished prints were measured with two devices: with spectrophotometer X-rite DTP 20 (measuring geometry 0/45° and standard observer 10°) and the device for gloss measuring Elcometer 407 (measuring geometry 20°, 60°). CIE Lab and GU (gloss unit) results were obtained from which the color differences (CIE ΔE_{00}) and gloss difference ΔGU were calculated. Final construction of color gamut (volume) is made with software Monaco Platinum version.

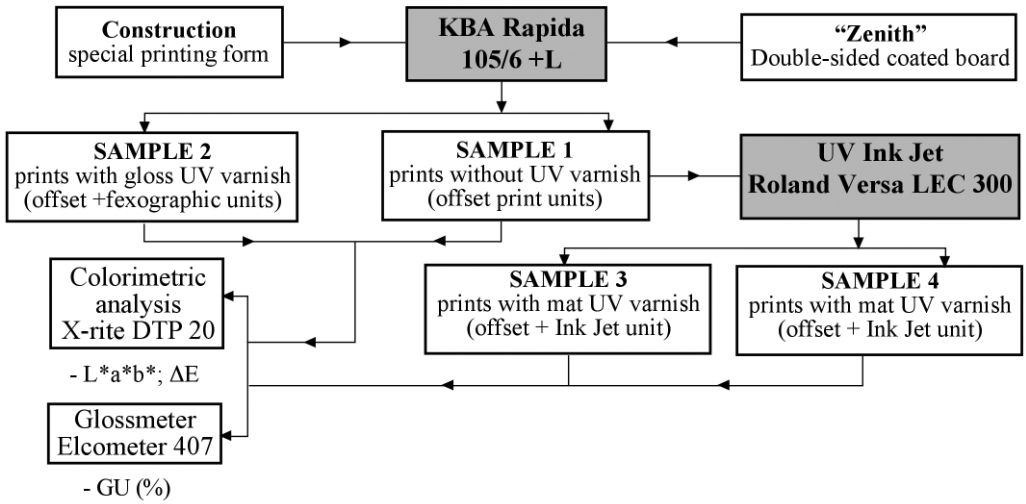


Fig. 2. Schematic presentation of the experiment flow

Results and discussion

The influence of different UV varnishing methods on the color reproduction can be best presented by comparison the volume gamut printed with only offset inks in relation with the volume gamut of prints which were made with the corresponding layer of UV varnish. The dependence of volume gamut on average gloss which was calculated as the mean value of full

tones of the basic chromatic areas (R, G, B, C, M, Y, K and the printing substrate) is presented in figure 5. Because of the different reflectance from the printed substrate two angles were used in measuring (20° and 60°)

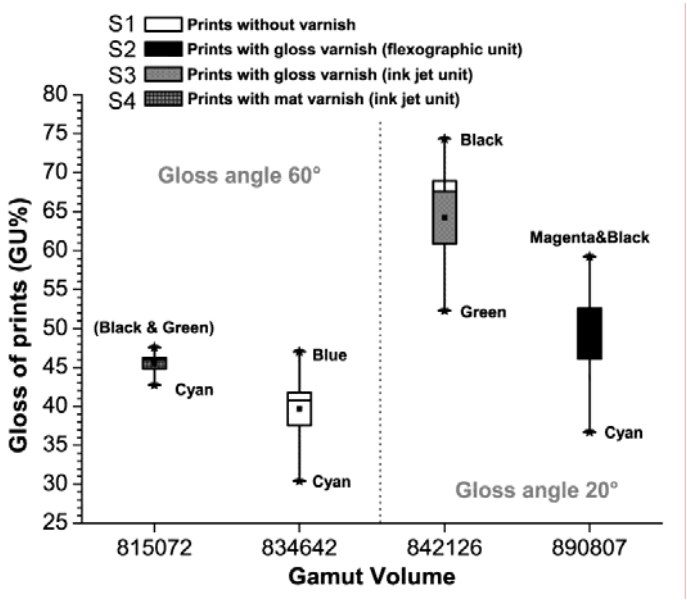


Fig.3. The volume gamut and the gloss of prints before and after the UV varnishing

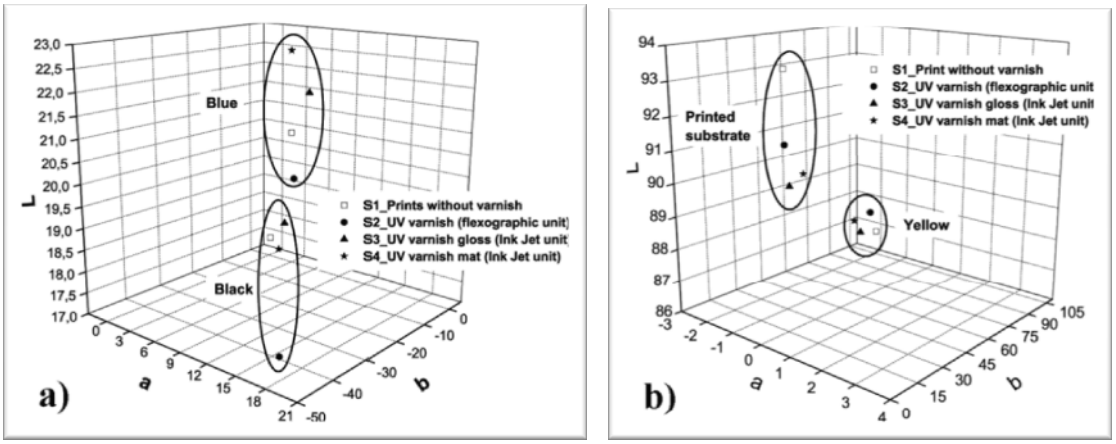
For the offset prints without the applied UV varnish the satisfactory great gamut is characteristic, whose volume is V_{S1}=834 642 gamut unit. The gloss of such print in all the tone areas is not the same. It oscillates ΔGU_{S1}=16,61%. The extremes appeared in violet – blue tonal area (the maximal gloss) while the minimal gloss appeared in cyan tonal area.

By the mat UV Inkjet varnishing of prints the smaller space volume gamut is obtained ΔV_{S1-S2}= 19 570 gamut unit. However the average increase of gloss is ΔGU_{S1-S2}=5,48%. By the UV Inkjet mat varnishing the gloss value difference between the extremes (black and cyan) is ΔGU_{S2}=4,83%. The gloss UV varnishing methods give generally greater gloss values. Because of that it is necessary to apply the other measuring geometry (the incident illumination angle is 20°). From all the used varnishing methods, the gloss UV Inkjet varnishing gives the greatest gloss (GU_{S3}= 63,31%). In this case the great deviation within the different tonal areas is characteristic (ΔGU_{S3}=22,08%), where the maximum is achieved in the black tonal area and the minimum in the green tonal area.

It was found out that the greatest gloss does not give chromatically the best print. The UV Inkjet varnished print gives the reproduction gamut which is greater for ΔV_{S3-S1}=7484 gamut units in relation to the unvarnished offset print.

The greatest color gamut is given by the UV varnished print on the flexographic printing unit (V_{S4}=890 807 gamut units). So in relation to the unvarnished offset print the increase of gamut of ΔV_{S4-S1}=56165 gamut units is realized. The print varnished with the UV Inkjet technique in relation to the print varnished with the UV flexographic unit gives smaller gloss (ΔGU_{S3-S4}=13,98%). In this case the greater deviation of certain tonal values (ΔGU_{S4}=22,51%) is obtained. The tonal areas which are emphasized as the extreme ones are magenta and black (max. gloss) and cyan (min. gloss).

Such results can be the consequence of adding the calcium to UV varnishes determined for the application in combination with the offset printing unit. With the addition of calcium the possible harmful activity of the dampening fluid is eliminated (the chromatic saturation of the printed pigments is decreased). However, the decrease of gloss effect of the UV drying varnish appears as the negative consequence. From the point of graphic design the changes of colour of the printed graphic products are considerable as well as the influence of the varnish film layer on the visual impression. In Fig. 4 the CIE LAB values for characteristic tones are presented, obtained by the UV Inkjet varnishing (mat and gloss) and UV flexographic varnishing (gloss) of prints. In Table 1 the color deviation CIE ΔE_{00} is presented in relation to the unvarnished offset prints.



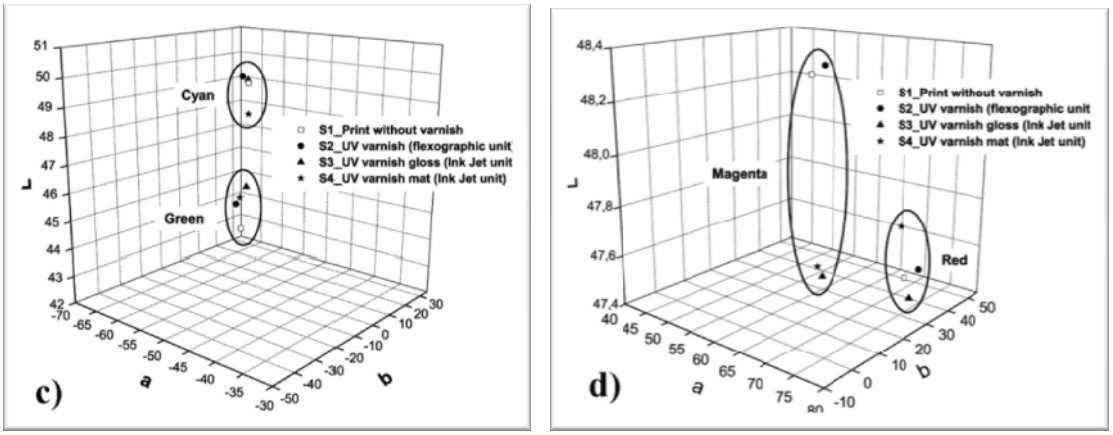


Fig. 4. CIE LAB values of UV varnished and unvarnished offset prints for the following solid patches: a) violet-blue and black; b) printing substrate and yellow; c) cyan and green; d) magenta and red

It is characteristic for the prints obtained by the experimental UV varnishing that there is no defined lawfulness. It means that for each characteristic tone the different maximal and minimal deviations (table 1) are formed by different methods of UV varnishing. In further discussion, in relation to color changes only the most characteristic ones, i.e. those which by their formation and color characteristics considerably deviate are taken into consideration.

Table1. Color changes of prints formed after the different ways of UV varnishing

a)Black 100%	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}	ΔH_{00}	Blue 100%	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}	ΔH_{00}
K_S1 - K_S2	3.14	2.46	-1.91	0.40	B_S1 - B_S2	0.71	0.55	-0.40	0.21
K_S1 - K_S3	2.62	-0.27	-2.53	0.61	B_S1 - B_S3	2.07	-0.49	0.58	-1.93
K_S1 - K_S4	1.94	0.23	-1.91	0.25	B_S1 - B_S4	1.28	-1.01	0.55	-0.57

b)Yellow 100%	DE_{00}	DL_{00}	DC_{00}	DH_{00}	Substrat 100%	DE_{00}	DL_{00}	DC_{00}	DH_{00}
Y_S1 - Y_S2	0.60	-0.36	-0.45	-0.17	S_S1 - S_S2	2.64	1.21	-1.81	-1.48
Y_S1 - Y_S3	0.57	0.06	0.49	-0.28	S_S1 - S_S3	3.85	1.91	-2.79	-1.84
Y_S1 - Y_S4	0.92	-0.21	0.81	-0.38	S_S1 - S_S4	2.72	1.62	-1.96	-0.94

c) Cyan 100%	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}	ΔH_{00}	Green 100%	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}	ΔH_{00}
C_S1 - C_S2	0.57	-0.15	0.01	0.55	G_S1 - G_S2	1.01	-0.87	-0.47	0.20
C_S1 - C_S3	0.96	-0.03	0.45	0.85	G_S1 - G_S3	2.01	-1.60	-0.24	1.19
C_S1 - C_S4	0.96	0.87	0.20	0.35	G_S1 - G_S4	1.32	-1.26	0.13	-0.38

d) Mag. 100%	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}	ΔH_{00}	Red 100%	ΔE_{00}	ΔL_{00}	ΔC_{00}	ΔH_{00}
M_S1 - M_S2	0.62	-0.03	-0.38	-0.50	R_S1 - R_S2	1.22	-0.04	-0.69	-1.01
M_S1 - M_S3	1.57	0.69	-0.12	-1.40	R_S1 - R_S3	0.84	0.09	-0.33	-0.77
M_S1 - M_S4	0.76	0.64	-0.18	-0.37	R_S1 - R_S4	0.55	-0.23	0.23	0.44

Achromatically black tones have great color changes when varnished which can be visible with the naked eye (ΔE>3). Such prints have their maximal change with the gloss offset UV varnishing. The smallest change appears with mat Inkjet varnishing. The analysis of the color changes showed greater deviations in chromaticity (C). The only exception is the UV offset varnishing with the flexo unit which gives much deeper tone (the lightness value L is decreased). From the other process inks, after UV varnishing, the smallest color change has the 100% printed yellow.

Because of the yellowish patina of the dried UV varnish layers such color changes are absolutely not visible by the human eye. Mat Inkjet varnishing whose result gives the greatest value on the coordinate +a, has greater colorimetric change, which means that the share of red is the greatest. In the process of the multi colors printing the spot tones are created by overlapping two or more process inks. From the color point of view the violet – blue tones have the greatest changes in color when UV varnishing is performed. The greatest color change resulted in gloss UV Inkjet varnishing, and the smallest one resulted in offset UV varnishing. The deviation in lightness (L) in relation to chromaticity is responsible for such color oscillation.

The UV varnishing process of the unprinted substrate gives far the greatest color oscillations chromatically. The whiteness of the original cardboard disappears, i.e. the change on coordinate +b appears (slight yellowing). It results in the change of lightness (decreased values of L). In this way the UV Inkjet gloss varnishing gives the greatest color change and the offset UV varnishing gives the smallest one.

Conclusion

The Inkjet UV varnishing and the offset UV varnishing differently influence the print quality which is confirmed by the measured values of the volume gamut (offset varnishing gives greater color gamut). The mat UV method Inkjet varnishing will not give considerable color changes and it cannot be recommended as the possible effect of visual emphasizing.

The optical property of print gloss is not in the direct correlation with the colorimetric measurements. It means that the greatest reproduction gamut is not at the same time the glossiest print. The in-line gloss offset UV varnishing gives lesser gloss than the UV Inkjet, because of the short drying time of the ink. In order to achieve the additional value, the

varnishing process can serve as the tool for emphasizing the defined oriented surface (segment varnishing).The tone of the previously made print can considerably influence the noticeability. Because of that the varnishing of darker tones (black and violet – blue) it is recommended which will oscillate ΔE_K=2,81 and ΔE_B=2,57 depending on the varnishing method. Similar results can be achieved with the varnishing of the gloss coated printed substrate. However the minimal deviation of the substrate ΔE_S=0,70 is achieved by different varnishing methods. In the case of the cardboard packaging which must not deviate from the original because of the demand of the standardized color management the UV varnishing of the yellow tones is recommended which will have then slight changes. The different methods of UV varnishing will not considerably influence the changes of the yellow tone ΔE_Y=1,03.
From the point of view of the cardboard packaging specimen printing the effect of gloss of the printed UV varnish is not possible to include into color management.
With the influence of the varnish layer on the visual experience of the packaging product, in the early phase of graphic design, the ecological prepositions of the life cycle through all its phases have to be included. The continuation of investigations will be based on the parameter analysis of gloss and color value with the creation of the mathematical model and inclusion of the UV varnishing process in color management. The composition of UV varnish, the radiation sources in the drying processes, migration processes (especially when speaking about the packaging determined for food and pharmaceutical industry) with the postulates of ecological sustainability will be important frame of reference.

Literature

CHEN J, SOUCEK M D, (2003) Photoinitiated Cationic Polymerization of Cycloaliphatic Epoxide with Siloxane or Alkoxysilane Functionalized Polyol Coatings, European Polymer Journal, 39, pp.505

EDISON S E, (2010) The Chemistry of Ink Jet Inks, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., (ed.) Magdassi S, Singapore, Chapter 9: pp.161

ELIAS M, RENE DE LA REI E, DELANEY J, CHARRON E, MORALES K, (2006) Modification of the surface state of rough substrates by two different varnishes and influence on the reflected light, Optics Communications, Vol. 266, pp.586

FALCH S. (2008) Energy Consumption of UV Printing Machine, FOGRA 6th UV Printing Forum, Munich

THOMPSON, B. (2004) Printing Materials: Science and Technology (2nd edition), Pira International, Leatherhead, United Kingdom.

TRACTON A. A. (2006) Coatings Technology Handbook, CRC Press, Boca Raton, USA, pp. 25-1

JUGERS D. (2008) Option for the Reduction Consumption of a UV Drying System, FOGRA 6th UV

Printing Forum, Munich
KIPPHAN H, (2001) Handbook of Print Media, Springer - Verlag Berlin, Heidelberg
KOKOT J, (Ed) (2009) UV Technology A Practical Guide for Printing Process, Berufsgenossenschaft Druck und Papierverarbeitung
LEACH R, PIERCE R, (1999) The Printing Ink Manual, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands
LEE E R, (2003) Microdrop generation, ICRC Press LLC, Boca Raton, Florida

MERCOLA J, KLINHGARDT D, (2004) Mercury Toxicity and Systemic Elimination Agens, Journal of Nutritional and Environmental Medicine 21(1), pp.124
RUTER M. (2007) UV Printed Food Packages-The Legal and Technical Status 2 Years after the ITX –Crisis, Proceedings RadTechEurope 07, UV/EB-The Natural Choice, Vienna,

ANALIZA TROŠENJA KLIZNOG TRIBO PARA Al_2O_3 /PMMA

TRIBO - COUPLE Al_2O_3 / PMMA SLIDING WEAR ANALYSIS

G. Marić, M.Šnajdar, A.Tkalec

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Ivana Lučića 5, 10002 Zagreb

Sažetak: Utjecaj mehanizma i uvjeta polimerizacije na tribološka svojstva polimera bit će ispitan na uzorcima poli(metil-metakrilatnih) dentalnih smola – PMMA. Ta se vrsta polimernih smola vrlo često koristi u dentalnoj medicini za razne vrste nadogradnji i dijelova. Za tu namjenu povoljnim ga čine biokompatibilnost, obradljivost te niska razina toksičnosti. Osim u dentalnoj medicini često se koristi i u drugim granama u aplikacijama poput leća, koštanih fiksatora, koštanog cementa, punila za šupljine u kostima i lubanji. U ovom radu opisat će se moguća metoda in vitro ispitivanja interakcije materijala dentalnih udlaga i zubi. Al_2O_3 keramika predložena je u normi kao supstitucijski materijal za materijal zuba. PMMA član opisanog tribosustava variran je s obzirom na mehanizam polimerizacije dok je kao međumedij korištena umjetna slina različitih vrijednosti pH faktora. Ispitivanja su provedena na uređaju koji omogućuje trošenje tijekom pravocrtnog gibanja.

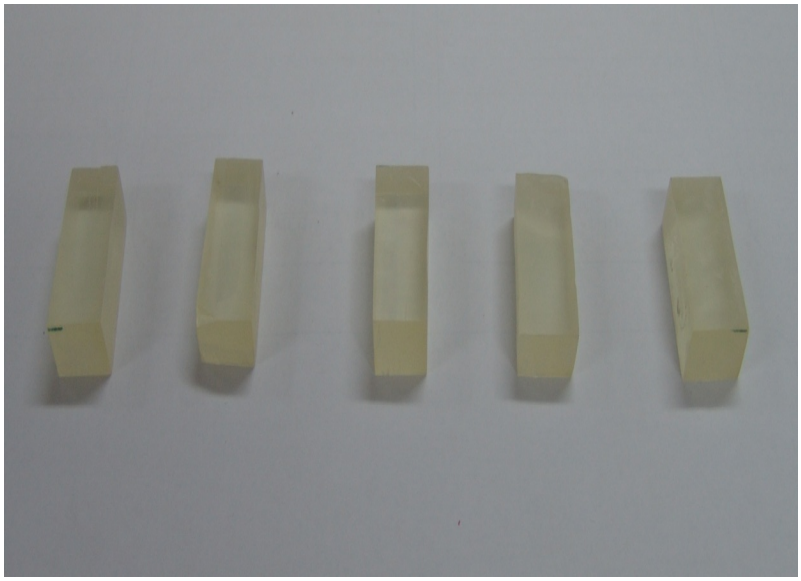
Ključne riječi: trošenje, PMMA, Al_2O_3,

Abstract: Influence of polymerization mechanisms and conditions on tribological properties of PMMA dental resins is investigated in this paper. This type of polymer material is often used in dentistry for different types of implants and attachments. Properties like biocompatibility, workability and low toxicity levels make PMMA ideal for such and many other applications in biomedicine like lenses, bone fixators, bone cement, bone and scull cavity fillers. One of the in vitro methods for testing such PMMA dental splints and tooth interaction is presented in this paper where Al_2O_3 ceramic is used as a substitute for tooth material according to the related standard. The second member of this tribo-couple, the PMMA sample, is varied based on its polymerization mechanisms while artificial saliva of different pH values was used as medium in this tribosystem. Testing was conducted on apparatus specially designed to simulate wear during linear movement.

Key words: wear, PMMA, Al_2O_3

1. UZORCI

Odabran je materijal za udlagu koji se najčešće koristi-PMMA (poly methyl methacrylate), slika 1. Glavni problem je odabir stupnja polimerizacije materijala kako bi dobili optimalna svojstva pogodna za izradu dentalne udlage. U radu će se uspoređivati „hladno“ polimerizirajući akrilat, „svjetlosno“ polimerizirajući akrilat, te „toplo“ polimerizirajući akrilat. Svaka ispitivana skupina će se sastojati od 15 uzoraka. Akrilat predstavlja jedan član tribo para, dok drugi član je prizma napravljena od supstitucijskog materijala zuba Al_2O_3.



Slika 1. Dio uzoraka materijala zubne udlage

Aluminij oksidna keramika je odabrana iz razloga što njena svojstva odgovaraju najbliže svojstvima zuba, slika 2.

Slika 2. Al_2O_3 prizma

2. EKSPERIMENTALNI RAD

Za vrijeme korištenja, zubna udlaga je okružena slinom. Da bi ispitivanje bilo što realnije, tribo par Al_2O_3-zubna udlaga je ispitan u međumediju. Međumedij je umjetna slina, slika 3. Pojedine osobe imaju različite pH vrijednosti sline. Stoga je odlučeno ispitati uzorke u različitim pH vrijednostima.

Slika 3. Umjetna slina

Prva otopina je bila pH neutralna, odnosno 7,098, bez ikakvih dodataka-čista umjetna slina.

Druga otopina je pH=4,934, tj. „kisela“ što je postignuto dodavanjem HCl 0,1mol (klorovodična kiselina). Odabrana je klorovodična kiselina zato jer je ona glavni sastojak želučane kiseline.

Treća otopina je pH=8,878, tj. „lužnata“ dobivena je dodavanjem NaOH 0,25mol (natrijev hidroksid).

Pomoću Ph metra „Mettler Toledo-Seven multi“ izmjerene su i ostale karakteristične vrijednosti otopina, slika 4. U tablici 1, prikazane su vrijednosti dobivene mjerenjem.

Slika 4. pH metar „Mettler Toledo- Seven multi“

Tablica 1. Karakteristične vrijednosti otopina

	Otopina 1	Otopina 2	Otopina 3
pH	4,934	7,098	8,878
Apsolutni potencijal [mV]	140,5	14,7	-85,3
Relativni potencijal [mV]	-0,1	-0,1	0,2
Električna vodljivost [µS/cm]	1163	1185	1154
Ukupna količina otopljenih soli [mg/l]	582	593	578
Salinitet [ppt]	0,53	0,54	0,53
Otpor [Ω.cm]	$8{,}57 \cdot 10^2$	$8{,}43 \cdot 10^2$	$8{,}64 \cdot 10^2$

Ispitivanja su izvršena prema slijedećim parametrima:

-5000 jediničnih događaja klizanja keramičke prizme po uzorku udlage,

-opterećenje od 3,73Nm,

-5 uzoraka svake skupine materijala ispitano je u tri različite pH vrijednosti.

Ukupno smo imali 45 uzoraka koji su bili podvrgnuti 225 000 ciklusa klizanja. Vrijeme ispitivanja jednog uzorka iznosilo je približno 1100 sekundi.

Bitno je napomenuti da ne postoji točno određena norma prema kojoj se izvode ispitivanja dentalnih materijala. Iz tog razloga odabrani su gore navedeni parametri. Poznata je činjenica da su polimerni materijali skloni upijanju vode koja pritom može drastično promijeniti njihova svojstva. Vrlo važno je bilo provesti predtretman. Kako bi se postigla određena ponovljivost rezultata ispitivanja, norma za ispitivanje dentalnih materijala propisuje umetanje polimernih uzoraka u vodu određeno vremensko razdoblje.

Slika 5. Vaga „E.Mettler“

Gubitak mase upućuje na istrošenost pojedinog uzorka, stoga je vrlo važno utvrđivanje njihove mase prije i poslije ispitivanja. Svakom uzorku izmjerena je masa prije ispitivanja- odmah nakon vađenja iz vode i po završenom ispitivanju. Za mjerenja je korištena vaga koja omogućuje mjerenje točnošću10^{-4} grama, slika 5.

3. REZULTATI ISPITIVANJA

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablicama i dijagramima. Radi lakšeg razumijevanja, korištene su slijedeće oznake za: hladno polimerizirani PMMA–materijal 1, svjetlosno polimerizirani PMMA-materijal 2, toplo polimerizirani PMMA-materijal 3.

Vrijednosti masa izražene su u gramima.

Ispitivanja na gore navedenim materijalima provedena su u međumediju umjetna slina različite pH vrijednosti, a to su pH 4,934 „kiselo“, pH 7,098 „neutralno“ i pH 8,878 „lužnato“.

3.1. Rezultati mjerenja- pH 7,098

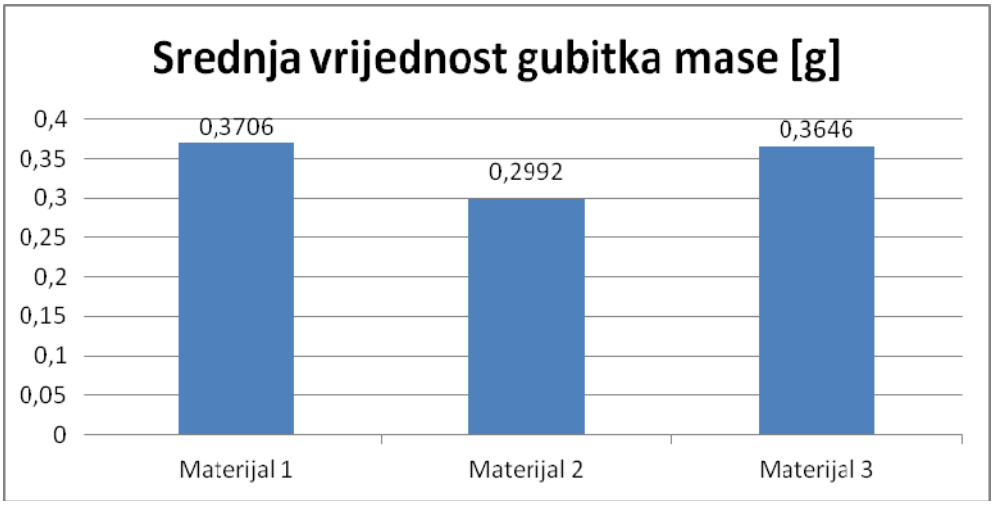
Iznos razlike mase uzoraka prije i nakon ispitivanja u umjetnoj slini pH vrijednosti 7,098 prikazan je u tablici 2. Oznakom m_1 označena je početna masa uzorka nakon vađenja iz vode, prije ispitivanja. Oznaka m_2 označava masu uzorka odmah po ispitivanju u umjetnoj slini.

Slika 6. Tragovi trošenja na uzorcima nakon ispitivanja u međumediju s pH 7,098

Tablica 2. Gubitak mase trošenjem u međumediju s pH 7,098

Materijal	Uzorak	m_1[g]	m_2[g]	Razlika m_1-m_2[g]	Srednja vrijednost gubitka mase [g]
1	1	7,5656	7,5402	0,0254	0,03706
	2	8,9095	8,8856	0,0239	
	3	8,0473	8,01	0,0373	
	4	8,1069	8,01	0,0969	
	5	5,5026	5,5008	0,0018	
2	1	8,2107	8,1158	0,0949	0,02992
	2	8,4157	8,4101	0,0056	
	3	9,8108	9,7958	0,015	
	4	8,6341	8,6108	0,0233	
	5	7,8214	7,8106	0,0108	
3	1	11,4106	11,3581	0,0525	0,03646
	2	12,0185	11,9151	0,1034	
	3	9,2105	9,2001	0,0104	
	4	8,9198	8,9109	0,0089	
	5	9,4108	9,4037	0,0071	

Tragovi trošenja materijala udlage jasno se vide na slici 6. Rezultati mjerenja prikazuju da najveći gubitak mase ima hladno polimerizirani PMMA (materijal 1) čija srednja vrijednost iznosi 0,03706 g. Najmanji gubitak mase ima svjetlosno polimerizirani PMMA (materijal 2) i prosječno iznosi 0,02992 g.

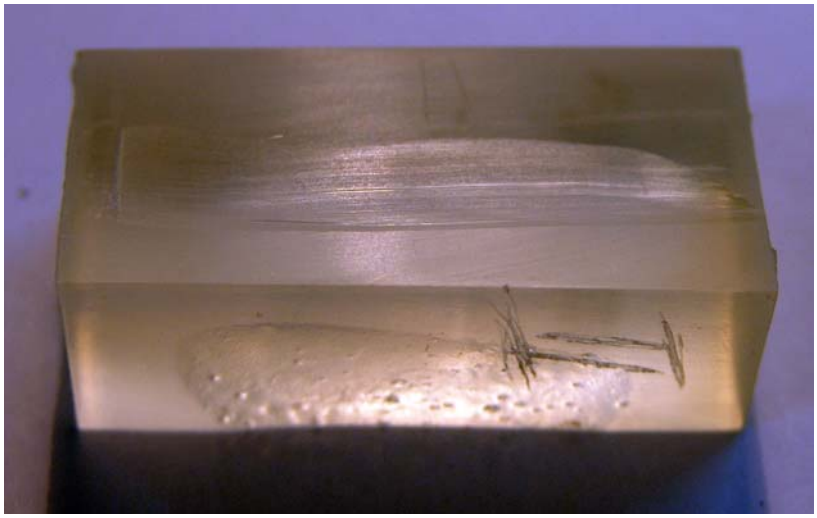


Slika 7. Dijagram-srednja vrijednost gubitka mase trošenjem u međumediju s pH7,098

U cilju boljeg uočavanja i pojašnjenja zakonitosti trošenja prethodnih ispitivanja na slici 7 prikazan je dijagram odnosa srednjih vrijednosti razlika u masi. Iz dijagrama je vidljivo da u uvjetima neutralne pH vrijednosti umjetne sline, materijal 2 pokazuje najmanji gubitak mase, dok materijal 1 ima najveći gubitak.

3.2. Rezultati mjerenja- pH 4,934

Nakon ispitivanja u umjetnoj slini pH vrijednosti 7,098 pripremljena je druga otopina umjetne sline i HCl (klorovodična kiselina) pH vrijednosti 4,934. Svi podaci mjerenja prikazani su u tablici 3 i dijagramu na slici 9. Oznakom m_1 označena je početna masa uzorka nakon što je izvađen iz vode, prije ispitivanja. Oznaka m_2 označava masu uzorka nakon ispitivanja u umjetnoj slini.



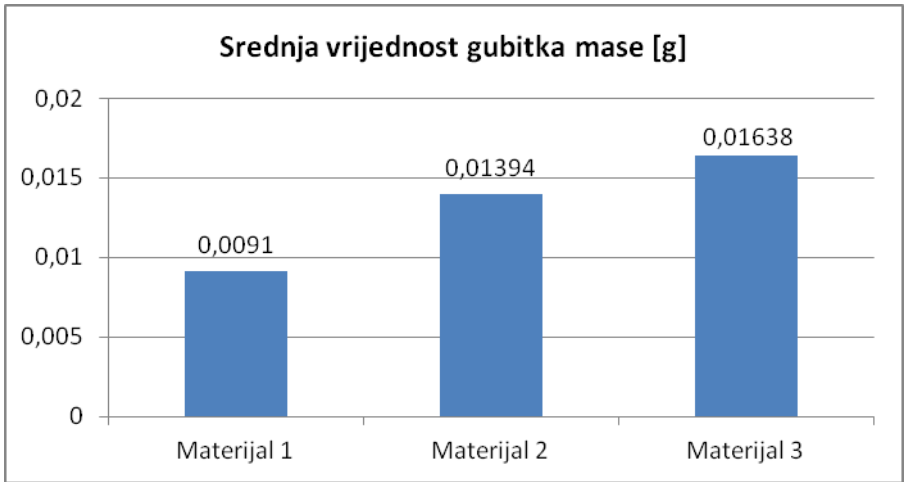
Slika 8. Tragovi trošenja na uzorku nakon ispitivanja u međumediju s pH 4,934

Slika 8 prikazuje tragove trošenja na materijalu 3 u umjetnoj silni pH 4,934. Analizirajući podatke dobivene mjerenjem može se uočiti da najveći gubitak mase ima toplo polimerizirani PMMA (materijal 3) čija srednja vrijednost gubitka mase iznosi 0,01638 g. Najmanji gubitak mase ima hladno polimerizirani PMMA (materijal 1) i prosječno iznosi 0,0091 g.

Kao i u prethodnom poglavlju, u svrhu preglednijeg prikazivanja rezultata priložen je dijagram. Dijagram na slici 9 prikazuje odnos srednjih vrijednosti gubitaka mase. U uvjetima neutralne pH vrijednosti umjetne sline, materijal 1 pokazuje najmanji gubitak mase, dok materijal 3 ima najveći gubitak.

Tablica 3. Gubitak mase trošenjem u međumediju s pH 4,934

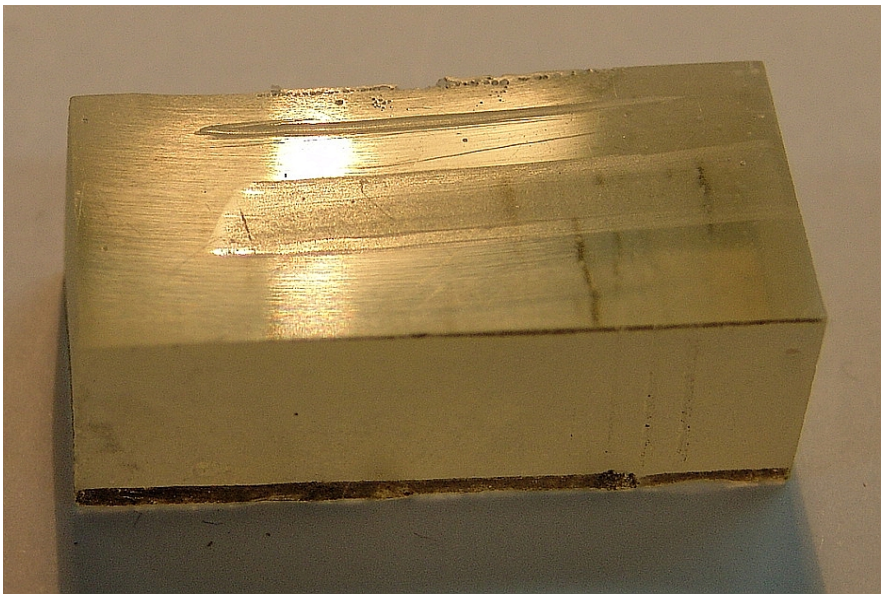
Materijal	Uzorak	m_1[g]	m_2[g]	Razlika m_1-m_2[g]	Srednja vrijednost gubitka mase [g]
1	1	8,8351	8,8255	0,0096	0,0091
	2	5,2409	5,235	0,0059	
	3	8,7003	8,6906	0,0097	
	4	7,9509	7,9358	0,0151	
	5	7,7257	7,7205	0,0052	
2	1	7,5556	7,5408	0,0148	0,01394
	2	8,0602	8,0507	0,0095	
	3	7,7809	7,7703	0,0106	
	4	8,4157	8,4055	0,0102	
	5	8,4752	8,4506	0,0246	
3	1	5,8305	5,8203	0,0102	0,01638
	2	4,6257	4,6152	0,0105	
	3	5,4409	5,4257	0,0152	
	4	6,2059	6,1755	0,0304	
	5	6,6109	6,5953	0,0156	



Slika 9. Dijagram-srednja vrijednost gubitka mase trošenjem u međumediju s pH 4,934

3.3. Rezultati mjerenja- pH 8,878

Iznos razlike mase uzoraka prije i nakon ispitivanja u umjetnoj slini pH vrijednosti 8,878 prikazan je u tablici 4. Oznakom m_1 označena je početna masa uzorka nakon vađenja iz vode, prije ispitivanja. Oznaka m_2 označava masu uzorka odmah po ispitivanju, nakon što je izvađen iz umjetne sline.



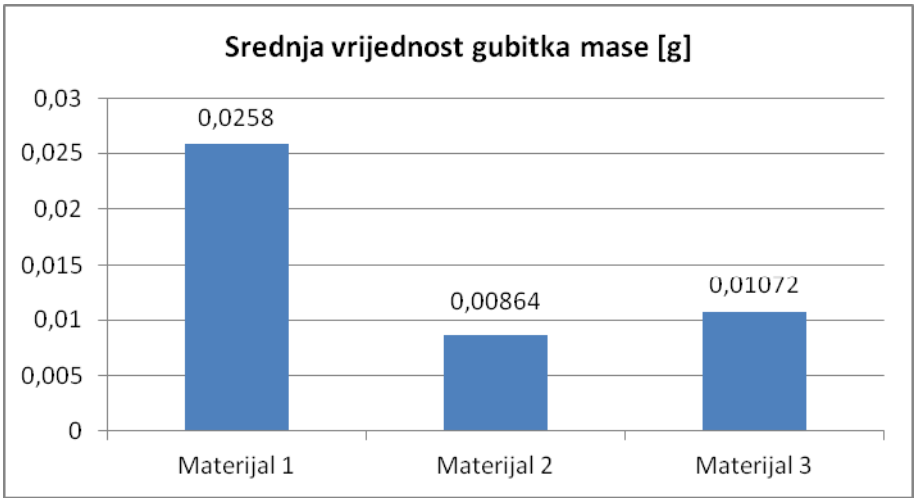
Slika 10. Tragovi trošenja na uzorku nakon ispitivanja u međumediju s pH 8,878

Tragovi trošenja materijala 1 u umjetnoj slini pH 8,878 prikazani su na slici 10. Rezultati mjerenja prikazuju da najveći gubitak mase ima hladno polimerizirani PMMA (materijal 1) i srednja vrijednost iznosi 0,0258 g. Najmanji gubitak mase ima svjetlosno polimerizirani PMMA (materijal 2) i iznosi 0,00864 g.

Na slici 11 prikazan je dijagram odnosa srednjih vrijednosti gubitka mase. U uvjetima „lužnate“ pH vrijednosti umjetne sline, materijal 2 pokazuje najmanji gubitak mase, dok materijal 1 ima najveći gubitak.

Tablica 4. Gubitak mase trošenjem u međumediju s pH 8,878

Materijal	Uzorak	m_1[g]	m_2[g]	Razlika m_1-m_2[g]	Srednja vrijednost gubitka mase [g]
1	1	5,2608	5,2555	0,0053	0,0258
	2	9,855	9,83	0,025	
	3	8,2	8,1656	0,0344	
	4	5,9702	5,9355	0,0347	
	5	6,9802	6,9506	0,0296	
2	1	8,11	8,106	0,004	0,00864
	2	8,3556	8,3358	0,0198	
	3	7,3257	7,3209	0,0048	
	4	8,185	8,175	0,01	
	5	7,8501	7,8455	0,0046	
3	1	7,9654	7,9455	0,0199	0,01072
	2	8,3905	8,3859	0,0046	
	3	6,8201	6,8154	0,0047	
	4	6,5606	6,5509	0,0097	
	5	6,7002	6,6855	0,0147	



Slika 11. Dijagram-srednja vrijednost gubitka mase trošenjem u međumediju s pH 8,878

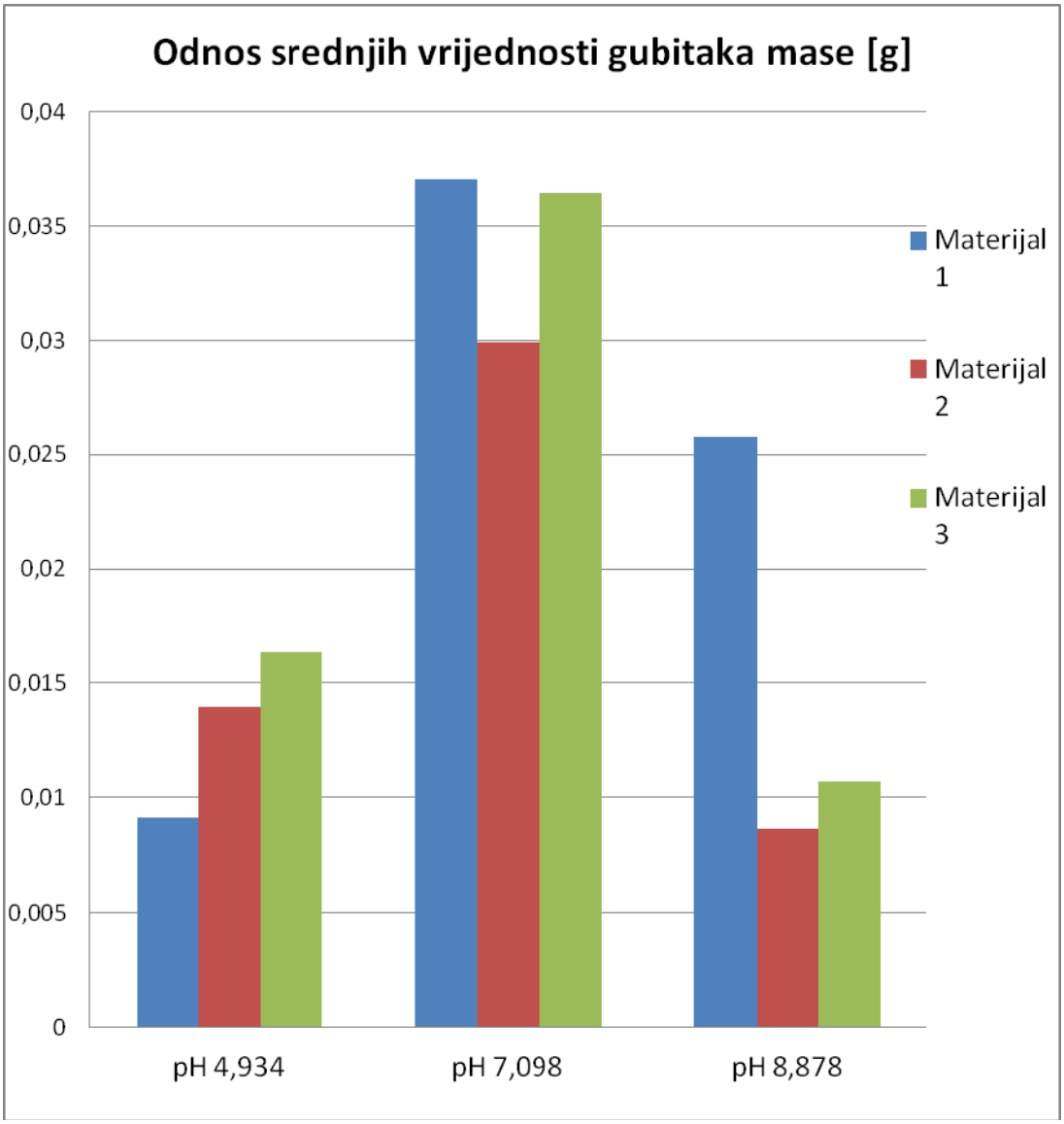
4. UKUPNI ODNOS SREDNJIH VRIJEDNOSTI GUBITKA MASE

Na slici 12 prikazan je skupni dijagram srednjih vrijednosti gubitaka mase pojedinih materijala s obzirom na pH vrijednost. Iz ovog dijagrama mogu se paralelno pratiti srednji gubici u svim korištenim međumedijima.

Materijal 1 se u uvjetima okolnog medija pH vrijednosti 4,934 najmanje troši, tj. gubitak mase je najmanji, dok materijal 3 ima najveći gubitak mase.

U slučaju pH vrijednosti umjetne sline od 7,098 sva tri materijala imaju podjednake vrijednosti gubitka mase. Može se izdvojiti materijal 2 koji ima nešto manji gubitak mase od preostalih materijala.

Ispitivanjem u mediju pH vrijednosti 8,878 materijal 1 se znatno više troši od ostalih. Materijal 2 se manje troši u odnosu na materijal 3.



Slika 12. Ukupni odnos srednjih vrijednosti gubitaka mase

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitana su tri materijala za izradu zubne udlage s obzirom na stupanj polimerizacije, varirajući pH vrijednost umjetne sline kao međumedija. Hipoteza postavljena prije ispitivanja da će najveće trošenje materijala biti u „kiselom“ području, tj. pH vrijednosti nižoj od neutralne, zbog toga jer se klorovodična kiselina (HCl), koja je dodana u umjetnu slinu, koristi za nagrizanje (jetkanje). Rezultati ispitivanja opovrgli su naše pretpostavke.

Uzorci u „neutralnoj“ vrijednosti umjetne sline, odnosno pH 7,098 pokazali su najvišu razinu trošenja, što nije bilo očekivano. To se može dalo objasniti time da su prva ispitivanja napravljena u pH 7,098 kad je drugi član tribo para-Al_2O_3 prizma koja ima ulogu zuba, bila potpuno oštrih bridova. Ono potvrđuju i tragovi trošenja na slici 6, koji su najveći i najdublji. Hladno polimerizirani PMMA uzorci su najviše istrošeni, dok svjetlosno polimerizirani PMMA uzorci imaju najmanje trošenje.

U umjetnoj slini pH 4,934 „kiselo“ hladno polimerizirani PMMA ima najmanje istrošenje, a toplo polimerizirani PMMA pokazuje najveće istrošenje.

Za pretpostaviti je bilo da će trošenje u slini „lužnatog“ sastava biti najmanje zbog dodatka NaOH (natrijevog hidroksida). Poznato je da se natrijev hidroksid koristi kao dodatak u mazivima i uljima. Rezultati ispitivanja su potvrdili tu pretpostavku.

Svjetlosno polimerizirani PMMA najmanje se trošio kod ispitivanja u umjetnoj slini pH 8,878. Hladno polimerizirani PMMA se najviše trošio u uvjetima pH 8,878.

Na kraju može se zaključiti da hladno polimerizirani PMMA treba primjenjivati kao materijal zubne udlage kod osoba koji imaju „kiselu“ slinu, tj. čija je slina niže pH vrijednosti od neutralne. Svjetlosno polimerizirani PMMA preporuča se koristiti kao materijal zubne udlage kod osoba čija je pH vrijednost sline 7 ili više.

6. LITERATURA

[1] Basić, V; Mehunić, K.: Bruksizam- neriješen stomatološki problem, Acta Stomat Croat Vol.38, br. 1, 2004.

[2] Badel, T; Keros, J; Šegović, S; Komar, D.: Klinički i tribološki pogled na trošenje zuba, Acta Stomatol Croat. 2007;41(4):355-365.

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

[4] ...., Glossary of terms and definitions in the field of friction, wear and lubrication --

tribology, OECD Publications, Paris 1969

[5] Grilec, K; Ivušić, V.: Tribologija, Autorizirana predavanja, FSB Zagreb, 2011.

[6] Heffer, G.: „Trošenje triboloških prevlaka pri gibanju u masi slobodnih čestica",

Disertacija, FSB, Zagreb 2002.

DINAMIČKI RASPON FOTOGRAFIJA REALIZIRANIH DOMINANTNIM TEHNIKAMA ISPISA NA SJAJNIM PODLOGAMA ZA ISPIS

DYNAMIC RANGE OF PHOTOGRAPHS REALIZED WITH DOMINANT PRINTING TECHNIQUES ON GLOSSY PRINTING SUBSTRATES

Miroslav Mikota[1], Ivana Pavlović[1]
[1] Sveučilište u Zagrebu – Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia

Sažetak: U radu se analizira mogućnost praćenja reprodukcije tonova i boja u digitalnom fotografskom sustavu kroz sve faze, od snimane scene do realizacije, kroz dinamički raspon. Kao glavni ograničavajući faktor proširenja dinamičkog raspona cijelog sustava se ističe realizacija fotografije ispisom. U eksperimentalnom se dijelu rada, kroz maksimalne gustoće obojenja i prenosne krivulje, komparativno analiziraju realno postignuti dinamički rasponi ispisom na sjajnim podlogama za ispis dominantnim tehnikama ispisa digitalnog zapisa fotografije.

Ključne riječi: dinamički raspon, HDR fotografija, ispis fotografije, podloga za ispis

Abstract: This paper analyzes the possibility of monitoring the tone and color reproduction in digital photography system through all stages, from shooting scenes to realization, through a dynamic range. As the main limiting factor of the dynamic range expansion of the system the realization of photographs by printing is emphasized. In the experimental part of the paper, throught the maximum color density and transfer curves, the real dynamic range achieved by dominant printing techniques for digital photographs on glossy substrates, is comparatively analyzed**.**

Keywords: dynamic range, HDR photography, photography printing, printing substrates

1 UVOD

Od samih početaka fotografije U 19. stoljeću postoji želja da se fotografijom zabilježi što širi raspon tonova i boja kako bi se omogućio što vjerniji zapis snimane scene, ali i otvorile što šire kreativne mogućnosti fotografije. U početcima fotografije, proširenje mogućnost bilježenja tonova se prvenstveno odnosilo na fazu snimanja te se pokušavalo istu scenu snimati s različitim ekspozicijama te se dobivene negative spajalo u „sendvič“ kroz koji se, zatim osvjetljavao fotografski papir. Tridesetih i četrdesetih godina 20. stoljeća Charles Wykoff razvija tehniku snimanja na višeslojni film, kod kojeg su pojedini slojevi filma različite osjetljivosti, te time direktno na istom filmu dobiva različito eksponirane negative čime se raspon tonova snimljene fotografije približava rasponu tonova snimane scene. Kao ograničavajući faktor u prikazu tih fotografija se sve više ističu materijali i tehnike realizacije fotografije te se sredinom pedesetih godina 20. stoljeća sve više traže mogućnosti prikaza fotografija širokog raspona tonova na mediju užeg raspona tonova (Ansel Adams - tehnika selektivnog oslabljivanja i pojačavanja), ali se radi i na proširenju, potencijalnih, raspona tonova fotografskih papira. (1, 2)

Razvoj digitalnog fotografskog sustava osamdesetih i devedesetih godina 20. stoljeća je doveo i do stvaranja pojma fotografije širokog dinamičkog raspona, tj. HDR (High Dynamic Range) fotografije. Prvi format koji je mogao sadržavati HDR podatke prikaza predstavio je 1985. godine Gregory Ward (Radiance RGBE), a 1995. godine su Steve Mann i Rosalind Picard prikazali matematičku podlogu stvaranja HDR-a (tzv. global HDR metoda) što je temelj moderne digitalne HDR fotografije. 1997. godine Paul Debovec uvodi stvaranje slike širokog dinamičkog raspona na temelju spajanja različito eksponiranih digitalnih zapisa slike iste scene te tonskog mapiranja kako bi se slika širokog dinamičkog raspona mogla prikazati na izlaznim jedinicama užeg dinamičkog raspona. Na ovom se temelju razvijaju različiti programi za stvaranje HDR fotografija, a od 2005. godine mogućnost stapanja različito eksponiranih digitalnih zapisa iste scene omogućuje i Photoshop (od verzije CS2). (2)

HDR fotografija, bez obzira da li je definirana kao fotografija koja obuhvaća ukupni raspon tonova scene ili fotografija koja ima bitno veći raspon tonova od „standardne“ fotografije, sve više dolazi u centar interesa, a kao glavni ograničavajući faktor, uz sintaktičko-semantičke probleme, se nameće mogućnost realizacije fotografije, primarno tehnika i materijala za ispis digitalnog zapisa fotografije, ali i, općenito, mogućnost usporedbe raspona tonova kroz fotografski sustav od snimane scene do realizacije fotografije. (2)

2 TEORETSKI DIO

2.1 DINAMIČKI RASPON

Iako se dinamički raspon kao pojam u fotografiji prvenstveno koristi kako bi se mogao pratiti raspon tonova kroz pojedine faze fotografskog sustava, taj pojam prilično varira ovisno o području, odnosno fazi sustava, u kojem se primjenjuje. Kada se govori o dinamičkom rasponu scene, govori se o omjeru maksimalne i minimalne luminacije izražene u cdm^{-2} te se

smatra da scena na otvorenom (sunčani dan) ima dinamički raspon približno 100000:1 dok je dinamički je raspon ljudskog vida pri gledanju te scene oko 10000:1. (4, 5, 6)

Dinamički je raspon digitalnog fotografskog aparata određen karakterisikama senzora, a predstavlja omjer između najvećeg i najmanjeg signala, koji je ograničen razinom šuma koji se stvara kada senzor (piksel) nije osvijetljen, koji senzor (piksel), može generirati. Dinamički raspon digitalnog fotografskog aparata (senzora) se izražava u vrijednostima otvora objektiva ili EV vrijednostima (niz broja 2)**.** Osambitni sensor, prema tome, može razlikovati 256 tonova po kanalu (tj. 2^8), desetbitni 1024 (tj. 2^{10}), dvanaestbitni 4096 (tj. 2^{12}), a četrnaestbitni 16384 (tj. 2^{14}). Teoretski, tako se dobiva dinamički raspon od 8, 10, 12 ili 14 otvora objektiva, no, prvenstveno zbog šuma, ta se vrijednost smanjuje. Očito je da stvarni dinamički raspon ovisi o konkretnom fotografskom aparatu, ali i odabranoj osjetljivosti senzora. (7)

Uz to, treba uzeti u obzir i format zapisa fotografije – najčešće korišteni JPEG zapis dozvoljava osambitni zapis po kanalu, a RAW zapis, po tom kriteriju, odgovara dinamičkom rasponu senzora fotografskog aparata.

Kod izlaznih jedinica također postoje razlike u načinu definiranja dinamičkog raspona pa tako dinamički raspon monitora predstavlja odnos luminacije najsvjetlije i najtamnije točke koju monitor može reproducirati dok se kod ispisa fotografije i otiska uobičajeno govori o maksimalnim gustoćama obojenja koje određuju dinamički raspon ispisa, tj. otiska. Tako, ako je maksimalna gustoća obojenja ispisa ili otiska 2, dinamički je raspon ispisa ili otiska 100 (tj. 10^2) : 1. Treba naglasiti da ovako definirani dinamički rasponi izlaznih jedinica, u stvari, pokazuju kontrast i ne daju podatak o sposobnosti razlučivanja tonova (i boja). (4, 5, 6)

Ipak, i ovako raznoliki pristup definiranja i određivanja dinamičkog raspona uočavanje problematike reprodukcije tonova i boja od snimane scene do realizacije fotografije (tablica 1).

Tablica 1: Usporedba okvirnih teoretskih vrijednosti dinamičkih raspona

	$L_{max} : L_{min}$	DR
scena na otvorenom	1000000:1	17 EV
ljudski vid	10000:1	14 EV
fotografski aparat	2000:1	11 EV
monitor	750:1	9,5 EV
ispis fotografije	250:1	8 EV
tisak	75:1	6 EV

2. 2 TEHNIKE I MATERIJALI ZA ISPIS DIGITALNOG ZAPISA FOTOGRAFSKE SLIKE

Digitalni zapis fotografije se danas realizira ispisom različitim tehnikama i na različitim materijalima. Među tehnikama ispisa digitalnog zapisa fotografije se danas, kao dominantne ističu tehnike osvjetljavanja klasičnog kolor fotografskog papira fotografskim printerom, tehnike ispisa sublimacijskim printerom i tehnike ispisa DOD ink jet printerom. (7)

Kod ispisa fotografija fotografskim printerom danas prevladava rješenje kod kojeg se digitalni zapis fotografije učitava u fotografski printer koji laserima osvjetljava fotografski papir. Fotografski se papir osvjetljava, temeljem informacija digitalnog zapisa fotografije, plavim, zelenim i crvenim svjetlom čime se djeluje na pojedine fotoosjetljive slojeve

fotografskog papira – plavim se svjetlom djeluje na nesenzibilizirani, zelenim na ortokromatski, a crvenim na pankromatski sloj. Osvijetljeni se papir, zatim, u printeru kemijski obrađuje postkupkom temeljenim na kromogenom razvijanju čime se u nesenzibiliziranom sloju stvara žuta slika, u ortokromatskom magenta slika, a u pankromatskom sloju cijan slika. Nakon kemijskog uklanjanja crne (srebrne) slike koja kromogenim razvijanjem također nastaje u svakom sloju, fotografija se fiksira te se dobiva fotografska slika s kontinuiranim prelazom tonova koja je građena čistom suptraktivnom (CMY) sintezom. (7)

Čistom suptraktivnom sintezom nastaje i ispis fotografija sublimacijskim ispisom. Kod ove je tehnike ispisa bojilo, tj. kruta otopina koloranata u polimernom vezivu, naneseno na tanki polimerni film te se na podlogu za ispis prenosi pritiskom termalne glave koja sadrži grijaće elemente. Količina bojila (cijan, magenta i žutog) koje s ovakvog donora prelazi na podlogu za ispis ovisi prvenstveno o temperaturi pojedinog grijaćeg elementa čime se dobiva ispis s kontinuiranim prelazom tonova. Sama podloga za ispis, u koju bojilo difundira, je polimerna te premazana kopliesterskim slojem velike glatkoće. Konačni dojam, sjajni ili mat, ispisanoj fotografiji daje prozirni zaštitni sloj koji se nanosi u zadnjem prolazu podloge za ispis. (7, 8)

DOD ink jet printeri fotografije ispisuju konstantnim nanosom bojila što znači da se fotografija ispisuje rasterski, a da bi vizualni doživljaj tako ispisanih fotografija odgovarao doživljaju ispisa s kontinuiranim prelazom tonova koriste se visoke rezolucije (3200 dpi i više), odgovarajući algoritmi ispisa te kombinacije tinte i podloge za ispis. Kod ispisa kolor fotografija rasterski prikaz slike podrazumijeva ispis s najmanje četiri boje (CMYK - Cyan, Magenta, Yellow, Key black) uz visoku rezoluciju, a u primjeni se, kao fotografski ink jet printeri, često koriste Hi Fi rješenja koja uz četiri osnovne boje ispisuju i druge – npr. svijetli cijan, svijetlu magentu, primarne boje aditivne sinteza, više crnih i sl. Osnovni cilj povećanja broja boja pri ispisu je povećanje gamuta boja i dinamičkog raspona, bolji prelaz među tonovima, bolje reprodukcije akromatskih boja i boja blizu akromatske točke te bolja reprodukcija izrazito zasićenih boja. Fotografija se kod DOD ink jet ispisa ostvaruje istiskivanjem kapljica tinte na podlogu za ispis po potrebi, na mjesta gdje treba nanijeti tintu. Pri tome se tinta iz glava s komorama istikuje, prema naredbi iz računala, na podlogu za ispis povećanjem pritiska u komori koji se ostvaruje primjenom termalne (bubble jet) ili piezoelektrične (piezoelektrični bubble jet) tehnologije. Tinte za DOD ink jet se temelje na disperziji pigmenata u vezivu ili na pravoj otopini koloranata u vezivu. Kako bi DOD in jet ispis bio fotografske kvalitete, podloga za ispis, najčešće papirne baze obostrano oslojene polietilenom, mora sa strane ispisa biti oslojena odgovarajućim receptorskim slojem čime se osigurava svjetlostalnost te široki gamut boja i dinamički raspon ispisa. (7, 8)

3 EKSPERIMENTALNI DIO

Za eksperimentalni je dio rada u programu PhotoShop CS 5 formiran testni motiv koji se sastoji od polja crne, cijana, magente i žute u pomacima pokrivenosti površine od 10% (polja od 0 do 100%). Testni je motiv ispisan osvjetljavanjem klasičnog kolor fotografskog papira fotografskim printerom, sublimacijskim printerom i Hi Fi piezoelektričnim DOD ink

jet printerom. Za ispis su korištene odgovarajuće podloge za ispis visokog sjaja fotografske kvalitete (tablica 2).

Tablica 2: Podloge za ispis

OZNAKA ISPISA	TEHNIKA ISPISA	GRAMATURA	LUMINACIJA	EFEKT ISPISA
FOTO	laserski fotografski	250 gm^{-2}	94%	visoki sjaj
SUBL	sublimacijski	250 gm^{-2}	95%	visoki sjaj
IJ	Piezoelektrični Hi Fi	250 gm^{-2}	95%	visoki sjaj

Dobivene su gustoća obojenja (D) izmjerene spektrofotometrom X-Rite Color Digtal, uz definiranje podloge za ispis kao bijele, te su izračunate pokrivenost površina (OP):

$OP = ((1 - 10^{-Dip}) : (1 - 10^{-Dp})) 100$

gdje je Dip gustoća obojenja za koje se određuje optička pokrivenost, a Dp polje punog tona te boje.

Na temelju izračunatih optičkih pokrivenosti su određene prenosne krivulje.

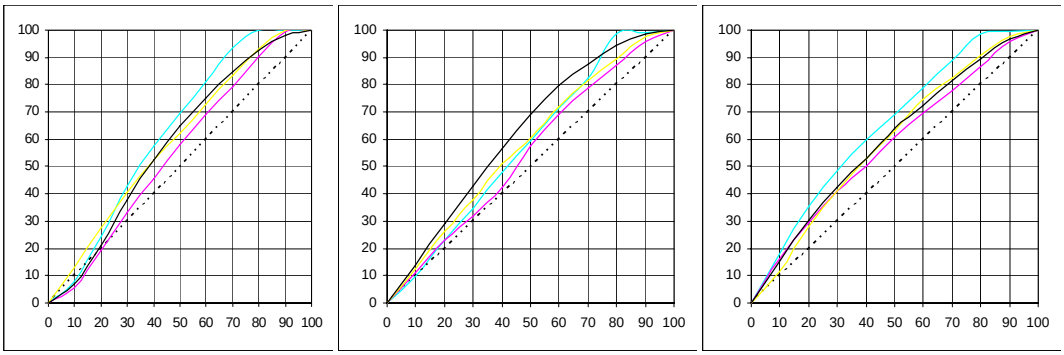
4 REZULTATI

U tablici 3 su prikazane maksimalne izmjerene gustoće obojenja.

Tablica 3: Maksimalne postignute gustoće obojenja

ISPIS	D_{max}
FOTO	2,40
SUBL	2,47
IJ	2,45

Na slici 1 su prikazane prenosne krivulje za ispitivane ispise.



Slika 1: Prenosne krivulje za laserski fotografski, sublimacijski i DOD Hi Fi ink jet sipis

5 RASPRAVA I ZAKLJUČCI

Razvoj HDR fotografije u centar interesa dovodi potrebu mogućnosti usporedbe raspona tonova kroz pojedine faze digitalnog fotografskog sustava. Kao način usporedbe raspona tonova se koristi dinamički raspon koji se različito izražava ovisno da li se radi o dinamičkom rasponu scene, fotografskog aparata, prikazu fotografije na monitoru ili ispisu fotografije. Bez obzira na to, dinamički raspon, u određenoj mjeri, omogućuje usporedbu raspona tonova pojedinih faza fotografskog sustava.

Iz okvirnih teoretskih vrijednosti dinamičkih raspona (tablica 1) je očito da najmanji dinamički raspon unutar (digitalnog) fotografskog sustava ima konačna fotografija, tj. ispis fotografije. U radu je ispitivan realno postignuti dinamički raspon fotografija ispisanih na podlogama za ispis visokog sjaja dominantnim tehnikama ispisa digitalne fotgrafije. Realno postignut dinamički raspon izražen kao maksimalna gustoća obojenja (tablica 3) pokazuje da postignuti kontrasti redom veličine odgovaraju teoretskim pretpostavkama te ako se izraze kao postignuti kontrast iznose između 1:251,19 (ispis laserskim digitalnim fotografskim printerom na klasični kolor fotografski papir) i 1:295,12 (ispis sublimacijskim printerom na odgovarajuću podlogu za ispis). Iako su realno postignuti dinamički rasponi ispisa fotografija čak i nešto veći, pogotovo kod sublimacijskog ispisa i ispisa Hi Fi piezoelektričnim ink jet printerom, od okvirnih teoretskih vrijednosti, rezultati potvrđuju kako ispis, sa stanovišta dinamičkog raspona, bitno ograničava mogućnosti fotografskog sustava i kod „standardno“ snimljenih fotografija, a ovaj je problem posebno naglašen pri realizaciji HDR fotografija koje koriste tridesetidvobitni zapis s plutajućom referentnom točkom.

Prenosne krivulje (slika 1) ukazuju na nelinearno prenošenje tonova čime se, u kod svih promatranih ispisa, gubi razlučivanje pojedinih tonova. Neujednačenost prenosnih krivulja promatranih ispisa pokazuje da će isti digitalni zapis fotografija rezultirati, reprodukcijom tonova i boja, različitim ispisom, tj. konačnim fotografijama, iako su same podloge za ispis doživljajno usklađene (tablica 2). Prenosne krivulje unutar pojedine promatrane tehnike ispisa ukazuju na različit prenos tonova unutar pojedine tehnike, a kod svih je ispisa očito da se razlučivanje tonova kod cijana gubi kod približno 80%.

Očito je da odabrana tehnika ispisa bitno utječe na doživljajne karakteristike fotografije. Relativno uski dinamički raspon ispisa fotografija ukazuje na potrebu daljnjeg razvoja materijala („HDR“ materijala) za ispis, ali i na važnost softverskih rješenja, prvenstveno renderiranja boja i tonskog mapiranja.

6 LITERATURA

1. Mikota, M., Pavlović, I. Analiza semantičkih svojstava fotografija objavljenih u tiskanim medijima i na internetu – usporedba stanja u Hrvatskoj i svijetu, Zbornik radova 2. Međunarodni simpozij 'Učinkovito djelovanje - put u vrijeme znanja', Kos, I. (ur.), Elektrostrojarska škola Varaždin, Varaždin, 2008., 68-70, ISSN: 1846-7539

2. Mikota, M., HDR fotografija – novi izazovi u realizaciji i reprodukciji fotografske slike, Proceedings of the 15th International Conference on Printing, Design and Graphic Communications Blaž Baromić 2011, Mikota M. (ur.), Zagreb, HDG, 2011., 88-98, ISBN: 978-953-56838-1-0
3. Learn about Dynamic Range, Dostupno na http://photo.net Pristupljeno: 02.07.2011.
4. Auto Exposure Bracketing by Camera Model, Dostupno na http://hdr-photography.com/aeb.html Pristupljeno: 02.07.2011.
5. Clark, N. R., Film vesus Digital, Dostupno na: http://claarkvision.com Pristupjeno: 02.07.2011.
6. Clark, N. R., Producers for Evaluating Digital Camera Sensor Noise, Dinamic Range, and Full Well Capacities, Dostupno na http://claarkvision.com Pristupjeno: 02.07.2011.
7. Mikota, M., Pavlović, I., Jecić, Z., Digital Photography Techniques in Area of Applied and Art Photography, 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, 27-42, ISBN: 953-96020-5-X
8. Kipphan, H., Handbook of Print Media, Springer, Heidelberg, 2001., ISBN: 3-540-67326-1

MIKROSTRUKTURNE PROMJENE ALUMINIZIRANOG AUSTENITNOG NEHRĐAJUĆEG ČELIKA

MICROSTRUCTURE CHANGES OF ALUMINIZED AUSTENITIC STAINLESS STEEL

[1]Boro Mioč, [2]Vera Rede, [2]Matija Mikec, [2]Lidija Ćurković

[1] Gospodarenje otpadom Sisak d.o.o., Ivana Kukuljevića Sakcinskog 28, Sisak

[2]Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb

Sažetak: U ovome radu provedena je modifikacija površine austenitnog nehrđajućeg čelika X2CrNi19-11 visokotemperaturnim aluminiziranjem u smjesi prahova, u cilindričnoj retorti, u atmosferi inertnog plina argona pri temperaturi od 1000 °C tijekom 4 sata. Aluminizacija je provedena u smjesi prahova koja se sastoji se od tri komponente: aluminij u obliku finog praha koji se nanosi na površinu supstrata, $AlCl_3$ kao aktivator i korund (α–Al_2O_3) kao inertno punilo u obliku praha za sprečavanje sinteriranja smjese praha pri visokim temperaturama. Nakon aluminiziranja uzorak je podvrgnut žarenju u dva ciklusa po 60 min pri 700 °C u oksidirajućoj atmosferi. Svim uzorcima je izmjerena mikrotvrdoća HV0,025 (u osnovnom materijalu i u formiranom sloju) nakon aluminiziranja i oksidacije. Analiza mikrostrukture provedena je optičkom mikroskopijom.

Ključne riječi: austenitni nehrđajući čelik, visokotemperaturno aluminiziranje, oksidacija

Abstract: In this paper, surface modification of austenitic stainless steel X2CrNi19-11 was performed by high temperature aluminizing process in a mixture of powders in the cylindrical retort, in an atmosphere of inert argon gas at a temperature of 1000°C for 4 hours. For the aluminizing process the following mixture of powders was used: aluminum in the form of fine powder applied to the substrate surface, $AlCl_3$ as an activator and corund (α–Al_2O_3) as an inert filler in powder form to prevent sintering of powder mixtures at high temperatures. Aluminized sample was annealed in two cycles of 60 min at 700°C in oxidizing atmosphere. Microhardness HV 0.025 of bulk material and the aluminized coating was measured after aluminization and oxidation. Analysis of the microstructure was carried out by optical microscopy.

Keywords: austenitic stainless steel, high temperature aluminizing, oxidation

1. UVOD

Postupcima modificiranja i prevlačenja površine poboljšavaju se postojeća svojstva različitih tehničkih materijala. Postupci su sistematizirani na osnovi temeljnih fizikalnih i kemijskih zakonitosti procesa i dijele se na [1]: postupke modificiranja površina, postupke prevlačenja površina, granične vrste postupaka. Postupak aluminiziranja, prema vanjskom utjecaju tijekom postupka, svrstava se u toplinsko-kemijske postupke modificiranja površina.

Aluminiziranje pri povišenoj temperaturi najčešće se primjenjuju za poboljšavanje otpornosti na koroziju i oksidaciju pri visokim temperaturama te tribooloških svojstava nehrđajućih čelika i drugih metalnih materijala. Aluminizirane prevlake na čeliku sastoje se od različitih Fe-Al intermetalnih spojeva (željeznih aluminida), kao što su npr. Fe_3Al, FeAl, Fe_2Al_5, $FeAl_2$, Fe-Al. Intermetalni spojevi imaju kombinaciju atraktivnih svojstava kao što su: mala gustoća, dobra otpornost na trošenje, jednostavna depozicija, otpornost oksidaciji pri visokim teperaturama. Visokotemperaturna otpornost većine aluminida je bazirana na formiranju zaštitne Al_2O_3 prevlake nakon izlaganja oksidacijskoj atmosferi. Ovaj sloj osigurava dobru difuzijsku barijeru pri visokim temperaturama, čime se postiže višestruka trajnost metalnih dijelova u uvjetima rada u agresivnoj atmosferi, a što doprinosi povećanju ekonomičnosti proizvodnje. Međutim, pojedini aluminidi imaju neka loša svojstva pri sobnoj temperaturi, npr. čvrstoća Fe_3Al smanjuje se ispod 500 °C zbog transformacije strukture [1, 2]. Znatno poboljšanje svojstava aluminida može se postići optimizacijom sastava prevlaka i kontrolom procesa aluminiziranja.

Aluminizacija metalnih materijala može se provesti različitim metodama, kao što su aluminiziranje u smjesi praha [2-12], uranjanje u talinu aluminija [11-17], prevlačenjem u parnoj fazi [13-22], toplinsko naštrcavanje [23] i dr.
Sredstva za jednostavne toplinsko-kemijske postupke oplemenjivanja površina aluminiziranjem mogu biti u kapljevitom (tekućem) agregatnom stanju – rastaljeni aluminij ili u čvrstom (krutom) agregatnom stanju – aluminiziranje u smjesi prahova različitog sastava. Postupak aluminiziranja u smjesi prahova relativno je jednostavan, efikasan i jeftin.

U objavljenim istraživanjima za aluminiziranje čelika i superlegura koristila se smjesa praha Al, NH_4Cl i Al_2O_3 [2,3,8,9,11,12]; smjesa praha Al, $AlCl_3$ i Al_2O_3 [4,10,11], te uranjanje u rastaljeni aluminij [13-18]. Moosa i suradnici [7] kao smjesu praha za aluminiziranje nehrđajućeg čelika koristili su smjesu Al, Si, NH_4Cl, Al_2O_3 sa i bez dodatka Ce. U navedenim radovima provedena je karakterizacija slojeva određivanjem debljine sloja, faznog sastava i mikrostrukture.

Prevlake nastale postupkom aluminiziranja sastoje se od više slojeva koji se razlikuju po faznom sastavu i mehaničkim svojstvima. Formiranje slojeva u prevlaci kontrolirano je sastavom smjese praha koja se koristila u procesu, kao i temperaturom procesa [2-13]. Sastav slojeva u prevlaci ovisi i o sastavu supstrata, tj. vrsti korištenog čelika. SEM analizom utvrđena je kompleksnost mikrostrukture prevlake. Sastoji se od slojeva različitog faznog sastava s puno precipitata. Na aluminiziranom nehrđajućem čeliku obično nastaje krhki intermetalni spoj δ-Fe_2Al_5 koji je sklon pucanju i delaminaciji, što ne osigurava zaštitu i negativno utječe na mehanička svojstva. Međutim, difuzijski sloj FeAl je duktilan i pokazuje bolja zaštitna svojstva [3,4]. Kobayashi i Yakou [13]

pokazali su da intermetalni spojevi β-FeAl i Fe_3Al imaju bolju duktilnost nego δ-Fe_2Al_5.
U ovom radu provedena je visokotemperaturna aluminizacija austenitnog nehrđajućeg čelika X2CrNi19-11 u inertnoj atmosferi, a potom i oksidacija dobivenog sloja.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Kao suspstrat za aluminizaciju korišten je austenitni nehrđajući čelik X2CrNi19-11. Kemijski sastav osnovnog materijala određen je optičkom emisijskom spektrometrijom s tinjajućim izbojem (GDOES), GDS 850A, Leco. Utvrđeni kemijski sastav (tablica 1) u skadu je s deklaracijom proizvođača.

Tablica 1 – Kemijski sastav materijala iskazan u masenim udjelima (*w*, %).

***w*, %**							
C	**P**	**S**	**Mn**	**Si**	**Cr**	**Ni**	**N**
0,03	0,038	0,025	1,25	0,38	18,80	8,08	0,07

Za potrebe istraživanja, iz kvadratne šipke izrezana su tri uzorka dimenzija 20×20×20 mm. Svi uzorci su brušeni i polirani, te očišćeni u vodi, acetonu i u ultrazvučnoj kupelji s destiliranom vodom.
Dva uzorka su podvrgnuta toplinskoj obradi u smjesi prahova. Jedan od ta dva uzorka podvrgnut je žarenju u oksidirajućoj atmosferi. Opis uzoraka nalazi se u tablici 2.

Tablica 2. Opis ispitnih uzoraka.

Ispitni uzorci	**Toplinska obrada uzoraka**
Uzorak 1	Neobrađeni uzorak (dostavno stanje)
Uzorak 2	Aluminiziranje 1000 °C, 4 sata
Uzorak 3	Aluminiziranje 1000 °C, 4 sata + Žarenje na 700 °C, dva ciklusa po 60 min, oksidirajuća atmosfera

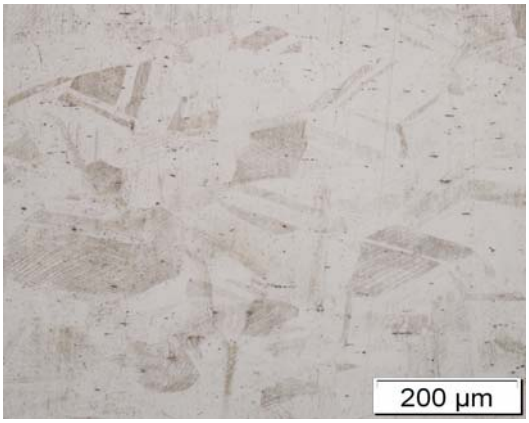
Aluminizacija je provedena u retorti na smjesi prahova:
- 25 % Al praha, kao izvor aluminija,
- 2 % bezvodnog aluminij klorida ($AlCl_3$) kao aktivatora i
- 75 % korunda (α-Al_2O_3) kao inertnog punila.

Smjesa praha za aluminiziranje homogenizirana je u planetarnom kugličnom mlinu, osušena na 110 °C i potom stavljena u retortu s ispitnim uzorcima za aluminiziranje. Da se spriječi mehanokemijska oksidacija aluminija pri homogenizaciji smjese praha, dodan je n-heksan.

Na poprečnom presjeku svih uzoraka provedena su sljedeća ispitivanja:
- analiza mikrostrukture u poliranom i nagriženom stanju uz korištenje svjetlosnog mikroskopa, Olimpus GX51,
- mikrotvrdoća je izmjerena na mikrotvrdomjeru PMT-3 pri opterećenju od 0,245 N (HV 0,025).

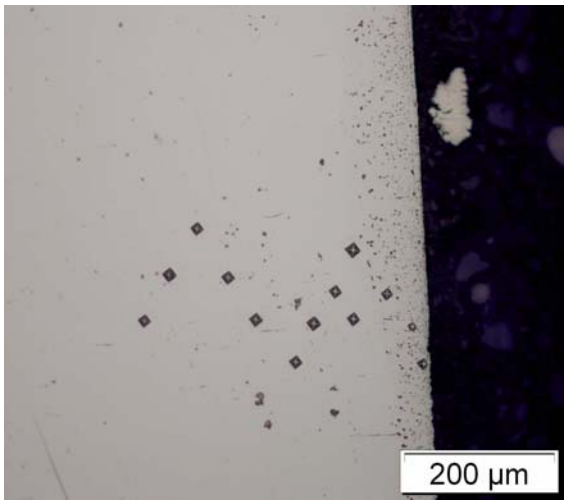
3. REZULTATI I RASPRAVA

Na slici 1 prikazana je mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika X2CrNi19-11 promatrana optičkim mikroskopom. U mikrostrukturi nema uočenih nepravilnosti.

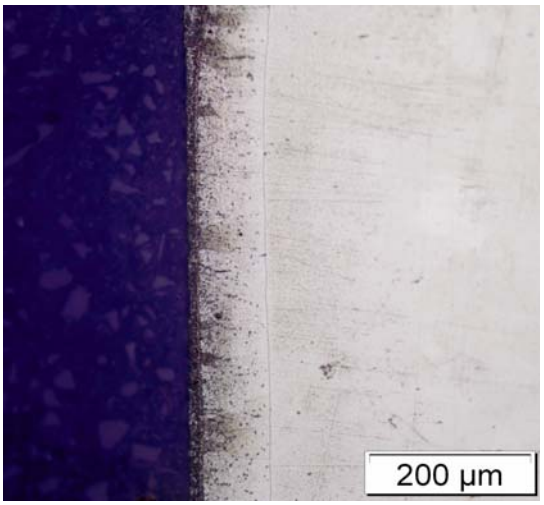


Slika 1 – Mikrostruktura osnovnog materijala X2CrNi19-11 (uzorak 1) nakon nagrizanja u zlatotopci (smjesa koncentrirane HCl i HNO_3 u omjeru 3:1).

Na slici 2 vide se otisci mjerenja mikrotvrdoće od ruba prema osnovnom materijalu na uzorku koji je potvrgnut visokotemperaturnom aluminiziranju (uzorak 2). Mikrostruktura istog uzorka u nagriženom stanju prikazana je na slici 3.



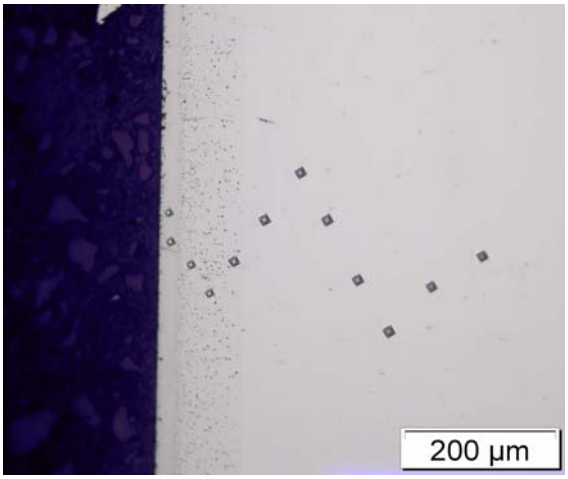
Slika 2 – Otisci mjerenja mikrotvrdoće HV 0,025 na uzorku 2.



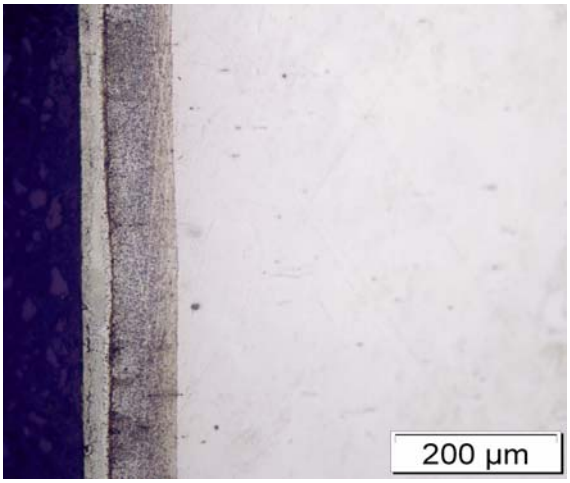
Slika 3 – Poprečni presjek uzorka 2 nakon nagrizanja.

Nakon nagrizanja vidljiva su dva sloja na osnovnom materijalu (slika 3). Prvi sloj je debljine oko 12 μm, a drugi oko 84 μm. Linija spajanja s osnovnim materijalom ravna je i tanka, nisu vidljive pukotine i oštećenja, a prianjanje površina je dobro.
Prosječna vrijednost (pet mjerenja) mikrotvrdoće HV 0,025 prvog sloja iznosi 333, drugog sloja iznosi 262, a osnovnog materijala 130.

Otisci mjerenja mikrotvrdoće od ruba prema osnovnom materijalu na uzorku koji je nakon visokotemperaturnog aluminiziranja podvrgnut žarenju u oksidirajućoj atmosferi (uzorak 3) prokazani su na slici 4. Mikrostruktura istog uzorka u nagriženom stanju prikazana je na slici 5.



Slika 4 – Otisci mjerenja mikrotvrdoće HV 0,025 na uzorku 3.



Slika 5 – Poprečni presjek uzorka 3 nakon nagrizanja.

Usporedbom mikrostrukture uzoraka 2 i 3 prikazanih na slikama 3 i 5 jasno se može uočiti razlika u debljini i korozijskoj postojanosti prvog površinskog sloja. Oba uzorka (uzorak 2 i uzorak 3) nagrižena su pri istim uvjetima u zlatotopci, tj. smjesi koncentrirane kloridne (HCl) i nitratne (HNO_3) kiseline u omjeru 3:1. Prvi sloj uzorka 2 jako je nagrižen i porozan, dok je prvi sloj na uzorku 3 kompaktan, nenagrižen i bez pora. Navedeni rezultati ukazuju na poboljšanje korozijske postojanosti aluminiziranih slojeva na povišenoj temperaturi. Debljina prvog korozijski postojanog sloja nakon žarenja u dva ciklusa po 60 min pri 700 °C u oksidirajućoj atmosferi iznosi oko 40 μm. Debljina drugog sloja nije se puno promijenila i iznosi oko 80 μm.
Prosječna vrijednost (pet mjerenja) mikrotvrdoće HV 0,025 prvog sloja iznosi 460. Mikrotvrdoća drugog sloja i osnovnog materijala nije se promijenila u odnosu na stanje prije žarenja.

Žarenje aluminiziranog sloja na temperaturi od 700 °C (dva ciklusa po 60 min), osim što poboljšava korozijsku postojanost povisuje i mikrotvrdoću.

4. ZAKLJUČAK

Nakon provedenih istraživanja i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- visokotemperaturnom aluminizacijom u smjesi prahova na temperaturi od 1000 °C i u inertnoj atmosferi, na površini austenitnog nehrđajućeg čelika formirana su dva sloja,
- formirani slojevi razlikuju se po debljini i mikrotvrdoći,
- naknadnim žarenjem aluminiziranog sloja na temperaturi od 700 °C (dva ciklusa po 60 min) mijenja se morfologija nastalog sloja,
- prvi sloj dobiven na uzorku nakon žarenja aluminiziranog sloja pokazao je znatno bolju korozijsku postojanost i veću vrijednost mikrotvrdoće u odnosu na uzorak koji je samo aluminiziran.

Dobiveni rezultati ukazuju na mogućnost poboljšanja korozijske i tribološke postojanosti na visokim temperaturama austenitnog nehrđajućeg čelika X2CrNi19-11 primjenom postupka visokotemperaturne aluminizacije u smjesi prahova.

Zahvala

Prikazani rezultati proizašli su iz znanstvenog projekta „Istraživanje strukture i svojstava tehničke keramike i keramičkih prevlaka“, provođenog uz potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

LITERATURA

[1] M. Stupnišek, Mladen, B. Matijević, Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja, *Zavarivanje*, 49, (2006), 245–250.
[2] T. L. Hu, H. L. Huang, D. Gan, T. Y. Lee, The microstructure of aluminized type 310 stainless steel, *Surf. Coat. Technol.,* 201(6), (2006), 3502–3509.
[3] C. Houngninou, S. Chevalier, J. P. Larpin, Synthesis and characterisation of pack cemented aluminide coatings on metals, *Appl. Surf. Sci.*, 236, (2004), 256–269.
[4] W. T. Tsai, K. E. Huang, Microstructural aspect and oxidation resistance of an aluminide coating on 310 stainless steel, *Thin Solid Films,* 366, (2000), 164–168.
[5] L. Levin, A. Ginzburg, L. Klinger, T. Werber, A. Katsman, P. Schaaf, Controlled formation of surface layers by pack aluminization, *Surf. Coat. Technol.,* 106 (2–3), (1998), 209–213.
[6] T. H. Wang, L. L. Seigle, The kinetics of pack aluminization of iron from Al-Fe alloy packs, *Mater. Sci. Eng.: A*, 108 (1989), 253–263
[7] A. A. Moosa, R. Mohammed, Improving Oxidation Resistance of Stainless Steel (AISI 316L) by Pack Cementation, *Eng. & Technology*, .25 (7), (2007), 918–939.
[8] S. W. Mao, H. L. Huang, D. Gan, Microstructure of aluminized stainless steel 310 after annealing, *Surf. Coat. Technol.,* 205(2), (2010), 535–539.
[9] H. L. Huang, D. Gan, Microstructure of aluminized coating on a Ni–Cr alloy after annealing treatment, *Mater. Sci. Eng.: A*, 485 (1–2), (2008), 550–557.
[10] S. Sharafi, M. R. Farhang, Effect of aluminizing on surface microstructure of an HH309 stainless steel, *Surf. Coat. Technol.,* 200(16-17), (2006), 5048–5051.

[11] R. Bianco, M. A. Harper, R. A. Rapp, Codeposition of elements by halide-activated pack cementation, *Journal of Metals*, 43(11), (1991), 20-25.
[12] K. Mohammadi, A. K. Haghi, A study on characterization of pack-cemented aluminide coating on metals, Journal of Materials Processing Technology, 201(1–3), (2008), 669-672.
[13] S. Kobayashi, T. Yakou, Control of intermetallic compound layers at interface between steel and aluminum by diffusion-treatment, *Mater. Sci. Eng.: A*, 338, (2002), 44–53.
[14] W. Deqing, Phase evolution of an aluminized steel by oxidation treatment, *Appl. Surf. Sci.*, 254, (2008), 3026–3032.
[15] W. Deqing, S. Ziyuan, Z. Longjiang, A liquid aluminum corrosion resistance surface on steel substrate, *Appl. Surf. Sci.*, 214(1-4), (2003), 304–311.
[16] W. Deqing, S. Ziyuan, Formation and property on a low-carbon steel, *J. Adv. Mater., special sdition,* 2, (2007), 134–138.
[17] D. Wang, Z. Shi, Aluminizing and oxidation treatment of 1Cr18Ni9 stainless steel, *Appl. Surf. Sci.*, 227, (2004), 255-260.
[18] C. J. Wang, J.W.Lee, T. H. Twu, Corrosion behaviors of low carbon steel, SUS310 and Fe-Mn-Al alloy with hot-dipped aluminium coatings in NaCl-induced hot corrosion, *Surf. Coat. Technol.,* 163-164, (2003), 37-43.
[19] F. Pedraza, C. Gomez, M. C. Carpintero, M. P. Hierro, F. J. Perez, On the aluminisation of stainless steel by CVD in fluidised beds, *Surf. Coat. Technol.,* 190 (2005), 223–230.
[20] Y. Zhang, B.A. Pint, G.W. Garner, K.M. Cooley, J.A. Haynes, Effect of cycle length on the oxidation performance of iron aluminide coatings, *Surf. Coat. Technol.,* 188–189 (2004), 35–40.
[21] J. T. John, R.S. Srinivasa, P. K De, A kinetic model for iron aluminide coatings by low-pressure chemical vapor deposition: Part I. Deposition kinetic, *Thin Solid Films,* 466 (1–2), (2004) 339–346.
[22] J. T. John, G. B. Kale, S. R. Bharadwaj, R. S. Srinivasa, P. K De, A kinetic model for iron aluminide coating by low pressure chemical vapor deposition: Part II. Model formulation, *Thin Solid Films,* 466 (1–2), (2004) 331–338.
[23] A. Aguero, F. J. Garcia de Blas, M. C. Garcia, R. Muelas, A. Roman, Thermal spray coatings for molten carbonate fuel cells separator plates, *Surf. Coat. Technol*., 146–147 (2001), 578–585.
[24] J. Buhagiar, X. Li, H. Dong, Formation and microstructural characterisation of S-phase layers in Ni-free austenitic stainless steels by low-temperature plasma surface alloying, *Surf. Coat. Technol.,* 204, (2009), 330–335.

PRIMJENA STATIČKE EKSTRAKCIJSKE METODE U METALURGIJI

USE STATIC EXTRACTION METHOD IN METALURGY

Ivan Mitić[1], Anita Štrkalj[1], Milan Sladojević[2]

[1]University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, 44 000 Sisak, Croatia

[2]Applied Ceramics d.o.o., Braće Kavurića 10b, 44 000 Sisak, Croatia

Sažetak: U ovom radu određivana je čistoća površine metalnih i keramičkih uzoraka. Uzorci su pripremljeni odmašćivanjem, brušenjem (mehaničko čišćenje) i uranjanjem u HCl, HNO_3 i H_2SO_4 u različitom vremenskom intervalu (kemijsko čišćenje). Čistoća površine praćena je automatskim mjerenjem otpora otopine.
Dobiveni rezultati ukazuju na to da čistoća uzoraka ovisi o načinu pripreme. Vidljivo je da je i mehanički i kemijski način čišćenja uzorka zadovoljavajući. Međutim, bolji rezultati dobiveni su prilikom čišćenja uzoraka uz upotrebu kiselina (kemijsko čišćenje). Statička ekstrakcijska metoda pokazala se kao izuzetno dobra metoda za mjerenje čistoće površine.

Ključne riječi: statička ekstrakcijska metoda, čistoća uzoraka, mehaničko čišćenje, kemijsko čišćenje

Abstract: In this paper, the surface cleanliness of metal and ceramic samples was determined. Samples were prepared by degreasing, grinding (mechanical cleaning) and dipping in HCl, HNO_3 and H_2SO_4 (chemical cleaning) in different time intervals. Surface cleanliness was monitored by automatic measurement of resistance of the solution.
The obtained results indicate that the purity of the samples depends on the method of preparation. It is obvious that the mechanical and chemical cleaning provides satisfactory results. However, better results are obtained when the cleaning of samples was performed using acid (chemical cleaning). The static extraction method proved to be very good for the determination of surface cleanliness.

Keywords: static extraction method, cleanliness of samples, mechanical cleaning, chemical cleaning

1.0 UVOD

Čelik je materijal koji se najviše upotrebljava kod izrade raznih konstrukcija, pa je njegovo korozijsko ponašanje i antikorozivnu zaštitu potrebno dobro poznavati [1]. Danas je poznato da se korozijski procesi događaju i kod nekih drugih materijala poput keramike. Da bi došlo do pojave korozije ili procesa oštećivanja, mora u promatranom sustavu postojati kemijska, mehanička, biološka ili neka druga pokretačka sila. Ona je uzrok štetne pojave ili procesa, a njezinu djelovanju se opiru fizikalni i kemijski otpori [2-4].
Korištenjem raznih tehnologija antikorozivne zaštite, upravo se ti otpori povećavaju i usporavaju tijek korozijskih procesa. Pritom je potrebno osigurati takvu tehnologiju koja omogućuje dovoljnu postojanost same prevlake, njenu trajnost i pouzdanost. Međutim, ako se tehnološki postupak ne provede kako treba, ne može se postići željeni zaštitni učinak iako je odabran optimalni zaštitni sustav [5]. Slaba zaštitna moć često je posljedica nekvalitetne predobrade, kojom se mora osigurati, prije svega, čvrsto prianjanje neposrednim kontaktom između metala i veziva temeljnog sloja, kako ne bi došlo do odvajanja djelovanjem neizbježnog mehaničkog naprezanja na međupovršini. Stoga je od izuzetne važnosti čistoća površine predmeta na koji se nanose prevlake [6]. Radi punog zaštitnog učinka moraju se s metalne površine ukloniti masne tvari, voda i vodene otopine, produkti korozije, prašina, naslage kamenca, čađe itd [7].
Mjerenjem otpora otopine nakon ekstrakcije metalnih i keramičkih uzoraka moguće je odrediti čistoću površine, a samim tim odabrati najbolji način pripreme (čišćenja) površine.

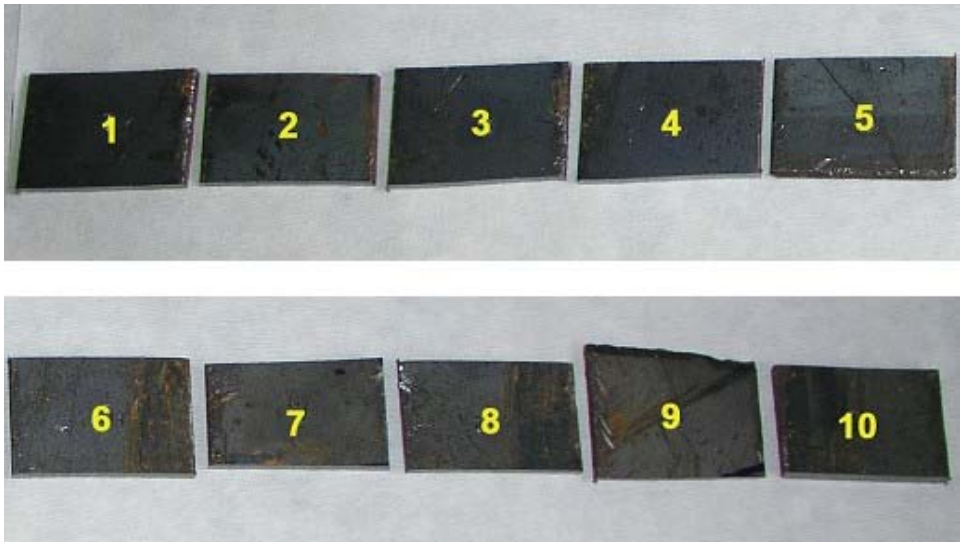
2 MATERIJALI I METODE

Za određivanje čistoće površine korišteno je deset metalnih i dva keramička uzorka primjenom statičke ekstrakcije metode.
Devet metalnih uzoraka prethodno je izrezano na pravokutne oblike te je provedeno odmašćivanje, mehaničko, kemijsko te kombinacija mehaničkog i kemijskog čišćenja (nagrizanje). U tablici 1 prikazan je način čišćenja metalnih uzoraka.
Keramički uzorci proizvedeni su u tvrtki Applied Ceramics i predstavljaju potrošne komponente ili dijelove koji se zbog svojih prednosti nad drugim materijalima koriste pri različitim fizikalnim i/ili kemijskim procesima kao što su nanošenje prevlaka parom ili kemijskom reakcijom (tzv. PVD i CVD postupci), proizvodnja mikročipova, zaštita materijala od visokih temperatura, zaštita materijala od djelovanja kiselog ili lužnatog medija itd.
Prvi keramički uzorak nije očišćen prije mjerenja. Drugi keramički uzorak odmašćen je u 96 % etilnom alkoholu i tretiran u otopinama HCl, HNO_3 i HF. Vrijeme zadržavanja kao i koncentracija kiseline su podaci karakteristični za tvrtku Applied Ceramics i predstavljaju tajne podatke.
Priprema (čišćenje) svih uzoraka provedena je pri 20 °C.

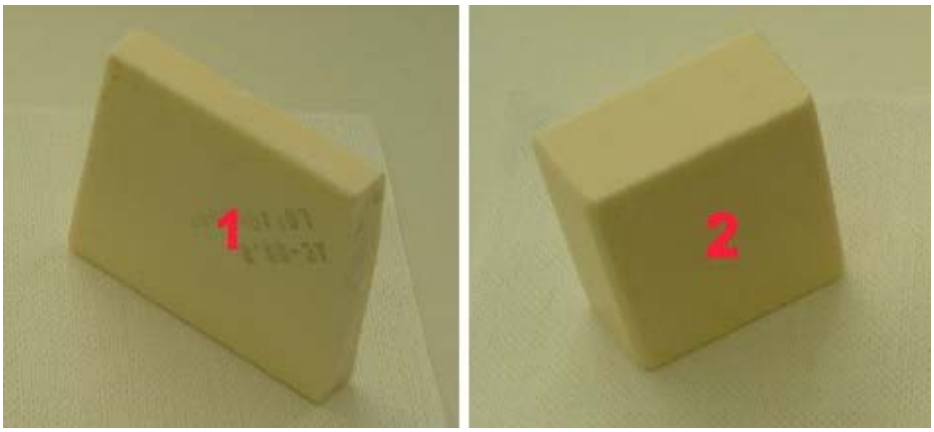
Tablica 1. Načini pripreme metalnih uzoraka

Redni broj uzorka	Vrsta čišćenja	Opis postupaka čišćenja
1	Nije provedeno čišćenje	Uzorak je u izvornom obliku.
2	Odmašćivanje	Uranjanje uzorka u 96 % etilni alkohol. Sušenje.
3	Mehaničko	Ručno brušenje uzoraka brusnim papirima gradacije 240 i 400. Ispiranje vodom i sušenje.
4	Mehaničko + Odmašćivanje	Ručno brušenje uzoraka brusnim papirima. Ispiranje vodom. Uranjanje uzorka u 96 % etilni alkohol i sušenje.
5	Kemijsko	Uranjanje uzorka u 20 % HCl, 5 min. Ispiranje vodom i sušenje.
6	Kemijsko	Uranjanje uzorka u 20 % HCl, 10 min. Ispiranje vodom i sušenje.
7	Kemijsko	Uranjanje uzorka u 20 % H_2SO_4, 5 min. Ispiranje vodom i sušenje.
8	Kemijsko	Uranjanje uzorka u 20 % H_2SO_4, 10 min. Ispiranje vodom i sušenje.
9	Mehaničko + Kemijsko	Brušenje brusnim papirima. Uranjanje uzorka u 20 % HCl, 5 min. Ispiranje vodom i sušenje.
10	Mehaničko + Kemijsko	Brušenje brusnim papirima. Uranjanje uzorka u 20 % H_2SO_4, 5 min. Ispiranje vodom i sušenje.

Na slikama 1. i 2. prikazan je izgled uzoraka prije i nakon čišćenja.



a)



b)

Slika 1. Fotografije uzoraka prije čišćenja a) metalni, b) keramički

a)

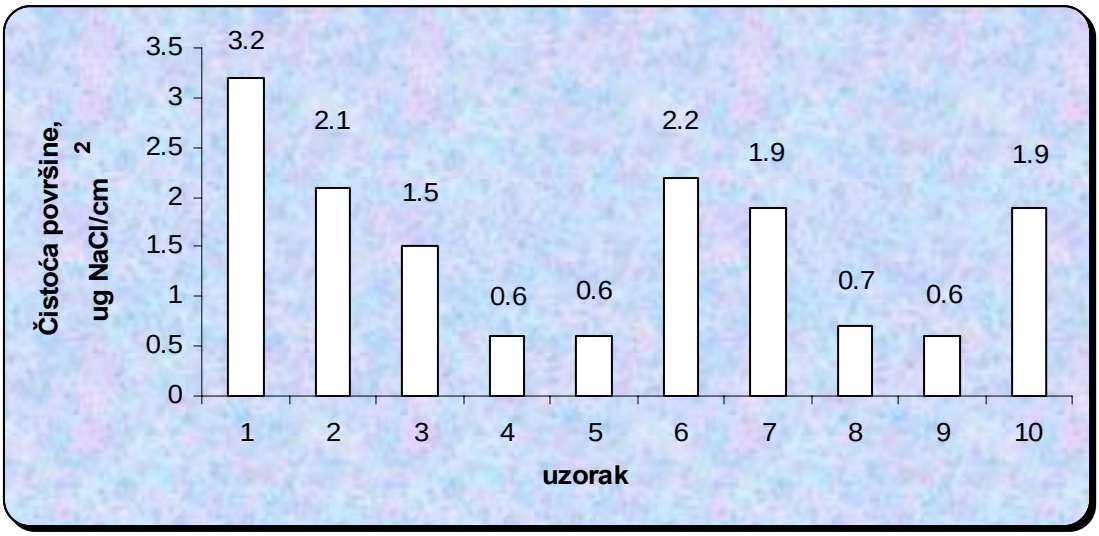
b)

Slika 2. Fotografije uzoraka nakon čišćenja a) metalni, b) keramički

Određivanje čistoće površine provedeno je u tvrtki Applied Ceramics na mikroprocesorskom mjernom uređaju Omega Meter Model 600 SMD statičkom ekstrakcijskom metodom.
Nakon unošenja potrebnih podataka za izračun onečišćenja, prethodno obrađeni uzorak se stavi u čistu ispitnu otopinu 74 % alkohola izopropanola i deionizirane vode, koja se nalazi u ispitnoj posudi. Otopina se zagrijava i pod tlakom ispire uzorak pri čemu se kontinuirano mjeri otpor otopine. Na ovaj način se provodi ekstrakcija pri čemu nečistoće prisutne na uzorku prelaze u ispitnu otopinu. Prema poznatim vrijednostima za površinu uzorka (cm^2), volumenu otopine (ml) i otporu otopine (MΩ/cm), automatski se izračunava onečišćenje otopljeno u otopini izraženo kao ekvivalent natrij-klorida (standardna otopina za baždarenje uređaja) po jedinici površine uzorka, µg $NaCl/cm^2$. Mjerenje je završeno kada se vrijednost otpora ne promijeni u vremenu od 5 minuta. Nakon završenog ispitivanja, zagađeno otapalo se regenerira prolaskom kroz ionske izmjenjivače pri čemu se uklanjaju nečistoće i otapalo je spremno za ponovno ispitivanje [8].

3.0 REZULTATI I RASPRAVA

Rezultati čistoće površine izraženi kao µg $NaCl/cm^2$ prikazani su na slici 3.



Slika 3. Rezultati čistoće površine metalnih uzoraka

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da su svi načini pripreme uzoraka zadovoljavajući prema normi MIL-P-28809. Spomenuta norma propisuje dozvoljeno onečišćenje od 2,2 µg $NaCl/cm^2$ za korišteni tip uređaja. Kao referentna vrijednost mogu se koristiti i druge granične vrijednosti definirane nekim drugim standardima.
Prema spomenutom standardu najviša čistoća površine od 0,6 µg $NaCl/cm^2$ postignuta je kombinacijom mehaničkog čišćenja i odmašćivanja (uzorak 4) i kemijskom obradom s HCl uz vrijeme nagrizanja od 5 minuta (uzorak 5). Kombinacijom mehaničkog i kemijskog čišćenja (HCl) dobivena je ista vrijednost (uzorak 9) kao i za gore spomenute obrade. Također je i obrada uzorka u sulfatnoj kiselini u vremenu od 10 minuta (uzorak 8) postigla vrlo dobre rezultate. Međutim preferira se jednostavniji i ekonomičniji način obrade.
Čišćenje uzoraka s kloridnom kiselinom uz vrijeme tretiranja od 10 minuta (uzorak 6) se ne preporuča zbog granične vrijednosti od 2,2 µg $NaCl/cm^2$. Budući da je ova vrijednost znatno

iznad vrijednosti dobivene prilikom čišćenja uzoraka s kloridnom kiselinom u 5 minuta pretpostavlja se da je došlo do otapanja uzoraka.

Prilikom odmašćivanja (uzorak 2) postignuta je vrijednost 2,1 μg NaCl/cm^2. Korištenjem mehaničkog čišćenja (uzorak 3) dobiveni rezultat od 1,5 μg NaCl/cm^2 ukazuje da su obje metode pripreme zadovoljavajuće. Kombinacijom mehaničkog čišćenja i odmašćivanja, također su postignuti vrlo dobri rezultati koji su identični rezultatima dobivenih čišćenjem površine kemijskim nagrizanjem (HCl) uz vrijeme nagrizanja od 5 minuta (uzorci 4, 5 i 9).
Tretiranje samo sulfatnom kiselinom (uzorak 7) u vremenu od 5 minuta te kombinacijom mehaničkog i kemijskog čišćenja (H_2SO_4, vrijeme kontakta 5 minuta) pokazalo je iste vrijednosti (uzorak 10) od 1,9 μg NaCl/cm^2.
Uzorak 1 nije zadovoljio propisanu normu MIL-P-28809 što je bilo za očekivati jer nije prethodno pripremljen (očišćen).

Rezultati čistoće površine keramičkih uzoraka prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Rezultati čistoće površine keramičkih uzoraka

Uzorak	Čistoća površine, μg NaCl/cm^2
A	4,6
B	1,1

Dobiveni rezultati čistoće keramičkog uzorka B ukazuju da je postupak odmašćivanja i kemijske pripreme uzoraka izuzetno dobar za ovu vrstu uzoraka. Kombinacijom kiselina (HCl, HNO_3 i HF) postiže se čistoća površine manja od 2,2 μg NaCl/cm^2 što je u skladu s normom MIL-P-28809. Uzorak A nije bio prethodno pripremljen, stoga pokazuje vrijednost od 4,6 μg NaCl/cm^2, što je više od normirane vrijednosti

4.0 ZAKLJUČAK

- Određivanje čistoće površine statičkom ekstrakcijskom metodom može se uspješno koristiti za određivanje čistoće ispitanih uzoraka.
- Sve korištene metode pripreme daju zadovoljavajuće rezultate koji se odnose na čistoću površine.
- Čistoća površine metalnih uzoraka pripremljenih kemijskim čišćenjem ovisi o koncentraciji kiseline i vremenu kontakta.
- Najlošija metoda čišćenja metalnih uzoraka je metoda nagrizanja u 20 % kloridnoj kiselini u vremenu od 10 minuta.
- Najbolja i ekonomski najprihvatljivija metoda pripreme metalnih uzoraka pokazala se metoda mehaničkog čišćenja u kombinaciji s odmašćivanjem.

LITERATURA

[1] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
[2] T. Levanić, Zaštita konstrukcija od korozije primjenom premaza, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009.
[3] www.ftomljenovic/pripremapovrsine
[4] I. C. H. Huges, Ductile Iron, in Metals Handbook, Ninth Edition, Volume 15, Casting, ASM International, Metals Park Ohio, 1988.
[5] M. Gojić, Površinska obradba materijala, Metalurški fakultet Sisak, Sisak, 2010.
[6] M. Kliškić, L. Vrsalović, Vježbe iz tehnologije površinske zaštite, Interna skripta, Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2005.
[7] I. Mamuzić, Tehnologija oblikovanja deformiranjem, Zbornik predavanja, Metalurški fakultet Sisak , Sisak, 2010.
[7] E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
[8] ICP-TM-650 Test Methods Manual.

IMAGE ANALYSIS OF OLD GLAGOLITIC BOOKS BASED ON PHOTOGRAPHIC DIGITALIZATION

SLIKOVNA ANALIZA STARIH GLAGOLJSKIH KNJIGA BAZIRANA NA FOTOGRAFSKOJ DIGITALIZACIJI

Damir Modrić*, Danijel Radošević**
*Faculty of Graphic Arts, Zagreb, Croatia
**Faculty of Organisation and Information, Varaždin,Croatia

Sažetak: Područje glagoljičkog pisma i prvih knjiga tiskanih glagoljicom je tehnički i tehnološki slabo istraženo. Ovaj rad ispituje mogućnost tehničke podrške (ili eventualnu negaciju), povijesnog znanja i pretpostavki o počecima tiskarstva u Hrvatskoj pomoću fotografske digitalizacije i analize digitalnih zapisa programima „Maglica“ i ImageJ. Program "Maglica" izrađen je za potrebe ovog istraživanja i služi za statističku obradu dobivenih slika fotografskom digitalizacijom. Digitalni zapisi pojedinih stranica knjiga i njihovih pseudo3D prikazi ukazuju na to da se prikazanom metodom može odrediti karakteristični otisak - "fingerprint" tiskarske preše te da se na temelju ove metode određena knjiga može „pridružiti“ određenoj tiskarskoj preši ili tiskari.

Ključne riječi: *fotografska digitalizacija, pseudo3D, glagoljičke knjige, tiskarska preša*

Abstact: The area of Glagolitic script and the first printed books in Glagolitic has been technically and technologically poorly explored. The possibility of technical support (or possibly a denial), by photographic digitization and analysis of the digital records with so called “Vapour” and ImageJ program, of historical knowledge and assumptions about the origins of the printing in Croatia is presented in the paper. A computer program "Vapour" has been developed for the purposes of this study and used for statistical processing of digital records. Digital records of individual pages of the books and their pseudo-3D outlook indicate that the presented method can identify the typical impression – ‘fingerprint’ of the printing presses and, based on this method, a particular book can be “assigned” to a particular printing press or printing house.

Key words: *photographic digitization, pseudo3D, glagolitic books, printing press*

Introduction

In the late 1980's, the prevalence of fast computers, large computer memory, and inexpensive scanners fostered an increasing interest in document image analysis. With many paper documents being sent and received via fax machines and being stored digitally in large document databases, the interest grew to do more with these images than simply view and print them. Just as humans extract information from these images, research was performed and commercial systems built to read text on a page, to find fields on a form, and to locate lines and symbols on a diagram. Today, the results of research work in document processing and optical character recognition (OCR) can be seen and felt every day. OCR is used by the post offices to automatically route mail. Engineering diagrams are extracted from paper for computer storage and modification. Handheld computers recognize symbols and handwriting for use in niche markets such as inventory control. In the future, applications such as these will be improved, and other document applications will be added. For instance, the millions of old paper volumes now in libraries will be replaced by computer files of page images that can be searched for content and accessed by many people at the same time — and will never be mis-shelved. Business people will carry their file cabinets in their portable computers, and paper copies of new product literature, receipts, or other random notes
will be instantly filed and accessed in the computer. Signatures will be analyzed by the computer for verification and security access.

This paper describes some of the technical methods and systems used for document processing of text and graphics images. The methods have grown out of the fields of digital signal processing, digital image processing, and pattern recognition. The objective is to give an understanding of what approaches are used for application to documents. Since the field of document processing is relatively new, it is also dynamic, so current methods have room for improvement, and innovations are still being made. In addition, there are rarely definitive techniques for all cases of a certain problem. The intended audience is executives, managers, and other decision makers whose business requires some acquaintance or understanding of document processing. (We call this group "executives" in accordance with the *Executive Briefing* series.)

A large number of challenges is associated with the digitization of old books. They should be handled with immense care because they are delicate and irreplaceable. Until now, old books and documents are mostly photographed because existing methods scanning causes severe damage to them. Processing of digitized images of old books and historical documents requires special algorithms must take into account the noise, and possible effects of splitting and cutting of the paper. But the image analysis can potentially provide some information about the document especially in the case of old documents for which is not known technical-technological framework in which it originated. In this paper, we focused on the possibility of obtaining some data related to the printing surface using image analysis.

Collections of ancient and historical documents available in libraries around the world are of great cultural and scientific importance. Transformation of documents into digital format is necessary to maintain the quality of the original and provide scientists full access to this information. It is normal for such documents to suffer from the problem of degradation[1]. Let us mention only a few of such as the presence of spots, deformation, large variations in the

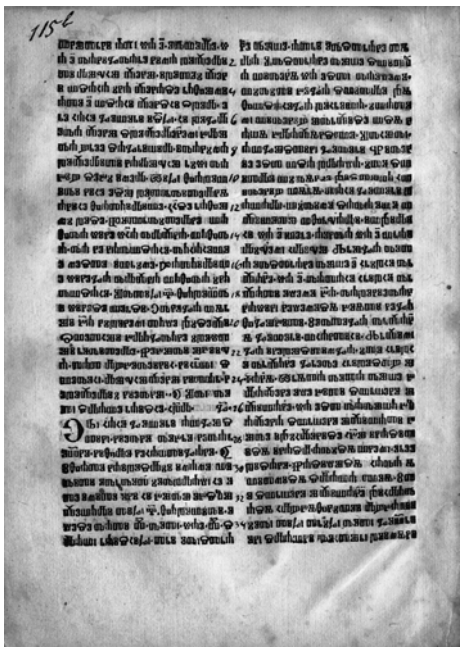
background, smearing ink, etc. These are factors that interfere with (in many cases can also disable) the readability of documents. Therefore, appropriate methods should be developed to remove noise from images of historical documents and improve their quality before they are exposed to public in libraries. In this context, noise is considered to be all that is not tied to the textual or pictorial information in document images. In contrast to the image processing, most image analysis procedures attempts to draw only "important" information from an image such as to identify and count the features in the image, reducing the amount of data, with perhaps one million bytes to several tens.

The beginnings of printing in Croatia

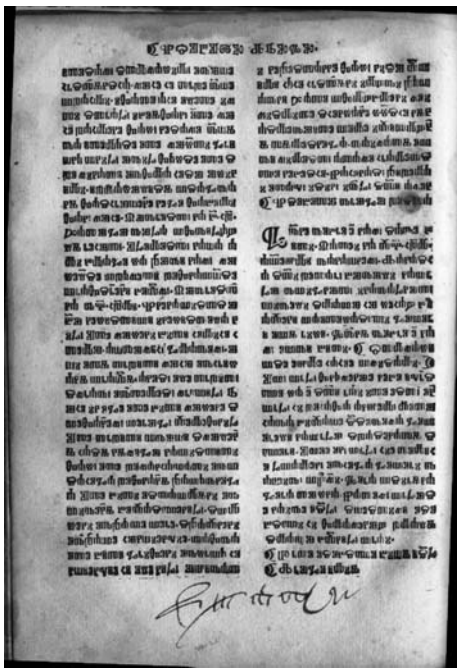
The establishment of the first Croatian printing house attributed Blaž Baromić, who was born about 1450. in Vrbnik at island Krk in Croatia. Blaž Baromić for the needs of the Republic of Dubrovnik, using Glagolitic alphabet Glagolitic breviary wrote and it is assumed that, because of the duration and complexity of this work, became interested in the possibility of publishing a books. It is believed that because of this Blaž Baromić went to where the Senj Glagolitic alphabet was in official use and in which there could be a cultural and financial interest in the foundation of Glagolitic printing house[2].

It is also assumed that, in order to master the craft of printing, he went to Venice where the famous typographer and printer Andreas Torresania Glagolitic participated in drafting a set of typographic and in printing of the first printed Glagolitic breviar[3] 1493. It is also assumed that this is just a set of typographic issued in Senj, where he founded a printing house in which he 1494. printed in Senj Glagolitic Missal. This printing house is, with certainty, attributed to press six more books: Spovid općena (1496.), Mirakuli slavne dive Marije (1507.), Naručnik plebanušev (1507.), Meštrija od dobra umrtija s Ritualom (1507.), Tranzit svetog Jerolima (1508.) and Korizmenjak (1508.)[4] . Today, it is assumed that all these books were printed with typographical set brought from Venice.

a)



b)



c)

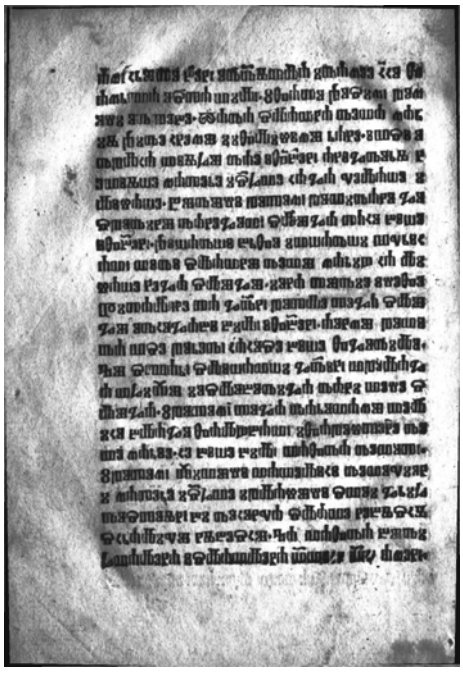


Figure 1. Examples of Glagolitic books - a) Naručnik plebanušev; b) Korizmenjak; c) Mirakuli slavne dive Marije;

Digitization of books, recording and analysis of the digital records

Throughout this work is to investigate the possibility of technical and technological support to (or eventually denial of) these assumptions. As these old books are very valuable and sensitive the direct tests are virtually impossible and the first step in studying is their digitization.

To determine the characteristic fingerprint of printing press, for the analysis of the obtained digital recording, we create a program that we called "Vapor" and made additional image analysis using ImageJ software and pseudo3D display.

Our idea was to use the photo digitizing, considering that due to the sensitivity of the available books too invasive scanning methods. When taking these motifs needed illumination uniform of the entire recorded object, and to the optical characteristics of the photographic apparatus as less impact on the results of the analysis, it is necessary to work with balanced use of the lens aperture that will provide the same sharpness across the entire surface of the object (a book page). Image sharpness is directly related with the ability to resolution line (horizontal and vertical), which assumes the use of optical-quality lenses and the use of photographic apparatus with high-resolution sensor. In order to obtain as complete photographing information, the optimal use of the RAW format records the great depth of color, and thus, potentially, a large dynamic range[5]. For the above reasons is need to record with the relatively low sensitivity (up to 100/21 ISO). For the analysis with ImageJ program, RAW images must be processed and transferred to a JPEG or TIFF file.

Unfortunately access to our Glagolitic books is extremely complicated because it involves a lot of various permits from the centers and libraries, conservators, etc.. and although there is understanding and support of responsible persons in this field, until now books could not be accessed for digitalization.

After document input by digital scanning, pixel processing is performed. This level of processing includes operations that are applied to all image pixels. These include noise removal, image enhancement, and segmentation of image components into text and graphics (lines and symbols). The objective of document image analysis is to recognize the text and graphics components in images, and to extract the intended information.

The idea is to determine the fingerprint of printing in which the book was printed. The basic idea is that on every page of the book we have in fact two pieces of information. The first refers to the written text, pictures, etc. and this information is easily accessible and understandable, but differs from page to page. The other information common to all pages and gives the press, printer, and his skill, used ink and many other factors that affect the printing process itself. Since we did not have enough images to desired Glagolitic books a method that we develop we applied the following books:
- Carthusiensis Adrianus De remediis utriusque tempests printed in Cologne; Ulrich Zel, about 1470[6]
- Albertus Magnus: Sermo de tempore et de Sanctis; Cologne: Arnold Ther Hoernen, 24 Dec. 1474[7]
- Antoninus Florentinus: Confessionale: Defecerunt scrutantes scrutinio, Venice: Peregrinus de Pasqualibus, Bononiensis Bertochus and Dionysius, 25 Oct. 1484[8]

The books were taken because they made the same historical period as Baromić, so we assumed that the same is applied printing technology.

"Vapor" extraction

The idea in the base of the proposed method is to compare the set of optically extracted characteristics of observed book in order to compare them with the corresponding characteristics of other books. Results of such comparison could help in finding the origin of observed book, like printing house and approximate time period of printing.

Characteristics to be extracted

An optically scanned book consists of image files representing particular pages. Each page contains background (predominantly white, but, important for the proposed method, not entirely white) and symbols (letters, digits, punctuation; predominantly, but not entirely black). According to threshold value, it's possible to separate background from the symbols and to normalize page into a small figure, colloquially called as a "vapor". The experiments have been conducted with the "vapors" of 100·100 and 300·300 pixels. All the "vapors" from the same book result in an average "vapor", some kind of the book's "fingerprint". Actually, there currently two "fingerprints" of the book, one given from page backgrounds (colloquially called as "white vapor"), and another given from the symbols (colloquially called as "black vapor"), as shown in Figure 1.

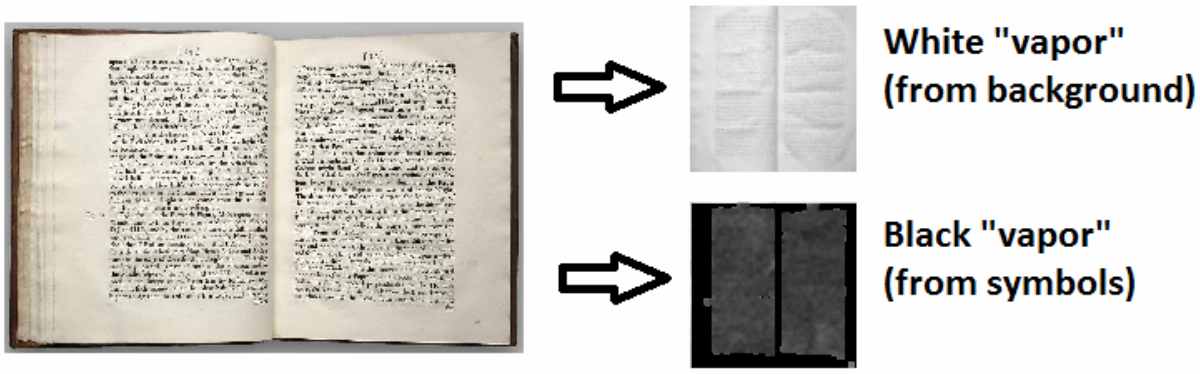


Figure 2: Scanned page from the book and appropriate "vapors"

Extraction of white "vapors"

In the first step, a frame for processing have to be specified (Figure 3) in order to avoid the impact of image parts outside of the observed page, like sheath of the book. The frame stays the same for all pages to be processed. It's important that frame content includes both symbols and page background.

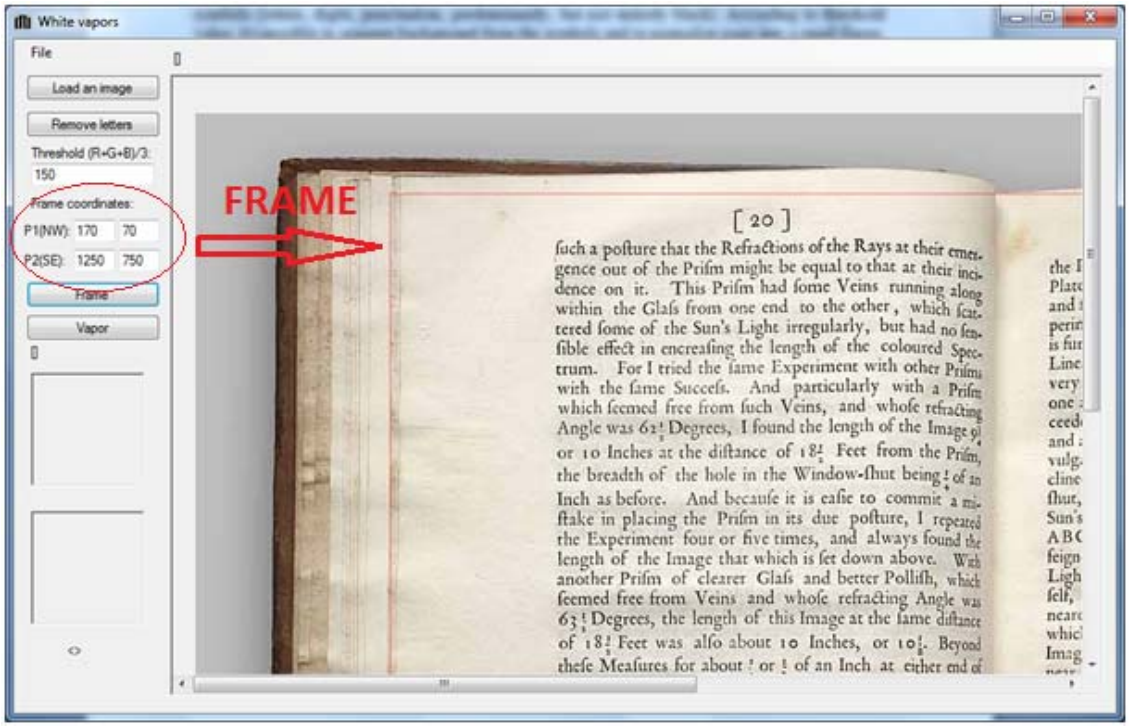


Figure 3: A frame for processing

For the purpose of extracting white "vapors", the impact of symbols has to be minimized. Symbols are to be eliminated according to the threshold value. The threshold value represents the average intensity of three basic colors (red, green and blue; each in the range 0-255). All pixels below the threshold are being replaced by white color in the process of removing, as shown in **Figure 4**.

Figure 4: Elimination of symbols, according to threshold value

The idea in the base of the extraction system is to resize the frame containing scanned page into normalized frame (e.g. 100·100 pixels). The resizing process should additionally reduce the impact of former symbols.

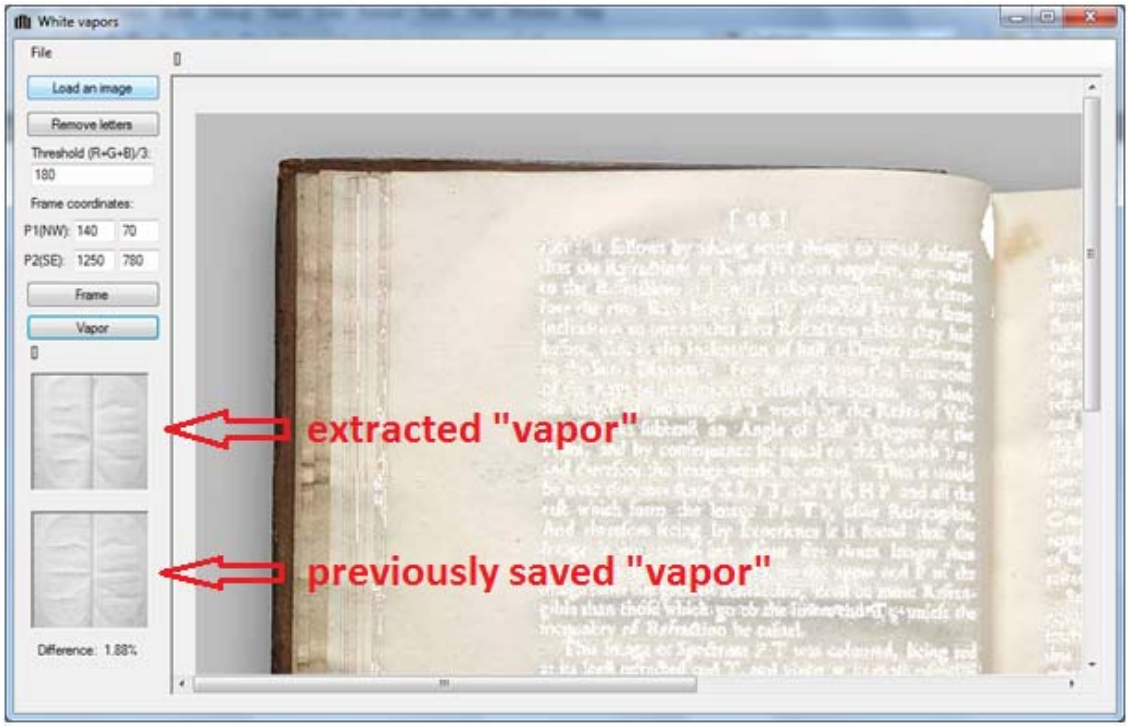


Figure 5: Extracted white "vapor"

The intensity (0..255; gray value) of each pixel in the "vapor" is formed as an average value of appropriate field of pixels inside the frame (Figure 6) using these several rules:
- the size of each field to calculate an average value has the height (H) and width (W), where:

$$H = \frac{H_1}{H_2} \quad \text{and} \quad W = \frac{W_1}{W_2}$$

- both values are rounded on a higher integer value
- the average value of field gives the RGB intensity level (0-255) of a particular pixel of the vapour. It's important that this value is calculated only from non-white pixels, in order to reduce the impact of (former) symbols that has been removed.

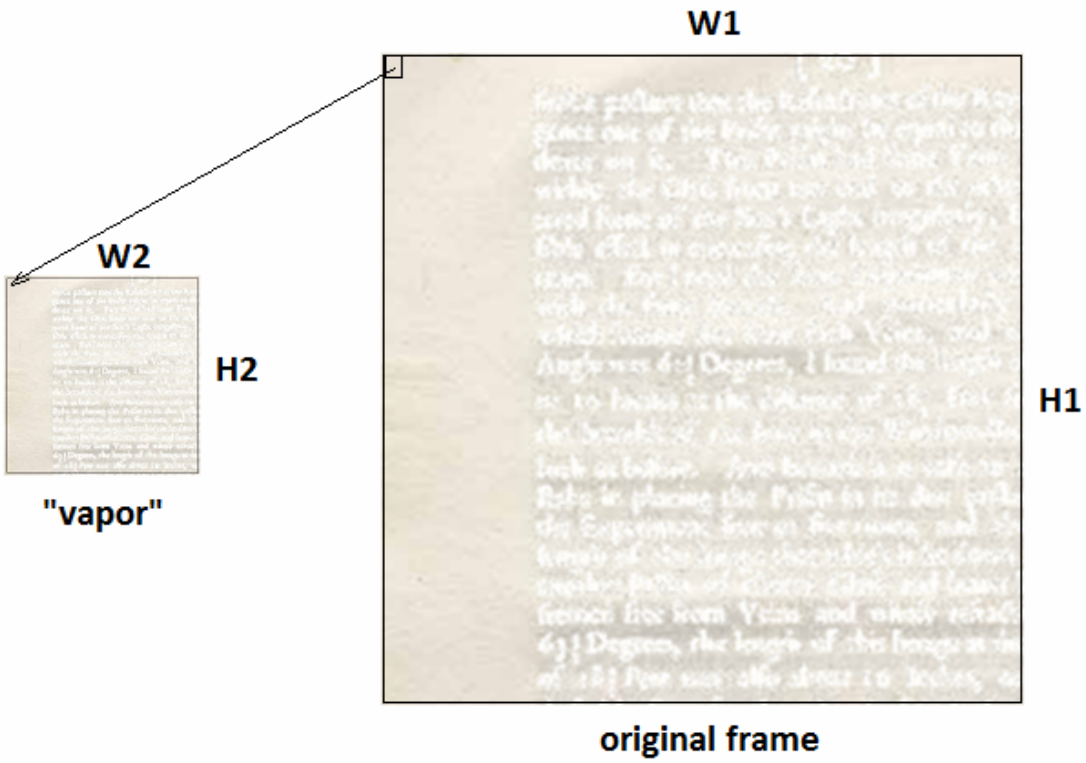


Figure 6: Vapor extraction process

Extraction of black "vapors"

The process of black "vapors" extraction is complementary to the process of white "vapors" extraction. Instead of page background, the goal is to extract the intensity of black ink over the page. So the process, after defining frame for processing (as described previously), has to eliminate the impact of page background, according to threshold value, as shown in Figure 7.
The intensity (0..255; gray value) of each pixel in the "vapor" is formed in an exactly the same manner as in case of white "vapors" extraction. The result of this process is that the page background is represented by black color, and symbols as different gray levels on the black "vapor".

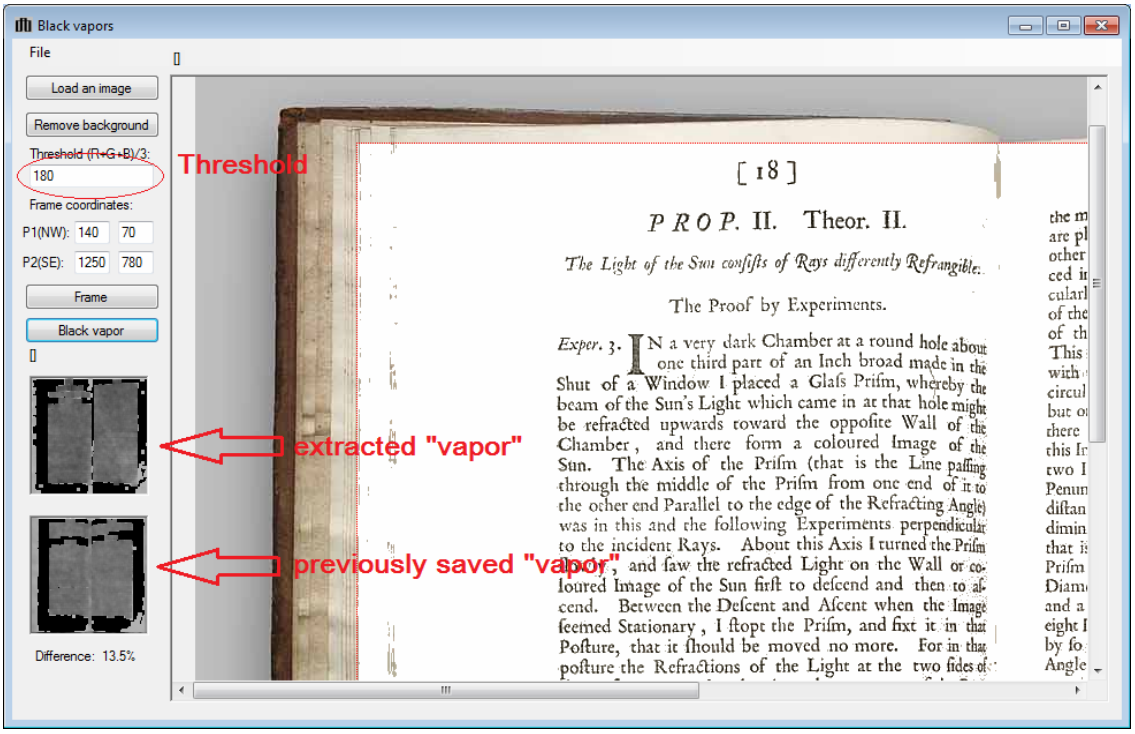


Figure 7: Elimination of background, according to threshold value

The average "vapor"

The average "vapor" contains average pixel intensity level for a group of "vapors" (white or black; representing e.g. some book). It represents a "fingerprint" of the observed group of pages. Examples of average "vapors" are given in Fig. 7.

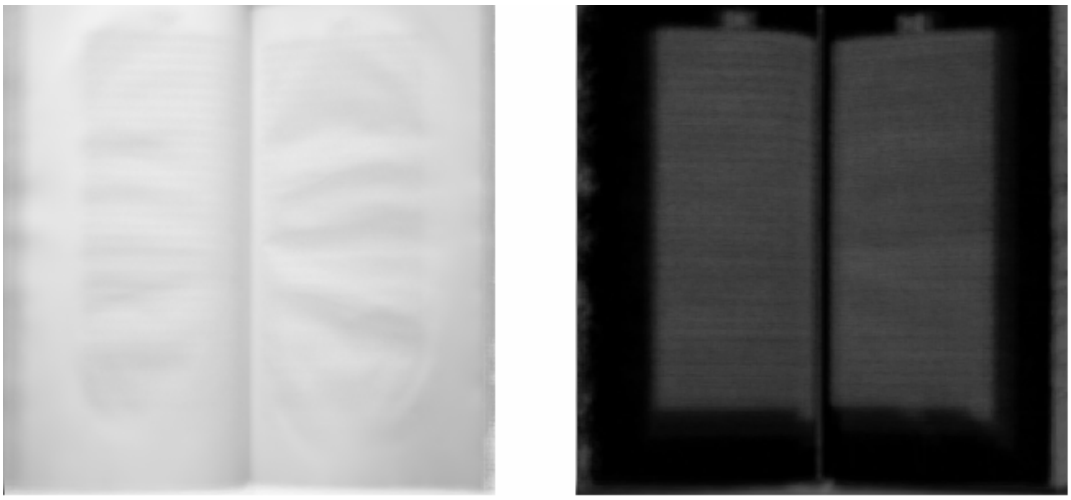


Figure 8: Average "vapors"

Results

Before analysis it was necessary to divide the digitized pages on odd and even ones. This was done because the sheets are first printed on one then the other side. These pages definitely differ among themselves because in the second case, the paper is no longer intact. We assumed that, during the first printing, press left some kind of trace upon it. Examples of averaging of white and black "vapor" are shown in Figure 9. Pseudo 3D display indicates that there are some similarities, but also that it takes much more effort on getting the quality of conclusions. It is certainly necessary to do more computing experiments to optimize the parameters of the "Vapor".

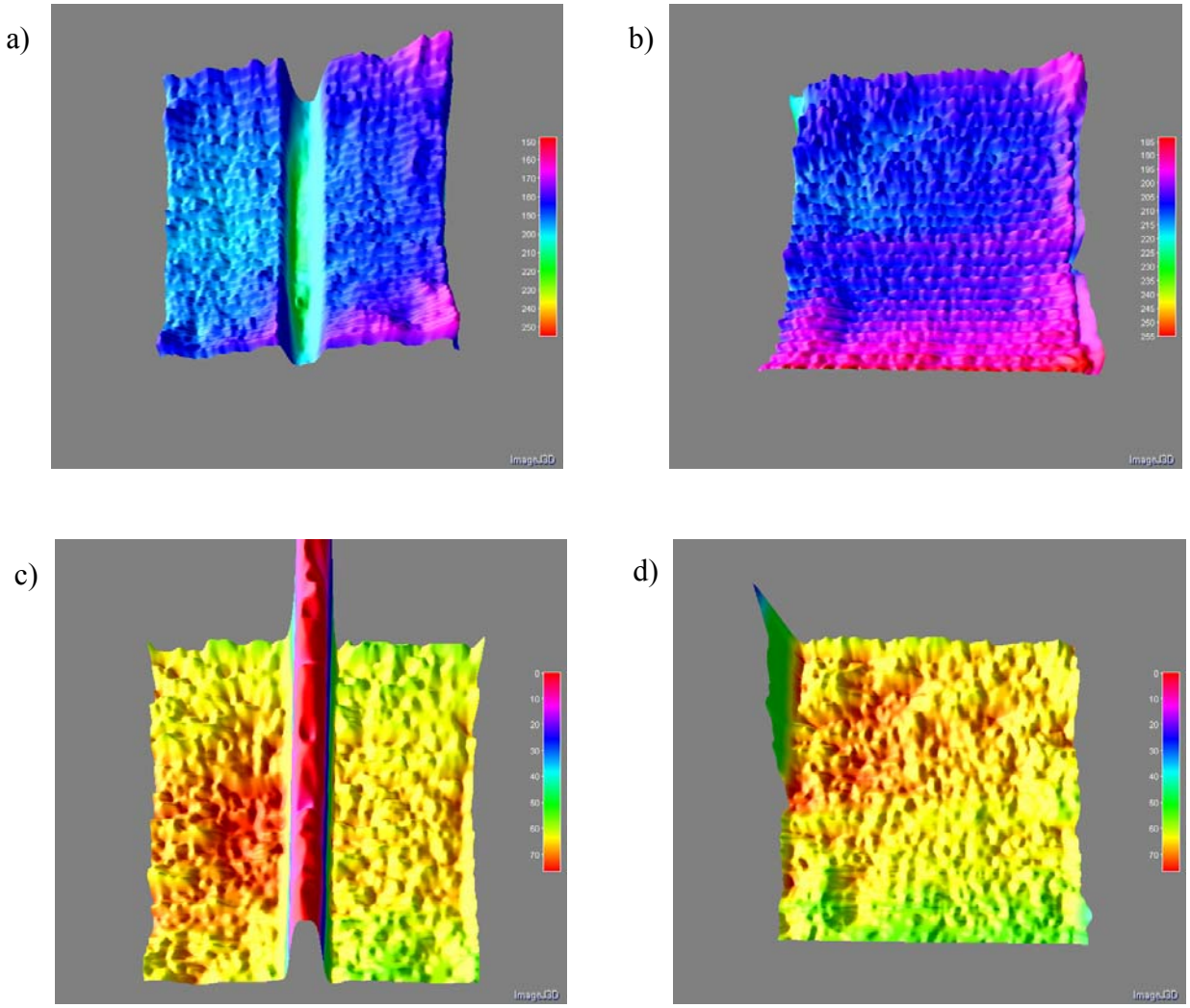


Figure 9: Examples of pseudo 3D images o averaged even white “vapor” of book a) K1 and b) K2 and even black “vapor” of book c) K1 and d) K2. (K1 - Carthusiensis Adrianus De remediis utriusque tempests printed in Cologne; Ulrich Zel, about 1470; K2 - Albertus Magnus: Sermo de tempore et de Sanctis; Cologne: Arnold Ther Hoernen, 24 Dec. 1474)

These two books are taken because they come from the same printing house, so we assumed it would contain some common features that will give us a fingerprint of that printing house.

Somewhat improved representation is given with contours, which indicate that there are some common features of these books are, as we assume, a consequence of the printing house, which printed the master, his skills, presses, and many other factors. These books are more than five hundred years to and time, their storage and use over time etc. affected that the requested information elude.

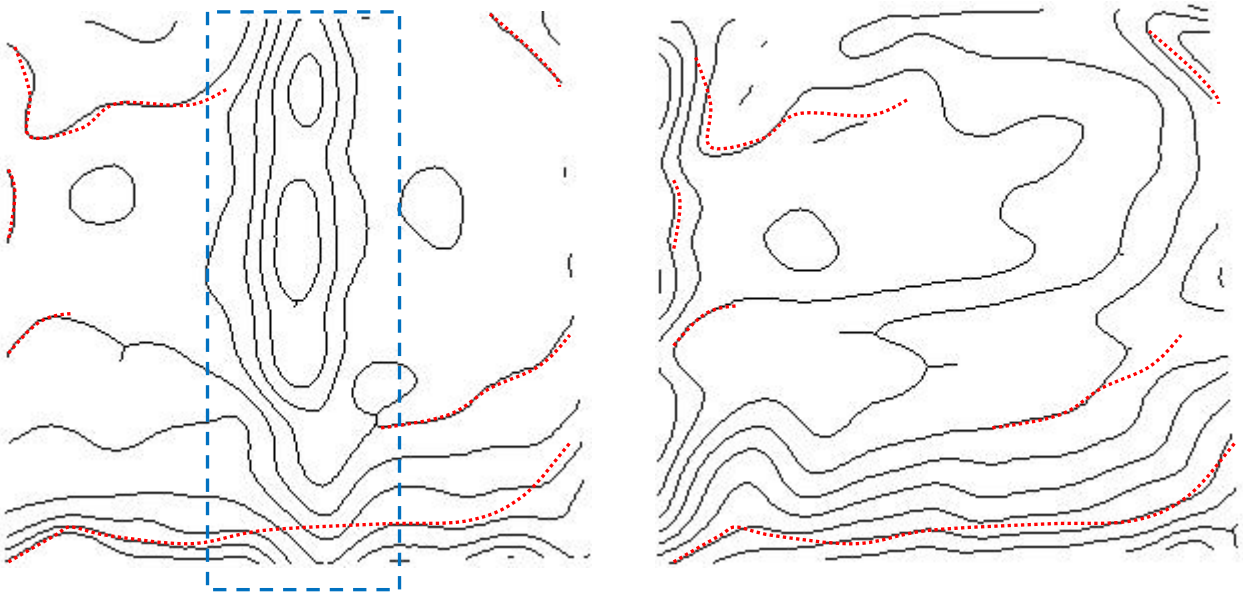


Figure 10: On figures a) K1 and b) K2 representation of white “vapors” are given with contours. Red doted lines represent observed similarities in both books.

To obtain average "Vapors" we took 100 odd and even pages. This gave us the well averaging, and deviations from the mean of each page “vapor” are between 1-3%. This indicates that the site does not differ too much if averaged as shown above.

Conclusion

The idea of this work was using non-destructive method to get information that will enable us to more easily locate in time and place a book for which this data is unknown. The results are inconclusive, although still showing that we are on the right track and that should be perform more experiments that would give the desired result. But even then, we will be unable to say with certainty whether the result is exactly fingerprint of a particular printing house.
On the other hand, we assume that such research will help to increase the technical and technological knowledge of the procedures used during the printing in the 15th and 16th century. At that time the book was a product of high technology that required support of many other

professions, such as goldsmiths, manufacturers of paper and ink, tannery, etc. These craftsmen were able to gather only the major centers where there was a need for the written word.

Literature

[1] Baird, H.S. (2004.) "Difficult and Urgent Open Problems in Document Image Analysis for Libraries" DIAL'04, pages (25-32)
[2] http://www.croatianhistory.net/etf/senj4.html Accessed: 3. 6. 2011.
[3] Nazor, A., (2005). Hrvatske glagoljske knjige tiskane u Veneciji u XV. i XVI. stoljeću, *Zbornik radova 9. međunarodnoa savjetovanje tiskarstva, dizajna i grafičkih komunikacija Blaž Baromić*, Bolanča, Z., Mikota, M. (ur.), pp.11-16, Lovran, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Ogranak Matice hrvatske Senj, Inštitut za celulozo in papir Ljubljana, Zagreb
[4] Nazor, A., (2008)., Glagolitic Books Printed in Senj in 1508, *Zbornik radova 12.. međunarodnog savjetovanae tiskarstva, dizajna i grafičkih komunikacija Blaž Baromić*, Bolanča, Z. (ur.), pp.11-16, Zadar, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Ogranak Matice hrvatske Senj, University of Ljubljana Faculty of Natural Science and Engineering, Inštitut za celulozo in papir Ljubljana, Zagreb
[5] Mikota, M. (2000.). *Kreacija fotografijom,* VDT Publishing, Zagreb
[6]http://www.europeana.eu/portal/record/09428/566FA8612024A07BD56EDC4A9229031EF658F38B.html ;
[7]http://www.europeana.eu/portal/record/09428/4C670B43B6F33E557D0B10D4554F046E94F5A2E3.html;
[8]http://www.europeana.eu/portal/record/09428/52F1F45CECE168C6350D4A0E7584D92134F2D2C4.html;

RAZLIKA IZMEĐU SPOSOBNOSTI PROCESA U DUGOM I KRATKOM VREMENSKOM RAZDOBLJU

DIFERECE BETWEEN LONG-TERM AND SHORT-TERM PROCESS CAPABILITY

Vedran Mudronja

Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

Sažetak:
U literaturi se mogu naći različita tumačenja tzv. indeksa sposobnosti procesa. Ta su tumačenja često kontradiktorna i mogu unijeti zbrku u primjeni. Zbrka je uglavnom povezana s načinom procjenjivanja raspona procesa (standardnog odstupanja) i s tim u svezi primijenjene terminologije. Najveća zbrka se pojavljuje pri računanju i interpretaciji indeksa P_p, P_{pL}, P_{pU}, P_{pk}. Da li slovo "P" označava preliminarnu procjenu sposobnosti procesa ili značajku procesa? Ako se slovo "P" odnosi na preliminarnu procjenu tada nalazi punu i jasnu praktičnu primjenu. Razmotrimo određivanje razine kvalitete procesa i značenje indeksa sposobnosti procesa na stvarnom primjeru.

Ključne riječi: sposobnost procesa, kontrolne karte

Abstract:
In literature different interpretations of the so-called process capability index can be found. These interpretations are often contradictory and can cause confusion in usage. The confusion is mainly connected with the method of estimating the process range (standard deviations) and the respective applied terminology. The biggest confusion in calculation and interpretation of the capability index is introduced precisely by the indices P_p, P_{pL}, P_{pU}, P_{pk}. Does the letter "*P"* mean "*Preliminary"* or *"Performance"?* If "*P*" means "*Preliminary"* then it finds also its full and clear practical implementation. Let us consider the determination of the process quality level and the meaning of the process capability index using an actual example.

Keywords: process capability, control charts

1. UVOD

U literaturi se mogu naći različita tumačenja tzv. indeksa sposobnosti procesa. Ta su tumačenja često kontradiktorna i mogu unijeti zbrku u primjeni. Zbrka je uglavnom povezana s načinom procjenjivanja raspona procesa (standardnog odstupanja) i s tim u svezi primijenjene terminologije. Izvor nerazumijevanja je, u pravilu, tumačenje sposobnosti procesa u dužem vremenskom razdoblju (*engl. Long-Term Process Capability - LT*) u odnosu na sposobnost procesa u kratkom vremenskom razdoblju (*engl. Short-Term Capability - ST*). Određene dileme s tim u svezi biti će raspravljene konkretnim primjerom u ovom radu.

2. INDEKSI SPOSOBNOSTI PROCESA

Procjenjivanje sposobnosti procesa (pripadajući indeksi) može se provesti na sljedeća dva načina:

1. Sposobnost procesa u dužem vremenskom razdoblju

Indeksi sposobnosti procesa računaju se nakon odvijanja procesa tijekom razložno dugog vremenskog razdoblja u kojem su se mogli pojaviti svi mogući utjecaji varijacija procesa. Indeksi su slijedeći:

- potencijalna sposobnost C_p (*engl. Potential Capability*),
- demonstrirana izvrsnost C_{pk} (*engl. Demonstrated excellence*).

Standardno odstupanje se procjenjuje analizom odgovarajuće kontrolne karte. Ovako procijenjeno standardno odstupanje naziva se «standardno odstupanje iz uzoraka» ili «unutrašnje standardno odstupanje» (*engl. within subgroups or internal standard deviation*).

2. Preliminarna sposobnost procesa (*engl. Preliminary Process Capability*);

Preliminarno procjenjivanje sposobnosti procesa provodi se na početku odvijanja procesa ili nakon relativno kratkog vremena praćenja procesa.

U nazivlju indeksa se umjesto termina sposobnost (*engl. Capability*) koristi termin značajka (*engl. Performance*). U tom smislu se indeksi označavaju kao P_p, P_{pL}, P_{pU}, P_{pk}, a računaju se na isti način kao C_p, C_{pL}, C_{pU}, C_{pk}. Standardno odstupanje za računanje ovih indeksa procjenjuje se, u pravilu, iz svih podataka i naziva se „ukupno standardno odstupanje“ (*engl. overall standard deviation*).

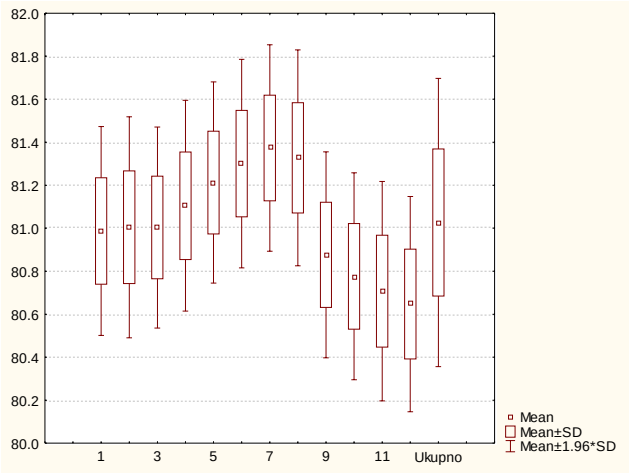
Najveću zabunu u računanju i tumačenju indeksa sposobnosti upravo unose indeksi P_p, P_{pL}, P_{pU}, P_{pk}. Da li slovo „*P*“ znači „*Preliminary“ ili „Performance“?* Ako „*P*“ znači „*Preliminary“* tada nalazi i svoju punu i jasnu praktičnu primjenu. Ako pak „*P*“ znači *„Performance“* tada nailazimo na probleme u praktičnoj primjeni. Naime, na iznos procijenjenog standardnog odstupanja, koje se računa iz svih podataka, značajno utječu i pomaci procesa, te je taj iznos uvijek veći od standardnog odstupanja koje se procjenjuje temeljem uzoraka primijenjene kontrolne karte. Rekli bismo, na prvi pogled, da je to potpuno ispravno. Međutim, što je s praktičnom interpretacijom tih indeksa. Napušta se temeljno načelo da veličina rasipanja određuje razinu kvalitete. Pomaci procesa nisu istinski problem kvalitete što znači da nadzorom procesa treba utvrđivati uzroke pomaka i provoditi potrebne korekcije. Većina autora „P“ indekse veže uz LT, a „C“ indekse uz ST.

Da li je takav pristup statistički opravdan uvažavajući rezultate statističke analize?

Razmotrimo postavljenu dilemu na stvarnom primjeru u nastavku.

3. STVARNI PRIMJER

Primjenom x – R kontrolne karte nadzirana je proizvodnja (odabrana značajka proizvoda) u 12 vremenskih intervala. Za svaki interval uzeto je po 60 uzoraka veličine po 5 jedinica proizvoda. Analizom kontrolnih karata utvrđeni su pomaci procesa koji su vizualno prikazani *Box&Whisker Plot*-om na slici 1. Na istoj slici prikazano je i rasipanje dobiveno temeljem podataka iz svih 12 karata („Ukupno“). Pripadni statistički parametri dani su u tablici 1.



Slika 1. Box&Whisker Plot

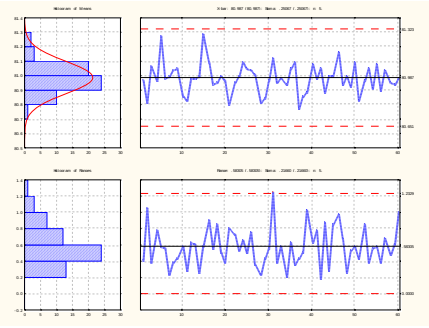
Tablica 1: Statistički parametri

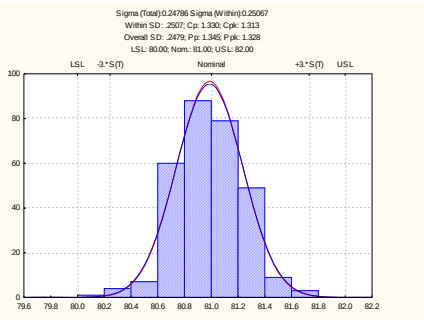
Vremenski interval	Broj podataka	Aritmetička sredina	Standardno odstupanje
1	300	80,987	0,248
2		81,004	0,262
3		81,003	0,239
4		81,104	0,250
5		81,213	0,239
6		81,301	0,248
7		81,373	0,245
8		81,327	0,256
9		80,876	0,244
10		80,776	0,246
11		80,707	0,260
12		80,647	0,255
Ukupni podaci	**3600**	**81,027**	**0,342**

Promatrajući izdvojeno svaku od 12 kontrolnih karata može se utvrditi sljedeće:

- varijabilnost je slučajna i proces je „pod kontrolom“,
- kvaliteta je postojana (male razlike u iznosima procijenjenih standardnih odstupanja),
- od karte do karte utvrđeni su pomaci procesa (razlike u podešavanju parametara procesa),
- raspodjela podataka je normalna.

Za primjer je na slici 2 dan prikaz kontrolne karte i histograma za prvi vremenski interval.





Slika 2: Kontrolna karta i histogram prvog vremenskog intervala

Analizom sposobnosti procesa (*LSL = 80, USL = 82*) korištenjem softverskog paketa „Statistica“ dobiveni su za svaku kontrolnu kartu podaci navedeni u Tablici 2. Temeljem podataka možemo podvući sljedeće:

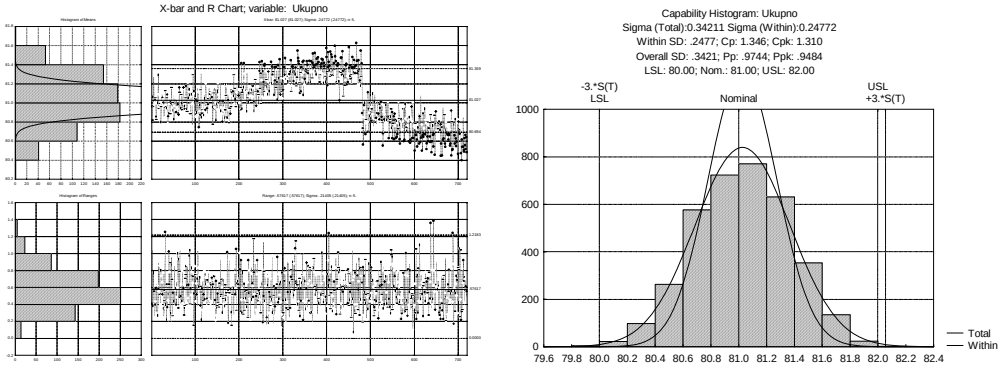
- s_{within} i $s_{overall}$ se po iznosima od karte do karte jako malo razlikuju. Razlog tome je što nema pojava značajnijih pomaka procesa. Određene razlike u iznosima standardnih odstupanja možemo uglavnom pripisati nejednolikom rasporedu podataka oko aritmetičkih sredina uzoraka. Sukladno tome su i neznatne međusobne razlike u iznosima PPM_{within} i $PPM_{overall}$.
- Vrijednosti iznosa C_p i P_p se, konzekventno standardnim odstupanjima, također neznatno razlikuju. Korištenjem aritmetičke sredine parametara $C_p = 1,35$ može se odrediti *σ-razina* procesa u iznosu od $3C_p = 4,05$.
- Vrijednosti indeksa C_{pk} i P_{pk} variraju u funkciji pomaka procesa u odnosu na ciljanu vrijednost (sredina područja zahtjeva).

Tablica 2: Parametri analize sposobnosti procesa

Parametar	Aritmetička sredina	Minimum	Maksimum
s_{within}	0,247	0,226	0,259
$s_{overall}$	0,249	0,239	0,262
C_p	1,350	1,290	1,470
P_p	1,338	1,270	1,470
C_{pk}	1,090	0,830	1,430
P_{pk}	1,078	0,840	1,390
PPM_{within}	1848	17	6363
$PPM_{overall}$	1893	28	5638

U konkretnom slučaju najveći pomak je utvrđen analizom karte br.7 i iznosi (tablica 2) 0,373. Ako navedeni pomak izrazimo u standardnim odstupanjima, to u ovom slučaju iznosi *1,510 s*. Temeljem utvrđenog najvećeg pomaka možemo odrediti da je $PPM_{max.}$ = 6363. Računajući PPM_{within} za svaku od 12 karata dolazi se do prosječne vrijednosti od PPM_{within} = 1848, što je 29 % iznosa od $PPM_{max.}$.

Što bismo dobili da smo podatke iz svih 12 karata objedinili u jednoj kontrolnoj karti, koju prikazuje slika 3?



Slika 3: Kontrolna karta svih podataka

Kretanje aritmetičkih sredina uzoraka pokazuje da je zbog pomaka proces „izvan kontrole“. Strogo uzevši, ovdje možemo govoriti o analizi sposobnosti procesa u dužem vremenskom razdoblju. Međutim, pitanje je da li ima smisla provoditi statističke analize u slučaju pomaka procesa procjenjivanjem standardnog odstupanja iz svih podataka?

Ako cjelokupne podatke prikažemo histogramom možemo, kao i u ovom slučaju dobiti „krasnu“ normalnu raspodjelu.

Statističkom obradom svih podataka dobivamo sljedeće vrijednosti:

- s_{within} = 0,248. Važno je uočiti da iznos ovog standardnog odstupanja ostaje na razini standardnih odstupanja svake pojedinačne karte. Korištenjem ove vrijednosti može se odrediti potencijalna razina kvalitete cjelokupnog procesa.
- $s_{overall}$ = 0,342. Očekivano je ova vrijednost standardnog odstupanja veća jer su u izračun uključeni i pomaci procesa. Na slici 3 (histogram) uočljiva je razlika između prilagođenih normalnih raspodjela u oba slučaja. Uočljiva razlika između prilagođenih normalnih raspodjela, bez potrebe za provođenjem F-testa i sl. ukazuje da s podacima „nešto nije u redu“ i da dobivene rezultate treba uzeti s velikom rezervom.
- $PPM_{overall}$ = 3565. Računajući $PPM_{overall}$ za svaku pojedinačnu kartu dolazi se do ukupne vrijednosti od 22716 (1893 x 12; tablica 2). Zaključimo da je podatak za $PPM_{overall}$ = 3565 neupotrebljiv.

Ovaj primjer pokazuje da je upitna analiza procesa u kojem se pojavljuju pomaci. Treba tražiti uzroke pomaka i provoditi potrebne korekcije procesa. Pomaci nisu istinski problem kvalitete. Kvalitetu definira rasipanje procesa (bez pomaka). S tim u svezi trebamo se prikloniti mišljenju da kod indeksa P_p, P_{pL}, P_{pU}, P_{pk}. slovo „*P*“ znači „*Preliminary“* i da sukladno tome treba provesti statističku analizu.

4. ZAKLJUČAK

Zaključno treba još jednom izdvojiti sljedeće:
U stvarnim procesima se vrlo rijetko nailazi na „čistu“ situaciju i sukladno tome smislenoj primjenljivosti statističkih analiza korištenjem normalne raspodjele. U pravilu su veliki napori, korak po korak, potrebni dok se dođe do mogućnosti za pouzdanu primjenu statistike. Statističkom obradom podataka uvijek ćemo dobiti nekakve rezultate. Rezultati će biti pouzdani i primjenljivi onoliko koliko smo „gledanjem“ podataka unaprijed donijeli prosudbu, koju statistika treba samo kvantificirati. Obrađeni stvarni primjer pokazuje upitnost dobivenih rezultata ako se u procjenu standardnog odstupanja uključe pomaci procesa. U tom smislu krajnje je upitno indekse P_p, P_{pL}, P_{pU}, P_{pk} stavljati u kontekst *long-term capability*, odnosno „*Performance*“ procesa, čime se i tumači kontradiktornost i različitost tumačenja „*short- term*“ i „*long- term*“.
Zaključimo da se računanjem „standardnog odstupanja iz uzoraka“ može procijeniti potencijalna razina kvalitete procesa, dok se računanjem „ukupnog standardnog odstupanja“ mogu utvrditi „rezerve“ u poboljšavanju procesa.

5. LITERATURA

[1] OpenSourceSixSigma.com, *Certified Lean Six Sigma Black Belt Book*, 2010.
[2] Gygi, C., DeCarlo, N., Williams, B. *Six Sigma for Dummies*, Wiley Publishing Inc. 2005.
[3] Wheeler, D.J. *The Six Sigma Practitioner's Guide to Data Analysis*. SPC Press. 2004, p. 307.
[4] Jay, A. *Lean Six Sigma Demistified*, McGraw-Hill, 2007.
[5] Bass, I., Lawton, B. *Lean Six Sigma*, McGraw-Hill, 2008.
[6] Breyfogle,F. *Implementing Six Sigma*, John Wiley and Sons, New York, 2000.
[7] Mudronja, V. *Sustavi poboljšavanja kvalitete*. // Zbornik radova Međunarodne znanstvene konferencije proizvodnog strojarstva/ Lumbarda, 2006. Str. 53-64.
[8] Mudronja, V. *Sigma – Measure of Quality*. // Proceedings of the 12th International scientific conference on production engineering CIM2009. Biograd, 2009. Str.133-139.

KARAKTERIZACIJA KOROZIONIH PRODUKATA CIJEVOVODA

CHARACTERIZATION OF CORROSION PRODUCT OF THE LINE PIPE

Vjera Novosel – Radović[1], Nikol Radović[2], Milka Balen[1]

[1]Željezara Sisak, Sisak

[2]Geodetski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb

nradovic@geof.hr

Sažetak: Tijekom vremena zabilježena je učestala pojava korozionih produkata u fazi eksploatacije cjevovoda (koksare, termoelektrane, toplane i rashladnog sistema kontinuiranog lijevanja čelika). Za iznalaženje uzroka najčešće se primjenjuju metode metalografske i kemijske analize. No, dobiveni rezultati nisu uvijek bili zadovoljavajući. Zbog toga, metode su dopunjene metodama rentgenske difrakcije i elektronske mikroanalize, Za istraživanje uporabljeni su separirani uzorci. Uzeti uzorci su usitnjeni i homogenizirani u mlinu za usitnjavanje i homogenizaciju, tipa Spex. Pripremljeni uzorci istraženi su tehnikom filma (Dabye Scherr kamera) na uređaju za difraktometriju, tipa Philips uz uporabu CoK□ zračenja i pretražnom elektronskom mikroskopu, tipa Joel. Rezultati istraživanja obrađeni su matematički. Oni ukazuju na nehomogenu raspodjelu sumpora i/ ili njegovih identificiranih faza unutar istraživanih uzoraka kao i uzrok njihove pojave.

Ključne riječi: karakterizacija, produkt korozije, rentgenska difrakcija, elektronska analiza

Abstract: Over time frequent occurrence of corrosion products in the exploitation phase of pipelines (coking plant, power plant, heating system and cooling system of continuous casting steel) was observed. To find the causes the methods of metallographic and chemical analysis were most often used. However, the obtained results were not always satisfactory. Because of that the methods of X - ray diffraction and scanning electron microscopy were used. For the analyses the samples were separated. The taken samples were ground and homogenized in mixer mill, type Spex. The prepared samples were measured with film technique (Debye Scherr camera) on Philips diffractometer with the use of CoK_{α} radiation and scanning electron microscope, Joel type. The results of investigation were analyzed mathematically. The obtained results showed a non-homogenic distribution of phases and difference in phase composition of investigated samples. The non-homegenic distribution is caused by the origin of samples.

Keywords: characterization, corrosion product,X–ray diffraction, electron probe analysis

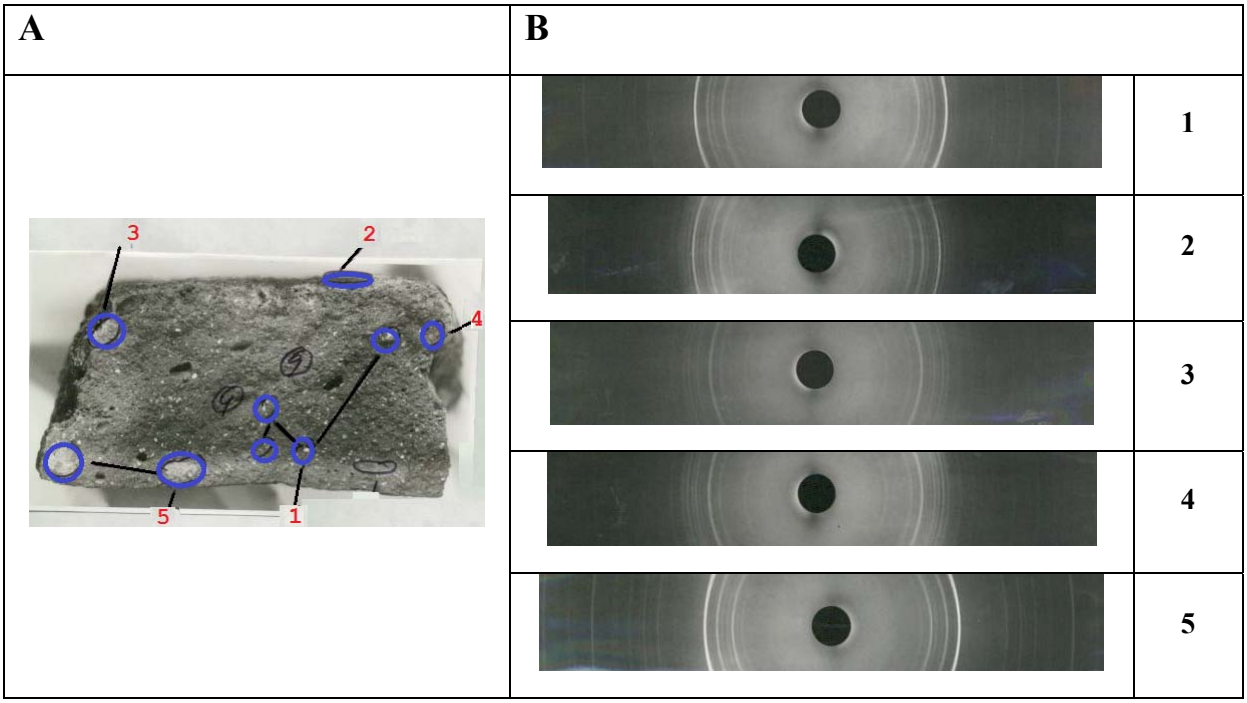
UVOD

Već Inhoff [1] ukazuje na potrebitost: poznavanja krutih spojeva identificiranih u različitim fazama tretiranja vode, Maeda [2] korozionih produkata nastalih korozijom čelika, Filipović [3] nastalog depozita na snopovima cijevnog pregrijača pare, a Milobaea [4] izlučenog kamenca na stjenkama kotla.

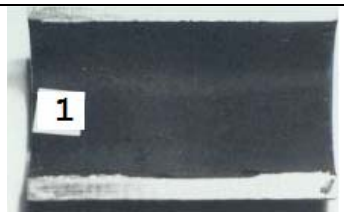
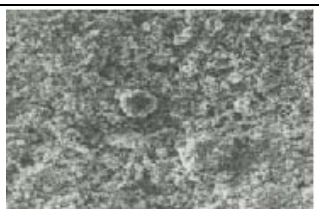
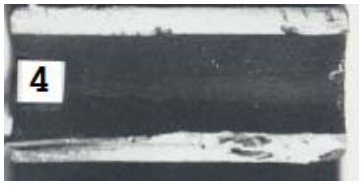
Za tumačenje uzroka pojave ovih anomalija Nicholls [5] primjenjuje pretražnu elektronsku mikroskopiju i spektrometriju emisije rentgenskih zraka, a Belzunce [6] i metode rentgenske difrakcije. Neke od ovih metoda su primjenjene u nas pri istraživanju uzroka pojave korozionih produkata izlučenih unutar plinovoda cijevnog sistema toplana/ termoelektrana rashladnog sistema, rotacionog zagrijača zraka, generatora pare, lopatica turbina, cijevi ugrađenih u bušotine i dr.

EKSPERIMENT

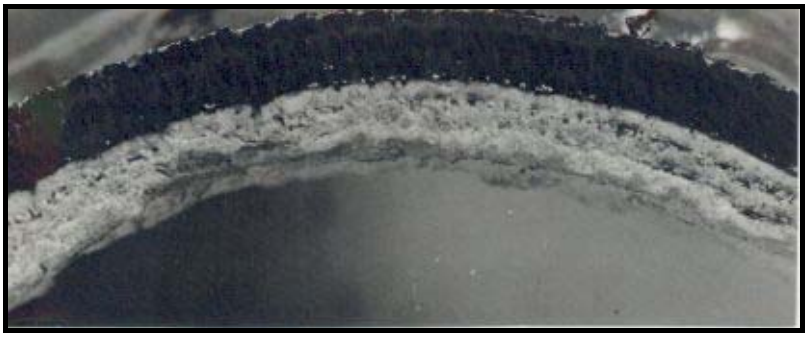
Uzorci korozionih produkata plinovoda koksare Bakar, slika 1. zaštitnog magnetitnog filma termoelektrane Sisak, slika 2. rashladnog sistema toplovoda Velenje, slika 3. i Kosovo, slika 4. te rashladnog sistema za kontinuirano lijevanje čelika, slika 5. za istraživanje su uzimani kao prosječni i/ ili separirane granule i/ ili slojevi. Uzeti uzorci su pripremljeni usitnjavanjem ručno u tarioniku i/ ili mlinu za usitnjavanje Mixer/ Mill, tipa Spex. Pripremljeni uzorci su izravno snimani tehnikom filma (Debye Schererr) na uređaju za difraktometriju, tipa Philips uz uporabu CoK_{α} zračenja. Dobivene difrakcijske slike su analizirane HRF metodom [7]. Neki od uzoraka istraženi su na pretražnom mikroskopu i mikroanalizatoru, tipa Joel.



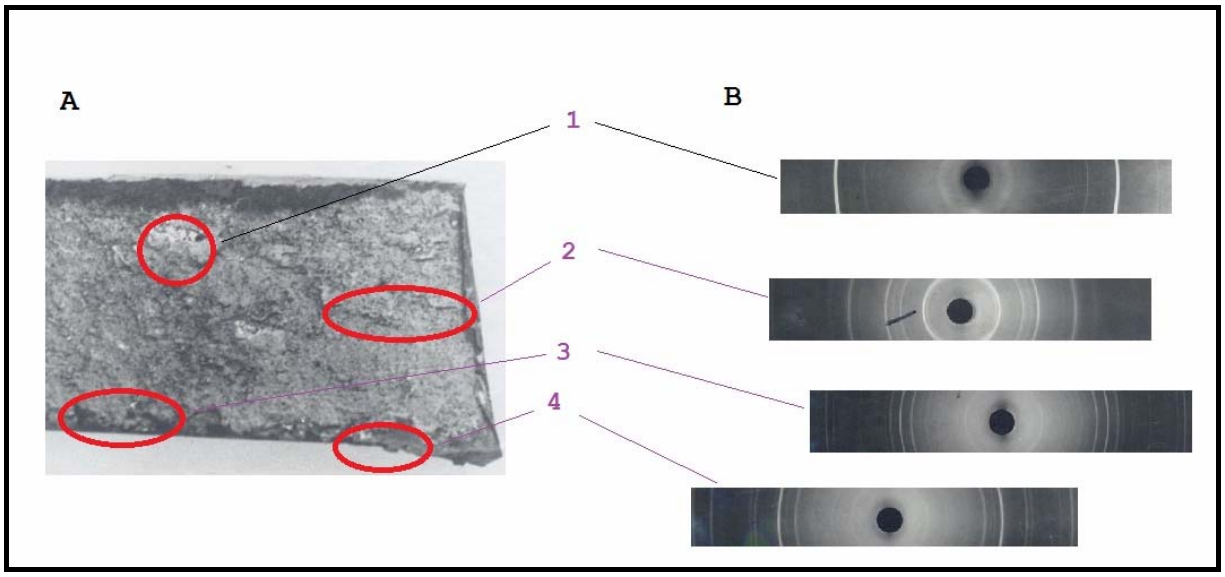
Slika 1. Snimka uzorka produkta korozije plinovoda koksare Bakar. **A** - 1, 2, 3, 4, 5 mjesta uzimanja uzorka za analizu, **B** - njima dobivene difrakcijske slike.

A	B
	
	

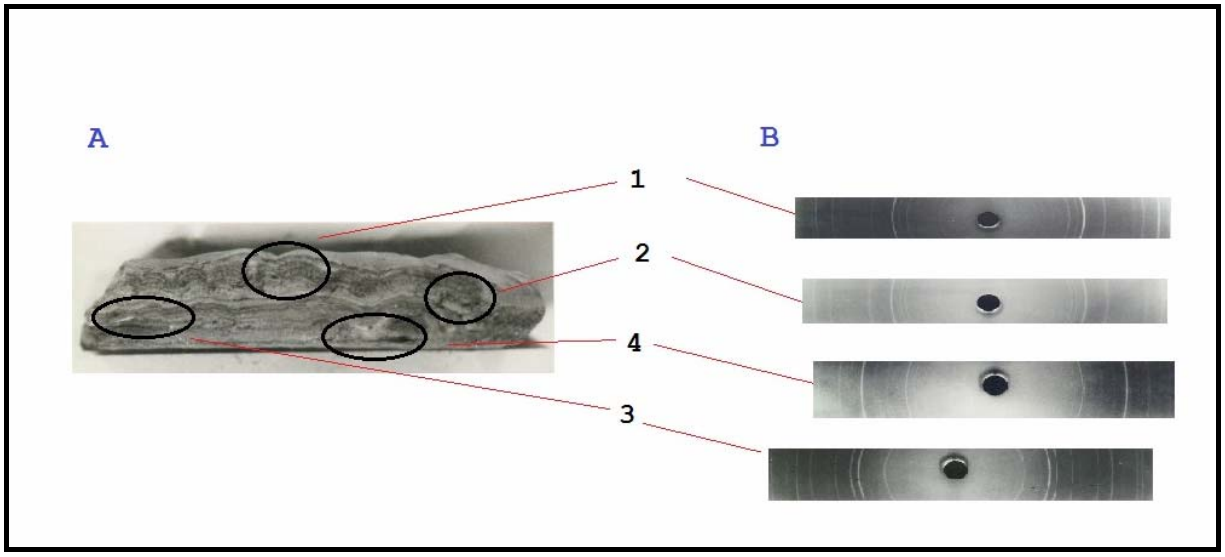
Slika 2. Snimka površine zaštitnog magnetitnog filma cijevovoda termoelektrane Sisak, **A** i njima odgovarajuće elektronske snimke (COMPO 300X), **B**



Slika 3. Snimka naljepaka rashladnog sistema toplovoda Velenje.



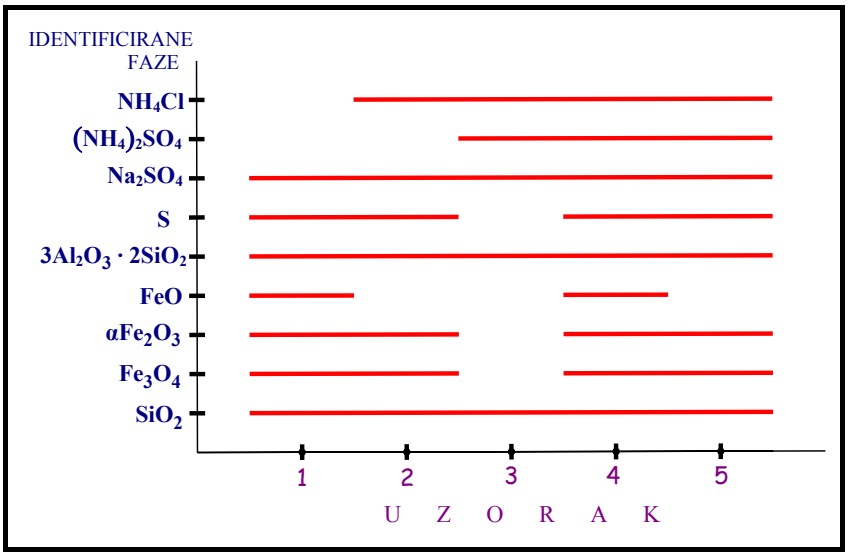
Slika 4. Snimka izlučnog produkta korozije unutar rashladnog sistema termoelektrane Kosovo. **A** – 1, 2, 3, 4 mjesta uzimanja uzorka za istraživanje, **B** – njima dobivene difrakcijske slike.



Slika 5. Snimka izlučnog produkta korozije unutar rashladnog sistema za kontinuirano lijevanje čelika. A – 1, 2, 3, 4 mjesta uzimanja uzorka, B – njima dobivene difrakcijske slike.

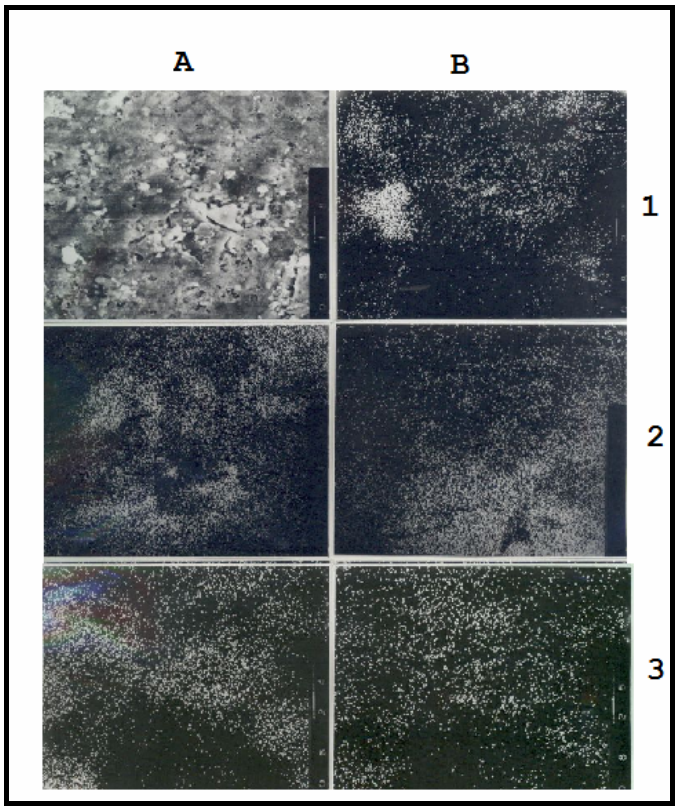
REZULTATI

Dobiveni rezultati istraživanih produkata korozije u plinovodu koksare Bakar, slika 1.; cjevovodu termoelektrane Siska, slika 2.; rashladnom sistemu toplovoda Velenje, slika 3. Kosovo, slika 4. Te sistema za kontinuirano hlađenje čelika, slika 5. Prikazani su u obliku slika. Tako su na slici 6. prikazani rezultati istraživanja korozionih produkata izlučenih unutar plinovoda koksare Bakar. Od identificiranih faza, samo faze: SiO_2, Na_2SO_4 i 3 $CaO \cdot 2SiO_2$ se nalaze unutar svih istraživanih uzoraka. Faze Fe_3O_4, αFe_2O_3 i S su gotovo svima, a NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ i FeO samo u nekim od istraživanih uzorka.



Slika 6. Raspodjela identificiranih faza unutar istraživanja korozionog produkta plinovoda koksare Bakar.

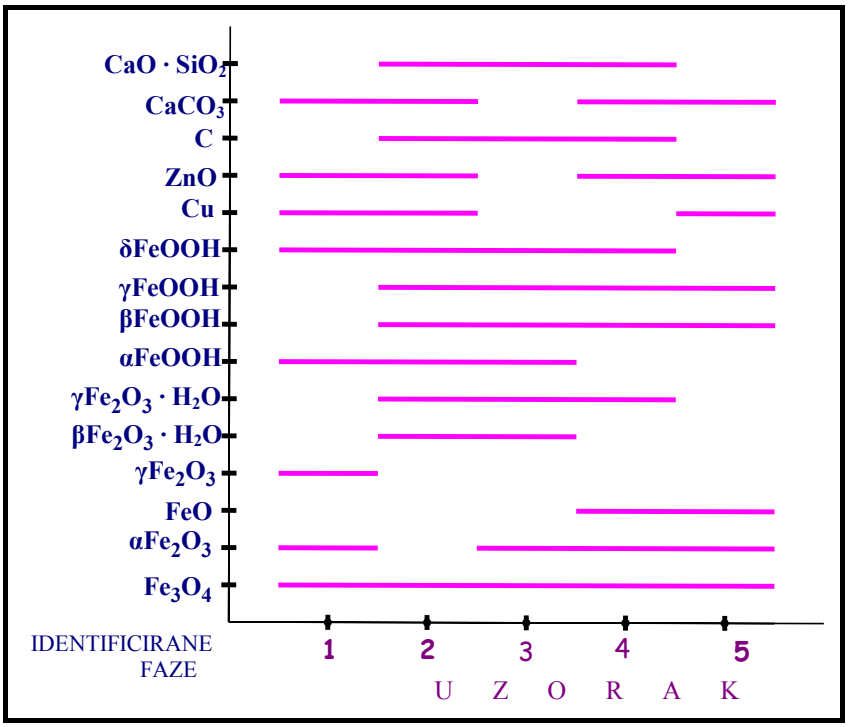
Na prisutnost faza na osnovi sulfata i klora ukazuju i snimke pretražne elektronske mikroskopije i mikroanalize, slika 7.



Slika 7. Elektronska snimka separiranog uzorka 4 iz korozionog produkta plinovoda koksare Bakar. 1**A** (SEI 1000X) i karakterističneog rentgenskog zračenja: 2**A** - OK_α, 3**A** - SK_α, 1**B** - FeK_α, 2**B** - AlK_α i 3**B** - NaK_α.

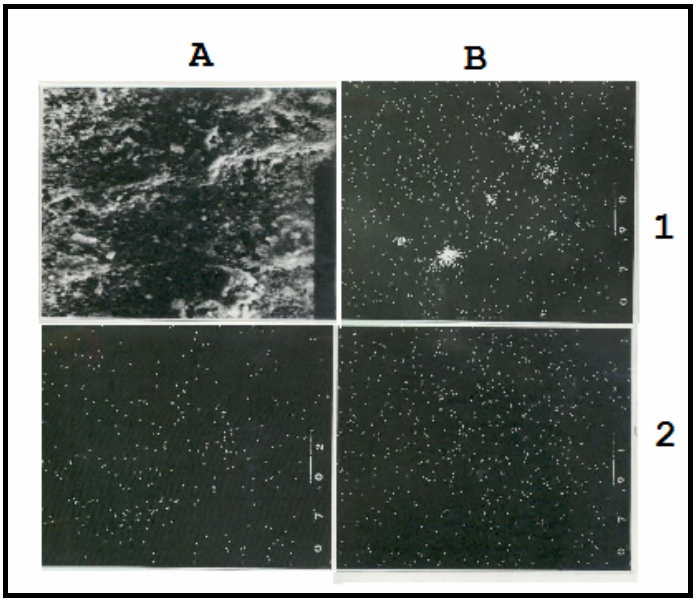
Prema Mazzi [8] identificirane faze: Na_2SO_4, SiO_2, 3 $Al_2O_4 \cdot 2SiO_2$, Fe_3O_4, αFe_2O_3 vjerojatno potječu iz ugljena uporabljneog za koksiranje. Identificirani nascentni sumpor, prema Duranu [9] je vjerojatno posljedica oksidacije anorganskih spojeva sumpora u ugljenu izloženom djelovanju zraka. Identificirane faze NH_4Cl i $(NH_4)_2SO_4$ kao izraziti produkti korozije snažno utječu na fazni sastav istraživanog uzorka zbog kumulativnog efekta agresivnosti iona NH_4^+, SO_4^{2-} i Cl^-.

Nasuprot tome u uzorcima cijevovoda termoelektrane Sisak, slika 8. osim faze Fe_3O_4 nastale reakcijom čiste vode i čelika na temperaturi kotla prisutni su i produkti lokalne korozije: α, β, γ i δ FeOOH. One na površini metala stvaraju gusti kompaktni sloj do gotovo crne boje uz pojavu određenog broja pukotina. Prema Razvannu [11] ostale identificirane faze na osnovi željeza su prisutne u gotovo svim uzorcima.



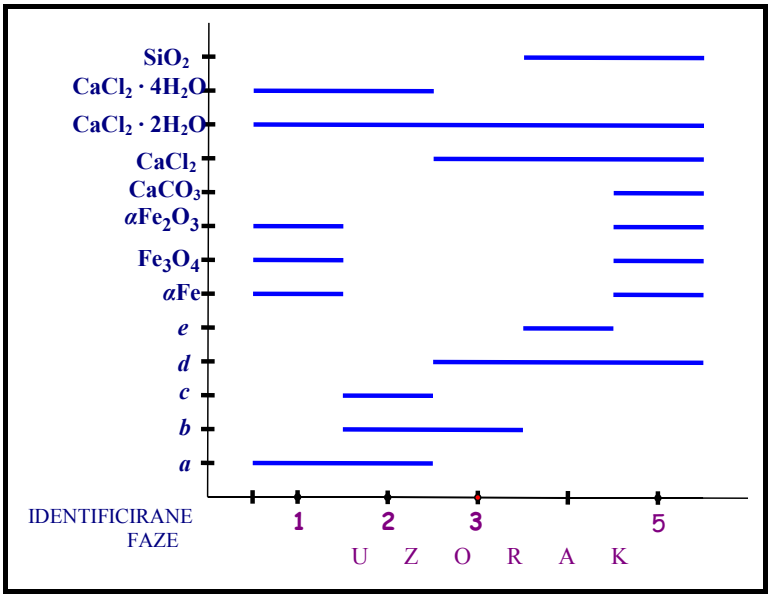
Slika 8. Identificirane faze unutar zaštitnog magnetitnog filma termoelektrane Sisak.

Prisutnost ugljika u separiranim uzorcima 3 i 4 tumači se kao ostatak ulja uporabljenog za podmazivanje sistema, a Cu i ZnO kao produkt korozije neželjeznih dijelova unutar sistema. Na njihovu prisutnost unutar sistema ukazuju i rezultati pretražne elektronske mikroskopije, slika 9.

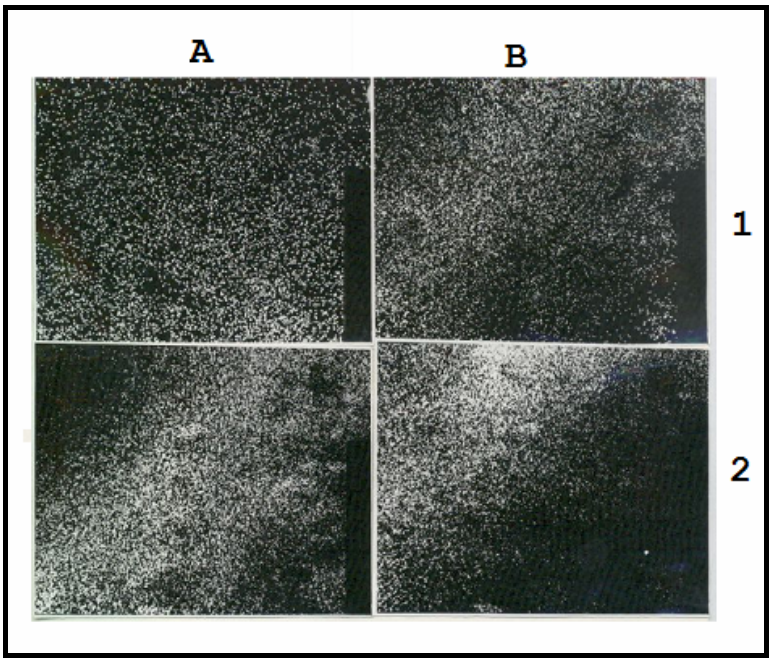


Slika 9. Elektronska snimka produkata korozije zaštitnog magnetitnog filma termoelektrane Sisak, 1**A** (SEI – 1000X) i karakterističnog rentgenskog zračenja 2**A**- CuK_{α}, 1**B** - ZnK_{α} i 2**B** - CK_{α}.

Uzorcima korozionih produkata izlučeni unutar rashladnih sistema poprimaju slojasti oblik. Tako unutar rashladnog sistema toplane Velenje prisutni $CaCO_3$, slika 3. izlučen je u obliku bijelog sloja, koji prema Milobar [4] posljedica tvrde rashladne vode visoke tvrdoće. U uzorcima sedimenta rashladnog sistema termoelektrane Kosovo, slika 4. Uz prisutnost željeznih oksida, slika 10. formule Fe_3O_4, αFe_2O_3 i elementarnog željeza identificirana je i prisutnost faza $CaCO_3$ i SiO_2. U povećanim uzorcima udio gline, identificiran kao i faza formule $CaCl_2$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ i $CaCl_2 \cdot 4H_2O$. One prema Belzunce [6] na određenoj temperaturi utječu na pojavu piting korozije. Na prisutnost ovih faza ukazuju i rezultati pretražne elektronske mikroskopije, slika 11.

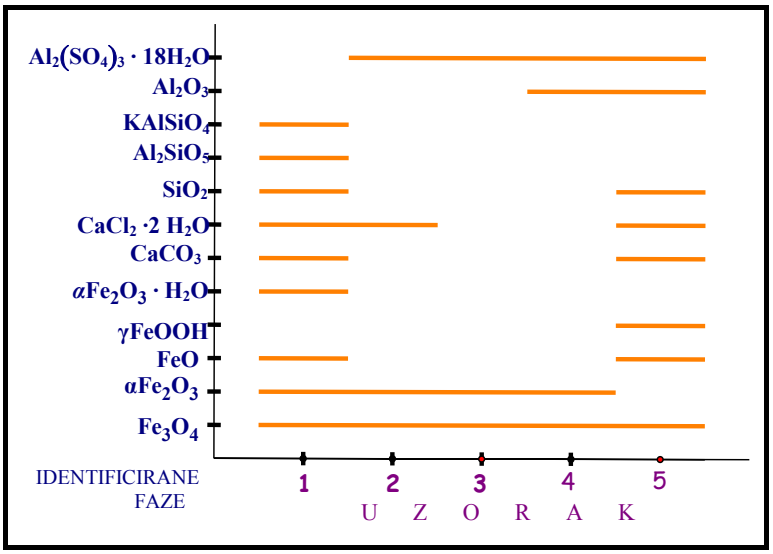


Slika 10. Identificirane faze unutar produkta korozije izlučenog unutar rashladnog sistema termoelektrane Kosovo. *a* – $Mg_4(OH)_4(Si_4O_{10}) \cdot 4H_2O$; *b* – $Mg_4(OH)_4(Si_4O_{10}) \cdot 2H_2O$; *c* – $Ca(Al_2Si_4O_{12}) \cdot 6H_2O$; *d* – $Al_2(OH)_4 \cdot (Si_2O_5)$ i *e* – $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.



Slika 11. Elektronska snimka karakterističnog rentgenskog zračenja: 1**A** - FeK_{α}, 2**A** - CaK_{α}, 1**B** - AlK_{α} i 2**B** - ClK_{α}. Separiranog uzorka 3 iz produkta korozije rashladnog sistema termoelektrane Kosovo.

Unutar rashladnog sistema kontinuirano ljevanog čelika izlučeni depozit (kao višeslojna nakupina), slika 5. u svim separiranim i istraživanim uzorcima sadrži fazu Fe_3O_4, slika 12. dok je faza $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ upotrebljena kao flokulant. Identificirane faze Fe_2O_3, FeO, γFeOOH i $\alpha Fe_2O_3 \cdot H_2O$ su prema Musiću [10] produkti korozije nastale na površini čelika.



Slika 12. Identificirane faze depozita izlučenog unutar rashladnog sistema kontinuirano lijevanog čelika.

Ostale identifiirane faze prema Inhoffu [1] su sastavni dio tehnički nedovoljno pojnih voda.

ZAKLJUČAK

Uporabom metoda rentgenske difrakcije i pretražne elektronske mikroskopije izvršena je karakterizacija produkata korozije izlučenih unutar plinovoda koksare Bakar, cjevovoda termoelektrane Sisak, toplane Velenje i Kosovo, te rashladnog sistema za kontinuirano ljevanje čelika. U gotovo svim istraživanim uzorcima identificirane su faze: Fe_3O_4, αFe_2O_3, $CaCO_3$ i SiO_2. Prisutnost ostalih identificiranih faza karakteristična je ponaosob za svaki istraživani uzorak produkta korozije. Pojavom faza: : α, β, γ i δ FeOOH, FeO, αFe_2O_3, Cu, Zn, NH_4Cl, Na_2SO_4 i S prema Musiću [10]. Razvannu [11] i Inhoffu [1] čine osnovu za nastanak atmosferske korozije na površini čelika i/ ili vodenoj otopini.

LITERATURA

[1] Inhoff, C. E.; Bakkarot, L. A. *Indust. Engin. Chem*. 1943., 35, 883.

[2] Maeda, A.; Uchida, H.; Yomoshita, M. J. *Jpn. Inst. Met*., 2001., 65, 967.

[3] Filipović, B.; Lukarić, S. *Energetski procesi i postrojenja*, Dubrovnik, 2000., 556.

[4] Milobar, Ž. *Strojarstvo*, 1986., 28, 117.

[5] Nicholls, J. R.; Oakey, J. E.; Simms, N. *J. Matter. Sci. Forum*, 2001., 369.

[6] Belzunce, F. J.; Carrites, A.; Hiqnera, V.; Pravda, S. *J. Therm. Spray Technol*, 2002., 11, 461.

[7] Klug, H. P.; Alexandar, L. E. *X – Ray Diffraction Procedures*, Wiley – Interscience, New York, 1979., 505.

[8] Mazza, M. H.; Wilson, J. S. *X – Ray Advances Analysis*, Vol. 20 Murdil, H. F.; Barrett, C. S. ; Newkirk, J. B.; Rund, C. O. (edit.), Plenium Press, New York, 1977., 85.

[9] Duran, J.; Mahasay, S. ; Stock, L. 1986., 65, 1167.

[10] Musić, S.; Dragičević, Đ.; Popović, S. *Croat. Chem. Acta*, 1993., 66, 469.

[11] Razvann, A.; Raman, A. *Pract. Metall*., 1980., 23, 233.

TOPLOTNI EFEKAT U PROCESIMA DUBOKOG IZVLAČENJA SA VELIKIM BRZINAMA

HEAT EFFECT DURING THE PROCESS OF DEEP DRAWING WITH HIGH SPEEDS

Mirna Nožić[*], Himzo Đukić[**],

[*]Univerzitet "Džemal Bijedić", Mašinski fakultet, Maršala Tita bb, Mostar, BiH
[**]Sveučilište u Mostaru, Fakultet strojarstva i računarstva,Matice Hrvatske bb, Mostar, BiH

Sažetak: Pri izvlačenju sa velikim brzinama u hladnom stanju dolazi do rasta temperature radnog predmeta zbog pretvaranja mehaničke energije u toplotnu.
U radu su dati izrazi za izračunavanje rasta temperature pod uvjetom adijabatskog procesa.
Rezultati dobiveni ovim proračunom dobro aproksimiraju rezultate dobivene eksperimentalnim mjerenjem.

Ključne riječi: toplota, mehanička energija

Abstract: The temperature of the workpiece rises during the drawing with great speed in the cold condition due to convertion of mechanical energy into heat.
This paper presents the equations for calculation of temperature rise, provided the adiabatic process.
The results obtained in this calculation well approximate the results obtained by experimental measurement.

Keywords: heat, mechanical energy

1. UVOD

Toplotni efekat, tj.količina energije koja se pretvara u toplotu, u procesima hladne deformacije ima veoma značajnu ulogu. Izdvojena toplota dovodi do povišenja temperature deformirajućeg metala, odnosno radnog predmeta, što ima za posljedicu smanjenje njegove čvrstoće, odnosno smanjenje otpora deformaciji. Kako se u procesima obrade deformisanjem radi o visokim brzinama deformacije, dolazi do omekšavanja materijala radnog predmeta i do povećanja njegove plastičnosti. Na taj način se smanjuje količina energije potrebne za deformaciju.
U literaturi se navodi da se u procesima obrade deformiranjem oko 80 – 90 % mehaničke energije utrošene za deformacioni rad izdvaja u metalu u vidu toplote, dok preostali dio 20 – 10 % ostaje u metalu u vidu zaostalih naprezanja [3].
Istraživanja, prezentirana u ovom radu, imaju za cilj određivanje izraza za proračun rasta temperature za procese obrade deformiranjem, uz pretpostavku da se oni odvijaju u uvjetima adijabatnih procesa.

2. TOPLOTNI EFEKAT U PROCESIMA OBRADE DEFORMIRANJEM

Da bi se pratila transformacija energije u procesima obrade deformiranjem, potrebno je prethodno definirati sustav u okviru kojeg će se ona pratiti. Obzirom da se procesi obrade deformiranjem, specijalno proces dubokog izvlačenja, odvijaju pri velikim brzinama deformiranja, može se za razradu problema proces posmatrati kao idealizirani slučaj zatvorenog sustava, izolovanog u odnosu na okolinu. To znači da se proces odvija pri približno adijabatskim uvjetima.
U literaturi se mogu pronaći izrazi za proračun rasta temperature pri izvlačenju sa velikim brzinama (za uvjete adijabatskog procesa) u obliku [1]:

$$\Delta t = \frac{\alpha \cdot x_1 \cdot F_1 \cdot h_1 \cdot 10^7}{V_0 \cdot \gamma \cdot c \cdot 4{,}184 \cdot 427} \qquad (2.1)$$

gdje su:

$F_1 = d_1 \cdot \pi \cdot s \cdot k_1 \ \ [N]$ - sila izvlačenja;
$V_0 \ [mm^3]$ - volumen radnog predmeta;
$h_1 \approx \frac{D_0{}^2 - d_1{}^2}{4d_1}$ - dubina izvlačenja $[mm]$;
$\alpha = 0{,}85 \div 0{,}90$ - koeficijent
$x_1 = 0{,}70 \div 0{,}85$ - koeficijent punoće dijagrama (F,h);
γ - specifična težina u $[kg/dm^3]$ i
c – specifična toplota u $[J/kgK]$.

Sređivanjem izraza (2.1) dobija se slijedeći izraz za proračun rasta temperature pri dubokom izvlačenju:

$$\Delta t = \frac{\alpha \cdot x_1 \cdot \sigma_1 \cdot 10^7}{\gamma \cdot c \cdot 427 \cdot 4{,}184} \tag{2.2}$$

gdje je:

$\sigma_1 \left[N / mm^2 \right]$- naprezanje izvlačenja

Uvrštavanjem preporučenih vrijednosti za koeficijent prenosa toplote $\alpha = 0{,}85$ i koeficijent punoće dijagrama $x_1 = 0{,}8$ dobiva se:

$$\Delta t = \frac{3806 \cdot \sigma_1}{\gamma \cdot c} \tag{2.3}$$

gdje je:

$\sigma_1 = \varphi_1 \cdot \sigma_m \left(\frac{1}{m_1} - 1 \right)$- naprezanje dubokog izvlačenja

Za odnos $\frac{D_0}{s_0} \times 100 = 100 \div 200 \Rightarrow \varphi_1 \approx 1{,}6$.

Za proces dubokog izvlačenja sa redukcijom debljine zida specifični deformacioni rad za promjenu oblika računa se po izrazu:

$$a_1 = k_1 \cdot \varphi_1 \tag{2.4}$$

gdje su:

k_1- specifični deformacioni otpor materijala za izvrđeni stupanj deformacije u $\left[N / mm^2 \right]$ i

φ_1- vrijednost logaritamske deformacije.

Imajući u vidu (2.4), temperatura nakon procesa izvlačenja sa redukcijom debljine stjenke je:

$$t = t_0 + \Delta t = 20^\circ + \frac{3806 \cdot k_1 \cdot \varphi_1}{\gamma \cdot c} \tag{2.5}$$

Kod dubokog izvlačenja bez redukcije debljine stjenke proračun temperature nakon procesa vrši se pomoću izraza:

$$t = t_0 + \Delta t = 20^\circ + \frac{3806 \cdot \sigma_m \cdot \left(\frac{1}{m_1} - 1 \right)}{\gamma \cdot c} \tag{2.6}$$

gdje je: m_1- odnos izvlačenja u prvoj operaciji.

Izračunate vrijednosti temperatura po izrazu (2.6) za proces dubokog izvlačenja bez redukcije debljine zida za različite materijale date su u Tablici 2.1.

Tablica 2.1 Izračunate temperature pri hladnom izvlačenju (adijabatski proces)

Materijal	Vrijednost odnosa izvlačenja u prvoj operaciji			
	0,6	0,55	0,50	0,45
Niskougljični čelik	60	69	80	93
Nerđajući čelik	94	112	132	156
Aluminij	38	42	47	53
Duraluminij	65	76	88	103

3. EKSPERIMENTALNO ISTRAŽIVANJE TOPLOTNOG EFEKTA U PROCESU IZVLAČENJA SA REDUKCIJOM DEBLJINE ZIDA

Transformacija energije se prati u okviru prethodno definisanog sustava. Proces izvlačenja posmatra se kao idealizirani slučaj zatvorenog sustava, izoliranog u odnosu na okolinu. Elementi sustava su: izvlakač, radni predmet, prstenovi za izvlačenje i rashladno sredstvo. Sve elemente sustava, odnosno sustav u cjelosti, karakterzira određeno energetsko stanje.
Energija prelaznog oblika je vid energije koji se pojavljuje u energetskoj interakciji između elemenata sustav ili između sustava i okoline. Zatvorene sustave karakterišu dva oblika prelazne energije, i to: toplota Q i mehanički (deformacioni) rad W.

Eksperimentalna istraživanja obuhvatala su mjerenja temperatura svih elemenata sustava pri izvlačenju na petostepenom alatu u dva referentna stanja pomoću laserskog mjernog uređaja i snimanje temperaturnih polja prstenova za izvlačenje kamerom za termoviziju. Istraživanja su provedena u proizvodnim uvjetima [2]. Rezultati mjerenja temperatura svih elemenata sustava u početnom (stanje "1") i konačnom (stanje "2") dati su u Tablicama 3.1 i 3.2.

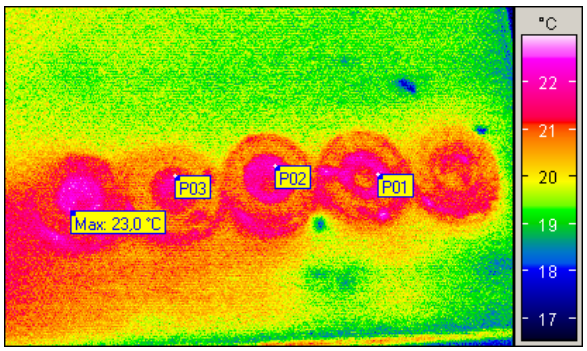
Tablica 3.1 Temperature elemenata sustava u stanju "1"

Vrijednosti temperatura elemenata sustava u stanju "1"						
Redni broj	Temperatura izvlakača T_{i1} (°C) *Mjerna mjesta*			Temperatura pripremaka T_1(°C)	Temperatura prstenova T_{p1}(°C)	Temperatura rashladnog sredstva T_{rs1}(°C)
	1	2	3			
1	20	21	21	22	21	29
2	22	22	22	22	21	33
3	22	21	22	22	21	33

Tablica 3.2 Temperature elemenata sustava u stanju "2"

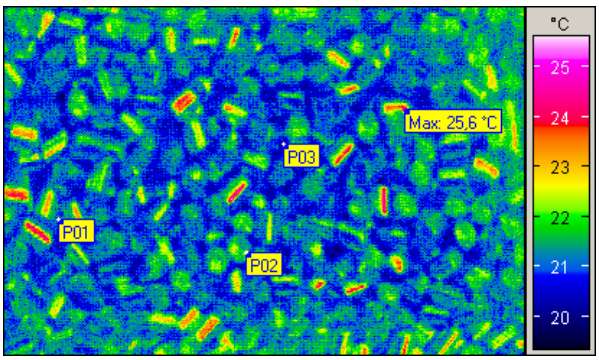
Vrijednosti temperatura elemenata sustava u stanju "2"						
Redni broj	Temperatura izvlakača T_{i2} (°C) *Mjerna mjesta*			Temperatura izradaka T_2(°C)	Temperatura prstenova T_{p2}(°C)	Temperatura rashladnog sredstva T_{rs2}(°C)
	1	2	3			
1	40	35	34	39	29	35
2	40	35	34	40	30	35
3	40	39	35	39	30	36

Nakon mjerenja temperatura, izvršeno je snimanje temperaturnih polja na prstenovima za izvlačenje i izradcima pomoću kamere za termoviziju, za dva referentna stanja "1" i "2".Prikaz snimljenih temperaturnih polja dat je na slikama 3.1 - 3. 4.



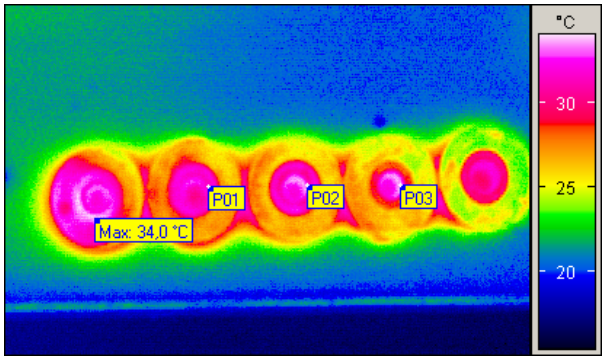
P_{max}=23,4°C, P01=22,0°C, P02=21,8°C, P03=21,3°

Slika 3.1 Prikaz temperaturnog polja na prstenovima za izvlačenje u stanju "1"



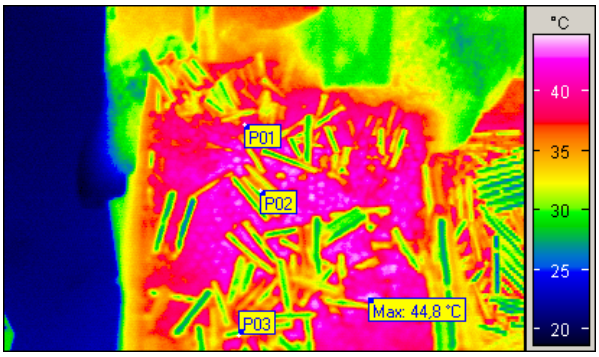
P_{max}=25,6°C, P01=20,8°C, P02=21,7°C, P03=19,8°C

Slika 3.2 Prikaz temperaturnog polja na pripremcima u stanju "1"



P_{max}=34,0°C, P01=30,1°C, P02=30,6°C, P03=30,8°C

Slika 3.3 Prikaz temperaturnog polja na prstenovima za izvlačenje u stanju "2"



Pmax=44,8°C, P01=39,7°C, P02=33,9°C, P03=33,7°C

Slika 3.4. Prikaz temperaturnog polja na izratcima u stanju "2"

4. ZAKLJUČAK

Eksperimentalna istraživanja su pokazala da ponuđeni izrazi za proračun rasta temperature (2.1-2.6) dobro aproksimiraju rezultate mjerenja pri izvlačenjima na krivajnim presama sa brzinama deformiranja $200 \div 400\ mm/s$, jer su uvjeti izvlačenja bliski uvjetima adijabatnog procesa.
Pri brzinama izvlačenja od $1 \div 2\ mm/s$ povećanje temperature ne postoji, jer su uvjeti izvlačenja bliski izotermnom procesu.

5. LITERATURA

[1] L.A.Šofman — Teorija i raščeti processov holodnoj štampovki. Mašinostroenie, Moskva, 1964.

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

[3] M. Čaušević — Plastična prerada metala, Svjetlost Sarajevo, 1979 .

INNOVATIONS OF INDUSTRIAL PRODUCTS BY KNOWLEDGE TRANSFER IN THE FIELD OF ALUMINIUM FOAM

Ľubomír Orovčík, Jaroslav Jerz, Roman Florek, Jaroslav Kováčik
Institute of Materials & Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences
Račianska 75, 83102 Bratislava 3, Slovakia (lubomir.orovcik@savba.sk)

ABSTRACT

The aluminium foam is a very promising material for light and stiff structures, crash absorbing elements and further applications especially in the field of lightweight industrial design. The novel technology for production of reinforced aluminium foam developed recently possesses enormous future potential for applications where lightweight combined with high stiffness and acceptable manufacturing costs are of prime interest. The significant features ensured from the improvement of the aluminium foam properties are highlighted and the most promising industrial applications are suggested in this contribution.

The applying of aluminium foam is not an optimal technical solution at all events. Nevertheless, its utilization is indeed most competitive, particularly if two or more advantages are used at once. Typical example of its multifunctional usage is its application within car crash zones, where not only its high stiffness and lightweight design, but also the ability to absorb large amount of crash energy and high efficiency to damp down unfavorable vibrations thus reducing overall noise within the vehicle are utilized simultaneously. Reinforced aluminium foams can be successfully used in lightweight constructions, crash energy absorbers, machine parts with request to enhanced vibration damping and sound absorption as well as panels created thermal barriers and noise attenuators. They are very attractive for transport industry, especially for lightweight stiff body structures of cars, busses, trains, ships, airplanes, cableways, etc. They can be even successfully used for future novel 3D-shaped frameless shell structures of cars, where excellent performance (stiffness, strength and passive safety) is expected at minimum weight. Because of their excellent corrosion resistance, non-inflammability and the fact that they do not evolve toxic fumes in fire, they can be utilized also as decorative material for design applications, e.g. for passenger cabins in ships, dividing walls in airplanes, trains, cinemas, theatres, etc.

In order to use aluminium foam correctly it is important to understand the main structural principles for achievement of the required combination of component properties. The examples of proper design of aluminium foam components for various industrial applications has been outlined in this contribution in order to draw attention to incorrect use of this advanced engineering material and thus to prevent disproportionate growth of production costs.

Keywords: aluminium foam, advanced engineering materials, knowledge transfer

INTRODUCTION

If the structural components made of aluminium foam are appropriately reinforced in surface locations, where the greatest tensile strength are assumed, it is possible to achieve the considerable weight reduction of them keeping required mechanical properties. The low density of reinforced aluminium foam (~ 0.4 – 0.5 g/cm^3) together with very high bending stiffness is utilized in the case of lightweight component and constructions.

Porous structure of components is the reason of the ability to absorb large amount of mechanical energy during its deformation. The stress at which this energy is absorbed is limited by aluminium foam compressive strength. As the strength causing the collapse of foamed aluminium structure is much higher than the one of polymeric foams (it comes from 5 up to 10 MPa), it can advantageously be used in applications, where polymeric foams (due to low stiffness) and ceramic

ones (due to brittleness) cannot be applied. Components made from reinforced aluminium foam have good ability to damp down unfavourable vibrations and to absorb noise.

STRUCTURAL APPLICATIONS OF ALUMINIUM FOAM

The most important aluminium foam asset is excellent impact energy absorption capability. The dependence of deformation on load during compression of aluminium foam components with different densities is described in **fig. 1**. It can be seen that the compressive load-deformation curve can be divided into three different regions. At low strains the material deforms elastically (cell walls bend), then a plateau of deformation at almost constant stress exists (cell walls buckle, yield or fracture) and finally there is a region of rapidly increasing stress after the cell walls crushed together. The area under the load-deformation curve up to the collapse length L (**Fig. 1**) illustrates the energy needed for plastic deformation. The energy used for plastic deformation until the given maximum stress is attained in the foam is very important if the impact energy absorption is considered. This energy depends strongly on the apparent density. If the density is too low the foam crushes before impact energy is sufficiently absorbed. If the density is too high the stress in the foam exceeds given critical value at low absorbed energy. The highest value of absorbed impact energy can be achieved at certain middle value of the density.

Aluminium foam is a part of crash absorbing box used for enhancement of passive safety in railway carriages developed and produced by IMMM SAS is described in **fig. 2**. The crash box is placed behind conventional spring-based damping element and chassis of carriage, whereas there are 4 such boxes for one carriage, two for each front side. The main objective to use aluminium foam part is to reduce high crash forces in case the absorbing capability of conventional damping elements is exhausted. In such excessive crash between adjacent carriages aluminium foam crushes as the last part of all energy absorbing components in the assembly. The crash box protects chassis of 22 000 kg heavy carriage in a case of frontal crash at the velocity of 8 km/h. The whole amount of kinetic energy dissipates within about 30 mm deformation length during sudden impact.

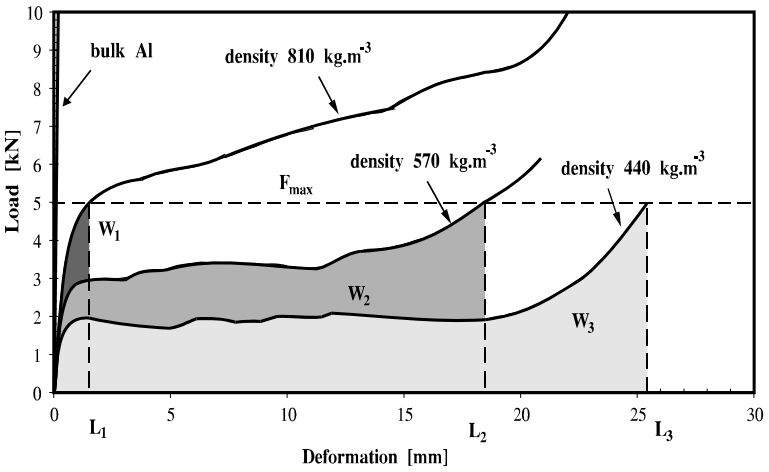


Fig. 1 Compressive load-deformation curves of foamed aluminium for different densities (the shaded areas illustrate the values of the energy needed for plastic deformation: $W_2 > W_3 > W_1$) [3].

Fig. 2 An example of successful industrial application – aluminium foam crash absorber for railway carriage.

The main obstacle for use of aluminium foams in structural applications is their insufficient ability to resist excessive tensile stresses in critically exposed surfaces of foamed components. The skin of foams has variable thickness and sometimes contains small holes or even cracks. These inevitable defects can initiate premature fracture of the foam even in the case of low mechanical loading, especially when they appear on the tensile loaded surface of foamed component. This

problem can be solved very effectively by reinforcing of tensile loaded surface skin with various metallic or ceramic stiffeners in the form of nets, perforated sheets or wires woven into grids. According to the unique foaming technique for the production of aluminium foam plates and complex shaped parts with reinforced surface skin the stiffeners are put into the cavity of foaming mould together with foamable precursor. The expansion of the foam during foaming moves stiffeners to the mould surface where they are infiltrated with molten cell-wall aluminium (**Fig. 3**). The same principle is used in civil engineering for a long time in the case of armoured concrete and it can be therefore successfully applied also for structural applications in mechanical engineering. The stresses which usually cause the yielding or even fracture of surface skin can be overtaken by reinforcements. Thus the stiffness, strength, plasticity, energy absorption capacity and damage tolerance of foamed parts can be significantly improved without excessive weight increase. Moreover, the reinforcements have additional stabilizing effect for liquid foam, they prevent foam from collapsing and increase the thickness of surface skin. The excellent properties of reinforced foamed aluminium parts simplify their joining and enable eventually limited shaping after foaming process.

The possibility to reinforce aluminium foam component partially or even gradually according to expected tensile load enables to obtain required mechanical property-to-weight ratio. Easy manufacturing at reasonable production costs make the reinforced aluminium foams very attractive especially for light-weight stiff body structures of future cars, trains, buses, ships, airplanes, etc. However, for successful application of reinforced aluminium foam also some potential problems have to be solved in nearest future. The presence of residual internal stresses, more difficult recycling and lower resistance to electrolytic corrosion are some of them.

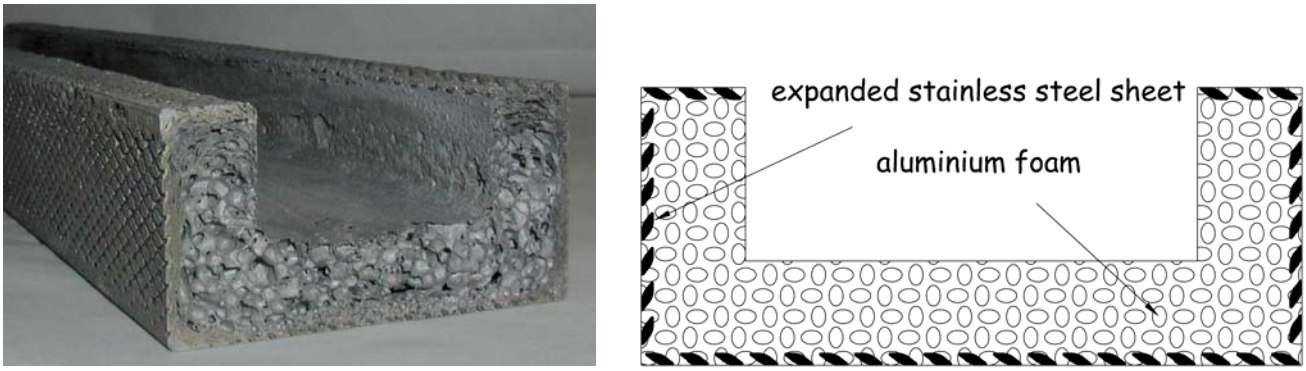


Fig. 3 Ultra-light foamed aluminium profile with the outer surface reinforced by stainless expanded steel sheet.

ALUMINIUM FOAM FOR HEATING/COOLING WALL AND CEILING PANELS

Cooling/heating wall and ceiling panels developed by IMMM SAS utilize aluminium foam as very effective heat spreader with enormous application potential in building industry as well as if they are utilized for the interiors of ships in the shipbuilding industry (**Fig. 4**). The Institute has developed and owns European patent for invention of their production (granted in 2007) [1]. The basis of innovative approach to the new design of cooling/heating panels is aluminium foam panel with integrated copper or stainless steel tubes for distribution of cooling/heating medium. Aluminium foam in wall and ceiling panels in the combination with thin surface layer of plaster is the unique technical solution utilized firstly in industrial praxis. Uniformity of the temperature distribution in the panel, enhancement of its radiating emissivity and considerable reduction of reaction time after the temperature changes are the main advantages that can't be achieved by any other technical solution as yet. This kind of innovative cooling possesses very low operating costs. Energy consumption is very low as well as it is almost maintenance-free and the natural water sources can also be utilized as source of cooling medium. Using these systems the air inlet volume

can be reduced to a minimum, just up to a necessary fresh air volume (because of advantageous radiant heat exchange). Beside the all benefits, a drawback of cooled ceilings is only their limited cooling power, because they operate with low temperature difference. This difference can't be wider because of danger of dewing (dew point is about 14 °C; the cooling water circulating in panels must be above the dew point). On this account, rooms with cooled ceilings may be equipped with additional fan air-conditioning in order to ensure cooling ability also during the temporary extreme conditions.

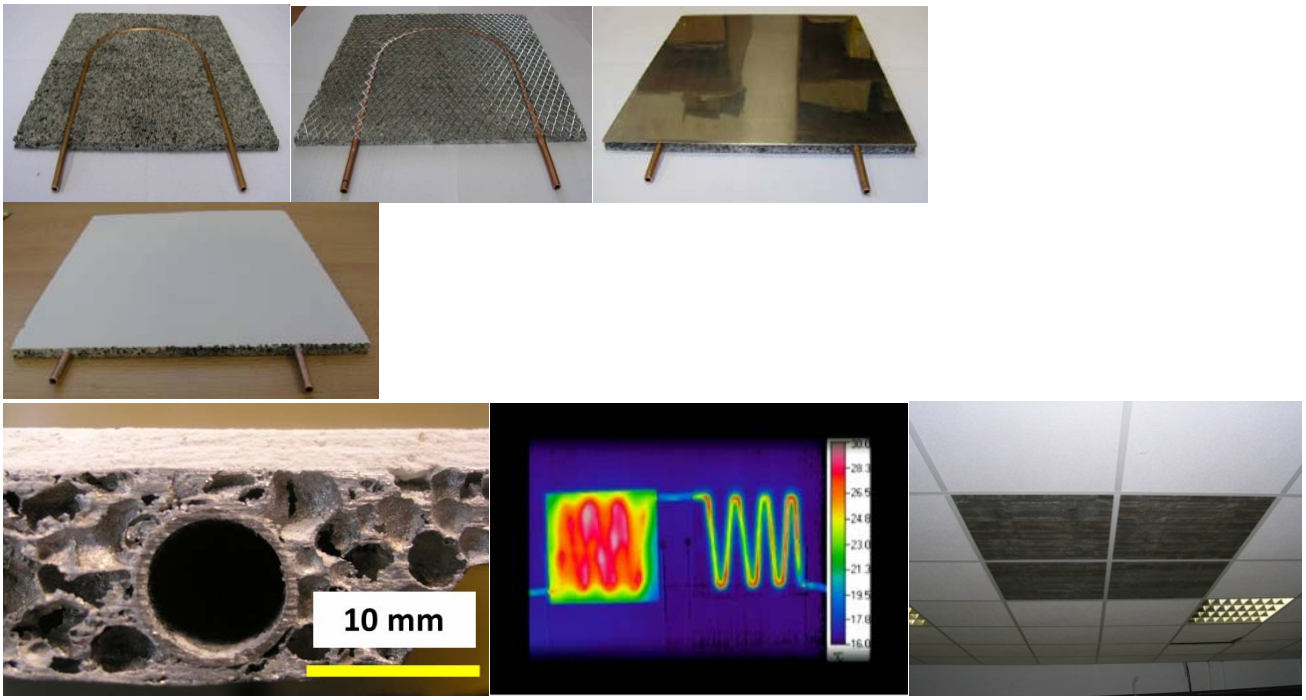


Fig. 4 Cooling/heating wall and ceiling panels utilizing aluminium foam as heat spreader (the lower middle figure shows the comparison of the temperature distribution in innovative panel made of aluminium foam – left and standard plasterboard panel with integrated tube for distributing cooling/heating medium – right).

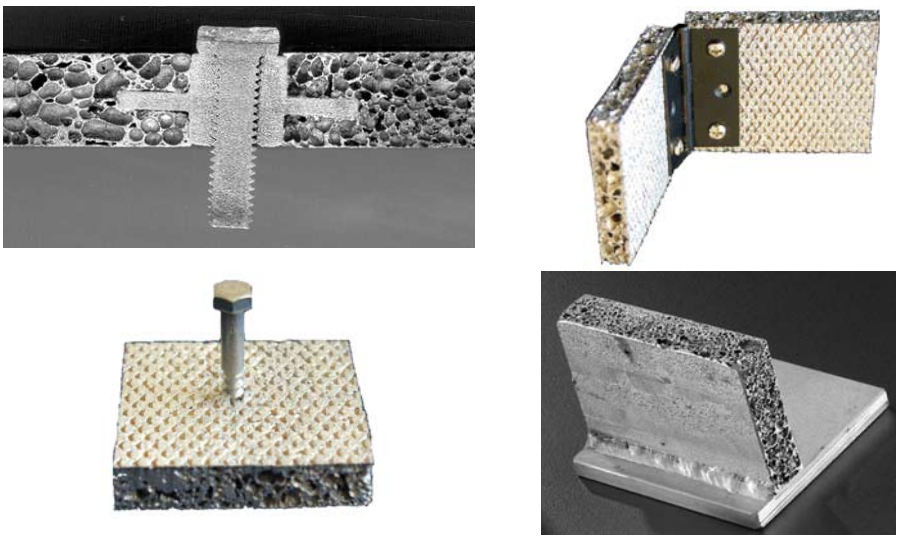


Fig. 5 Joining of foamed aluminium components (examples).

JOINING OF ALUMINIUM FOAM COMPONENTS

The reinforcing of aluminium foam eliminates not only the problem of premature catastrophic failure during loading of structural components due to excessive tensile stresses, but it causes also significant increase of fracture toughness, bending strength as well as energy absorption capacity of foamed structures. In addition, it is very important the fact that the reinforcement significantly simplifies joining of foamed parts – also soldering and welding is possible (**Fig. 5**). This all enables to use aluminium foam component as load bearing part in various structural applications without need to cover it with bulk materials. Significant weight reduction is thus expected. Excellent stiffness-to-weight ratio of the foam combined with unique crash absorption capability and strength of joined reinforced aluminium foam structures provide enormous potential for various future industrial applications in lightweight design of load bearing components and structures mainly in the transport industry.

In order to use aluminium foam correctly it is important to understand the main structural principles for achievement of required combination of component properties. Incorrect use can cause disproportionate growth of production cost.

THE MOST PROMISING APLICATION FIELDS

The low density (0.4 g/cm^3 by order) of reinforced aluminium foam together with very high bending stiffness is effectively utilized in light-weight design. Porous structure of components is the reason of the ability to absorb large amount of mechanical energy during its deformation. The stress at which this energy is absorbed is limited by aluminium foam compressive strength. As the strength causing the collapse of foamed aluminium structure is much higher than the one of polymeric foams (it comes up to 10 MPa), it can advantageously be used in applications, where polymeric foams (due to low stiffness) and ceramic ones (due to brittleness) cannot be applied. Reinforced aluminium foam components have good ability to damp down unfavorable vibrations and to absorb noise. They can be advantageously utilized in structural design of various fireproof thermal shields and insulators. In spite of the fact, that polymeric foams often have better noise insulation properties, the aluminium foam can be also used for this purpose, especially when higher stiffness and unconditional fireproofness are required at the same time. They are stable up to higher temperatures, fireproof and in comparison with polymer foams, do not evolve any toxic fumes in the fire.

The applying of reinforced aluminium foam components and assembled structures is not an optimal technical solution at all events. Nevertheless, their utilization is indeed most competitive in comparison with other technical solutions, particularly if two or more advantages are used at once (**Fig. 6**). Typical example of its multifunctional usage is its application within car crash zones, where not only their high stiffness and lightweight design are utilized, but also the ability to absorb large amount of crash energy and high efficiency to damp down unfavourable vibrations thus reducing overall noise within the vehicle.

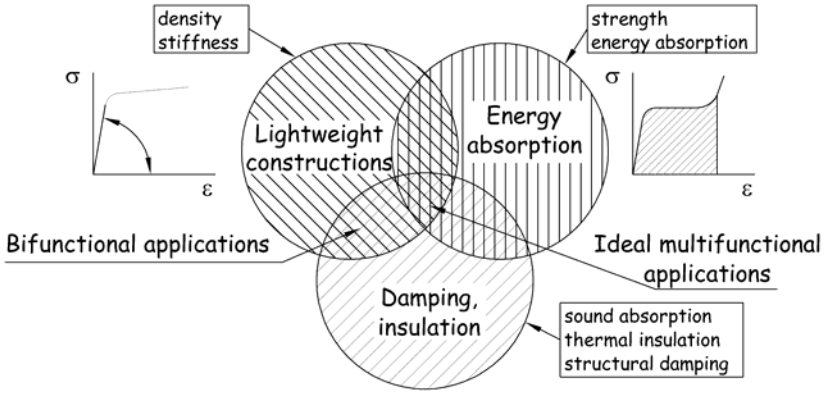


Fig. 6 Application possibilities of reinforced aluminium foam (in rectangle there are the properties important for a single application in circle).

The unique combination of apparently concurrent properties in one homogeneous engineering material opens a variety of potential industrial applications such as:

- light and stiff structures of robots, manipulators, various transport and conveying systems, etc.,
- impact energy absorption components for crash zones of cars as protection for passengers,
- safety pads for lifting and conveying systems,
- protective covers for high-speed rotating machines,
- permanent cores for aluminium castings instead of sand cores,
- machine castings with improved sound and vibration damping,
- stiff supporting fillers of hollow parts,
- heat shields and covers for encapsulation of heat sources,
- heat resistant, isotropic and stiff cores for doors, ceilings and wall panels,
- heat exchangers utilizing aluminium foam as effective heat spreader of cooling/heating wall and ceiling panels,
- industrial floaters resistant to high temperature and pressure, e.g. floaters for liquid level control in chemical processes,
- housings for electronic devices providing electromagnetic and heat shielding,
- non-flammable ceiling and wall panels with improved thermal and sound insulation,
- covers for noise encapsulation and sound absorbing panels for difficult conditions (high temperature, moisture, humidity, sea water, dust, flowing gas, vibrations, sterile environment, etc.),
- decorative sound absorbing lining in rooms where inflammability is vital (aircraft, hotels, commercial buildings, theatres, cinemas, etc.),
- self-supporting, stiff and extremely light-weight panels for buildings and transport,
- fillings in hollow structural parts applying as the prevention against buckling,
- light armours of military vehicles, aircrafts and helicopters reinforced by alumina ceramics with enhanced resistance against not only projectile penetration but also against blast wave caused by explosion of ammunition,
- isotropic properties, non-combustibility, dimensional and shape stability and simple recycling of aluminium foam make it an alternative to wood – there are no problems with wood pests.

CONCLUSIONS

Many engineering materials and advanced technologies developed by IMMM SAS have been successfully applied in various industrial fields. The systematic intensive development of sustainable innovative products supported by knowledge transfer platform INNOVMAT (http://www.innovmat.eu) is preferably focused on those with great potential to achieve particularly high added value thanks to effectively utilized know-how.

The techniques for production of aluminium foam allow manufacture components of sufficient quality with various required shape and size, often with relatively low production cost. The structure of foam is stochastic and only partially controllable, but the reproducibility of component properties is acceptable. In many cases, the similar combination of properties cannot be achieved with any other structural material. That is why the using of aluminium foam for some industrial applications is optimal solution. However, the aluminium foams are often applied inadequately, great potential of their unique properties is exploited insufficiently. The benefits are consequently in such cases too expensive, because the achievement of appropriate product properties requires mostly excessive production costs. In this regard, the completely new “foam-friendly” design is inevitable, which allows to achieve distinctly better properties of structural components (high stiffness, low density, fireproofness, recyclability, etc.) and thus considerably to increase competitiveness of many engineering products on the word market.

ACKNOWLEDGEMENT

The article 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 – INNOVMAT" co-financed by European Regional Development Fund (ERDF) 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] SIMANČÍK, František – JERZ, Jaroslav. European Patent EP1611262 – Method for strengthening a component consisting of a deformable cellular material, said component and the use thereof, 2007.

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

[3] JERZ, Jaroslav. Production and industrial applications of aluminium foam. In MICHNA, Š. – LUKÁČ, I. – LOUDA, P. – OČENÁŠEK, V. – SCHNEIDER, H. – DRÁPALA, J. – KOŘENÝ, R. – MIŠKUFOVÁ, A. et al. In *Aluminium materials and technologies from A to Z.* Děčín: Alcan Děčín Extrusions s.r.o., 2007. ISBN 978-80-89244. p. 571-581. (Chapt. 10.3.)

[4] JERZ, Jaroslav (2009). Research, Development and Technology Transfer (R & D & TT) in the Field of Engineering Materials and Related Technologies, In *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

[5] JERZ, Jaroslav. Platform INNOVMAT supports industrial enterprises by application of advanced engineering materials. In *MATRIB 2011: materials - tribology - recycling. – Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju*, 2011, p. 154 - 158. ISBN 978-953-7040-19-2.

[6] JERZ, Jaroslav – WILFINGER, Barbara – HULA, Robert Christian. Commercialization of knowledge acquired by R&D of advanced engineering materials. In *Mechanical Technology and Structural Materials: international conference. – Split: Croatian Society for Mechanical Technologies*, 2011, p. 55 - 60. ISSN 1847-7917.

[7] JERZ, Jaroslav – WILFINGER, Barbara – HULA, Robert Christian – IŽDINSKÁ, Zita. Knowledge management strengthens development of innovative products with extremely high added value. In *ICERI 2011: 4th international conference of education, research and innovation. – Madrid*: IATED, 2011, p. 6774 - 6783. ISBN 978-84-615-3324-4.

[8] JERZ, Jaroslav – OROVČÍK, Ľubomír – WILFINGER, Barbara – HULA, Robert Christian. Effective knowledge transfer of advanced technologies for production on innovative engineering materials into industry. In *INTED 2012: 6th international technology, education and development conference. – Valencia*: IATED, 2012, p. 737 - 745. ISBN 978-84-615-5563-5.

DOD INK JET ISPIS KROMATSKIM BOJAMA CRNO-BIJELIH FOTOGRAFIJA NA RAZLIČITO DORAĐENIM PODLOGAMA ZA ISPIS

DOD INKJET PRINTING OF BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS WITH CHROMATIC COLORS ON SUBSTRATES WITH DIFFERENT FINISHING

Ivana Pavlović[1], Miroslav Mikota[1]
[1] Sveučilište u Zagrebu – Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia

SAŽETAK:

U radu se opisuje i analizira DOD ink jet ispis kao jedna od dominantnih tehnika ispisa digitalnih zapisa fotografija. Ispituju se utjecaj dorade podloge za ispis na karakteristike ispisa crno-bijelih fotografija koje se, uz ispis crnom, ispisuju i akromatskim bojama. Rezultati ukazuju na razlike u ispisu na ispitivanim podlogama te, općenito, odstupanja od neutralne, akromatske, boje pogotovo u područjima srednjih i tamnih tonskih vrijednosti, tj. optičkih pokrivenosti površina.

Ključne riječi: *DOD ink jet, crno-bijela fotografija, podloga za ispis, optička pokrivenost, dinamički raspon*

ABSTRACT:

This paper describes and analyzes the DOD ink jet printing as one of the dominant techniques for digital photography printing. The effect of substrate finishing on characteristics of black and white photographs printing, which are printed not only with black, but also with achromatic colors is analyzed. The results indicate differences in the printing of the tested substrates and, in general deviations from neutral, achromatic color, particularly in areas of medium and dark tonal values, i.e., optical coverage area.

Keywords: DOD ink jet, black and white photography, print media, optical coverage, dynamic range

1 UVOD

Digitalni fotografski sustav je danas dominantni fotografski sustav u, praktički, svim područjima fotografije. Iako se digitalni fotografski sustav, primarno, razvijao u području kolor fotografije, opća dominacija sustava je dovela do sve veće potrebe za pronalaženjem optimalnih rješenja i u području crno-bijele fotografije. S jedne strane ovo podrazumijeva mogućnost direktnog snimanja crno-bijelih fotografija te različite konverzije digitalnog zapisa kolor fotografije u digitalni zapis crno-bijele fotografije, a s druge strane pronalaženje optimalnih rješenja realizacije, prvenstveno ispisa, digitalnog zapisa crno-bijele fotografije. (1, 2)

Kod ispisa crno-bijelih fotografija, određena se prednost daje tehnikama ispisa koje za ispis zaista koriste crnu, tj. sliku ne grade čistom suptraktivnom (CMY) sintezom. Među dominantnim tehnikama ispisa digitalne fotografije to su prvenstveno „drop on demand“ (DOD) ink jet tehnike ispisa fotografske kvalitete koje su, također, i prevladavajuće tehnike ispisa digitalne fotografije koje „zamjenjuju“ aparat za povećavanje kod klasičnih fotografskih sustava („autorski ispis“) te prevladavajuće tehnike ispisa većih formata (18x24 cm i više). Iako se, kod ispisa crno-bijelih fotografija, ove tehnike nameću kao optimalno rješenje zbog ispisa samo crnom, ili kod pojedinih Hi Fi izvedbi s više crnih, što omogućuje bojom neutralni ispis u svim tonskim područjima, prethodna su ispitivanja pokazala da, pogotovo kod ispisa sa samo jednom crnom, ispis samo crnom ne daje uvijek zadovoljavajuće rezultate. Ovi su problemi potencirani kada se od isipisanih crno-bijelih fotografija očekuje široki dinamički raspom. U takvim se slučajevima, kao rješenje, nameće ispis crnom i kromatskim bojama, a kao potencijalni se problem javlja problem neutralnosti ispisa u svim tonskim vrijednostima te utjecaj odabira podloge za ispis na rezultate ispisa. (1, 2)

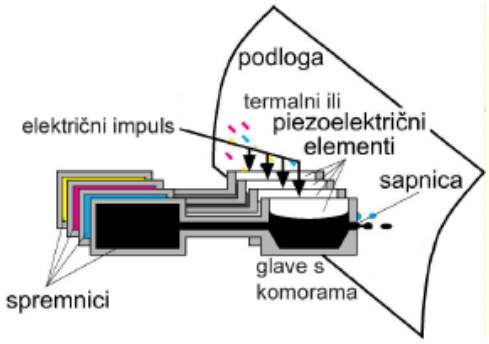
2 TEORETSKI DIO

2.1 DOD ink jet ispis fotografija

Ink jet ispis tekućim bojilom, tintom, je danas jedna od dominantnih tehnika ispisa digitalnog zapisa fotografije. Ovakve su tehnike ispisa 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 (3).

Za ispis digitalnih fotografija se koriste tzv. „drop on demeand“ - DOD tehnike ink jet ispisa *(slika 1)* 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 stvaraju 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 (1). Kod ispisa kolor fotografija rasterski prikaz slike podrazumijeva ispis s najmanje četiri boje (CMYK - Cyan, Magenta, Yellow, Key black) uz visoku rezoluciju (3200 dpi i više), no u primjeni se, kao fotografski ink jet printeri, često koriste Hi Fi rješenja koja uz četiri osnovne boje ispisuju i druge – npr. svijetli cijan, svijetlu

magentu, primarne boje aditivne sinteza, više crnih i sl. sa ciljom povećanja gamuta boja i dinamičkog raspona, boljih prelaza među tonovima, bolje reprodukcije akromatskih boja i boja blizu akromatske točke, izrazito zasićenih boja i sl. Povećanje broja boja, međutim, smanjuje brzinu ispisa i njenu svjetlostalnost te usporava ispis, a od podloge za ispis zahtijeva sposobnost prihvaćanja veće količine tinte te povećanu dimenzionalnu stabilnost (4). Mogućnost ispisa samo crnom (ili više crnih) se smatra za potencijalnu prednost pri ispisu crno-bijelih fotografija.



Slika 1: DOD ink jet

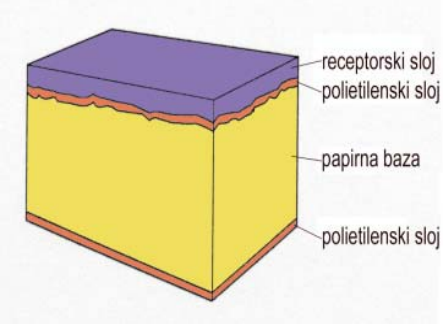
Kod bubble jet tehnike ispisa se tinta nalazi u spremniku iz kojeg se dovodi do komore u "glavi" printera. U komori se nalazi i grijač koji dobiva električni impuls čime dolazi do zagrijavanja (vrenja) tinte što rezultira stvaranjem mjehurića (bubble) pare koja se širi i pritiskom kroz sapnicu izbacuje 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. Piezoelektrični ink jet ispis koristi svojstvo određenih materijala da se, dovođenjem električnog impulsa, deformiraju te se, nakon prestanka djelovanja impulsa, vraćaju u početno stanje (piezoelektrični efekt). Tinta se iz spremnika dovodi u komoru s piezo elementom, Djelovanjem električnog impulsa na piezo element dolazi do piezoelektričnog efekta - kristal (piezo element) počinje titrati, tj. deformira se te u komori s tintom dolazi do povećanja pritiska što rezultira istiskivanjem kapljica tinte kroz mlaznicu na podlogu za ispis. (5, 6)

2.2 Materijali za DOD ink jet ispis fotografske kvalitete

Odabir materijala, tj. tinte i podloge za ispis bitno utječu na kvalitetu ispisa fotografija DOD ink jet tehnikama ispisa. Pri tome je izbor tinte za ispis definiran izborom samog printera, dok je izbor podloge za ispis prepušten samom fotografu, osvisno o željenim karakteristikama ispisa. Ipak, i izbor podloge za ispis je ograničen kompatibilnošću s tintom, ali i softverskim rješenjima printera.

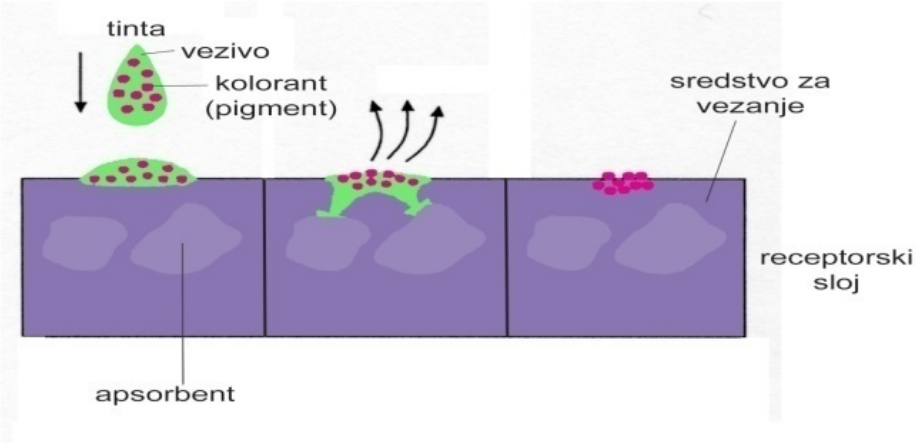
Kod formulacije tinte za DOD ink jet ispis fotografija postoje dva osnovna rješenja – tinta temeljena na disperziji pigmenata u vezivu i tinta temeljena na pravoj otopini koloranata u vezivu. Tinte temeljene na disperziji potencijalno daju ispise veće svjetlostalnosti dok tinte temeljene na pravoj otopini daju ispise većeg gamuta boja i većeg dinamičkog raspona. Kako se od ispisa fotografija očekuje potencijalno bogatstvo tonova i boja, ali i visoka svjetlostalnost, traže se formulacije tinte koje ispunjavaju oba uvjeta. Kako bi to bilo moguće, neophodna je i kompatiblnost s podlogom za ispis. (1, 5)

Za ispis fotografija se koriste tzv. foto ink jet podloge za ispis - to su najčešće podloge temeljene na papirnoj bazi koja je obostrano oslojena polietilenskim slojem te su s gornje strane oslojene tzv. receptorskim slojem (slika 2). Takva podloga za ispis odgovara tipičnim fotografskim papirima, tzv. plastificiranim papirima, koji se koriste u klasičnim, kemijskim, fotografskim sustavima.



Slika 2: Karakteristična podloga za ink jet ispis fotografske kvalitete

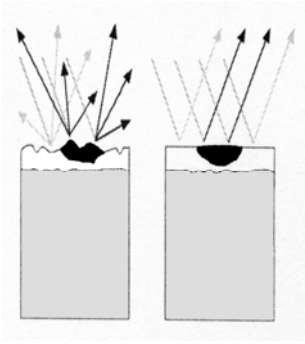
Upravo je receptorski sloj odgovoran za kompatibilnost s tintom čime se osigurava svjetlostalnost te široki gamut boja i dinamički raspon ispisa. Kako bi se to osiguralo, sastav receptorskog sloja mora biti usklađen sa satvavom tinte (slika 3). Mogućnost nanošenja receptorskog sloja i na druge, upojne i neupojene, podloge potencijalno omogućuje visokokvalitetan DOD ink jet ispis i na drugim podlogama za ispis (npr. papirna podloga bez polietilenskog sloja, platno, plastične podloge i sl.) što dodatno povećava atraktivnost ovih tehnika kao jednih od dominantnih u ispisu digitalnih zapisa fotografija. (1, 5)



Slika 3: Interakcija tinte i receptorskog sloja

Uz samu strukturu podloge za ispis na doživljaj fotografije bitno utječe i način dorade podloge za ispis (slika 4). Pri tome se kod foto ink jet papira kao podloga prvenstveno koriste mat i sjajno dorađene podloge. Izbor podloge za ispi po kriteriju dorade ovisi o različitim parametrima – prvenstveno afinitetu fotografa, motivu fotografije, formatu fotografije i namjeni fotografije. Kako način obrade digitalnog zapisa fotografske slike idejno ne ovisi o načinu dorade podloge za ispis, tj. u pravilu se isti digitalni zapis fotografije ispisuje na podloge različitih načina dorade, fotograf-autor od podloga različitih načina dorade podloge

očekuje podjednake karakteristike, tj. podjednake gamute boja i dinamičke raspone. Ipak, doživljaj fotografija i uz iste gamute boja i uz iste dinamičke raspone, uslijed cesie, može biti bitno različit. (1, 5)



Slika 4: Ispis na mat i sjajno dorađenoj podlozi

3 EKSPERIMENTALNI DIO

Za eksperimentalni je dio rada u programu PhotoShop CS 5 formirana testni motiv koji se sastojao od mjernog dijela i crno-bijele fotografije. Mjerni je dio motiva formiran od polja crne, cijana, magente i žute u pomacima pokrivenosti površine od 10% (polja od 0 do 100%). Crno-bijela fotografija (portret) obuhvaća tonove od svijetlih do tamnih uz prelaze među tonovima u svim tonskim područjima.

Testni je motiv ispisan bubble jet printerom fotografske kvalitete uz korištenje cijana, žute, magente i crne tinte i rezoluciju 4800 dpi na papirima oslojeni polietilenskim i odgovarajućim receptorskim slojem uz različitu doradu površine.

Tablica 1: Korištene podloge za ispis

OZNAKA PODLOGE	DORADA PODLOGE	LUMINACIJA PODLOGE
VS	visoki sjaj	96 %
S	sjaj	96 %
M	mat	96%

Za ispisana je polja pomoću spektrofotometra X-Rite Color Digtal određena gustoća obojenja (D) iz čega je određena pokrivenost površina (OP):

$OP = ((1 - 10^{-Dip}) : (1 - 10^{-Dp}))\ 100$

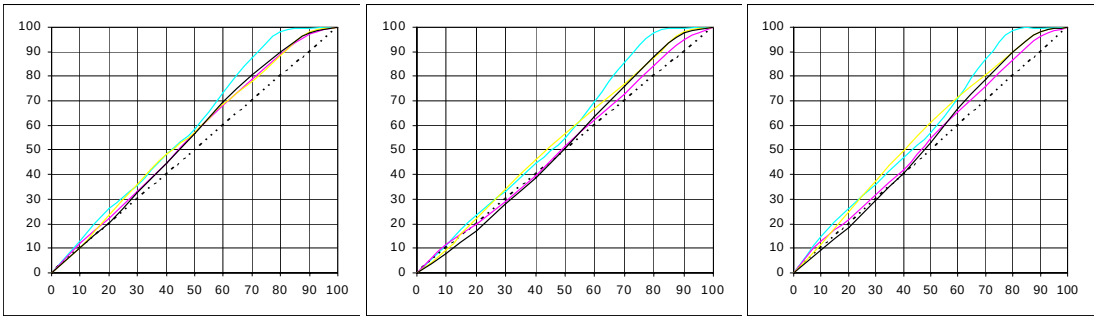
gdje je Dip gustoća obojenja za koje se određuje optička pokrivenost, a Dp polje punog tona te boje.

Na temelju izračunatih optičkih pokrivenosti su određene prenosne krivulje.

Ispisane je portrete ocijenilo 10 eksperata-fotografa ocjenama 1 do 5.

4 REZULTATI

Na slici 5 su prikazane prenosne krivulje za ispitivane ispise.



VS S M

Slika 5: Prenosne krivulje ispitivanih ispisa

U tablici 2 su prikazane gustsoće obojenja za crno polje punog tona (D_{max}).

Tablica 2 Gustoće obojenja crnog polja punog tona

PODLOGA	D_{max}
VS	2,44
S	2,41
M	2,41

U tablici 3 su prikazane vizualne ocjene ispisa.

Tablica 3: Vizualne ocjene ispisa

PODLOGA	PROSJEČNA VIZUALNA OCJENA
VS	3
S	3
M	3

5 RASPRAVA I ZAKLJUČCI

Tehnike DOD ink jet ispisa su danas najčešće korištene tehnike ispisa digitalnog zapisa fotografija koje ispisuju sami autori-fotografi te kod ispisa većih formata fotografija (18x24 cm i veće). Ispis fotografija ovim tehnikama se postiže uz korištenje visoke rezolucije ispisa i rasterski prikaz tonova. Zbob rasterskog prikaza tonova DOD ink jet tehnike ispisa uz kromatske boje za ispis koriste i ispis crnom (ili s više crnih) što ove tehnike čini atraktivnim i dominantnim i u području ispisa crno-bijelih fotografija.

Iako je osnovna potencijalna prednost DOD ink jet ispisa crno-bijelih fotografija ispis samo crnom (ili s više crnih), ispitivanja su pokazala da takav ispis ponekad ne daje

zadovoljavajuće rezultate, pogotovo ako se kod ispisa crno-bijelih fotografija bogatsvo tonova u tamnim tonovima. U tom je sljučaju moguće rješenje ispis crnom i kromatskim bojama.

Za ispis je fotografija DOD ink jet tehnikama potrebno koristiti odgovarajuće tinte u kombinaciji s kompatibilnim podlogama za ispis. Pri tome je moguć izbor različitih i različito dorađenih podloga za ispis, a kvalitetu ispisa osigurava odgovarajući receptorski sloj. Pri tome, fotograf očekuje tonski ujednačene ispise, a razlike pri konzumaciji fotografija su posljedice karakteristike same podloge za ispis pri čemu, zbog cesie, naglašenu ulogu ima dorada podloge za ispis.

U promatranom je slučaju ispitana uloga načina dorade podloge za ispis na karakteristike ispisa digitalnog zapisa crno-bijele fotografije. Dinamički je raspon ispisanih fotografija, izražen kroz najveću posignutu gustoću obojenja (tablica 2) u sva tri slučaja bio isti, što je i očekivano s obzirom da su korištene podloge za ispis istog receptorskog sloja i luminacije kao pokazatelja bjeline. Međutim, prenosne krivulje (slika 5) ukazuju da reprodukcija tonova u promatranim slučajevima, na različito dorađenim podlogama za ispis, ipak neće biti ista. Prenosne krivulje promatranih kromatskih boja pokazuju različit utjecaj kod pojedinih podloga za ispis i pojedinih tonova. Iako je taj utjecaj različit, općenito je naglašen utjecaj cijana kod većih optičkih pokrivenosti (iznad 60%) što rezultira gubljenjem efekta akromatičnog doživljaja kod srednjih i, posebno, tamnih tonova. Ovo je vidljivo i na realnom motivu, portretu, što je rezultiralo relativno lošom vizualnom ocjenom ispisa (tablica 3).

Dobiveni rezultati ukazuju da je, unatoč istom, odgovarajućem, receptorskom sloju dorada površine podloge za ispis utjecala na karatreristike ispisa. Također, rezultati ukazuju da ispis crnom i kromatskim bojama u promatranim slučajevima ne daju zadovoljavajuće rezultate, posebno kod zahtjevnih crno-bijelih motiva kod kojih se očekuje bogatstvo u srednjim i tamnim tonovima. Zbog toga se kod ispisa ovakvih motiva povećanje dinamičog raspona i finoća prelaza među tonovima prvenstveno treba postići povećanjem broja akromatskih boja pri ispisu.

6 LITERATURA

1. Mikota M., Mitrović Kukoč B., Pavlović I., 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, ISBN: 953-96020-5-X
2. Mikota M., Pavlović I., Jecić Z., Digital Photography Techniques in Area of Applied and Art Photography, 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, 27-42, ISBN: 953-96020-5-X
3. Cost F., Pocket Guide to Digital Printing, Delmar Publishing, 1996., ISBN-10: 0827375921
4. Bockman F., Home Photographic Printing with InkJet Technology, IS&T: International Conference on Digital Printing Technologies, IS&T, Springfield, 1997, 670-674

5. Kipphan H., Handbook of Print Media, Springer, Heidelberg, 2001., ISBN: 3-540-67326-1
6. Sarada T. J., Cartin, Piezo Driven Drop on Demand Inkjet Technologies, New Printing Technologies Symposium Proceedings, TAPPI, 1996, 155-159, ISBN: 0898526698

UTJECAJ HRAPAVOSTI POVRŠINE NA DEBLJINU SLOJA PREMAZA

THE INFLUENCE OF SURFACE ROUGHNESS ON THE COATING THICKNESS

Biserka Runje[1], Marija Marković[1], Vesna Alar[1], Srđan Medić[2]
[1]Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu
[2]Veleučilište u Karlovcu

Sažetak: U radu je, teorijski i eksperimentalno, istražen utjecaj mikrogeometrijskog stanja površine na debljinu sloja premaza. U teorijskom dijelu rada analizirani su parametri hrapavosti površine te su definirani osnovni pojmovi i opći zahtjevi koji se postavljaju na kvalitetu premaza. U eksperimentalnom dijelu rada dan je proračun potrebne količine premaza u ovisnosti o stanju hrapavosti površine. Također je procijenjena kvaliteta mjernog sustava kod primijene magnetske metode mjerenja debljine premaza.

Ključne riječi: hrapavost površine, debljina sloja premaza

Abstract: In this paper, the influence of surfacesmicrogeometry on coating thicknesses is researched theoretically and experimentally. In the theoretical part the surface roughness parameters are analyzed and the basic concepts and general requirements that are placed on the coating quality are defined. The calculation of the coating quantity in dependence on the state of surface roughness is presented in the experimental part of the work. In this work the quality of the measurement system of the magnetic method for coating thickness measurements is also estimated.

Keywords: surface roughness, coating thicknesses

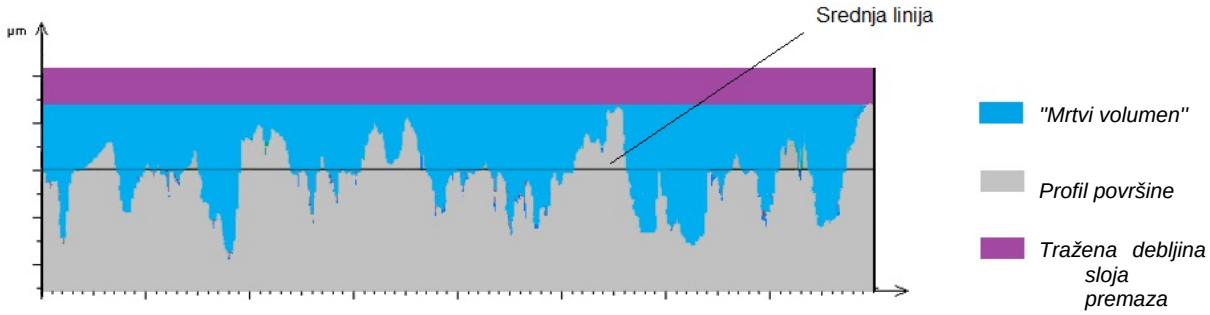
1. UVOD

Svrha je zaštitnih premaza da štite materijal na koji su nanesene od štetnih utjecaja okoline, tj. od trošenja korozijom, abrazijom, erozijom ili kavitacijom, od pojava zamora, pukotina, loma i puzanja, razaranja biološkim čimbenicima, oštećivanja svjetlošću ili radijacijom itd. U posljednje vrijeme postavljaju se sve oštriji zahtjevi na kvalitetu debljine i prionjivosti premaza. Rezultate mjerenja prikupljene u svim fazama procesa potrebno je analizirati i tumačiti u cilju osiguravanja traženih specifikacija, te u cilju smanjenja troškova. U radu je provedena analiza distribucije sloja premaza, na uzorcima limova, u ovisnosti o stanju tj. strukturi površine na koju se nanosi. Stanje površine uzoraka definirano je mjerenjem parametara hrapavosti. Istraženi su parametri hrapavosti i valovitosti površine te njihova primjenljivost u procjeni kvalitete nanesenog premaza.

2. DISTRIBUCIJA SLOJA PREMAZA

Od cijelog niza parametara hrapavosti i valovitosti koji opisuju mikrogeometrijsko stanje površine najznačajniju ulogu u opisu funkcionalnosti površine na koju se nanosi premaz, imaju amplitudni parametri hrapavosti *Rz* - najveća visina profila, *Rt* - ukupna visina profila, *Rq* - srednje kvadratno odstupanje, te parametar *Rmr* koji se temelji na krivulji udjela materijala profila (Abbott – Fireston krivulja).

Prilikom aplikacije premaza jedan se dio troši na punjenje tzv. mrtvog volumena (različit za svaki profil hrapavosti površine), a drugi dio za postizanje tražene debljine sloja (Slika1.).



Slika 1. Aplikacija premaza

Debljina premaza preko vrhova važna je s obzirom na zaštitnu ulogu premaza. Stoga se smatra da premaz koji ne doprinosi toj debljini predstavlja utrošak mrtvog volumena, ali ne i gubitak. Osim toga premaz ukopavanjem u profil hrapavosti mrtvog volumena osigurava prionjivost za podlogu (adhezija).

3.EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada je istražen utjecaj stanja površine na debljinu sloja premaza. Provedena su ispitivanja na šest uzoraka, tri dekapirana lima i tri pjeskarena.

Eksperimentalni dio rada sadrži mjerenje parametara hrapavosti, mjerenje debljine sloja premaza te prionjivosti. Mjerenja su provedena u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina (LFSB) te u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

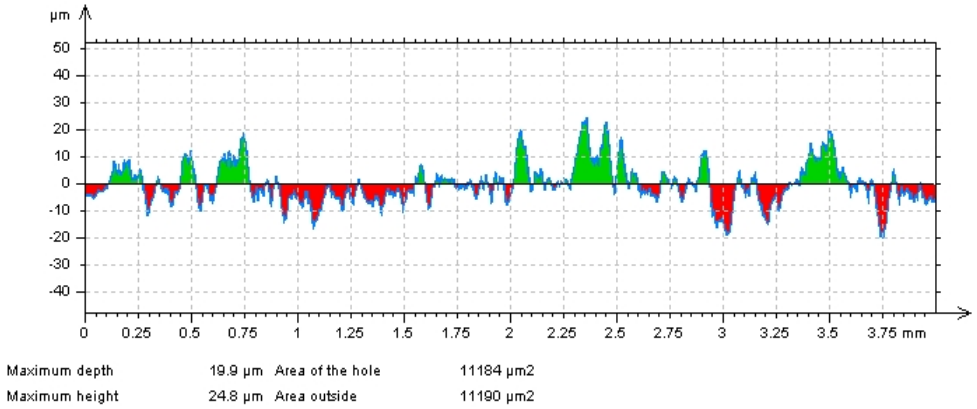
Uzorci su adekvatno pripremljeni za ispitivanje i nanošenje premaza. Na samom početku provedeno je mjerenje hrapavosti na očišćenim površinama limova, prije nanošenja premaza. Na sve uzorke nanesen je jednokomponentni alkid, pod istim uvjetima, špricanjem, u jednom sloju. Na tako pripremljenim uzorcima provedeno je mjerenje debljine sloja premaza te prionjivost premaza.

3.1.Mjerenje hrapavosti

Mjerenja parametara hrapavosti površina provedena su uređajem Surtronic 25, a rezultati su obrađeni primjenom programskog paketa TalyProfile Silver. Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 1, a primjer profila hrapavosti za uzorak jedan dan je slikom 1.

Tablica 1. Rezultati mjerenja hrapavosti površine

Uzorak	*Rz* µm	Max. visina µm	Max. dubina µm	Površina vrhova µm²	Površina dolova µm²
1	25,20	24,80	19,90	11190	11184
2	5,17	3,57	3,75	2577	2579
3	29,40	23,00	20,30	10268	10270
4	6,54	6,74	5,02	3827	3825
5	27,60	24,10	24,50	12564	12571
6	8,36	7,28	5,44	4193	4194



Slika 1. Primjer profila uzorka 1

Vrijednosti parametara *Rz* i tzv. mrtvog volumena za svaki uzoraka dane su u tablici 2. Pri tome se tzv. mrtvi volumen definira kao volumen premaza potreban za prekrivanje vrhova neravnina na površini.

Tablica 2. Mrtvi volumen

Uzorak		*Rz* µm	Mrtvi volumen cm^3/m^2
1	pjeskareni lim	25,20	24,80
2	dekapirani lim	5,17	3,57
3	pjeskareni lim	29,40	23,00
4	dekapirani lim	6,54	6,14
5	pjeskareni lim	27,60	24,10
6	dekapirani lim	8,36	7,28

3.2. Mjerenje debljine premaza

Mjerenje debljine premaza provedeno je magnetskom metodom primjenom uređaja QuaNix 1500, sukladno normi ISO 2808. Mjerenja su provedena na 60 mjernih mjesta. Osim mjerenja debljine premaza direktnom metodom, debljina premaza je određena mjerenjem mase.

Rezultati mjerenja debljine premaza te proračunati iznosi debljine premaza nakon popunjavanja tzv. mrtvog volumena (debljina premaza preko vrhova) prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Debljina premaza

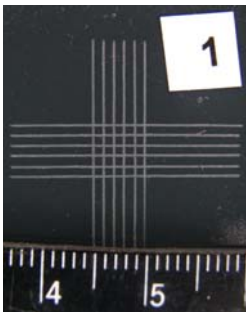
Uzorak		Debljina premaza		
		Direktnom metodom µm	Mjerenjem mase µm	Preko vrhova µm
1	pjeskareni lim	28,20	37,36	1,0
2	dekapirani lim	28,42	36,63	20,5
3	pjeskareni lim	26,13	35,90	0,9
4	dekapirani lim	31,31	35,17	16,0
5	pjeskareni lim	32,21	40,29	2,9
6	dekapirani lim	29,76	34,68	13,4

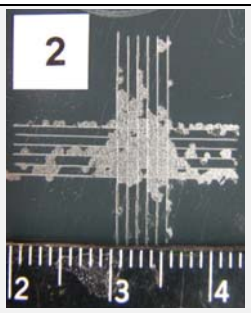
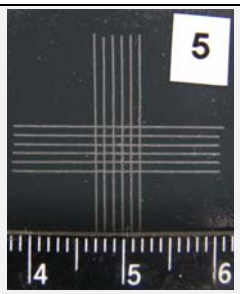
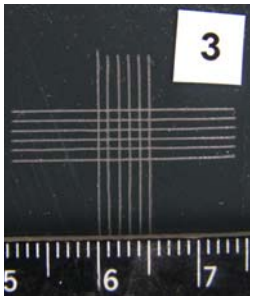
Podaci za debljinu premaza izmjereni magnetskom metodom ili određeni mjerenjem mase prosječno se razlikuju za 10 μm. Debljine premaza izmjerene instrumentom ili utvrđene mjerenjem mase ne daju informaciju o tome koliki dio premaza se odnosi na pravu debljinu sloja, a koliki na popunjavanje mrtvog volumena. Približno ista utrošena količina premaza, za pjeskarene limove bila je dovoljna tek toliko da prekrije sve vrhove i popuni tzv. mrtvi volumen, dok je na običnim limovima (čiji je mrtvi volumen malog iznosa) stvorila određenu debljinu sloja premaza.

3.3. Mjerenje prionjivosti sloja premaza

Mjerenja prionjivosti premaza provedena su cross cut testom (test mrežicom) prema normi ISO 2409. Tablica 4. sadrži slike svih uzoraka nakon mjerenja prionjivosti. Oštećenje premaza, točnije adhezija premaza ocijenjena je prema izgledu površine (ISO 2409).

Tablica 4. Ocjena prionjivosti

Izgled površine	Izgled površine
 Uzorak 1. pjeskareni lim **ISO 2409; ocjena 0**	Uzorak 4. dekapirani lim **ISO 2409; ocjena 5**

 Uzorak 2. dekapirani lim **ISO 2409; ocjena 5**	 Uzorak 5. pjeskareni lim **ISO 2409; ocjena 0**
 Uzorak 3. pjeskareni lim **ISO 2409; ocjena 0**	 Uzorak 6. dekapirani lim **ISO 2409; ocjena 5**

Prionjivost u velikoj mjeri ovisi o hrapavosti, čak i ako su premaz i podloga kompatibilni. Kod slučaja s uzorcima dekapiranog lima, gdje su parametri hrapavosti malog iznosa, premaz se nije mogao dovoljno 'ukopati' u profil hrapavosti (nije se osigurala prionjivost premaza za podlogu).

4. ZAKLJUČAK

1. Prilikom aplikacije premaza jedan značajan dio premaza se troši na punjenje tzv. mrtvog volumena, različit za svaki profil hrapavosti površine, dok se drugi dio troši za postizanje tražene minimalne debljine sloja.

2. Postojećim mjernim sustavima, primjenom magnetske metode i mjerenjem mase, nije moguće ostvariti stroge zahtjeve postavljene na točnost i preciznost rezultata mjerenja debljine sloja premaza. Rezultate mjerenja je potrebno korigirati za iznos sustavne pogreške uzrokovane punjenjem tzv. mrtvog volumena.

3.Utvrđeno je da kvaliteta prionjivosti premaza u velikoj mjeri ovisi o mikrogeometrijskom stanju površine na koji se nanosi te da se punjenje mrtvog volumena ne smije tretirati kao gubitak količine premaza, već kao utrošak.

5. LITERATURA

[1] Mahović, S.: Predavanja – Hrapavost tehničkih površina, FSB, Zagreb, 2011.

[2] Alar, V.: Stojanović, I.: Mihalic, I.: Zaštita ugljičnog čelika vodorazrjedivim premazima. // Zaštita materijala. 52 (2011) , 3; 201-203.

[3] Runje, B.: Alar, V.: Grdenić, Ivan.: Analiza rezultata mjerenja debljine premaza sukladno normi ISO 5725 // INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS, TRIBOLOGY, RECYCLING, Vela Luka, Hrvatska, 2011.

[4] Juraga, I.: Stojanović, I.: Šimunović, V.: Nikolić, M.: Radionički temeljni premazi i njihov utjecaj na zavarivanje - osvrt na brodogradnju // Tehnologična primjena postupaka zavarivanja i zavarivanju srodnih tehnika u izradi konstrukcija i proizvoda, Slavonski Brod : Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, 2007. 107-115

[5] Leach, R. K.: The measurement of surface texture using stylus instruments, Measurement Good Practice Guide No. 37, July 2001.

[6] Leach, R. K., Brown, L., Jiang, X., Blunt, R., Conroy, M., Mauger, D.: Guide to the measurement of smooth surface topography using coherence scanning interferometry, Measurement Good Practice Guide No. 108, April 2008.

[7] Runje, B.: Statistička obrada i grafičko prikazivanje rezultata mjerenja; Seminar: Izobrazba za usavršavanje osoba koje obavljaju poslove zaštite metalnih konstrukcija od korozije premazima, Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, Zagreb, 2011.

[8] Marković, M.: Stojanović, I.: Runje, B.: Propagataion of Nonlinear Phenomena in a Measurement Sequence. Interdisciplinary Description of Commplex Systems 10(1), str. 50-56, 2012., http://indecs.eu/2012/indecs2012-pp50-56.pdf.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF Ti-BASED ALLOYS

MIKROSTRUKTURNA KARAKTERIZACIJA LEGURA NA BAZI TITANA

Ljerka Slokar*, Tanja Matković, Prosper Matković
University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Department for Physical Metallurgy
Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia
*e-mail: slokar@simet.hr

Sažetak: U zadnje vrijeme sve se više razvijaju legure titana za biomedicinsku primjenu koje ne sadrže nepoželjne elemente, aluminij i vanadij. Ovaj rad prikazuje mikrostrukturnu karakterizaciju dvije skupine legura na bazi titana. U prvoj je titan legiran s kromom i molibdenom, a u drugoj su titanu dodani niobij i cirkonij. Svrha ovog rada je ispitati mikrostrukturu i tvrdoću Ti-Cr-Mo i Ti-Nb-Zr legura za potencijalnu primjenu u biomedicini. Kemijski sastavi istraživanih legura odabrani su iz istog dijela ternarnog faznog dijagrama bogatog titanom, te prema sličnim biomedicinskim legurama na bazi titana. Po tri uzorka različitog sastava od svake skupine legura laboratorijski su pripremljeni u lučnoj peći. Njihova mikrostruktura je ispitana skenirajućim elektronskim mikroskopom s energijsko-disperzivnim spektrometrom. Analiza sastava provedena je analizom u točki i linijskom analizom. Tvrdoća je određena Vickersovom metodom. Rezultati pokazuju da su Ti-Cr-Mo legure dvofazne, odnosno da sadrže β i α ili α“ fazu, dok su Ti-Nb-Zr legure uglavnom β-jednofazne s ω-fazom u tragovima. EDS analiza je pokazala da α (α“) i β faze imaju vrlo sličan kemijski sastav, koji odgovara sastavu legure. Tvrdoća prema Vickersu Ti-Cr-Mo legura povećava se s udjelom molibdena u leguri, dok se ona za Ti-Nb-Zr legure povećava s udjelom niobija. Zbog skoro β-jednofazne mikrostrukture i niže tvrdoće u odnosu na Ti-Cr-Mo legure, Ti-Nb-Zr legure imaju veći potencijal za primjenu kao biomedicinski materijali.
Ključne riječi: legure na bazi titana, biomedicinski materijali, mikrostruktura, tvrdoća prema Vickersu

Abstract: In a few last decades the development of biomedical titanium alloys without undesirable elements, aluminium and vanadium, has continued to increase. This paper shows microstructural characterization of two groups of titanium-based alloys. First, titanium was alloyed with chromium and molybdenum. In the second type, niobium and zirconium were added to titanium. Purpose of this investigation was to examine the microstructure and hardness of Ti-Cr-Mo and Ti-Nb-Zr alloys with potential for biomedical use. The chemical compositions of investigated alloys were selected from the same corner of ternary titanium rich diagram and according to the similar biomedical Ti-based alloys. Three samples with different composition of each alloy type were laboratory prepared by an arc melting method. Their microstructure was examined by scanning electron microscope with energy-dispersive spectrometer (EDS) by point and line analysis. Hardness was determined by Vickers method. The results show that Ti-Cr-Mo alloys have two-phases microstructure containing β and α or α” phase, while Ti-Nb-Zr alloys were nearly β single-phase with traces of ω-phase. EDS analysis indicates that α and β have similar chemical composition which is in a good agreement to alloy composition. Vickers hardness of Ti-Cr-Mo alloys increases with molybdenum content, while those for Ti-Nb-Zr alloys increase with niobium content. According to the closely single-phase microstructure and lower hardness, Ti-Nb-Zr alloys have advantage as potential biomedical materials.
Keywords: Ti-based alloys, biomedical material, microstructure, Vickers hardness

1. INTRODUCTION

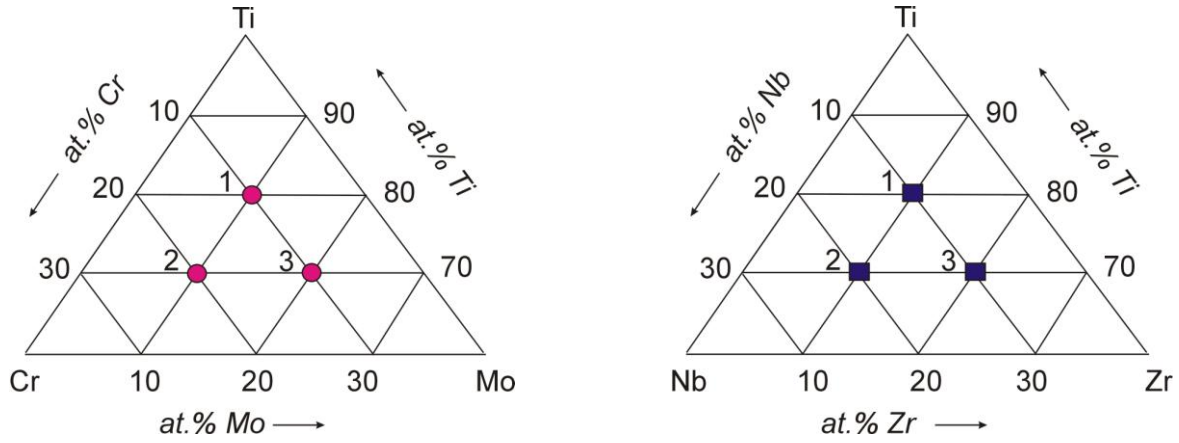
Due to their light weight, excellent mechanical properties and corrosion resistance, titanium alloys are popularly used today in many medical applications. The most widely used titanium biomedical alloy is Ti-6Al-4V. But, since aluminium and vanadium are known to might cause some long-term health problems, alternative Ti-based alloys without toxic elements have been developed [1-3].

The goal of this study was to prepare a new titanium-based alloys with potential for biomedical use. Chromium is a β-eutectoid element, which stabilizes β-phase of titanium. Besides, it is cheap and decreases Young's modulus in a manner similar to niobium as β-isomorphous element in a Ti-Nb alloys. Zirconium suppress the athermal ω-phase produced during quenching and as a result decreases Young's modulus to be similar to the cortical bone (4-30 GPa) [4,5].

2. MATERIALS AND METHODS

In this paper two types of titanium alloys were prepared with purpose to examine and compare their microstructure and hardness which would satisfy conditions for biomedical applications.

First, titanium was alloyed with chromium and molybdenum. In second type, niobium and zirconium were added to titanium. Cr and Mo were chosen as a β-stabilizers as well as zirconium and niobium, which are not toxic and do not cause allergic reactions in body tissue [6-8]. Chemical compositions of experimental alloys were selected according to the similar biomedical Ti-based alloys [4,10,11]. Their positions in the portion of isothermal sections of ternary diagrams at the room temperature are presented in Figure 1.



(a) Ti-Cr-Mo alloys (b) Ti-Nb-Zr alloys

Figure 1. Chemical compositions of investigated alloys

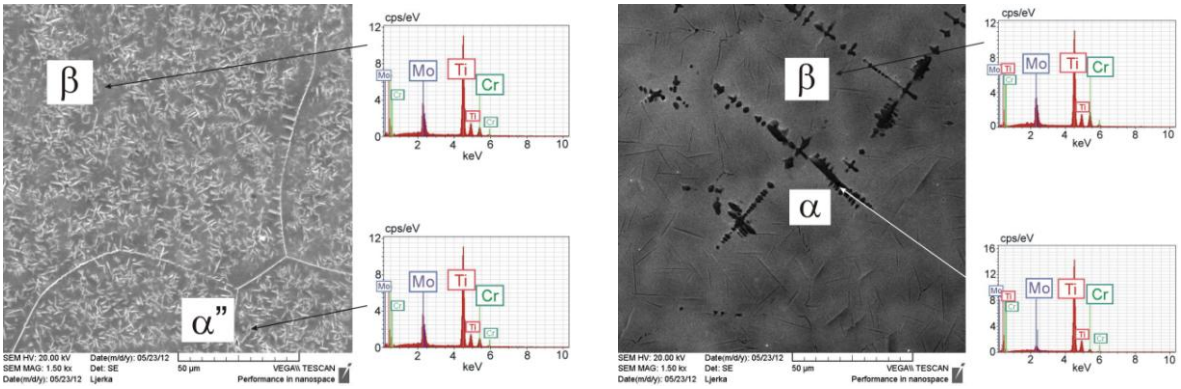
Alloys were prepared by melting a pure elements (with purity better than 99.9%) in vacuum arc-furnace under argon atmosphere (Fig.2.). Because of large difference in melting temperature of elements in Ti-Cr-Mo system, first chromium and molbdenum were melted into a „button-shape“ (Fig.2.). These buttons were remelted for a three times, and then titanium was added. Such samples were remelted for another four times to ensure their homogeneity. In the similar way Ti-Nb-Zr alloys were prepared. Namely, niobium and zirconium were remelted for three times, and then titanium was added.

Figure 2. Laboratory arc-furnace and „button-shaped“ alloys in copper mould

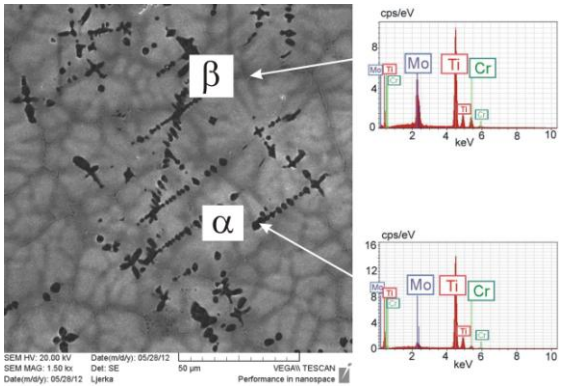
Alloys in forms of buttons of approximately 7g were casted in the same equipment by means of specially constructed water-cooled copper anode, which served as a casting mould. In this way, as-cast cylindrical specimens with dimensions 8 mm x 25 mm were produced and they were sectioned using a Buehler Isomet low-speed diamond saw. After embedding in conductive resin Conductomet, specimens were metallographically prepared by grinding and polishing. The microstructure of two Ti-Cr-Mo alloys (No. 2 and 3) was remarked easily, but there was a need for etching another samples. Microstructural analysis was performed using a scanning electron microscope (SEM) Tescan Vega TS 5136 MM with Bruker energy-dispersive spectrometer (EDS) by point and line analysis. Hardness of as-cast experimental alloys were determined by Vickers method with load 19.60N for 10 s.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Microstructure and hardness of $Ti_{80}Cr_{10}Mo_{10}$, $Ti_{70}Cr_{20}Mo_{10}$, $Ti_{70}Cr_{10}Mo_{20}$ and $Ti_{80}Nb_{10}Zr_{10}$, $Ti_{70}Nb_{20}Zr_{10}$, $Ti_{70}Nb_{10}Zr_{20}$ respectively, were examined. SEM analysis of three Ti-Cr-Mo as-cast alloys showed that all of them have two-phases microstructure (Fig.3). Alloy $Ti_{80}Cr_{10}Mo_{10}$ with highest titanium content after etching revealed a white needles of α"-phase in a matrix of β-phase. Other two non-etched alloys showed a dark dendrites of α-phase in a matrix of β-phase.



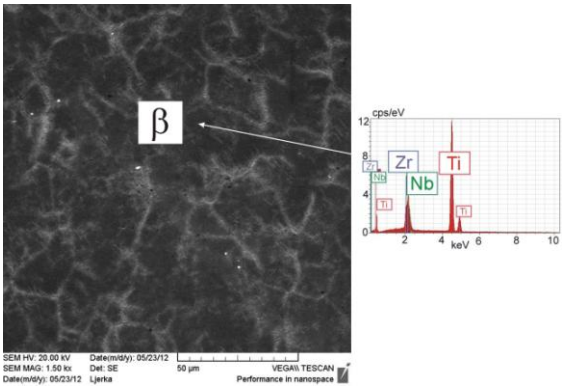
(a) $Ti_{80}Cr_{10}Mo_{10}$ (b) $Ti_{70}Cr_{20}Mo_{10}$



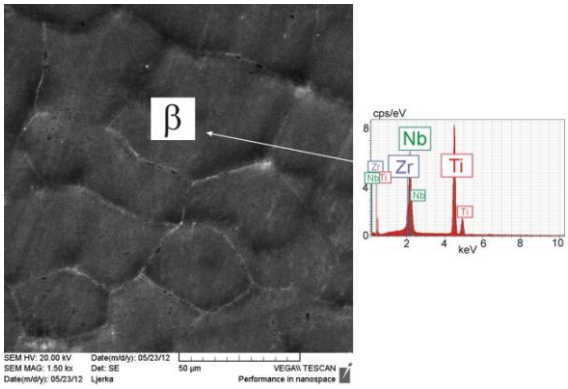
(c) $Ti_{70}Cr_{10}Mo_{20}$

Figure 3. SEM micrographs of investigated Ti-Cr-Mo alloys
with EDS spectrum of phases

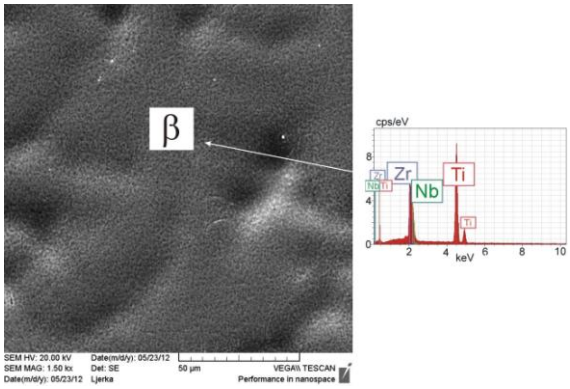
SEM micrographs of Ti-Nb-Zr alloys (Fig.4) show β-matrix and probably the presence of ω-phase according to the reference [1].



(a) $Ti_{80}Nb_{10}Zr_{10}$



(b) $Ti_{70}Nb_{20}Zr_{10}$



(c) $Ti_{70}Nb_{10}Zr_{20}$

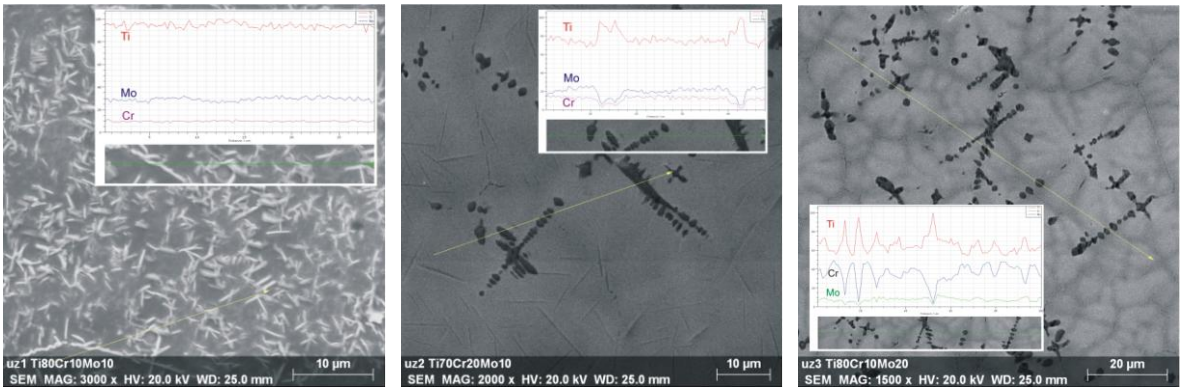
Figure 4. SEM micrographs of investigated Ti-Nb-Zr alloys
with EDS spectrum of phases

Chemical compositions of all phases were determined by EDS point analysis (Table 1).

Table 1. EDS results obtained by point analysis

No.	Alloy composition, at.%	Element	Elements content in	
			β-phase, at.%	α-phase, at.%
1.	$Ti_{80}Cr_{10}Mo_{10}$	Ti	80	80 (α")
		Cr	9	9 (α")
		Mo	11	11 (α")
2.	$Ti_{70}Cr_{20}Mo_{10}$	Ti	72	89
		Cr	16	7
		Mo	12	4
3.	$Ti_{70}Cr_{10}Mo_{20}$	Ti	70	92
		Cr	10	3
		Mo	20	5
1.	$Ti_{80}Nb_{10}Zr_{10}$	Ti	81	-
		Nb	9	-
		Zr	10	-
2.	$Ti_{70}Nb_{20}Zr_{10}$	Ti	72	-
		Nb	19	-
		Zr	9	-
3.	$Ti_{70}Nb_{10}Zr_{20}$	Ti	70	-
		Nb	7	-
		Zr	23	-

These results revealed very similar data for composition of β-phase which mainly corresponds to the alloy composition. The composition of β and α''-phases are equal for $Ti_{80}Cr_{10}Mo_{10}$ alloy. This suggests that during an alloys casting with the fast cooling rate the phase transformation occurred, without change in composition (Fig.5a), as the evidence of martensitic transformation β⇔α''.

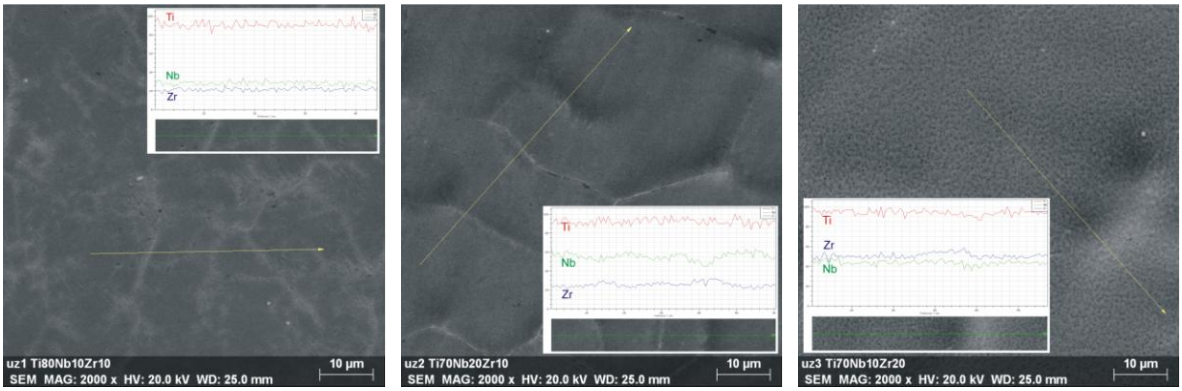


(a) $Ti_{80}Cr_{10}Mo_{10}$ (b) $Ti_{70}Cr_{20}Mo_{10}$ (c) $Ti_{70}Cr_{10}Mo_{20}$

Figure 5. Elements line distribution in Ti-Cr-Mo alloys

In $Ti_{70}Cr_{20}Mo_{10}$ and $Ti_{70}Cr_{10}Mo_{20}$ alloys α-phase contains much higher titanium ratio which can be clearly seen in Figs.5b and 5c obtained by line analysis.

SEM and EDS analysis of Ti-Nb-Zr alloys showed that all of them have homogenous structure of β-phase (Fig.4). Chemical composition determined in all points revealed the same data, which corresponds to alloy compostion (Table 1). Also, line analysis (Fig.6) showed uniformly line distribution of elements.



(a) $Ti_{80}Nb_{10}Zr_{10}$ (b) $Ti_{70}Nb_{20}Zr_{10}$ (c) $Ti_{70}Nb_{10}Zr_{20}$

Figure 6. Elements line distribution in Ti-Nb-Zr alloys

The Vickers hardness measurements (Table 2) show the strong effect of chemical composition and microstructure on hardness values. Obtained data for Ti-Cr-Mo alloys were in the range of 449 to 555 HV2 and they were increased with increasing molybdenum content. So, the highest value of 555 HV2 has alloy $Ti_{70}Cr_{10}Mo_{20}$.

Table 2. Vickers hardness of experimental alloys

No.	Alloy composition, at.%	HV2
1.	$Ti_{80}Cr_{10}Mo_{10}$	449
2.	$Ti_{70}Cr_{20}Mo_{10}$	542
3.	$Ti_{70}Cr_{10}Mo_{20}$	555
1.	$Ti_{80}Nb_{10}Zr_{10}$	379
2.	$Ti_{70}Nb_{20}Zr_{10}$	474
3.	$Ti_{70}Nb_{10}Zr_{20}$	411

Hardness of Ti-Nb-Zr alloys has lower values (379 – 474 HV2) when compared with Ti-Cr-Mo alloys. This could be explained by fact that β-phase has lower hardness than α-phase [12]. Measured values are similar to that of other titanium β-type biomedical alloys [11,13,14].

4. CONCLUSIONS

In this paper two types of titanium-based alloys for biomedical application were studied. From the obtained results it can be concluded as follows:

- SEM analysis shows two-phases microstructure of $Ti_{80}Cr_{10}Mo_{10}$, $Ti_{70}Cr_{20}Mo_{10}$ and $Ti_{70}Cr_{10}Mo_{20}$ alloys, which consists of β and α or α'' phases.
- As-cast alloys $Ti_{80}Nb_{10}Zr_{10}$, $Ti_{70}Nb_{20}Zr_{10}$ and $Ti_{70}Nb_{10}Zr_{20}$ were single β-phases.
- EDS indicated that chemical composition of β and α'' phases are equal for $Ti_{80}Cr_{10}Mo_{10}$ alloy. This is the evidence that martensitic transformation β⇔α" takes place.
- Vickers hardness of Ti-Cr-Mo alloys depends on molybdenum content, and that of Ti-Nb-Zr alloys depends on niobium content.
- Hardness of Ti-Nb-Zr alloys are lower than that for Ti-Cr-Mo alloys because the β-alloys has lower hardness than β/α alloys.

According to the results showing single-phase microstructure and lower hardness, Ti-Nb-Zr alloys have advantage in front of Ti-Cr-Mo alloys as potential biomedical materials.

5. REFERENCES

1. D.J. Lin, J.H. Chern Lin, C.P. Ju, Effect of chromium content on structure and mechanical properties of Ti-7.5Mo-xCr alloys, Journal of Materials Science: Materials in Medicine 14 (2003) 1-7
2. E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R.Thull, J. Breme, Biocompatibility of β-stabilizing elements of titanium alloys, Biomaterials 25 (2004) 5705-5713
3. W-F. Ho, C-H. Pan, S-C. Wu, H-C. Hsu, Mechanical properties and deformation behavior of cast binary Ti-5Cr-xFe alloys, Journal of Alloys and Compounds 472 (2009) 546-550
4. M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, Progress in Materials Science 54 (2009) 397-425
5. Y. Murayama, S. Sasaki, H. Kimura, A. Chiba, Phase stability and mechanical properties of Ti-Cr based alloys with low Young's modulus, Materials Science Forum 654-656 (2010) 2114-2117
6. I. J. Polmear, Light Alloys, Metallurgy of the light metals, Third Edition, Arnold, London, 1995.
7. L. J. Xu, Y. Y. Chen, Zh. G. Liu, F. T. Kong, The microstructure and properties of Ti-Mo-Nb alloys for biomedical application, Journal of Alloys and Compounds 453 (2008) 320-324
8. M. Lamirand, J-L. Bonnentien, G. Ferrière, S. Guérin, J-P. Chavalier, Relative effects of chromium and niobium on microstructure and mechanical properties as a function of oxygen content in TiAl alloys, Scripta Materialia 56 (2007) 325-328
9. M. Niinomi, T. Akahori, T. Takeuchi, Sh. Katsura, H. Fukui, H. Toda, Mechanical properties and cyto-toxicity of new beta type titanim alloy with low melting points for dental applications, Materials Science and Engineering C, 25 (2005) 417-425
10. 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
11. Lj. Slokar, T. Matković, P. Matković, Alloying and heat treatment effects on the microstructure and hardness of biomedical titanium alloys, International Conference Proceedings of MATRIB2011, Vela Luka, Croatia, 2011, 450-456
12. I. Weiss, S.L. Semiatin, Thermomechanical processing of beta titanium, Materials Science and Engineering A, 243 (1998) 46-65

13. M. Koike, M. Itoh, O. Okuno, K. Kimura, O. Takeda, T.H. Okabe, T. Okabe, Evaluation of Ti-Cr-Cu alloys for dental applications, Journal of Materials Engineering and Perfomance 14 (2005) 778-783
14. 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

ADSORPTION ISOTHERMS OF COBALT IONS REMOVAL USING ZEOLITE 13X
MODELI IZOTERMI ZA UKLANJANJE KOBALTA ZEOLITOM 13X

Sandra Svilović, Ivana Piplica, Davor Rušić
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Teslina 10/V, Split, Hrvatska

Sažetak: U ovom radu je ispitano uklanjanje iona kobalta iz vodene otopine korištenjem zeolita 13X u šaržnom reaktoru. Ispitan je utjecaj početne koncentracije kobalta, pri konstantnoj temperaturi, na proces sorpcije. Dobiveni eksperimentalni podaci testirani su korištenjem Langmuirove, Freundlichove, Sipsove, Tothove i Redlich-Petersonove izoterme pri čemu su bolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazale troparametarske izoterme.

Ključne riječi: kobalt, zeolit 13X, izoterme

Abstract: The sorptive removal of cobalt ions from aqueous solutions using zeolite 13X has been studied by a batch technique. The impact of solute concentration at constant temperature on the process of sorption was examined. Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich - Peterson and Toth isotherms were fitted to experimental data and their goodness-of-fit were calculated. Three parameter isotherms were found to give a better fit to experimental data than Langmuir and Freundlich.

Keywords: cobalt, zeolite 13X, isotherms

1. INTRODUCTION

The increasing levels of toxic metals that are discharged to the environment as industrial wastes represent a serious threat to human health, living resources and ecological systems because of their toxicity and non biodegradable nature. Cobalt is toxic and also can find out its way to the environment because it is used in wide variety of industries such as: production of lithium-cobalt battery, nickel-cadmium and nickel metal hydride batteries (also contain significant amounts of cobalt), in the preparation of magnetic, wear-resistant and high-strength alloys, several cobalt compounds are used in chemical reactions as oxidation catalysts and some for coloring (deep blue color) glass, ceramics, inks, ...[1]

For sorption applications, zeolites were often reported to exhibit high sorption capacity for divalent cations. Erdem et al. reported that natural zeolites hold great potential for the sorption of several divalent metal cations and can be used as alternative for activated carbon [2]. Biškup et al. used zeolite A as an ion exchange material which also holds great potential for the ion exchange of the copper, cadmium and nickel [3].
Zeolite 13X is a microporous, crystalline solid with well defined three dimensional silica alumina structure and extra framework exchangeable sodium cation. It is the synthetic form of naturally occurring aluminosilicate mineral faujasite. Its unit cell consists of 8 supercages, 8 sodalite cages and 16 hexagonal prisms. The supercages have a diameter of 1.3 nm and are accessible through 12 member ring windows of 0.74 nm diameter tetrahedrally arranged around the supercage. This structure incorporates a high number of charge compensating cations (sodium), which occupy six extra framework crystallographic sites i.e. cationic sites, (SI, SI′, SII, SII′, SIII, and SIII′) limited by symmetry and charge conditions [4].

2. EXPERIMENTAL

Five different solutions containing cobalt ions were prepared by dissolving the appropriate amount of $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Fluka) in distilled water. The initial concentrations in the range from 4.284 mmol/L to 28.978 mmol/L were checked by Perkin Elmer Lambada 201 UV/VIS spectrophotometer.
The sorption was studied in 0.35 dm^3 batch reactors. Each batch reactor was filled with 0.2 dm^3 of metal solution and 1 g of zeolite 13X (<0.071mm). The mixture was agitated at constant temperature of 296 K for 24 h. The samples, taken from suspension in equilibrium were filtrated and the concentration in the filtrate was also determinated by spectrophotometer.
The amount of cobalt retained in the zeolite phase, qe, was calculated by eq. (1) as the difference between the amounts present in the initial cobalt solution and that remaining in the solution:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \qquad (1)$$

where c_0 is the initial concentration of metal in solution (mmol/L), c_e is concentration of metal in solution at equlibrium (mmol/L), V is the volume of solution (L), and m is the mass of the zeolite 13X (g) [5].

3. RESULTS AND DISCUSSION

Effect of initial concentration

It was observed that the amount of cobalt sorbed increase from q_e = 0.776 mmol/g to q_e = 1.306 mmol/g with an increase in the initial concentration from c_0 = 4.284 mmol/L to c_0 = 28.978 for T = 296 K. However, the efficiency of removal decreased with the increased initial concentration (Table 1.) which may be explained by the saturation of accessible sites in zeolite. Maximum experimental capacity in this case is 1.306 mmol/g. In comparison, lower values were obtained for the natural sorbent or bio sorbent like: 244.13 mmol/kg on clinoptilolite, 34 mg/g on freeze dried cells of Rhizobium leguminosarum bv. viciae, 0.0759 mol/g on green algae waste biomass, 0.076 mmol/g on natural Jordanian sorbent [2,6-8]. These comparisons show that zeolite X is an effective sorbent for cobalt ions.

Table 1. Efficiency of removal

Solute concentration (mmol/L)	% removal of cobalt ions
4.284	90.518
7.549	72.992
11.835	50.008
19.590	33.337
28.978	22.537

Adsorption isotherms

Two-parameter isotherm models

Langmuir isotherm - is defined as [9]:

$$q_e = \frac{K\ c_e\ q_{\max}}{(1 + K\ c_e)} \qquad (2)$$

where K is Langmuir constant related to the affinity of binding sites (L/mmol) and q_{max} is also Langmuir constant, maximum sorption capacity, which represents monolayer coverage of sorbent by the sorbate (mmol/g).

Freundlich isotherm - is defined as [10]:

$$q_e = K\ c_e^{\beta} \qquad (3)$$

K and β are Freundlich isotherm constants, K is roughly an indicator of sorption capacity and β of sorption favourability.

Calculated data, constants and statistical comparison values, for these isotherms are reported in the Table 2. Also, two-parameter isotherms are presented in Fig. 1.

Three-parameter isotherm models

Sips isotherm - is a combination of Langmuir and Freundlich isotherm type models and may be represented by the following equation:[11,12]

$$q_e = \frac{(K\ c_e)^{\beta} q_{\max}}{1 + (K\ c_e)^{\beta}} \qquad (4)$$

where K is constant, q_{max} represents maximum soprtion capacity, and β is degree of heterogeneity.

Redlich - Peterson isotherm - approximates to Henry's low at low sorbate concentration and at high concentrations it behaves like the Freundlich isotherm [11]. It is given as [12]:

$$q_e = \frac{K\ c_e\ M}{1 + K^{\beta}\ c_e^{\beta}} \tag{5}$$

Toth isotherm - is Freundlich based isotherm it is expressed as [12]:

$$q_e = \frac{K\ c_e\ M}{\left(1 + K^{\beta}\ c_e^{\beta}\right)^{1/\beta}} \tag{6}$$

Parameters of Redlich - Peterson and Toth isotherm have same meaning as for Sips isotherm. Calculated data, constants and statistical comparison values, for these isotherms are reported in the Table 2. Also, three-parameter isotherms are presented in Fig. 2.

Table 2. Adsorption isotherm constants and statistical comparison values

Two parameter isotherms		
Isotherm	*Parametar*	*296K*
Langmuir	K	3.468
	q_{max}	1.291
	r^2	0.9674
	RMSE	0.0457
	χ	0.0053
Freundlich	K	0.942
	β	0.119
	r^2	0.9201
	RMSE	0.0714
	χ	0.0149
Three parameter isotherms		
Sips	K	3.588
	q_{max}	1.393
	β	0.634
	r^2	0.989
	RMSE	0.0261
	χ	0.0017
Toth	K	11.938
	q_{max}	1.406
	β	0.576
	r^2	0.9895
	RMSE	0.0258
	χ	0.0016
Redlich-Peterson	K	6.107
	q_{max}	1.059
	β	0.954
	r^2	0.9907
	RMSE	0.0244
	χ	0.0014

Comparison of the isotherms

As can be seen (Fig 1.) neither Langmuir nor Freundlich isotherm show good agreement with the experimental data. The three-parameter isotherm models that take into account some sort of heterogeneity, seem to have an advantage over the two-parameter isotherms in explaining the equilibrium relations.

Although, according to Fig. 2., all three-parameter isotherms show almost the same agreement with the experimental data if we take into account statistical goodness-of-fit Redlich-Peterson isotherm has shown the best agreement with the experimental points. But we also have to take into account values of maximum sorption capacity and in this case calculated q_{max} for Redlich-Paterson isotherm has shown substantial deviation from experimental maximum capacity (1.306 mmol/g) so the conclusion can be that this isotherm isn't the most appropriate model for describing experimental data. Next isotherm with also high goodness-of-fit is Toth isotherm. Calculated maximum capacity according to this isotherm is 1.406 mmol/g. This value is quite close to experimental value. Also, if the values of β (degree of heterogenity) for three-parameter isotherms are compared it is evident that β calculated for Redlich-Pererson isotherm is quite high, and that values of β for Sips and Toth isotherm have similar (lower) values. It is expected for this zeolite to β is around 0.5 because it was found, for sorption of copper ions on zeolite X, that β is 0.536 [5].

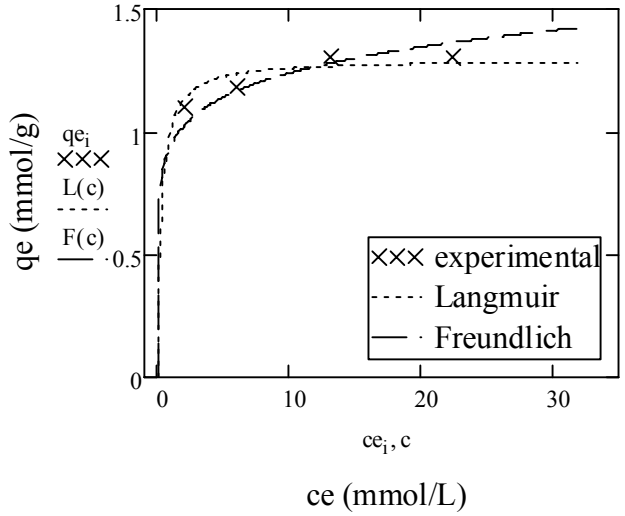


Figure 1. Two-parameter isotherms of cobalt ions sorbed on zeolite 13X

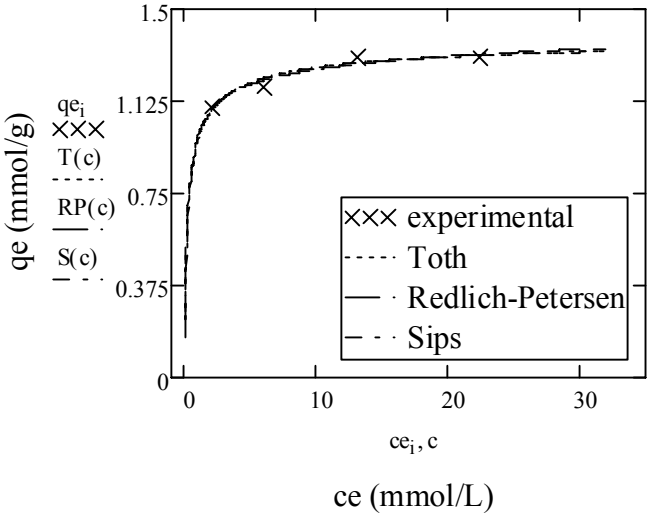


Figure 2. Three-parameter isotherms of cobalt ions sorbed on zeolite 13X

4. CONCLUSION

The objectives of this study were to investigate the equilibrium data of cobalt ions removal from aqueous solutions using zeolite 13X in an agitated and temperature-controlled batch reactor. The experimental and calculated results led to the following main conclusions:
The amount of cobalt sorbed increase with an increase in the initial concentration however, the efficiency of removal decreased with the increased initial concentration
Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich - Peterson and Toth isotherms can be fitted to the experimental data.
Three parameter isotherms were found to give a better fit to experimental data than Langmuir and Freundlich.
All these results show that zeolite X may be used for removal of cobalt ions.

5. LITERATURE

[1] http://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt (01.03.2012)
[2] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, J.Colloid. Interface Sci. 280 (2004) 309-314.
[3] B. Biškup, B. Subotić, Sep. Sci. Technol. 37 (2007) 17-31.
[4] R. Schenkrl, Dissertation, München, 2004, 14-15.
(http://deposit.d-nb.de/cgibin/
dokserv?idn=971839387&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=971839387) (02.12.2008)
[5] S. Svilović, D. Rušić, R. Žanetić, Chemical and biochemical engineering quarterly, 22(3)(2008) 299-305.
[6] M. H. Abd-Alla, F. M. Morsy, A-W. E. El-Enany, T. Ohyama, Int. Biodeter. Biodegr. 67 82012) 48-55.
[7] D. Bulgariu, L. Bulgariu, Bioresource tehnol., 103 (2012) 489-493.
[8] Y. S. Al-Degs, M. I El- Barghouthi, A. A. Issa, M. A. Khraisheh, G. M. Walker, Wat. Res. 40 (2006) 2645-2658.
[9] D. D. Do, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Imperial College Press, London, 1998.
[10] V. J. Inglezakis, S. G. Poulopoulus, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Elsevier Science, 2006
[11] A. Günay, E. Arslankaya, I. Tosun, J. Hazard. Mater. **146** (2007) 362-371.
[12] O. Altin, Ö. Özbelge, T. Dogu, J. Colloid Interface Sci. 198 (1998) 130-140.

UNAPREĐENJE POSLOVA PODMAZIVANJA U ŠEĆERANI PRIMJENOM INFORMACIJSKOG SUSTAVA ODRŽAVANJA

IMPROVEMENT OF THE LUBRICATION IN SUGAR COMPANY THROUGH THE APPLYING OF MAINTENANCE INFORMATION SYSTEM

Tomislav Šarić, Mirko Dominković*, Katica Šimunović, Goran Šimunović, Roberto Lujić, Danijela Pezer

Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Trg I. Brlić-Mažuranić 2, Slavonski Brod
Sladorana d.d., Naselje Šećerane 63, Županja*

Sažetak:

U radu se daje analiza procesa i organizacijske strukture službe strojarskog održavanja u šećerani „Sladorana“ d.d. Županja. Budući se u planu održavanja, između ostalih, naglašava strategija preventivnog održavanja, ona je posebno opisana. Posebno je analiziran proces preventivnog održavanja na primjeru podmazivanja. Na osnovi analize aktivnosti i potrebnih resursa, izrađen je plan podmazivanja odabrane opreme, te je pokazano praćenje podmazivanja, odnosno aktivnosti preventivnog održavanja u informacijskom sustavu održavanja.

Ključne riječi: podmazivanje, preventivno održavanje, informacijski sustav održavanja

Abstract:

The paper shows the analysis and process of maintenance in ”Sladorana” d.d. Županja sugar company. The maintenance plan specially emphasizes the strategy of preventive maintenance, so it has been described in particular. Special attention was given to the preventive maintenance process in the case of lubrication. Based on activity analysis and needed resources, the lubrication plan of selected equipment was made. Lubrication activities monitoring based on the created plan and preventive maintenance activities in a maintenance information system has been shown.

Keywords: lubrication, preventive maintenance, maintenance information system

1. UVOD

Tvornica „Sladorana" d.d. Županja započinje s radom 1947. godine s instaliranim kapacitetom od 1350 t/dan prerade šećerne repe. U svojoj povijesti doživjela je nekoliko rekonstrukcija s ciljem povećanja kapaciteta i modernizacije tehnološkog procesa. Instaliranjem opreme za pogon ekstraktora njemačke tvrtke „Flender" ostvaren je današnji instalirani ukupni kapacitet 6000 t/dan prerade šećerne repe. Godišnji kapacitet „Sladorane" je prerada 550.000 do 600.000 tona šećerne repe i proizvodnja 66.000 do 72.000 tone šećera iz repe te 12.000 tona šećera iz šećerne trske [1].
U tehnološki su proces proizvodnje šećera uključene različite vrste strojeva i opreme. Budući je proces kontinuiran i ne trpi zastoje koji bi mogli narušiti tehnološke parametre i izazvati „pad kapaciteta", kod ovakvog se tehnološkog procesa zahtijeva visoka sigurnost i pouzdanost strojeva. Proces proizvodnje šećera dijeli se na: pripremu repe za ekstrakciju, ekstrakciju šećera iz repinih rezanaca difuzijom, čišćenje difuznog soka alkalizacijom i karbonizacijom, ugušćivanje soka otparavanjem i kristalizaciju šećera.

2. ORGANIZACIJA ODRŽAVANJA U ŠEĆERANI

Na odabir strategije održavanja u šećerani utječe mnogo faktora. Odabrana kombinacija strategija čini plan održavanja, koji se zbog specifičnosti proizvodnog sustava može podijeliti u dva vremenska razdoblja (slika 1) [2]:

- remontni period, koji kalendarski traje od siječnja do kolovoza i
- proizvodni period, koji traje od rujna do prosinca.

Slika 1. *Podjela održavanja u „Sladorani" d.d. Županja*

Za vrijeme remontnog perioda održavanje se odvija preventivno prema planu remonta, pojedinačno za svaki objekt održavanja. Remontni period čini tri osnovna tipa održavanja: strojarsko, elektro i tehnološko održavanje. Strojarsko održavanje se dijeli na održavanje procesne i prateće opreme te na održavanje opreme za proizvodnju pare i električne energije. U proizvodnom razdoblju dijeli se na proizvodni dio i inspekcijsko održavanje.
Organizacija održavanja u Sladorani d.d. Županja analizirana je u nastavku kroz dio strojarskog održavanja.

2.1 Strojarski odjel

U organizacijskom smislu održavanje se dijeli na dva perioda: predkampanjski i kampanjski. Održavanje u predkampanjskom periodu se naziva remontom (remontno razdoblje). Remont se radi u skladu s Godišnjim planom investicijskog održavanja i Godišnjim planom remonta. Ukoliko se tijekom remonta otkriju neplanirana oštećenja i potrebni su veći zahvati, upisuju se dodatni sati. Izvanremontni zahvati pojedinog stroja planirani su Godišnjim planom investicijskog održavanja. Ukoliko je potrebna usluga izvan šećerane, oblikuje se interna narudžbenica prema službi nabave, koja pronalazi optimalne ponude, a o tehničkim analizama odlučuje strojarski odjel. Druge usluge izvana kao umjeravanje instrumenata, tlačne probe posuda pod tlakom i slične aktivnosti odvijaju se na prethodno opisan način.

2.1.1. Strojarsko održavanje u kampanji

Dio radnika iz strojarskog odjela za vrijeme kampanje ustupa se (preraspodjeljuje) tehnološkom odjelu na poslove rukovalaca tehnološke stanice, a drugi ostaju kao bravarska inspekcija. S obzirom na rad u tri smjene, u svakoj smjeni radi po jedan pogonski inženjer strojarstva, glavni pogonski bravar te po jedan pogonski bravar specijalist za određeni dio pogona. Za vrijeme kampanje obavljaju se:

- preventivni pregledi – obavlja ih prvi pogonski bravar i specijalist za svoj dio pogona te preventivno održavanje samo za svoj pogon,
- interventno (korektivno) održavanje – u slučaju kvara na stroju, usmenom predajom od strane pogonskog tehnološkog inženjera (glavni voditelj jedne smjene) prenosi se opis kvara pogonskom inženjeru strojarstva koji s glavnim bravarom određuje bravare za te korektivne aktivnosti te zajednički definiraju način otklanjanja kvara,
- za svaku kampanju definira se pogonska knjiga strojnog održavanja u kojoj je ispisan smjenski raspored bravarske inspekcije, a pogonski inženjer strojarstva po završetku svake smjene u knjigu upisuje zapažanja prilikom preventivnog pregleda te nastale i otklonjene kvarove.

2.1.2. Opis pripreme i organiziranje podmazivanja u šećerani

„Sladorana“ d.d. je tvornica koja sadrži veliki broj strojeva i uređaja koji zahtijevaju redovno održavanje i podmazivanje. Može se reći da je racionalna potrošnja sredstva za podmazivanje važna stavka kako za proizvodnju bez zastoja tako i za troškovnu učinkovitost. Količina i vrsta sredstava za podmazivanje koja se koriste u aktivnostima podmazivanja razlikuju se od stroja do stroja. Koriste se sredstva za podmazivanje jednostavnijeg sastava za normalne radne uvjete s niskom cijenom, sredstva za podmazivanje za posebne uvjete rada (visoke temperature, visoka opterećenja i sl.) te sredstva za podmazivanje koja su karakteristična za prehrambenu industriju tj. imaju odobrenje *NSF - National Sanitation Foundation*, kojima je cijena do nekoliko puta viša od osnovnih maziva.

Sredstva za podmazivanje u prehrambenoj industriji koriste se na mjestima koja su uglavnom u dodiru s proizvodom (šećerom ili rezancem) kao što su klizni ležajevi u puževima, centrifuge A, B i C produkta šećera i drugi.

Podmazivanje se obavlja u dva perioda, a to su [3]: period remonta (pregled i izmjena maziva) i period proizvodnje šećera (ophodnja i podmazivanje označenih mjesta). Podmazivanje se provodi na nekoliko načina: ručno s ručnim mazalicama (slika 2), s mazalicama na baterijski pogon (slika 3) te s uređajima za centralno podmazivanje (slika 4).

Slika 2. *Ručna mazalica*

Slika 3. *Mazalica na baterijski pogon*

Slika 4. *Centralno podmazivanje*

U remontnom periodu prije početka izvršenja aktivnosti operacija održavanja na objektima i postrojenjima, mora se otvoriti radni nalog - RN (prema Planu remonta) u kojem je definiran sadržaj aktivnosti, mjesto izvršenja i svi planirani resursi. Glavni bravar ispunjava ručno RN s izvršiteljima i ostvarenim radnim satima. Po zaključenju RN, isti se vraća pogonskom inženjeru. Pogonski inženjer kontrolira i ažurira RN u informacijskom sustavu te ga zatvara.

Tijekom remontnog perioda izvršavaju se redoviti pregledi strojeva, izmjena ulja u reduktorima i pumpama te masti u kućištima ležajeva (primjer podmazivanja dvorednog bačvastog samoudesivog ležaja SKF 22224 K+H s kućištem ležaja tipa SKF SNA 524-620 – slika 5). U tvornici ne postoji specijalizirana grupa za podmazivanje. Aktivnosti pomazivanja obavljaju se prema planiranim aktivnostima po objektima i linijama te se temeljito pregledavaju, čiste i izvršavaju zamjene ulja i masti. Zamjena ulja u reduktorima se obavlja svake godine bez obzira na stanje i kvalitetu ulja. Mijenja se također i ulje u „malim“ reduktorima koji imaju nekoliko litara ulja pa do „velikih“ reduktora koji imaju i do nekoliko stotina litara ulja. Masti u kućištima kotrljajućih ležajeva mijenjaju se po obavljenom pregledu. Ako se uoče nepravilnosti, kućište se čisti od masti i pregledavaju se ležajevi. Po utvrđenom stanju donosi se odluka o zamjeni ležaja i aktivnostima podmazivanja.
Sladorana posjeduje certifikat ISO 9001/HACCP. Tijekom ishođenja certifikata oblikovani su planovi podmazivanja za strojeva i pogone u Sladorani [4].

2.1.3. Problemi u pripremi i organizaciji podmazivanja u šećerani

Problemi u pripremi i organizaciji podmazivanja očituju se većinom u nesavjesnom održavanju kao i primjeni sredstava za podmazivanje na mjestima koja za to nisu odgovarajuća, a u zadnje vrijeme izvjesni su i problemi s raspoloživim radnim satima održavatelja (smanjena količina osoblja). Pod nesavjesnim održavanjem podrazumijevaju se nepravilno izvedene aktivnosti na opremi. Kao primjer može poslužiti aktivnost ispuštanja ulja iz reduktora početkom remonta i ostavljanje reduktora bez ulja sve do početka kampanje [3]. Kao posljedica, javlja se kondenzat koji uzrokuje koroziju kako na ležajevima tako i na zupčanicima. Predoziranje masti u kućištima ležajeva može dovesti do zagrijavanja ležajeva, te se kao posljedica javlja curenje masti iz kućišta kotrljajućih ležajeva (slika 6).

Slika 5. *Izmjena masti u kućištima ležajeva*

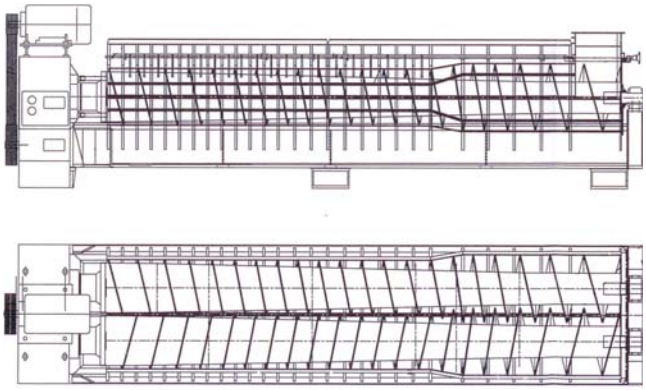
Slika 6. *Posljedica prepunjenosti kućišta kotrljajućeg ležaja s mašću*

3. ANALIZA AKTIVNOSTI I POTREBITI RESURSI ZA IZRADU PLANA PODMAZIVANJA

Proces proizvodnje šećera je vrlo kompleksan, pa tako i sam pogon sadrži u sebi veliki broj jedinica opreme (objekti održavanja). Za svaki se objekt oblikuje tehnologija održavanja odnosno podmazivanja. U šećerani se u najvećoj mjeri koriste ulja i to mineralna koja su po svojoj cijeni najpristupačnija, različitih viskoznosti kao i masti s mineralnom osnovom. Zastupljeni proizvođači maziva u šećerani su: INA maziva – Hrvatska (ulja, masti), OKS maziva – Njemačka (ulja, masti), SHELL maziva – SAD (ulja), BECHEM maziva – Njemačka (ulja, masti) i CASTROL maziva – Velika Britanija (ulja, masti).
Na objektima održavanja su definirana mjesta (točke) podmazivanja s količinama i vrstom sredstava za podmazivanje u tijeku procesa proizvodnje. Od instalirane opreme odabrani su objekti održavanja kao reprezentativni predstavnici pojedinih vrsta objekata održavanja. Ovi su objekti izabrani po kriteriju sličnosti s drugom istovrsnom opremom u smislu primjene aktivnosti podmazivanja, a razlika je u količinama sredstava za podmazivanje i uvjetima rada (prisutnost velike količine vlage, sitne prašine i slično). Ciklusi podmazivanja oblikovni su prema oznakama : 1T – jednom tjedno, 2T – svaka dva tjedna, 1M – jednom mjesečno, 6M – svakih šest mjeseci, 1G – jednom godišnje i 2G – svake dvije godine. Za izračune potrebne količine sredstava za podmazivanje korištena je dostupna literatura te „beta“ verzija kalkulatora (tvrtke SKF) za doziranje potrebnih količina masti po kliznom ležaju.

Za analizu u ovom radu opisane su dvije prese rezanca TM-3000 i RS-80S te je dana tehnologija podmazivanja (tablica 1 i tablica 2). Ostala oprema i definirane tehnologije podmazivanja za tvornicu dane su u [3].

Presa rezanca TM-3000 (interna oznaka: FP20101) tvrtke Mercier (slika 7) sastoji se od dviju pužnica kojima se povećava promjer prema izlazu, a smanjuje visina spirale. Oko pužnica se nalaze perforirani okviri (nehrđajući čelik debljine 12 mm) kroz koje izlazi voda. Pužnice su pogonjene motorima koji putem remenica pokreću reduktor čija su izlazna vratila povezana čvrstom spojkom za pužnice. Presa je stroj velikih dimenzija i kapaciteta (presa Mercier je mase preko 80 t, a reduktor je mase 20,4 t). Presa izluženog rezanca u „Sladoranu“ d.d. ugrađena je 2007 god.



Slika 7. *Presa rezanca TM-3000 tvrtke Mercier*

Slika 8. *Presa rezanca RS-80S STORD*

Tablica 1. *Analiza aktivnosti podmazivanja za FP20101*

Šifra objekta		*Naziv objekta*	*Tip stroja*
FP2010		**Presa rezanca TM 3000 br.1**	**Presa izluženog rezanca**
Mjesto podmazivanja	*Mazivo*	*Period podmazivanja*	
		Remont / Količina maziva	*Proces proizvodnje / Količina maziva*
Kućište kotrljajućeg ležaja (2 kom)	**Mast OKS 406**	**1 G / 1,8 kg (70-80% kućišta)**	
Tehnologija podmazivanja: *Očistiti prostor oko mjesta podmazivanja (koristiti benzin za čišćenje i pamučnu krpu), otvoriti kućište i pogledati stanje masti. Ukoliko se uoči promjena na masti, očistiti ležaj od masti i pogledati stanje ležaja. Ukoliko nema promjene, uzeti mast i ugurati u ležaj tako da se istisne stara mast, kućište napuniti s maksimalno 70 -80% masti te kućište zatvoriti.*			

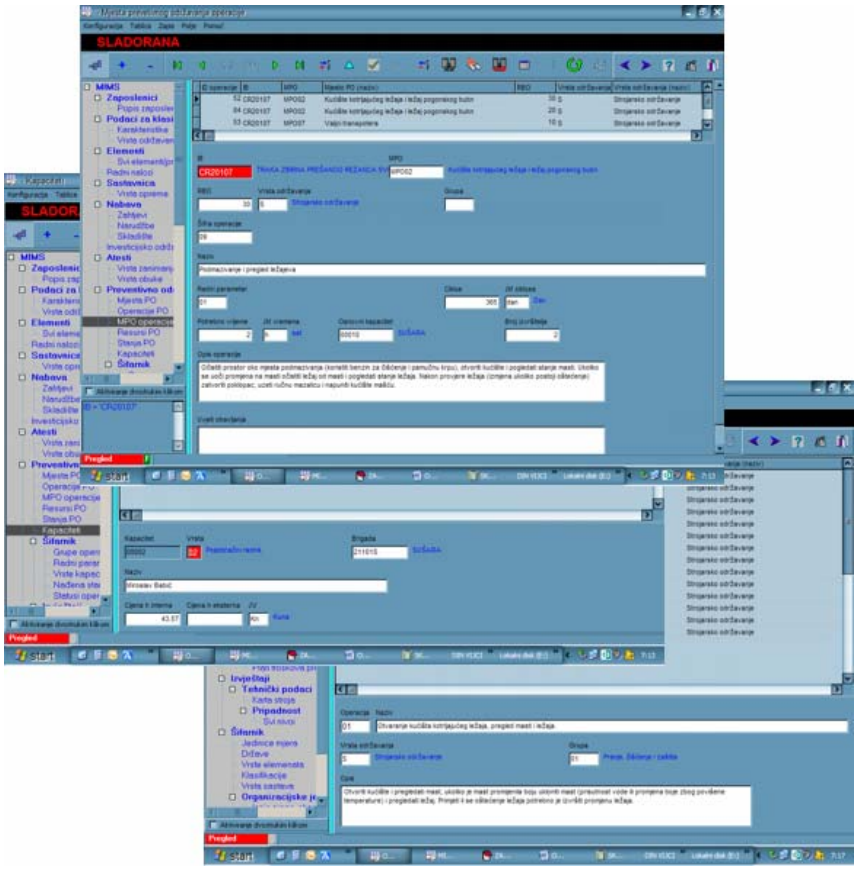
Presa rezanca RS-80S (interna oznaka FP20105) tvrtke Stord iz Norveške (slika 8), ima istu proizvodnu svrhu kao presa rezanca TM-3000. Razlika između presa je u kapacitetu. Presa RS-80S je starosti oko 30-tak godina i manja je od TM-3000. Okviri prese RS-80S oblikovani su od sita i podsita što je nedostatak, jer kod upada stranog tijela u presu dolazi do kidanja sita na presama. Podmazivanje prese je jednostavno, ali se ponekad tijekom procesa proizvodnje pojavljuje problem s „presnom“ vodom koja ulazi u ležajeve na vratilima pužnica što kao posljedicu ima oksidiranje i kvar ležaja. Problem se rješava izmjenom brtvljenja.

Tablica 2. *Analiza aktivnosti podmazivanja za FP20105*

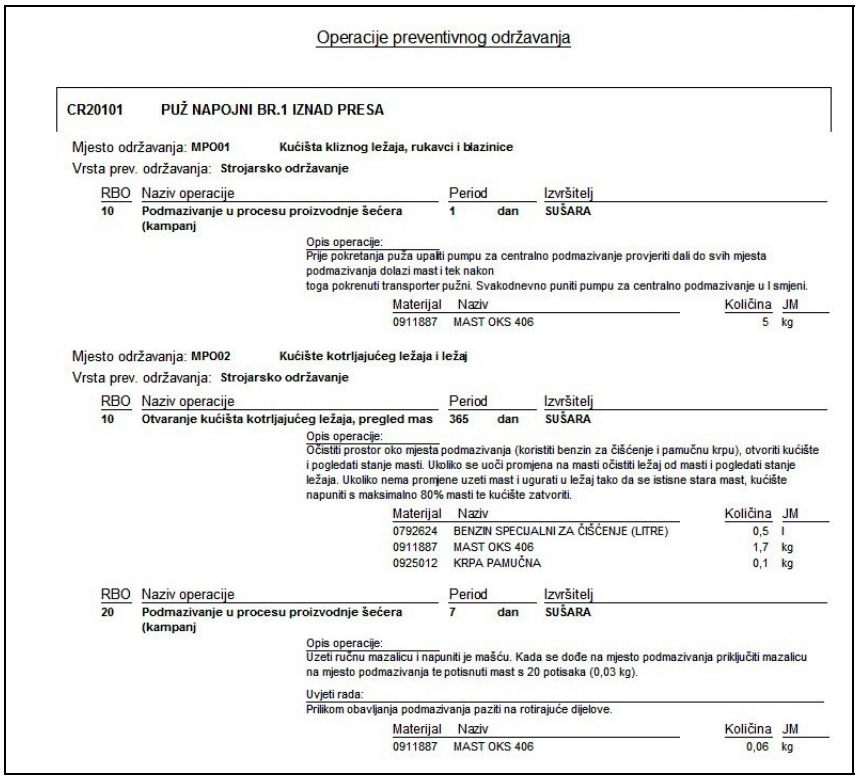
Šifra objekta		*Naziv objekta*	*Tip stroja*
FP20105		**Presa rezanca br.5 – STORD 3**	**Presa izluženog rezanca**
Mjesto podmazivanja	*Mazivo*	*Period podmazivanja*	
		Remont / Količina maziva	*Proces proizvodnje / Količina maziva*
Kućište kotrljajućeg ležaja (2kom)	**Mast OKS 406**	**1 G / 1 kg (70-80% kućišta)**	**1 M / 0,08 kg ili 50 potisaka**
Tehnologija podmazivanja: *Očistiti prostor oko mjesta podmazivanja (koristiti benzin za čišćenje i pamučnu krpu), otvoriti kućište i pogledati stanje masti. Ukoliko se uoči promjena na masti, očistiti ležaj od masti i pogledati stanje ležaja. Ukoliko nema promjene, uzeti mast i ugurati u ležaj tako da se istisne stara mast, kućište napuniti s maksimalno 80% masti te kućište zatvoriti.*			

4. IZRADA I PRAĆENJE PLANA PREVENTIVNOG ODRŽAVANJA

Upravljački informacijski sustav za održavanje - MIMS razvijen je za potrebe održavanja opreme. MIMSP predstavlja rezultat prilagođavanja sustava MIMS potrebama Sladorane d.d. Županja [5]. U Sladorani se koriste svi podsustavi MIMSP osim podsustava Preventivnog održavanja. Svrha i cilj ovoga rada bio je uključiti u rad podsustav Preventivno održavanje te koristiti cjelovito instaliran informacijski sustav. Odabrani su karakteristični objekti održavanja, analizirani su i unijeti potrebiti podaci za poslove podmazivanja, načinjen je Plan preventivnih pregleda i simulirano praćenje plana s analizom svih ugrađenih izvješća.
Planiranje održavanja promatrajući područje podmazivanja u šećerani svodi se na analizu aktivnosti koje obuhvaćaju vrste, količine i način podmazivanja ovisno o vrsti objekta, odnosno opreme koja se podmazuje. Planirano kvalitetno podmazivanje još uvijek ovisi o „svijesti“ i „ozbiljnosti“ osobe koja provodi aktivnosti podmazivanja.
Za izradu plana i praćenje podmazivanja koristi se sustav MIMSP s modulom *Preventivno održavanje* (sadrži informacije o mjestima i tehnologiji preventivnog održavanja). Kod izrade i razvoja kvalitetnog plana potrebno je obratiti pozornost na mjesta preventivnog održavanja u sustavu označena kao MPO, gdje odluka podmazivanja mora biti usmjerena na točno mjesto podmazivanja s pravim zahvatima koji se trebaju načiniti prilikom provođenja postupka podmazivanja. Da bi se oblikovao Plan preventivnog održavanja, potrebno je unijeti tražene podatke u MIMSP (slika 9).



Slika 9. *Programske maske MIMSP*



Operacije preventivnog održavanja

CR20101 PUŽ NAPOJNI BR.1 IZNAD PRESA

Mjesto održavanja: **MPO01** **Kućišta kliznog ležaja, rukavci i blazinice**
Vrsta prev. održavanja: **Strojarsko održavanje**

RBO	Naziv operacije	Period		Izvršitelj
10	**Podmazivanje u procesu proizvodnje šećera (kampanj**	1	dan	SUŠARA

Opis operacije:
Prije pokretanja puža upaliti pumpu za centralno podmazivanje provjeriti dali do svih mjesta podmazivanja dolazi mast i tek nakon
toga pokrenuti transporter pužni. Svakodnevno puniti pumpu za centralno podmazivanje u I smjeni.

Materijal	Naziv	Količina	JM
0911887	MAST OKS 406	5	kg

Mjesto održavanja: **MPO02** **Kućište kotrljajućeg ležaja i ležaj**
Vrsta prev. održavanja: **Strojarsko održavanje**

RBO	Naziv operacije	Period		Izvršitelj
10	**Otvaranje kućišta kotrljajućeg ležaja, pregled mas**	365	dan	SUŠARA

Opis operacije:
Očistiti prostor oko mjesta podmazivanja (koristiti benzin za čišćenje i pamučnu krpu), otvoriti kućište i pogledati stanje masti. Ukoliko se uoči promjena na masti očistiti ležaj od masti i pogledati stanje ležaja. Ukoliko nema promjene uzeti mast i ugurati u ležaj tako da se istisne stara mast, kućište napuniti s maksimalno 80% masti te kućište zatvoriti.

Materijal	Naziv	Količina	JM
0792624	BENZIN SPECIJALNI ZA ČIŠĆENJE (LITRE)	0,5	l
0911887	MAST OKS 406	1,7	kg
0925012	KRPA PAMUČNA	0,1	kg

RBO	Naziv operacije	Period		Izvršitelj
20	**Podmazivanje u procesu proizvodnje šećera (kampanj**	7	dan	SUŠARA

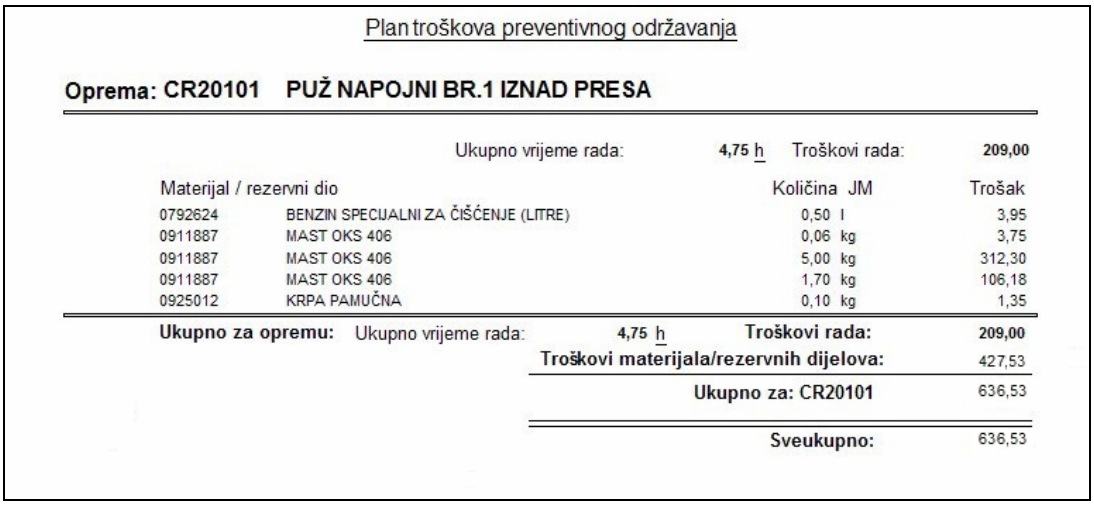
Opis operacije:
Uzeti ručnu mazalicu i napuniti je mašću. Kada se dođe na mjesto podmazivanja priključiti mazalicu na mjesto podmazivanja te potisnuti mast s 20 potisaka (0,03 kg).

Uvjeti rada:
Prilikom obavljanja podmazivanja paziti na rotirajuće dijelove.

Materijal	Naziv	Količina	JM
0911887	MAST OKS 406	0,06	kg

Slika 10. *Izvješće - operacije podmazivanja*

Rezultat preventivnog održavanja za svaki objekt može se vidjeti u izvještajima modula Preventivno održavanje. Za analizirane objekte održavanja prikazane su planirane operacije podmazivanja generirane u informacijskom sustavu održavanja (slika 10).



Plan troškova preventivnog održavanja

Oprema: CR20101 PUŽ NAPOJNI BR.1 IZNAD PRESA

Ukupno vrijeme rada: **4,75** h Troškovi rada: **209,00**

Materijal / rezervni dio		Količina	JM	Trošak
0792624	BENZIN SPECIJALNI ZA ČIŠĆENJE (LITRE)	0,50	l	3,95
0911887	MAST OKS 406	0,06	kg	3,75
0911887	MAST OKS 406	5,00	kg	312,30
0911887	MAST OKS 406	1,70	kg	106,18
0925012	KRPA PAMUČNA	0,10	kg	1,35

Ukupno za opremu: Ukupno vrijeme rada: **4,75** h **Troškovi rada:** **209,00**
Troškovi materijala/rezervnih dijelova: 427,53
Ukupno za: CR20101 636,53
Sveukupno: 636,53

Slika 11. *Plan troškova podmazivanja za odabrani objekt*

Jedna od važnih stavki kod planiranja preventivnog održavanja su novčana sredstva koja su potrebna za preventivno održavanje opreme (težnja je minimalizacija), a da oprema zadrži očekivanu učinkovitost. U modulu Preventivno održavanje upravlja se planiranim i ostvarenim troškovima za aktivnosti podmazivanja (slika 11).

5. ZAKLJUČAK

Kao neophodnost za racionalno i učinkovito upravljanje održavanjem nameće se potreba implementacije suvremenog informacijskog sustava. U šećerani je 2005. godine implementiran informacijski sustav koji nije cjelovito zaživio (preventivno održavanje). Proces informatizacije u službi održavanja u „Sladorani“ d.d. olakšan je dugogodišnjim urednim vođenjem podataka o strojevima, planiranju i praćenju remonta i drugih aktivnosti. Za cjelovitu implementaciju sustava bilo je potrebno apsolvirati i podsustav preventivnog održavanja. Kroz ovaj rad na primjeru podmazivanja, analizirani su problemi i metodologija koja se koristi u procesu podmazivanja kao dijela podsustava preventivnog održavanja. Odabrani su karakteristični objekti po načelu sličnosti te su analizirani i pripremljeni podaci. U eksperimentalnom su dijelu rada unijeti podaci i oblikovan Plan preventivnog održavanja te je provedena simulacija praćenja aktivnosti podmazivanja. Cjelovita tehnološka, organizacijska i troškovna analiza plana načinjena je kroz izvješća koja su generirana u podsustavu preventivnog održavanja. Radom je potvrđena mogućnost cjelovitog korištenja informacijskog sustava uz pretpostavku rješavanja organizacijskih problema u službi održavanja.

6. LITERATURA

[1] Kovač, D.: PLANIRANJE REMONTA I PRAĆENJE POSLOVA REMONTA U ŠEĆERANI, Diplomski rad (mentor: prof.dr.sc. Tomislav Šarić), Strojarski fakultet, Slavonski Brod, 2007.

[2] Šarić, T.; Galzina, V.; Kovač, D.: STRUKTURA I ANALIZA IMPLEMENTACIJE INFORMACIJSKOG SUSTAVA ODRŽAVANJA U SLADORANI d.d. ŽUPANJA, 12. Međunarodno savjetovanje Održavanje 2006, Rovinj, 2006.

[3] Dominković, M.: ANALIZA I UNAPREĐENJE POSLOVA PODMAZIVANJA U ŠEĆERANI PRIMJENOM INFORMATIČKIH TEHNOLOGIJA, Diplomski rad (mentor: prof.dr.sc. Tomislav Šarić), Strojarski fakultet, Slavonski Brod, 2010.

[4] „Sladorana“ d.d. Županja, *Postupci kvalitete ISO 9000*, 2005. (interna dokumentacija)

[5] PROGRAMSKI SUSTAV ZA ODRŽAVANJE – MIMSP, Informatički Inženjering - ININ, Slavonski Brod, 2005.

UTJECAJ TOPLINSKE OBRADE NA MEHANIČKA SVOJSTVA VISOKO ČVRSTOG ČELIKA ZA OPRUGE 51CrV4

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON MECHANICAL PROPERTIES OF 51CrV4 HIGH STRENGTH SPRING STEEL

S. Šolić[1] , B. Senčič[2], V. Leskovšek[3]

[1] FSB Zagreb, I. Lučića 1, 10 000 Zagreb, Hrvatska

[2] Štore Steel d.o.o., Železarska cesta 3, SI-3220 Štore, Slovenia

[3] Institute of metals and technology, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenia

Sažetak: Trajnost opruga ograničena je plastičnom deformacijom, otpornosti na umor i krhkosti materijala. Iz tog aspekta preporučena svojstva materijala za izradu opruga su: visoka duktilnost i žilavost pri radnoj temperature od -40°C do + 50°C te dobra prokaljivost koja osigurava zahtijevana mehanička svojstva i pri maksimalnim dimenzijama. Stoga je za proizvođače opruga vrlo bitna informacija o mogućim toplinskim obradama te svojstvima koja se mogu njima postići. U ovom radu opisan je utjecaj parametara toplinske obrade na vlačnu čvrstoću, konvencionalnu granicu razvlačenja, lomnu i udarnu žilavost kao funkciju temperature popuštanja u rasponu od 350 °C do 700 °C za određenu temperaturu austenitizacije. Također prikazana je razlika između svojstava dobivenih modeliranjem toplinske obrade u računalnom programskom paketu Hardenability i ispitanih na ispitnim uzorcima obrađenim prema modeliranim parametrima.

Ključne riječi: čelici za opruge, toplinska obrada, lomna žilavost, udarna žilavost, vlačna čvrstoća

Abstract: The durability of the springs is limited by plastic deformation, fatigue and fracturing. From this point of view, the use of spring steel with following properties is recommended: high ductility and toughness at operation temperature from -40°C to + 50°C, good hardenability that provides required mechanical properties, even at maximum dimensions. For the manufacturers of springs, the information relating to the heat treatment of specific spring steel is important. This paper describes the influence of heat treatment parameters on tensile strength R_m, proof strength $R_{p0.2}$, fracture toughness K_{Ic}, impact toughness Charpy-V as a function of tempering temperature in the range from 350°C to 700°C for a specific austenitizing temperature. Also, the difference between the properties given by the mathematical modelling of heat treatment in Hardenability and the properties obtained by testing the heat treated samples will be presented.

Key words: spring steels, heat treatment, fracture toughness, impact toughness, tensile strength

1. UVOD

Proizvođači čelika za opruge kupcima uz čelik moraju dostaviti i pripadnu tehničku dokumentaciju obzirom da čelici s jednakim kemijskim sastavom mogu imati različita mehanička svojstva uslijed različite metalurške proizvodnje (ovisno o lijevanju, toploj ili hladnoj plastičnoj preradi, toplinskoj obradi itd.) koja se razlikuje od proizvođača do proizvođača. U tehničkom opisu čelika uobičajeno su kemijski sastav te mehanička, fizikalna i tehnološka svojstva čelika. Kod tehnoloških svojstava čelika za opruge, a koji spadaju u skupinu čelika za poboljšavanje, od posebne važnosti su informacije vezane uz toplinsku obradu tih čelika. Za kemijski sastav i polaznu mikrostrukturu u normaliziranom stanju (ferit + perlit) koji su propisani za čelik 51CrMoV4, mehanička svojstva nakon poboljšavanja ovise prvenstveno o parametrima provedene toplinske obrade. Uobičajeno se podeutektoidni čelici, u koje spada i navedeni čelik, klasično toplinski obrađuju tj. postupno se ugrijavaju u peći bez zaštitne atmosfere na temperaturu austenitizacije (iznad A_{c3}), drži se dovoljno dugo da se dobije tzv. „homogeni austenit“, zatim slijedi ohlađivanje u ulju te jednostruko popuštanje na odabranoj temperaturi. Taj postupak se naziva još i poboljšavanje.

Mehanička svojstva čelika za opruge (vlačna čvrstoća *Rm*, MPa; konvencionalna granica razvlačenja $Rp_{0,2}$, MPa; istezljivost A_5, % i kontrakcija *Z*, %) ovise za određenu temperaturu austenitizacije o izabranoj temperaturi popuštanja u rasponu od 350 °C do 700 °C. Značajne su također i informacije o udarnoj žilavosti *KV*, J, kao i, u posljednje vrijeme sve više traženoj, lomnoj žilavosti K_{IC} $MPa\ m^{1/2}$ koja nam uz poznavanje vlačne čvrstoće omogućuje izračunavanje naprezanja loma σ_f i određivanje kritične veličine uključka u mikrostrukturi a_{kr} koji je za određeno naprezanje loma dozvoljen.

1.1 TVRDOĆA, DUKTILNOST I ŽILAVOST ČELIKA ZA OPRUGE

Izdržljivost opruge ograničena je plastičnom deformacijom, umorom materijala i lomom. Jedna od mogućnosti za predviđanje trajnosti opruga je uporaba čelika za poboljšavanje sa sljedećim svojstvima:

- visokom duktilnosti i žilavosti na radnoj temperaturi (od -40 °C do + 50 °C)
- visokom prokaljivošću što omogućuje postizanje zahtijevanih svojstava kod najvećih dimenzija
- visokom čvrstoćom
- omjerom naprezanja tečenja i vlačne čvrstoće $\sigma_{0,2} / \sigma_m > 0,9$
- istezljivošću $A_5 > 10$ %
- kontrakcijom $Z > 30$ %

Čimbenici koji doprinose izotropnosti mehaničkih svojstva su visoka čistoća čelika, niski nivo elemenata u tragovima, odsutnost nemetalnih uključaka, primarnih karbida i karbida izlučenih po granicama kristalnih zrna te homogena mikrostruktura bez mikro pukotina. Tim zahtjevima se metalurški približava korištenjem kontinuiranog lijevanja čelika za opruge prema postupku „Clean steel concept“ [1], i postupka CSR (continuous soft reduction) [2].

Svojstvo kojim se uobičajeno karakterizira kvaliteta provedene toplinske obrade (poboljšavanja) čelika za opruge je njegova **tvrdoća**. Tvrdoća ispitana metodom HRC ili Brinell je svojstvo osnovne (polazne) mikrostrukture čelika za opruge, ukoliko na mjestu utiskivanja nema velikih karbida ili karbidnih nakupina. U kaljenom stanju tvrdoća može biti indikacija odabrane temperature austenitizacije tj ovisi o visini temperature austenitizacije. U poboljšanom stanju tvrdoća je također važna za korisnika iako na osnovi tvrdoće nije moguće razlikovati opruge/čelike, koji su bili kaljeni i popušteni na različitim temperaturama jer je jednaku tvrdoću moguće dobiti kombinacijom temperatura austenitizacije i temperatura popuštanja. Iz tog razloga uvodi se dodatno svojstvo za karakterizaciju tih čelika, a to je **žilavost**.

Svojstva kojima se opisuje otpornost čelika za opruge na lom uslijed preopterećenja su **duktilnost i žilavost**. Za određivanje duktilnosti i žilavosti ne postoji jedna univerzalna metoda pa su u literaturi uglavnom navedene vrijednosti dobivene različitim metodama ispitivanja, a koje nisu međusobno usporedive.

Statičkim vlačnim ispitivanjem na uzorcima bez zareza određuje se vlačna čvrstoća, granica razvlačenja, istezanje i kontrakcija na temelju čega se procjenjuje duktilnost materijala. **Duktilnost** materijala je sposobnost materijala da se pri velikoj plastičnoj deformaciji opire inicijaciji pukotine i lomu. Kod materijala s relativno niskom duktilnošću, u što spadaju i čelici za opruge, kod statičkog vlačnog ispitivanja uočavaju se velika rasipanja rezultata, što je posljedica nehomogenosti materijala i točnosti metode ispitivanja, radi čega se koristi veći broj ispitnih uzoraka te se informacije o vlačnoj čvrstoći temelje na statističkoj analizi. Duktilnost je također moguće procijeniti i iz apsorbirane energije na uzorku pri ispitivanju udarnog rada loma (Charpy-V).

Za procjenu **žilavosti** čelika za opruge najviše se upotrebljava **udarna žilavost** koja se ispituje udarnim radom loma na uzorcima sa zarezom (KV), a koja se naziva i Chapry-jeva žilavost. Žilavost materijala koja se opisuje kao sposobnost materijala da se odupre napredovanju postojeće pukotine pri vlačnom opterećenju, naziva se **lomna žilavost,** $\boldsymbol{K_{IC}}$ i određuje se ispitivanjem na uzorcima sa zarezom i pukotinom u korijenu zareza koji se opterećuju do loma.

Lomna žilavost je bitno svojstvo u slučaju oštrih nepravilnosti i/ili pukotina koje su kod legura definirane kao napetosti uslijed kojih započinje napredovanje postojećih pukotina na atomarnoj razini. Žilavost definirana na ovaj način jedno je od temeljnih svojstava čelika. [3,4]

Kod izražavanja žilavosti čelika za opruge u tehničkoj dokumentaciji koriste se rezultati dobiveni ispitivanjem udarnog rada loma na Charpy-V uzorcima iako energija loma nije direktno povezana sa konstrukcijom opruga. Zanimljivo je da od strane korisnika ne postoje veći zahtjevi za izražavanjem vrijednosti lomne žilavosti K_{IC} u tehničkoj dokumentaciji iako je za konstrukciju opruga važniji podatak o lomnoj nego o udarnoj žilavosti jer pri proračunu opruga od visoko čvrstih čelika treba uzeti u obzir i čvrstoću i žilavost čelika kako bi se spriječio nastanak krhkog loma.

U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja parametara toplinske obrade na mehanička svojstva visoko čvrstog čelika za opruge oznake 51CrV4 proizvedenom u čeličani Štore-Steel d.o.o. Svrha ovog rada je pokazati ovisnost mehaničkih svojstava odabranog čelika za opruge o parametrima toplinske obrade te razliku između vrijednosti svojstava dobivenih modeliranjem za konkretan kemijski sastav čelika i ispitivanjem na konkretnim uzorcima obrađenim različitim parametrima prema modelima. Također želi se vidjeti koja će svojstva postići jedna od šarži srednjeg kemijskog sastava čelika 51CrV4 provedenim toplinskim obradama u odnosu na svojstva koja se očekuju od visoko čvrstih čelika za izradu lisnatih opruga, a to su prvenstveno vlačna čvrstoća *Rm*, u poboljšanom stanju od 1500 MPa do 1800 MPa uz dovoljno visoku lomnu i udarnu žilavost.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U radu je korišten visoko čvrsti čelik za opruge proizveden u čeličani Štore-Steel oznake standardne oznake 51CrV4. Broj šarže čelika je 55870 kemijskog sastava prikazanog u tablici 1.

Tablica 1: Kemijski sastav čelika 51CrV4, šarža 55870

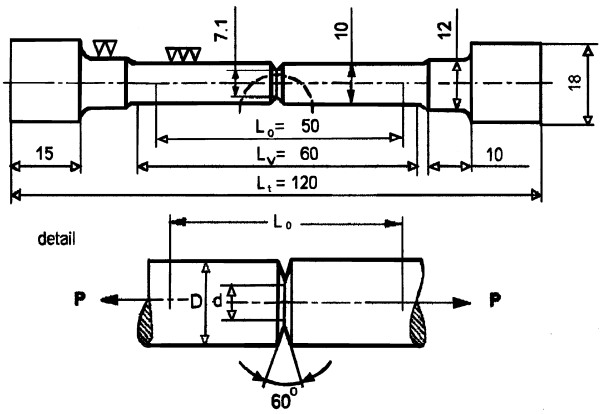
Oznaka čelika	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	%V	%Ni	%Ti	%Sn	%Ca	%N
51CrV4	0,52	0,33	0,93	0,01	0,005	0,93	0,04	0,16	0,14	0,015	0,012	0,0004	0,013

Čelik je dostavljen u toplo valjanom i žarenom stanju u obliku šipki dimenzija 100 mm x 25 mm x 6000 mm iz čega su izrezani uzorci za ispitivanje vlačne čvrstoće *Rm* (N/mm2), lomne žilavosti K_{IC}, MPa $m^{1/2}$ i udarne žilavosti *KV*, J, mjerenje tvrdoće i analizu mikrostrukture. Za svako ispitno stanje (za svaku temperaturu popuštanja) korišteno je šesnaest uzoraka za ispitivanje svakog navedenog svojstva čime je osiguran statistički relevantan broj uzoraka za analizu rezultata. Za analizu mikrostrukture izrezana su po dva uzorka dimenzija Φ 19 x 9 mm za svako ispitno stanje.

Cilj ispitivanja je izrada dijagrama popuštanja za odabranu šaržu čelika i to dijagrame ovisnosti tvrdoće i lomne žilavosti, tvrdoće i udarne žilavosti te tvrdoće i vlačne čvrstoće u ovisnosti o temperaturi popuštanja. U tu svrhu provedena su ispitivanja mehaničkih svojstava standardnim metodama prikazanim u daljnjem tekstu. Iz dijagrama želi se vidjeti da li će se sa odabranim parametrima toplinske obrade dobiti vrijednost vlačne čvrstoće od 1500 do 1800 MPa, a što se zahtijeva od visoko čvrstog čelika za opruge 51CrV4.

Ispitivanje tvrdoće i lomne žilavosti

Za ispitivanje lomne žilavosti korišteni su uzorci sa utorom u kojem je prethodno zarezana inicijalna pukotina od umora dimenzija i oblika prikazanih na slici 1.



Slika 1: Ispitni uzorak za određivanje lomne žilavosti

Na svakoj grupi K_{IC} ispitnih uzoraka mjerena je tvrdoća Rockwellovom metodom na Wilson 4JR tvrdomjeru. Za procjenu linearno elastičnog ponašanja do loma ispitnih uzoraka primjenjuje se jednadžba:

$$K_{Ic} = \frac{P}{D^{3/2}}\left(-1.27 + 1.72\frac{D}{d}\right)$$

gdje je *P*, MPa – opterećenje pri kojem je došlo do loma, *D*, mm – vanjski promjer uzorka, *d*, mm – promjer zarezanog dijela uzorka. Izraz vrijedi ukoliko je zadovoljen uvjet 0.5 < d /D < 0.8. [5]

Ispitivanja lomne žilavosti provedena su na kidalici Instron 1255. Brzina opterećenja bila je 1.0 mm/min na nominalnoj duljini od 100 mm standardnog ispitnog uzorka za vlačna ispitivanja. U ispitivanju su korištene posebno pripremljene kardanske čeljusti koje su osiguravale aksijalnost vlačnog opterećenja. Tijekom ispitivanja mjeren je omjer vlačno opterećenje/pomak (displacement). Kod svih mjerenja omjer je bio linearan, i potvrđena je valjanost gore navedenog izraza.

Ispitivanje udarne žilavosti

Za dobivanje ovisnosti udarne žilavosti i tvrdoće o temperaturama popuštanja udarna žilavost mjerena je Charpy-jevim udarnim radom loma prema ISO 148. Mjerenje pomoću Charpy-jevog bata omogućuje procjenu apsolutnog udarnog rada, tj rada koji je potreban za inicijaciju pukotine i rada potrebnog za propagaciju pukotine. HRC tvrdoća je mjerena na Instron B 2000 tvrdomjeru prema normi SIST EN ISO 6508-1.

Statičko vlačno ispitivanje

Za ispitivanje vlačne čvrstoće *Rm*, MPa, konvencionalne granice razvlačenja $Rp_{0.2}$, MPa, istezljivosti A_5, % i kontrakcije *Z*, % provedeno je standardno vlačno ispitivanje prema normi SIST EN ISO 6892-1.

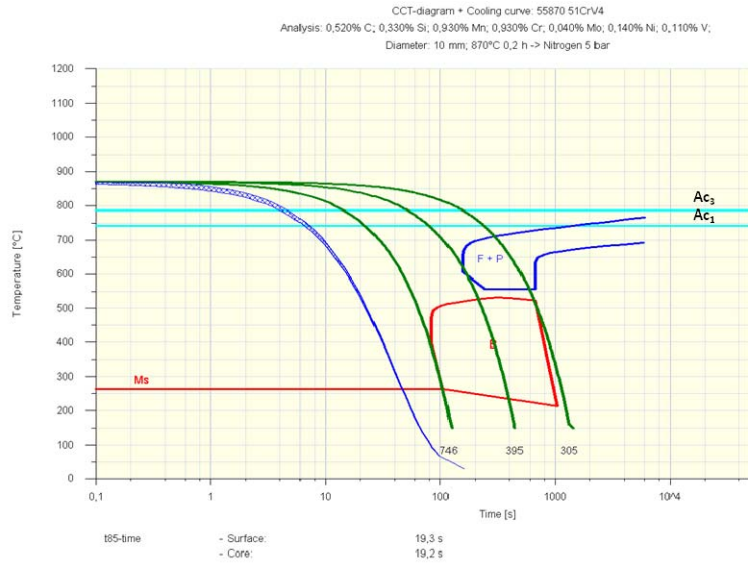
Toplinska obrada uzoraka

Za odabranu temperaturu austenitizacije u preliminarnim ispitivanjima na šarži srednjeg kemijskog sastava od 870 °C najprije je napravljeno modeliranje TTT dijagrama i dijagrama popuštanja u programskom paketu Hardenability.

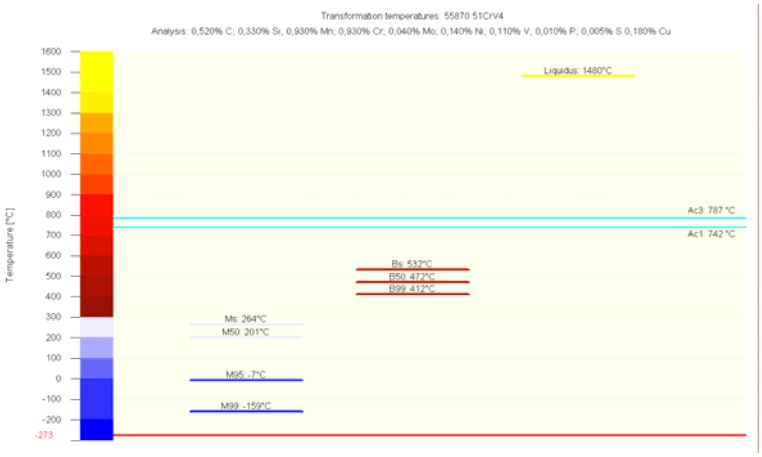
Ispitni uzorci toplinski su obrađeni u horizontalnoj vakuumskoj peći Ipsen s mogućnosti ravnomjernog gašenja plinom pod pritiskom pri čemu se koristi dušik (N_2). Nakon predgrijavanja na 650 °C uzorci su grijani do temperature austenitizacije od 870 °C brzinom od 10 °C/min. Trajanje austenitizacije je bilo 10 min nakon čega su gašeni u struji dušika pod tlakom od 5 bara do temperature 80 °C. Nakon toga uslijedilo je popuštanje ispitnih uzoraka u temperaturnom rasponu od 300 °C do 700 °C pri čemu su po šesnaest uzoraka za ispitivanje vlačne čvrstoće i lomne žilavosti te po dva za analizu mikrostrukture držani na svakoj temperaturi popuštanja jedan sat. Uzorci za ispitivanje udarne žilavosti popuštani su u rasponu od 200 °C to 625 °C.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

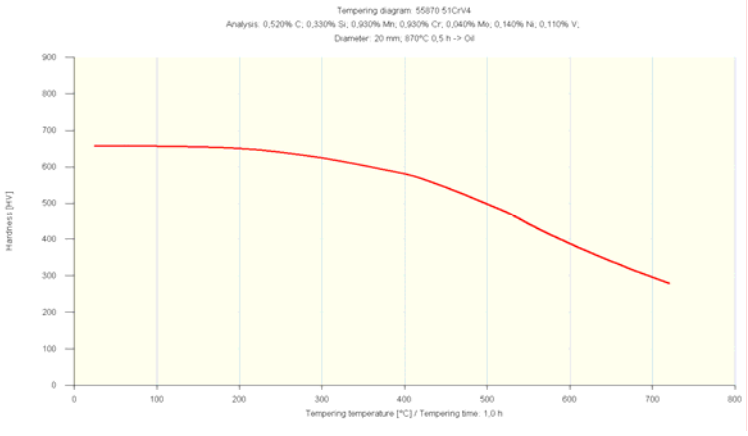
Obzirom da niti jedan čelik iz pojedine šarže nema u potpunosti istovjetan kemijski sastav sa onim koji je naveden u standardu za pojedini čelik, za točan odabir parametara toplinskih obrada potrebno je za svaki kemijski sastav pojedine šarže modelirati TTT dijagrame i krivulje ohlađivanja. U programskom paketu Hardenability za čelik prikazanog kemijskog sastava modelirani su TTT dijagram, krivulje ohlađivanja za ohlađivanje u struji N_2 pod tlakom 5 bar, temperature pretvorbe te dijagrami popuštanja. Na slikama 1, 2 i 3 prikazan je TTT dijagram sa pripadnom krivuljom ohlađivanja, dijagram temperatura transformacije i dijagram popuštanja za čelik 51CrV4 kemijskog sastava šarže 55870 prikazanog u tablici 1, sa odabrane temperature austenitizacije od 870 °C.



Slika 1: TTT dijagram čelika 51CrV4 sa ucrtanom krivuljom ohlađivanja sa temperature austenitizacije 870 °C modeliran u paketu Hardenability

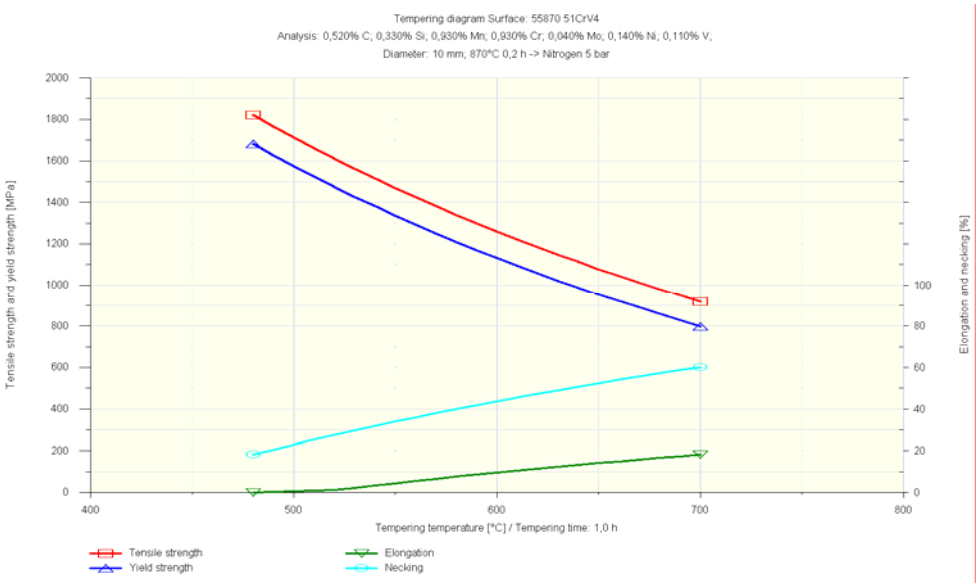


Slika 2: Temperature transformacije za čelik 51CrV4 modeliran u paketu Hardenability



Slika 3: Dijagram popuštanja (ovisnosti tvrdoće o temperaturi popuštanja) za čelik 51CrV4 modeliran u paketu Hardenability

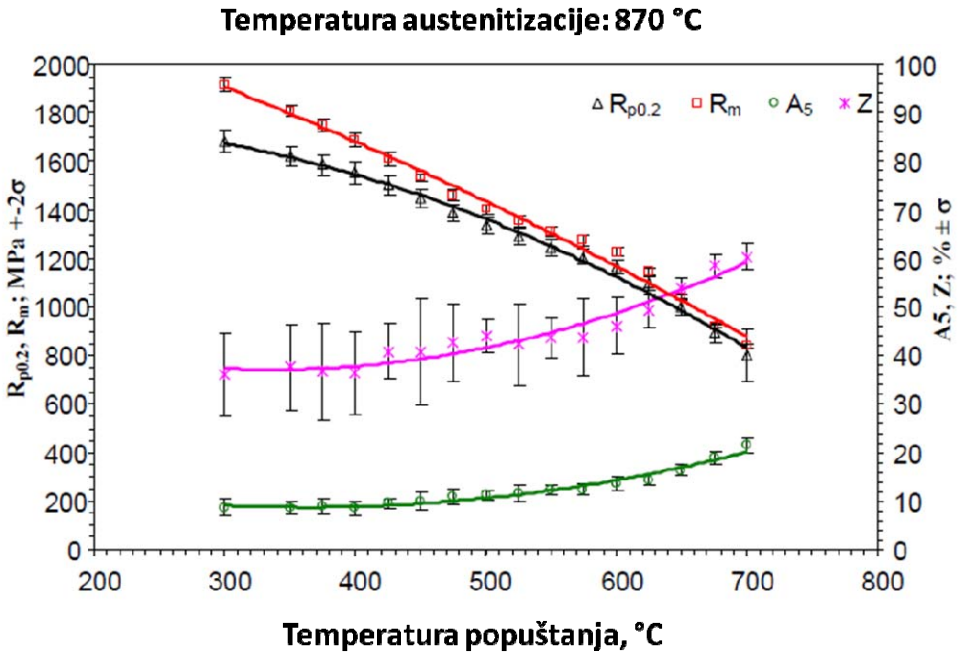
Na slici 4 prikazan je dijagram popuštanja koji pokazuje promjenu mehaničkih svojstava (vlačne čvrstoće *Rm*, MPa, konvencionalne granice razvlačenja $Rp_{0,2}$, MPa, istezljivost *A*, % i kontrakciju *Z*, %) s temperaturom popuštanja na temelju modeliranja vakuumske toplinske obrade čelika 51CrV4 u vakuumskoj peći.



Slika 4: Dijagram popuštanja za čelik 51CrV4 šarže 55870 modeliran u paketu Hardenability

3.1 Dijagram popuštanja s ovisnostima svojstava *Rm*, $Rp_{0,2}$, *A*, *Z* o temperaturi popuštanja

Nakon provedenih ispitivanja mehaničkih svojstava napravljena je statistička analiza rezultata te su konstruirani dijagrami ovisnosti svojstava čelika 51CrV4 (iz šarže 55870) o temperaturi popuštanja. Na slici 5 prikazan je stvarni dijagram ovisnosti mehaničkih svojstava o temperaturi popuštanja.

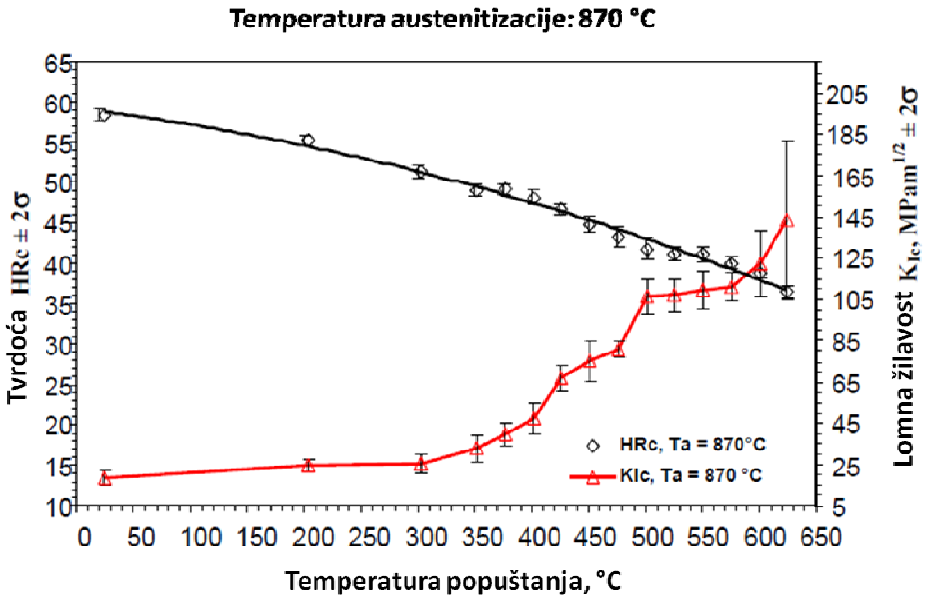


Slika 5: Dijagram popuštanja čelika 51CrV4 za kemijski sastav šarže 55870 austenitiziran na 870 °C

Iz dijagrama na slici 5 je vidljivo da je rasipanje svih rezultata unutar granica ± 2σ u cijelom području odabranih temperatura popuštanja kod vlačne čvrstoće i istezljivosti, a nešto veće kod granice razvlačenja i kontrakcije. U usporedbi s modeliranim dijagramom popuštanja srednja vrijednost vlačne čvrstoće Rm za temperaturu popuštanja 500 °C manja za 219 MPa, a granica razvlačenja Rp0,2 za 144 MPa, a pri temperaturi 650 °C mjerena vlačna čvrstoća Rm veća je za 28 MPa, a Rp0,2 za 112 MPa. Kontrakcija je u usporedbi s modeliranom vrijednosti veća za 16 %, a kontrakcija za 11,2 %. U usporedbi s modelom na temperaturi od 500 °C kod stvarnih uzoraka izmjerena vlačna čvrstoća Rm iznosi 1402 MPa, a u modelu ta vrijednost dobiva se na temperaturi popuštanja od 547 °C.

3.2 Dijagram popuštanja s ovisnostima tvrdoće HRC i lomne žilavosti K_{IC} o temperaturi popuštanja

Visoko čvrsti čelici za opruge vrlo su osjetljivi na zarezno djelovanje radi čega se ispituju i na lomnu žilavost koja se opisuje kao sposobnost materijala da se odupre napredovanju postojeće pukotine pri vlačnom opterećenju. Lomna žilavost mjerena je na uzorcima sa zarezom i inicijalnom pukotinom u korijenu zareza koji su opterećeni do loma. Dijagram popuštanja čelika 51CrV4 (iz **šarže 55870)** za odabranu temperaturu austenitizacije i odabrane temperature popuštanja između 200 °C i 625 °C prikazan je na slici 6.

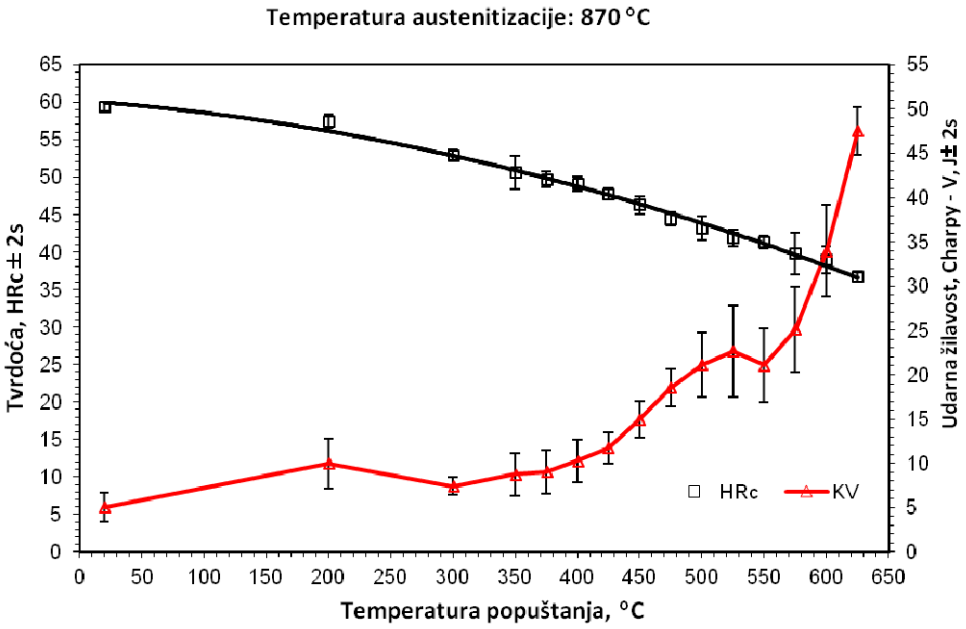


Slika 6: Utjecaj temperature popuštanja na tvrdoću HRC i lomnu žilavost K_{IC} čelika 51CrV4 šarže 55870

Iz dijagrama na slici 6 je vidljivo da je lomna žilavost mjerena i na kaljenim uzorcima zajedno sa uzorcima koji su popuštani na različitim temperaturama. Vidljivo je i da je rasipanje rezultata u rasponu ± 2σ samo kod kaljenih uzoraka i popuštanih na 200 °C. Pri višim temperaturama popuštanja između 300 °C i 525 °C, rasipanje rezultata nešto je veće. Taj trend moguće je pripisati kinetici izlučivanja preciptiata popuštanja što je utjecalo na heterogenost ispitivanog čelika. U području od 500 °C do 575 °C nije došlo do povećanja lomne žilavosti iz čega bi se moglo zaključiti da se nalazimo u području ireverzibilne krhkosti popuštanja, a što bi trebalo dodatno istražiti [6].

3.3 Dijagram popuštanja s ovisnostima tvrdoće HRC i udarne žilavosti Charpy-V o temperaturi popuštanja

Pri izradi ovog dijagrama za ispitivanje udarne žilavosti na standardnim epruvetama sa V zarezom korišten je instrumentirani Charpy-jev bat koji omogućava da osim ukupnog rada potrebnog za lom epruvete odredimo i rad potreban za inicijaciju pukotine te rad potreban za propagaciju inicirane pukotine. Dobiveni dijagram za čelik 51CrV4 (iz šarže 55870) s temperaturama popuštanja u rasponu od 200 °C do 625 °C prikazan je na slici 7.



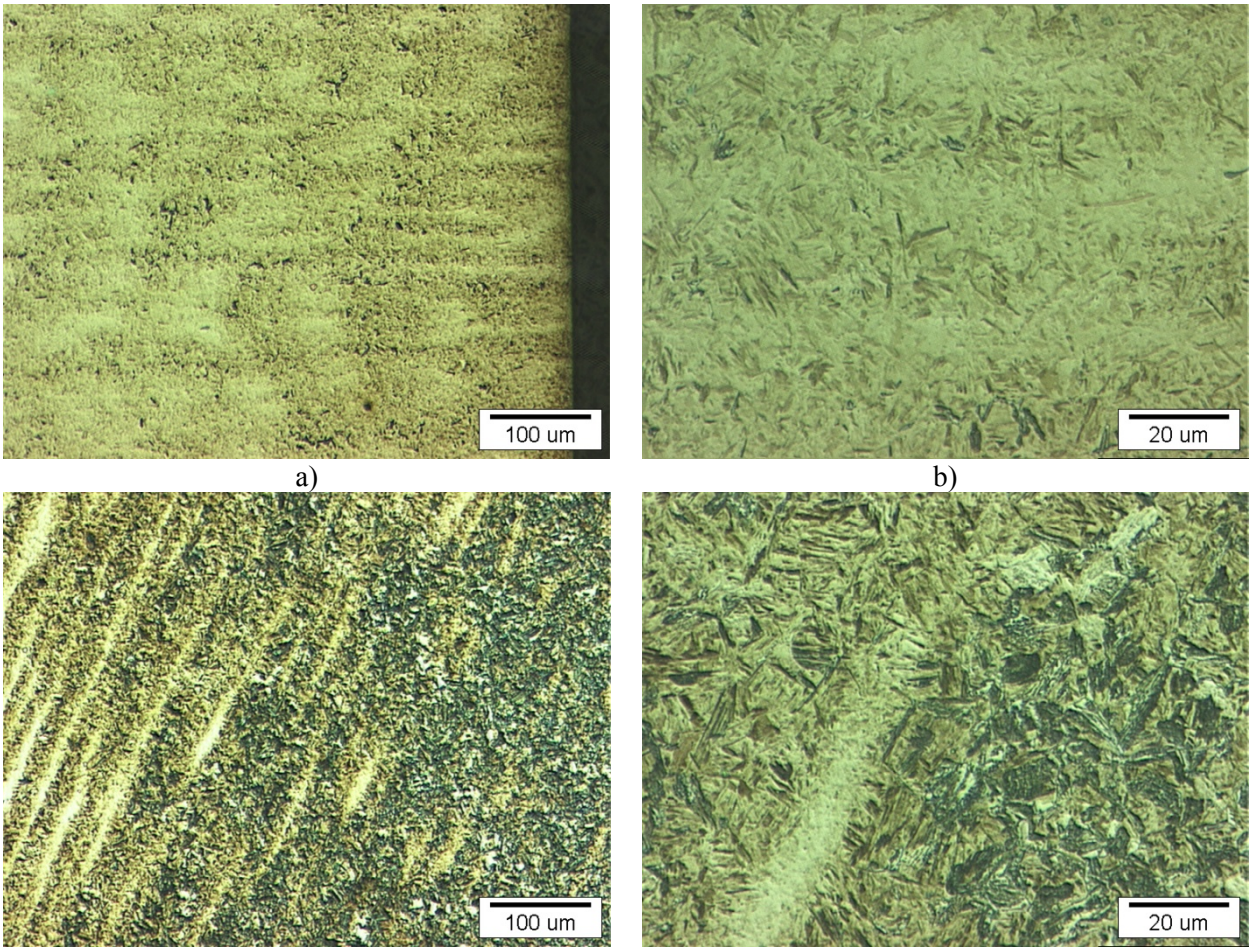
Slika 7: Utjecaj temperature popuštanja na tvrdoću HRC i udarnu žilavost Charpy-V čelika 51CrV4 iz šarže 55870

Iz dijagrama je vidljivo da je tijek tvrdoće i udarne žilavosti u cijelom području popuštanja sličan tijeku krivulje tvrdoće i lomne žilavosti u dijagramu na slici 6. Kao i kod lomne žilavosti Charpy-V žilavost povećava se do temperature popuštanja 525 °C, u području od 500 °C do 550 °C je približno jednaka nakon čega se ponovo povećava. Taj trend se također može pripisati kinetici izlučivanja precipitata popuštanja. Iz dijagrama je vidljivo da je rasipanje rezultata unutar jednakih granica do temperature popuštanja 475 °C nakon čega se rasipanje povećava. U rasponu 525 °C do 575 °C opaža se smanjenje udarne žilavosti, koje potvrđuje ispitivanje lomne žilavosti, radi čega pretpostavljamo da smo unutar područja ireverzibilne krhkosti popuštanja [7,8].

3.4 Analiza mikrostrukture

Mikrostruktura je analizirana na svim ispitnim uzorcima na svjetlosnom mikroskopu Microphot FXA (Nikon) s 3CCD kamerom Hitachi HV-C20AMP. Na slici 8 prikazana je mikrostruktura uzoraka u kaljenom stanju. Vidljivo je da se mikrostruktura sastoji od nepopuštenog martenzita i bainita. Na slikama

su također vrlo jasno vidljiva područja pozitivnih (svijetlih) i negativnih (tamnih) segregacija zbog slabijeg nagrizanja nepopuštenog martenzita.



a) b)

c) d)

Slika 8: Mikrostruktura uzoraka za ispitivanje lomne žilavosti u kaljenom stanju
a) i b) uzorak s najmanjom lomnom žilavosti K_{IC} (K_{Ic} = 16.2 MPa m1/2 i HRC = 58,9)
c) i d) uzorak s najvećom lomnom žilavosti K_{IC} (K_{Ic}= 22.3 MPa m1/2 i HRC = 58,1)

4. ZAKLJUČAK

Iz provedenih ispitivanja moguće je zaključiti da se visoko čvrsti čelik za opruge 51CrV4 uspješno može toplinski obraditi u horizontalnoj vakuumskoj peći sa gašenjem u struju dušika N2 pod tlakom od 5 bara. Postignuta tvrdoća nakon kaljenja bila je 58,4±0.8 HRC što je dovoljno da bi čelik nakon jednostrukog popuštanja postignuo zahtijevanu tvrdoću od 30 do 50 HRC.

Mikrostruktura postignuta odabranim parametrima toplinske obrade sastoji se od popuštenog martenzita i bainita (≈ 20 vol%). Takva mikrostruktura je zadovoljavajuća prema standardima za opruge prema TB1402 (Scania Standard STD512090 i STD4153) prema kojem je u sredini opruge dozvoljeno 80 % martenzita.

Iz dijagrama popuštanja vidljivo je da se rezultati dobiveni modeliranjem razlikuju od rezultata postignutih ispitivanjem na toplinski obrađenim uzorcima te da se toplinskom obradom može za

konkretan čelik postići vlačna čvrstoća 1500 MPa do 1800 MPa koja se očekuje od visoko čvrstih čelika za izradu lisnatih opruga.

Zahvala

Ispitivanja su provedena u okviru projekta „Super čista martenzitno-bainitna dupleks legura ultra visoke čvrstoće za produljenje trajnosti lisnatih opruga“ koji financira Štore-Steel, d.o.o., Štore, Slovenija te im se ovim putem zahvaljujemo.

LITERATURA

[1] A. Sandberg, M. Nzotta: „High performance matrix tool steels produced via a clean steel concept“, 7th Tooling Conference, Torino, 2-6 May 2006

[2] P. Hansson: „New Multi-purposte pre-hardened tool steels“, 7th Tooling Conference, Torino, 2-6 May 2006

[3] H. Jesperson: „Touhgness of Tool Steels“, Proceesing oft he 5th International Conference on Tooling, Leoben, 1999.

[4] R. Ebner, H. Leitner, F. Jeglitch, D. Caliskanoglu: „Methods of Property Oriented Tool Steel Design“, Proceesing oft he 5th International Conference on Tooling, Leoben, 1999.

[5] B. Senčič, V. Leskovšek: „Fracture toughness of vacuum heat treated spring steel 51CrV4“, Materials and Technology, 45 (2011), 67-73

[6] V. Leskovšek: Optimization of the vacuum heat treatment of high-speed steels, University of Zagreb, 1999 (Ph. D. thesis).

[7] B. Ule, F. Vodopivec, M. Pristavec, F. Grešovnik: „Temper Embrittlement of 5 wt.-% Cr Hot Work Die Steel“, ŽEZB, 1990.

[8] A. Shekhter, S. Kim, D. G. Carr, A. B. L. Croker, S. P. Ringer: „Assessment of tempre embrittlement ina n ex-service 1Cr-1Mo-0,25V power generating robot by Charpy-V notch testing, KIC fracture toughness and small punch test“, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2002, 79 (8-10), 611-615

University of West Bohemia in Pilsen

Influences of inhomogeneity of thickness of thin films created by different deposition process on mechanical properties

Štěpánek Ivo, Rádl Karel, Department of Materials Science and Metallurgy, University of West Bohemia, Univerzitní 22, Pilsen, Czech Republic

Abstract: The paper deals with the evaluation of inhomogeneity of thickness of thin films, which was created by different deposition processes. Inhomogeneity of thickness can influence the properties and the behaviour of systems thin film – substrate. The inhomogeneity of thickness was evaluated, namely, by X-ray fluorescent method. The thin films created by PVD, CVD and PA CVD deposition process are evaluated. The mechanical properties and the behaviour are evaluated, namely, by indentation methods scratch indentation and static indentation with different value of normal force, different modes of measurement and by using different kinds of indenters.

Keywords**:** *thin films, inhomogeneity of thickness, x-ray fluorescence, static indentation, scratch indentation, mechanical properties*

Introduction

The optimisation of deposition processes are in the most time realised on samples, which deposite by thin film with the same conditions as surface treated products. The samples has in the most examples the better prepared surface before deposition process. The preparing of surface of basic material namely roughness before deposition process can influence final properties and behaviour of systems thin film – substrate [1]. In the second differences of geometry and weight between samples and products are very important, too and influence final properties of systems thin film – substrate. The first of all there is possible to control differences by measurement thickness, but here is important to select right method, by which is possible to measure thickness non destructive and in small area and on complicated geometry [2]. In the second there are possibility control properties and behaviour in small area and in example on cutting edge of tool by nanoindentation, which is non destructive, too if small value of load is used.

The possibilities of measurement of inhomogeneity of thickness

The measurement of inhomogeneity must be realised by method which enable measurement in very small areas and enable control position of measurement with good precision of setting place of measurement. There is not possible to use method kalotest because needed area for measurement is very large and sensitivity is very small. The X-ray fluorescent method enable measurement of thickness after calibration on measurement of thickness. If it is not possible to provide calibration here is possibilities to evaluate changing of thickness from measured x-ray fluorescent spectrums on the surface of systems thin film – substrate. X-ray fluorescent method enable to measure in very small area by setting collimator with small diameter about 0.1 mm and smaller in some direction. The measured systems are the systems thin film – substrate with thin films created by PVD – low voltage reactive arc evaporation in vacuum, CVD and PA CVD methods.

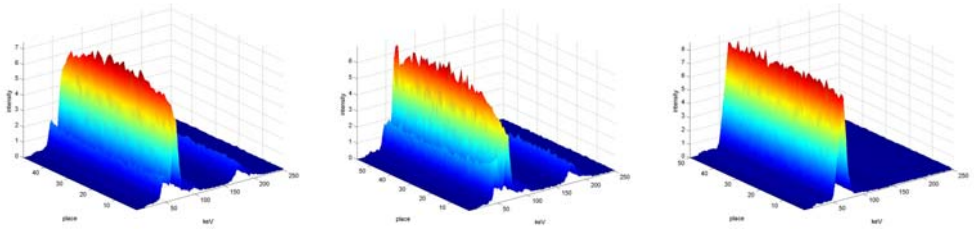


Fig. 1: Profile of X-ray spectrums measured across surface of sample with system thin film – substrate with thin films prepared by CVD, PVD a PA CVD technology

Fig. 1 show inhomogeneity of thickness across surface of samples with thin films prepared by different technology processes CVD, PVD and PA CVD. All samples show some inhomogeneity of thickness. The highest inhomogeneity is on sample with thin film prepared by PA CVD method and then prepared by PVD method.

The mesurement of changing of properties and behaviour by static indentation

The first measurement was realised by static indentation tests. Static indentation enable to evaluate hardness properties and its changing across surface of samples and evaluate changing of properties by influence inhomogeneity of thickness thin films. Static indentation enable to evaluate adhezive cohezive behaviour of systems thin film – substrate and cohezive behaviour of basic matrials. Indenter diamond Rockwell with diameter of tip 0.2 mm was selected for measurement on all systems thin film – substrate with thin films prepared by PVD, CVD and PA CVD method. The value of normal force was selected 80 N. Other measurement was realised with using diamond indenter Vickers because this indentation enable evaluation fracture properties by initiation and expansion cracks from diagonals. Normal force was selected 80 N and measurement was realised on all systems thin film – substrate above mentioned.

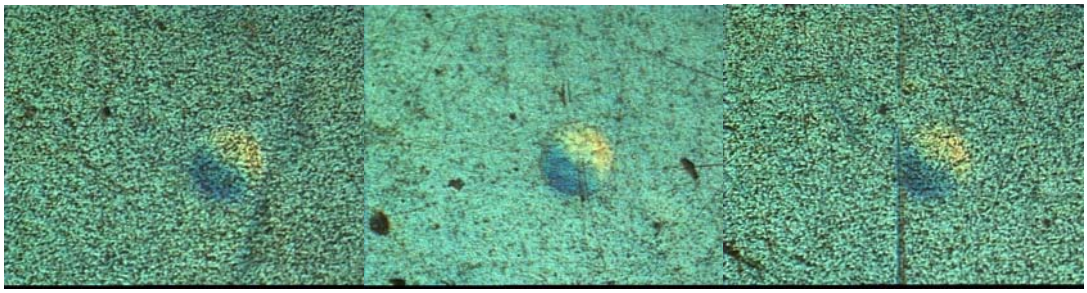


Fig. 2: Indents created by Rockwell diamond indenter on system thin film (CVD) – substrate with using normal force 80 N on different place across surface of sample.

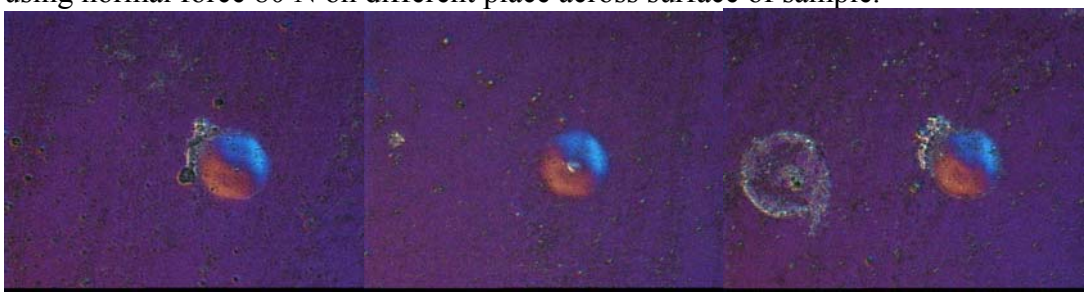


Fig. 3: Indents created by Rockwell diamond indenter on system thin film (PVD) – substrate with using normal force 80 N on different place across surface of sample.

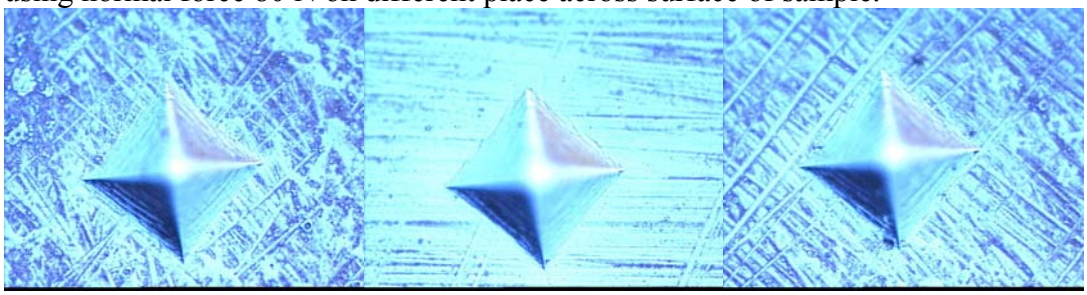


Fig. 4: Indents created by Vickers diamond indenter on system thin film (CVD) – substrate with using normal force 80 N on different place across surface of sample.

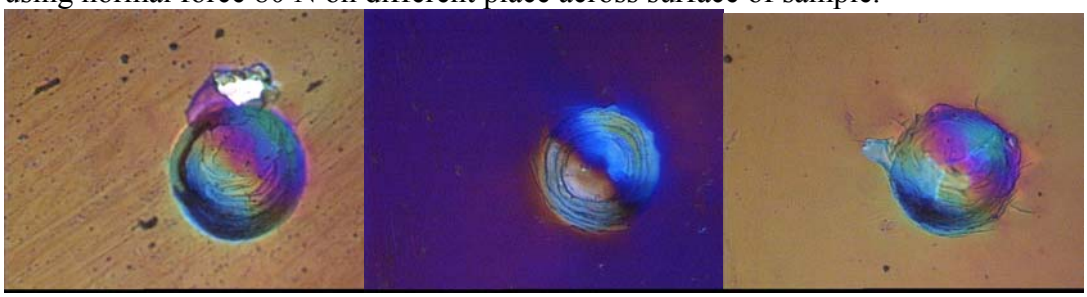


Fig. 5: Indents created by Rockwell diamond indenter on system thin film (PA CVD) – substrate with using normal force 80 N on different place across surface of sample.

Fig. 6: Indents created by Vickers diamond indenter on system thin film (PA CVD) – substrate with using normal force 80 N on different place across surface of sample.

Fig. 1 – Fig. 6 show what failuring around indents on surfaces with thin films PVD and PA CVD is different in different places across surface of samples. The most different is failuring in dependence on measured place on surface of system thin film – substrate with thin films created by PA CVD method.

Scratch indentation with increased normal force

Scratch indentation enable to evaluate adhesive cohesive properties and behaviour of systems thin film – substrate above mentioned, cohesive properties and behaviour of basic materials. The measurement is possible to realise with constant normal force or increased normal force. The mode with increasing normal force bring much more information about behaviour of systems thin film – substrate but need much large area for measurement. The measurement is influenced by inhomogeneity of thickness of thin films, too. Here is possible to evaluate only properties on two or three parts of samples. The measurement was realised with indenter diamond Rockwell with diameter of tip 0.2 mm. The maximal normal force was selected 80 N. The dependence of acoustic emisssion signal and ration of tangential force and normal force on increased normal force was measured during all measurement by scratch indentation

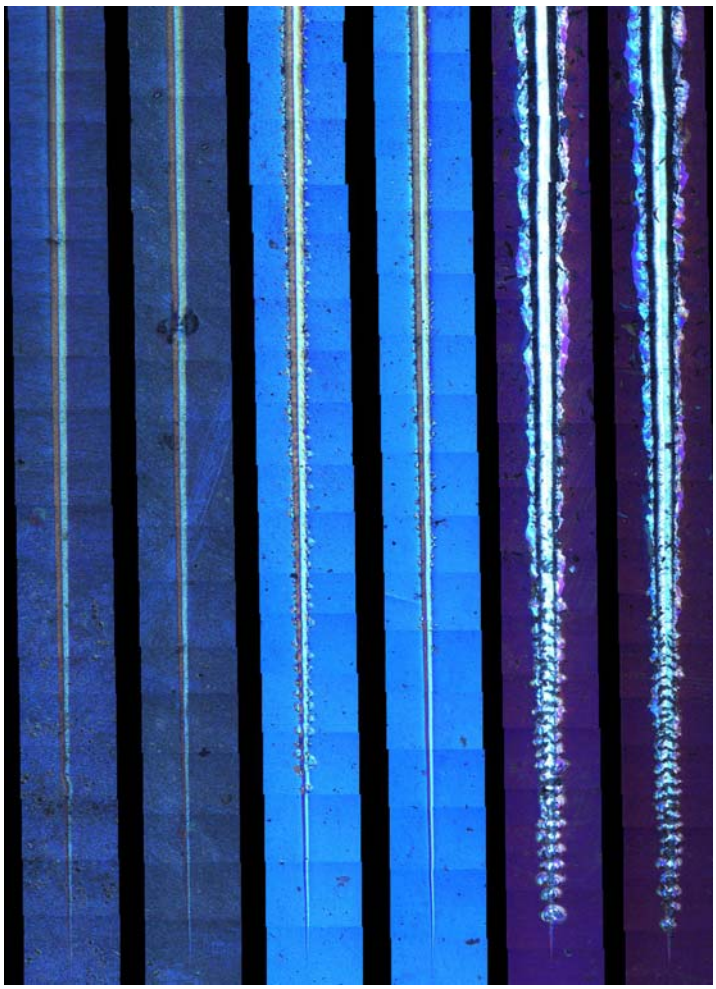


Fig. 7: Scratches created by increased normal force from 0 N to 80 N on two different places on each sample with thin films created by CVD, PVD and PA CVD technology.

Fig. 7 show what failuring around indents on samples with thin film create by CVD technology not markedly different, but on samples with thin film created by PVD and PA CVD technology the failures are very different in dependence on measured place.

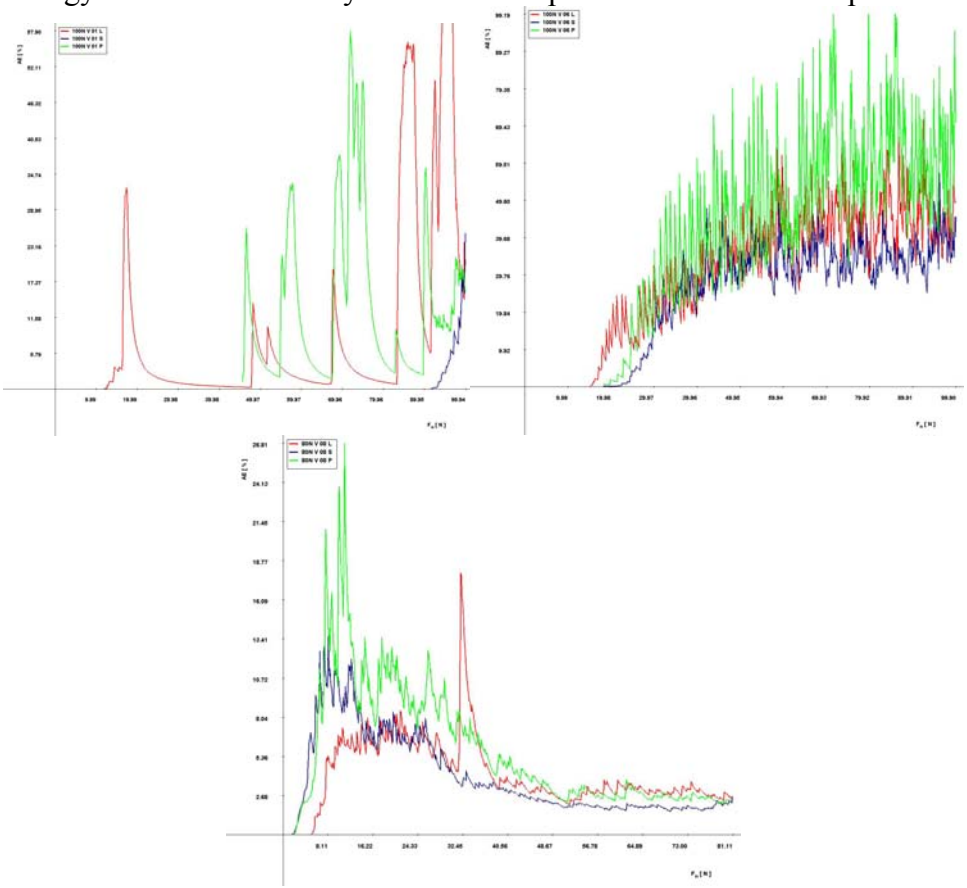


Fig. 8: Dependence of acoustic emission signal on normal force sensed during scratch indentation with increased normal force on surfaces of systems thin film – substrate with thin film created by CVD, PVD and PA CVD technology in three different places on each sample.

Fig. 8 show differences in dependence of acoustic emission signal on normal force sensed during measurement in different places on surface of sample. The biggest differences are on surface with thin film created by PA CVD technology and in the next on surface with thin film created by PVD technology.

Scratch indentation with constant normal force

Scratch indentation was realised on the base prepared parameters from results of measurement in mode with increased normal force. The selection of normal force was realised, where is increased signal of acoustic emission in dependence on normal force and creation of small adhesive cohesive failures around the scratches. In the next step the measurement by constant normal force was realised across all diameter of surface of sample. During the all measurement by scratch indentation with constant normal force the dependence of acoustic emission signal on meaured place was recording and evaluated.

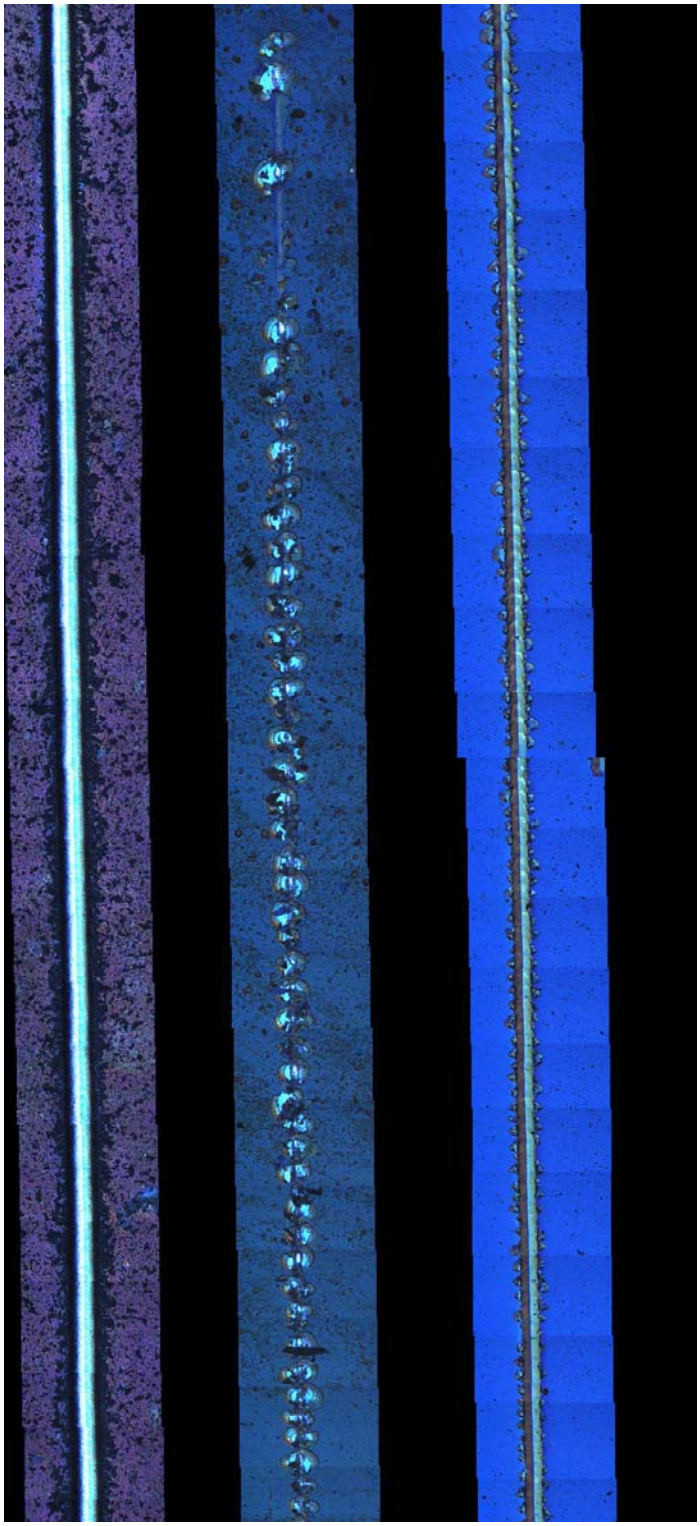


Fig. 9: Scratches created by constant normal force on sample with thin films created by CVD, PVD and PA CVD technology.

Fig. 9 show differences in failuring aroung the scratches on sample with thin film created by PVD technology and on sample with thin film created by PA CVD technology. The scratches are realised across all diameter of sample from one end to the other end of sample. The main differences are between center of sample and the edge of sample on both samples with thin film created by PVD and PA CVD technology.

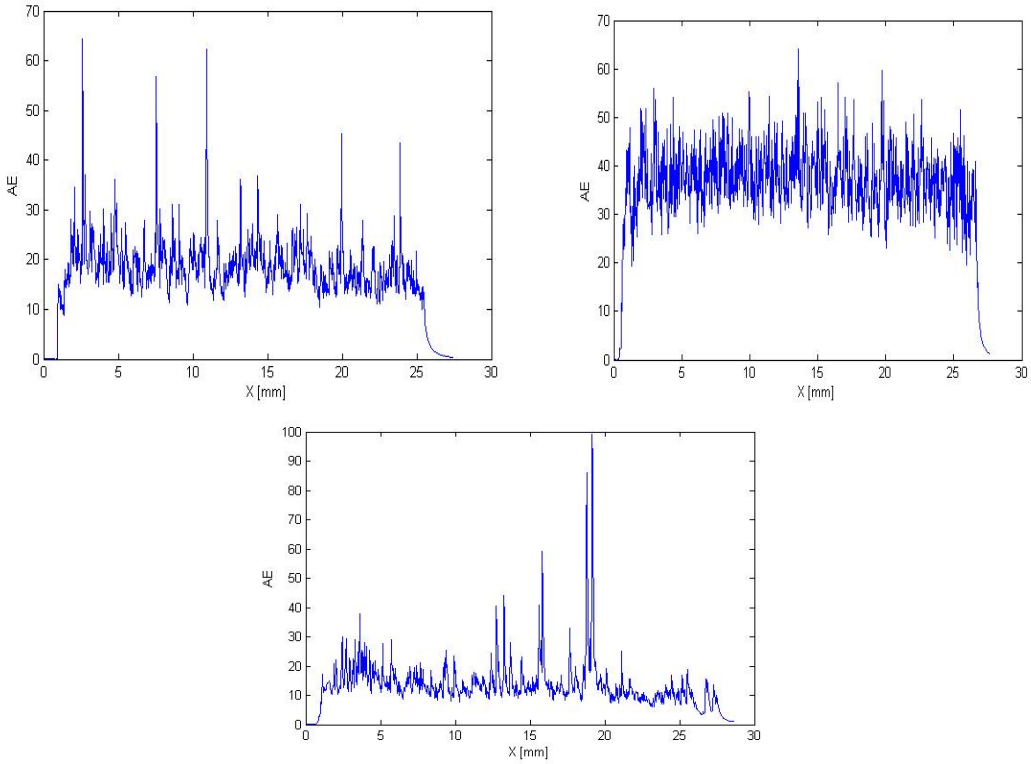


Fig. 10: Dependence of acoustic emission signal on place of measurement sensed during scratch indentation with constant normal force on surfaces of systems thin film – substrate with thin film created by CVD, PVD and PA CVD technology.

Fig.10 show differences of acoustic emission signal on all samples with systems thin film – substrate during measurement across all diameter of samples. The acoustic emission signal is the most sensitive on differences, therefore here is possible to analyse differences on systems which show not differences marked during study morfology of scratches.

Conclusion

In this paper the inhomogeneity of thickness was measured by x-ray fluorescent method, which enable measurement in very small areas by setting small diameter of collimator. The inhomogeneity of thickness was measured on samples with systems thin film – substrate, where thin films was created by different technology processes – CVD, PVD and PA CVD method. The highest inhomogeneity was evaluated on systems with thin film prepared by PA CVD method and then on systems with thin films created by PVD method. The relatively good homogeneity was on sample with thin film prepared by CVD method.

In the next step the influences of inhomogeneity of thickness on mechanical properties and behaviour was evaluated by indentation method of measurement – static and scratch – with using different value of normal force and different kind of indenter – Rockwell and Vickers. The results from static indentation show, what inhomogeneity of thickness has marked influence on creation of failures around indents namely on systems with thin film created by PA CVD and on systems with thin films created by PVD method. The measurement by scratch indentation was realised in two modes – increased normal force and constant normal force. Both scratch indentation measurement give results about marked

influence of inhomogeneity of thickness on mechanical properties and behaviour during scratch indentation stress. The lowest differences are on system with thin film created by CVD technology. The largest influence is on system with thin film created by PVD technology. System with thin film created by PA CVD show the lowest resistivity to scratch indentation stress. Much more sensitive for catching influence of inhomogeneity of thickness on creation of failures have acoustic emission signal sensed during scratch indentation.

The results show what thickness of thin films can be inhomogeneity across surface of samples or final products namely created by PA CVD and PVD method and it is very important these results calculate in optimalization of deposition process in application namely on complicated geometry of products.

Literature

1. I.Stepanek, J.Michálek, R.Němec, M.Tengler, Evaluation of very thin films created by depositon process and degradation process by nanoindentaion tests, proceedings of conference Matrib 2004, Croatia 2004
2. I.Stepanek, Evaluation of mechanical behaviour very different kind of material and thickness of films, proceedings of conference Matrib 2002, Croatia – Vela Luka 2002

University of West Bohemia in Pilsen

Evaluation of methods for analysis surface layers of polymer materials after temperature degradation by nanoindentation

Štěpánek Ivo, Sladká Jana, Department of Materials Science and Metallurgy, University of West Bohemia, Univerzitní 22, Pilsen, Czech Republic
Tengler Marek, STEVENSON AND ASSOCIATES Office in Czech Republic, Vejprnicka 56, Pilsen, Czech Republic

Abstract: The paper deals with the evaluation of methods for the analysis of surface layers of polymer materials after temperature stress by nanoindentation analytic method. The degradation process influences surface properties of materials and material systems and creates surface layers on these materials or changes properties and behaviour to the depth under surface of material systems. The degradation process by temperature has influence on some kind of polymer materials and influence properties and behaviour to the depth of these materials from surface. Nanoindentation measurement by different measured modes and different value of load are used for the evaluation of changing of properties and behaviour of polymer materials. The changing of chemical composition is evaluated by X-ray fluorescent method.

Keywords: *surface layers, mechanical properties, nanoindentation, x-ray fluorescence, ageing of polymers*

Introduction

The thin films are created by deposition process as controled process of its creation by deposition parameters. The thin films are created by modification process, too with controled the parameters of these technology processes. The thin films are created as single, multilayers, gradient and so on. The degradation processes create thin films, too on surface or as modification to the depth of material systems from surface. This kind of thin film – substrate systems are multilayer systems or gradient systems. The control of process of degradation is possible by sensitive analytical methods as nanoindentation with different maximal load of indentation and different modes of measurement. Different analytical methods were optimized during solution goals correlation between deposition parameters and properties and behaviour of systems thin film – substrate [1] and solution of goals to optimize analytical methods for possibility evaluation of systems thin film – substrate with very different resistivity, hardness, thickness, substrate [2] and so on. These experiences are used for

optimisation analytical methods for evaluation of surfaces after corrosive and temperature degradation processes.

Nanoindentation measurement of polymer materials

At the first there are realised the basic evaluation of properties and behaviour of different type of polymer materials by nanoindentation. The standard measured mode of nanoindentation was used with setting different maximal value of load. The indentation curves measured during loading, time delay in maximal load and during unloading show much more elastic deformation then plastic deformation on sample 1. Only nanoindentation has possibility to evaluate materials with marked elastic deformation. The limit of maximal indentation depth is about 20 microns. The maximal load must be reduced from this point of view. The properties and behaviour can be different in different depth from point of view natural ageing of polymer materials and from point of view producing of polymer materials, too. Indentation with different value of load brings information about properties and behaviour from different depth under surface (Fig. 1 and Fig. 2).

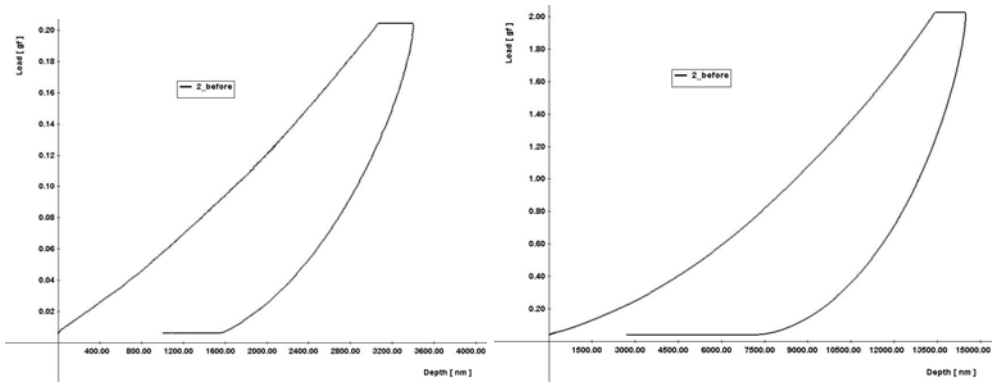


Fig. 1: Indentation curves measured on surface of polymer material sample 1

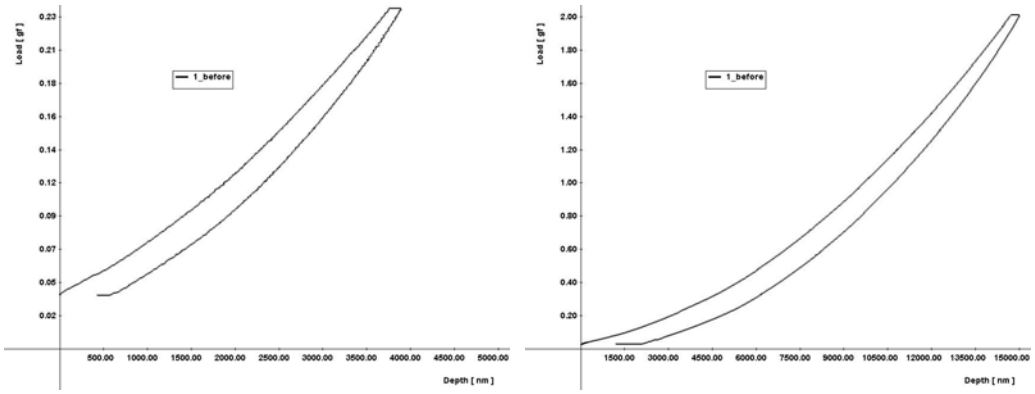


Fig. 2: Indentation curves measured on surface of polymer material sample 2

Cyclic nanoindentation measurement of polymer materials

The cyclic nanoindentation bring much more information about behaviour of surface of polymer materials because during indentation step by step increase maximal load during several indentation tests with evaluation depth during loading, time delay in maximal load and during unloading. Step by step increasing depth in maximal load bring information from different depth from surface about changing of elastic and plastic deformation, changing of

hardness in different depth and hardening during indentation process of stress. Here is possible to evaluate natural ageing created from time of production polymer material to the time of evaluation properties. These measurement give a start point for evaluation of changing after non-natural ageing created by temperature heating in long time. The measurement was created with using different value of final maximal load in the end of all cyclic measurement (Fig. 3 and Fig. 4). This setting increase information from large interval of depth under surface and increase sensitivity in small depth under surface, too.

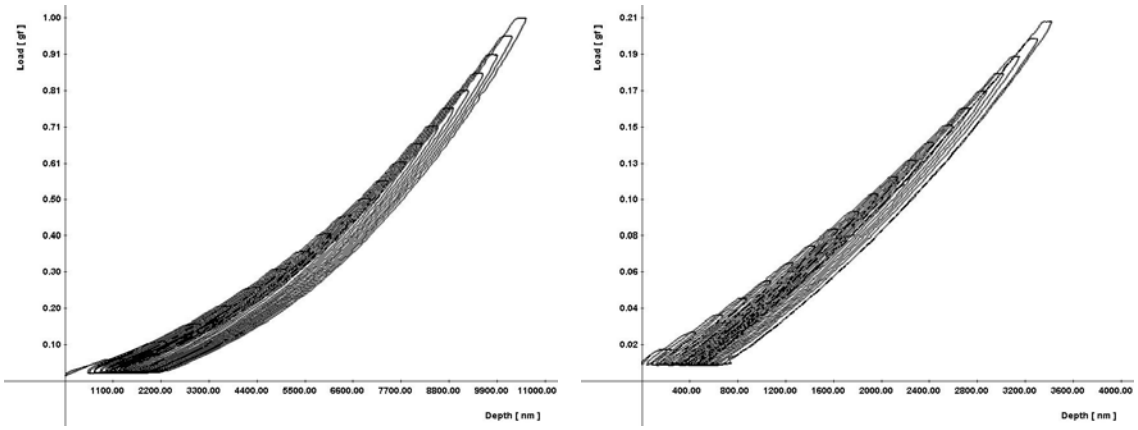


Fig. 3: Cyclic indentation curves measured on surface of polymer material sample 1

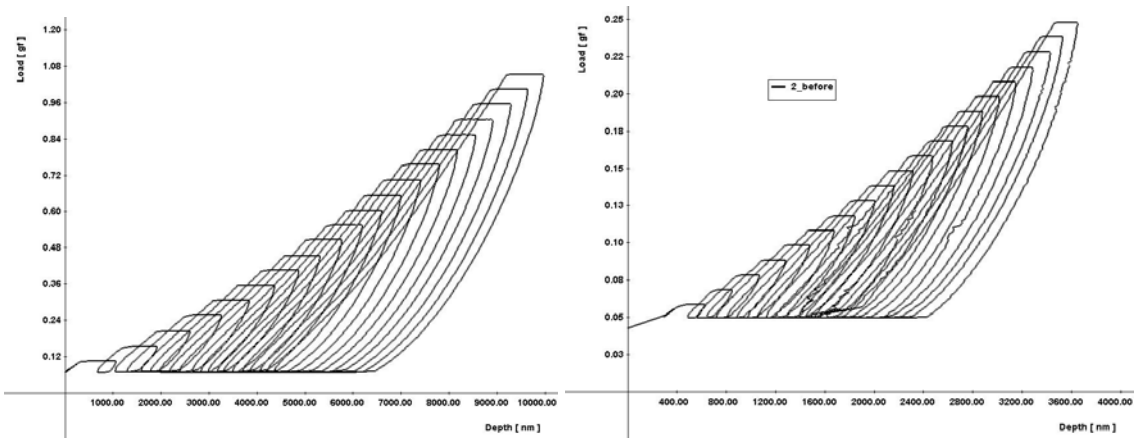


Fig. 4: Cyclic indentation curves measured on surface of polymer material sample 2

Evaluation of chemical composition of polymer materials

Surface sensitive method for evaluation of changing chemical properties is x-ray fluorescent method. This method gives the possibility to evaluate chemical composition from relatively small and relatively large depth for evaluation properties and behaviour in degraded surface layers by corrosive stress, temperature stress therefore ageing process during temperature heating in long time, too. There is very important at the first to analyse starting point of chemical composition before ageing process (Fig. 5). The polymer materials are namely amorphous and x-ray fluorescent spectrums are very complicated but for evaluation changing in composition it is sufficient. The polymer materials have different additives and from evaluation of amount of these additives give good possibility for evaluation its changing.

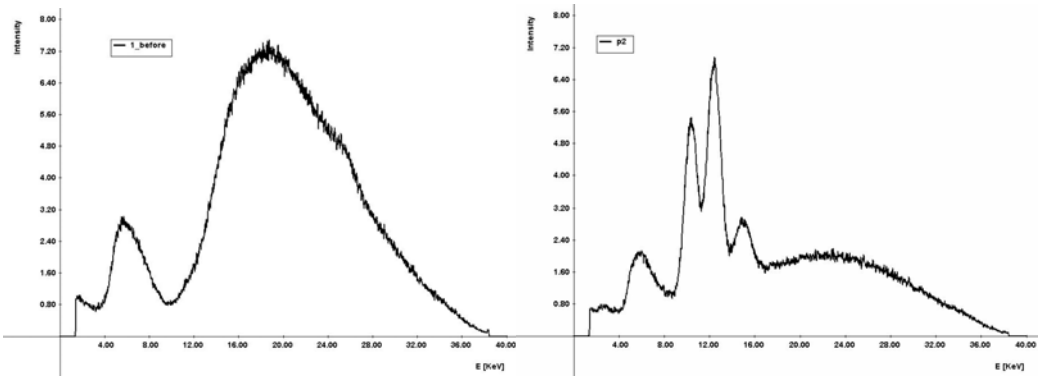


Fig. 5: X-ray fluorescent spectrum on sample 1 and sample 2 of polymer material

Ageing process of temperature degradation of polymer materials

The samples of polymer materials were exposed to action high temperature environment in furnace. There was realised experiments with temperature heating in long time by step by step stress and realisation temperature ageing to the 800 hours and heating was realise to about 100 C. The measurement was realised on 2 different samples from 2 different kinds of polymer materials. The sample 2 of polymer materials has as marked additive Pb.

Analysis polymer materials after ageing process by x-ray fluorescent method

The changing of chemical composition after ageing was tryed to evaluate by x-ray fluorescent method. Here are three possibilities – analyse chemical composition after calibration for analysis chemical composition, analyse thickness of thin films on surface of basic material and analyse x-ray fluorescent spectrum. Evaluation after calibration for analysis of chemical composition is not possible to use, because we do not have standards for this analysis. Evaluation after calibration on analysis of thickness of thin films created by degradation process is not possible to use, too, because there is not contrast in chemical composition of degraded surface layers and basic state of substrate. The analysis of changing of x –ray fluorescent spectrum gives acceptable possibility to evaluate changing after ageing process. The standard measurement give spectrum with high noise. There was realised changing of measured parameters and setting of equipment for decreasing noise and get more precise spectrums Fig. 6.

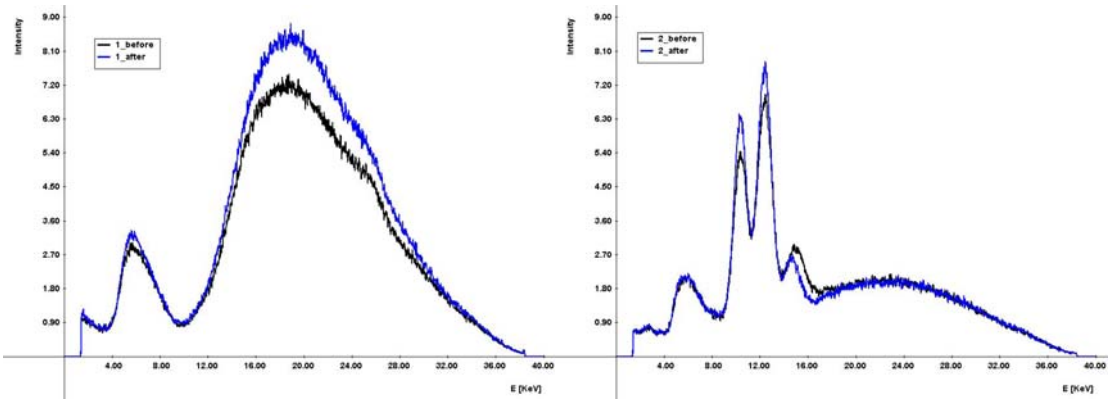


Fig. 6: X-ray fluorescent spectrums on sample 1 and sample 2 of polymer material before and after ageing process of temperature stress.

Analysis of changing mechanical behaviour by nanoindentation

The samples of polymer materials were measured by nanoindentation after ageing process. At the first the same value of maximal load was used for measurement samples of polymer materials after ageing process for possibilities comparing mechanical behaviour before and after ageing process of degradation. At the second large value of maximal load was used for evaluation changing properties to maximal depth under surface, which enable nanoindentation measurement (Fig. 7 – Fig. 9). It is about 20 microns to the depth under surface, but measurement is influenced from higher depth.

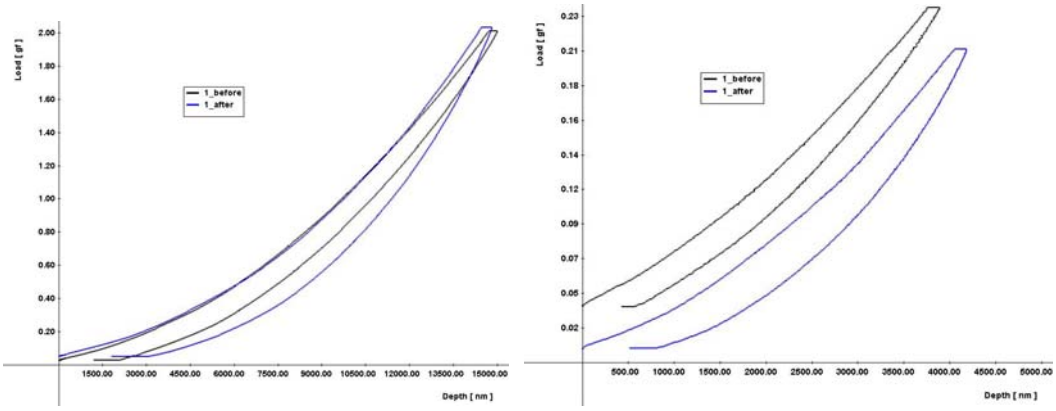


Fig. 7: Indentation curves measured on polymer material – sample 1 after ageing

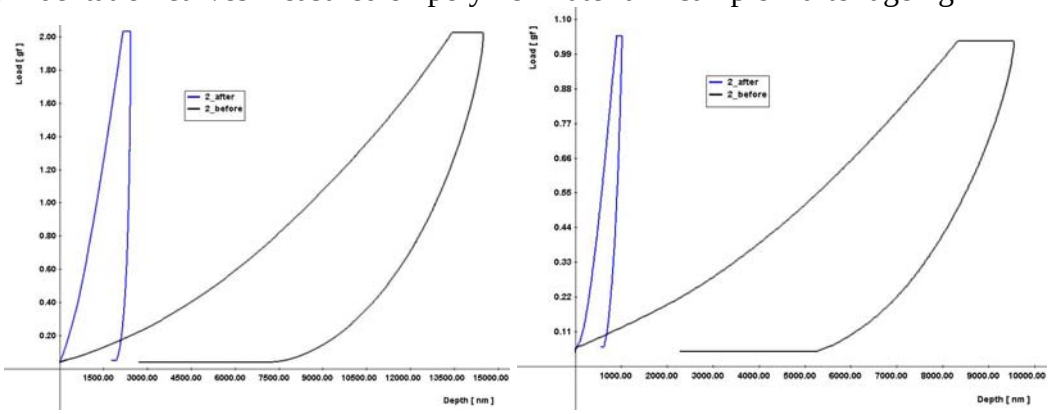


Fig. 8: Indentation curves measured on polymer material – sample 2 after ageing

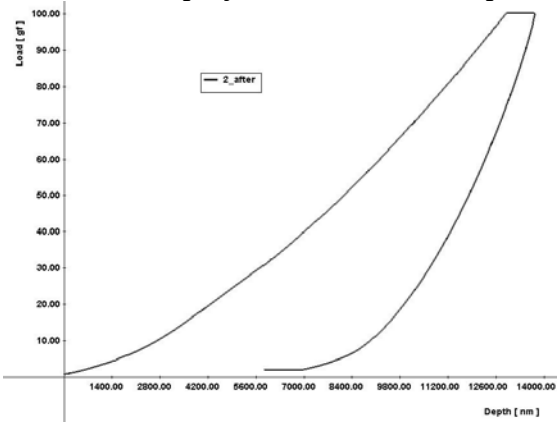


Fig. 9: Indentation curve measured on polymer material – sample 2 after ageing

Analysis of changing mechanical behaviour by cyclic indentation

The samples of polymer materials were measured in the other step by cyclic nanoindentation after ageing process of degradation. At the first the measurement from point of view good comparison between before and after degradation process was realised with the same value of maximal load. At the second the measurement was realised with value of maximal load from point of view to get information about changing mechanical behaviour in the large depth under surface (Fig. 10 – Fig. 13).

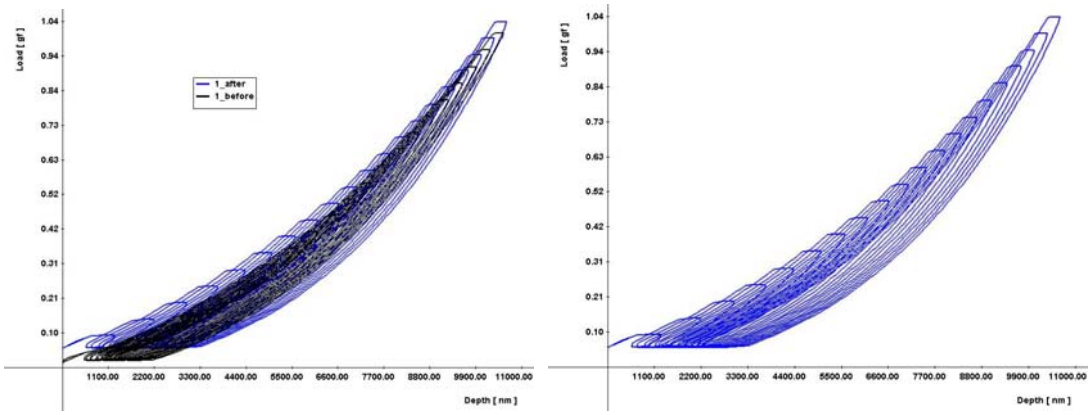


Fig. 10: Cyclic indentation curve measured on polymer material – sample 1 after ageing

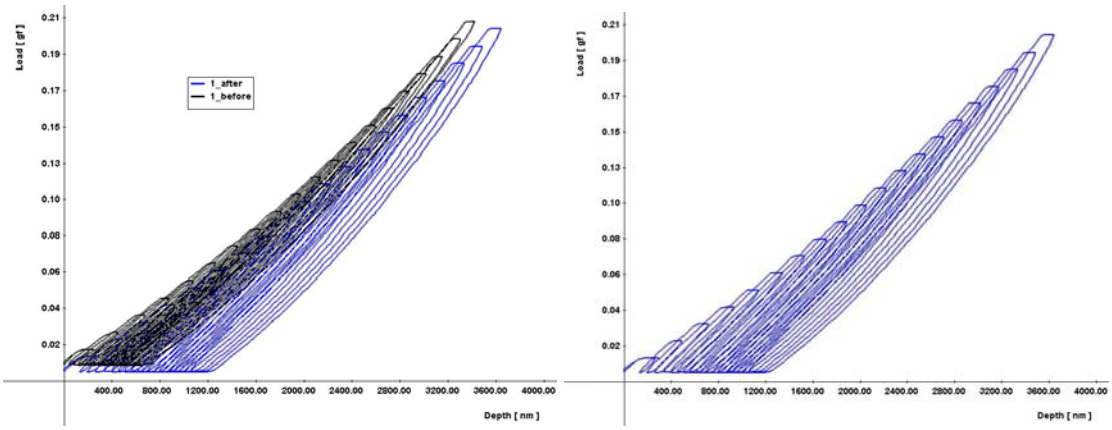


Fig. 11: Cyclic indentation curve measured on polymer material – sample 1 after ageing

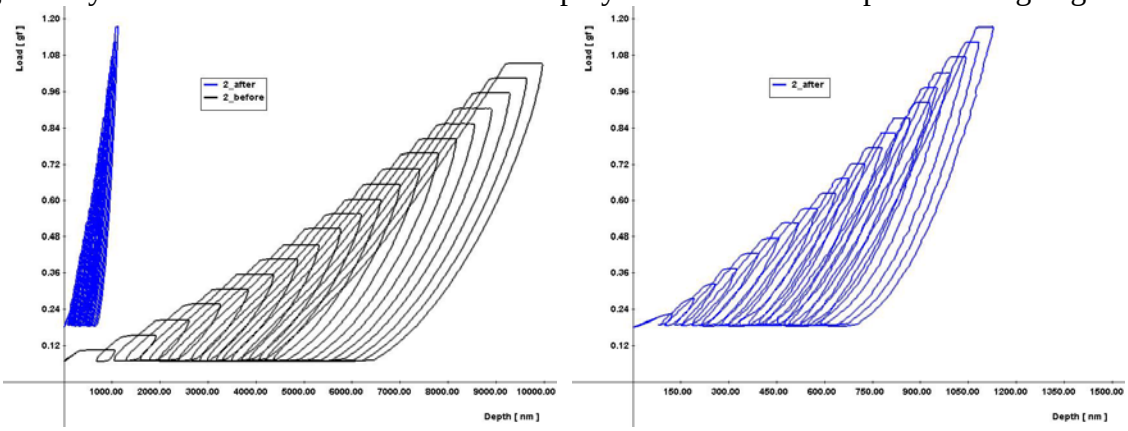


Fig. 12: Cyclic indentation curve measured on polymer material – sample 2 after ageing

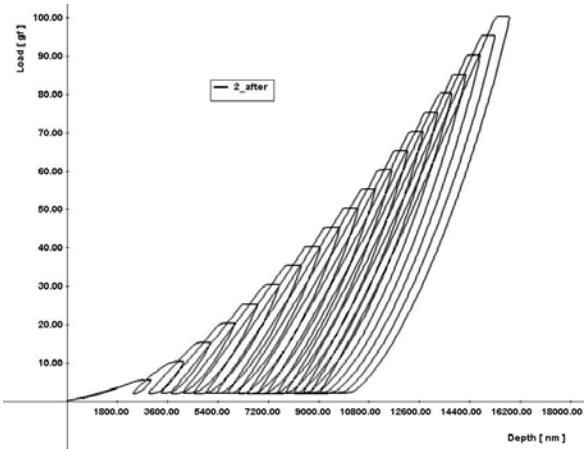


Fig. 13: Cyclic indentation curve measured on polymer material – sample 2 after ageing

Conclusion

The optimisation of measurement of mechanical properties and behaviour of polymer materials from point of view its large elastic deformation was realised by nanoindentation in mode for measurement indentation curves during all indentation process loading to maximal load, time delay in maximal load and unloading. Here is possible to analyse changing rate of elastic and plastic deformation before and after ageing process of degradation. The much more information is given by measurement not only simple indentation curves but by using mode for measurement by cyclic nanoindentation method with step by step increasing maximal load in each cycle of measurement. There was optimised measurement by x-ray fluorescent method for possibility to measure polymer materials.

The x-ray spectrums measured before and after ageing process give possibility evaluate changing of chemical composition created by ageing process of temperature degradation. The results show, what the polymer materials 2 change rapidly chemical composition on the surface during ageing process. The polymer materials 1 not show marked changing in composition measured on surface before and after ageing process.

The nanoindentation curves single and cyclic measured before and after ageing process give possibility evaluate changing of mechanical properties and behaviour more sensitive which are created by ageing process of degradation. The nanoindentation has presumption for control process of degradation for evaluation changing mechanical properties and behaviour and prediction of changing after evaluation in different steps of degradation process. The polymer materilas 2 has marked changing of behaviour during indentation process. The elastic deformaton is decreased and hardness of polymer materials on surface increase. The polymer materials 1 not change properties significantly.

Literature

1. I.Stepanek, Correlation between deposition parameters and method for evaluation properties and behaviour system of thin film - substrate, proceedings of conference Matrib 2000 Vela Luka – Croatia 2000
2. I.Stepanek, K. Machackova, Complex evaluation of mechanical properties and behaviour of high and low resistivity systems thin film – substrate by indentation tests, proceedings of conference Matrib 2006, Vela Luka – Croatia 2006

PRINCIPI UŠTEDE U SUSTAVU NOVINSKOG OFFSET TISKA
SAVINGS PRINCIPLES IN NEWSPAPER OFFSET PRINTING

Ante Tomaš,[1]Nikola Mrvac,[2] Fabijanko Vrtlar,[1] Jakov Borković[3]
[1] Slobodna Dalmacija d.d., Hrvatske mornarice 4, Split, Croatia
[2] Sveučilište u Zagrebu – Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia
[3] Alterpress d.o.o., Lička 33, Zagreb, Croatia

Sažetak: Nagli razvoj tehnike u sve jačoj mjeri zahvaća i grafičku struku što u procesu proizvodnje novina postavlja i dodatne zahtijeve na svojstva tiskovnih papira, tiskarskog bojila i ostalih parametara za novinske rotacije. Konfiguracije novinskih ofset rotacija, nisu prilagođene održavanju stabilnosti kvalitete tiska što kod tiska novina u koloru inducira poteškoće. Sve navedeno novinsku ofset proizvodnju čini izuzetno složenom, s obzirom da na istu utječe niz parametara koji su povezani s tiskarskim strojem, vodenom otopinom i tiskovnom formom, pri izuzetno visokim brzinama za tisak. Stoga, uslijed utjecaja tako velikog broja različitih parametara, na konačnu kvalitetu novine, te velikog broja mogućih načina na koje je moguće implementirati parametre u konačni oblik, odnosno novinu, u realnoj novinskoj proizvodnji, ne postiže se uvijek zadovoljavajuća kvaliteta.

Ključne riječi: novinska ofset rotacija, novina, roto papir, tiskarska bojila, vodena otopina

Abstract: The sudden and fast development of technology penetrates graphic design and technologies more and more, thus setting additional requirements that must be met in production, with regard to the print paper quality, printing ink and other parameters for rotary newspaper printing presses. The configurations of rotary newspaper offset printing presses are not adapted to maintenance of the stability of the print quality, therefore inducing problems when printing newspapers in color. All the above makes the offset newspaper production extremely complex, particularly because this process is subject to a series of parameters relating to the press, water solution and printing technique, all this at extremely high printing speeds. Accordingly, and because of the impact by so many different parameters, the final quality of the printed newspaper and the large number of possible implementation methods of these parameters in the final product, i.e. the newspaper, it is not always possible to accomplish a satisfactory quality of the newspaper in real production.

Key words: newspaper offset rotary press, newspaper, rotary press paper, ink, water solution

1. UVOD

Offset tiskarska tehnika spada u grupu indirektnih tiskarskih tehnika. To znači, da se tiskovni elementi s tiskovne forme (ploče) poslije nanošenja vodene otopine na slobodne površine i tiskarskog bojila na tiskovne površine, prvo prenose na offsetnu gumu, a zatim na tiskovnu podlogu (papir) [4].

Obzirom da su tiskovne i slobodne površine prividno u istoj ravnini, princip tiska zasniva se na fenomenu odbojnosti vode i masti, odnosno ulja (hidrofilnosti i oleofobnosti, odnosno oleofilnosti i hidrofobnosti). Slobodne hidrofilne površine, koje ne smiju ostavljati trag otiska na papiru i tiskovne oleofilne površine, s kojih se mora otisnuti tiskarsko bojilo, formiraju se u procesu izrade tiskovne forme.

Slobodne površine, kao što je već rečeno, zapravo predstavljaju ona mjesta na ploči koja ne smiju ostavljati otisak na ”gumi” (offsetnom cilindru) odnosno papiru, dok tiskovne površine moraju ostavljati čist i oštar otisak.

Osnovna podjela vremena u tehnološkom poimanju procesa proizvodnje na novinskoj offset rotaciji uobičajena je kao: *pripremno vrijeme (PV)*, *tisak (T) i završno vrijeme (ZV).* Pokretanje tiska podrazumijeva prolaz trake papira do uključenja tiska [7].

Postizanje ravnoteže između tiskarskog bojila i vodene otopine [4,5]. Uključivanje produkcije, počinje s prvom odobrenom novinom. Zaustavljanje tiska podrazumijeva vrijeme zaustavljanja stroja od pune radne brzine do mirovanja. Poznavanjem interakcijskih odnosa tijekom pokretanja papirne trake kroz stroj, odnosno pokretanja tiska, u prvom dijelu vrijednosti makulaturnih primjeraka pod nazivom ”bijeli papir” , mogu se postići značajne uštede.

2.NOVINSKA ROTACIJA

Promatramo tisak novine u koloru na novinskoj ofset rotaciji Geoman. Geoman - 2 novinska tornja, na lokaciji u Dugopolju. Rotacija tiska odjednom 64 stranice, veličine 289 x 420. Maksimalna brzina tiska ”sakupljanja” je 35.000 n/h.

MAN Roland rotacija tipa GEOMAN u etažnoj verziji je sastavljena od jednog dvodužinskog falca (3. falc) za maksimalno 128 stranica. Drugi (2.falc) je predviđen za za proširenje – dogradnju postojeće novinske rotacije tipa GEOMAN, tvornički broj 4 054 205

Tehnički podaci stroja

Opseg cilindra: 1.156 mm širina papira max.: 1.680
Proizvodna brzina max.: 35.000 obrtaja cilindra / h
Dužina odreza: 420 mm
Format 4 –stranog arka:578 x 840 mm
Format stranice novina: 420 x 578 mm
Format stranice tabloida: 289x420mm

Svaka tiskarska jedinice tipa GEOMAN sadrži osmocilindrični toranj koji se sastoji od dvije posložene H-tiskarske jedinice u sustavu za tiskanje 1 x 4/4 boje s jednom rolom. Gornji dio stroja kao i gornji tiskarski element opremljeni su s jednim pogonskim motorom za svaki od cilindara za dvostruko tiskanje, bez osovine, npr. koristi se jednostrani pritisak bez ikakvih longitudinalnih ili vertikalnih osovina. Tiskovni cilindri napravljeni su od kovanog tvrdog čelika i zaštićeni od korozije, a svaki ima sustav blokiranja za 4 ploče za pojedinačne strane ili 2 ploče za duplerice, jednu prilagodljivu matičnu iglu po ploči, integriranu u blokirani otvor, (podešava se tiskovnim formama koje se zamjenjuju), s pritezanjem otvora, što se može uraditi bez alata. Cilindri imaju periferne i bočne matice za motorsku prilagodbu s iščitavanjem pozicije. Prilagodba se vrši na centralnom kontrolnom desku.

Novinska ofset proizvodnja je složen proces. Zbog utjecaja velikog broja različitih parametara, na konačnu kvalitetu novine. Postoji veliki broj mogućih načina na koje je moguće implementirati parametre. U realnoj novinskoj proizvodnji, ne postiže se uvijek zadovoljavajuća kvaliteta. Osnovni kriterij je standardiziranje kvalitetne izrade novine, a osnovni cilj je istražiti mogućnosti povećanja kvalitete., zadržavanje u okviru određenih standarda i definirati proces te uskladiti sustav.

Najveći utjecaj na konačnu kvalitetu novina ima operater rotacije, koji osim svojeg tehničkog znanja i osjećaja za proces mora pokušati sve da postigne željenu kakvoću. Danas se ove osobne značajke sve više stavljaju u drugi plan zbog sve većeg stupnja automatizacije, iako zbog kompleksnosti realnog okruženja to i ne bi trebalo biti tako[1,7].

3. PRINCIP SMANJENJA TROŠKA

Novinski tisak čini veći dio proizvodnih troškova. U tom smislu su i male uštede u ekonomskom pogledu značajne. U suvremenom proizvodnom okruženju stalni su zahtjevi za smanjenjem troškova proizvodnje uz istovremeno povećanje produktivnosti. I sve to u vrijeme kada se čini da su obje stavke dovedene i iskorištene već do maksimuma. Ipak, malo dublji pogled u ovu problematiku nam ukazuje na neka područja u kojima je još uvijek moguća optimizacija. Potencijal za povećanje efikasnosti i smanjenje troškova prirodno je manji kod tiskara novina koje koriste moderna postrojenja od onih gdje se tek planira uložiti u modernizaciju, jer takvim novinskim kućama modernizacija otvara mogućnost uvođenja maksimalno automatiziranih rješenja. Potpuno optimizirani način proizvodnje, engleski nazvan „Lean production“, postao je sinonimom za (troškovno) učinkovitu proizvodnju, jer se takvim načinom izbjegava stvaranje bilo kakvog otpada dok se istovremeno radi na automatizaciji i optimizaciji procesa proizvodnje.

Nestabilna pozicija cijena osnovnih repromaterijala često dovodi u sumnju odabrani plan uštede odnosno smanjenja troškova.

U slučaju potrošnih materijala, osobito papira zbog njegove velike potrošnje, smanjenje troška čak i u najmanjim postotcima može u totalu dovesti do ogromnih ušteda. Ovo postaje sve značajnije uzimajući u obzir drastično povećanje cijene papira[2,3]. Stanje je jako slično i s bojilom[5], gdje sve veće cijene sirovina i energenata dovode do povećanja cijene krajnjeg

proizvoda. Čimbenici temeljem kojih je moguće utjecati na potrošnju i smanjenje otpada su različiti:

- Sustavi i softver za planiranje proizvodnje (optimizacija samog tiska, da bi se smanjio broj zamjene rola), predpodešavanje, optimizacija krivulje početka tiska, praćenje kakvoće i kontrola (odnosno registar odreza i boje);
- Smanjenje gramature i formata (možda i broja stranica);
- Obuka zaposlenih i sl.

Na primjer najveća novinska grupacija Indije (ukupna naklada: 4,4 mil.) uspješno je uštedjela 15,85 mil. € godišnje samo centralizacijom nabave. Nadalje, smanjenjem širine za 63,5 mm kod umetaka i dodataka novini i smanjenjem širine osnovnog proizvoda (novine) za 12,7 mm (nije promijenjena površina tiska) i smanjenjem debljine preostalog sloja papira na iskorištenim rolama papira sa 125 mm na 110 mm (s novim tiskarskim strojevima) grupacija je ostvarila dodatne godišnje uštede od 8,77 mil. €. Pumpne postaje i optimizacija softvera dovelo je do smanjenja potrošnje bojila, dakle daljnje uštede od 10,53 mil. €. Smanjenje formata ploča donijelo je dodatnih 770.000,00 € uštede. Dakle, sveukupno grupacija je ovim mjerama uspjela uštedjeti samo od materijala 35,78 mil. €.

Obzirom da svjedočimo drastičnom rastu cijene bojila, softver za uštedu potrošnje bojila je jedna od mogućnosti za optimizaciju potrošnje bojila. Isto tako odabir bojila predstavlja mogućnost uštede, jer je cijena bojila trenutno izravno vezana i uz kakvoću bojila i količinu otiska koju s njime postižemo. Iskustvo nam kaže da jeftinije bojilo nije konačno i isplativije. Pigmentacija je dijelom odgovorna za to koliko nam je bojila potrebno kako bi kod nekog papira postigli željenu gustoću. Pigmenti su faktor koji papir čini skupim.

Za precizan izračun količine bojila koje se prenese na papir tiskani primjerci su osnova za isto. Ponekad nešto skuplje bojilo u nabavi zapravo donosi uštede zbog svojeg svojstva potrošnje manje količine u potrošnji kod tiska. Specijalizirani laboratoriji se mogu pri tom koristiti da izvrše ispitivanje materijala, jer će nam njihov nalaz dati informaciju o konzistentnosti kakvoće i tzv. „kilometraži“ (količini otisnute površine s istom količinom bojila).

U vremenima, kakva su danas, kada cijene potrošnih materijala rastu, postaje ključnim izvršiti analizu papira i bojila, te sukladno tome odabrati za sebe najpovoljnije proizvode. Ovakav pokus i analiza nam može dati indicije o načinu na koji se neki papir i bojilo ponašaju u postupku tiska/proizvodnje. Na primjer papir malog otpora kod potezanja stvorit će veliku količinu vlakana unutar tiskarskog stroja, što opet može dovesti do brojnih zaustavljanja i čišćenja, što na kraju vodi do gubitka vremena i samog novinskog papira. Ispitivanjem mehaničkih svojstava novinskog papira dobivamo podatke o iskoristivosti nekog novinskog papira, odnosno njegovih svojstava kod provlačenja kroz rotaciju. Što se tiče bojila za novine, gdje je za kolorni tisak razlika cijene crnog tiskarskog bojila u odnosu na cijan, magenta i žutu, do tri puta manja, raznim „ink saving“ tehnologijama moguće je uštediti i na potrošnji tiskarskog bojila.

Novinske kuće, danas surađuju na brojnim područjima, motivacija za uštedu u proizvodnom procesu je i zbog suvlasničkih odnosa redakcije i novinske proizvodnje, a promatra se nabava, logistika i proizvodni proces[1,7,8].

Kod spajanja dvije ili više novinskih tiskara sinergija će se pojaviti u svim područjima rada. Sve počinje od same investicije i nastavlja se preko proizvodnje, logistike i usluga pa sve do uključivo same distribucije .

Kod brojnih novinskih kuća postoji još uvijek značajan potencijal za optimalizaciju procesa i tijekova rada, s odgovarajućim uštedama u vremenu i zaposlenicima. Razlozi tome su različiti – oni polaze od opće suzdržanosti za investicije do nepovjerenja i odbijanja uvođenja inovacija, sve do internih razloga. Dijelom troškovi proizvodnje nisu temeljito i na pravilan način analizirani, a ne koriste se u cijelosti potencijali uštede koje nude nove instalacije na području otpada, razina popunjenosti kadrovima, potrošnih materijala i energije [6,7].

Zbog nekoliko razloga, uz mogućnosti racionalizacije, kraća proizvodnja i vremena izmjene mogu dovesti do velikog poboljšanja kakvoće proizvoda. Važni faktor za ovo je smanjenje broja zaposlenih zbog procesa automatizacije.

Ostvarenjem jedinstvene – zajedničke IT platforme za obje novine, izdavačka grupacija stvorila je osnovu za suradnju na području tehničkih servisa, IT, distribucije, kontrolinga, ljudskih resursa – te je tako stvorila jasne strukture bez prekida toka medija od planiranja do distribucije. To sve dovodi do smanjenih IT i kadrovskih troškova, smanjenja količine otpada i smanjene potrošnje energije s jedne strane i veće fleksibilnosti s druge strane.

U slučaju gdje nije moguća ovakva suradnja zbog nedostatka odgovarajućeg „partnera“ ili zbog drugih razloga, sve više se pažnje posvećuje korištenju vanjskih usluga od strane trećih osoba (tzv. Outsourcing).

Manje vidljivi faktori, kao na primjer tokovi rada, know-how kadrova, uvjeti rada proizvodnih instalacija, korištenje energije i slično, također imaju značajan utjecaj na efikasnost procesa, a time i na troškove. Mjere optimizacije uglavnom dolaze do punog izražaja unutar nekog srednjoročnog razdoblja, ali su stoga i održive kao takve.

Redovno održavanje strojeva praktično će spriječiti zastoje u radu i kvarove strojeva, pa time i gubitke zbog kašnjenja ili propuštene proizvodnje, odnosno troškova popravke. Kod tiskarskih kuća (izdavača) kod kojih se razmatra mogućnost proizvodnje kod nekog dobavljača, dobavljači opreme nude odgovarajuće pakete.

Kadrovi, odnosno zaposlenici predstavljaju trošak – i to ne beznačajnu stavku. Unatoč tomu, nikada ne smijemo kadrovsku politiku promatrati samo s tog osnova (trošak). Dobro obučeni i kvalificirani zaposlenici su vrijednost bilo kojeg poslovnog subjekta. U konačnici su upravo zaposlenici oni koji određuju efikasnost i kakvoću. „Nemamo stručnjake samo za ploče i tisak, umjesto toga naša ekipa na rotaciji i naš način rasporeda i ekipiranja smjena znači da svaki od naših zaposlenih mora poznavati sve zadaće rada. Fleksibilna preraspodjela zaposlenika unutar proizvodnje je trend koji sve više jača.

Najviši stupanj integracije procesa (Ferag in-line processing system) kombinira prikupljanje, ubacivanje, preklapanje, spajanje (klamanje), rezanje i pakiranje u jednom sustavu. Efikasnost ovog koncepta leži u njegovoj prikladnosti primjene u najrazličitijim oblicima tiska – novine, brošure, časopisi, reklamni proizvodi sa kratkim vremenima tiska, smanjenom količinom otpada i ekonomskim korištenjem resursa. Ovaj otvoreni sustav i koncept omogućuje integraciju novih funkcija i jednostavno proširenje kapaciteta. Pomoću ovog koncepta korisnici Ferag

sustava imaju jamstvo da će svoj uloženi novac moći efikasno koristiti tijekom dugog vremenskog razdoblja.

4. ZAKLJUČAK

Nove tehnologije stvorile su velike mogućnosti za smanjenje troškova i argument koji govori u korist investiranja u nove tehnologije i opremu, odnosno opremanje i unaprjeđenje postojeće opreme i platforme, osobito nakon što tiskari ili izdavači malo temeljitije prouče dugoročni povrat investicije (…..) Sa cijenama tiska novine koje značajno rastu, imamo područje rada (stavku troška) koje nijedan izdavač ne može ignorirati.

Veća efikasnost proizvodnje je ključ svega, ona dovodi do smanjenja potrošnje papira, povećana automatizacija, inteligentna arhitektura sustava i kontrola kakvoće osigurat će više četvornih centimetara tiskane role papira uz odgovarajuću razinu kakvoće, ali istovremeno generirati i uštede efikasnijom potrošnjom, smanjenim brojem zaposlenika i skraćenih vremena čekanja rotacije.

Postavljanjem vrijednosti koje definiraju kvalitetnu novinu (čitljivost teksta i slike, paser kolor otiska, izgled gotove novine, otiranje boje,...) često se dolazi u kontradikciju zadovoljenja svih parametara (roto papir, tiskarska rotobojila, otopina za vlaženje, gumena navlaka, ofsetna ploča, stroj,...) sa svojim definiranim svojstvima, interakcijski predstavljaju složeni skup determiniranja proizvodnog standarda.

Tisak novina na novinskim ofset rotacijama još uvijek nema pravu alternativu, a suprotstavljen je sve većim zahtjevima na kvalitetu, cijenu i rokove. Osnovni kriteriji za standardiziranje kvalitetne izrade novine pretpostavljaju interdisciplinarni pristup rješavanju problema. Usklađivanjem i definiranjem pojedinih parametara novinske proizvodnje može se utjecati na kvalitetu grafičkog proizvoda, novine.

6. LITERATURA

[1] Giner J.A, Newspapers must diversify, converge and integrate, www.newspaper-technology.com/Aktuell/nm1_2008.pdf Preuzeto 2012-04-06.

[2] Golubović A., Svojstva i ispitivanje papira, VGŠ, Zagreb 1993

[3] Golubović A., Tehnologija izrade i svojstva papira, VGŠ, Zagreb 1989.

[4] Horvatić S., Tiskarske rotacije i rototisak, Adamić d.o.o., Rijeka 2004

[5] Plazibat M., Papir i grafičke boje, GOC, Zagreb 1980.

[6] Seddon T., Herriott L., Art Directing Projects for Print: Solutions and Strategies for Creative Success, Rotovision, Mies, Switzerland 2009.

[7] Tomaš A., Optimizacija odabranih parametara u sustavu novinskog ofset tiska, Grafički fakultet, Zagreb 2011.

[8] Walenski W., Der Rollen Offset druck Hollman GmbH, Darmstadt 1995.

PRILAGODBA TISKOVNE FORME ZA FLEKSOTISAK KVALITATIVNIM ZAHTJEVIMA

ADJUSTMENT OF FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATE TO MEET QUALITATIVE REQUIREMENTS

Tamara Tomašegović, Sanja Mahović Poljaček, Tomislav Cigula, Miroslav Gojo
Grafički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Sažetak: Fleksotisak je tehnika tiska koja je danas široko primijenjena u tisku ambalaže, a karakterizirana je elastičnom tiskovnom formom u kombinaciji s upotrebom bojila niske viskozosti što omogućava tisak na široki spektar tiskovnih podloga. Prilagodba tiskovne forme za fleksotisak zahtjevima kvalitete uključuje razmatranje osnovnih parametara u postupku izrade tiskovne forme digitalnim putem, direktno iz računala (CtP). Poznato je da su elastičnost tiskovne forme i deformacije koje se javljaju tijekom procesa otiskivanja tehnološki nedostatak ovog tipa tiskovnih formi. Cilj ovog rada bio je definirati i prezentirati model prilagodbe postupka izrade tiskovne forme za fleksotisak kako bi se postigli optimalni rezultati u tisku. Rezultati ispitivanja su ukazali na nužnost definiranja zatvorenog sustava reprodukcije koji uključuje i povezuje tri segmenta: postupak izrade tiskovne forme, tiskarski sustav i tiskovnu podlogu.

Ključne riječi: fotopolimer, digitalna izrada tiskovne forme (CtP), krivulja prilagodbe tonskih vrijednosti

Abstract: Flexography is nowadays widely used in the packaging production. It is characterized by flexible printing plates and low viscosity printing ink which enables printing on a wide range of printing substrates. Adjustment of the flexographic printing plate to match qualitative requirements includes consideration of the basic parameters in the digital printing plate making processes (Computer to Plate). It is known that the flexibility of the printing plate and deformations that occur during the reproduction process are considered to be the technological limitations of this technique. Therefore, the aim of this paper was to define and present a model for the adjustment of the procedures included in flexographic printing plate making in order to achieve optimal reproduction results. Results of the investigation have shown the necessity of defining a closed reproduction system which includes and combines three segments: printing plate, printing system and the printing substrate.

Keywords: photopolymer, Computer to Plate (CtP), compensation curve

1. Introduction

Flexographic printing plates are commonly used in packaging production. Due to their mechanical properties and the possibilities in liquid ink transfer, they are applicable for the printing on a wide range of printing substrates. They are used in direct rotary printing technique, which means that the printing plate is in direct contact with the printing substrate in production process. Flexographic printing plates are made from photomonomers and additives such as photoiniciators and plasticizers. When exposed to UV radiation, photopolymerization occurs and exposed parts of the plate become insoluble in defined developing solution.

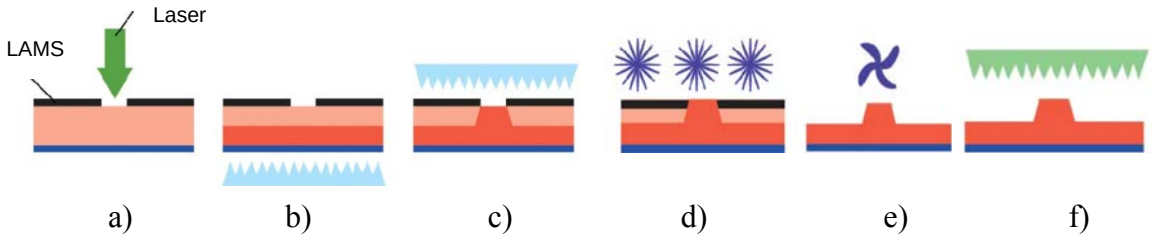


Fig.1. *Photopolymer printing plate making process; a) Laser ablation, b) Back exposure UV-A, c) Main exposure UV-A, d) Processing, e) Drying, f) After exposure UV-A, UV-C*

In the Fig. 1 one can see the steps in photopolymer printing plate making. The imprint is made on the basis of different geometrical positions of printing and non printing elements. One of the most present procedures for flexographic printing plates are based on the LAMS (laser ablated mask) technology (Fig. 1). Photopolymer layer of these plate is covered with a thin LAMS mask which has to be ablated from the polymer in the first stage of procedure. Exposure follows the ablation in order to form a basis layer (back exposure) and printing elements due to main exposure. By developing, non-image areas of the plate are formed and by after exposure the mechanical properties of polymer should be improved.

Flexibility of the photopolymer printing plate can be characterised as plate's advantages and weaknesses. It enables printing on a wide range of materials, from paperbacks, labels, flexible packaging paper, corrugated board and cartons. On the other side, due to its flexibility the transferred images can be deformed because of the straining on plate cylinder and pressure in printing process. Therefore, adjustments of the plate making process must be performed in order to compensate deformations and material limitations, and achieve optimal quality of the imprint.

2. Printing plate processing adjustment

Reproduction of graphic products printed in flexography requires a complex and detailed approach, especially from the printing plate production aspect. The printing plate making process depends on a number of parameters which should be controlled, standardized and defined in reproduction workflow. For example, the properties of the printing substrate and printing ink should be characterised, all possible deformations of printing plate during the printing should be defined.

In the process of flexographic printing plate making, prior to the exposure and developing, necessary parameters that will enable production of plates of requested quality must be

controlled and defined by means of a software. A series of specific adjustments (tone reproduction curves) are implemented in preparation of the motive for the reproduction in order to meet qualitative requirements of the printing plate. Adjustments are needed to compensate dot gain during the printing, to set minimal reproducible coverage value on the printing plate and to adapt digital data to the specifics of the printing system (printing ink, printing substrate, printing machine). This paper will present a model for the adjustment of printing plate making process which includes formation of adjustment curves applied on the digital data aimed for the reproduction process.

3. Materials and methods

3.1. Digital workflow

For the process of printing plate production for this research EskoArtwork digital workflow was used. EskoArtwork enables automatization and optimization of the flexographic plate production. All digital data used in the plate making process can be precisely defined and controlled. The main tools in Esko Artwork digital workflow are:

- PackEdge – tool for the pre-production of imported text, photos and illustrations. Imported files can be checked for shape, color, screening, transparency, trapping, distortion etc.
- PlatePrep – tool for merging bitmap files on one plate, enables simultaneous drive on several Flexo CtP devices. It gives a detailed plate manufacturing report for each imaged plate.
- Grapholas and PlatePatcher – tools for automatic reduction of the full printing plate format to segments and imposition. PlatePatcher enables waste reduction in printing plate making, which increases productivity.
- Raster Image Processor – tool for generation of PostScript file and creation of high-quality bitmap files appropriate for printing plate production.

3.2. Preparation of samples

Samples of flexographic printing plate (Asahi AFP-HF), multilayer flexo plates with LAMS technology, were imaged on Esko CDI Spark 5080 unit for flexographic printing plate production. Calibration of CDI unit was performed by means of computer-generated control wedges defined by manufacturer in order to monitor printing plate quality.

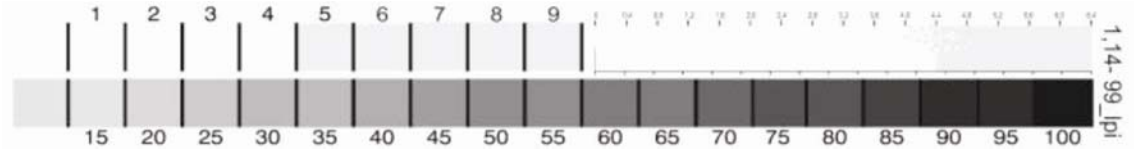


Fig.2. *Digital wedge for the control of coverage values reproduction*

Sequent, a digital wedge for printing plate samples with coverage value fields (1, 2, 3, 4, ..., 10, 15, 20, 25, ..., 95 – 100%) and different control elements was generated in order to monitor reproducibility of coverage values, and fluent transition between tones (Fig. 2).

Four sets of samples S1, S2, S3 and S4) with 99 l/cm were prepared (one set of three samples for each different final graphic product) by the following procedure:

Printing plate making procedure (duration of ablation, exposuers and developing time) was defined by manufacturer. Coverage values on first sample (linear sample) in set were measured and obtained resluts were defined as „linearization curve“.

In the reproduction process the plate with a low coverage is often impressed more, so the low coverage can be printed. The result is excess squeeze causing excess dot gain in all the areas except the low coverage of the plate. Therefore, in the next step low coverage values on the plate (1 – 10% coverage value) were adjusted due to limitations in their reproducibility (bump-up sample). Curve which adjustes low coverage values on the printing plate is named „bump-up curve“.

After applying bump-up curve, third step of printing plate adjustment was conducted after proofing in order to adjust the plate, and consequently the imprint, to printing system (printing process, type of ink, printing substrate).

Therefore, calibration curve was made for the specific type of graphic product to be reproduced (calibration sample). For the bump-up and calibration curves production Symphony software was used. Measurements of coverage values on the samples was performed by VipFlex – a device for film, imprint and flexographic printing plate analysis.

4. Results and discussion

The results of the measured and nominal (digital) coverage values are presented in Figs. 3 to 8. Figs. 3, 5, 7 show results obtained for low coverage values (0 – 10%), and Figs. 4, 6, 8 show results of whole reproduction tone scale (0 – 100%). By observing Fig. 3 one can see that linear printing plate sample differs from the sample with bump-up curve considerably in low coverage value areas. Because of the photopolymer material properties, low coverage value areas are often not reproducible and must be adjusted in order to acquire correct reproduction of light tones.

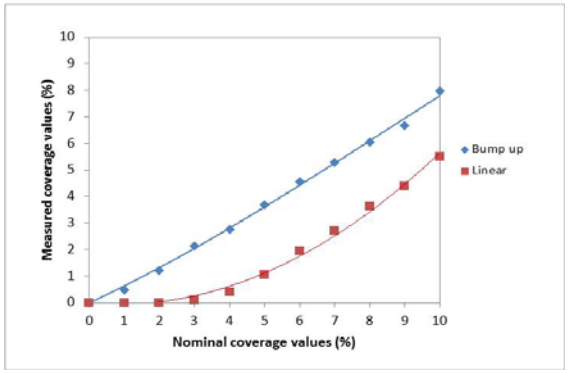


Fig.3. *Comparison of linear and bump-up curve for coverage values from 0 and 10% for samples in set S1*

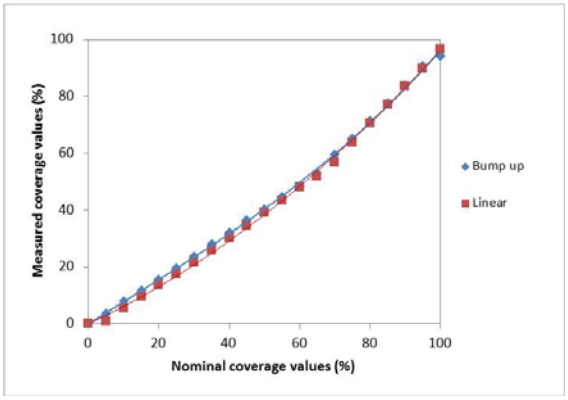


Fig.4. *Comparison of linear and bump-up curve for coverage values from 0 and 100% for samples in set S1*

Therefore, bump-up curve must be applied to the printing plate to increase low coverage values and enable their reproduction in printing process. In Fig. 4. one can see that differences in bump-up and linear curve decrease at higher coverage values, while over 80% coverage value linear and bump-up curve fairly match.

In Figs. 5 and 6 one can see the relation between bump-up and compensation curves for samples in set S1. It is visible that bump-up and compensation curve differ in the whole range of coverage values. Because of the properties of printing substrate, printing ink, and the pressure in printing process resulting with deformations of the printing plate, compensation curve is necessary for the optimal graphic reproduction in flexography.

Specifically, appearance of dot gain in printing process results with higher coverage values on the imprint then nominal. Compensation curve decreases covergae values on the whole range of printing plate's coverage values considering dot gain given in proof. Greatest compensations are commonly needed in medium coverage value areas.

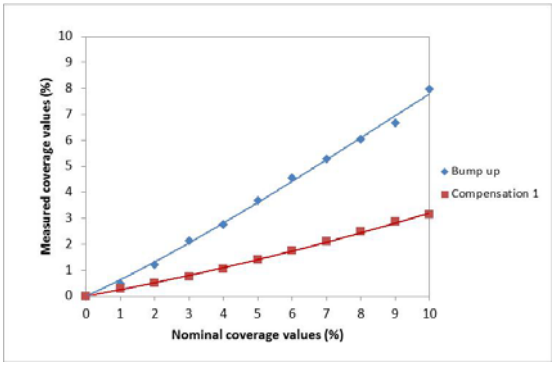


Fig.5. *Comparison of bump-up and calibration curve for coverage values from 0 and 10% for samples in set S1*

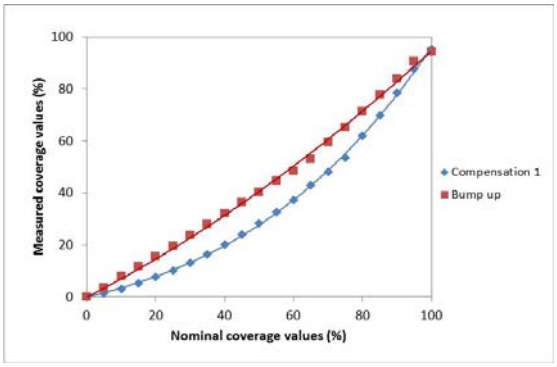


Fig.6. *Comparison of bump-up and calibration curve for coverage values from 0 and 100% for samples in set S1*

Differences in the type of coverage value compensation for different types of graphic products can be seen in Figs. 7 and 8 (sets S1, S2, S3, S4). Printing substrates with higher absorbtion properties will result with higher dot gain when printing ink is applied and therefore require significant adjustment by compensation curve. The type of ink curing, hardness of flexographic printing plate, distortion resulted by mounting the plate on the plate cylinder also affect the reproduction of covrage values.

A model for the printing plate adjustment procedure to meet qualitative requirements must be performed in flexography due to wide range of used substrate materials in order to get the optimal result and graphic product of high quality.

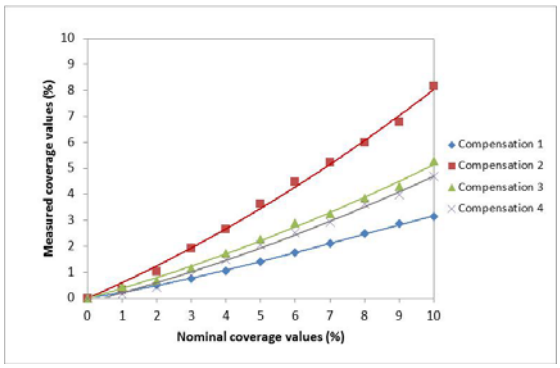


Fig.7. *Comparison of compensation curves for coverage values from 0 and 10%for samples in sets S1, S2, S3 and S4*

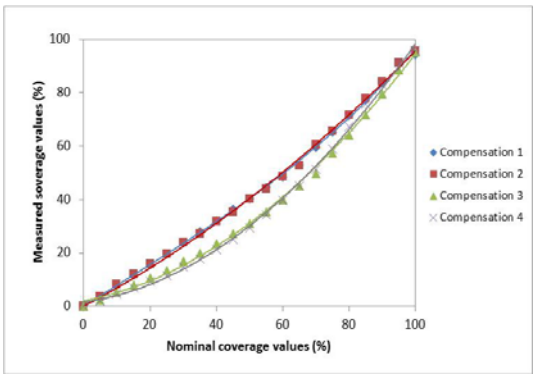


Fig.8. *Comparison of compensation curves for coverage values from 0 and 100% for samples in sets S1, S2, S3 and S4*

5. Conclusion

The objective of this research was to observe the reproduction of different coverage values and control elements on the flexographic printing plate by using different adjustment curves. Specifically, to ensure optimal quality of the imprint it is necessary to create printing plate that will compensate limitations of the parameters in printing plate production, and in printing process in general.

From the results obtained in this research one can conclude:

- bump-up curve increases low coverage values on the printing plate
- in the graphic reproduction process, other from the bump-up curve, it is necessary to adjust printing plate to printing system properties
- compensation curve shows polynomial dependence of coverage values on a printing plate and nominal coverage values
- differences in coverage values on a printing plate and nominal values are considerable at low coverage values (up to 40%), but decreases at higher nominal coverage values

This paper has shown that the process of printing plate production and adjustment of coverage values reproduction are important and high demanding procedures that depend on various parameters. Adjustments in the system and model for the adjustment are necessary to meet the increased qualitative requirements present in flexography today.

6. References

[1] H. Kipphan, *Handbuch der Printmedien*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 2001.
[2] Thompson, B.: *Printing Materials: Science and Tehnology*, 2nd edition, Pira International, 2004.
[3] Crouch, J. Page: *Flexography Primer*, 2nd edition, PIA/GATF Press, Pittsburgh, 2005.
[4] BASF, Flexo printing plates, WORK MANUAL, BASF Drucksysteme GmbH, Stuttgart, Germany
[5] *FIRST- Flexographic Image Reproduction Specifications & Tolerance*, 3rd edition, Foundation of Flexographic Technical Association, Inc., USA 2003.
[6] ISO 12647-6 *Graphic technology - Process control for the production of half tone colour separations, proofs and production prints, part 6: Flexographic printing*
[7] *FLEXOGRAPHY: Principles & Practices*, 5th Edition, Foundation of Flexographic Technical Association, 1999.
[8] Anthony White: *High Quality Flexography: A Literature Review*, Pira International, 1992.
[9]http://www2.dupont.com/Packaging_Graphics/en_GB/products/solvent_platemaking/plates/index.html

Uporabna trajnost funkcionalno tiskanih tekstilnih materijala

Usage durability of functionally printed textile materials

Tomljenović A.[1], Zjakić I.[2], Rolich T.[3], Anadolac A.[1]

[1]Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila, Prilaz baruna Filipovića 28a, HR-10000 Zagreb, Hrvatska
[2]Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Katedra za tisak, Getaldićeva 2, HR-10000 Zagreb, Hrvatska
[3]Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za temeljne prirodne i tehničke znanosti, Prilaz baruna Filipovića 28a, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

Sažetak: Sa svrhom vrednovanja uporabne trajnosti tekstilnih materijala u uvjetima primjene, u radu su ispitivanja provedena na tri bijela pletiva, različitog prepleta i sirovinskog sastava, namijenjena izradi majica. U cilju prijenosa čitljivih informacija, tehnikom sitotiska i transfer tiska su na svakom od pletiva u crnoj boji otisnuta dva QR koda s različitom količinom informacija u dvije veličine. Na početnim i funkcionalno otisnutim uzorcima pletiva, a u svrhu praćenja utjecaja simulirane njege i nošenja, utvrđene su dimenzijske promjene nakon višestrukih ciklusa pranja i sušenja te otpornost na habanje i sklonost stvaranju površinskog pilinga pomoću habalice po Martindaleu. Definirana je uporabna kvaliteta pletiva, utvrđen utjecaj simulirane primjene na estetska svojstva gotovog proizvoda te utjecaj trošenja na gubitak mase materijala, postojanost obojenja otiska i čitljivost otisnutih informacija na nosivom mediju. Utvrđeno je da strukturne karakteristike pletiva, njihova dimenzijska stabilnost, broj provedenih ciklusa pranja i sušenja, broj provedenih habajućih ciklusa, način tiska te veličina površine otisnutih polja u QR kodu imaju utjecaj na dobivene rezultate.

Ključne riječi: tekstilni materijali, pletiva, tisak, simulacija primjene i njege, trošenje

Abstract: With the purpose of durability evaluation of the textile materials in conditions of use, the paper investigates the quality of three white knitted fabrics, of different structural and construction characteristics, intended for T-shirts. In order to transfer readable information, on each of the fabrics two QR codes with different amounts of information in two sizes were printed using screen-printing and transfer printing techniques. On non-printed and functionally printed fabrics, with the purpose of monitoring the influence of simulated wear and care, dimensional changes after multiple cycles of washing and drying were determined, as well as the abrasion resistance and the tendency to surface peeling using Martindale abrader. The usage quality of fabrics was defined, and the effect of simulated application on aesthetic properties of the finished product, the impact of wearing on materials mass loss, print color fastness and readability of printed information on the carrier medium were determined. It was found that structural characteristics of knitted fabrics, their dimensional stability, the number of washing and drying cycles, and the number of wear cycles performed, the printing technique and size of black modules in QR code as well have influence on the results obtained.

Key words: textile materials, knitted fabrics, printing, usage and care simulation, wear

1. INTRODUCTION

QR (Quick Response) code is the trademark for a type of matrix barcode (or two-dimensional code) first designed for the automotive industry. More recently, the system has become popular outside of the industry due to its fast readability and large storage capacity compared to standard UPC (Universal Product Code) barcodes. The code consists of black modules arranged in a square pattern on a white background. The information encoded can be made up of four standardized kinds of data: numeric (0–9), alphanumeric (0–9, A–Z in upper-case only, space, $, %, *, +, -, ., /, :), byte/binary and Kanji.
Code words are 8 bits long and use the Reed–Solomon error correction algorithm with four error correction levels. The higher the error correction level, the less is storage capacity. The approximate error correction capability at each of the four levels were: level L (Low) - 7% of code words can be restored, level M (Medium) - 15%, level Q (Quality) - 25% and level H (High) - 30% of code words can be restored (Figure 1). The amount of data that can be stored in the QR code symbol depends on the data type, version (1 to 40 – indicating the overall dimensions of the symbol) and error correction level.

Figure 1: Damaged but still decodable QR code [1]

Unlike the old bar code that was designed to be mechanically scanned by a narrow beam of light, the QR code is detected as a 2-dimensional digital image by a semiconductor image sensor and is then digitally analyzed by a programmed processor. The processor locates the three distinctive squares at the corners of the image, and normalizes image size, orientation, and angle of viewing. The small dots are then converted to binary numbers and validity checked with an error-correcting code [1, 2].
QR codes are in recent years used over a wide range of applications, including commercial tracking, entertainment and transport ticketing, product/loyalty marketing and in-store product labeling. It can also be used in storing personal information for use by government. QR codes storing addresses and Uniform Resource Locators (URLs) may appear in magazines, on signs, on buses, on business cards, or on almost any object about which users might need information. Users with a camera phone equipped with the correct reader application can scan the image of the QR code to display text, contact information, connect to a wireless network, or open a web page in the telephone's browser.
Application of the QR code is usually commercially implemented in paper, packaging and plastic materials, as well as metal substrates, while their application to textile materials is poorly represented. All the textile materials, knitted fabric especially, were characterized by large non-uniformity of the structural and surface properties which are susceptible to further changes in the use and care [3]. In this regard, both the durability and readability of QR codes applied to textile substrates, greatly depend on the dimensional stability and wear of materials. Therefore, with the purpose of usage durability evaluation of the functionally printed textile materials in conditions of use, the investigation were performed on white knitted fabrics intended for shirts. On non-printed and functionally printed fabrics, with the purpose of monitoring the influence of simulated wear and care, were determined dimensional

changes after multiple cycles of washing and drying, and abrasion resistance and a tendency to surface pilling. It was defined the usage quality of fabrics, the effect of simulated application on aesthetic properties of the finished product, the impact of wearing on materials mass loss, print color fastness and readability of printed information on the carrier medium.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

The study was carried out on three white weft-knitted fabrics most frequently used for T-shirts and polo-shirts: first made of cotton and elastane fibers mixture and two others of cotton. The properties of knitted fabrics used are shown in Table 1.

Table 1: Structural and construction characteristic of the investigated knitted textile materials

Fabric sample	Fibre type	Knitting type	Weight (g/m^2)	Thickness (mm)	Wales/ cm	Courses/ cm
1	95% cotton 5% elastane	single jersey	155.3	0.45	16	24
2	100% cotton	single jersey	152.2	0.41	14	21
3	100% cotton	piqué	170.0	0.53	13	16

2.2. Preparing of QR codes

In this paper we have used the QR code with two different amounts of information (1 and 2) in two sizes (a and b). Facilities that are stored in the QR codes are text information. The contents of the first QR code is name Adi Anadolac and content of the second QR code are data of the institution: Faculty of Textile Technology, University of Zagreb, Prilaz baruna Filipovica 28a, 10000 Zagreb, Croatia, e-mail: fakultet@ttf.hr, website: http://www.ttf.unizg.hr (Figure 2).

a. b.

Figure 2: QR codes: a. QR code 1: medium-low; b. QR code 2: medium-low

Both QR codes are created using applications QR Code and 2D Code Generator / Kerman Erkan on the web pages [4]. The sizes of both QR codes are shown in Table 2. Error correction level for both QR code was set to medium-low. QR codes were scanned using a smart phone Samsung Galaxy S+ and the program i-nigma (3GVision) [5]. The resolution of this smart phone camera is 5 megapixels.

Table 2: Characteristics of QR codes

QR code	Size (pixels)	Printing size	Resolution (dpi)
QR 1a	690 x 690	25 mm x 25 mm	701
QR 1b		50 mm x 50 mm	351
QR 2a	1650 x 1650	25 mm x 25 mm	1676
QR 2b		50 mm x 50 mm	838

Pattern for printing (Figure 3) was prepared in CMYK color space and stored in standard TIFF format, which ensured a unified appearance of the QR codes on various computers and operation systems, and in consequence on the print.

Figure 3: Pattern prepared for printing

2.3. Functional printing

Repeat pattern prints were made in black color on each knitted fabric, using two different printing techniques: direct screen-printing (S) and indirect transfer printing (T).
Screen-printing is a versatile applicable printing process. Generally, it consists of a structured PET stencil mounted in a frame for stabilization [6]. The frame lies on the top of the printing media (knitted fabric) and the printing ink (here, Texilon 58.700 black toys – solvent based ink with matt-satin finish) was pressed through the stencil by a scraper onto media. The curing was performed at room temperature in 2h approx.
The second set of prints was made with printer Roland LEC-300 using piezo ink-jet technology with Roland ECO-UV ink. Non-transparent polyurethane transfer foils (Poliflex Printable 4016) printed for indirect printing, in size of 150x150 mm were transferred separately onto textile materials by means of the heat press Senko DHP T-15 at pressure 32 kPa in 20 seconds at 168 °C (fabric samples 2 and 3) and at 150 °C (fabric sample 1).

2.4. Methods – testing of usage durability

The paper investigates the usage durability of non-printed and functionally printed knitted fabrics after care and wearing simulations by determining:

- **Resistance to wear** using the Martindale abrasion tester according to the EN ISO 12947-3 [7]. When using this method, by determination of tested sample mass loss (expressed in %), the tested specimens moves according to the Lissajous curve and standard wool woven fabric being abraded over the entire surface. The diameter of the test specimens during the testing of the fabrics abrasion resistance shall be 38 mm, and therefore the readability was possible to determine only for the QR codes in the size of 25x25 mm. The mass loss of test specimens, under abrasion load of 595±7 g, was determined after following number of rubs: 250, 500, 750, 1 000, 2 500, 5 000, 10 000, 15 000, 20 000 and 25 000.
- **Fabrics propensity to surface fuzzing and to piling** according to the modified Martindale method (EN ISO 12945-2 [8]). Piling is an effect caused by wear and tear that considerably spoils the original appearance of a fabric. It begins with migration of fibers to the external parts of yarns, so that fuzz emerges on the fabric surface. Due to friction, this fuzz gets entangled, forming pills that remain suspended from the fabric by long fibers. Pills

develop on a fabric surface in four stages: fuzz formation, entanglement, growth, and wear-off. The tested fabrics were rubbed with standardized wool abradant (face/face), under the abrasion load of 415 g. To predict the pilling of the fabrics in a fraction of time that would occur in normal use, the fabrics were assessed visually by comparing with photographs of samples with different degree of piling (1-5), after 125, 500, 1 000, 2 000, 5 000 and 7 000 pilling rubs. As the test specimens for the pilling table can be 140 mm in diameter, further was tested **readability** of all printed QR codes after 7 000, 14 000, 21 000 and 28 000 pilling rubs.

- **Dimensional stability** after 1, 5, 10, 15, 20 and 25 multiple washing cycles according to the procedure 3A (normal agitation during heating, washing and rising at 60 °C) of the EN ISO 6330 [9] with a non-phosphate detergent (without optical brightener). The distances between paired *shrinkage dots* placed on fabric are manually measured before and after laundering and flat drying (procedure C). The percentage change in length and width of the knitted fabrics were calculated, and the state whether the dimension has decreased (shrinkage) expressed by means of minus, or increased (extension) by means of plus. The influence of changes in the dimensions of printed QR codes (caused by dimensional changes of fabric) to their **readability** were analyzed also.
- **Color fastness, change in surface appearance and readability of printed QR codes** after multiple washing and drying cycles; and multiple piling rubs. The black parts of QR codes were assessed for color loss and the white parts were assessed for staining (based on spectrometric determined *CIE L*a*b** colorimetric values including lightness *L**, chroma *C** and hue *h**) using remission spectrometer X.Rite DT41 at D65/10 by ColorShop software. The *CIEL*a*b** color parameter differences Δa^*, Δb^*, ΔL^*, ΔC^* and ΔH^* were calculated between the untreated reference sample and samples after simulated condition of use. The change in color ΔE^*_{ab} were calculated and converted to gray scale rating (GS) according to the EN ISO 105-A05 and to staining scale rating (SSR) according to the EN ISO 105-A04 (numerical ratings 1-5) [10, 11]).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The results obtained by investigation are presented in Tables 3-10. The impact of wear on textile materials mass loss, by simulation of wearing on Martindale abrader, expressed in a percentage with regard to the initial sample mass, as average value of 4 measurements, is shown for the non-printed samples in Table 3, and for printed samples (QR 1a and QR 2a) in the screen-printing technique (S) and transfer printing (T) in Table 4.

Table 3: Resistance to wear of non-printed knitted fabrics

Mass loss of non-printed fabrics (%)			
Number of rubs	**Fabric sample 1**	**Fabric sample 2**	**Fabric sample 3**
250	-0.05	-0.09	-0.13
500	-0.15	-0.24	-0.27
750	-0.31	-0.24	-0.41
1000	-0.37	-0.49	-0.50
2500	-1.22	-0.89	-0.98
5000	-3.03	-2.49	-2.58
10000	-3.98	-3.24	-4.19
15000	-5.37	-5.25	-6.96
20000	-6.17	-6.40	-7.77
25000	-7.50	-7.78	-9.51

By the initial non-printed fabric samples, as well as those printed in screen printing, were found considerable weight loss, along with most significant thinning in the thicker piqué knit (sample 3). During the last 5000 cycles of wear on single jersey fabric samples 2 and 3 specimens breakdown has occurred (occurrence of holes) which cause the non-readability of QR Codes 2a with smaller printed black modules (Figure 4 a.).

Table 4: Resistance to wear of printed knitted fabrics

Mass loss of printed fabrics (%)						
Number of rubs	**Screen- printed fabrics (S)**			**Transfer printed fabrics (T)**		
	Sample 1	**Sample 2**	**Sample 3**	**Sample 1**	**Sample 2**	**Sample 3**
250	-0.05	-0.04	-0.04	0	0	0
500	-0.20	0.23	-0.13	0	0	0
750	-0.45	-0.23	-0.31	0.02	0.05	0.13
1000	-0.45	-0.28	-0.59	0.05	0.10	0.19
2500	-1.20	-1.28	-1.17	0	0.13	0.33
5000	-2.20	-2.19	-2.76	0	0.15	0.33
10000	-3.81	-3.57	-4.17	-0.13	0.15	0.19
15000	-5.02	-5.29	-6.25	-0.16	0.10	0.11
20000	-6.12	-6.92	-7.89	-0.24	0	0.08
25000	-7.09	-7.77	-8.88	-0.27	-0.02	-0.05

Transfer printed fabrics, coated with polyurethane film, of significantly larger thickness in comparison to the initial samples (which for the first sample is 0.50 mm, for second sample 0.47 mm, and for third sample 0.59 mm) at the beginning of the test, abrade a standard wool abradant. Finally, in the test end, comes to a slight reduction in weight of tested samples. With good readability, this is referred to the high wear resistance of the transfer printed QR codes. As the transfer printed fabrics show no tendency to surface wear and propensity to peeling, in Table 5 are shown peeling ratings (1- the worst, 5 – the best) for non-printed and screen-printed fabrics.

Table 5: Evaluation of knitted fabrics propensity to surface piling

Number of piling rubs	**Non-printed fabrics**			**Screen- printed fabrics (S)**		
	Sample 1	**Sample 2**	**Sample 3**	**Sample 1**	**Sample 2**	**Sample 3**
125	4-5	4-5	5	4-5	4-5	4-5
500	4	4	4-5	4	4	4
1000	4	4	4-5	3-4	3-4	4
2000	4	3-4	4	3-4	3	3-4
5000	3-4	3	3-4	3-4	3	3-4
7000	3	2-3	3	3	2-3	3
21000	2	2	2	2	2	2

The results presented show that the estimates of peeling reducing after the increased number of wear cycles. Assessment of non-printed and screen-printed fabrics after initial control cycles, are minimally different. This can be explained by better visibility of pills on printed fabrics, which are black colored due to the wear of prints. After 21 000 piling rubs, along with of pilling grade 2, QR codes 2a printed in size 25x25 mm are unreadable in all three samples of knitted fabrics (Figure 4 b.).

a. b.

Figure 4: Non-decodable QR 2a codes: a. after 25 000 abrasion rubs; b. after 21 000 pilling rubs

The results presented in Table 6 indicate dependency of dimensional changes in washing on structural and constructional characteristics of knitted fabrics. Higher deformation was recorded for first two single jersey knitting - shrinkage in length and extension in width direction. However, better dimensional stability is detected in a first sample with the addition of elastane fibers. The third fabric sample shrinks in both directions - length and width. After increasing the number of domestic washing and drying the dimensional changes are mostly larger.

Table 6: Percentage change in length and width of non-printed fabrics after multiple washing and flat drying cycles

Dimensional stability (%)						
Domestic washing and drying cycles	**Fabric sample 1**		**Fabric sample 2**		**Fabric sample 3**	
	Length (%)	**Width (%)**	**Length (%)**	**Width (%)**	**Length (%)**	**Width (%)**
1	-3.3	0.1	-7.2	0.2	-7.4	-0.5
5	-4.1	0.9	-11.5	1.7	-10.0	-0.5
10	-6.0	1.3	-13.3	2.1	-12.8	-1.3
15	-6.6	1.5	-14.1	2.2	-13.4	-1.7
20	-7.3	1.6	-15.4	2.6	-13.7	-1.2
25	-5.3	0.4	-14.3	0.6	-14.6	-0.5

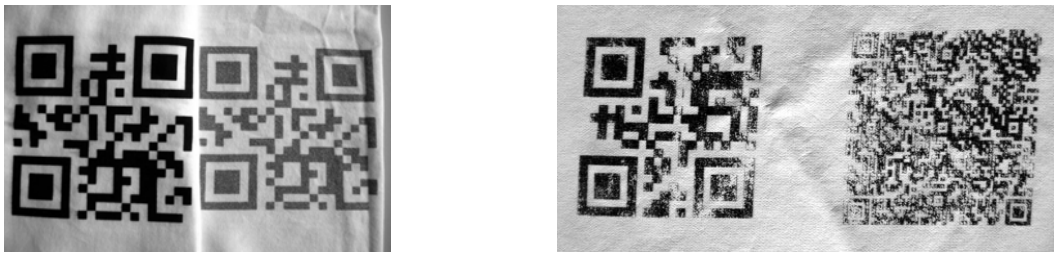
For screen-printed samples were found similar dimensional changes (Table 7) which significantly affected the deformation of QR codes after repeated washing and drying cycles. However, due to changes in the dimensions, unreadable are QR 2a codes, 25x25 mm in size, on knitting samples 2 and 3 after two cycles of domestic washing and drying, and for knitting sample 1 after 5 multiple cycles.

Table 7: Percentage change in length and width of printed knitted fabrics after multiple washing and flat drying cycles

Dimensional stability (%)												
Nr. of washing and drying	**Screen- printed fabrics (S)**						**Transfer printed fabrics (T)**					
	Sample 1		**Sample 2**		**Sample 3**		**Sample 1**		**Sample 2**		**Sample 3**	
	Length	**Width**	**Length**	**Width**	**Length**	**Width**	**Length**	**Width**	**Length**	**Width**	**Length**	**Width**
1	-5.6	0.5	-8.3	0.1	-8.7	-0.8	0	0	0	0	0	0
5	-5.9	0.7	-11.8	0.8	-10.2	-1.3	-1.6	-1.6	-1.7	-1.7	-0.7	-1.4
10	-6.6	0.1	-13.2	1.3	-12.4	-1.6	-2.3	-2.1	-2.5	-3.1	-4.6	-0.6
15	-7,3	0.4	-13.3	2.0	-13.7	-1.7	-3.6	-3.6	-3.4	-4.3	-5.3	-3.6
20	-8.2	0.8	-14.1	0.8	-14.2	-1.0	-4.1	-3.7	-3.9	-5.6	-7.0	-3.1
25	-8.0	1.0	-16.4	0.2	-15.6	-0.8	-5.2	-4.1	-5.6	-6.5	-8.9	-4.5

For the transfer printed samples, regardless of the dimensional changes of knitted fabrics, there was found the shrinkage of foils in the direction of the length and width. This can be explained by higher washing temperature applied than recommended by the manufacturer of the transfer foil (40 °C for printed textiles). Increased shrinkage and reduction of dimension of QR codes is not affected their readability. But, after 9 washing cycles was observed cracking of the film in the fabric sample 1 (due to increased elasticity) and the change in surface appearance of QR codes by fabric samples 2 and 3. Loss of color and disappearance of certain black modules significantly influence the readability (Figure 5b.). As a non- decodable QR codes have been indentified:

- For fabric sample 1: QR 2a after 9 cycles of washing and drying, QR 1a after 18 multiple cycles, and QR 2b after 23 cycles.
- For fabric sample 2: QR 2a after 6 cycles, QRs 1a and 2b after 9 cycles, and QR 1b after 15 cycles of washing and drying.
- For fabric sample 3: QR 2a after 8 cycles, QR 2b after 20 cycles of washing and drying.



a. b.

Figure 5: QR codes: a. screen printed – before and after multiple washing and drying cycles; b. non-decodable transfer printed - after multiple washings

Color fastness and change in surface appearance of all printed fabric within the same group are very similar and are explained on the results of the first knitting fabric sample. For screen-printed fabric samples, most changes in the appearance of QRs were noticed immediately after first wash and drying cycle (Figure 5a). The black printing ink applied for direct printing is not bound firmly enough onto substrates, which is also indicated with high values of ΔE (the most influenced by change in hue and increasing of the brightness of black prints) and the corresponding grades of gray scale (Table 8). Low black print fastness after washing did not affect the readability of QR codes.

Table 8: Color loss of black parts (B) of screen-printed QR codes (S) evaluated for first knitted fabric (1) after multiple washing and drying cycles (W) and multiple piling rubs (R)

Reference	***L****	***a****	***b****	***C****	***h****		
1S-B	20.46	0.46	0.65	0.8	54.32		
Sample	***L****	***a****	***b****	***C****	***h****	ΔE	***GS***
1S-1W-B	47.76	1.06	-3.48	3.64	286.86	27.62	1
1S-5W-B	51.85	1.26	-4.2	4.38	286.65	31.77	1
1S-10W-B	56.84	0.72	-4.62	4.67	278.87	36.76	1
1S-15W-B	56.91	1.56	-5.16	5.4	286.85	36.93	1
1S-20W-B	54.47	1.49	-5.04	5.26	286.49	34.50	1
1S-25W-B	56.51	1.92	-5.85	6.16	288.13	36.66	1
1S-7000R-WH	28.13	0.01	-0.08	0.08	279.08	7.72	2
1S-14000R-WH	28.77	0.48	-0.58	0.76	309.83	8.40	1-2
1S-21000R-WH	29.41	0.45	-0.7	0.83	302.73	9.05	1-2
1S-28000R-WH	29.7	0.48	-0.56	0.74	310.29	9.32	1-2

On white background of screen-printed patterns, after first and multiple washing and drying cycles, are not observed significant changes, which can be seen also from corresponding staining grades (Table 9). Poor resistance of black ink on screen printed samples and a large amount of unbound dye affects a significant change of printed black modules after the repeating of multiple pilling rubs (Table 8). Here it comes, also the transfer of black dye on the white background (Table 9), which is indicated by increasing of change in color *ΔE* (the most influenced with change in hue and brightness reducing).

Table 9: Color staining for white parts (WH) of screen-printed QR codes (S) evaluated for first knitted fabric (1) after multiple washing and drying cycles (W) and multiple piling rubs (R)

Reference	***L****	***a****	***b****	***C****	***h****		
1S-WH	92.44	2.55	-5.12	5.72	296.4		
Sample	***L****	***a****	***b****	***C****	***h****	***ΔE***	***SSR***
1S-1W-WH	92.48	2.62	-5.24	5.86	296.57	0.14	5
1S-5W-WH	92.65	2.73	-5.90	6.50	294.84	0.83	5
1S-10W-WH	95.91	1.64	-5.33	5.58	287.11	3.59	4-5
1S-15W-WH	93.17	3.33	-7.94	8.61	292.74	3.02	4-5
1S-20W-WH	91.87	2.68	-6.39	6.93	292.74	1.40	5
1S-25W-WH	92.85	2.92	-6.72	7.33	293.49	1.69	5
1S-7000R-WH	91.84	1.51	-3.69	3.98	292.21	1.87	4-5
1S-14000R-WH	86.43	2.99	-4.93	5.77	301.2	6.03	3-4
1S-21000R-WH	85.8	2.67	-3.85	4.69	304.74	6.76	3-4
1S-28000R-WH	84.9	2.58	-3.07	4.01	310.08	7.81	3-4

After 10 multiple cycles of washing and drying for transfer printed samples, changes occur in black fields in QR codes, which were confirmed with their reduced readability and the results shown in Table 10. A significant increasing of brightness and change in the hue of black fields were recorded, which have caused the change in the color and thus the GS grades.
Although by visual examination is not observed, a change in hue of black colored fields comes also after the wear of transfer printed samples.

Table 10: Color loss of black parts (B) of transfer-printed QR codes (T) evaluated for first knitted fabric (1) after multiple washing and drying cycles (W) and multiple piling rubs (R)

Reference	***L****	***a****	***b****	***C****	***h****		
1T-B	27.93	1.02	2.9	3.07	70.58		
Sample	***L****	***a****	***b****	***C****	***h****	***ΔE***	***GS***
1T-1W-B	29.51	0.37	1.18	1.24	72.52	2.42	3-4
1T-5W-B	25.97	0.4	1.65	1.7	76.47	2.41	3-4
1T-10W-B	31.8	-0.46	0.83	0.95	118.76	4.63	2-3
1T-15W-B	41.38	-0.17	0.25	0.31	124.51	13.76	1
1T-20W-B	66.64	-0.61	0.84	1.04	126.04	38.80	1
1T-25W-B	74.62	-0.54	1.26	1.37	113.22	46.74	1
1T-7000R-B	25.91	0.54	2.08	2.14	75.54	2.23	3-4
1T-14000R-B	23.37	0.98	2.62	2.8	69.39	4.57	2-3
1T-21000R-B	21.86	1.1	1.39	1.77	51.72	6.26	2
1T-28000R-B	21.07	1.07	0.74	1.3	34.64	7.19	2

Table 11: Color staining for white non-transparent parts (WH) of transfer-printed QR codes (T) evaluated for first knitted fabric (1) after multiple washing and drying cycles (W) and multiple piling rubs (R)

Reference	***L****	***a****	***b****	***C****	***h****		
1T-WH	95.75	-0.59	1.83	1.93	107.81		
Sample	***L****	***a****	***b****	***C****	***h****	***ΔE***	***SSR***
1T-1W-WH	95.5	-0.55	1.88	1.96	106.25	0.26	5
1T-5W-WH	96.13	-0.55	1.83	1.91	106.72	0.38	5
1T-10W-WH	99.1	-2	2.81	3.45	125.45	3.76	4-5
1T-15W-WH	95.77	-0.58	1.97	2.06	106.51	0.14	5
1T-20W-WH	95.52	-0.71	2.41	2.51	106.4	0.64	5
1T-25W-WH	95.76	-0.53	2.14	2.2	104.04	0.32	5
1T-7000R-WH	97.46	-1.93	3.53	4.02	118.65	2.76	4-5
1T-14000R-WH	93.85	-0.45	2.75	2.78	99.36	2.12	4-5
1T-21000R-WH	93.31	-0.49	2.9	2.95	99.65	2.67	4-5
1T-28000R-WH	93.13	-0.46	3.11	3.15	98.49	2.95	4-5

On white background of transfer printed patterns, after multiple washing and drying cycles, and multiple piling rubs are not observed significant changes, which can be seen also from corresponding *ΔE* values and staining grades (Table 11).

4. CONCLUSION

Based on the research performed, the results presented indicate that usage durability of functionally printed textile materials depending on: their structural characteristics, their dimensional stability, the number of washing and drying cycles, and the number of wear cycles performed, and the printing technique as well.
Samples printed in the transfer printing technique are very resistant to wear. For printed fabrics in screen-printing, simulation of wearing significantly impairs the usage quality. Material mass loss and induced pilling on the surface of textile materials significantly affects the readability of printed QR codes. Dimensional changes of knitting (in this regard and printed QR codes) during a simulation of care, as well as significant changes in hue of screen-printed QR codes, do not have a significant impact on their readability. For readability of transfer printed QR codes of crucial importance is the cracking of the film and the change in surface appearance - loss of color and disappearance of black modules that can occur after multiple washing and drying cycles. The size of printed QR code and size of black modules in QR code are of crucial importance for their readability on knitting.
For practical application, it is therefore recommended: washing of white T-shirts printed in transfer technique at a lower temperature of 40 °C, try to improve bounding of dyestuffs in screen-printing and printing the QR codes in minimal size of 50x50 mm.

5. References

1. …: QR code, *Available from*: http://en.wikipedia.org/wiki/QR_code, *Accessed:* 2011-09-10
2. ISO/IEC 18004:2006, Information technology - Automatic identification and data capture techniques - QR Code 2005 bar code symbology specification

3. A. Tomljenović, M. Šikić, M. I. Glogar: Functionality Evaluation of Children Summer Knitwear, Book of Proceedings of the 5th International Textile, Clothing & Design Conference, 3rd-6th October 2010, Dubrovnik, Croatia, pp 741-746
4. …: QR Code and 2d Code Generator/KEREM ERKAN, *Available from*: http://keremerkan.net/qr-code-and-2d-code-generator/, *Accessed:* 2012-01-15
5. … : 3GVision, *Available from*: http://www.i-nigma.com/i-nigmahp.html, *Accessed:* 2012-03-20
6. I. Locher, G. Tröster: Screen-printing Textile Transmission Lines, Textile Research Journal, **77** (2007)11, pp 837-842
7. EN ISO 12947-3: 1998+AC:2006, Textiles Determination of the abrasion resistance of fabrics by the Martindale method - Part 3: Determination of mass loss
8. EN ISO 12945-2 EN ISO 12945-2:2000, Textiles - Determination of fabric propensity to surface fuzzing and to pilling - Part 2: Modified Martindale method
9. EN ISO 6330:2000/A1:2009, Textiles - Domestic washing and drying procedures for textile testing
10. EN ISO 105-A05:1997, Textiles - Tests for colour fastness - Part A05: Instrumental assessment of changes in colour for determination of grey scale rating
11. EN ISO 105-A04:1999, Textiles - Tests for colour fastness - Part A04: Method for instrumental assessment of the degree of staining of adjacent fabrics

KEMIJSKA I MORFOLOŠKA ANALIZA PEPELA RAZLIČITIH VRSTA KRUTOG GORIVA

MORPHOLOGY AND COMPOSITION OF THE ASH OF VARIOUS SOLID FUELS

Marija Trkmić[1], Lidija Ćurković[2], Danijela Ašperger[3], Zdravko Schauperl[2]
[1]HEP-Proizvodnja d.o.o., Sektor za termoelektrane, Zagreb
[2]Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb
[3]Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

Sažetak: U radu je provedena karakterizacija pepela nakon izgaranja kamenog ugljena i smjesa kamenog ugljena s patentnim gorivom u dva različita omjera (0,54 kg ugljena + 10 ampula patentnog goriva i 0,44 kg ugljena + 8 ampula patentnog goriva). Patentno gorivo je po svom kemijskom sastavu smjesa aluminijevih i kalcijevih soli, pakirano u polipropilenske ampule s visokom ogrjevnom vrijednosti koja iznosi čak 95,69 MJ/kg. Za potrebe izgaranja goriva korišten je standardni toplovodni kotao na kruto gorivo snage 70 kW. Nakon izgaranja, pepeo je uzorkovan s dna ložišta.
Uzorcima pepela nakon određivanja ogrjevne vrijednosti, određen je i elementarni sastav CHNS analizom. Kemijski sastav glavnih i sporednih elemenata određen je energijskim disperzivnim spektrometrom (EDXRF). Morfološke karakteristike uzoraka pepela određene su pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) u kombinaciji s energetsko disperzivnom analizom X-zrakama (EDX).

Ključne riječi: pepeo, karakterizacija, EDXRF, SEM-EDX

Abstract: In this paper the characterization of ashes obtained during combustion of pure coal and mixtures with different ratios of coal and patent fuel (0.54kg of coal + 10 ampoules with patent fuel, 0.44kg of coal + 8 ampoules with patent fuel) was performed. According to its chemical composition, the patent fuel is a mixture of aluminium and calcium salts, packed in polypropylene ampoules. It has got high calorific value which is 95.69MJ/kg. The standard boiler for solid fuels, with power of 70kW has been used for the purposes of combustion of these fuels. After combustion, ash has been sampled from the bottom of furnace and from flue gases on the quartz filters.
The calorific value of ash samples was determined. Elementary composition was determined by means of CHNS analysis. The amount of the main and minor elements in investigated ash samples was determined by means of energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), while morphology was analysed by scanning electron microscopy (SEM-EDS).

Keywords: bottom ash, characterization, EDXRF, SEM-EDX

1. UVOD

Ugljen je jedan od najvažnijih izvora energije. Obično se nalazi u ležištima koje su krajnji rezultat ukupnih efekata kao što su raspadanje biljaka, taloženje sedimenata, pomicanja zemljine kore i erozije tla. Ovi faktori u potpunosti određuju prirodu, kvalitetu i relativni smještaj naslaga ugljena kao i sami ugljen. Upotreba ugljena je vrlo široka, tako osim u energetici upotrebljava se i u postupcima visoko-temperaturne karbonizacije za proizvodnju metalurškog koksa, za proizvodnju ugljikovih materijala (aktivni ugljik, ugljikova molekulska sita, ugljik za proizvodnju kemikalija) te u postupcima plinifikacije ugljena za proizvodnju sintetskih plinova [1,2].

U elektroenergetici se ugljen troši izgaranjem u kotlovima termoelektrana, pri čemu je 70% kamenog ugljena, a preostali dio mrki ugljen i lignit.

Problem stvaranja naslaga pepela u ložištima na kruta goriva prisutan je u većini termoelektrana na ugljen. Naslage pepela koje se stvaraju tijekom toplinske pretvorbe na stijenkama ložišta mogu znatno onemogućiti prijenos topline radnog fluida i tako smanjiti ukupnu efikasnost procesa. Prema podacima, 80% termoelektrana u Kini ima problema sa stvaranjem naslaga, a ekonomski gubici koji pri tome nastaju dosežu čak do milijardu američkih dolara godišnje[3]. U svrhu smanjenja taloženja i zaprljanja ogrjevnih površina ispitivana je i efikasnost dodavanja raznih aditiva ugljenu koji bi utjecali na proces stvaranja naslaga i mineraloški sastav pepela[4].

Među krute produkte izgaranja ugljena ubrajaju se: lebdeći pepeo, šljaka i produkti odsumporavanja dimnih plinova. Njihova svojstva ovise o fizikalno kemijskim svojstvima ugljena, veličini čestica ugljena prilikom izgaranja, procesu izgaranja i načinu prikupljanja.

Lebdeći pepeo (eng. fly ash) čini najveći dio krutih produkata izgaranja čak 80%, a prikuplja se na elektrostatskim filterima (eng. ElectroStatic Precipitators). Izgledom je svijetlo sive boje i nepravilnog oblika, veličine čestica 0,2-90 μm. Druga vrsta pepela koji se naziva šljaka (eng. bottom ash) sastoji se od većih čestica i otopljenog materijala, izgledom je grublja i tamnije sive boje zbog prisutnosti neizgorenog ugljika te uglavnom zaostaje u ložištu[5].

Unatoč dostupnim tehnologijama i kontinuiranim istraživanjima samo mali dio lebdećeg pepela je pronašao komercijalnu primjenu, dok se ostatak pohranjuje na odlagališta. Problem zbrinjavanja i primjene pepela od izgaranja ugljena je globalno prisutan u cijelom svijetu.

Do sada su razvijene ili su u fazi razvoja nove moguće primjene kao što su [6-8]: proizvodnja aditiva za imobilizaciju industrijskog otpada i otpada nakon tretiranja vode; ekstrakcija vrijednih metala kao što su: Al, Si, Fe, Ge, Ga, V, Ni; stabilizacija tla u područjima rudnika; stabilizacija u izgradnji cesta; izgradnja nasipa; kao adsorbens u postupku odsumporavanja dimnih plinova; u proizvodnji vatrootpornih materijala; kao dodatak tlu; u proizvodnji filtarskih materijala; u proizvodnji keramičkih materijala različite primjene i dr.

Tako je ECOBA - Europska organizacija za produkte izgaranja ugljena (eng. European Coal Combustion Product Association) objavila podatak da se u Europi samo 48% lebdećeg pepela iskorištava kao daljnja sirovina, a ostatak se pohranjuje[9].

Karakterizacija pepela obuhvaća objedinjene rezultate niza analitičkih tehnika kojima se nastoji odrediti svojstva pepela u cilju njegovog detaljnog poznavanja i mogućnosti daljnje primjene.

U ovom radu provedena je karakterizacija uzoraka pepela nastalih izgaranjem kamenog ugljena te smjesa kamenog ugljena i patentnog goriva. U svrhu karakterizacije određen je kemijski sastav i ogrjevna vrijednost uzoraka pepela; morfološke karakteristike uzoraka pepela određene su pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) te kemijske karakteristike odabranih čestica pomoću SEM-a u kombinaciji s energetsko disperzivnom analizom rendgenskim zrakama (SEM-EDX).

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorci pepela u ovom radu uzorkovani su nakon izgaranja kamenog ugljena i patentnog goriva u eksperimentalnom ložištu (tablica 1). Za potrebe izgaranja korišten je standardni toplovodni kotao na kruto gorivo proizvod tvrtke Centrometal d.o.o. Macinec iz Hrvatske, snage 70 kW. Na kotao je dograđen dodatak za ubacivanje goriva, ložište je obloženo šamotom i napravljen je priključak za prisilnu dobavu zraka za izgaranje. Kruta goriva korištena za potrebe izgaranja u eksperimentalnom ložištu su kameni ugljen i patentno gorivo. Kameni ugljen, porijeklom je iz Kolumbije. Naziv patentnog goriva je HYDROGEN INDUSTRIAL (HI gorivo). Prema do sada objavljenim literaturnim podacima njegova gornja ogrjevna vrijednost iznosi čak 95,69 MJ/kg [10,11]. Nakon izgaranja, pepeo s dna ložišta je sakupljan u prihvatne metalne posude u kojima se hladio do sobne temperature, nakon čega je prenesen u plastične posude za uzorke. Pepeo prikupljen s dna ložišta najprije je pripremljen kao analitički uzorak za daljnju karakterizaciju.

Tablica 1. Uzorci pepela nakon izgaranja u eksperimentalnom ložištu

Oznaka uzorka	**Opis uzorka**
uzorak 1	Pepeo s dna ložišta nakon izgaranja čistog kamenog ugljena
uzorak 2	Pepeo s dna ložišta. Smjesa: paketi s omjerom 0,54 kg ugljena + 8 ampula.
uzorak 3	Pepeo s dna ložišta. Smjesa: paketi s omjerom 0,44 kg ugljena + 10 ampula.

Sadržaj TiO_2, Fe_2O_3, Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, SO_3, K_2O i CaO u uzorcima pepela određen je EDXRF spektrometarom Oxford ED2000. Uređaj radi na principu energetsko disperzivne rendgenske fluorescencije. Koristi se za kvalitativno, polu-kvantitativno i kvantitativno određivanje mnogih elemenata u širokom području vrsta uzoraka.

Sadržaj C, H i N u uzorcima pepela određen je elementarnim analizatorom CHN1000, proizvođač LECO, SAD. Princip rada instrumenta je spaljivanje uzorka u foliji ili kapsuli u oksidirajućoj atmosferi u vertikalnoj peći pri 950 °C. Elementarni ugljik, vodik i dušik se prevode u CO_2, H_2O, N_2 i NOx i detektiraju na zasebnim detektorima. Za ugljik i vodik to je infracrveni detektor (IR), a za dušik detektor toplinske vodljivosti (TC). Instrument za rad koristi plinove kisik 5.0. (čistoće 99,999 vol.%), dušik 5.0. (čistoće 99,999 vol.%) i helij 5.6. (čistoće 99,996 vol.%).

Za određivanje ogrjevne moći goriva eksperimentalnim putem korišten je kalorimetar IKA C 2000, proizvođač: IKA, Njemačka. Uređaj se sastoji od kalorimetrijske bombe, kalorimetra s termostatom za konstantno održavanje temperature vode i pisača. Gornja ogrjevna vrijednost uzorka određuje se pri konstantnom volumenu na referentnoj temperaturi od 25 °C u kalorimetrijskoj bombi kalibriranoj benzojevom kiselinom. Instrument za izgaranje uzorka koristi plin kisik 5.0 (čistoće 99,999 vol.%).

Morfološka karakterizacija provedena je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), TESCAN VEGA TS5136LS; uz EDX detektor za određivanje kemijskog sastava površine uzorka (energijski disperzivne X zrake–EDX), proizvođača Oxford Instruments, Velika Britanija.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Karakterizacija pepela je provedena na uzorcima pepela s dna eksperimentalnog ložišta nakon izgaranja kamenog ugljena te smjesa kamenog ugljena i patentnog goriva, navedenih u tablici 1. Svi uzorci pepela svojim izgledom su predstavljali nehomogene produkte sagorijevanja sive boje, uz vidljive ostatke neizgorenog ugljena.
Na uzorcima je provedena elementarna analiza, koja je obuhvaćala određivanje sadržaja sumpora, ugljika, vodika i dušike te ogrjevne vrijednosti. Rezultati elementarne analize su izraženi u masenim udjelima, a gornje ogrjevne vrijednosti u MJ/kg (tablica 2). Svi rezultati se odnose na dostavno stanje uzorka.

Tablica 2. Rezultati određivanja elementarnog sastava i ogrjevne vrijednosti uzoraka pepela.

Oznaka uzorka	*w* (S), %	*w* (C), %	*w* (H), %	*w* (N), %	Gornja ogr. vrijednost, MJ/kg
uzorak 1	0,85	59,80	0,48	1,04	20,60
uzorak 2	1,37	63,07	0,48	1,17	21,66
uzorak 3	1,44	64,80	0,31	1,06	21,47

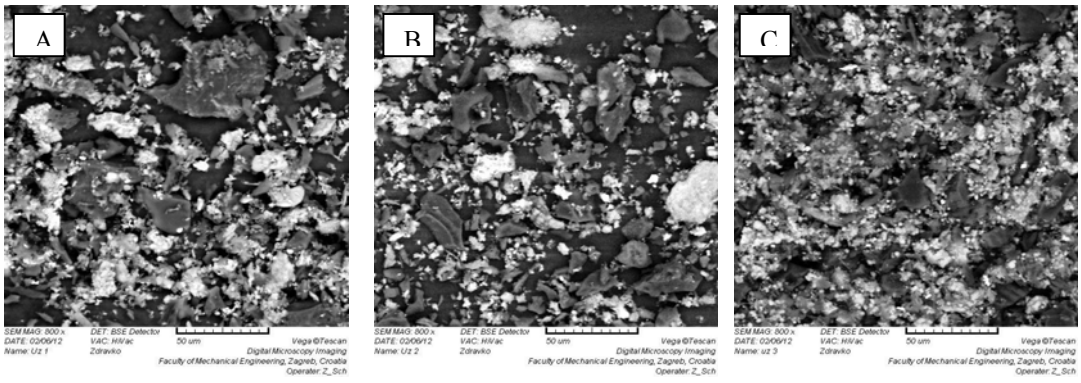
Iz dobivenih rezultata elementarnog sastava (tablica 2) može se uočiti da je sadržaj ugljika nešto veći u uzorcima pepela nastali izgaranjem smjese kamenog ugljena i patentnog goriva u odnosu na pepeo nastao izgaranjem kamenog ugljena. Sadržaj vodika i dušika je uglavnom podjednak u svim uzorcima pepela s dna eksperimentalnog ložišta (uzorci 1–3), što ukazuje da dodatak patentnog goriva ne utječe na njihov udio u

pepelu. Sadržaj sumpora je znatno viši u pepelu nakon izgaranja smjesa s patentnim gorivom (uzorci 2 i 3) nego u uzorku pepela čistog ugljena (uzorak 1), što znači da patentno gorivo ima svojstvo vezanja sumpora iz dimnih plinova tijekom izgaranja. Visoka donja ogrjevna vrijednost svih uzoraka pepela ukazuje na nepotpuno izgaranje goriva u ložištu.
Rezultati kvantitativne kemijske analize uzoraka pepela EDXRF tehnikom prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Rezultati analize sastava pepela. Svi rezultati su izraženi u masenim udjelima, %.

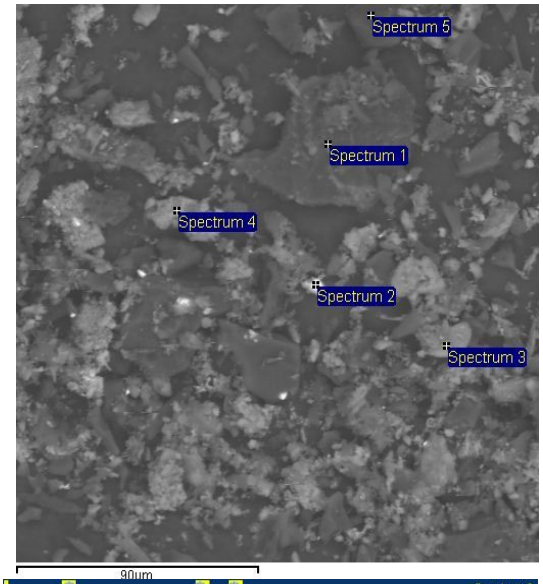
oznaka uzorka	*w*, %									
	TiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO
uzorak 1	1,28	6,45	0,7	1,8	18,21	54,62	1,42	7,4	1,88	5,94
uzorak 2	1,16	6,09	1,32	1,89	15,1	48,42	1,28	8,15	1,84	14,49
uzorak 3	1,5	4,6	1,2	1,92	15,91	44,09	1,24	8,01	1,65	19,62

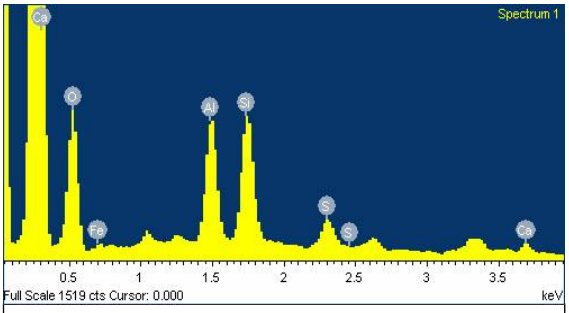
Usporedba sastava pepela kamenog ugljena i pepela nastalog izgaranjem smjese kamenog ugljena i patentnog goriva (uzorci 1–3) u eksperimentalnom ložištu pokazuju da pepeo smjese goriva ima manji sadržaj oksida željeza, aluminija i silicija. Također je vidljivo da je sadržaj sumporovog trioksida veći u pepelu smjese goriva nego u pepelu čistog kamenog ugljena što ukazuje na sposobnost patentnog goriva da veže sumpor iz dimnih plinova i taloži u pepeo. Vezanje sumpora je već potvrđeno i rezultatima određivanja sadržaja sumpora u pepelu navedenih u tablici 2.
Najveća razlika u sastavu pepela čistog kamenog ugljena i pepela smjesa s patentnim gorivom je u sadržaju kalcijeva oksida. Udio kalcijeva oksida u pepelu smjese uzorka 3 je i za više od tri puta veći od sadržaja kalcijeva oksida u pepelu čistog ugljena. Porijeklo kalcijeva oksida u pepelu smjese pripisuje se kalciju prisutnom u patentnom gorivu.
Pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) određene su morfološke karakteristike uzoraka pepela s dna ložišta čistog kamenog ugljena i smjesa goriva u dva različita omjera patentnog goriva i kamenog ugljena (uzorci 1, 2 i 3). Na slici 1 prikazane su SEM snimke uzoraka pepela pri povećanju od 800 puta.



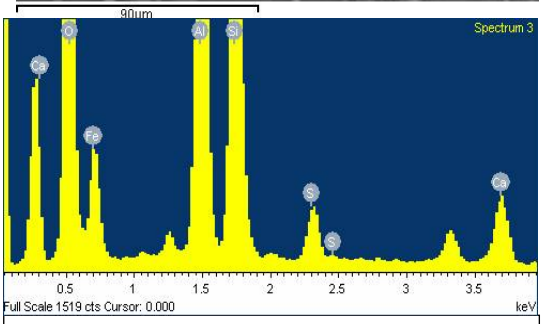
Slika 1– SEM snimke uzoraka pepela pri povećanju od 800 puta: (A) uzorak 1 - pepeo čistog ugljena, (B) uzorak 2 - pepeo 0,54 kg kamenog ugljena + 8 ampula patentnog goriva i (C) uzorak 3 - pepeo 0,54 kg kamenog ugljena + 10 ampula patentnog goriva.

SEM snimke pepela pokazuju da se sva tri pepela ne razlikuju mnogo po morfologiji. Također je uočljivo da su u svakom pepelu prisutne različite frakcije, koje se razlikuju po veličini i obliku. Pored morfoloških karakteristika uzoraka pepela određene su i kemijske karakteristike istih pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa u kombinaciji s energetsko disperzivnom analizom X-zrakama (SEM-EDX). U tu svrhu provedena je polukvantitivna analiza kemijskog sastava odabranih čestica pepela prikazana na slikama 2, 3 i 4, sastav odabranih čestica analiziran je u točki.

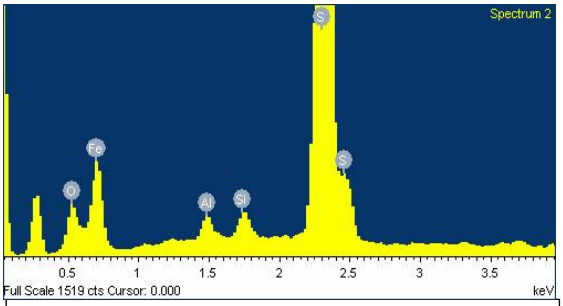




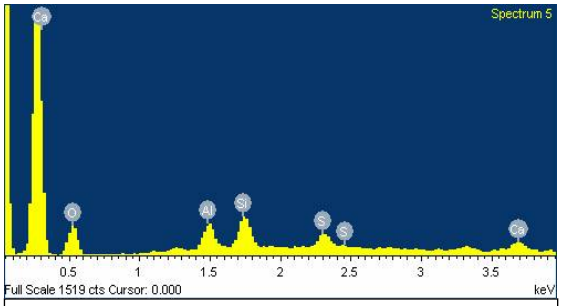
w (O) = 54,25 % *w* (S) = 5,25%
w (Al) = 16,17% *w* (Ca) = 1,78%
w (Si) = 20,55% *w* (Fe) = 2,01 %



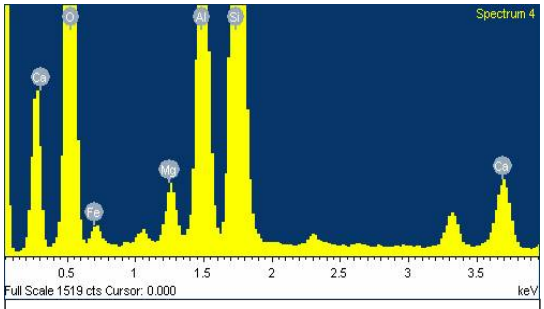
w (O) = 51,89 % *w* (S) = 1,96%
w (Al) = 15,63% *w* (Ca) = 2,84%
w (Si) = 15,33% *w* (Fe) = 12,35 %



w (O) = 8,21% *w* (S) = 38,74%
w (Al) = 0,99% *w* (Fe) = 50,96%
w (Si) = 1,09%

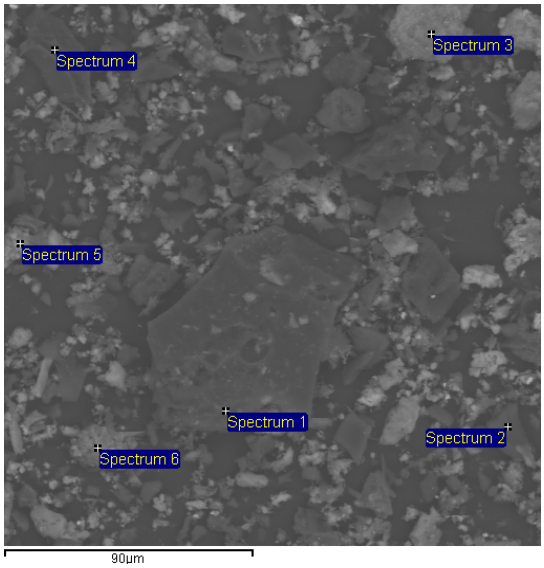


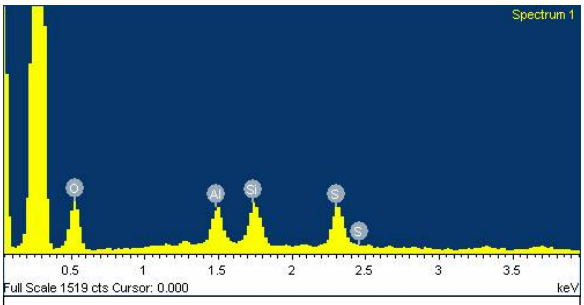
w (O) = 55,31 % *w* (S) = 8,94 %
w (Al) = 11,81 % *w* (Ca) = 6,61 %
w (Si) = 17,3 %



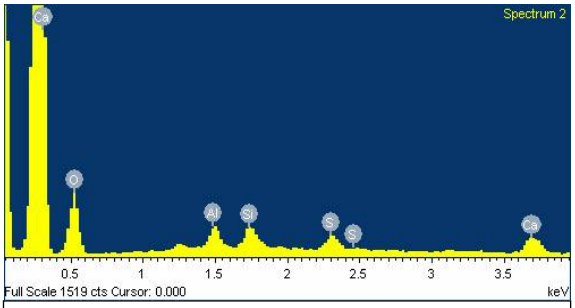
w (O) = 57,82 % *w* (Mg) = 1,73%
w (Al) = 12,18% *w* (Ca) = 2,90%
w (Si) = 23,27% *w* (Fe) = 2,09 %

Slika 2 – SEM-EDX polukvantitativna analiza odabranih čestica pepela čistog ugljena (uzorak 1).

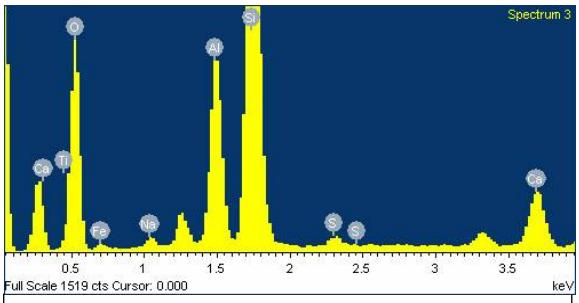




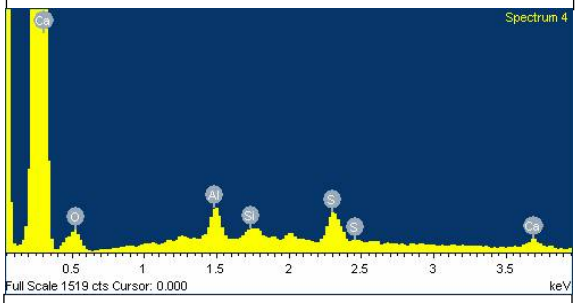
w (O) = 59,11% *w* (S) = 16,66%
w (Al) = 10,59% *w* (Ca) = 13,64%



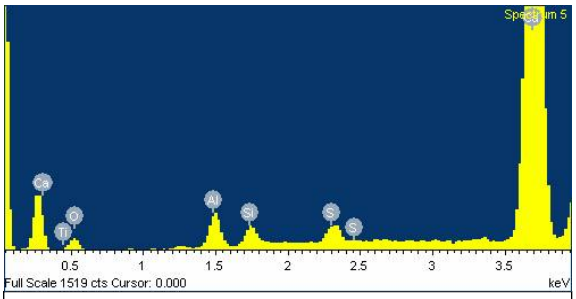
w (O) = 66,94% *w* (S) = 6,92%
w (Al) = 7,82% *w* (Ca) = 10,23%
w (Si) = 8,09%



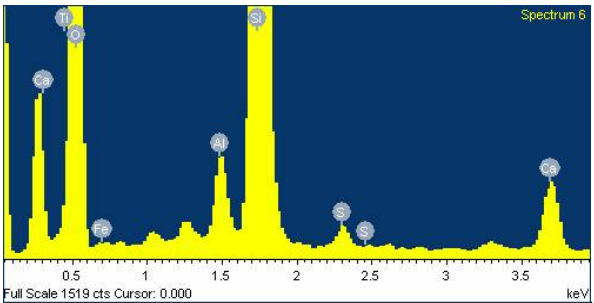
w (O) = 47,18% *w* (S) = 0,69%
w (Al) = 9,86% *w* (Ca) = 4,97%
w (Si) = 29,88% *w* (Fe) = 5,64 %
w (Na) = 1,08% *w* (T) = 0,69 %



w (O) = 29,35% *w* (S) = 30,11%
w (Al) = 21,40% *w* (Ca) = 10,77%
w (Si) = 8,37%

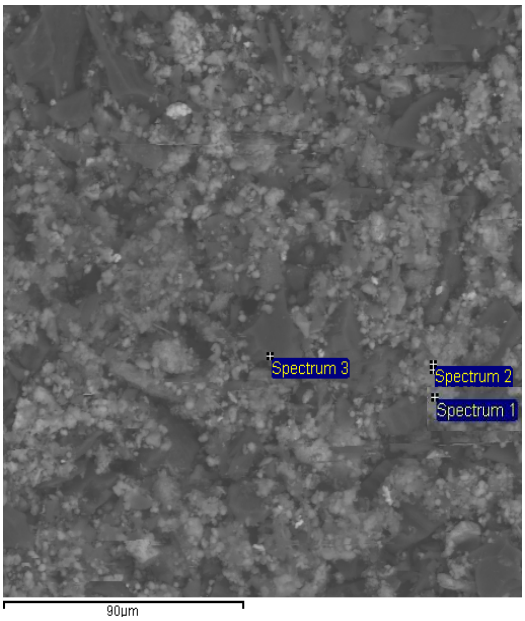


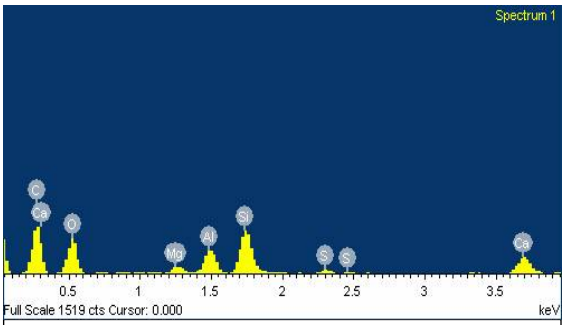
w (O) = 16,01% *w* (S) = 1,65%
w (Al) = 2,98% *w* (Ca) = 7642%
w (Si) = 1,58% *w* (Ti) = 1,36 %



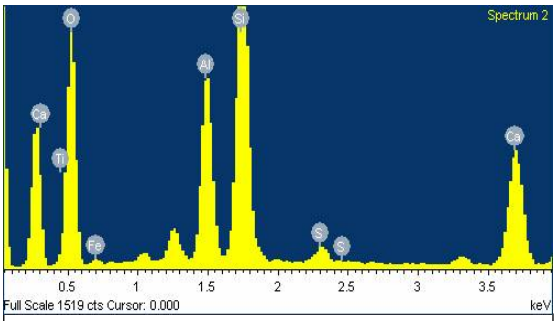
w (O) = 59,29% *w* (S) = 0,61%
w (Al) = 1,73% *w* (Ca) = 2,48%
w (Si) = 30,34% *w* (Ti) = 4,97%
w (Fe) = 0,59%

Slika 3 – SEM-EDX polukvantitativna analizu čestica pepela (uzorak 2) smjese 0,54 kg ugljena i 8 ampula patentnog goriva.

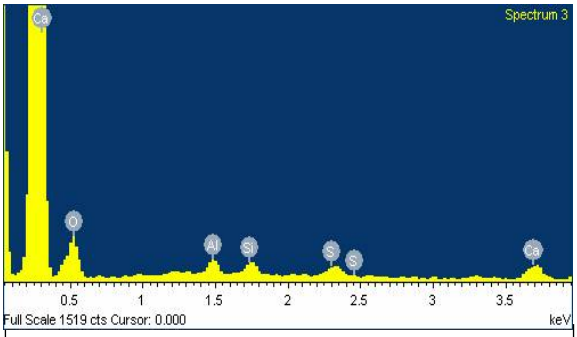




w (O) = 37,3% *w* (S) = 0,56%
w (Al) = 3,92% *w* (Ca) = 4,37%
w (Si) = 6,93% *w* (C) = 45,85%
w (Mg) = 1,07%



w (O) = 56,49% *w* (S) = 1,12%
w (Al) = 10,02% *w* (Ca) = 9,97%
w (Si) = 19,31% *w* (Ti) = 0,84%
w (Fe) = 2,25%



w (O) = 63,43% *w* (S) = 6,27%
w (Al) = 8,72% *w* (Ca) = 14,14%
w (Si) = 7,44%
w (Fe) = 0,59%

Slika 4 – SEM-EDX polukvantitativna analiza čestica pepela (uzorak 3) smjese 0,44 kg ugljena i 10 ampula patentnog goriva.

Na slici 2 prikazana je polukvantitativna kemijska analiza odabranih čestica pepela od izgaranja čistog ugljena. Kemijski sastav čestica u točki 1 i 3 (spektri 1 i 3) prikazuju sastav čestica bogatih oksidima silicija i aluminija, što ukazuje na prisustvo mulita, s time da silicijev oksid može biti sadržan i u kvarcu. Kalcij uglavnom dolazi zajedno sa sumporom u sklopu anhidrita (kemijski sastav čestica u točki 1, 3 i 5 - spektri 1, 3 i 5), osim u točki 4 (spektar 4), što ukazuje prisutnost kalcija u fazi kalcita i/ili vapna. Željezo je identificirano u većini čestica, te se može pretpostaviti da dolazi u obliku hematita, osim u točki 2 (spektar 2), gdje je dominantna faza željeza i sumpora, vjerojatno od pirita. Od ostalih elemenata na slici 2 utvrđena je prisutnost magnezija u točki 4 (spektar 4) koji najvjerojatnije dolazi vezan za aluminosilikatnu strukturu.

Na slici 3 prikazan je sastav ukupno šest odabranih čestica različitog oblika i veličine koji su produkti izgaranja smjese ugljena i patentnog goriva u omjeru 0,54 kg ugljena +

8 ampula patentnog goriva (uzorak 2). Na svim snimljenim spektrima utvrđena je prisutnost mulita, s time da je u točki 3 i 6 silicijev oksid dodatno prisutan i u formi kvarca i/ili kristobalita (spektri 3 i 6). Sumpor u svim analiziranim česticama u točki (svi spektri) dolazi s kalcijem, tvoreći anhidrit, s time da je u točki 1 (spektar 1) uočen visok sadržaj sumpora uz samo aluminij i silicij. Visok udio kalcija uočen je u točki 5 (spektar 5) što upućuje da se ovdje kalcij može nalaziti i kao kalcit, vapno, anhidrit i portlantid. Željezo kao dio hematita je identificirano analizom točke 3 i 6 (spektri 3 i 6), a u tim istim točkama utvrđena je prisutnost rutila. Natrij je jedino određen u točki 3 (spektar 3) i može se pretpostaviti da dolazi u formi sulfata.

Na slici 4 prikazan je sastav odabranih čestica u pepelu nakon izgaranja smjese ugljena i patentnog goriva omjera 0,44 kg ugljena + 10 ampula patentnog goriva (uzorak 3). Osim mulitne i anhidritne faze koja je karakteristična za sve analizirane točke, uočena je prisutnost rutila u točki 2 (spektar 2), kao i magnezija u točki 1 (spektar 1), koji kao i na slici 2 dolazi najvjerojatnije vezan za aluminosilikatnu strukturu. Željezo je identificirano samo u točki 2 (spektar 2), i za pretpostaviti je da dolazi u obliku hematita. Na spektru 1 utvrđen je i visok sadržaj ugljika koji ukazuje na nepotpuno izgaranje ugljena.

4. ZAKLJUČAK

Sva ispitivanja su provedena na uzorcima pepela nastalih izgaranjem kamenog ugljena te smjesa kamenog ugljena i patentnog goriva. Uzorcima pepela određen je kemijski sastav i ogrjevne vrijednosti te morfologija čestica pepela.

Na temelju provedenih ispitivanja zaključeno je sljedeće:

- Sadržaj ugljika nešto je veći u uzorcima pepela nastali izgaranjem smjese kamenog ugljena i patentnog goriva u odnosu na pepeo nastao izgaranjem kamenog ugljena.
- Sadržaj vodika i dušika je uglavnom podjednak u svim uzorcima pepela s dna eksperimentalnog ložišta, što ukazuje da dodatak patentnog goriva ne utječe na njihov udio u pepelu.
- Sadržaj sumpora je viši u pepelu nakon izgaranja smjesa s patentnim gorivom nego u uzorku pepela čistog ugljena, što znači da patentno gorivo ima svojstvo vezanja sumpora iz dimnih plinova tijekom izgaranja.
- Visoka donja ogrjevna vrijednost svih uzoraka pepela ukazuje na nepotpuno izgaranje goriva u ložištu.
- SEM snimke pepela pokazuju da se sva tri pepela ne razlikuju mnogo po morfologiji.
- Također je uočljivo da su u svakom pepelu prisutne različite frakcije, koje se razlikuju po veličini, obliku i mineralnom sastavu.

LITERATURA

[1] A. Rađenović, *Kemija u industriji,* 55 (2) (2006) 65-71.
[2] H. H. Schobert, C. Song, *Fuel,* 81 (2002) 15-32.
[3] J. Zhang, Y. Zhao, C. Wei, B. Yao, C. Zheng, *International Journal of Coal Geology*, 81(4) (2010) 309-319.
[4] H. B. Vuthaluru, D. French, *Fuel Processing Technology,* **89** (2008) 608-621.
[5] J. Jankowski, C.R. Ward, D. French, S. Groves, *Fuel*, 85 (2006) 243-256.

[6] S. Sushil, V. S. Batra, *Fuel*, 85 (2006) 2676-2679.
[7] X. Querol, N. Moreno, J. C. Umana, A. Alastuey, E. Hernández, A. Lópoz-Soler, F. Plana, *International Journal of Coal Geology* **50** (2002) 413-423.
[8] A. Sarkar, R. Rano, A. Kumar, *Energy Sources, Part A* **32** (2010) 607-619.
[9] F. Kovacs, B. Mang, *Acta Montanistica Slovaca Ročnik* **7**(3) (2002) 156-160
[10] D. Ćosić, P. Rakin, „*Vodonično gorivo kao ekološki doprinos funkcionisanju postojećih termoelektrana na ugalj*“, Zbornik radova Hrvati u B i H danas, Banja Luka, BIH, 2011.
[11] D. Ćosić, „*Vodikovo gorivo kao ekološki doprinos funkcioniranju postojećih termoelektrana na ugljen*“ Zbornik radova 18. foruma: Dan energije u Hrvatskoj, HED, Zagreb, 2009.

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA SLOJEVITOG DVOSTRUKOG HIDROKSIDA

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ACETATE LAYERED DOUBLE HYDROXIDE

Nevenka Vrbos [*,a], Zvonimir Matusinović [b], Juraj Šipušić [a]
[a] Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb, Hrvatska
[b] Marquette University, 1250 W. Wisconsin Ave. Milwaukee, WI 53233

Sažetak: Pripravljena je mineralna faza koja strukturno pripada grupi slojevitih dvostrukih hidroksida. Osnovni sloj strukture je pozitivno nabijen i čine ga kalcij i aluminij, $[Ca_2Al(OH)_6]^+$, a između slojeva se nalaze molekule vode i negativno nabijeni acetat ioni koji kompenziraju naboj. Pripravljeni spoj pripada klasi slojevitih dvostrukih hidroksida, tzv. anionskih glina, te je od interesa u kemiji cementa jer se javlja kao produkt degradacije betona pod djelovanjem kalcijeva acetata (sredstvo protiv smrzavanja prometnica) ili nastaje u cementnim materijalima kada se kalcijev acetat rabi kao ubrzivač vezanja. Pripravljeni je spoj karakteriziran metodama infracrvene spektrometrije (FTIR), simultane razlikovne pretražne kalorimetrije i termogravimetrijske analize (DSC/TGA) i rendgenske difrakcijske analize praha (XRD).

Ključne riječi: slojeviti dvostruki hidroksidi, AFm faze, kalcij-acetat

Abstract: Chemical reaction between $Ca_3Al_2O_6$ and $Ca(CH_3COO)_2$ at 25°C in water yielded predominately $Ca_3Al_2O_6{\cdot}Ca(CH_3COO)_2{\cdot}xH_2O$, a compound that belongs to the class of layered double hydroxides (LDH). LDH compounds have layered structures, in this case consisting of positively charged $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ units, having water molecules and acetate anions between layers, the latter compensating the electric charge. The product prepared is of considerable interest in cement chemistry because it can be found as corrosion product of deicing salt calcium acetate, $Ca(CH_3COO)_2$, reaction with concrete, and as a possible product of Portland cement hydration under the influence of calcium acetate used as a setting accelerator. The compound prepared had been analyzed by X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy (FTIR) and simultaneous differential scanning calorimetry and thermo-gravimetry (DSC/TGA).

Keywords: layered double hydroxide LDH, AFm phase, calcium-acetate

*corresponding author, e-mail: nvrbos@fkit.hr

UVOD

U ovom je radu prikazan dio širih istraživanja dodataka za cement, posebice ubrzivača vezanja. To su dodaci koji ubrzavaju nastanak produkata hidratacije te skraćuju vrijeme vezanja i očvršćivanja cementnog kompozita. Moderna građevna praksa izbjegava ubrzivače vezanja cementa koji sadrže kloride, ponajviše zbog utjecaja na čelik u armiranome cementnom kompozitu. Stoga je interesantno istražiti djelovanje aditiva za cementne materijale koji ne sadrže kloride, a također pokazuju učinak ubrzanja na vezanje cementnog kompozita. Prema literaturnim podacima to su: nitrati, karbonati, formijati, acetati i niz drugih spojeva [1]. Neki od ovih spojeva primjenjuju se pri temperaturama ispod točke smrzavanja vode jer pokazuju i antifrizni učinak. Acetati su manje istraživani prilikom stvrdnjavana te je u ovom radu ispitan utjecaj kalcij-acetata, $Ca(CH_3COO)_2$, na pripravljeni trikalcij aluminat C_3A. Cement opće namjene redovito sadrži i C_3A u količini i do 10%, dok tek sulfatno otporan cement sadrži vrlo malu količinu, manje od 3%, trikalcij-aluminata. Hidratacija C_3A sa vodom je vrlo brza, pri čemu ioni kalcija i aluminija reagiraju sa mljevenim gipsom te nastaje etringit. U slučaju hidratacije bez prisutnosti sulfata, odvijaju se sljedeće kemijske reakcije [1]:

$$2\ C_3A + 27\ H \rightarrow C_4AH_{19} + C_2AH_8 \qquad (1)$$

Transformacija primarno nastalih produkata hidratacije u konačnici daje:

$$C_4AH_{19} + C_2AH_8 \rightarrow 2\ C_3AH_6 + 15\ H \qquad (2)$$

Prvom reakcijom nastaju termodinamički metastabilni hidrati heksagonske strukture koji teže prelasku, tj. transformaciji u stabilnije produkte hidratacije kubične strukture. Transformacija je ubrzana povećanjem temperature, alklijama i pojavom novih nukleacijskih jezgara.

AFt i AFm faze

U kemiji cementa uobičajeno je produkte hidratacije analogne etringitu i kalcij monosulfo-aluminatu nazivati skraćeno kao AFt i AFm faze. Ime potječe od skraćene oznake za Al_2O_3 i Fe_2O_3 (u općem slučaju dolazi do izomorfne zamjene dijela iona Al^{3+} sa ionima Fe^{3+}), a oznaka „t“ ili „m“ znači „tri“ ili „mono“ i u ovom se slučaju odnosi na tri ili jednu molekulu $CaSO_4$. AFt i AFm faze su kristalinični spojevi slojevite strukture, sa slojem osnovnog sastava $[Ca_2M(OH)_6)]^+$, gdje M označava Al^{3+} ili Fe^{3+}. U izgradnji AFm faza uočena su ova opća načela:

- jedna šupljina može sadržavati jedan OH^-,Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, ili jednu ili dvije molekule vode, ili pak jedan OH^- - ion i jednu molekulu vode
- u C_4AH_{13} sve šupljine sadrže ($OH^- + H_2O$) uz razmak između slojeva, c = 0.79 nm
- ako je struktura C_4AH_{13} modificirana ugradnjom CO_3^{2-} iona u neke šupljine, a sve ostale šupljine sadrže ($OH^- + H_2O$) ili 2 H_2O, tada raste razmak između slojeva

Grupa materijala koji pripada grupi tzv. slojevitih dvostrukih hidroksida (*engl.* Layered Double Hydroxide, LDH) u posljednjih se petnaestak godina sve više istražuje. Razlog su tome njihova vrlo interesantna svojstva, posebice svojstvo anionske izmjene, te takve materijale možemo zvati i anionskim glinama.

Opća formula LDH:

$[M_{1-x}^{2+}\ M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}\ [(A^{n-})_{x/n}\ mH_2O]^{x-}$

M^{2+} (dvovalentni kationi): Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} ili Fe^{2+}

M^{3+} (trovalentni kationi): Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}
vrijednost *x* odgovara molarnom omjeru: $M^{3+}/(M^{2+}+ M^{3+})$
A^{n-} je međuslojni anion valencije *n*: F^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, OH^-
LDH se istražuje zbog moguće primjene u nizu područja: građevnoj industriji, fotokemiji, elektrokemiji, biomedicini, katalizi, a rabi se i kao punilo za polimere [2]. Ova grupa materijala interesantna je i u kemiji cementa zato jer tijekom vezanja i hidratacije portland cementa nastaju produkti hidratacije koji pripadaju grupi LDH spojeva. Posebice, u kemiji cementa je uobičajen naziv za te faze: AFm i AFt, ovisno o stehiometriji. Znatan interes cementara i građevne industrije je moguća uporaba LDH spojeva za uklanjanje zagađivala iz okoliša. LDH relativno se lako priprave u laboratoriju, iako ne uvijek kao čiste faze. Postoji nekoliko postupaka za pripravu LDH:
- metoda taloženja
- metoda izmjene iona
- hidrotermalna metoda

EKSPERIMENTALNI DIO

Materijali
- Kalcij karbonat, p.a., Kemika, Hrvatska
- aluminij-hidroksid, $Al(OH)_3$, Alcoa Co., USA
- trikalcij aluminat, $Ca_3Al_2O_6$
- kalcijev acetat, $Ca(CH_3COO)_2$, Aldrich, USA

Odvagane mase $Al(OH)_3$ od 57.76 g i 111.21 g $CaCO_3$ dodano je zajedno sa 115 g destilirane vode u posudu planetarnog kugličnog mlina (Pulverisette 5, Fritsch GmbH.) u kojoj se nalaze korundne kuglice za bolju homogenizaciju. Brzinom od 350 okr/min tijekom 15 minuta homogenizirana je smjesa kalcij karbonata i aluminij hidroksida, te je zatim sušena u laboratorijskom sušioniku na 110°C. Nakon sušenja materijal je ispečen u visoko-temperaturnoj laboratorijskoj peći na 1350°C tijekom 4h kada nastaje C_3A prema sljedećoj kemijskoj reakciji:

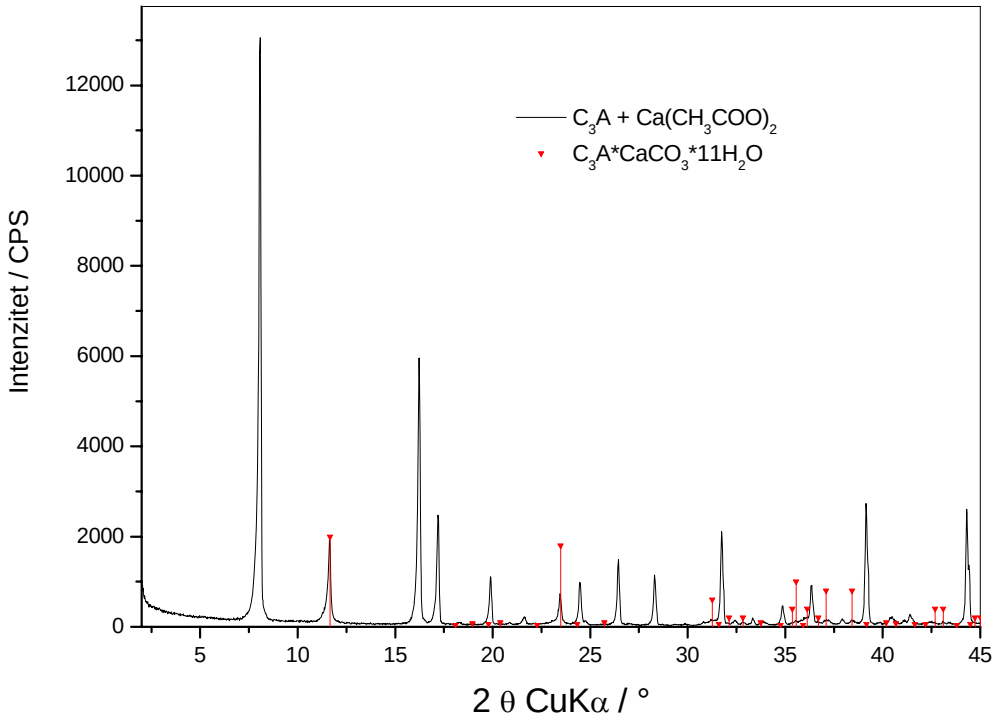
$$3\ CaCO_3 + 2\ Al(OH)_3 \rightarrow Ca_3Al_2O_6 + 3\ CO_2 + 3\ H_2O$$

Postupak priprave slojevitog dvostrukog hidroksida
Dobiven produkt (C_3A) nakon vađenja iz peći se hladi na sobnu temperaturu, usitnjava se u tarioniku, važe se 2.7019 g na analitičkoj vagi te se sprema u plastične boce. Odvaganom C_3A se dodaje sol određene mase u stehiometrijskom odnosu (1:1). Dodaju se staklene kuglice za bolje miješanje i na kraju dodamo 250 g vode. Bocu zatvorimo čepom i postavimo je u mehaničku tresilicu pri T= 25°C tijekom 24 h.
Suspenziju s uzorkom filtriramo kroz lijevak za filtraciju pri atmosferskim uvjetima, koristi se filter papir-plava vrpca. Pri kraju filtracije talog se ispire etanolom (sušenje taloga i zaustavljanje hidratacije). Talog se zajedno s filter papirom stavi u eksikator da se ukloni vlaga iz uzorka.

Karakterizacija uzoraka
Pripravljeni uzorak je čuvan u eksikatoru iznad kalcij-klorida tijekom 3 mjeseca, kada je analiziran metodama infracrvene spektrometrije i termogravimetrijske analize. Uzorak je analiziran i Ramanovom spektrometrijom, no uzorak pokazuju veliku fluorescenciju, te ima loš omjer signala i šuma. Uzorak je karakteriziran i metodom rendgenske difrakcije praha.

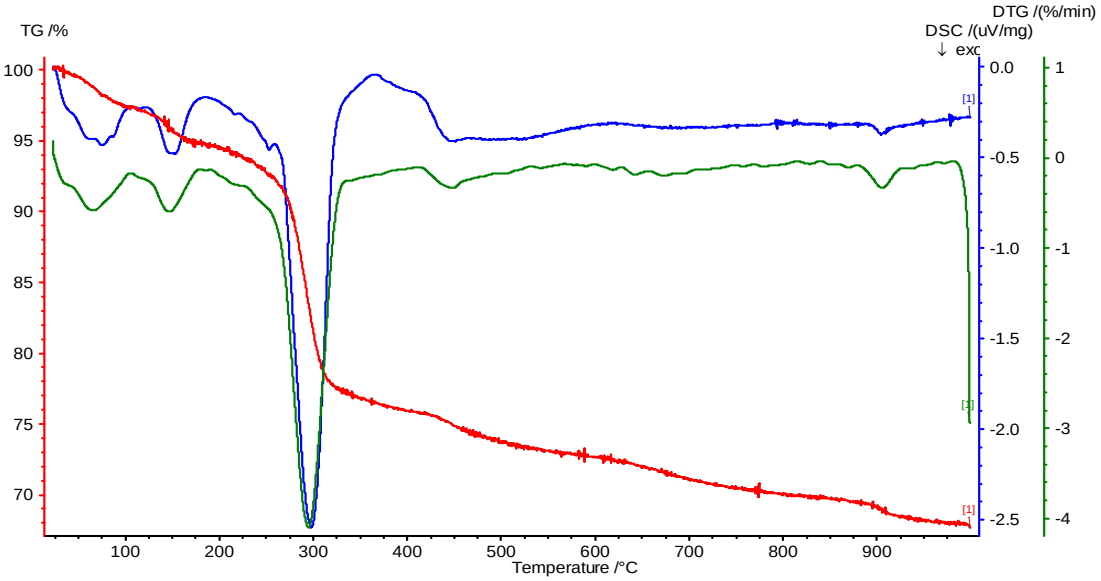
REZULTATI I DISKUSIJA

Opsežna istraživanja utjecaja organskih kiselina na koroziju cementnih materijala uključila su i octenu kiselinu [3,4]. Pokazano je da octena kiselina uzrokuje intenzivnu koroziju i propadanje cementnih materijala što uključuje nastanak potpuno transformiranog sloja korozijskih produkata na površini cementnih prizmi, te se očituje i kroz veliki gubitak mase ispitivanih prizmi. Interesantno je primijetiti da kalcij-acetat nalazi primjenu i kao ubrzivač vezanja portland cementa [5], gdje daje rezultate usporedive sa djelovanjem kalcij-formijata odnosno kalcij-nitrata. Unatoč svemu, u dostupnoj literaturi nije pokazano koji spoj nastaje dodatkom kalcij-acetata portland cementu, iako se po analogiji sa djelovanjem drugih kalcijevih soli očekuje intenzivna reakcija sa C_3A iz cementa. Potrebno je napomenuti da postoje i drugačija zapažanja, primjerice Justnes i Nygaard [6] su ustanovili da djelovanje kalcij-nitrata ovisi o vrsti cementa, te je u boljoj korelaciji sa udjelom belita u ispitivanom cementu nego sa udjelom C_3A kako su unaprijed pretpostavili.
Stoga je u ovom radu pripravljen C_3A, te je hidratiziran u vodi koja sadrži ekvimolarnu količinu kalcij-acetata. Odgovarajuća formula spoja, slično kao u prethodnim pripravama [2, 7] bila bi: $C_3A{\cdot}Ca(CH_3COO)_2{\cdot}xH_2O$. Rendgenskom difrakcijskom analizom osušenog praškastog uzorka ustanovljena je nazočnost $C_3A{\cdot}CaCO_3{\cdot}11H_2O$, te vjerojatno još samo jedne dobro kristalinične mineralne vrste koju nismo u mogućnosti identificirati [4,8]. Mineral $C_3A{\cdot}CaCO_3{\cdot}11H_2O$ nastao je tijekom filtracije ishodne vodene suspenzije, kada je uzorak bio izložen zraku koji sadrži CO_2. Interesantno je primijetiti da se u uzorku *ne nalazi* $CaCO_3$ (niti jedan od polimorfa: kalcit, aragonit, vaterit). S obzirom na uporabljene kemikalije, stoga pretpostavljamo da je neidentificirana mineralna faza upravo: $C_3A{\cdot}Ca(CH_3COO)_2{\cdot}xH_2O$. Daljnja potvrda slijedi iz karakteristične slojevite strukture pripravljenog spoja karakteristične za slojevite dvostruke hidrokside, gdje se difrakcijski maksimum osnovnog razmaka između slojeva (2Θ= 8°, d= 1.1 nm) javlja i pri 16.1° odnosno 24.3° (slika 1).



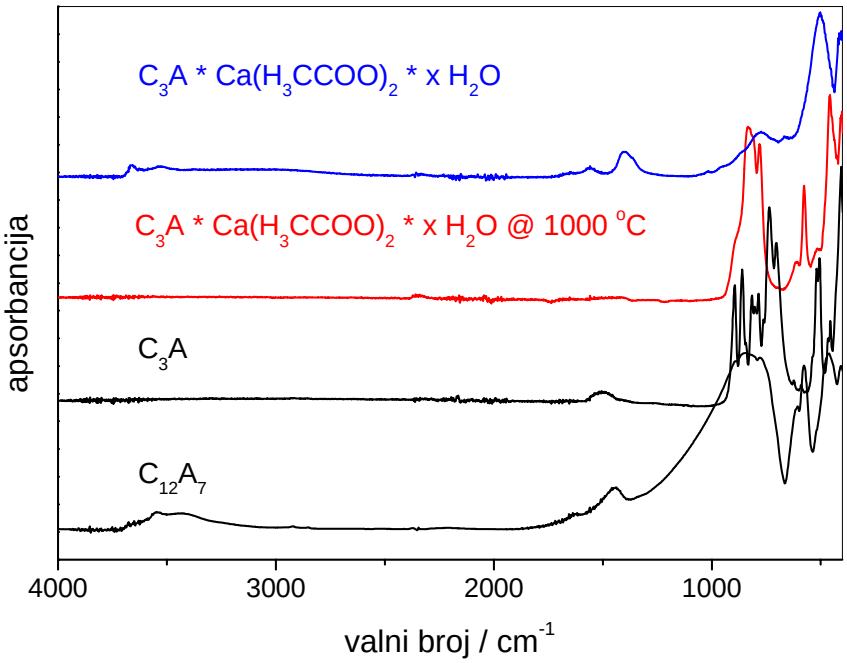
Slika 1. Difraktogram produkta hidratacije sintetiziranog C_3A uz dodatak ekvimolarne količine $Ca(CH_3COO)_2$. Crvenim linijama označen je položaj difrakcijskih maksimuma $C_3A{\cdot}CaCO_3{\cdot}11H_2O$.

Na osnovi kemijske formule pripravljenog $C_3A{\cdot}Ca(CH_3COO)_2{\cdot}xH_2O$, moguće je izračunati maseni udio vode, organske komponente (acetat) i ostatak žarenja koji uključuje sumu oksida kalcija i aluminija. Rezultati termogravimetrijske analize, prikazani na slici 2, ukazuju da se tijekom zagrijavanja $C_3A{\cdot}Ca(CH_3COO)_2{\cdot}xH_2O$ odvija pet dobro izraženih procesa [9]. Prva dva procesa, pri temperaturama do 100°C, te između 100 i 200°C povezujemo sa gubitkom slabo vezanih molekula vode između slojeva slojevitog dvostrukog hidroksida, dok oko 300°C dolazi do izrazitog pada mase koji povezujemo sa raspadom organske tvari (acetat-anion) i kolapsom strukture. Pri temperaturi od oko 450°C vjerojatno dolazi do raspada kalcij-hidroksida, dok je pad mase tijekom zagrijavanja izražen sve do 1000°C i povezujemo ga sa dehidratacijom aluminij-oksida/hidroksida. Pri 900°C vidljiv je pad mase koji povezujemo sa raspadom $CaCO_3$, vjerojatno nastalog tijekom dehidratacije primjesa $C_3A{\cdot}CaCO_3{\cdot}11H_2O$. Vrijedno je primijetiti da je svaki od endotermnih procesa raspada pripravljenog materijala tijekom zagrijavanja vidljiv na DSC krivulji, vidljiv također i na DTG krivulji.



Slika 2. Rezultat simultane razlikovne pretražne kalorimetrije i termo-gravimetrijske analize uzorka LDH pripravljenog hidratacijom $Ca_3Al_2O_6$ uz dodatak kalcij-acetata.

Pripravljeni je materijal karakteriziran i infracrvenom spektrometrijom (FTIR) pri sobnoj temperaturi te uspoređen sa infracrvenim spektrima drugih spojeva. Rezultati su prikazani na slici 3. U dostupnoj literaturi nismo pronašli slične rezultate za usporedbu FTIR spektara, te je pripravljen i spoj $C_{12}A_7$ koji je također karakteriziran infracrvenom spektrometrijom. Karakteristični dio IR spektra pripravljenog slojevitog dvostrukog hidroksida u području valnih brojeva oko 3500 cm^{-1} nastaje kao posljedica vibracije hidroksilnih skupina, a nije prisutan u odžarenom materijalu (slika 3). To ukazuje da je žarenjem na 1000°C sva voda izašla iz uzorka, a žareni materijal pretežito se sastoji od $C_{12}A_7$ (nastalog kristalizacijom tijekom termičke obrade) na što upućuju i rezultati rendgenske analize. Metoda IR spektrometrije nije dovoljno osjetljiva za strukturna istraživanja raspada pripravljenih AFm faza, što je vidljivo iz slike 3, jer velike strukturne razlike, te razlike u kemijskom sastavu nisu posebice vidljive.



Slika 3. Rezultat FTIR analize uzorka pripravljenog uz dodatak kalcij-acetata, žarenog na 1000°C, te C_3A i $C_{12}A_7$.

ZAKLJUČAK

Hidratacijom pripravljenog C_3A uz dodatak ekvimolarne količine kalcij-acetata pripravljena je nova mineralna faza slojevite strukture. S obzirom na stehiometrijski odnos uporabljenih kemikalija, predpostavljamo da se radi o AFm fazi sastava: $C_3A{\cdot}Ca(CH_3COO)_2{\cdot}xH_2O$. Pripravljena faza onečišćena je primjesama $C_3A{\cdot}CaCO_3{\cdot}11H_2O$ nastalom tijekom izlaganja zraku. Materijal je karakteriziran metodama FTIR spektrometrije i simultane DSC/TGA analize i rendgenske difrakcije praha, dok Ramanova spektroskopija nije dala rezultate zbog intenzivne fluorescencije pri obasjavanju laserom. Dostupna metoda FTIR spektrometrije u ATR modu rada nije dovoljno osjetljiva za strukturna istraživanja pripravljene faze, odnosno produkata dehidratacije i dekompozicije tijekom zagrijavanja u struji zraka. Rendgenska difrakcijska analiza je najpogodnija za analizu strukturnih detalja pripravljenog uzoraka.

LITERATURA

1. A. Đureković,"Cement, cementni kompoziti i dodatci za beton", Školska knjiga, Zagreb, 1996.
2. M. Rogošić, Z. Matusinović, J. Šipušić: Razvoj polimernih nanokompozita na osnovi slojevitih dvostrukih hidroksida, *Kemija u industriji* 58 (2009) 5; 215-223.
3. A. Bertron, J. Duchesne, G. Escadeillas: Attack of cement pastes exposed to organic acids in manure, *Cement and Concrete Composites* 27 (2005) 898–909.
4. S. Larreur-Cayol, A. Bertron, G. Escadeillas: Degradation of cement-based materials by various organic acids in agro-industrial waste-waters, *Cement and Concrete Research* 41 (2011) 882–892.
5. H. Justnes, E.C. Nygaard:Calcium Nitrate - A Multifunctional Concrete Admixture, Proc. Int. Conf. on High-Performance Concrete, and Performance and Quality of Concrete Structures", June 05-07 1996, Florianopolis, Brazil, pp. 514-525.

6. H. Justnes, E.C. Nygaard: Technical calcium nitrate as set accelerator for cement at low temperatures, *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, No. 8, (1995) 1766-1774.
7. Z. Matusinović, M. Rogošić, J. Šipušić: Synthesis and characterization of poly(styrene-co-methyl methacrylate)/LDH nanocomposites via in situ polymerization, *Polymer Degradation and Stability*, 94 (2009) 1; 95-101.
8. H. Lee, R.D. Cody, A.M. Cody and P.G. Spry: Effects of Various Deicing Chemicals on Pavement Concrete Deterioration, *Mid-Continent Transportation Symposium Proceedings* (2000) 151-155.
9. V. Rivers: Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products, *Materials Chemistry and Physics* 75 (2002) 19-25.

ISPITIVANJE UBRZIVAČA VEZANJA PORTLAND CEMENTA

INVESTIGATION OF PORTLAND CEMENT SETTING ACCELERATOR

Nevenka Vrbos*, Ana Šitum, Juraj Šipušić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Maruličev trg 20, Zagreb, Hrvatska
* kontakt osoba: **nvrbos@fkit.hr**

Sažetak: Hidratacija portland cementa (PC) nastupa odmah po dodatku cementa u vodu. Tijekom hidratacije dolazi do istodobnog otapanja pojedinih minerala PC klinkera i taloženja novih hidratnih spojeva, pri čemu se neprekidno mijenja kemijski sastav iona otopljenih u vodi kao posljedica interakcije niza fizikalno-kemijskih procesa. Na reakciju hidratacije PC u praksi namjerno se utječe uporabom tvari koje nazivamo dodatcima za beton. Uporaba aditiva izaziva znatne učinke tijekom vezanja svježeg cementnog kompozita, zatim modificira njegova reološka svojstva, a utječe i na konačna svojstva očvrslog materijala. U ovom radu, predmet znanstvenog interesa je utjecaj kalcijevog klorida kao ubrzivača vezanja na hidrataciju portland cementa. Za sve dokazane učinke (ubrzanje vezanja, povišenje ranih tlačnih čvrstoća) određena je optimalna količina dodatka kalcijevog klorida. Istražena je priroda produkata hidratacije portland cementa uz dodatak kalcijevog klorida kao ubrzivača vezanja metodama rendgenske difrakcijske analize (XRD) i infracrvene spektroskopije (FTIR).

***Ključne riječi**: portland cement, ubrzivači vezanja, hidratacija, vrijeme vezanja, čvrstoća*

Abstract: Portland cement (PC) hydration consists of numerous individual physicochemical processes in complex interaction, e.g. processes of individual PC clinker minerals dissolution and precipitation of diverse hydration products. Hydration reaction is affected by substances dubbed concrete additives. These substances cause notable effects during the hydration reaction of fresh cement composite and modify its rheological properties, as well as those of hardened material. The scientific focus of this paper is the effect of calcium chloride, $CaCl_2$, as setting accelerator on Portland cement hydration. In order to draw conclusions, it was necessary to determine optimal quantities of added $CaCl_2$ for all effects tested (setting acceleration, increase in early compressive strengths etc.) The nature of the products of Portland cement hydration with $CaCl_2$ addition was tested with X-ray diffraction analysis (XRD) as well as infrared spectroscopy (FTIR) methods.

***Keywords**: Portland cement, setting accelerators, hydration, setting time, strength*

INTRODUCTION

The presence of chlorides, i.e. soluble chloride salts in the environment is of great importance for the durability of concrete and other cement based materials. There are two main sources of chlorides, sea water (and also transported as tiny particles in air) and soluble chlorides present in soil. Deicing chemicals often contain chloride salts and is another factor of concern for the durability of cement materials. The main concern comes from the enhanced

armature corrosion in the presence of chlorides. This issue is under strict legislative control, for example, in Croatia according to the HRN EN 1744-1, the chloride content of concrete is limited up to 0.15% for plain concrete, 0.06% for reinforced concrete and 0.03% for pre-stressed concrete. Therefore, the use of chloride containing additives is not encouraged. However, from the scientific standpoint, it is interesting to study the influence of calcium chloride, $CaCl_2$ on the setting and hardening of Portland cement.

Portland cement is inorganic hydraulic binder manufactured by fine milling of Portland cement clinker with the addition of gypsum, other mineral admixtures and grinding aids. Portland cement clinker is obtained by rotary kiln calcination of homogenized mixture of raw materials (mainly limestone and clay) containing CaO and SiO_2 as main oxides and small amounts of Al_2O_3, Fe_2O_3 and other minor oxides: MgO, K_2O, Na_2O, FeO and SO_3. Main mineral phases of Portland cement are: alite, belite, aluminate phase and ferrite phase, also called Brownmillerite. All of the mentioned mineral phases are not pure, but are doped with impurity foreign cations up to the several percent by mass. It is common practice in cement chemistry to distinguish between pure minerals and doped ones by simply referring to the shortened chemical composition notation or its mineralogical names. Thus, C_3S stands for short instead $3CaO \times SiO_2$, C_2S for $2CaO \times SiO_2$, while corresponding cement minerals names are alite and belite [1]. Cement minerals are anhydrous, but readily reacts with water, partially dissolve and significantly increase pH of water solution. During reaction with water, referred to as hydration, cement minerals reacts with water and disappears, while new amorphous and crystal hydrated phases are formed.

Portland cement hydration products are of relatively low solubility in water. The most important are C-S-H gel and calcium hydroxide that are produced by alite and belite hydration. Aluminate phase, C_3A and feritte phase in the presence of gypsum reacts with water giving mainly calcium-sulfoaluminate hydrates belonging to the group of AFm and AFt phases. Microstructure development during hydration described by Brown and Carlson [2], had been confirmed by modern optical and electron microscopic investigations of cement hydration [3]. After several hours of hydration, a layer of new hydrated material is formed around each cement grain, consisting mainly of C-S-H gel, while calcium hydroxide crystallizes and grows within the bulk. Both products during hydration further grow and the free space among numerous particles is filled with gel and calcium hydroxide. If there is enough space, calcium hydroxide crystals grow and give well defined hexagonal crystals. Calcium chloride, $CaCl_2$ is widely used chloride containing setting accelerator of Portland cement. It is very cheap and shows pronounced accelerating effect in Portland cement composites. $CaCl_2$ mainly interferes and influences alite hydration through the formation of calcium-oxychloride hydrates and it also influences on the C-S-H gel composition. In the open literature, there exist several theories about the mechanism of $CaCl_2$ influence on cement hydration, but the theory of its catalytic influence prevails. It is based on the ability of $CaCl_2$ to destabilize and disrupt primarily formed calcium-silicate hydrates, giving up more nucleation centres with lower CaO to SiO_2 ratio and more porous hydration products. Several theories and mechanisms about the influence of $CaCl_2$ on the kinetics of C_3S hydration reactions, products morphology and porosity and early strength development had been described [4,5]. Thus, knowing the influence of calcium chloride on the Portland cement setting and hardening presents matter of scientific and practical importance in order to attain certain behaviour in practice.

EXPERIMENTAL PART

Portland cement PC-15dz-45S taken from the regular production of "Našicecement d.d.", Našice, Croatia had been used for research. Calcium chloride, $CaCl_2$, analar grade from "Kemika d.o.o", Zagreb, Croatia had been used as setting accelerator of Portland cement. Measurement of setting time, flexural and compressive strengths of neat Portland cement paste and Portland cement pastes prepared with $CaCl_2$ addition had been conducted on the Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb, Croatia. Initial setting time had been determined by the standard Vicat needle test. Setting time is determined as a moment at which needle penetrates for prescribed amount into the sample. Flexural strength at prescribed hydration duration is determined as maximal stress during three point bending of standard sized specimen (160×40×40 mm) while compressive strength is determined by standard compression test (400 kN hydraulic press) at six halves of three prisms broken in previous flexural strength determination. Starting materials and hydrated Portland cement samples had been analyzed by powder X-ray diffraction using Shimadzu H-6000 equipped with vertical goniometer and CuKα characteristic radiation, and FTIR working in ATR mode using Bruker Vertex 70 model.

RESULTS AND DISCUSSION

Initial investigation determined water demand of Portland cement in order to obtain standard consistency. Further, initial setting time of neat Portland cement had been determined at the water to cement ratio needed for standard consistency (w/c = 0.295). Setting time of the cement pastes prepared with the calcium chloride addition (0.5-5.0% by mass of cement) had been determined at the same water to cement ratio. Results are shown in **Fig. 1.** The influence of calcium chloride on compressive and flexural strength of the standard prisms (160×40×40 mm) had been determined and the results are shown in **Figs. 2** and **3**.

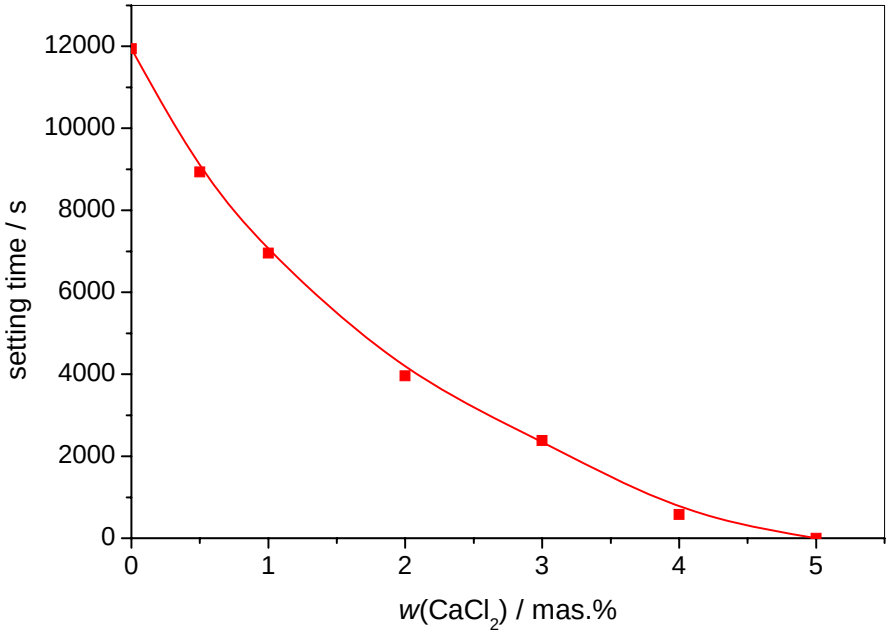


Figure 1. Portland cement paste initial setting time dependence on the addition of calcium chloride, $CaCl_2$, percent of cement mass.

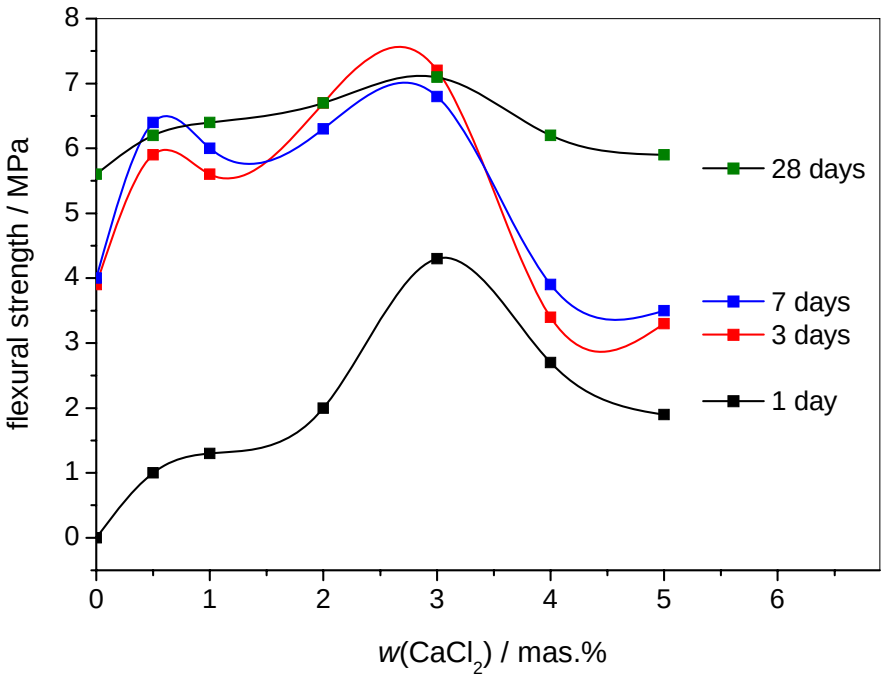


Figure 2. Time dependence of flexural strengths of Portland cement paste and cement pastes prepared with calcium chloride addition. Measurements taken after 1, 3, 7 and 28 days of wet curing in humid chambers.

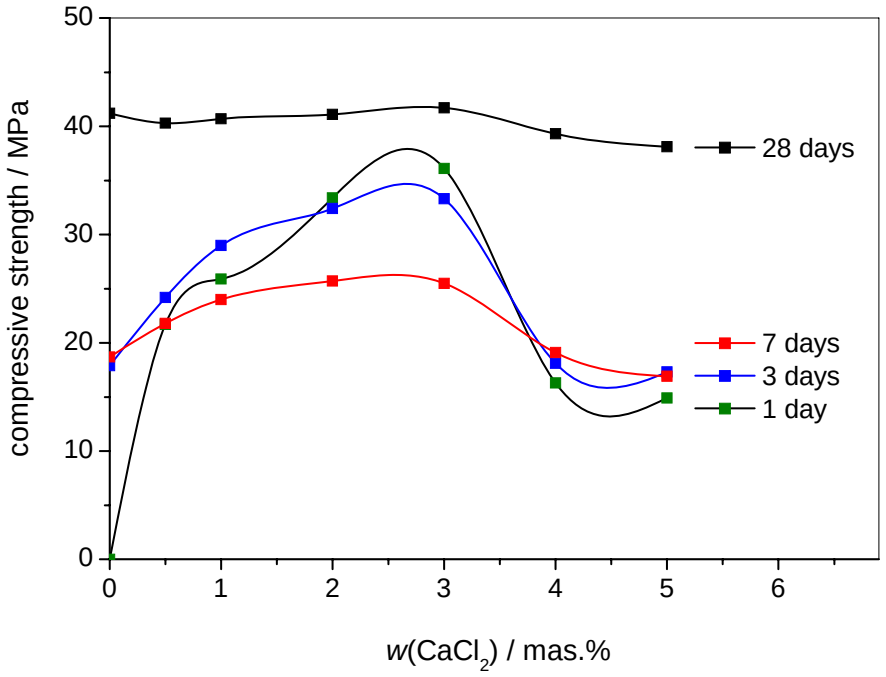


Figure 3. Time dependence of compressive strengths of Portland cement paste and cement pastes prepared with calcium chloride addition. Measurements taken after 1, 3, 7 and 28 days of wet curing in humid chambers.

Result of powder X-ray diffraction analysis and FTIR analysis of hydrated cement samples are shown in **Fig.** 4-7.

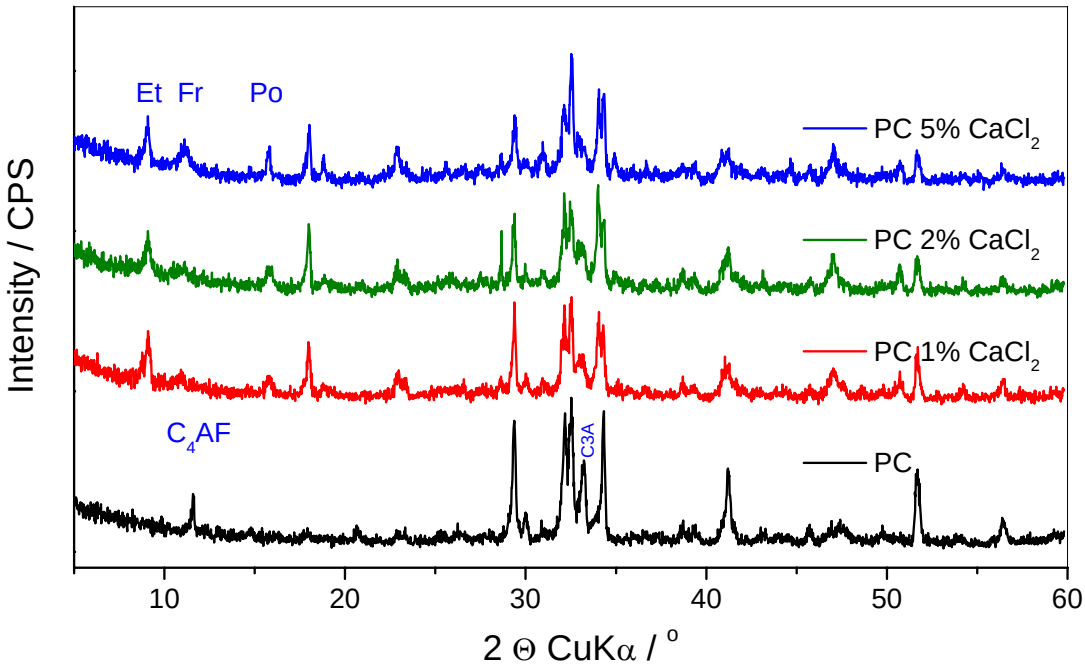


Figure 4. Results of powder X-ray analysis of unhydrated Portland cement and Portland cement pastes prepared with calcium chloride addition after 1 day hydration. Well resolved peaks of newly formed phases: Et- ettringite, Fr- Friedel's salt, Po- portlandite. The disappearance of ferrite phase (C_4AF) and aluminate phase (C_3A) could be observed.

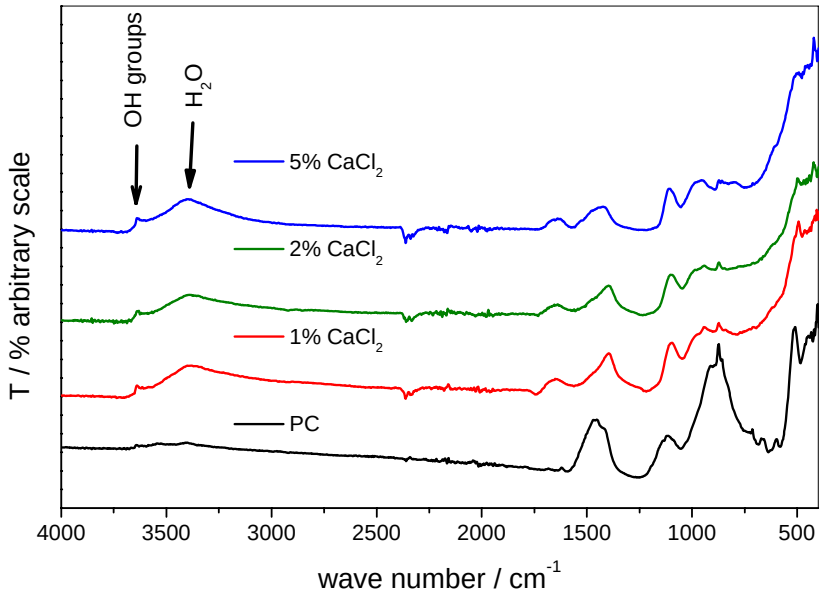


Figure 5. Results of FTIR analysis of unhydrated Portland cement and Portland cement pastes prepared with calcium chloride addition after 1 day hydration. Characteristic peaks of hydroxyl groups (3640 cm^{-1}) and water (3400 cm^{-1}) present in partially hydrated samples are shown.

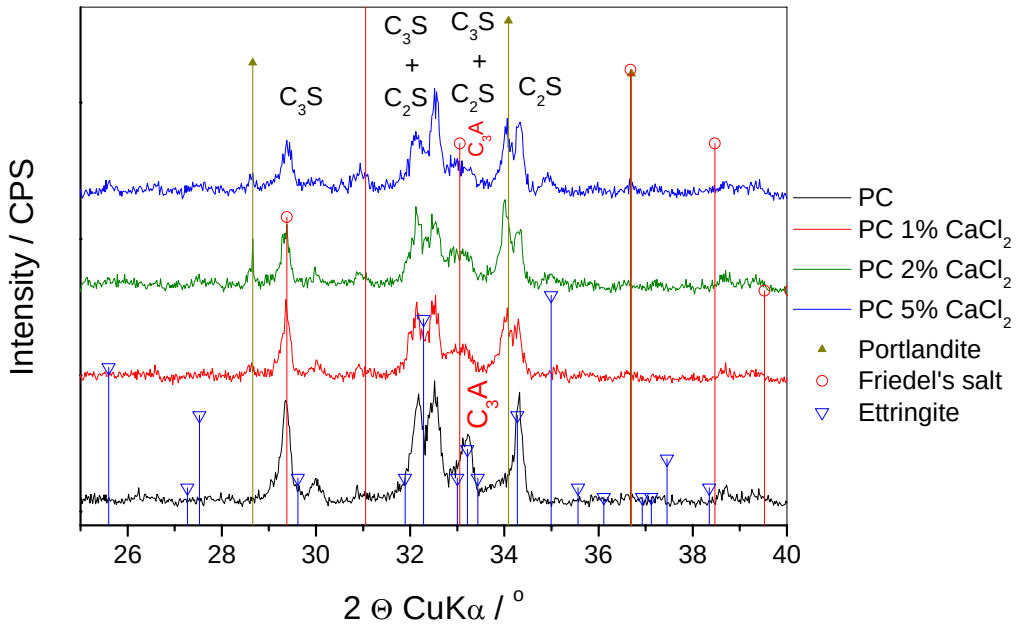


Figure 6. Detail of powder X-ray diffraction analysis, showing characteristic mineral phases of Portland cement (C_3S, C_2S, C_3A) and portlandite formed during hydration.

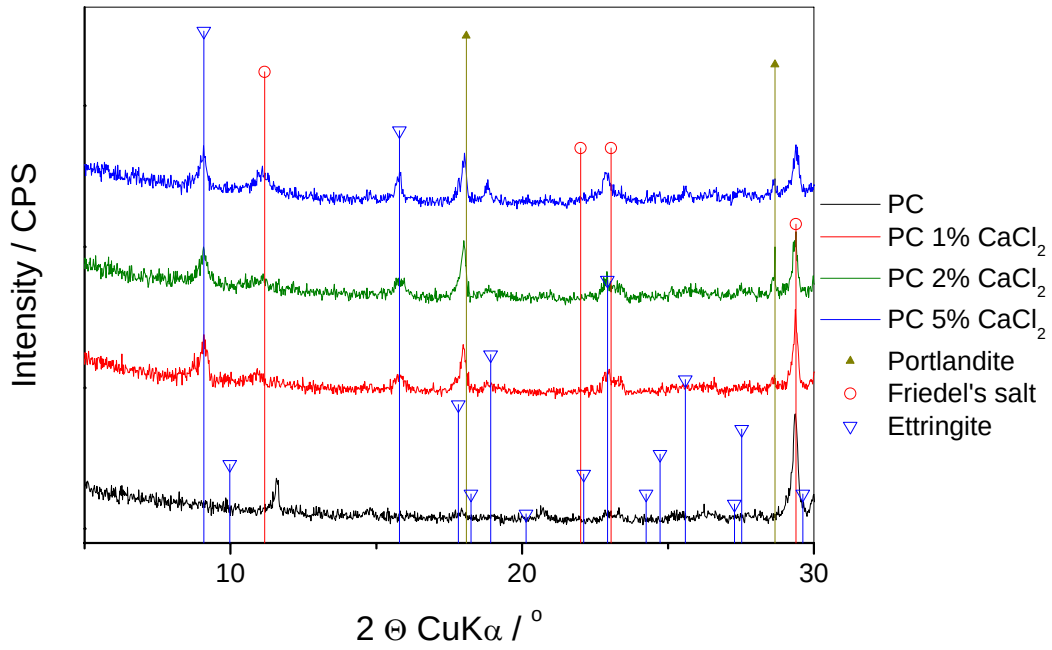


Figure 7. Detail of powder X-ray diffraction analysis. showing characteristic peak of ferrite (Brownmillerite) mineral phase and characteristic peaks of portlandite, ettringite and Friedel's salt formed during hydration of samples prepared with the calcium chloride addition.

Experimental data gathered (shown in **Fig. 1**) indicate profound influence of calcium chloride on setting time of Portland cement. Setting time of neat Portland cement decreases from the initial 11940 s to only 580 s at 4 mass % of $CaCl_2$ dosage, while at 5% by mass

addition brings about instant setting during mixing, i.e. preparation of sample. This is also reflected on the early strength of cement composite. After only one day, at lowest calcium chloride addition studied (0.5 and 1.0 mass % of $CaCl_2$) compressive strengths attains already 25.9 MPa. Maximum compressive strength is attained at 3% by mass addition of $CaCl_2$ (36.1 MPa) while further increase of $CaCl_2$ (> 3%) brings about significant decrease of compressive strengths. The same trend is observed for flexural strengths. Further hydration, up to the 28 day of wet curing of samples in humid chambers further increase both flexural and compressive strength of cement samples. Neat Portland cement paste after 28 days of hydration attains compressive strength of 41.2 MPa, and it is worth noting that it is almost the same as for the samples prepared with $CaCl_2$ addition. Further analysis of flexural strengths indicates that optimal dose level of $CaCl_2$ is not greater than 3% by mass of cement.

Powder X-ray diffraction analysis (**Figs.** 4, 6 and 7) shows disappearance of gypsum, ferrite (Brownmillerite) phase, and aluminate phase (C_3A) and also appearance of ettringite and portlandite as a result of the Portland cement hydration. The results of XRD analysis further show that samples prepared with $CaCl_2$ addition develop also an untypical mineral phase, i.e. Friedel's salt which is structurally similar to the monosulphate (AFm) phase. These data could be also viewed in a wider context of chloride fate in the cement and concrete [6-8]. It follows that chloride ion diffusion in cement materials is a complex issue because beside pure diffusion there is a possibility of significant absorption of chloride ions on hydration products or the possibility of building up new, chloride containing mineral phases. Results of FTIR analysis of neat Portland cement and samples of hydrated samples prepared with $CaCl_2$ addition (**Fig. 5**) indicate the presence of water in hydrated material (wide absorption bands of structurally similar water molecules, around 3640 cm^{-1}), but also the presence of structurally well defined hydroxyl groups as shown by sharp absorption peak around 3400 cm^{-1}.

CONCLUSION

1. Calcium chloride $CaCl_2$ acts as accelerator of Portland cement setting.
2. Addition of small quantities of $CaCl_2$ increases early strength of cement composite.
3. Optimal $CaCl_2$ dose level is between 1-3 percent of Portland cement mass.
4. Beside portlandite, $Ca(OH)_2$ and ettringite ($Ca_3Al_2O_6*3CaSO_4*32H_2O$), samples prepared by calcium chloride addition develop also Friedel's salt as evidenced by X-ray diffraction analysis.
5. FTIR analysis of hydrated Portland cement samples indicates presence of water and distinct hydroxyl groups.

REFERENCES

1. Ramachandran, V.S.: Kinetics of hydration of tricalcium silicate in presence of calcium chloride by thermal methods, *Thermochimica Acta*, Volume 2, Issue 1, (1971) 41-55.
2. Diamond S.:Proc. Third Ann. SEM Symp. Chicago (1970) 385.
3. Morgan D.R.: Studies on the hydration of tricalcium silicate pastes I. Scanning electron microscope examination of microstructural features, *Cement and Concrete Research* 3 (1973) 847.
4. Massazza F. Daimon M.: Chemistry of hydration of cements and cementitious systems, Proc. 9th ICCC, New Delhi, Vol I (1992) 383-446.

5. Đureković A.: Cement, cement composite and concrete admixtures (*in Croatian*). Školska knjiga, Zagreb, 1996.
6. Tritthart, J.: Chloride binding in cement I. Investigations to determine the composition of porewater in hardened cement, *Cement and Concrete Research*, 19 (1989) 586-594.
7. Tritthart, J.: Chloride binding in cement II. The influence of the hydroxide concentration in the pore solution of hardened cement paste on chloride binding, *Cement and Concrete Research*, 19 (1989) 683-691.
8. Tritthart, J.: Changes in pore water composition and in total chloride content at different levels of cement paste plates under different storage conditions, *Cement and Concrete Research*, 22 (1992) 129-138.

ANALYSIS OF HEAT TREATMENT INFLUENCE ON THE HARDNESS OF STEEL EN 42CrMo4

Analiza utjecaja parametara toplinske obrade na tvrdoću čelika EN 42CrMo4

Dražen Živković
Sveučilište u Splitu, Fakultet elektrotehnike, strojarstva i Brodogradnje, Ruđera Boškovića bb, 21000 Split, Hrvatska (drazen.zivkovic@fesb.hr)
Igor Gabrić, Slaven Šitić
Sveučilište u Splitu, Sveučilišni odjel za stručne studije, Livanjska 5, 21000 Split, Hrvatska (igor.gabric@oss.unist.hr ; slaven.sitic@oss.unist.hr)

Sažetak: Hollomon i Jaffe su dali funkcionalnu ovisnost parametra popuštanja (temperature i trajanja) P=f(T, τ). Drugim riječima ako se koriste kombinacije temperature i trajanja popuštanja, koje rezultiraju jednakom vrijednošću parametra, tvrdoća će ostati nepromijenjena. Ova funkcija se odnosi samo na čelike. Za određivanje parametara popuštanja uz postizanje željene tvrdoće nakon obrade, potrebno je poznavati dijagram popuštanja promatranog čelika. U ovom radu je istražena mogućnost dobivanja izraza gdje je tvrdoća u funkciji temperature i vremena popuštanja (H=f(T, τ)). Plan pokusa i statistička analiza rezultata su obavljeni korištenjem programa „Design expert 6.0“. Izrađeni su cilindrični uzorci duljine 20 mm i promjera 15 mm.

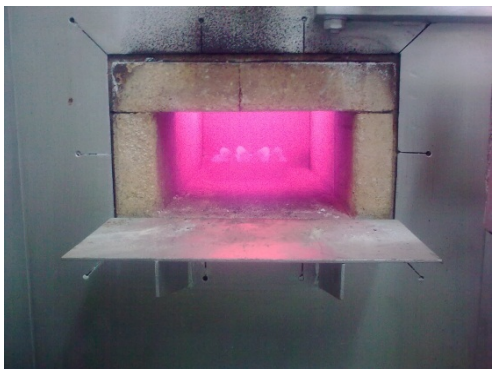
Ključne riječi: Toplinska obrada, parametri popuštanja, tvrdoća

Abstract: Hollomon and Jaffe have given the functional dependence of the annealing parameters (temperature and time) P = f (T, τ). In other words, if using a combination of temperature and annealing time, resulting in equal parameters value, hardness will remain unchanged. This function refers only to steels. To determine the parameters of annealing for desired hardness after treatment, it is necessary to know the annealing diagram (H=f(T)) of the observed steel. This paper investigates the possibility of obtaining a mathematical model where the hardness is function of annealing temperature and time (H=f(T, τ)). Design of experiments and statistical analysis were performed using the program "Design Expert 6.0". The cylindrical specimens were 20 mm in length and 15 mm in diameter.

Keywords: heat treatment, annealing parameters, hardness

1. UVOD

Kako bi se ubrzao postupak određivanja parametara popuštanja korišten je centralni kompozitni plan pokusa. Pokusima i statističkom analizom određena je matematička funkcija koja povezuje parametre popuštanja i tvrdoću čelika [4].
Centralnim kompozitnim planom određen je minimalan broj uzoraka potrebnih za analizu pojave. Nakon obavljene toplinske obrade, uzorci cilindričnog oblika izrezani su iz šipke. Strojna obrada provedena je nakon toplinske obrade kako ne bi došlo do razugljičenja i oksidacije ispitivanog presjeka.
Toplinska obrada je obavljena u komornoj peći (slika 1) bez zaštitne atmosfere. Kaljenje nakon austenitizacije na temperaturi od 850°C u trajanju 15 minuta obavljeno je u ulju. Promjer šipki koje su toplinski obrađivane je bio 15 mm. Nakon popuštanja uzorci su ohlađeni na mirujućem zraku do sobne temperature.

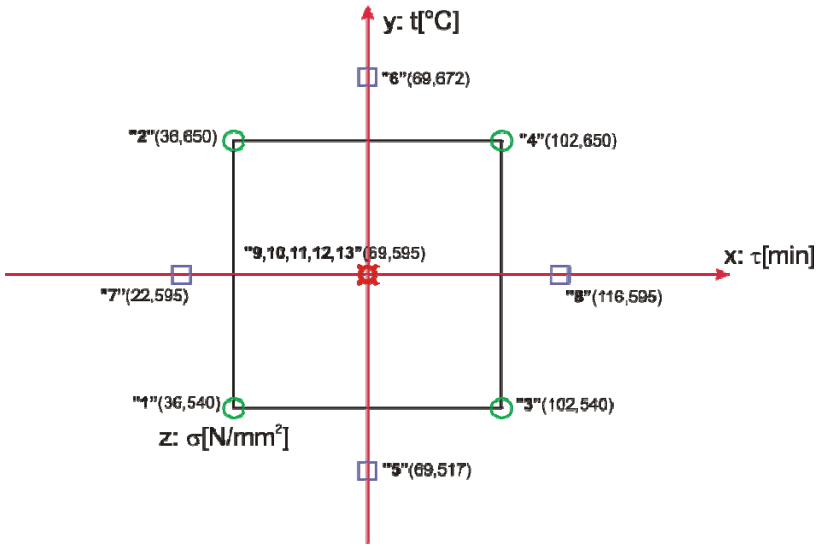


Slika 1. Komorna peć

Ispitivanje je obavljeno mijenjanjem dva parametra toplinske obrade: temperatura i vrijeme popuštanja.
Prema centralnom kompozitnom planu korišteno je područje temperatura popuštanja 517 ÷ 673 °C, kao i vremena popuštanja u rasponu od 22 ÷ 116 minuta.

2. PLANIRANJE POKUSA

Odabran je centralno kompozitni plan pokusa (central composite design, CCD) [5]. Svaki faktor je mijenjan na pet razina. Svrha plana pokusa je pronalaženje matematičkog modela koji opisuje proces uz minimalan broj potrebnih pokusa. U ovom slučaju mijenjana su dva parametra (vrijeme i temperatura popuštanja). Svaki parametar mijenjan je na 5 nivoa ($+\alpha$; $-\alpha$; +1; –1; 0). Na slici 2 prikazana je shema eksperimentalnih točaka pokusa. Simbol ¤ označava centralnu točku gdje razina svakog faktora ima srednju vrijednost, a koja se ponavlja 5 puta. Ovim ponavljanjem se postiže smanjenje varijance i dobra procjena čiste greške. Simbol □ označava 4 aksijalne točke udaljenih α=1,41 od središta, a simbol ○ označava 4 vršne točke plana pokusa.



*Oznaka:npr.**"5"(75,517)** - epruveta br.5 (75 minuta, 517 °C)*

Slika 2. Shematski prikaz eksperimentalnih točaka

3. ISPITNI MATERIJAL I OBLIK UZORKA

Za izradu uzoraka korišten je materijal iz grupe čelika za poboljšavanje koji je u širokoj primjeni EN 42CrMo4 (Č 4732) kemijskog sastava prikazanog u tablici 1.

Tablica 1.Kemijski sastav čelika EN 42CrMo4

C	Si	Mn	Cr	Mo
0.41	0.20	0.75	1.05	0.23

4. PLAN POKUSA

Unosom podataka o broju i rasponu pojedinih parametara koji se mijenjaju u programski paket Design expert generirano je 13 stanja pokusa (slika 4). Tablica 2 prikazuje redoslijed izvođenja i parametre obrade za svako stanje pokusa.

Tablica 2. Redoslijed izvođenja pokusa i parametri pokusa

broj epruvete	***temperatura popuštanja***	***vrijeme popuštanja***	
		sati	***minuta***
1	540	0	36
2	650	0	36
3	540	1	42
4	650	1	42
5	517	1	9
6	673	1	9
7	595	0	22
8	595	1	56
9	595	1	9
10	595	1	9
11	595	1	9
12	595	1	9
13	595	1	9

Slika 4. Uzorci nakon obavljene toplinske obrade

5. ISPITIVANJE TVRDOĆE

Odzivna veličina, kao rezultat eksperimenta, je postignuta tvrdoća nakon toplinske obrade. Tvrdoća je mjerena Vickers-ovom metodom HV30. Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Rezultati mjerenja tvrdoće

Broj epruvete	Srednja vrijednost tvrdoće HV30
1	342,1
2	291,9
3	320,6
4	270,8
5	372,3
6	275,0
7	366,3
8	331,3
9	336,5
10	320,6
11	310,6
12	306,1
13	320,6

6. STATISTIČKA ANALIZA

Rezultati mjerenja tvrdoća su statistički obrađeni pomoću programskog paketa DESIGN EXPERT 6 te je pomoću navedenog programa izrađen i matematički model. U tablici 4. prikazani su izmjerene vrijednosti tvrdoća za različite temperature popuštanja i vremena popuštanja.

Tablica 4. Rezultati pokusa

broj epruvete	***temperatura popuštanja***	***vrijeme popuštanja***		***tvrdoća HV30***
		sati	***minuta***	
1	540	0	36	342,1
2	650	0	36	291,9
3	540	1	42	320,6
4	650	1	42	270,8
5	517	1	9	372,3
6	673	1	9	275
7	595	0	22	366,3
8	595	1	56	331,3
9	595	1	9	336,5
10	595	1	9	320,6
11	595	1	9	310,6
12	595	1	9	306,1
13	595	1	9	320,6

Prvi korak kod statističke analize je bilo određivanje vrste transformacije odzivne veličine. Obzirom na dobivene rezultate nije bilo potrebe za transformacijom. U slijedećem koraku program upućuje na funkciju koja najbolje odgovara ovom slučaju, tablica 5.

Tablica 5. Odabir modela metodom sume kvadrata

Izvor	***Suma kvadrata odstupanja***	***Broj stupnjeva slobode***	***Srednji kvadrat odstupanja***	***F-vrijednost***	***P-Vrijednost Prob>F***	
Srednja vrijednost	$1.334 \cdot 10^6$	1	$1.334 \cdot 10^6$			
Linearna	8116.72	2	4058.36	12.80	0.0017	Predloženo
2FI	0.040	1	0.040	$1.136 \cdot 10^{-4}$	0.9917	
Kvadratna	650.63	2	325.31	0.90	0.4475	
Kubna	182.44	2	91.22	0.20	0.8286	
Ostatak	2336.47	5	467.29			
Ukupno	$1.345 \cdot 10^6$	13	$1.035 \cdot 10^5$			

Odabrana je linearna funkcija modela. Nadalje, određena je značajnost modela i članova polinoma pomoću analize varijance (ANOVA). Navedena analiza varijance prikazana je u tablici 6.

Tablica 6. Određivanje značajnosti modela i članova polinoma analizom varijance

Izvor varijacije	***Suma kvadrata odstupanja***	***Broj stupnjeva slobode***	***Srednji kvadrat odstupanja***	***F-vrijednost***	***P-Vrijednost Prob>F***	***Značaj***
Model	8116.72	2	4058.36	12.80	0.0017	značajan
A	7056.90	1	7056.90	22.26	0.0008	
B	1059.82	1	1059.82	3.34	0.0974	
Ostatak	3169.57	10	316.96			
Odstupanje od modela	2620.13	6	436.69	3.18	0.1413	neznačajan
Čista greška	549.44	4	137.36			
Ukupno	11286.29	12				

gdje je: *A - temperatura popuštanja*
B - vrijeme popuštanja

U tablici 7. su prikazane procjene koeficijenata, stupnjevi slobode, procijenjena standardna devijacija koeficijenta (standardna pogreška), donje i gornje granice intervala povjerenja i faktor inflacije varijance za svaki član modela.

Tablica 7. Procjene koeficijenata

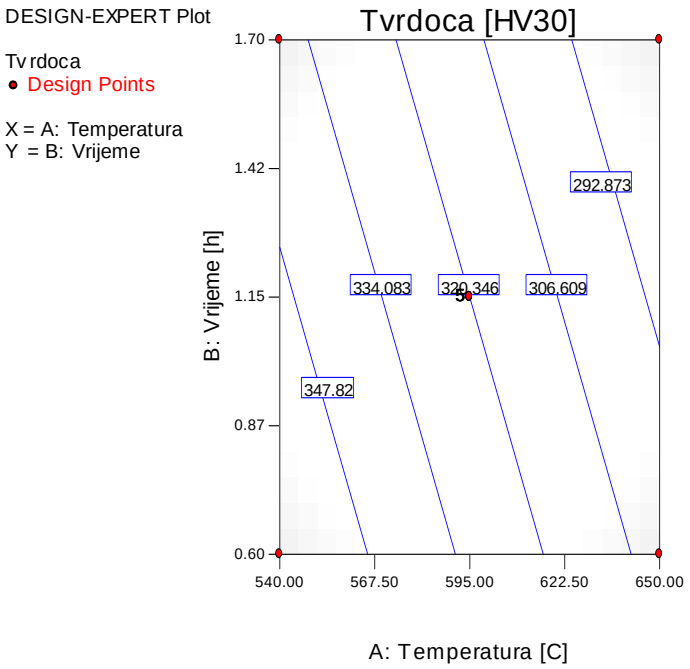
Član modela	**Procjena koeficijenta**	**Stupnjevi slobode**	**Standarna pogreška**	**95% Interval povjerenja donja granica**	**95% Interval povjerenja gornja granica**	**Faktor inflacije varijance**
Slobodni član	320.35	1	4.94	309.34	331.35	
A-Temperatura	-29.70	1	6.29	-43.73	-15.68	1.00
B-Vrijeme	-11.51	1	6.29	-25.53	2.51	1.00

Procijenjeni koeficijenti u prethodnoj tablici se odnose na matematički model sa kodiranim faktorima ($+\alpha$; $-\alpha$; +1; –1; 0).

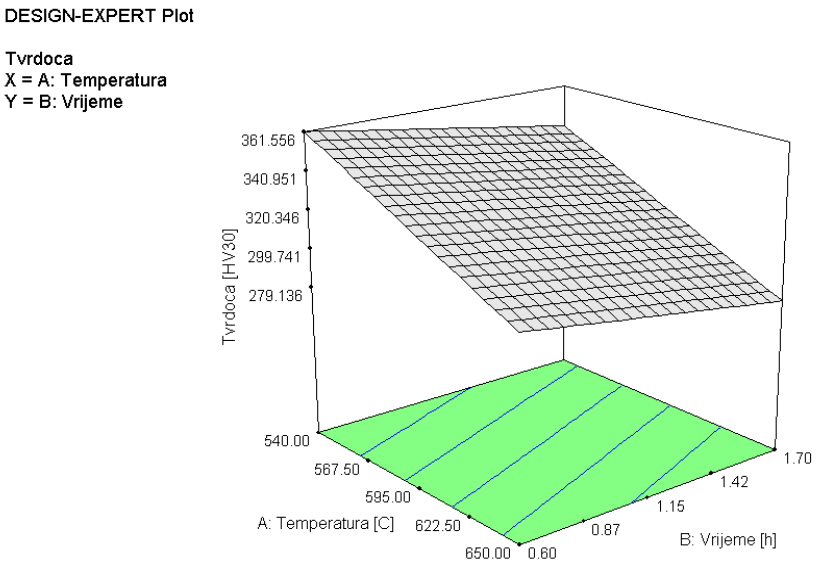
Završni matematički model sa stvarnim faktorima:

$$H = 665{,}72 - 0{,}54001 \cdot T - 20{,}92 \cdot \tau$$

Na slici 5 je prikazan je konturni, a na slici 6 trodimenzionalni grafički prikaz matematičkog modela zavisnosti tvrdoće o parametrima popuštanja.



Slika 5. Konturni dijagram matematičkog modela



Slika 6. 3D dijagram matematičkog modela

Iz slike vidimo utjecaj parametara popuštanja na tvrdoću (porastom temperature i vremena popuštanja opada tvrdoća). Paralelne linije na slici 5 i 6 povezuju točke različitih kombinacija temperature i vremena popuštanja koje rezultiraju istom vrijednošću tvrdoće.

7. ZAKLJUČAK

Iz dobivenih rezultata možemo uočiti utjecaj parametara popuštanja na tvrdoću nakon toplinskog tretmana, te da se različitim kombinacijama temperature i trajanja popuštanja može doći do istog rezultata tvrdoće (Hollomon – Jaffe) [6]. Doprinos ovog rada je dobiveni matematički model koji opisuje utjecaj parametara toplinske obrade na tvrdoću nakon popuštanja čelika EN 42CrMo4.

Za dobivanje pouzdanijih rezultata trebalo bi proširiti opseg ispitivanja na niže temperature i duže trajanje popuštanja, te na različite čelike za poboljšavanje. Za očekivati je da će pri određenoj nižoj temperaturi popuštanja doći do bitnog odstupanja od linearne zavisnosti.

Dobiveni rezultati predstavljaju polaznu točku i temelj su za daljnja istraživanja.

8. LITERATURA

[1] DEŽELIĆ,R.: *Metali 2,* Sveučilište u Splitu, FESB, SPLIT 1987

[2] TOTTEN,G.E.: *Steel Heat Treatment – Metallurgy and Technologies",* Portland State University, Portland, Oregon, U.S.A 2006

[3] STAT EASE,Inc.: *DESIGN – EXPERT v.6.0.10,* Minneapolis, MN 55413

[4] PRABAL, R.; RATAN, G.; ASHOK P.: *Influence of Heat Treatment Parameters on Structure and Mechanical Properties of an HSLA-100 Steel,* Steel Research 73 (2002) No. 8, p 347-355 Germany 2002

[5] STANIĆ, J.: *Metod inžinjerskih mjerenja, MAŠINSKI FAKULTET* Beograd 1986

[6] ASM Handbook Vol 4- Heat Treating, ASM International, Metals Park, OH, USA, 1991