ZBORNIK RADOVA

CONFERENCE PROCEEDINGS

MATRIB 2013

Vela Luka

Otok / Island of Korčula, Hrvatska / Croatia

26. – 29. lipnja/ June 2013

ORGANIZATORI / ORGANIZED BY:

HRVATSKO DRUŠTVO ZA MATERIJALE I TRIBOLOGIJU, Croatia

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

DUBLIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Ireland

POLYTECHNIC OF VARAŽDIN, Croatia

SUORGANIZATORI / CO-ORGANIZERS:

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND NAVAL ARCHITECTURE, UNIVERSITY OF ZAGREB

SPONZORI / SPONSORS:

MINISTRY OF SCIENCE, EDUCATION AND SPORT

EDC d.o.o., Zagreb

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

UREDNICI / EDITORS: Ž. Alar / S. Jakovljević / S. Šolić

ISSN 1848-5359

Naslovnica / Cover: Mateja Šnajdar Musa, mag.ing.mech

NAKLADA / ISSUE: 100

ORGANIZACIJSKI ODBOR / ORGANIZING COMMITTEE:

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

PROGRAMSKI ODBOR / PROGRAMME COMMITTEE:

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

RECENZENTSKI ODBOR / REVIEW COMMITTEE:

Vesna Alar

Željko Alar

Branko Bauer

Biserka Runje

Danko Ćorić

Slaven Dobrović

Frankica Kapor

Krešimir Grilec

Tatjana Haramina

Hrvoje Ivanković

Franjo Ivušić

Vinko Ivušić

Suzana Jakovljević

Josip Stepanić

Zdenka Keran

Darko Landek

Igor Majnarić

Gojko Marić

Miroslav Mikota

Nikola Mrvac

Ljiljana Pedišić

Vera Rede

Marijana Serdar

Ivo Stojanović

Marko Tomiša

Damir Vusić

Igor Zjakić

SADRŽAJ / CONTENTS

Vesna Alar, Ivan Stojanović, Ivan Užarević, Sanja Martinez **...8**
PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF EPOXY AND POLYESTER COATING APPLIED BY ELECTROSTATIC SPRAYING

Irena Banovac, Matko Erceg, Branka Andričić **...17**
COMPARISON OF THE INFLUENCE OF LITHIUM AND SODIUM MONTMORILLONITE ON THE CRYSTALINITY AND THERMAL PROPERTIES OF POLY(ETHYLENE GLYCOL)

Bartolić T., Majnarić I., Bolanča S. **...29**
THE IMPACT OF PRINTING ADDITIONAL INKS ON MULTICOLOR REPRODUCTION IN LIQUID TONER ELECTROPHOTOGRAPHY

Željko Bašić, Mile Matijević, Nikola Mrvac, Damir Vusić **...42**
COMMUNICATION IN WEB 2.0 ENVIRONMENT

Anita Begić Hadžipašić, Jadranka Malina, Vanja Novak **...50**
EXAMINATION OF CORROSION RESISTANCE OF NICKEL COATED DUAL PHASE STRUCTURAL STEEL

Behmen M., Topić A., Torlo M., Višekruna V. **...64**
METHODS OF ELIMINATION OF RESIDUAL STRESSES AND STRAINS IN OPTIMIZED WELDED STRUCTURES

G. Branković, D. Luković Golić, A. Rečnik, N. Daneu, S. Bernik, M. Šćepanović, Z. Branković **...74**
SELF-ASSEMBLED ZNO NANOPOWDER OBTAINED BY SOL-GEL AND SOLVOTHERMAL METHODS

Z. Branković, Z. Marinković Stanojević, M. Počuča Nešić, Z. Jagličić, M. Jagodič, G. Branković **...75**
HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF MULTIFERROIC Y MnO_3 NANOPOWDERS

Zdenka Zovko Brodarac, Davor Stanić, Katarina Terzić **...76**
INFLUENCE OF THE HEAT TREATMENT BY ANNEALING ON THE MICROSTRUCTURAL CONSTITUENT PROPERTIES OF THE AlSi8Cu3 ALLOY

Tomislav Cigula, Sanja Mahovic Poljacek, Tamara Tomasegovic, Miroslav Gojo **...84**
THE OFFSET PRINTING PLATE CHARACTERISTICS RELATED TO DEVELOPING PROCESS

Marko Čačić, Marin Milković, Robert Geček **...90**
ADVERTISING IN VIDEO GAMES

Andrijna Dijan, Igor Zjakić, Ivana Pavlović, Miroslav Mikota **...101**
EVALUATION OF PRINTS OF PHOTOGRAPHS OF ARCHITECTURE

Antonija Dobrota, Damir Modrić, Damir Vusić **...111**
INTERFERROMETRIC ANALYSIS OF DIMENSIONAL STABILITY OF THE PAPER

Natalija Dolić, Faruk Unkić, Josip Uremović **...124**
INFLUENCE OF HOMOGENIZATION ON PHYSILAC PROPERTIES OF ALUMINUM ALLOY EN AW-5083

Daria Đanković, Nikola Mrvac, Mile Matijević, Mario Tomiša **...140**
DIFFERENCE BETWEEN 2D AND 3D PICTURE BOOK

Himzo Đukić, Mirna Nožić **...148**
A NEW APPROACH FOR DIMENSIONING DEEP DRAWING

Igor Gabrić, Mario Podrug **...156**
SURFACE DECARBURIZATION OF 42CrMo4 STEEL IN CHAMBER FURNACES WITHOUT PROTECTIVE ATMOSPHERE

Krešimir Grilec, Aleksandar Halavanja, Gojko Marić **...167**
BENDING OF STEEL PROFILES FILLED WITH ALUMINIUM FOAM

Krešimir Grilec, Vinko Ivušić **...175**
A BRIEF HISTORY OF TRIBOLOGY

Jasna Halambek, Katarina Berković, Miroslav Gojo **...185**
INHIBITION OF ACIDIC ALUMINIUM CORROSION USING ETHANOL SOLUTION OF LAVENDER ESSENTIAL OIL

Miće Jakić, Nataša Stipanelov-Vrandečić, Ivka Klarić **...192**
EFFECT OF POLY(ETHYLENE GLYCOL) ON thermal DEGRADATION of POLY(VINYL CHLORIDE)/POLY(ETHYLENE OXIDE) BLENDS

Mirko Jakopčić, Ivan Sedak-Benčić **...204**
MATERIAL ANALYSIS OF EXPLOITED ARTILLERY WEAPON BARREL

Frankica Kapor, Gordana Pustaj, Ivan Bručić **...214**
MATERIALS SELECTION IN CARBON CAPURE PLANTS

Frankica Kapor, Gordana Pustaj, Mohamed Al Zenab **...224**
GEOTECHNICAL ANCHOR CORRSOION

Slobodan Kralj, Gojko Marić, Zoran Kožuh, Matija Bušić, Daniel Pugar **...235**
JOINING TECHNOLOGIES FOR ALUMINIUM FOAMS

Miroslav Labor, Maja Tolo, Vanja Martinac, Jelena Jakić **...248**
THE MgO (80% PRECIPITATION) FROM SEAWATER

Mario Lovrić, Alexander Grafl, Beate Berger, Jens Ostrowski, Karl Adam, Bernhard Pertl **...255**
IMPACT OF WATER QUALITY ON THE WATER SEPARABILITY OF AN INDUSTRIAL OIL

Miroslav Mikota, Ivana Pavlović, Mario Tomiša, Mile Matijević **...261**
IMPACT OF THE DOD HI FI BUBBLE JET PRINTING SUBSTRATE CHOICE ON THE STANDARD COLORS OF REAL PHOTOGRAPHIC MOTIFS

Valentina Mikulić, Anita Štrkalj, Zoran Glavaš **...270**
METHODS OF WASTEWATER TREATMENT IN METALLURGICAL INDUSTRY

Jelena Miletić **...279**
THE CORROSION INFLUENCE ON THE PROCESS EQUIPMENT MATERIAL, WATER COOLERS IN OIL REFINERY

Katica Miloš, Mladen Nikšić, Martina Breznik, **...288**
ALUMINIUM FOAMS IN THE DESIGN OF IMPACT-SENSITIVE PARTS OF LIGHT RAIL VEHICLES

Vedran Mudronja **...304**
ESTIMATION OF PROCESS SIGMA LEVEL

Mario Nikola Mužek, Marija Tolić, Sandra Svilović, Jelica Zelić **...311**
ADSORPTION ISOTHERMS OF COBALT IONS REMOVAL FROM SOLUTIONS USING FLY ASH CLASS F

Mirna Nožić, Safet Isić, Emir Nezirić, Edin Džiho **...318**
EXPERIMENTAL VERIFICATION OF THERMAL INSULATION USING THERMOVISION METHOD

Vjera Novosel – Radović, Nikol Radović, Franjo Šafar, Drago Bauman **...324**
THE FILM OF ZINC COATED TUBE

Ivana Ropuš, Biserka Runje, Gorana Baršić **...329**
DIMENSIONAL NANOMETROLOGY

Matija Sakoman, Gojko Marić **...338**
CONDITION MONITORING OF DIESEL ENGINE BY FERROGRAPHY ANALYSIS

Slavica Savić, Goran Stojanović, Goran Kitić, Vesna Crnojević-Bengin, Sanja Pršić, Goran Branković ...348
AN INNOVATIVE METHOD FOR MEASURING OF DIELECTRIC CONSTANT OF $NiMn_2O_4$ POWDERS IN HIGH-FREQUENCY RANGE

Ljerka Slokar, Tanja Matković, Prosper Matković ...349
FRACTURE ANALYSIS OF LIFTING HOOKS MADE OF CARBON STEELS

Ivana Smoljko, Božana Jejina, Senka Gudić, Maja Kliškić, Nenad Kuzmanić ...356
HYDROGEN PRODUCTION FROM ALUMINIUM PACKAGING

Zorica Marinković Stanojević, Milica Počuča-Nešić, Zorica Branković, Patricia Cotič, M. Sousa Góes, Goran Branković ...367
STRUCTURAL, MICROSTRUCTURAL AND MAGNETIC INVESTIGATIONS IN HIGH-ENERGY BALL MILLED $YMNO_3$ POWDERS

Sandra Svilović, Mirka Jakovčević, Renato Stipišić, Davor Rušić ...368
EQUILIBRIUM STUDIES OF COPPER CATIONS EXCHANGE BY SYNTHETIC ZEOLITE X

Sanja Šolić, Zdravko Schauperl, Branko Karalić ...374
INFLUENCE OF DEEP CRYOGENIC TREATMENT ON TOOL LIFE OF CARBIDE INSERTS

Antoneta Tomljenović, Andreja Bašak, Kristina Rusak, Zorana Kovačević, Roshan Paul, Marolda Brouta-Agnésa ...383
PROPERTY CHANGES OF FISHING NETS MADE OF POLYAMIDE 6 AFTER SIMULATED AGEING

Tamara Topić ...396
QUALITY REQUIRENMENTS FOR HULL MATHERIALS, CONDITION SURVEY OF PROPELLER SHAFT AND RUDDER BLADE, QUALITY REQUIRENMENTS OF EXTERNAL AND INTERIOR WOODEN YACHT'S HULL STRUCTURE,
FOR YACHTS OVER 24M.
Correlation between Rules for statutory certification according to Croatian Shipping Registry and Directive 94/25/EU

Neven Ukrainczyk, Eduardus Koenders, Klaas van Breugel ...411
NUMERICAL MODEL FOR MULTI-ION DIFFUSION IN CEMENTITIOUS MATERIALS – *MultIDiff* CODE

Neven Ukrainczyk, Nirvana Franković Mihelj, Juraj Šipušić ...421
KINETIC STUDY OF CALCIUM SULFOALUMINATE CEMENT HYDRATION

Ida Vojnović, Ružica Šurina, Ivana Gudlin Schwarz, Željko Knezić, Gojko Marić, Antoneta Tomljenović ...434
PREPARATION OF FLAX FIBERS FOR COMPOSITE MATERIALS REINFORCEMENTS

Nevenka Vrbos, Neven Ukrainczyk, Juraj Šipušić ...444
INFLUENCE OF CITRIC ACID ON PROPERTIES OF CALCIUM ALUMINATE CEMENT BASED MATERIALS

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF EPOXY AND POLYESTER COATING APPLIED BY ELECTROSTATIC SPRAYING

FIZIKALNO-KEMIJSKA SVOJSTVA EPOKSIDNIH I POLIESTERSKIH PREMAZA NANESENIH ELEKTROSTATSKIM NAPRAŠIVANJEM

Vesna Alar, Ivan Stojanović, Ivan Užarević, Sanja Martinez*

Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb, Ivana Lučića 5, Zagreb
*Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb, Marulićev trg 21, Zagreb

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
In this work comparison of the protective properties of polyester and epoxy coatings applied by electrostatic method to an aluminium substrate was conducted. The study consists of the physical and corrosion properties testing and description of the tests carried out in salt, climatic and UV chamber, as well as gloss, elasticity, hardness, thickness, adhesion and impact resistance testing. Aluminium is the material of low density, which is increasingly used in various industries. Specialty of aluminium is its passive Al_2O_3 film that protects the surface of aluminium from corrosion in a neutral atmosphere. Aluminium, although well-protected by the passive film, however, tends to corrode locally and is sensitive to certain environmental conditions. In addition, alloying greatly reduces aluminium protective properties and this is why it is often necessary to provide additional protection. Epoxy and polyester coatings provide excellent protection due to their good chemical resistance, moisture resistance and high temperature resistance. The industry particularly distinguishes electrostatically applied powder coatings containing no volatile organic compounds, which makes them environmentally friendly materials and provides long-lasting protection against corrosion.

Key words: aluminium, electrostatic method, epoxy, polyester, powder coatings

Sažetak
U radu je provedena usporedba zaštitnih svojstava poliesterskih i epoksidnih premaza nanesenih elektrostatskim naprašivanjem na aluminijsku podlogu. Ispitana su fizikalna i korozijska svojstva ovih prevlaka te su opisana provedena ispitivanja u slanoj, vlažnoj i UV komori, ispitivanje sjaja, elastičnosti, tvrdoće, debljine i prionjivosti prevlake te ispitivanje otpornosti na udar. Aluminij je materijal niske gustoće koji se sve više koristi u raznim granama industrije. Posebnost aluminija je njegov pasivni film Al_2O_3 koji štiti površinu aluminija od korozije u neutralnoj atmosferi. Aluminij je, iako dobro zaštićen pasivnim filmom, ipak sklon lokalnoj koroziji te je osjetljiv na određene okolišne uvjete. Također legiranjem aluminija zaštitna svojstva mu se uvelike smanjuju te ga je često potrebno dodatno zaštititi. Epoksidne i poliesterske prevlake pružaju odličnu zaštitu zbog svoje kemijske otpornosti, otpornosti na vlagu te otpornosti na visoke temperature. U industriji se posebno izdvajaju elektrostatski nanesene praškaste prevlake koje ne sadržavaju hlapive organske spojeve, što ih čini ekološki prihvatljivim materijalom, a pružaju dugotrajnu zaštitu od korozije.

Ključne riječi: aluminij, elektrostatsko naprašivanje, epoksid, poliester, praškaste prevlake

1. UVOD

Aluminij ima veliku korozijsku postojanost na zraku i u slatkoj vodi te mnogim aeriranim elektrolitima kojima je pH vrijednost između 4 i 9. Aluminij postaje osjetljiv na koroziju pri djelovanju kiselih i lužnatih otopina, jer kontakt s njima dovodi do razaranja pasivnog sloja, te dolazi do ubrzane korozije aluminija. Živa i njezine soli također razaraju pasivni film na aluminiju. U prisutnosti aktivnih aniona (npr. klorida) može doći do pojave rupičaste korozije na aluminiju [1-4].
S obzirom na to da je aluminij premekan za većinu primjena u industriji često ga je potrebno legirati kako bi mu se poboljšala mehanička svojstva, čvrstoća i tvrdoća, te kako bi ga se napravilo pogodnim za mehaničku obradu. Iako se legiranjem poboljšavaju mehanička svojstva aluminija, istovremeno mu se smanjuje korozijska otpornost, jer se legiranjem smanjuje kompaktnost pasivnog filma. Iz navedenih razloga aluminij je potrebno dodatno zaštititi prevlakom koja stvara barijeru između korozijske okoline i površine aluminija [4-7]. Najčešće se za zaštitu aluminija koriste praškaste epoksidne i poliesterske prevlake. Općenito, poliesterske karakterizira zadržavanje sjaja, visoka tvrdoća i otpornost na atmosferilije, dok je epoksid izvrsno kemijski postojan, ali je osjetljiv na UV svjetlo, jer postoji velika opasnost da dođe do kredanja prevlake, pogotovo prilikom dužih razdoblja izloženosti [8-16]. Prednost praškastih prevlaka u odnosu na klasične premaze je u tome što ne koristi otapalo niti razrjeđivač, koji sadrže lako hlapljive ugljikovodike i druge sastojke koji lako mogu doći u okoliš, te su štetni za ljudsko zdravlje i ekosustav [3, 4]. Praškaste prevlake se ne koriste samo zbog svojih ekoloških i ekonomskih prednosti, već i zbog svojih dobrih zaštitnih svojstava te širokog spektra podloga na koje se ove prevlake mogu nanijeti. Trajnost pojedinih praškastih prevlaka je u najmanju ruku jednaka, ako ne i veća, od tekućih premaza visoke trajnosti. Najčešće se koriste za zaštitu i prevlačenje širokog spektra predmeta: vrtnog i uredskog namještaja, kućne stolarije, satelitskih tanjura, cijevi, ekstrudiranih profila, garažnih vrata, polica u skladištima te u automobilskoj industriji [17-22].

2. ESPERIMENTALNI RAD

Epoksidne i poliesterske prevlake na aluminijsku podlogu nanijete su u tvrtci Iveković d.o.o. postupkom elektrostatskog naprašivanja. Postupak se provodio nanošenjem električki nabijenog polimernog praha na aluminijsku podlogu, nakon čega je slijedio postupak taljenja pri temperaturi od 180 do 200 ºC u trajanju od 10 min, a zatim su uzorci hlađeni u struji zraka. Za fizikalno-kemijska ispitivanja priređeno je 10 pločica s epoksidnim i 10 pločica s poliuretanskim premazom.
Oprema za elektrostatsko nanošenje se sastojala od pištolja za elektrostatsko nanošenje, spremnika praška i izvora istosmjerne struje. Prilikom naprašivanja potrebno je osigurati visok napon između pištolja za naprašivanje i obratka (30-150 kV) kako bi se električkim nabijanjem polimernog praha stvorile dovoljno velike sile da se zadrži na podlozi. Ovim postupkom moguće je dobiti glatke zaštitne prevlake debljine od 0,05 do 1,5 mm. Naponi kojima je električki nabija prašak nanijet iznosio je 80 kV, a jakost struje 140 μA. Tlak zraka u pištolju je varirao od 6 do 8 bara, a protok praška 4 m^3/h. Fizikalno-kemijska svojstva pripremljenih uzoraka epoksidnih i poliesterskih prevlaka na aluminijskoj podlozi

provedena su u Laboratoriju za zaštitu materijala FSB-a i laboratoriju tvrtke Chromos boje i lakovi d.d..

2.1. Priprema uzoraka

Uzorci na koje su se nanijeli premazi su aluminijske pločice dimenzija 75 x 150 mm, debljine 0,8 mm. Uzorci su prvo nagrizani u kiselini kako bi se odstranile eventualne nečistoće, a zatim je provedeno ispiranje te kromatiranje. Nakon ovog postupka uzorci su ponovno isprani i osušeni na 60 ^{o}C, te su na površinu uzoraka nanijete epoksidne i poliesterske prevlake koje su se u peći pri 180 ^{o}C rastalile na površini i nakon hlađenja stvorile prevlaku na aluminijskoj podlozi. Pripremljeno je ukupno 20 uzoraka, od kojih je 10 uzoraka zaštićeno s epoksidnom prevlakom, a 10 uzoraka je sa poliesterskom prevlakom.

2.2. Ispitivanje fizikalno-kemijskih svojstava prevlaka

Mjerenje debljine prevlake

Mjerenje debljine prevlake provedeno je u Laboratoriju za zaštitu materijala, FSB, u Zagrebu Mjerenje debljine premaza provedeno je na svim uzorcima uređajem QuaNix 1500 koji radi na principu vrtložnih struja, sukladno normi EN ISO 2360. Na svakom uzorku provedeno je 20 mjerenja, te je izračunata minimalna, maksimalna i aritmetička sredina debljine premaza za svaki uzorak. Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 1.

Ispitivanje RAL-a

RAL (njem. Reichs-Ausschuss für Lieferbedingungen) ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Ispitivanje je provedeno tako da se boje s RAL karte uspoređuju s prevlakom na uzorcima. Ukoliko se boja uzorka poklapa s bojom na RAL karti, tada se očita šifra boje s RAL karte. Ispitivanjem je utvrđeno da uzorci s epoksidnom prevlakom imaju RAL vrijednost 9002, dok uzorci s poliesterskom prevlakom imaju RAL vrijednost 9003.

Ispitivanje sjaja

Ispitivanje sjaja provedeno je u tvrtci „Chromos boje i lakovi d.d.“ u Zagrebu. Ispitivanje je provedeno sukladno normi ISO 2813, uz pomoć sjajomjera BYK-Gardner Micro-Tri-Gloss na način da je na uređaju za ispitivanje sjaja izvor svjetlosti odmaknut od površine uzorka pod kutem od 60˚. Cilj mjerenja sjaja je određivanje koliko se svjetlosti koja padne na reflektiranu površinu odbije od površine bez raspršivanja svjetlosnog toka.

Ispitivanja otpornosti na udar i elestičnosti

Ispitivanje je provedeno u tvrtci „Chromos boje i lakovi d.d." u Zagrebu. Ispitivanje otpornosti na udar je provedeno po normi ISO 6272 uz pomoć utega koji pada slobodnim padom sa visina propisanih normom. Ovim ispitivanjem utvrdila se otpornost prevlake na udarno opterećenje.
Ispitivanje elastičnosti je provedeno suklandno normi ISO 1520 utiskivanjem ispitnog trna u uzorak. Ovim ispitivanja se utvrdilo koliku deformaciju podloge može izdržati prevlaka, prije nego što dođe do pucanja prevlake.

Ispitivanje tvrdoće prevlake

U cilju ispitivanja osjetljivosti premaza na abraziju provedeno je ispitivanje tvrdoće prevlake. Ispitivanje je provedeno sukladno normi ISO 15184, uz pomoć olovaka različite tvrdoće. Oznake tvrdoća olovaka koje su se koristile u ovom isptivanju od najtvrđe do najmekše su: 6H, 5H, 4H, 3H, 2H, H, F, HB, B, 2B, 3B, 4B, 5B, 6B. Tvrdoća prevlake se označava najtvrđom olovkom koja ne ostavi ogrebani trag na površini prevlake.
Tvrdoće su označene kategorijama:
• od 6H do 3H - tvrde prevlake,
• od 2H do 2B - srednje tvrde prevlake,
• od 3B do 6B - meke prevlake.

Ispitivanja otpornosti na morsku i vlažnu atmosferu

Ispitivanje u 5% otopini NaCl provedeno je sukladno normi ISO 9227, u trajanju od 240 sati, u komori Ascott - model S450. Ispitivanjem je određena otpornost prevlake prema kloridnim ionima. Otpornost prevlaka na uvjete 100% vlažnosti zraka pri temperaturi od (40 ± 3) ˚C, u trajanju od 120 sati provedeno je u vlažnoj komori sukladno normi ASTM B117.

Ispitavinja otpornosti na UV zračenje

Otpornost prevlaka na djelovanje UV zračenja provedeno je sukladno normi ISO 4892-2B u komori Erichsen, model Sunbox 522/1500e. Za ispitivanje je korišten ksenonski izvor svjetla s filterom oznake S201/S401, valne duljine zračenja 280 nm. Temperatura u komori tijekom ispitivanja iznosila je 65˚C. Ispitivanje je provedeno u trajanju od 15 dana kako bi se simulirala izloženost UV zračenju u trajanju od jedne godine (365 dana).

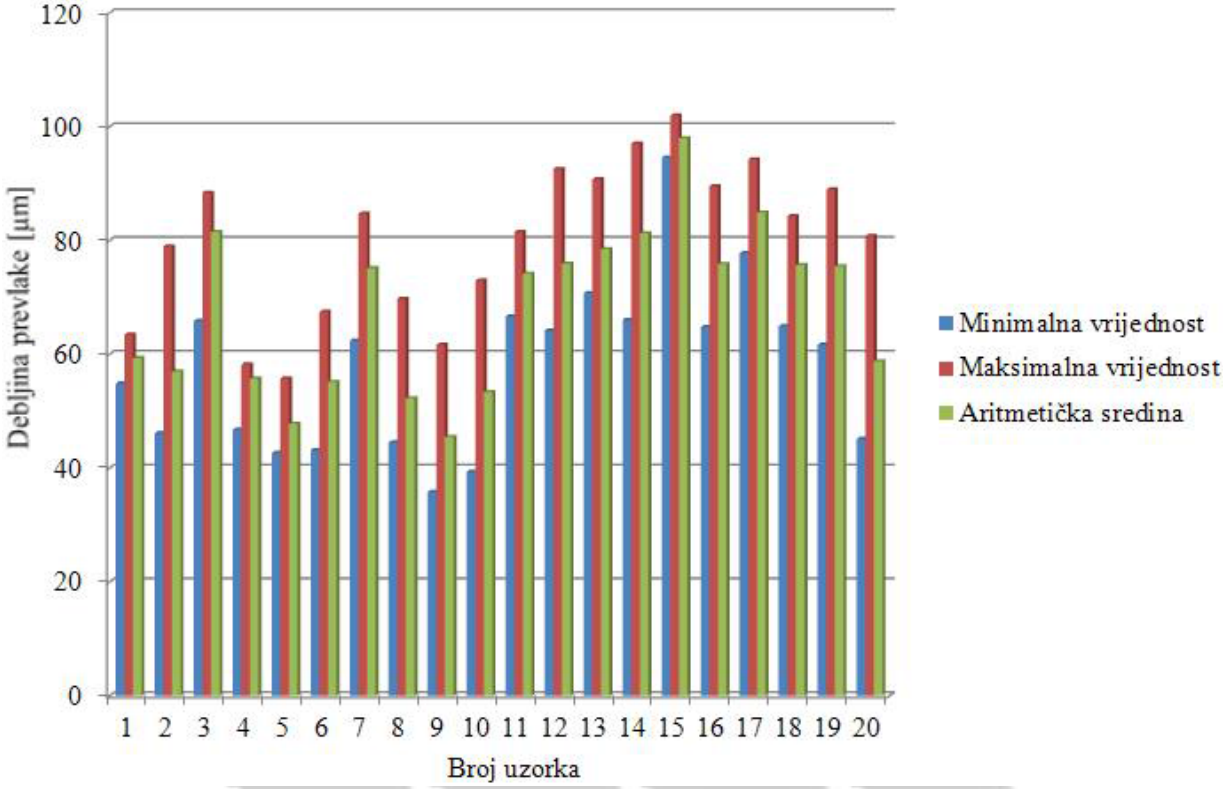
Ispitivanje prionjivosti

Kako bi prevlaka adekvatno ispunjavala svoju zaštitnu i estetsku funkciju potrebno je da prijanja za podlogu. Snaga prijanjanja utječe na kvalitetu i radni vijek prevlake. Ispitivanje

prionjivosti je provedeno sukladno normi ISO 2409, prije i poslije ispitivanja u slanoj, vlažnoj i UV komori.

3. REZULTATI

Nakon mjerenja debljine prevlake, utvrđeno je da je epoksidna prevlaka nanjeta u tanjem sloju nego poliesterska. Srednja izmjerena debljina epoksidne prevlake je 58 µm, a poliesterske 78 µm. Rezultati izmjerenih debljina prevlaka prikazani su na slici 1.



Slika 1. Izmjerene debljine prevlake na uzrocima (uzorci od 1 do 10 su sa epoksidnom prevlakom, od 11 do 20 s poliesterskom prevlakom)

U tablici 1 dane su izmjerene vrijednosti sjaja prije izlaganja u UV komori.

Tablica 1. Rezultati ispitivanja sjaja prije

Prevlaka	Kut izvora svjetlosti, [º]	Izmjerena vrijednost sjaja, [%]					Aritmetička sredina
Epoksid	20 º	64,5	60,4	53,5	68,3	53,3	60,0
	60 º	87,0	86,2	82,0	90,2	82,8	85,64
	85 º	94,9	88,7	87,5	96,7	95,1	92,58
Poliesterski	20 º	48,9	39,7	46,9	51,5	60,2	49,44
	60 º	78,4	80,3	76,4	79,4	82,8	79,46
	85 º	93,1	80,0	89,0	93,3	90,3	89,14

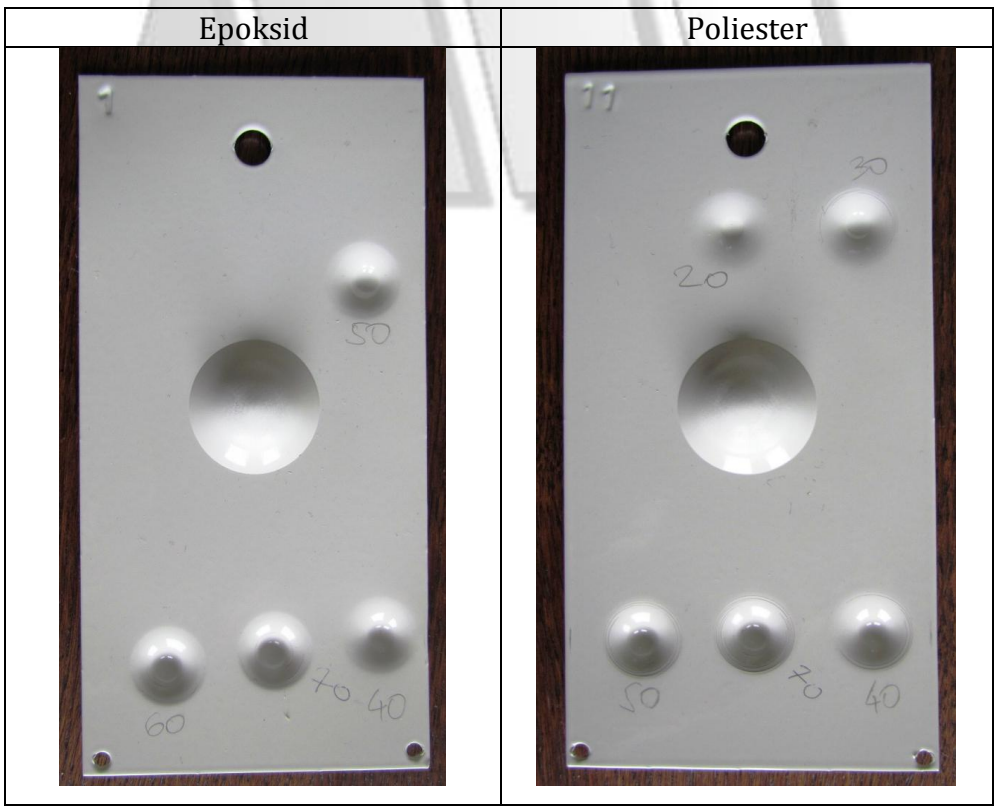
Ispitivanjem je utvrđeno da je uzorak s prevlakom od epoksida imao vrijednost sjaja 86,5%, dok je uzorak s poliesterskom prevlakom imao vrijednost od 83 do 86 %. Iz

dobivenih rezultata ispitivanja se može zaključiti da epoksidna prevlaka ima veću vrijednost sjaja, iako je razlika u sjaju između ispitane epoksidne i poliesterske jako mala.

Mjerenjem sjaja prevlake pri 60º nakon ispitivanja u UV komori dobivena vrijednost sjaja za poliestersku prevlaku iznosi 80 %, a za epoksidnu prevlaku iznosi 60 % što također potvrđuje da epoksid izlaganjem UV svjetlu gubi svoja estetska svojstva. Poliesterska prevlaka je zadržala početni sjaj.
Nakon provedenog ispitivanja u trajanju od 365 sati uzorci iz UV komore su uspoređeni sa uzorcima koji nisu bili izloženi UV zračenju (etalonima). Na uzorku koji je zaštićen epoksidnom prevlakom primijećena je blaga promjena u boji, tj. pojavilo se žućenje površine uz rubove uzorka. Na uzorku s poliesterskom prevlakom nisu zamijećene nikakve vidljive promjene. Promjena u boji nakon izloženosti UV svjetlu se mogla očekivati, jer je epoksid osjetljiv na UV svjetlo te prilikom duže izloženosti dolazi do promjene boje – kredanja i žućenja.

Nakon provedenog ispitivanja otpornosti na udar zaključeno je da je maksimalna visina pri kojoj nije došlo do oštećenja epoksidne prevlake je 50 cm, dok je kod uzoraka s poliesterskom prevlakom ta visina 20 cm. Rezultati ovog ispitivanja pokazuju da epoksidna prevlaka ima znatno veću otpornost na udarno opterećenje od poliesterske prevlake.

Ispitivanjem elastičnosti je utvrđeno da uzorak s prevlakom od epoksida ima elastičnost 7,7 mm, dok uzorak s poliesterskom prevlakom ima elastičnost 7,6 mm. Uzorci nakon ispitivanja elastičnosti i otpornosti na udar su prikazani na slici 2.

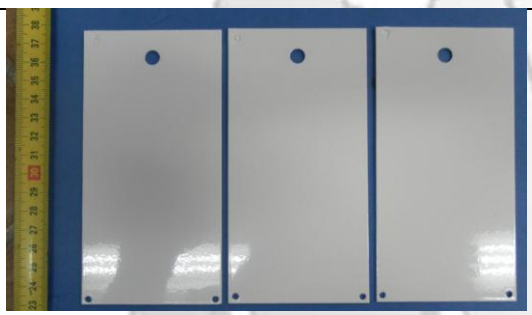


Slika 2. Uzorci nakon ispitivanja elastičnosti i otpornosti na udar

Ispitivanje tvrdoće uz pomoć olovaka nije pokazalo razliku u tvrdoći između epoksidne i poliesterske prevlake. Obje prevlake imaju vrijednost tvrdoće F, što znači da spadaju u kategoriju srednje tvrdih prevlaka prema normi ISO 15184.
Nakon ispitivanja u slanoj komori u trajanju od 240 sati svi uzorci su imali u potpunosti neoštećenu prevlaku. Ni na jednom uzorku nije primjećena pojava korozije, mjehuranja, pucanja i ljuštenja prevlake. Epoksidna i poliesterska prevlaka na aluminijskoj podlozi su pokazale veliku otpornost na morsku atmosferu.

Nakon ispitivanja u vlažnoj komori u trajanju od 120 sati, na uzorcima nije primjećena promjena u izgledu. Niti na jednom uzorku nije bilo pojave mjehuranja, korozije, pucanja prevlake niti ljuštenja prevlake. Uzorci s epoksidnom i poliesterskim prevlakom su pokazali odličnu otpornost na vlažnu atmosferu. Izgled uzoraka nakon ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Izgled uzoraka nakon ispitivanja u vlažnoj i slanoj komori

	Epoksid	Poliester
Poslije 120 h vlažne komore		
Poslije 240 h slane komore		

Ispitivanje prionjivosti prevlaka provedeno je prije i nakon ispitivanja u slanoj, vlažnoj i UV komori. Prilikom svih ispitivanja prionjivosti, svi uzorci s poliesterskom i epoksidnom prevlakom su zadovoljili kriterije za adhezijom prevlake s najvišom ocjenom (0) prema normi ISO 2409. Nije uočena razlika u adheziji između epoksidne i poliesterske prevlake, te je zaključeno je da ispitane prevlake zadovoljavaju uvjete primjene u korozivnosti okoliša C4 za nisku trajnost od 2 do 5 godina, sukladno normi ISO 12944-6.

Rezultati mehaničkih ispitivanja, te rezultati sjaja i prionjivosti prije izlaganja u komorama su prikazani u tablici 3.

Tablica 3. Rezultati ispitivanja prije ispitivanja u komorama i mehaničkih ispitivanja

Vrsta prevlake	Aritmetička sredina debljine prevlake, [μm]	Sjaj pri 60º, [%]	Udar, [cm]	Elastičnost, [mm]	Tvrdoća	Prionjivost prije korozijskih ispitivanja	RAL ispitivanje prije ispitivanja u UV komori
Poliester	78	79,4	20	7,6	F	0	RAL 9002
Epoksid	58	85,6	50	7,7	F	0	RAL 9003

Rezultati ispitivanja koja su provedena nakon izlaganja u komorama su prikazani u tablici 4.

Tablica 4. Rezultati ispitivanja nakon izlaganja u komorama

Vrsta prevlake	Ispitivanje				
	240 h slana komora	120 h vlažna komora	356 h UV komora		
	ISO 2409 nakon vlažne komore	ISO 2409 nakon slane komore	Rezultati ispitivanja sjaja pri 60º, [%]	Ocjena adhezije nakon ispitivanja u UV komori	RAL ispitivanje Nakon ispitivanja u UV komori
Poliester	0	0	80	0	RAL 9002
Epoksid	0	0	60	0	RAL 9016

4. ZAKLJUČAK

Prevlake od epoksida i poliestera pokazale su vrlo slična svojstva u gotovo svim provedenim ispitivanjima. Obje prevlake na aluminijskoj površini pokazuju izuzetna svojstva otpornosti prema morskoj atmosferi, te vlažnoj i toploj atmosferi, što je utvrđeno ispitivanjima u slanoj komori u trajanju od 10 dana i vlažnoj komori u trajanju od 5 dana. Nakon ispitivanja je provedeno ispitivanje na adheziju, te nije primjećeno nikakvo smanjenje adhezije kod obje prevlake.
Izmjerene debljine prevlake su pokazale da je epoksidna prevlaka (35,8 – 88,4 μm) na uzorcima nanesena u tanjem sloju nego poliesterska (45,2 – 102 μm), ali se nakon provedenih ispitivanja može zaključiti da razlika u debljini prevlake ne utječe na njena zaštitna svojstva.

Ispitivanje elastičnosti prevlake pokazalo je vrlo sličnu elastičnost i kod poliesterske i epoksidne prevlake, no epoksidna prevlaka se pokazala neznatno boljom u odnosu na poliestersku.

Ispitivanje otpornosti na udar je pokazalo da epoksidna prevlaka ima znatno veću otpornost na udarno opterećenje od poliesterske prevlake.
Tvrdoća obje prevlake je ispitana pomoću olovaka različitih tvrdoća, te su rezultati ispitivanja pokazali da su obje prevlake srednje tvrde i da im je tvrdoća ista.
Prilikom ispitivanja otpornosti na UV zračenje u trajanju od 15 dana, epoksidna prevlaka je pokazala neznatnu promjenu u boji, dok je poliesterska prevlaka ostala iste boje kao i na početku ispitivanja.
Mjerenjem sjaja prevlaka nakon izlaganja u UV komori, epoksidna prevlaka je pokazala znatno smanjenje vrijednosti sjaja u odnosu na vrijednost sjaja prije izlaganja. Poliesterska prevlaka nije pokazala nikakve promjene.
Elektrostatsko naprašivanje se pokazalo kao odlična metoda zaštite od korozije. Aluminij zaštićen elektrostatski nanesenim prevlakama pruža dobru zaštitu u uvjetima vlažne i morske atmosfere.

5. LITERATURA

[1] J.F. Malone, Materials Performance, 31 (1992), p. 39.
[2] C. Barnes, Trans. Inst. Met. Finish, 65 (1987), p. 127.
[3] W.J. van Ooij, C. Groot, Surf. Coat. Int., J.O.C.C.A., 3 (1986), p. 62.
[4] M. Morcillo, J.L. Ruiz, J. Simancas, J. Prot. Coat. and Linnings, 6 (1989), p.81.
[5] M. Fontana, N. Greene: „Corrosion engineering“, McGraw-Hill book company, New York, 1978
[6] B.S. Skerry, C.H. Simpson, Corrosion, 49 (1993), p. 663.
[7] F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi, Corrosion (1998), p. 598.
[8] P. Merino, C. Pérez, A. Collazo, X.R. Nóvoa, M. Izquierdo, Surf. Coat. Int., J.O.C.C.A., 78 (1995), p. 30.
[9] F. Zhu, D. Persson, D. Thierry, C. Taxen, Corrosion, 56 (2000), p. 1256.
[10] P. Jochems, A. Hofland, S. Bradley, Surf. Coat. Int., JOCCA, 1 (1999), p. 544.
[11] H. Liebscher, Prog. Org. Coat., 40 (2000), p. 75.
[12] E. Potvin, L. Brossard, G. Larochelle, Prog. Org. Coat., 31 (1997), p. 363.
[13] E. Almeida, D. Santos, J. Uruchurtu, Prog. Org. Coat., 37 (1999), p. 131.
[14] N. Koulombi, G.M. Tsangaris, S. Nitodas, S. Kyvelidis, Surf. Coat. Int., JOCCA, 1 (1998), p. 30.
[15] C. Corfias, N. Pébère, C. Lacabanne, Corros. Sci., 41 (1999), p. 1539.
[16] C. Pérez, A. Collazo, M. Izquierdo, P. Merino, X.R. Nóvoa, Corrosion, 56 (2000), p. 1220.
[17] G.A. El-Mahdy, A. Nishikata, T. Tsuru, Corros. Sci., 42 (2000), p. 183.
[18] I. Dehri, M. Erbil, Corros. Sci., 42 (2000), p. 969.
[19] Merino, P., Pérez, C., Collazo, A., Izquierdo, M., Sánchez, A., Surf. Coat. Int. J.O.C.C.A, 77 (1994), p. 20
[20] E. Spyrou: „Stirred or shaken“, European coatings journal, prosinac 2012., (13 - 14)
[21] L. Molohoek, J. Verlaak: „Sustainibility of powder coatings“, European coatings journal, 2012., (74 - 79).
[22] E. Barlow: „Powder coatings: Global market analysis“, European coatings journal, 2012., (8 - 9).

COMPARISON OF THE INFLUENCE OF LITHIUM AND SODIUM MONTMORILLONITE ON THE CRYSTALLINITY AND THERMAL PROPERTIES OF POLY(ETHYLENE GLYCOL)

USPOREDBA UTJECAJA LITIJEVOG I NATRIJEVOG MONTMORILONITA NA KRISTALNOST I TOPLINSKA SVOJSTVA POLI(ETILEN-GLIKOLA)

Irena Banovac, Matko Erceg, Branka Andričić

Zavod za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia, ibanovac@ktf-split.hr

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

In this work the effect of lithium montmorillonite (LiMMT) and sodium montmorillonite (NaMMT) as nanofillers on the degree of cristallinity, the melting temperature and the thermal stability of poly(ethylene glycol) (PEG) with average molecular weight of 3400 was investigated. PEG/LiMMT and PEG/NaMMT composites with compositions 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 and 10/90 by weight were prepared by melt intercalation and analysed by differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic thermogravimetry (TG). The addition of LiMMT and NaMMT lowers the degree of crystallinity of PEG which completely disappears above 70 wt. % of LiMMT and NaMMT, as evidenced by DSC analysis. LiMMT has more pronounced influence on the crystallinity degree of PEG than NaMMT. The melting and crystallisation temperatures of PEG are reduced with addition of both NaMMT and LiMMT, respectively. The thermogravimetric analysis shows that degradation of PEG, PEG/LiMMT and PEG/NaMMT composites occurs through one degradation step. NaMMT slightly decreases the thermal stability of PEG only at loadings higher than 50 wt. %, while the negative influence of LiMMT on the thermal stability of PEG is more pronounced and observable even at low loadings. The results suggest that LiMMT has more pronounced influence on the crystallinity and thermal properties of PEG compared to NaMMT.

Key words: poly(ethylene glycol), crystallinity, thermal stability, lithium montmorillonite, sodium montmorillonite

Sažetak

U radu je istraživan utjecaj dodatka litijevog montmorilonita (LiMMT) i natrijevog montmorilonita (NaMMT) kao nanopunila na stupanj kristalnosti, talište, kristalište i toplinsku postojanost poli(etilen-glikola) (PEG) molekulne mase 3400. Uzorci PEG/LiMMT i PEG/NaMMT pripremljeni su metodom interkalacije iz taljevine u masenim omjerima 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 i 10/90 te analizirani diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i dinamičkom termogravimetrijom (TG). DSC analizom utvrđeno je da se stupanj kristalnosti PEG-a smanjuje porastom udjela LiMMT-a i NaMMT-a, te potpuno nestaje pri udjelima LiMMT-a i NaMMT-a većim od 70 mas.%. Pri istim masenim udjelima LiMMT izraženije utječe na smanjenje kristalnosti PEG-a u odnosu na NaMMT. Talište i kristalište PEG-a snižavaju se dodatkom i NaMMT-a i LiMMT-a u odnosu na izvorni PEG. Termogravimetrijska analiza pokazuje da se razgradnja PEG-a, PEG/LiMMT i PEG/NaMMT kompozita odvija u jednom razgradnom stupnju. NaMMT neznatno slabi toplinsku postojanost PEG-a tek u količinama većim od 50 mas. %, dok je negativan utjecaj LiMMT-a znatno izraženiji i zamjetan već pri malim masenim udjelima. Dobiveni rezultati ukazuju da LiMMT ima značajniji utjecaj na kristalnost i toplinska svojstva PEG-a u odnosu na NaMMT.

Ključne riječi: poli(etilen-glikol), kristalnost, toplinska postojanost, litijev montmorilonit, natrijev montmorilonit

UVOD

Industrijska proizvodnja se okreće prema naprednijoj tehnologiji zamjene tekućih elektrolita s krutim polimernim elektrolitima za primjenu u punjivim baterijama s vrlo velikom gustoćom energije. Polimerni elektroliti na osnovi poli(etilen-oksida) (PEO) su jedni od najviše istraživanih polimernih elektrolita [1]. PEO je relativno jeftin, komercijalno dostupan polimer u širokom rasponu molekulskih masa koji zbog svojih svojstava kao što su biokompatibilnost, biorazgradljivost i topljivost u vodi nalazi široku primjenu. Osnovni nedostatak mu je visoka kristalnost budući da se ionska vodljivost odvija uglavnom u amorfnoj fazi. Jedan od načina smanjenja kristalnosti PEO-a je uvođenje anorganskih nanočestica u matricu PEO, odnosno priprema PEO nanokompozita.
U ovom je radu u tu svrhu korišten slojeviti glineni mineral montmorilonit. Izvorni slojeviti silikati u tzv. Van der Waalsovim prazninama (prostoru između dva sloja) u pravilu sadrže izmjenjive hidratizirane natrijeve ili kalijeve ione [2]. U ovom radu je uspoređen utjecaj dodatka izvornog natrijevog montmorilonita i ionskom izmjenom pripravljenog litijevog montmorilonita na kristalnost i toplinska svojstva poli(etilen-oksida) niske molekulske mase, odnosno poli(etilen-glikola). Naime, poli(etilen-oksid) molekulske mase ispod 20000 naziva se poli(etilen-glikol).

MATERIJALI I METODE

Za pripremu uzoraka korišteni su prah poli(etilen-glikola) (PEG) (Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, USA; M_v=3400), natrijev montmorilonit CloisiteNa$^+$ (NaMMT) (Southern Clay Products, Inc., SAD) i litijev klorid (Kemika, Zagreb, Croatia). LiMMT pripremljen je postupkom ionske izmjene na način da se izvrši miješanje NaMMT-a s otopinom LiCl koncentracije 1 moldm^{-3} magnetskom miješalicom (broj okretaja miješala 750 min^{-1}) u vremenskom intervalu od 48 sati pri 30 °C. Dobiveni LiMMT je ispiran destiliranom vodom do potpunog uklanjanja kloridnih iona (titracijom sa $AgNO_3$ ne stvara se bijeli talog). LiMMT sušen je 5 sati pri 120 °C u sušioniku, a zatim u vakuumskom sušioniku još 48 sati pri 100 °C.
PEG/NaMMT i PEG/LiMMT uzorci sastava 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 i 10/90 pripremljeni su metodom interkalacije iz taljevine. Komponente polimera i odgovarajućeg punila određenog masenog omjera izmiješane su u tarioniku, te prešane u tabletice pod pritiskom od 5 t u vremenu od jedne minute pri sobnoj temperaturi. Nakon prešanja uzorci su zagrijavani u vakuumskom sušioniku pri 90 °C u trajanju od 8 sati (interkalacija iz taljevine) te nakon toga preneseni u eksikator do analize.

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Snimanje i obrada podataka provedeno je diferencijalnim pretražnim kalorimetrom Mettler Toledo 823^e i STAR^e softwareom u struji dušika (30 mlmin^{-1}). Svi analizirani uzorci su prvo ohlađeni do -90 °C. Zatim su zagrijavani do 120 °C brzinom 20 °Cmin^{-1} (DSC krivulje zagrijavanja) i pri toj temperaturi zadržani 5 minuta. Nakon toga su uzorci ohlađeni na -90 °C brzinom 20 °Cmin^{-1} (DSC krivulje hlađenja). Iz DSC krivulja očitane su sljedeće toplinske karakteristike: talište, toplina taljenja (ΔH_t), stupanj kristalnosti (X_c) i kristalište. Talište se izražava preko ekstrapolirane početne temperature taljenja ($T_{p,t}$),

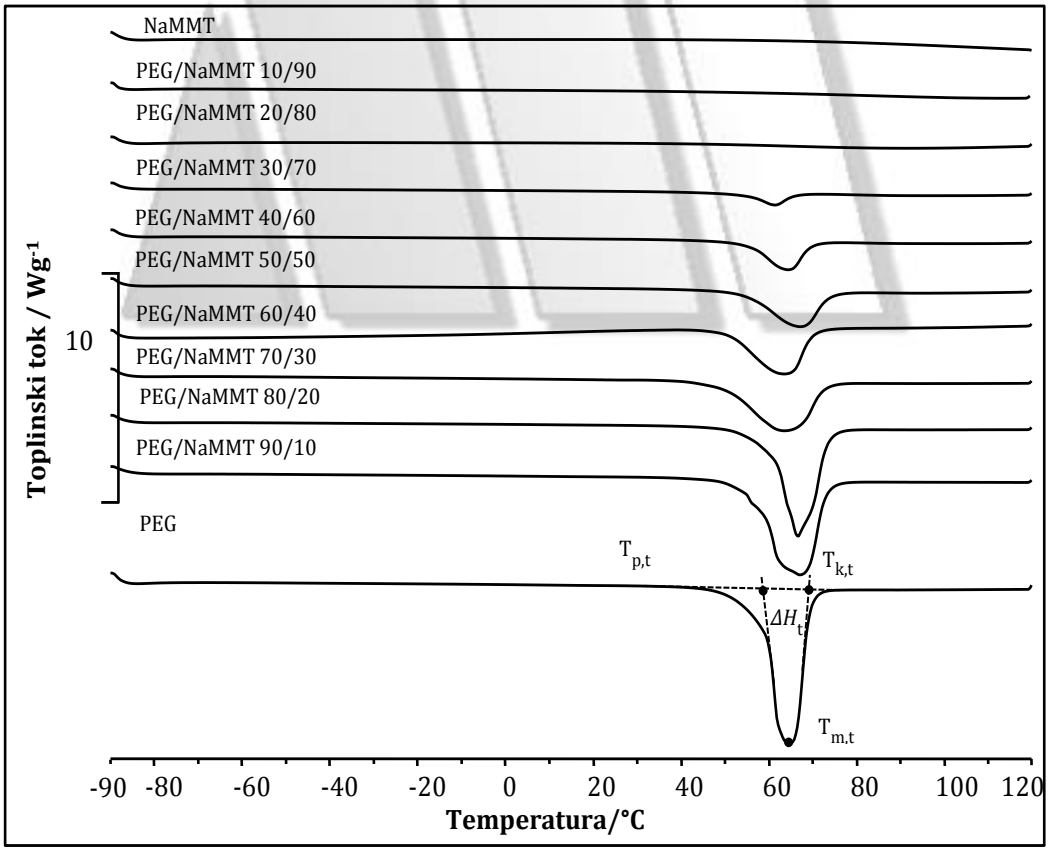
temperature u minimumu endoterme taljenja ($T_{m,t}$) i ekstrapolirane konačne temperature taljenja ($T_{k,t}$). Kristalište se izražava preko ekstrapolirane početne temperature kristalizacije ($T_{p,c}$), temperature u maksimumu egzoterme kristalizacije ($T_{m,c}$) i ekstrapolirane konačne temperature kristalizacije ($T_{k,c}$).

Termogravimetrijska analiza (TGA)

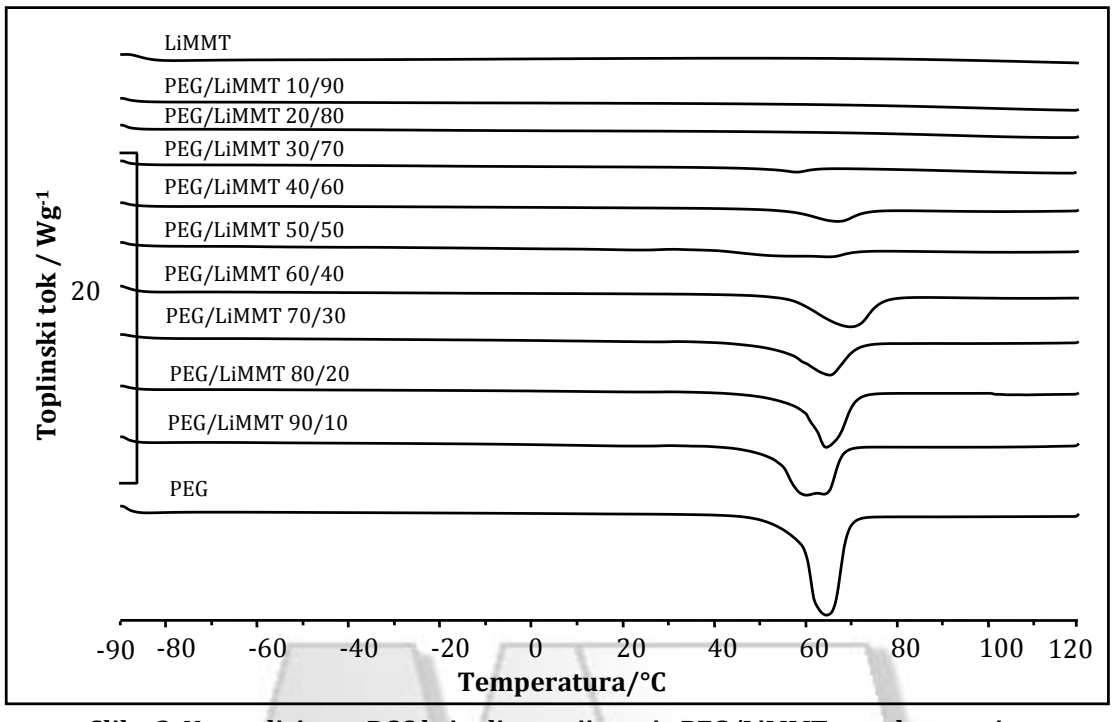
Neizotermna termogravimetrijska analiza (TGA) nanokompozita provedena je u temperaturnom području od 50 do 500 °C u struji dušika (30 mlmin^{-1}) pri brzini zagrijavanja 10 °Cmin^{-1} pomoću aparature za termogravimetrijsku analizu Perkin Elmer Pyris 1 TGA. Iz TG krivulja određene su sljedeće značajke: temperatura početka razgradnje (T°), temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}), maksimalna brzina razgradnje (R_{max}) i konačna masa uzorka (m_f)

REZULTATI I RASPRAVA

Normalizirane DSC krivulje zagrijavanja uzoraka PEG/Li-MMT i PEG/NaMMT prikazuju slike 1 i 2, a tablice 1 i 2 iz njih očitane DSC karakteristike ($T_{p,t}$, $T_{m,t}$, $T_{k,t}$, ΔH_t i X_c). Izvorni PEG i svi PEG/NaMMT i PEG/LiMMT uzorci pokazuju jednu endotermu koja predstavlja taljenje kristalne faze PEG-a.



Slika 1. Normalizirane DSC krivulje zagrijavanja PEG/NaMMT nanokompozita



Slika 2. Normalizirane DSC krivulje zagrijavanja PEG/LiMMT nanokompozita

Rezultati prikazani u tablicama 1 i 2 prikazuju da dodatkom i NaMMT i LiMMT dolazi do nešto ranijeg početka taljenja PEG-a (niže vrijednosti $T_{p,t}$ u odnosu na izvorni PEG) dok su vrijednosti $T_{m,t}$ i $T_{k,t}$ pomaknute prema većim temperaturama. To ujedno znači i šire temperaturno područje taljenja (slika 1 i 2). Snižavanje tališta i širenje temperaturnog područje taljenja ukazuju na narušavanje kristalne uređenosti PEG-a u prisustvu NaMMT i LiMMT. Na to ukazuju i vrijednosti topline taljenja, ΔH_t (tablice 1 i 2). Vrijednosti ΔH_t se smanjuju povećanjem udjela NaMMT i LiMMT, a iz njih je primjenom izraza (1) izračunat i stupanj kristalnosti, X_c, PEG-a (tablica 1 i 2). Stupanj kristalnosti (X_c) se računa prema izrazu [1]:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0 \times w} \times 100 \qquad (1)$$

gdje je ΔH_t toplina taljenja PEG-a određena DSC analizom, ΔH_0 toplina taljenja 100 % kristalne komponente, w udio komponente kojoj se određuje postotak kristalnosti. ΔH_0 za 100 % kristalni PEG iznosi 202,4 Jg^{-1}[3].

Tablica 1. Toplinske značajke zagrijavanja i hlađenja PEG/NaMMT nanokompozita

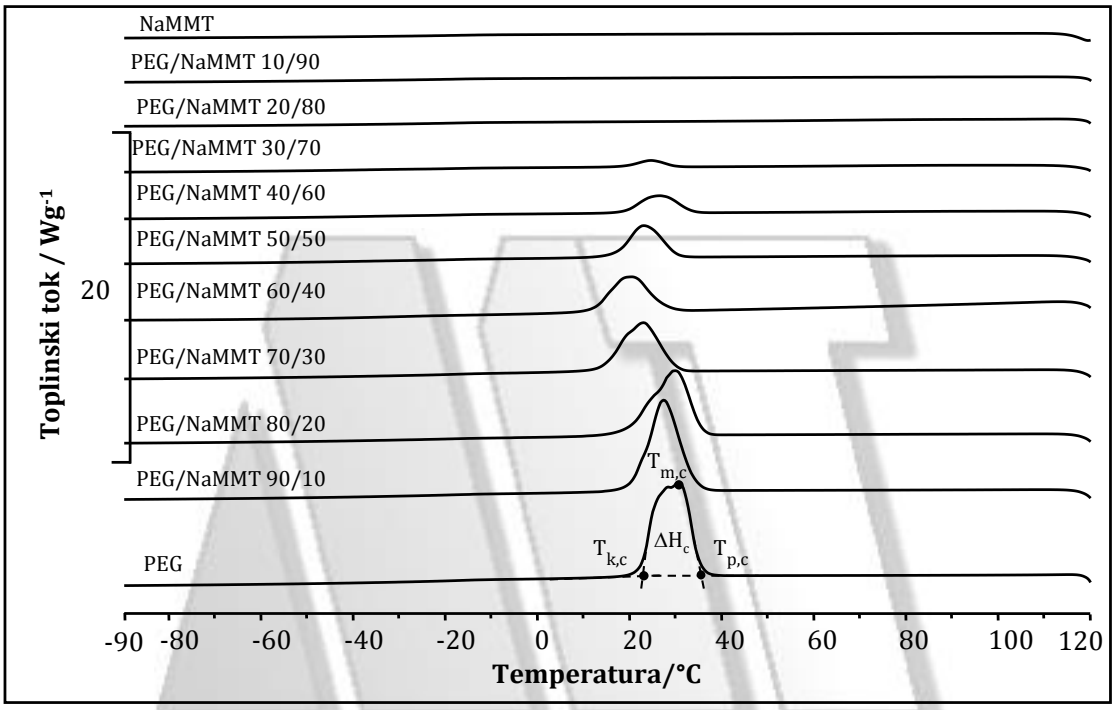
PEG/NaMMT	$T_{p,c}$/°C	$T_{m,c}$/°C	$T_{k,c}$/°C	ΔH_c / Jg^{-1}	$T_{p,t}$/°C	$T_{m,t}$/°C	$T_{k,t}$ / °C	-ΔH_t/Jg^{-1}	X_c /%
100/0	36	32	23	161	58	62	69	179	88,4
90/10	35	30	22	135	56	64	72	156	85,7
80/20	36	32	21	117	59	64	73	135	83,2
70/30	30	24	15	89	49	62	72	102	71,7
60/40	28	21	12	65	50	62	70	75	61,8
50/50	31	24	17	50	54	66	73	60	58,8
40/60	34	27	19	31	55	63	69	37	45,5
30/70	30	25	19	9	54	61	66	13	20,8
20/80	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10/90	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0/100	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tablica 2. Toplinske značajke zagrijavanja i hlađenjaPEG/LiMMT nanokompozita

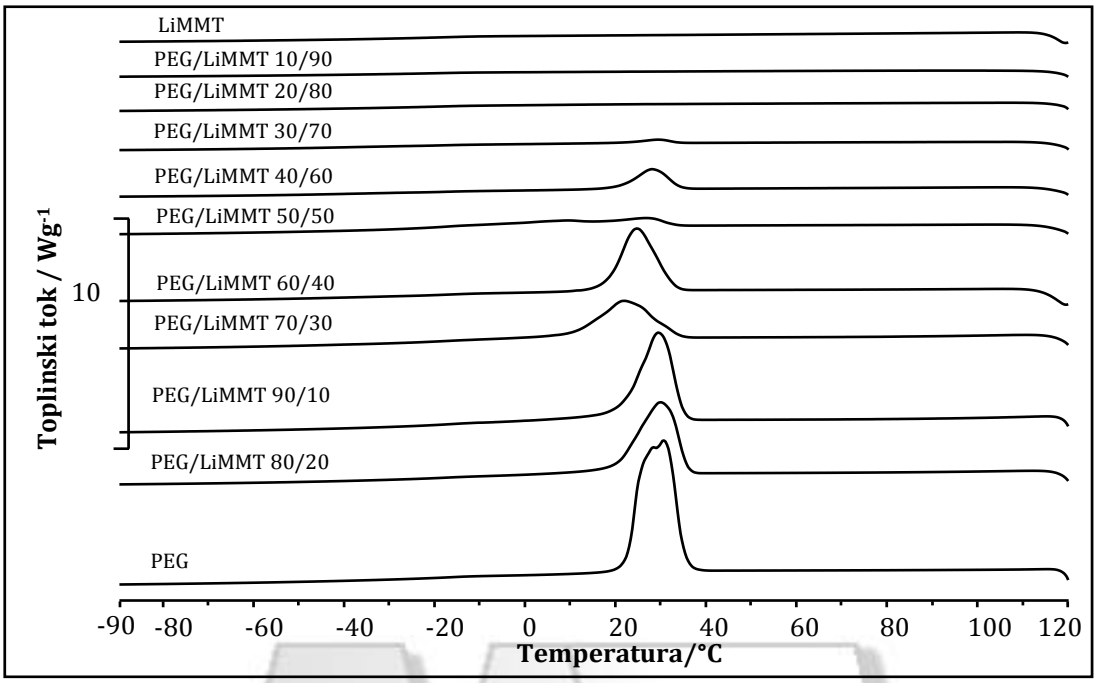
PEG/LiMMT	$T_{p,c}$/°C	$T_{m,c}$/°C	$T_{k,c}$/°C	ΔH_c / Jg^{-1}	$T_{p,t}$/°C	$T_{m,t}$/°C	$T_{k,t}$ /°C	-ΔH_t/Jg^{-1}	X_c /%
100/0	36	32	23	161	58	62	69	179	88,4
90/10	35	31	21	108	52	59	68	126	69,2
80/20	36	31	20	100	58	63	71	112	68,9
70/30	33	23	12	70	52	64	71	84	59,3
60/40	33	26	18	76	54	68	76	79	65,2
50/50	33	27	11	20	39	64	71	29	28,5
40/60	35	29	21	24	56	66	73	28	34,4
30/70	34	30	21	5	51	58	63	7	11,6
20/80	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10/90	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0/100	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Stupanj kristalnosti PEG-a se smanjuje s porastom udjela i NaMMT i LiMMT. Pri istim masenim udjelima LiMMT u pravilu izraženije utječe na smanjenje kristalnosti PEG-a u odnosu na NaMMT. Pri udjelima LiMMT i NaMMT većim od 70 mas. % kristalnost potpuno nestaje, što ukazuje na nepostojanje kristalne faze PEG-a u uzorcima. Ovi rezultati se slažu sa rezultatima rada [4] u kojem je rendgenskom difrakcijom i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom utvrđeno da kristalnost PEO potpuno nestaje pri udjelima NaMMT-a većim od 72 mas. %.

Utjecaj dodatka NaMMT i LiMMT-a na proces kristalizacije PEG-a određen je iz krivulja hlađenja (slike 3 i 4), a njihove karakteristike ($T_{p,c}$, $T_{m,c}$, $T_{k,c}$ i ΔH_c) dane su također u tablicama 1 i 2.



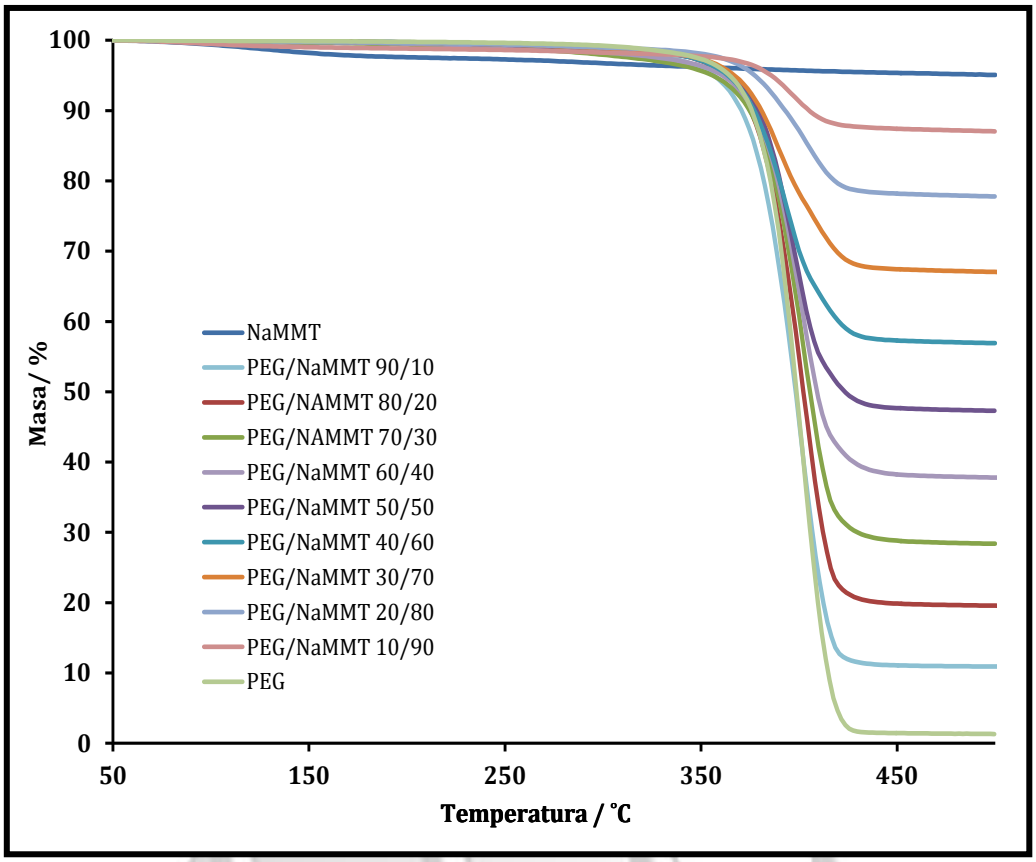
Slika 3. Normalizirane DSC krivulje hlađenja PEG/NaMMT nanokompozita



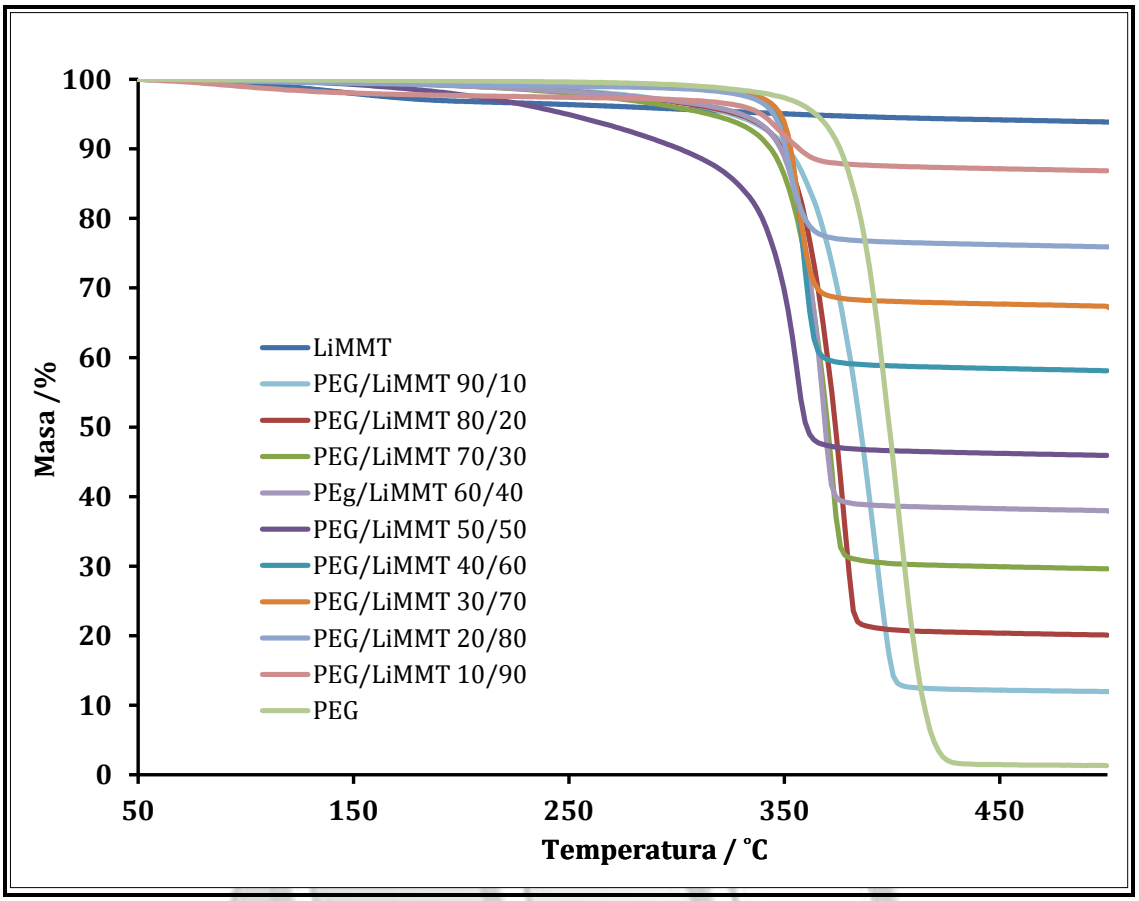
Slika 4. Normalizirane DSC krivulje hlađenja PEG/LiMMT nanokompozita

Rezultati pokazuju da se dodatkom i NaMMT i LiMMT vrijednosti $T_{p,c}$, $T_{m,c}$ i $T_{k,c}$ pomiču prema nižim temperaturama, odnosno da prisustvo nanopunila dovodi do kasnijeg početka i završetka kristalizacije. Dodatak nanopunila ima inhibirajući utjecaj na kristalizaciju polimera na način da ometa rast kristala kroz ograničavanje mobilnosti polimernih lanaca PEG-a u ograničenom prostoru. Također je poznato iz prijašnjih radova da je prisutnost malih kationa u prostoru između slojeva pokazuje inhibirajući efekt na proces kristalizacije jer polimerni lanci koordiniraju s kationima smanjujući ukupni stupanj kristalizacije [5]. Porastom udjela NaMMT i LiMMT opadaju i vrijednosti topline kristalizacije, ΔH_c. Smanjenje pri istim udjelima je izraženije dodatkom LiMMT. Dodatak NaMMT i LiMMT u količinama većim od 70 mas. % potpuno sprječava kristalizaciju PEG-a.

Dinamička toplinska razgradnja izvornog PEG-a odvija se u temperaturnom području 300-430 °C kroz jedan razgradni stupanj. Dinamička toplinska razgradnja PEG/NaMMT i PEG/LiMMT također se odvija kroz jedan razgradni stupanj (slike 5 i 6).



Slika 5. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO/NaMMT



Slika 6. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje uzorka PEO/LiMMT

NaMMT i LiMMT su u ovom temperaturnom području toplinski postojani i ne dolazi do njihove razgradnje. Uočeni gubitak mase može se pripisati dehidrataciji u temperaturnom području 50-250 °C, dok se gubitak mase iznad 250 °C može pripisati procesu dehidroksilacije. Značajke procesa neizotermne toplinske razgradnje koje govore o utjecaju dodatka nanopunila na toplinsku postojanost PEO prikazane su u tablicama 3 i 4.

Tablica 3. Značajke procesa neizotermne toplinske razgradnje uzoraka PEO/NaMMT

PEG/NaMMT	T°/°C	T_{max}/°C	R_{max}/%min^{-1}	m_f/%
100/0	379	402	29,4	1,3
90/10	375	400	24,4	10,9
80/20	377	403	22,6	19,6
70/30	376	401	19,8	28,4
60/40	376	402	16,9	37,8
50/50	375	399	15,0	47,3
40/60	370	395	10,6	56,9
30/70	364	390	6,8	67,0
20/80	368	405	4,7	77,8
10/90	367	397	2,9	87,0
0/100	75	121	0,2	99

Tablica 4. Značajke procesa neizotermne toplinske razgradnje uzoraka PEO/LiMMT

PEG/LiMMT	T°/°C	T_{max}/°C	R_{max}/%min^{-1}	m_f/%
100/0	379	402	29,4	1,3
90/10	365	394	27,2	12,0
80/20	357	379	35,4	20,1
70/30	350	373	37,3	29,6
60/40	352	369	39,7	38,0
50/50	345	356	24,5	45,9
40/60	349	359	32,9	58,1
30/70	347	356	24,5	67,4
20/80	342	352	15,0	75,9
10/90	333	348	3,2	86,8
0/100	86	145	0,33	96,48

Dodatak NaMMT blago snižava vrijednosti temperature početka razgradnje, T° i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje, T_{max} tek pri udjelima većim od 50 mas. %, dok se s povećanjem LiMMT-a ove vrijednosti kontinuirano i značajnije snižavaju. To znači da dodatak LiMMT pogoršava toplinsku postojanost PEG-a znatno izraženije od NaMMT. Ovo se najvjerojatnije može pripisati drugačijim specifičnim interakcijama PEG-a s NaMMT-om i LiMMT-om i posljedično različitom mehanizmu razgradnje. Maksimalna brzina razgradnje, R_{max} se dodatkom NaMMT linerano smanjuje dok varira s promjenom udjela LiMMT. Navedeno ukazuje na moguće promjene reakcijskog mehanizma procesa neizotermne toplinske razgradnje PEG-a u prisutnosti NaMMT-a i LiMMT-a, kao i na razlike u mehanizmu razgradnje između PEG/NaMMT i PEG/LiMMT nanokompozita. Svi uzorci razgradnjom daju ostatnu masu m_f koja proporcionalno raste povećanjem udjela NaMMT i LiMMT, što se pripisuje njihovoj toplinskoj postojanosti u ovom temperaturnom području.

ZAKLJUČAK

U radu je istraživan utjecaj dodatka litijevog montmorilonita i natrijevog montmorilonita kao nanopunila na stupanj kristalnosti, talište, kristalište i toplinsku postojanost poli(etilen-glikola). DSC analizom utvrđeno je da se porastom udjela LiMMT-a i NaMMT-a stupanj kristalnosti PEG-a smanjuje, te potpuno nestaje pri udjelima LiMMT-a i NaMMT-a većim od 70 mas.%. LiMMT izraženije utječe na smanjenje kristalnosti PEG-a u odnosu na

NaMMT. Talište i kristalište PEG-a snižavaju se dodatkom i NaMMT-a i LiMMT-a u odnosu na izvorni PEG. Rezultati dobiveni termogravimetrijskom analizom pokazuju da se razgradnja PEG-a, PEG/LiMMT i PEG/NaMMT kompozita odvija u jednom razgradnom stupnju. NaMMT neznatno slabi toplinsku postojanost PEG-a tek u količinama većim od 50 mas. %, dok dodatak LiMMT pogoršava toplinsku postojanost PEG-a već pri malim masenim udjelima. Dobiveni rezultati ukazuju da LiMMT ima značajniji utjecaj na kristalnost i toplinska svojstva PEG-a u odnosu na NaMMT.

LITERATURA

[1]M.Y.Hikosaka, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, K. Dahmouche, A.F. Craievich, Montmorillonite (MMT) effect on the structure of poly(oxyethylene) (PEO)-MMT nanocomposites and silica–PEO-MMT hybrid materials, Journal of Non-Crystalline Solids 352(2006), 3705-3710.

[2] M. Ivanković, Polimerni nanokompoziti, Polimeri 28 (2007)3, 156-167

[3] TH Joykumar Singh, S. V. Bhat, Morphology and conductivity studies of a new solid polymer electrolyte: $(PEG)_xLiClO_4$, Bulletin of Materials Science 26 (2003)7, 707-714

[4] Z. Shen, G. P. Simon, Y. Cheng, Saturation ratio of poly(ethylene oxide) to silicate in melt intercalated nanocomposites, European Polymer Journal, 39 (2003)9, 1917-1924.

[5] W. Loyens, P. Jannasch, F.H.J. Maurer, Effect of clay modifier and matrix molar mass on the structure and properties of poly(ethylene oxide)/Cloisite nanocomposites via melt-compounding, Polymer 46(2005), 903-914.

IMPACT OF PRINTING ADDITIONAL INKS ON MULTICOLOR REPRODUCTION IN LIQUID TONER ELECTROPHOTOGRAPHY

UTJECAJ TISKA DODATNIH BOJILA NA KOLORNU REPRODUKCIJU U TEHNICI ELEKTROFOTOGRAFIJE TEKUĆIM TONEROM

T. Bartolić, I. Majnarić, S. Bolanča

University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
In terms of increasing quality of reproduction there is sometimes a need to print additional spot inks together with the standard CMYK inks. One of the digital printing techniques that can achieve that is the liquid toner electrophotography. Modern printing machines that work on the principle of liquid toner electrophotography include an additional spot ink printing option. In this paper the impact of additional spot colour printing on a 4-colored reproduction will be analyzed, and by using spectrophotometric test a possible increase in quality will be defined. It is necessary to define how additional spot colours affect the reproduction of full tones, screening surfaces (CIEΔE, gamut reproduction) and how the printing substrate affects the final reproduction.

Key words: electrophotography, Hi-Fi printing, IndiChrome printing, spot inks, gamut of reproduction

Sažetak
U smislu povećanja kvalitete reprodukcije ponekad postoji i potreba za otiskivanjem dodatnih spotnih bojila uz standardna CMYK bojila. Jedna od digitalnih tehnika tiska koja može to postići je elektrofotografija tekućim tonerom, tzv. Digitalni kolorni ofset. Suvremeni strojevi koji rade na principu elektrofotografije tekućim tonerom uključuju opciju tiska dodatnih spotnih bojila. U ovom radu biti će analiziran utjecaj otiskivanja dodatnih boja na kolornu reprodukciju, te će se spektrofotometrijskim ispitivanjem definirati eventualni porast kvalitete. Pri tome je potrebno definirati kako dodatne boje utječu na reprodukciju punih tonova i rastriranih površina (CIEΔE, gamut reprodukcije), te kako na razliku u reprodukciji utječe sama tiskovna podloga.

Ključne riječi: elektrofotografija, Hi-Fi tisak, IndiChrome tisak, spotna bojila, gamut reprodukcije

1. INTRODUCTION

Well and faithfully transmitted information in printing technology today is enabled also with digital printing techniques. Digital printing is suitable for personalized and on-demand printed editions, which may account practically one print. In some digital printing techniques, because more simplified technologically solutions of varnishing and High Fidelity (Hi-Fi) printing is possible to increase the quality of printed products at minimum costs. While the Hi-Fi printing is rarely used in conventional printing techniques, it gets a sense with the common digital printing techniques (Inkjet and electrophotography).
The aim of this work is to determine the possibilities of additional ink printing options in liquid toner electrophotography technique (optional IndiChrome option), and detect possible higher quality than the standard CMYK printing option. It is important to define the change in quality incurred by additional ink printing and how on that affects the printing substrate. This will facilitate the customer's decision whether something will be printed with four color standard printing or optional Hi-Fi printing option.

2. THEORETICAL PART

2.1. Digital colour offset

Electrophotographic printing with liquid toner is rarer than electrophotographic printing with powder toners. In terms of print quality it is much higher than the powder toner and that can be attributed to the small particle size of the toner, which when applied to the printing surface is most similar to offset printing. [1]
With HP Indigo electrophotographic systems such pigment dye is called ElektroInk. ElektroInk particles (size 1μm) are electrically charged in the liquid and as such, they can be better controlled compared to the toner powder particles (size 6-12μm). As can be seen from Fig. 1, the toner powder particles should not be too small because then they become too light, and as such can create undesirable colored cloud. [2]

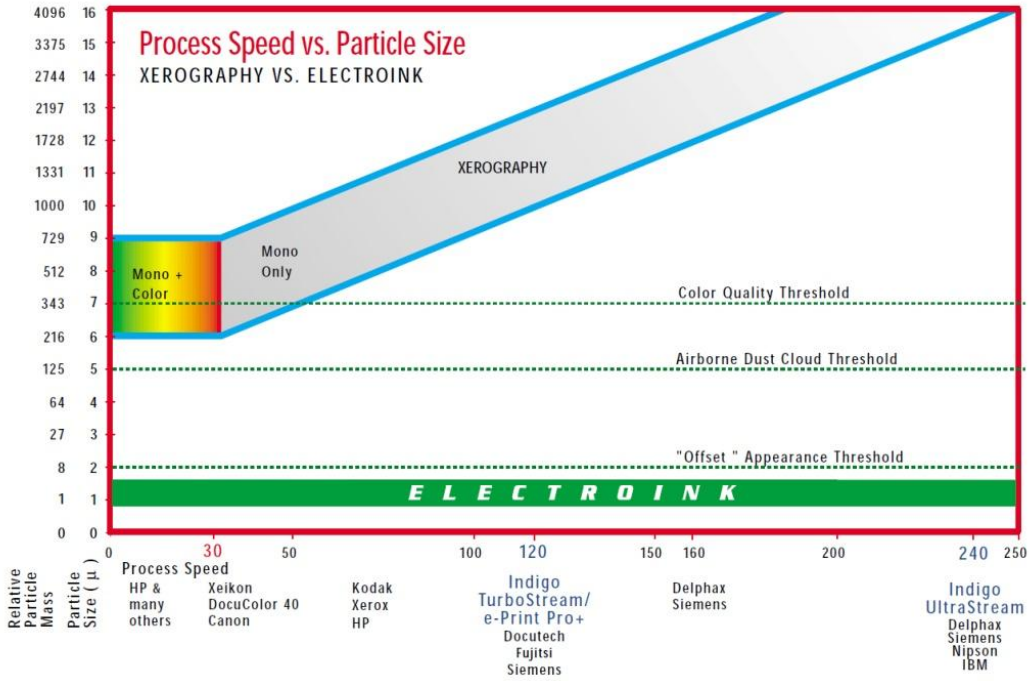


Figure 1. Ratio between the speed of printing and the particle size

HP Indigo printing systems uses special rubber blanket that is heated to a temperature of about 100°C. In contact with printing substrate the hot ink is fixed onto the cold printing surface and gives instant dry print, which is a big advantage over a printing technique in which the additional drying process are required. Printing is done by applying all color separations from the same print unit in order from the brightest to the darkest, which is possible since the ink is completely transferred to the printing surface from rubber blanket.[2]

In HP Indigo systems applying of more inks is resolved with satellite construction of the machine where the Binary Ink Developers (BID) are positioned above photoconductor drum, and they are active during the application of inks. In that way solved stamping machine construction provides printing with a greater number of separations, Hi-Fi printing puts in front and it becomes widely available. [3]

2.2. Hi-Fi printing

Hi-Fi printing is defined as a technology that by using additional ink raises fidelity of reproduction above the limitations of standard CMYK printing. There are implicit changes and additions to the standard CMYK printing, which then allows a wider range of printing color saturation and better reproduction accuracy.

Benefits of Hi-Fi printing are accepted by the designers (the ability to get more vivid and truer colors). It is particularly important in packaging printing (especially luxury), high-quality printing products and protective press.[4]

In conventional printing Hi-Fi printing is rarely used because of the higher cost of the final product. Higher costs are a result of the need for machines with more printing units, a large number of printing forms, additional time for machine setup and therefore the greater

press time. For the implementation of Hi-Fi press there are two printing methods available. One method is the use of bright CMYK colors (LcLmLyLk) besides standard CMYK colors to achieve a smooth transition and improve image detail from light to dark tones. In other way it is possible to achieve greater reproduction quality by using highly pigmented inks.[11]
Another method involves the use of different tones of color next to the standard CMYK colors.[5-10]
During the transformation of natural color in the RGB color space, and further to the CMYK color space there is some reduction in color gamut. Idea of HI-Fi printing is to broaden gamut of prints that they become close as possible to the gamut of colors in nature. Reproduction of highly saturated tones like shades of orange, purple, some red, blue, purple and some green cannot be achieved by standard CMYK printing method.[6]

2.3. IndiChrome printing

IndiChrome is protected name by HP (Hewlett-Packard) for their Hi-Fi printing where by using additional spot inks and bright inks together with default colors (CMYK) scores wider color gamut. HP IndiChrome system is possible only with the HP digital color offset technology with a unique ElectroInk ink. With HP IndiChrome technology it is possible to print smaller number of copies with special inks, create own colors and thereby increase the quality of reproduction in relation to the standard CMYK printing.
HP IndiChrome onPress is printing process where two spot inks (orange and purple) are added to the standard CMYK inks and all tones mixes from these six basic inks. This improvement can be achieved in the reproduction of those tonalities that match the used additional inks which is usually difficult to achieve with standard CMYK printing.[7]
HP IndiChrome Plus process with whom it is possible to achieve even greater improvements in the reproduction of tones with using additional green ink (CMYK + OVG).[7]
HP IndiChrome offPress process uses pre-mixed inks outside the machine. Inks are mixed from CMYK + OVG + reflex blue, intense yellow, rhodamine red and transparent white. After mixing, pigments are stored in containers and applied in additional press unit in the machine.[7]
HP ElectroInk special inks, fluorescent yellow and fluorescent pink ink, light cyan and light magenta, white ink and matt varnish enriches prints. HP ElectroInk light cyan and magenta inks allow photorealistic reproduction with smooth tonal gradations.[8]
Usage of bright colors is significantly reduced visibility of the screen elements and reduced graininess.[9]

3. EXPERIMENTAL

Additional printing of spot inks Orange (O) and Violet (V) has been experimentally investigated and their impact on the reproduction quality has been analyzed. The prints are printed on electrophotographic printing machine HP Indigo 5500. By spectrophotometric measurement it is determined a color difference between the prints obtained by standard printing (CMYK) and Hi-Fi printing (CMYK + OV). Spectrophotometers that are used for experimental measurements are X-Rite DTP 41 and X-Rite DTP 20 Pulse. Samples were

printed on two commonly used paper substrates, glossy fine art paper: Magno Star Gloss 135g/m2 and uncoated paper Maxio set 140g/m2 from Sappi (Tab. 1. and 2.).

Table 1. Characteristic of the glossy fine art paper: Magno Star Gloss 135g/m²

Parameter	Standard	Unit	Value	Tolerances
Basis Weight	ISO 536	g/m2	135	+/-4%
Thickness	ISO 534	mm	0,098	+/-8%
Opacity	ISO 2471	%	95	-1
Rel. Humidity	Tappi 502	%	50	+/-5
pH Value	ISO 6588	-	>7	-
Spec. Volume	ISO 534	cm3/g	0,70	+/-6%

Table 2. Characteristic of the uncoated paper: Maxio set 140g/m²

Parameter	Standard	Unit	Value	Tolerances
Basis Weight	ISO 536	g/m2	140	+/-4%
Thickness	ISO 534	mm	1,002	+/-8%
Opacity	ISO 2471	%	95	-1
Rel. Humidity	Tappi 502	%	50	+/-5
pH Value	ISO 6588	-	>7	-
Spec. Volume	ISO 534	cm3/g	0,84	+/-6%

3.1. Work methodology

For the analysis of the gamut volume (ΔV) and graphical diagram, there are made ICC profiles for each sample, by computer program Monaco Profiler Platinum 4.8. In the same computer program has been made gamut sections, while gamut models are obtained from CHROMIX Colorthink Pro 3.0 computer program. For the analysis of characteristic tones, characteristic tone value and visual evaluation of CIE L*a*b* ΔE*, ΔL*, ΔC*, ΔH*, the computer program Color Shop X has been used. For graphical display is used a computer program Origin Pro 8.0., and the results are presented in CIE L*a*b* diagrams.

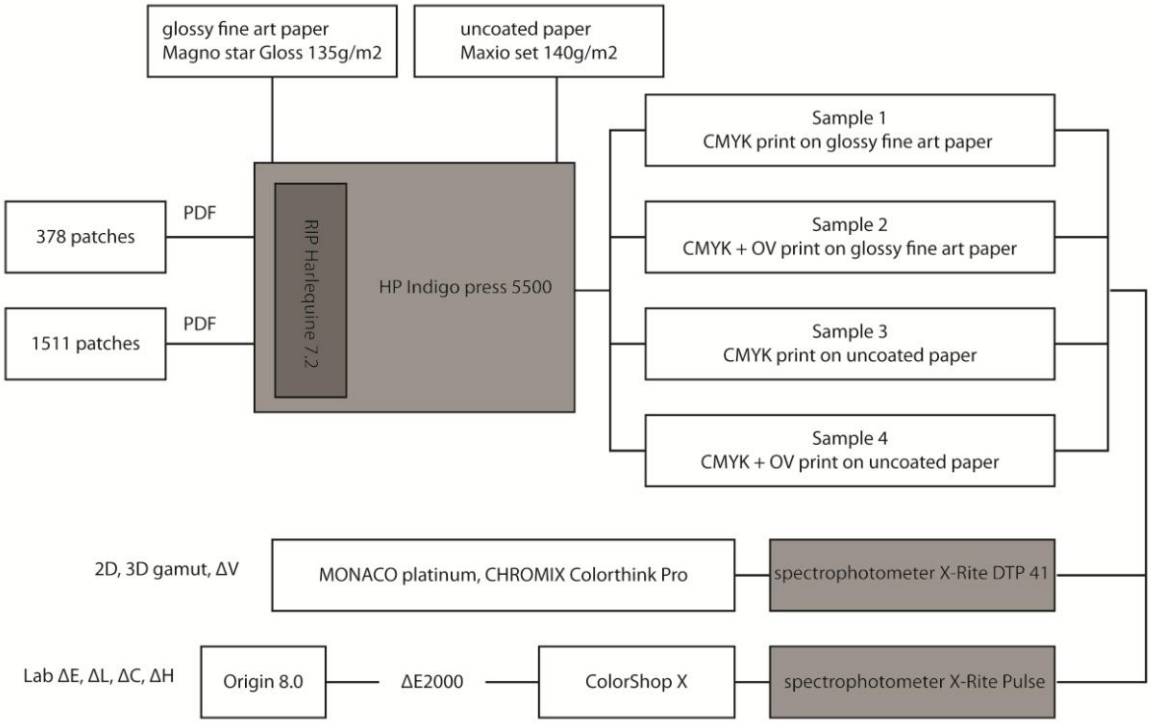


Figure 2.: Work methodology

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Gamut analysis

Gamut tells us directly about the quality of reproduction, which means, if the volume of gamut space is bigger, its better reproduction of tones. What will change in color vision cause by printing 6-colors (CMYK + OV) compared to the 4-color (CMYK) is shown in Fig. 3. and 4. In this comparison mathematically is calculated the difference in gamut volume (ΔV). In general, the prints that will be printed with additional inks (O and V) will have greater gamut volume.

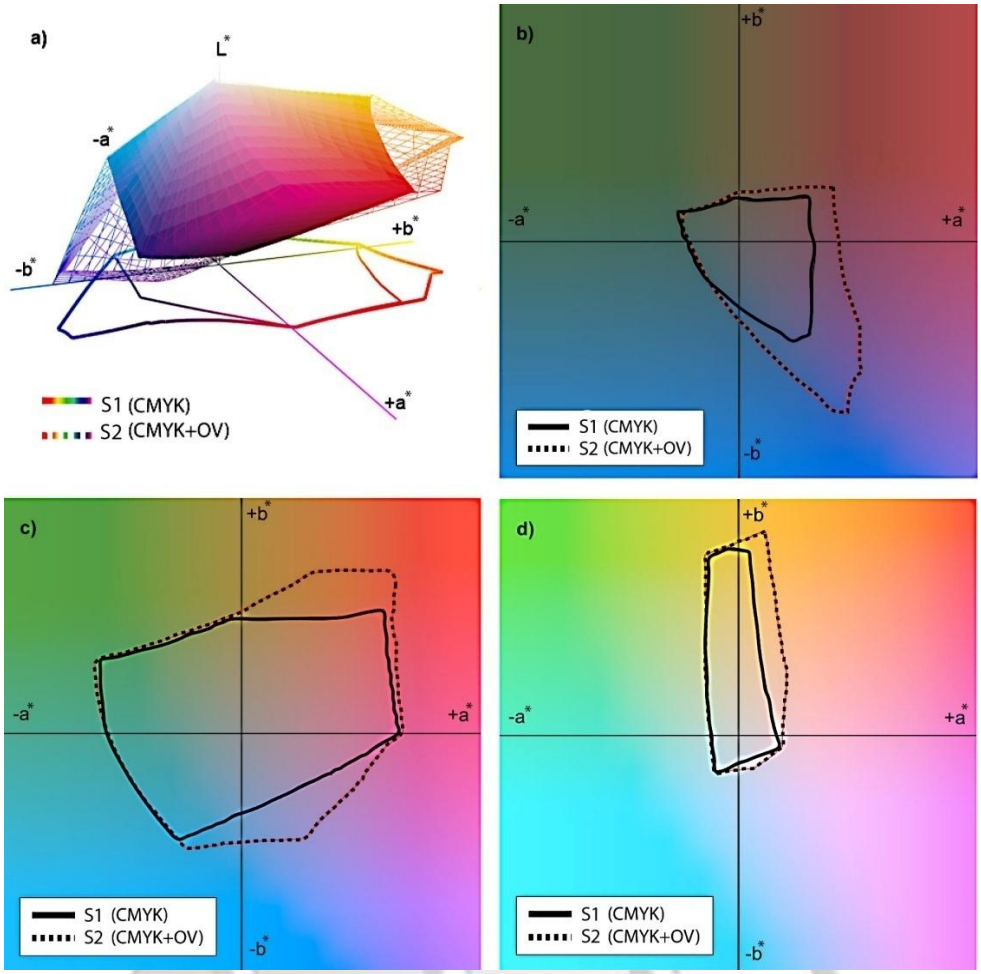


Figure 3. Display of gamut models on glossy fine art paper (Magno star Gloss), a) 3D construction, b) gamut section L20 c) gamut section L50, d) gamut section L80

On glossy fine art paper standard way of printing (CMYK) deliver the gamut volume V_{S1}=799,027, while with printing of additional inks (CMYK+OV) gamut volume is V_{S2}=1,145,849. It is made a big difference in the volume (ΔV=346,822) which means that sample 2 has a much higher color saturation. In the characteristic gamut sections is evident that in the darker tonal range sample 2 printed with additional inks (CMYK+OV) has a much higher color saturation from sample 1 printed by standard printing method (CMYK). Greater color saturation is particularly visible in blue, magenta, red and orange area. This kind of fluctuation in the results it is possible by theoretical total ink limit layer of 600%, which gives much more intense darker tones.

At the middle tone areas it shows the significant difference in the yellow, orange and red areas. Also the higher values are present in blue and magenta areas. Of course this was expected due to the additions of orange and purple pigments. In the brightest tonal range effect is the same, and there are also similar color changes that are visible in the yellow and the red areas.

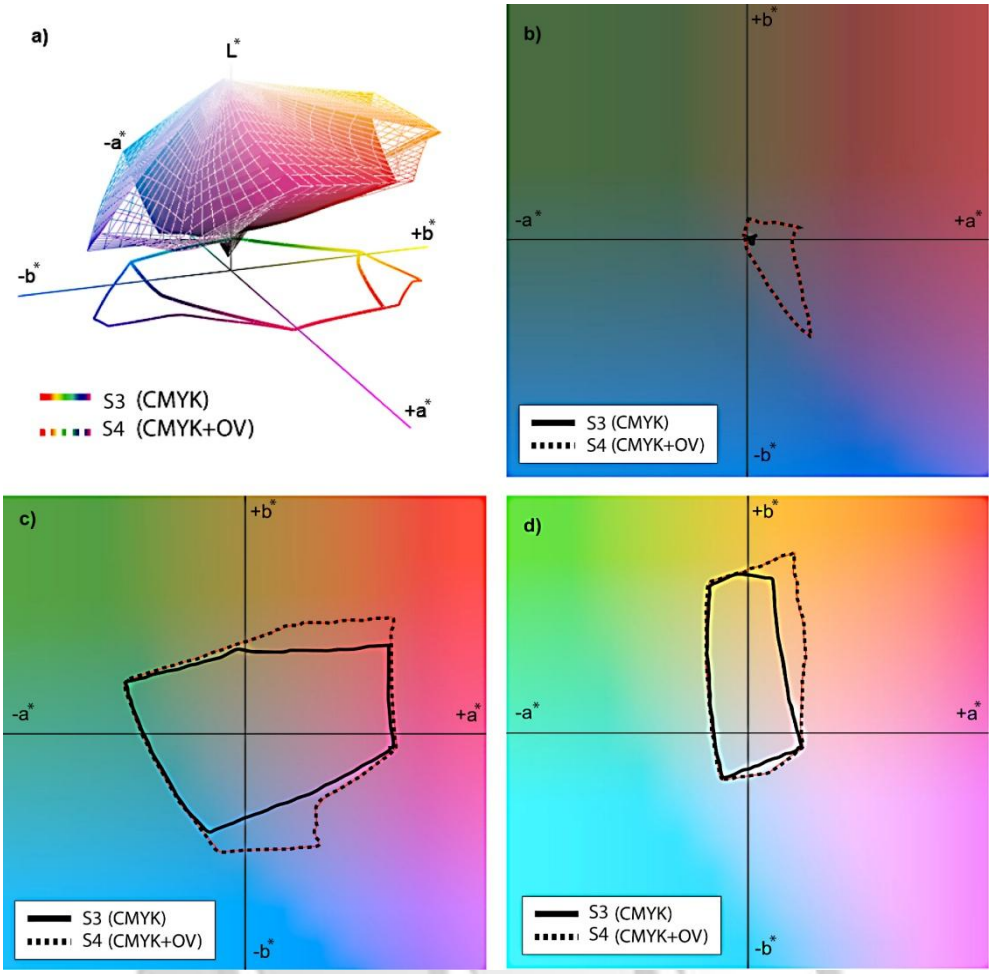


Figure 4. Display of gamut models on uncoated paper (Maxio set), a) 3D construction, b) gamut section L20 c) gamut section L50, d) gamut section L80

On uncoated paper, by standard way of printing (CMYK) it is constructed the gamut volume V_{S3}=557,224, while with additional inks (CMYK+OV) gamut volume is V_{S4}=775,361. By comparing these prints it is obtained difference in the volume of ΔV=218,137 which indicating that sample 4 has more saturated colors then sample 3. The fluctuation of results is similar as results of glossy fine art paper, but less intensely.

By analyzing the impact of the printing substrate can be concluded that it significantly affects the quality of the reproduction. By comparing the samples printed in standard way (sample 1 and sample 3) it is evident that the paper substrate which has a coating on it, will achieve higher gamut volume then uncoated substrate, where the difference in volume is: $\Delta V_{S1 - S3}$ = 241,803. By comparing the samples printed in IndiChrome technique (sample 2 and sample 4) the difference in volume is: $\Delta V_{S2 - S4}$ = 370,488. It is recommended to print additional inks on the smoother and coated printing substrates in order that improvement of the quality come more to the fore.

4.2. Analysis of characteristic tones and tone values

Gamut volume provides general information about reproduction where volume describes mainly reproduction of saturated tones (edge of gamut), but unfortunately does not give information on reproduction of tone values. Based on the measured CIE L*a*b* values (Fig. 5. and 6.) it was calculated ΔE^*_{00} color changes, the difference in lightness (ΔL^*), the difference in chroma (ΔC^*) and difference in hue (ΔH^*) for the characteristic tones. It is used an equation for calculating the differences in color ΔE^*_{00}, as follows:

$$\Delta E^*_{00}=\sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L}\right)^2+\left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)^2+\left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)^2+R_T\left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)\left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)} \quad (1)$$

Where ΔE^* is a colour difference, ΔL^* light difference, ΔC^* chroma difference, ΔH^* hue difference and k_L, k_C, k_H are parametric weighting factors. Other parameters S_L, S_C, S_H, T, R_C, R_T are defined as follows:

$$S_L=\frac{1+0.15(L'-50)^2}{\sqrt{20+(L'-50)^2}} \quad (2)$$

$$S_C=1+0.045C' \quad (3)$$

$$S_H=1+0.015C'T \quad (4)$$

$$T=1-0.17\cos(h'-30°)+0.25\cos(2h')+0.32\cos(3h'+6°)-0.20\cos(4h'-63°) \quad (5)$$

$$R_C=2\sqrt{\frac{C'^7}{C'^7+25^7}} \quad (6)$$

$$R_T=\sin(2\Delta\theta)Rc\ \Delta\theta=60\cdot\exp\left\{-\left[(h'_m-275°)/25°\right]^2\right\} \quad (7)$$

$$\Delta\theta=30\exp\left\{-\left[(h'-275°)/25°\right]^2\right\} \quad (8)$$

The visual estimate which is carried out by the average viewer, the difference in color ΔE^* can be grouped in five groups: difference until 1 is imperceptible to the human eye, from 1 to 2 it is very small color difference, from 2 to 3.5 the difference is moderate, from the 3.5 to 5 difference is significant and above 5 the difference is very large.

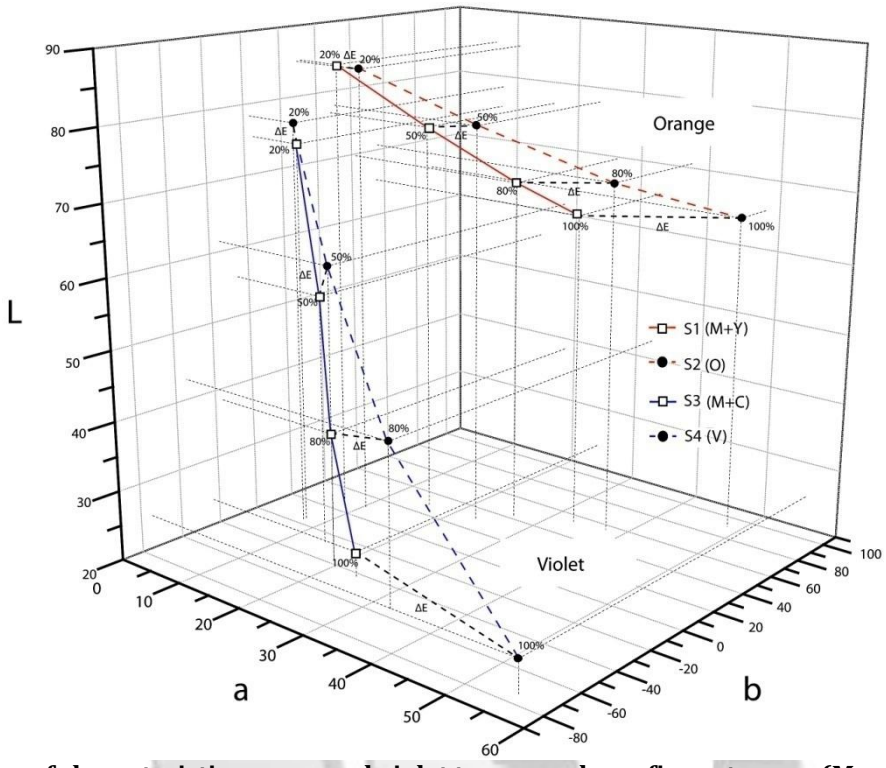


Figure 5. Display of characteristic orange and violet tones on glossy fine art paper (Magno star Gloss)

Different way of printing purple and orange tones will show on glossy fine art paper great differences in color ΔE*, lightness ΔL*, chroma ΔC* and hue ΔH*. With increase of tone values will come to the increased differences in color. In brightest values of violet (20% tone values) realized in two different ways, the difference in color is ΔE^*_{Violet}=2,71. This difference is moderate and poorly visible to the human eye. The difference in chroma (ΔC^*_{Violet}=1,14) and hue (ΔH^*_{Violet}=1,11) are a small differences. Significant changes were made by coordinate of lightness (L*) where the value grows when printing with spot violet ink. Different way printed violet (100% tone value) will have a very big difference in color and chroma (ΔE^*_{Violet}=10,27, ΔC^*_{Violet}=9,99), however lightness and hue are not changed significantly (ΔL^*_{Violet}=0,75, ΔH^*_{Violet}=2,23).

With orange tones such printing will provide greater color changes in small tone values, but minor changes with the greater tone values in relation to the violet tones. In most brightness orange tones (20% tone values) color differences is ΔE^*_{Orange}=4,73, which is difference visible to the human eye. Change in lightness (ΔL^*_{Orange}=0,11) is not significant, while in the chroma and hue is significant (ΔC^*_{Orange}=2,13, ΔH^*_{Orange}=4,22). By increase of the tone value will lead to a significant increase in the color differences which is particularly evident at 100% tone value, where the color difference and chroma are very large (ΔE^*_{Orange}=8,8, ΔC^*_{Orange}=8,34), but the lightness and hue are small (ΔL^*_{Orange}=0,08, ΔH^*_{Orange}=2,8).

Table 3: Values ΔE*, ΔL*, ΔC* i ΔH* of samples printed on glossy fine art paper (Magno star Gloss)

Sample	ΔE	ΔL	ΔC	ΔH
20%RTV Orange Sample 1-2	4,73	0,11	-2,13	4,22
50%RTV Orange Sample 1-2	4,38	-0,74	-2,26	3,68
80%RTV Orange Sample 1-2	5,01	-0,76	-4,74	1,41
100%RTV Orange Sample 1-2	8,8	-8,34	-8,34	-2,8
20%RTV Violet Sample 1-2	2,71	-2,19	-1,14	1,11
50%RTV Violet Sample 1-2	6,34	-5,05	-3,16	2,18
80%RTV Violet Sample 1-2	7,37	-4,09	-6,11	0,47
100%RTV Violet Sample 1-2	10,27	-0,75	-9,99	-2,23

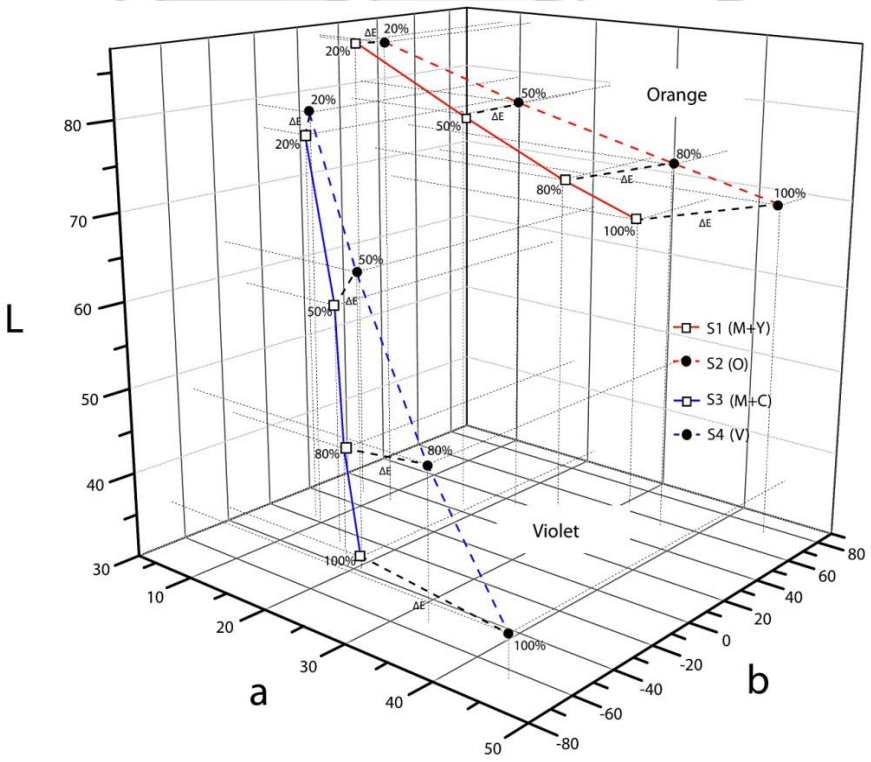


Figure 6. Display of characteristic orange and violet tones on uncoated paper (Maxio set)

On uncoated paper color differences between the tones were expected less. On Fig. 6. are displayed differences with violet and orange tones made by using different printing methods. In bright violet tones (20% tone value) differences in color and lightness are moderate (ΔE^*_{Violet}=2,7, ΔL^*_{Violet}=2,03), while in the chroma and hue negligible

(ΔC^*_{Violet}=1,72, ΔH^*_{Violet}=0,41). Compared to 100% tone value, where the color difference and chroma are very large (ΔE^*_{Violet}=9,02, ΔC^*_{Violet}=8,53), moderate lightness (ΔL^*_{Violet}=2,66), and a small hue difference (ΔH^*_{Violet}=1,22).
With brightest orange tone values (20% tone value) color difference is ΔE^*_{Orange}=3,89, which is a visible difference. If it is observed difference in lightness, the difference is negligible (ΔL^*_{Orange}=0,17), where the chroma and hue differences are moderate (ΔC^*_{Orange}=2,5, ΔH^*_{Orange}=2,97). By increasing of the tone value will lead to a significant increase in the color differences between orange tones. The biggest changes are in full tone (100% tone value), where the differences in color and chroma are very large (ΔE^*_{Orange}=7,82, ΔC^*_{Orange}=6,73), small in lightness (ΔL^*_{Orange}=1,58), while the difference in the hue is moderate (ΔH^*_{Orange}=3,65).

Table 4: Values ΔE*, ΔL*, ΔC* i ΔH* of samples printed on uncoated paper (Maxio set)

Sample	**ΔE**	**ΔL**	**ΔC**	**ΔH**
20%RTV Orange Sample 3-4	3,89	-0,17	-2,5	2,97
50%RTV Orange Sample 3-4	3,47	-1,29	-3,03	1,09
80%RTV Orange Sample 3-4	6,09	-1,65	-5,59	-1,76
100%RTV Orange Sample 3-4	7,82	-1,58	-6,73	-3,65
20%RTV Violet Sample 3-4	2,7	-2,03	-1,72	0,41
50%RTV Violet Sample 3-4	6,07	-4,75	-3,48	1,46
80%RTV Violet Sample 3-4	7,48	-4,17	-6,2	-0,29
100%RTV Violet Sample 3-4	9,02	-2,66	-8,53	-1,22

5. CONCLUSIONS

Analysis of gamut (ΔV) has shown that the printing with spot inks (O and V) significantly increase the gamut of reproduction than standard (CMYK) printing. Printing of orange spot ink gives incised gamut volume in yellow, orange and red areas, while the printing of violet spot ink results in an increase in the blue and magenta area.
Further analysis of screen value surfaces shows that increasing of the screen values leads to proportional growth and differences in color that are more visible with violet. On the basis of these results it is recommended that the orange and violet spot inks should be used only for tones of colors that have color differences greater than 3 ($\Delta E^* = \geq 3$). For small screen values the effect is small and the price is high. By analyzing the impact of the printing substrate can be concluded that it significantly affects the quality of the reproduction. By comparing the samples printed in standard way and samples printed in IndiCrome, it is evident that the coated paper substrate will achieve higher gamut volume then uncoated paper substrate.

6. REFERENCES

[1] J. R. Larson, G. A. Gipson, P. S. Schmidt, Liquid Toner Materials, HandBook of Imaging Materials 2nd edition, (2002), A.D. Diamond and D. S. Weiss, 239-264
[2] http://www.colorlineusa.com/Digital_Offset_color.pdf (09.03.2013.)
[3] Kiphan, H., Status and Trends in Digital Multicolor Printing, Technologies, Materials, Processes, Architecture, Equipment and Market. In NIP 13: Proc. of International Conference on Digital Printing, (1997) IS&T. Springfield (VA). 11-19.
[4] Fry Scot, Six degrees of separation: A look at the hexachrome™ high fidelity color reproduction system, Visual Communications Journal, (1999)
[5] Zjakić I., Upravljanje kvalitetom ofsetnog tiska, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb, (2007)
[6] Lo, Mei-Chun, Chen, Chang-Lang, Tsung-Hsien, Characterization of High-fidelity Color Printing Devices Based on both Multispectral and Broadband Approaces, 9th International Symposium on Multispectral Colour Science Taipei, Taiwan, (2007)
[7] www1.hp.com (09.03.2013.)
[8] www.typecraft.com/pdf/US_Color_BRO_Low.pdf (09.03.2013.)
[9] A.Ufuk Agar, Gary J. Dispoto, Ingeborg Tastl, Kok-Wei Koh, Niranjan Damera Venkata, Photo Quality Printing on a Digital Press, HP Laboratories Palo Alto, CA, (2010)
[10] Landa, B., P. Ben-Auraham, J. Hall and G. Gipson, Toner for use in composition for developing latent electrostatic images, method of making the same and liquid composition using improved toner, Patent Unite States 4,794,651, 27., 1988
[11] Zjakić I., Bates I., Milković M., A study of dot gain and gamut for prints made with highly pigmented inks, Tehnički vjesnik : znanstveno-stručni časopis tehničkih fakulteta Sveučilišta u Osijeku (1330-3651) 18 (2011), 2; 227-235

7. List of used equations

(1) Georg A. Klein (2010), Industrial Color Physics, Springer, Germany, page 157.
(2) Georg A. Klein (2010), Industrial Color Physics, Springer, Germany, page 158.
(3) Georg A. Klein (2010), Industrial Color Physics, Springer, Germany, page 158.
(4) Georg A. Klein (2010), Industrial Color Physics, Springer, Germany, page 158.
(5) Georg A. Klein (2010), Industrial Color Physics, Springer, Germany, page 158.
(6) Georg A. Klein (2010), Industrial Color Physics, Springer, Germany, page 158.
(7) Georg A. Klein (2010), Industrial Color Physics, Springer, Germany, page 158.
(8) Georg A. Klein (2010), Industrial Color Physics, Springer, Germany, page 158.

COMMUNICATION IN WEB 2.0 ENVIRONMENT

KOMUNIKACIJA U WEB 2.0 OKRUŽENJU

[1]Željko Bašić, [1]Mile Matijević, [1]Nikola Mrvac, [2]Damir Vusić

[1]University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Zagreb, Getaldićeva 2,
[2]Croatia, Polytechnic of Varaždin, J. Križanića 33, Varaždin, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Today, the Internet is the largest and the most widespread medium that allows two-way communication for users on different devices and locations. It is considered a medium that provides its customers with the largest number of channels, applications and modes of communication. Although the Internet is the newest medium of communication that emerged in the late 20th century, today it has become most financially favourable and cost-effective. Its cost-effectiveness lies precisely in the fact that the price and cost of communication are equal regardless of whether they are long or short distances. The above-mentioned flexibility and financial feasibility are the main reasons why this method of communication is increasingly being used by all age groups of Internet users. In order to obtain higher efficiency of communication, the Internet content, apart from text, has increasingly turned toward the use of other multimedia elements such as pictures, sound, video and animation. Using Web 2.0. applications that provide quick and easy sharing of the existing facilities, as well as creating a new one, makes multimedia communications on the Internet much easier.
The goal of this study is to explore the users' habits in order to come to a new understanding that will enable the development of new Web 2.0 applications oriented to communication among users.

Key words: Internet, multimedia, Web 2.0, communication

Sažetak
Internet je danas najveći i najrasprostranjeniji medij koji omogućava dvosmjernu komunikaciju korisnika na različitim uređajima i lokacijama. Možemo ga smatrati medijem koji svojim korisnicima omogućava najveći broj kanala, aplikacija i načina komunikacije. Iako je Internet najnoviji medij komunikacije koji je nastao krajem 20. stoljeća, danas je postao financijski najpovoljniji i daleko najisplativiji. Njegova isplativost je upravo u tome što se cijena i trošak komunikacije na izrazito velikim udaljenostima ne razlikuje od cijene komuniciranja na manjim udaljenostima. Upravo je ta fleksibilnost i financijska isplativost glavni razlog zašto se takav način komunikacije koristi sve više i više među svim dobnim skupinama korisnika Interneta. Kako bi se ostvarila što veća učinkovitost komunikacije, sadržaj na Internetu uz tekst, sve više je okrenut prema upotrebi i drugih multimedijskih elemenata kao što su slika, zvuk, video i animacija. Multimedijsku komunikaciju na Internetu znatno olakšavaju Web 2.0 aplikacije koje pružaju brzo i jednostavno razmjenjivanje postojećeg sadržaja, kao i stvaranje novog.
Cilj ovog rada je istražiti navike korisnika kako bi se došlo do novih spoznaja koje će omogućiti razvoj novih Web 2.0 aplikacija usmjerenih komunikaciji među korisnicima.

Ključne riječi: Internet, multimedija, Web 2.0, komunikacija

UVOD

Komunikacija je svakodnevna aktivnost i potreba svakog čovjeka. Kroz povijest čovječanstva promijenili su se i kanali komunikacije, pojavili su se neki novi, a istovremeno se smanjila upotreba nekih starijih kanala komunikacije. Internet je u današnje doba najrasprostranjeniji medij dvosmjerne komunikacije korisnika kojem možemo pristupati na različitim lokacijama i uređajima. Klasična komunikacija govorom ili tekstom više nije dovoljna kako bi se zadovoljile potrebe prosječnog čovjeka te su iz tog razloga razvijene nove aplikacije koje korisniku omogućuju i razmjenu multimedijskih sadržaja. Prosječan korisnik Interneta više nije običan korisnik koji samo pregledava ili traži određeni sadržaj. Današnji korisnici Interneta imaju želju i potrebu sudjelovati u stvaranju novog ili nadopunjavanju postojećeg sadržaja.
Veliki dio novog i postojećeg sadržaja koji korisnici sami stvaraju i objavljuju na Internetu proizlazi iz same komunikacije među korisnicima. Uz javnu objavu sadržaja, korisnici imaju potrebu za privatnom komunikacijom uz dodatak multimedijskih elemenata.
Najpopularniji servisi i aplikacije za multimedijsku komunikaciju i razmjenu sadržaja su najčešće za krajnje korisnike potpuno besplatni. To je zasigurno bitan čimbenik koji je pridonio ogromnom rastu popularnosti ovog načina komunikacije.
Danas jedan od trendova komunikacije putem interneta je Web 2.0 tehnologija koja omogućava razmjenu informacija i stvaranje sadržaja od strane samih posjetitelja web stranica (1,2,3). Web 2.0 stranica omogućava interakciju i međusobnu suradnju posjetitelja koji stvaranjem vlastitog sadržaja stvaraju i obogaćuju virtualnu zajednicu. Doseg Web 2.0 tehnologije danas nije ograničen samo na osobnom računalu korisnika već je dostupan i putem mobilnih uređaja, tableta, prijenosnih računala, igraćih konzola, pametnih telefona, pa čak i kućanskih aparata. Web stranice i aplikacije izrađene Web 2.0 tehnologijama potiču korisnika na dodavanje novog sadržaja uz mogućnost izmjene postojećeg sadržaja. Web 2.0 možemo opisati kao platformu za stvaranje sadržaja od strane korisnika (4,5).

EKSPERIMENTALNI DIO

Istraživanje je izrađeno u svrhu prikupljanja informacija o navikama korisnika pri korištenju različitih Web 2.0 aplikacija i servisa. Uzorak se sastojao od 30 ispitanika. Cilj ankete bio je saznati u kojoj je mjeri prosječni korisnik Interneta upoznat s prednostima koje mu omogućavaju Web 2.0 tehnologije u svakodnevnom životu.
Anketa je izrađena pomoću besplatnog Web servisa za izradu anketa Qualtrics (https://www.qualtrics.com/). Ispitanici ankete su ciljana skupina korisnika koji koriste društvene mreže.
Provedeno istraživanje uspoređeno je s rezultatima istraživanja slične ili iste tematike.

REZULTATI I RASPRAVA

Na temelju statistički obrađenih rezultata ankete izrađeni su grafovi (slika 1-10). Anketa se sastojala od sljedećih pitanja:

1. Koji je vaš spol?

#	Odgovor		Odziv	%
1	Muški		12	40%
2	Ženski		18	60%
	Ukupno		30	100%

Slika 1. Grafički prikaz podjele ispitanika po spolu

Ispitanici muškog spola u ovom istraživanju čine 40%. Veći broj ispitanika sastojao se od pripadnika ženskog spola (slika 1). Istraživanje koje je provela tvrtka "Pew Internet Project" u Sjedinjenim Američkim Državama donosi sličan zaključak koji pokazuje kako su pripadnici ženskog spola zastupljeniji među korisnicima društvenih mreža (6).
Pripadnici ženskog spola lakše sklapaju nova poznanstva, imaju bolje komunikacijske sposobnosti u odnosu na osobe muškog spola te brojčano čine veći dio ukupne populacije.

2. Koja je vaša dob ?

#	Odgovor		Odziv	%
1	manje od 18 godina		0	0%
2	18 do 24 godine		2	7%
3	25 do 29 godina		15	50%
4	30 do 36 godina		11	37%
5	37 do 45 godina		2	7%
6	imam više od 45 godina		0	0%
	Ukupno		30	100%

Slika 2. Grafički prikaz podjele ispitanika po dobi

Ciljana skupina ove ankete su punoljetni aktivni korisnici Interneta koji se često služe Internetom. Rezultati ovog pitanja pokazuju kako je među pristupnicima ove ankete najzastupljenija dobna skupina od 25 do 36 godina. To je ujedno i dio populacije koji se najaktivnije služi Internetom. U anketi nisu sudjelovali ispitanici iznad 36 godina (slika 2). Sličan rezultat dobiven je i istraživanjem tvrtke "Pew Internet Project"(6).
Mlađe generacije lakše prihvaćaju nove medije i servise za komunikaciju zbog veće informatičke pismenosti stečene obrazovanjem. Nova tehnološka rješenja nude multimedijski obogaćenu komunikaciju i svoje mogućnosti prilagođuju potrebama današnje užurbane svakodnevnice. Iz potrebe za stalnim kontaktom kolega, poznanika i prijatelja, mnogi korisnici takve servise koriste i iz potrebe.

3. Koja je vaša završena stručna sprema?

#	Odgovor		Odziv	%
1	SSS		7	23%
2	VŠS / prvostupnik		12	40%
3	VSS / magisterij		11	37%
	Ukupno		30	100%

Slika 3. Grafički prikaz podjele ispitanika po stručnoj spremi

Rezultati pokazuju veći udio VŠS i VSS naspram SSS (slika 3). Ovaj podatak nam pokazuje kako su korisnici Interneta pripadnici svih stupnjeva obrazovnog sustava te kako korištenje Interneta ne ovisi o završenoj stručnoj spremi. Razlog tome je cjenovno pristupačnim uređajima za pristup Internetu, kao i potreba za efikasnijom komunikacijom neovisno o stručnoj spremi. Mnoge web stranice danas omogućuju komentiranje i razmjenu mišljenja različitih tema. U raspravama sudjeluju korisnici različitih interesa i stupnja obrazovanja.

4. Koji je vaš trenutni status?

#	Odgovor		Odziv	%
1	učenik / student		10	33%
2	nezaposlen		4	13%
3	zaposlen		16	53%
	Ukupno		30	100%

Slika 4. Grafički prikaz podjele ispitanika po dobi

Dobiveni podaci pokazuju veći broj zaposlenih, dok se najmanji udio ispitanika sastoji od nezaposlenih. Statistički podaci također pokazuju kako je udio nezaposlenih u društvu najmanji u odnosu na broj zaposlenih (7).
Studenti i učenici čine manji broj ispitanika ove ankete (slika 4). Međutim, takvo stanje se ne očituje u stvarnom broju korisničkih profila mlađe dobi. Štoviše, oni čine najveći broj korisnika takvih servisa upravo zbog lakšeg razmjenjivanja multimedijskih sadržaja.

5. Navedite online servise i usluge koje koristite (više izbora)

#	Odgovor		Odziv	%
1	RSS feed-ovi		6	20%
2	Social Bookmarking		4	13%
3	blog		7	23%
4	video servisi za pregledavanje videa (Youtube, Vimeo...)		28	93%
5	podcast		4	13%
6	društvene mreže (Facebook, Twitter, MySpace, Google+...)		30	100%
7	Sustavi za E-Učenje (E-learning)		7	23%
8	Wiki sustavi i aplikacije (Wikpedia...)		20	67%
9	tagiranje sadržaja na web stranicama		4	13%
10	ocjenjivanje i rangiranje sadržaja na web stranicama		7	23%

Slika 5. Grafički prikaz korištenja online servisa i usluga

Popularnost u korištenju društvenih mreža i video servisa je najzastupljeniji među ispitanicima. Ostali Web 2.0 servisi su nešto manje zastupljeni, ali od svih nabrojanih servisa svaki se koristi kod većeg broja ispitanika (slika 5). Najzastupljeniji servisi su društvene mreže i servisi za video na zahtjev. Prema istraživanju tvrtke Google, dvije najpopularnije web stranice na Internetu su Facebook i YouTube (8).
Širok raspon besplatnih usluga, uključujući razmjenu i objavu fotografija, videozapisa i komentara, slanje privatnih poruka, mogućnost video poziva, igranje različitih društvenih igara i mnoge druge izdvaja Facebook od ostalih društvenih mreža. Mogućnost integracije sadržaja s YouTubea ukazuje i na veliku popularnost ovog video servisa.
Mogućnosti ostalih servisa (poput tagiranja, stvaranja blogova, označavanja sadržaja ključnim riječima, ocjenjivanja sadržaja) postepeno se integriraju u Facebook i ostale društvene mreže.
Popularnost sustava za E-učenje, RSS servisi i Wiki sustavi podjednako su zastupljeni. Sustavi za E-učenje predstavljaju novije servise Web 2.0 okruženja, ali zbog njegovog sporijeg prihvaćanja u obrazovnom sustavu čini ga manje zastupljenim. Social bookmarking, podcastovi i tagiranje sadržaja na web stranicama najmanje se koriste zbog ograničenih mogućnosti i smanjene interakcije sa sadržajem.

6. Da li ste aktivni korisnik nekih od sljedećih Internet servisa? (više izbora)

#	Odgovor		Odziv	%
1	YouTube		26	87%
2	Facebook		30	100%
3	Twitter		6	20%
4	Google+		8	27%
5	Blog.hr		6	20%
6	MySpace		1	3%
7	neki drugi		1	3%

Slika 6. Grafički prikaz aktivnog korištenja online servisa i usluga

Odgovor na ovo pitanje pokazuje kako su svi ispitanici korisnici Facebooka, a gotovo svi koriste i YouTube servis. Ostali servisi su manje popularni (slika 6). Ovaj podatak nam pokazuje sličan rezultat kao i kod prethodnog pitanja. Objašnjenje za takav rezultat također leži u prethodnom pitanju.

7. Koliko vremena provedete koristeći društvene mreže?

#	Odgovor		Odziv	%
1	nekoliko sati mjesečno		4	13%
2	nekoliko sati tjedno		11	37%
3	nekoliko sati dnevno		15	50%
	Ukupno		30	100%

Slika 7. Grafički prikaz provedenog vremena koristeći društvene mreže

Najveći dio ispitanika Interneta Facebook koriste nekoliko sati dnevno ili nekoliko sati tjedno (slika 7). Previše vremena provedenom na društvenim mrežama može dovesti do stvaranja ovisnosti. Web portal "Kreni Zdravo" ukazuje na štetnost koja može proizaći iz ovisnosti o Facebook društvenoj mreži i savjetuje korisnike što učiniti da bi smanjili ovisnost. Prvi način jest smanjiti i ograničiti unaprijed vrijeme koje korisnik želi provesti koristeći Facebook. Drugi korak jest gašenje profila na društvenoj mreži. Mnoge tvrtke su ograničile i zabranile pristup Facebooku kako bi smanjili rizik o smanjenju produktivnosti svojih zaposlenika (9).

8. Pristupate li navedenim servisima putem mobilnog uređaja?

#	Odgovor		Odziv	%
1	DA		20	67%
2	NE		10	33%
	Ukupno		30	100%

Slika 8. Grafički prikaz pristupa društvenim servisima putem mobilnog uređaja

Ovim pitanjem se utvrdilo kako više od polovice ispitanika koristi mogućnost pristupa Web 2.0 servisima putem mobilnog uređaja (slika 8). Razlog tome možemo pripisati većoj zastupljenosti mobilnih uređaja te niske cijene mobilnog interneta. Pojavom jeftinijih "pametnih telefona" i smanjenjem cijena mobilnog pristupa Internetu, sve veći broj korisnika Internetu pristupa putem mobilnih uređaja. Najpopularniji web servisi Facebook i YouTube nude svojim korisnicima i mobilne aplikacije za smartphone uređaje. Takve mobilne aplikacije ne zahtjevaju dodatnu naknadu i olakšavaju pristup navedenim servisima putem mobilnih uređaja (10).

9. Smatrate li da je vaša privatnost na društvenim mrežama ugrožena?

#	Odgovor		Odziv	%
1	DA		16	53%
2	NE		14	47%
	Ukupno		30	100%

Slika 9. Grafički prikaz ugroženosti privatnosti na društvenim mrežama

Više od polovice ispitanika smatra da je njihova privatnost na društvenim mrežama ugrožena (slika 9). Ovo je ujedno i glavni problem komunikacije putem najpopularnijeg servisa u Web 2.0 okruženju - društvenim mrežama. Rezultati pokazuju sličan omjer ispitanika koji ne smatraju da je njihova privatnost ugrožena. Objašnjenje leži u tome jer je većina ispitanika upoznata s opcijama privatnosti koje se mogu prilagoditi u opcijama korisničkog profila. Premda pojedini korisnici smatraju da ni to nije dovoljno kako bi se njihova privatnost očuvala. Ispitivanje koje je provedeno od strane tvrtke Sophos pokazuje kako je Facebook upravo najrizičnija društvena mreža na Internetu (11).

10. Smatrate li da ste korištenjem navedenih servisa poboljšali i olakšali komunikaciju s ljudima s kojima ste povezani i u stvarnome životu?

#	Odgovor		Odziv	%
1	DA		24	80%
2	NE		6	20%
	Ukupno		30	100%

Slika 10. Grafički prikaz odgovora da ste korištenjem navedenih servisa poboljšali i olakšali komunikaciju s ljudima s kojima ste povezani i u stvarnome životu

Korištenje Web 2.0 tehnologije (web stranica, servisa i aplikacija) olakšava i unapređuje kvalitetu komunikacije. Korisnici imaju mogućnost brzo, jednostavno i besplatno (podrazumijevajući mogućnost pristupa Internetu) komunicirati sa svojim bližnjima. Takav pristup komunikaciji omogućuje upoznavanje ljudi s različitih strana svijeta i interakciju koju takvi servisi nude. Iako tu postoji i rizik od lažnog identiteta korisnika, mnogi koriste multimedijsku komunikaciju koja podrazumijeva i korištenje video komunikacije pomoću web kamere i mikrofona.
Manji dio ispitanika smatra da takav način komunikacije otuđuje ljude i osiromašuje iskustvo izravne komunikacije (slika 10). To možemo pripisati odsutstvu mimike i geste, verbalnog aspekta te govora tijela koji obogaćuju direktnu komunikaciju.
Tehnološka rješenja Web 2.0 okruženja mogu nadopuniti ljudsku komunikaciju, ali je ne mogu nadomjestiti. Kultura i običaji direktne komunikacije teško mogu biti zamijenjeni virtualnom komunikacijom zbog čovjekove potrebe i navike za direktnim kontaktom.

ZAKLJUČAK

Komunikacija je neizbježna aktivnost svakog čovjeka. Internet kao najpopularniji medij 21. stoljeća značajno olakšava komunikaciju. Brz ritam naše svakodnevnice nametnuo je potrebu za bržim, lakšim i učinkovitijim načinima komunikacije putem Interneta. Jednostavna tekstualna komunikacija više nije dovoljna kako bi zadovoljila potrebe današnjih korisnika Interneta.
Web 2.0 postao je nositelj novoga doba komunikacije obogaćene multimedijskim sadržajima. Korisnici Interneta imaju potrebu stvarati novi sadržaj koji će biti dostupan i drugim korisnicima. Maksimalna sloboda pri stvaranju sadržaja omogućila je bezbroj mogućnosti za svakog korisnika Interneta.
Najpopularniji servisi Web 2.0 okruženja su društvene mreže koje integriraju sve nove mogućnosti ove tehnologije kako bi korisnik bio u mogućnosti stvarati i mijenjati sadržaj, a pri tome biti u kontaktu sa drugim korisnicima.
Web 2.0 tehnologija maksimalno ispunjava sve želje i potrebe svakog čovjeka. Popularnost te tehnologije ne bi bila tako uspješna da korištenje servisa za korisnike nije potpuno besplatno.
Upravo je taj sklad između želja korisnika i mogućnosti tehnologije najbolji pokazatelj kako je Web 2.0 okruženje najbolji način za povećanje kolektivne inteligencije na dobrobit cijelog društva.

LITERATURA

[1] Graham P., Web 2.0, dostupno na: http://paulgraham.com/web20.html, 25.04.2013.
[2] Petrić D., Web 2.0: Nema više potrošača, sada su svi sudionici, dostupno na: http://www.jutarnji.hr/web-2-0--nema-vise-potrosaca--sada-su-svi-sudionici/274976, 22.04.2013.
[3] O'Reilly T., Web 2.0: Compact Definition?, dostupno na: http://radar.oreilly.com/2005/10/web-20-compact-definition.html, 24.04.2013.
[4] Šimunko R., Web 2.0 konferencija, dostupno na: http://edupoint.carnet.hr/casopis/55/clanci/1?CARNetweb=479b004c70bc58011d77a88e625bf861, 22.04.2013.
[5] Anderson P., What is Web 2.0? Ideas, technologies and implications for education, dostupno na: http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.108.9995&rep=rep1&type=pdf, 20.04.2013.
[6] http://pewinternet.org/Commentary/2012/March/Pew-Internet-Social-Networking-full-detail.aspx, Pew Internet: Social Networking Research, 22.04.2013.
[7] http://www.hzz.hr/default.aspx?id=6191, Statistički podaci o nezaposlenosti u Hrvatskoj, Hrvatski Zavod za Zapošljavanje, 24.04.2013.
[8] http://www.google.com/adplanner/static/top1000/index.html, The 1000 most-visited sites on the web, 24.04.2013.
[9] http://www.krenizdravo.com/zivotni-stil/ovisnost-o-facebooku-nije-sala-sto-uciniti, OVISNOST O FACEBOOKU NIJE ŠALA, ŠTO UČINITI?, 23.04.2013.
[10] http://www.zokem.com/2011/03/youtube-top-installed-app-facebook-leads-in-unique-users/, YouTube Top Installed App, Facebook Leads in Unique Users, 24.04.2013.
[11] http://nakedsecurity.sophos.com/2010/02/01/revealed-social-networks-pose-biggest-risk, Revealed: Which social networks pose the biggest risk?", 24.04.2013.

EXAMINATION OF CORROSION RESISTANCE OF NICKEL-COATED DUAL-PHASE STRUCTURAL STEEL

ISPITIVANJE KOROZIJSKE OTPORNOSTI DVOFAZNOG KONSTRUKCIJSKOG ČELIKA ZAŠTIĆENOG NIKLENOM PREVLAKOM

Anita Begić Hadžipašić, Jadranka Malina, Vanja Novak
University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, Sisak, Croatia

Techical paper / Stručni rad

Abstract
Today's technological development is unthinkable without using structural materials, whose durability depends not only on the proper selection of materials and the applied load, but also on the conditions in which they are located. Often it is a corrosive environment that leads to degradation of mechanical properties and premature failure of the structure. The investment in the protection of materials would reduce the costs of corrosion and provide extended service life of structures.
In this paper corrosion resistance of nickel-coated dual-phase structural steel was examined. The corrosion and impedance parameters were determined by electrochemical measurements in the medium of 0.5 M H_2SO_4 and compared with values obtained for the dual phase steel without coating. The thickness of nickel coating was determined by the method of weight gain and visual method using an optical microscope. The analysis of electrochemical impedance spectroscopy data showed that the tested nickel coating, although quite porous, is a very good barrier to aggressive ions in the examined material. This is evidenced by a higher charge transfer resistance and lower corrosion rate of nickel coated dual phase steel.
Key words: corrosion resistance, dual phase structural steel, nickel coating, corrosion rate, impedance

Sažetak
Današnji tehnološki razvoj je nezamisliv bez upotrebe konstrukcijskih materijala, čija trajnost ne ovisi samo o pravilnom odabiru materijala i primijenjenom opterećenju, već i o uvjetima u kojima se nalaze. Često je to neki korozijski okoliš koji dovodi do degradacije mehaničkih svojstava i preuranjenog loma konstrukcije. Investiranjem u zaštitu materijala smanjili bi se troškovi zbog korozije i osigurao produženi vijek trajanja konstrukcija.
U ovom radu ispitana je korozijska otpornost dvofaznog konstrukcijskog čelika zaštićenog niklenom prevlakom. Elektrokemijskim mjerenjima u mediju 0,5 M H_2SO_4 određeni su korozijski i impedancijski parametri te uspoređeni s vrijednostima dobivenima za dvofazni čelik bez prevlake. Debljina niklene prevlake određena je metodom prirasta mase i vizuelnom metodom pomoću optičkog mikroskopa. Analiza rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije pokazala je da ispitana niklena prevlaka, iako dosta porozna, predstavlja izuzetno dobru barijeru agresivnim ionima u ispitani materijal. O tome svjedoče veći otpor prijenosu naboja i manja brzina korozije dvofaznog čelika zaštićenog niklenom prevlakom.
Ključne riječi: korozijska otpornost, dvofazni konstrukcijski čelik, niklena prevlaka, brzina korozije, impedancija

UVOD

Korozijski procesi, s kojima se možemo svakodnevno susresti, dovode do pretvaranja velikog broja korisnih metala u nekorisne spojeve, odnosno u štetne korozijske produkte [1-3]. U osnovi, to su spontani procesi između metala i komponenata okoline pri čemu metali prelaze u termodinamički stabilnije stanje. Sve varijacije korozijskih procesa smanjuju uporabnu vrijednost bilo kojeg metalnog predmeta ili materijala.

Kod izrade raznih konstrukcija, najčešće korišteni materijal je čelik, stoga je njegovo korozijsko ponašanje i antikorozivnu zaštitu potrebno dobro poznavati. Korozija smanjuje uporabnu vrijednost čelika, skraćuje vijek trajanja konstrukcija, poskupljuje njihovo održavanje,uzrokuje gubitke u proizvodnji, zastoje u radu, havarije, nesreće i dr. [4, 5].

Zbog razvoja industrije raste i ekonomsko značenje poznavanja procesa korozije čelika. Stvarnu štetu nastalu zbog korozije na čeličnim konstrukcijama je teško izračunati jer osim direktnih šteta uključuje i indirektne koje su goleme [6]. Da bi došlo do pojave korozije ili procesa oštećivanja čelične konstrukcije, mora u promatranom sustavu postojati kemijska, mehanička, biološka ili neka druga pokretačka sila. Ona je uzrok štetne pojave ili procesa, a njezinu djelovanju se suprotstavljaju fizikalni i kemijski otpori. Korištenjem raznih tehnologija antikorozivne zaštite, upravo se ti otpori povećavaju i usporavaju tijek korozijskih procesa.
Iz navedenog proizlazi veliki značaj pravovremene i kvalitetne zaštite od korozije, a istraživanja pokazuju da se četvrtina šteta od korozije može spriječiti primjenom suvremenih tehnologija zaštite.
Najraširenija metoda zaštite od korozije i nekih drugih vrsta oštećivanja materijala (npr. od trošenja trenjem) je metoda nanošenja prevlaka [7-10]. Prevlake se prema karakteru tvari koja čini povezani sloj (opnu) dijele na metalne i nemetalne, a s druge strane na anorganske i organske, tako da postoje metalne, anorganske nemetalne i organske prevlake. Podloge, dakako, mogu biti metalni, anorganski nemetalni i organski konstrukcijski materijali.

Stoga, cilj ovoga rada je bio galvanski nanijeti prevlaku nikla na uzorak visokočvrstog dvofaznog konstrukcijskog čelika, odrediti debljinu prevlake optičkom metodom i metodom prirasta mase te ispitati korozijsku otpornost uzorka sa i bez niklene prevlake.

MATERIJALI I METODE

Uzorak

Za potrebe ispitivanja pripremljena su 3 uzorka oblika pločice od visokočvrstog dvofaznog konstrukcijskog čelika oznake DP (EN 10336). Radi preglednosti uvida u kvalitetu

ispitanog materijala, u tablici 1 i 2 dan je prikaz njegovog kemijskog sastava i mehanička svojstva.

Tablica 1. Kemijski sastav ispitanog dvofaznog čelika [11]

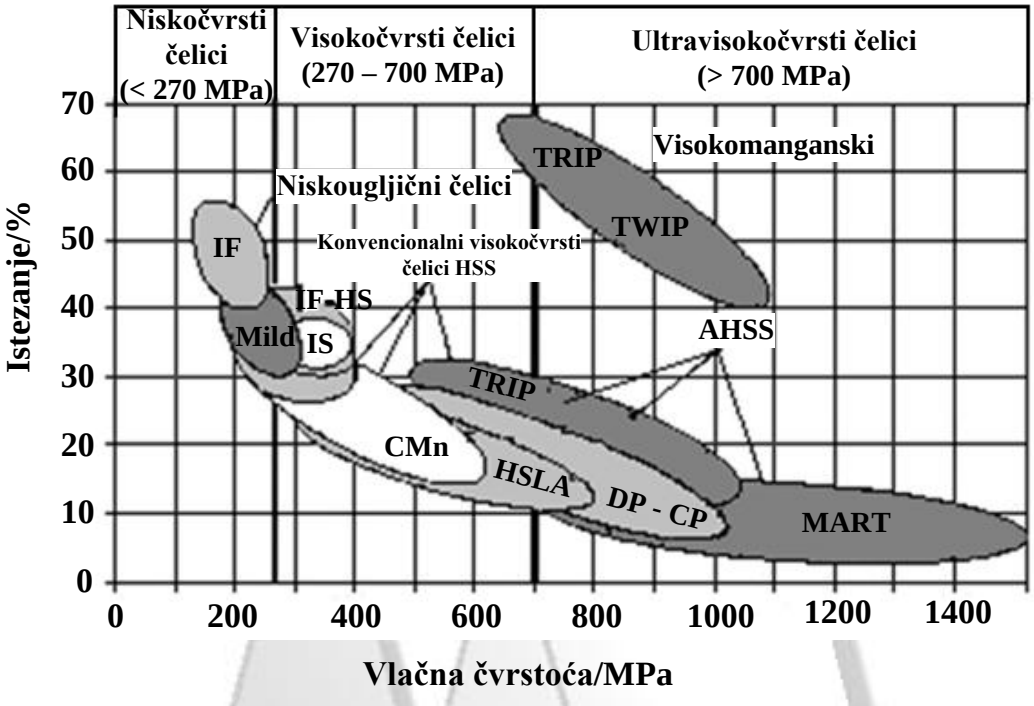
C	Mn	P	S	Si	Cu	Mo	Al	Cr	Ni	Sn	Nb	N
mas. %												ppm
0,05	1,23	0,012	0,003	0,42	0,16	0,01	0,033	0,66	0,05	0,008	0,002	0,0085

Tablica 2. Mehanička svojstva ispitanog dvofaznog čelika [11]

Granica razvlačenja R_e	Vlačna čvrstoća R_m	Istezljivost A	Kontrakcija Z
MPa	MPa	%	%
545	628	24,0	63,5

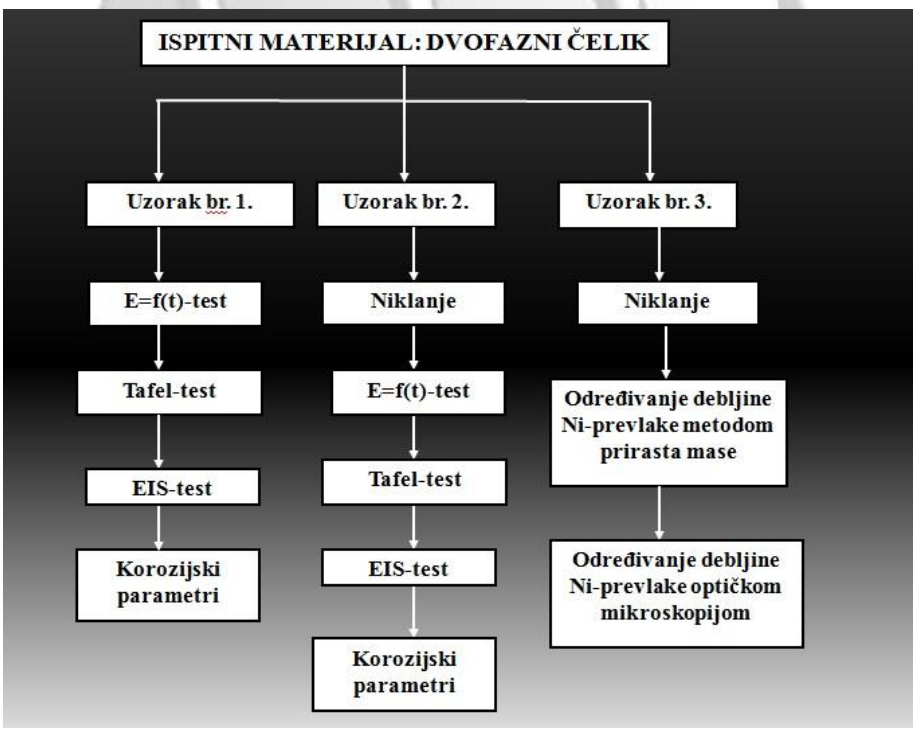
Iz tablice 1 je vidljivo da je to čelik povećane čistoće jer u svom kemijskom sastavu ima izrazito nizak sadržaj P i S, što omogućava eliminiranje nastanka uključaka.

Iz tablice 2 je vidljivo da ispitani čelik pripada skupini visokočvrstih konstrukcijskih čelika jer ima povećanu vlačnu čvrstoću. Naime, dvofazni konstrukcijski čelik najviše se koristi u autoindustriji, jer ga odlikuju karakteristike poput velike čvrstoće i velike sposobnosti oblikovanja, slika 1. Jedan od načina proizvodnje ove vrste čelika su CSP-postrojenja za kontinuiranu proizvodnju trake, gdje je proces **kontinuiran**, počevši od proizvodnje i lijevanja čelika do završnog valjanja s kontroliranom termomehaničkom obradom TMCP. Karakteristična je i višefazna mikrostruktura kod koje se može kombinirati visoka čvrstoća jedne faze s velikom plastičnošću druge faze **(«mikrostrukturni inženjering»)** [11, 12].



Slika 1. Usporedba odnosa duktilnost-čvrstoća za visokočvrste i ultravisokočvrste čelike [13]

Ispitivanje korozijske otpornosti čelika oznake DP (EN 10336) provedeno je prema shemi na slici 2.



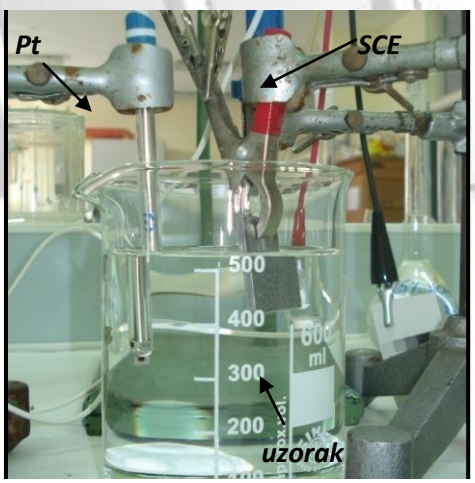
Slika 2. Sustav i organizacija ispitivanja korozijske otpornosti čelika oznake DP (EN 10336)

Metode ispitivanja

Uzorak broj 1 :

Uzorak broj 1. nije bio niklan i kao takav je ispitan elektrokemijskim tehnikama u cilju dobivanja korozijskih parametara.
Uzorak je prethodno očišćen brusnim papirom, te nakon toga ispran u destiliranoj vodi i odmašćen u etanolu. Nakon toga je postavljen kao radna elektroda u troelektrodnu staklenu ćeliju ispunjenu s 0,5 M H_2SO_4, u kojoj su se nalazile još i Pt-elektroda kao protuelektroda i zasićena kalomel elektroda (SCE) kao referentna elektroda, slika 3. Uz pomoć računalom upravljanog potenciostata/galvanostata (Parstat 2273) provedena su sljedeća elektrokemijska mjerenja [14]:

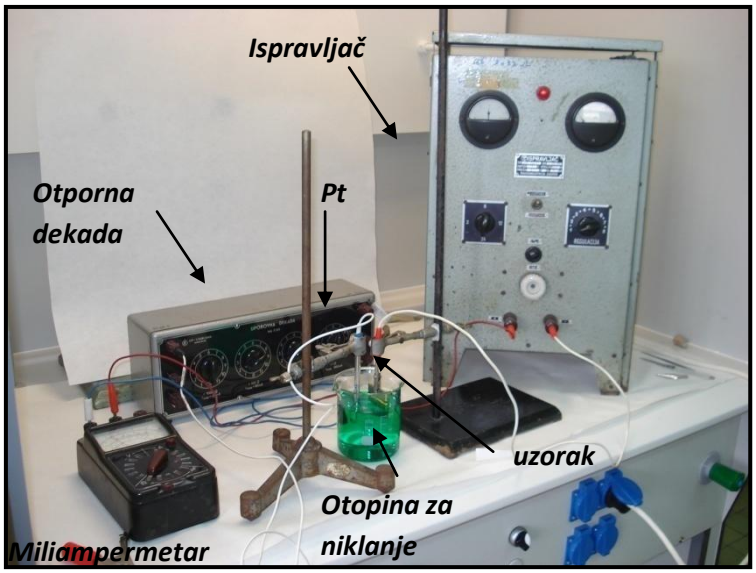
1. Stabilizacija potencijala kod otvorenog strujnog kruga E_{ocp} u trajanju od 15 minuta (tzv. E = f (t)-test),
2. Potenciodinamička polarizacija metala u otopini u užem području potencijala od -250 mV do +250 mV vs E_{corr}, uz brzinu promjene potencijala od 5 mV/s (tzv. Tafelova polarizacija) i
3. Mjerenje impedancije u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz s amplitudom sinusoidnog napona u iznosu od 5 mV (tzv. EIS-ispitivanje).



Slika 3. Troelektrodna ćelija za elektrokemijska mjerenja

Uzorak broj 2:

Uzorak broj 2 je nakon mehaničkog čišćenja i pripreme podvrgnut procesu niklanja u otopini za niklanje u trajanju od 1 h i pri gustoći struje od 1 do 2 A dm^{-2} (slika 4). Nakon toga je također i takav uzorak ispitan prethodno navedenim elektrokemijskim tehnikama, u cilju određivanja korozijske otpornosti ispitanog uzorka zaštićenog niklenom prevlakom.



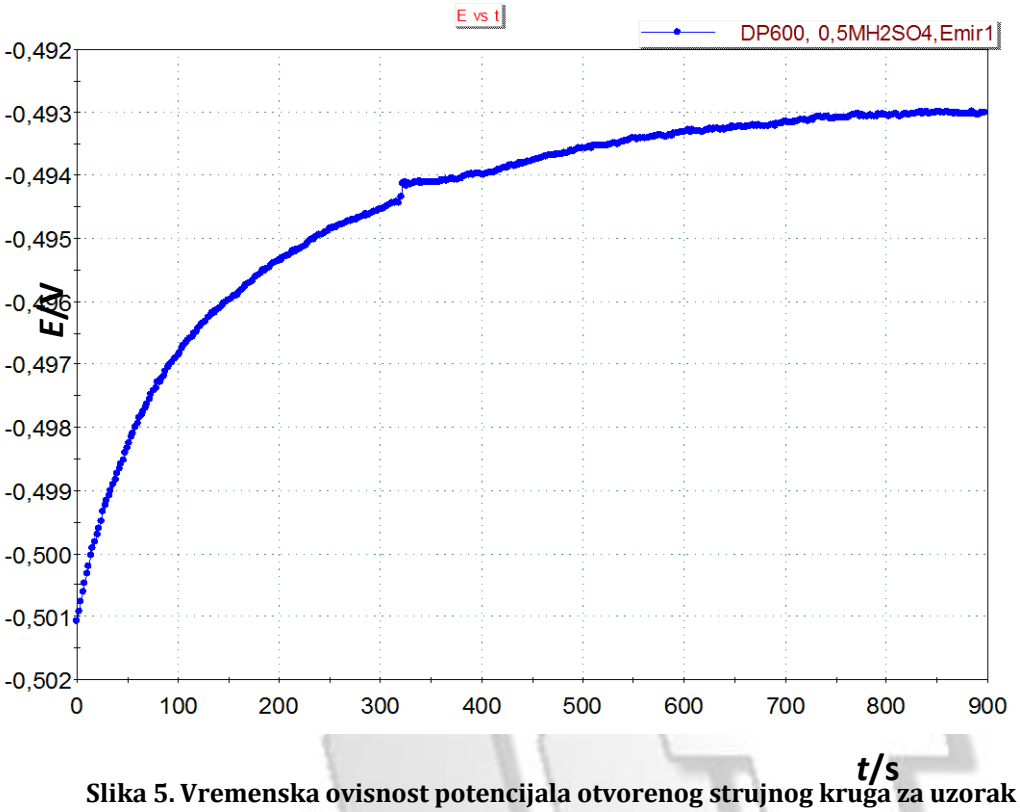
Slika 4. Aparatura za niklanje

Uzorak broj 3.

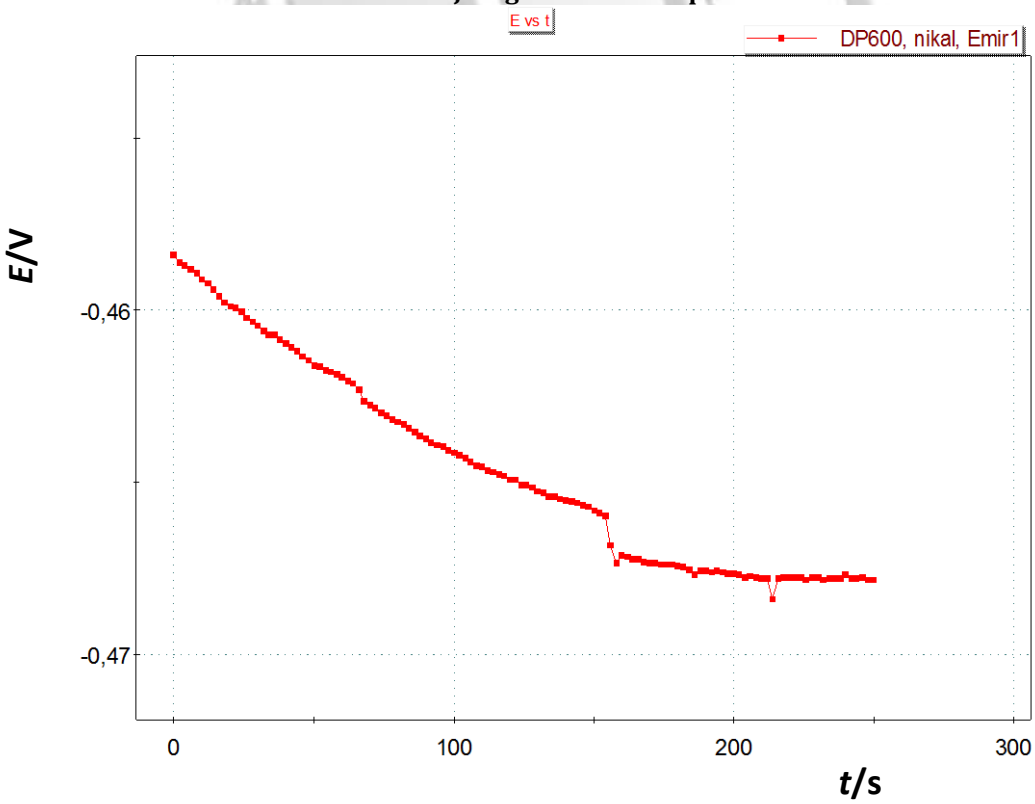
Uz prethodno mehaničko čišćenje te ispiranje u destiliranoj vodi, uzorak je podvrgnut procesu nanošenja niklene prevlake. Nakon nanošenja niklene prevlake, radi daljnjeg ispitivanja, uzorak je pripremljen na automatskom uređaju za brušenje (brusni papiri gradacije No. 800 i 1200) i poliranje (suspenzija Al_2O_3 u vodi).
Debljina nanešene niklene prevlake je ispitana metodom prirasta mase [1] i vizuelnom metodom pomoću optičkog mikroskopa s digitalnom kamerom (Olympus GX 51) i sustavom za obradu slike (AnalySIS Materials Research Lab).

REZULTATI I RASPRAVA

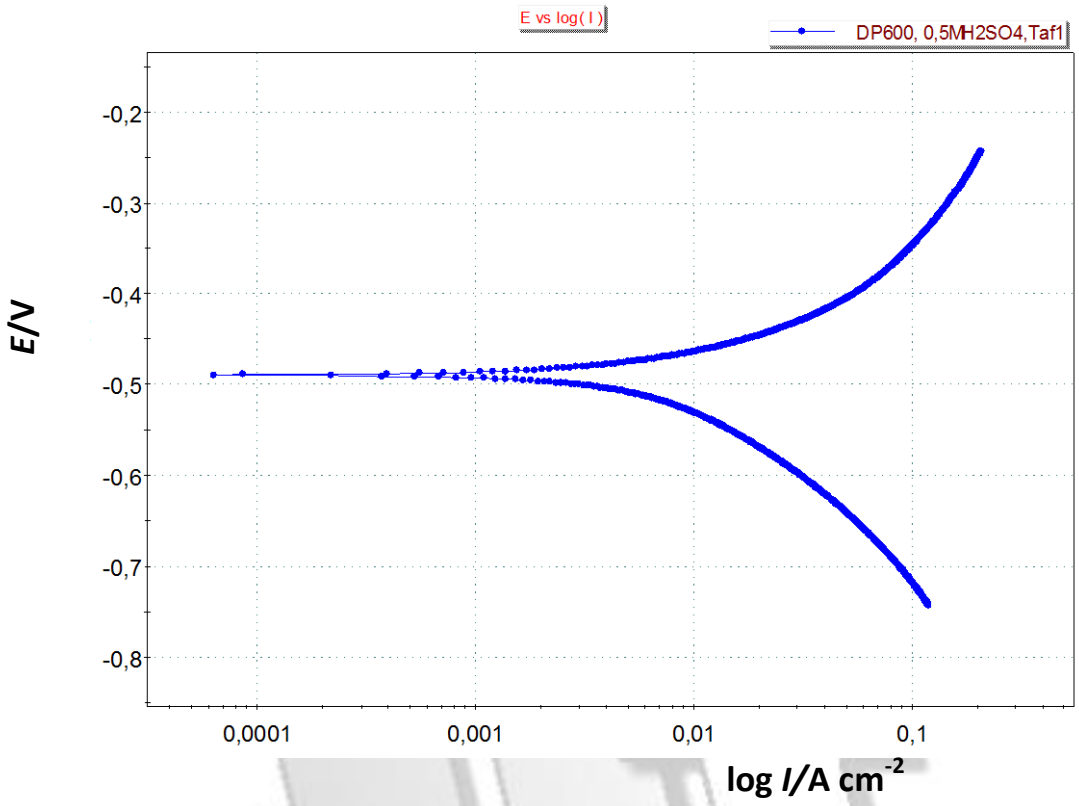
Potenciodinamička polarizacija u području potencijala od -250 mV do +250 mV vs E_{corr} izvedena je sa svrhom da se iz polarizacijskih krivulja odrede karakteristični pokazatelji opće korozije: korozijski potencijal E_{corr}, anodni nagib b_a, katodni nagib b_c, gustoća struje korozije I_{corr} i brzina korozije v_{corr}.
Poznato je nekoliko grafičkih i numeričkih metoda pomoću kojih se iz polarizacijskih mjerenja određuju vrijednosti korozijskih parametara [1, 3]. Jedna od najčešće korištenih metoda je grafička metoda Tafelovih pravaca, koja je i primijenjena u ovom radu. Voltamogrami registrirani u Tafelovom području dani su kao E = f (log I) prikazi polarizacijskih krivulja. Pomoću računalnog programa PowerCorr™ povučeni su pravci u linearnim područjima krivulja, pri čemu je sjecište pravaca imalo apscisu log I_{corr} i ordinatu E_{corr}. Krivulje stabilizacije potencijala kod otvorenog strujnog kruga i polarizacijske krivulje za ispitani dvofazni konstrukcijski čelik sa i bez prevlake prikazane su na slikama 5-8. Korozijski parametri ispitanog materijala određeni su kao srednja vrijednost od dva mjerenja i navedeni u tablici 3.



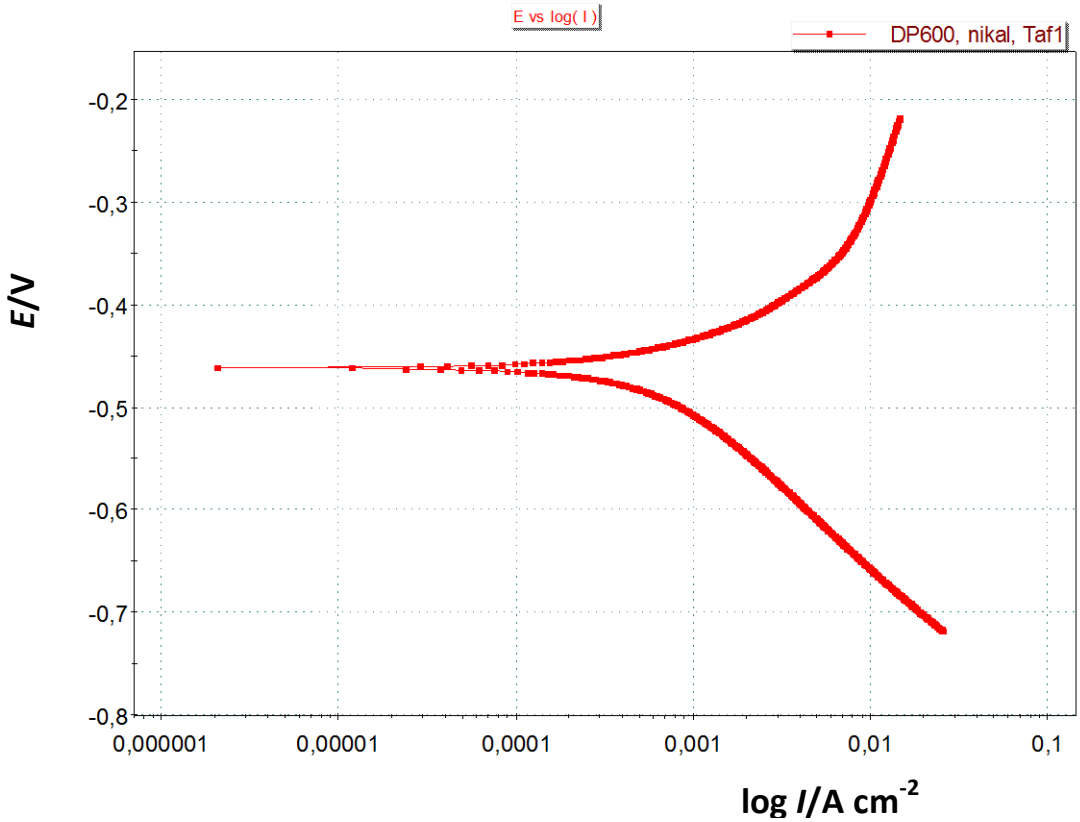
Slika 5. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za uzorak dvofaznog konstrukcijskog čelika bez Ni-prevlake



Slika 6. Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za uzorak dvofaznog konstrukcijskog čelika sa Ni-prevlakom



Slika 7. Potenciodinamička polarizacija dvofaznog konstrukcijskog čelika u mediju 0,5 M H_2SO_4 bez Ni-prevlake

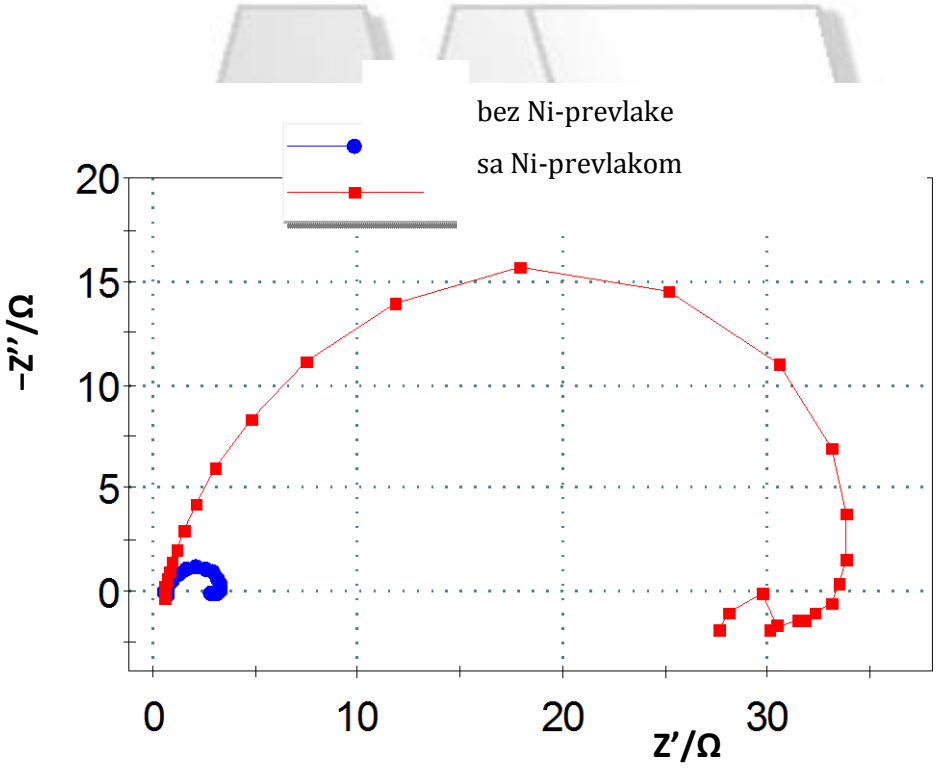


Slika 8. Potenciodinamička polarizacija dvofaznog konstrukcijskog čelika u mediju 0,5 M H_2SO_4 sa Ni-prevlakom

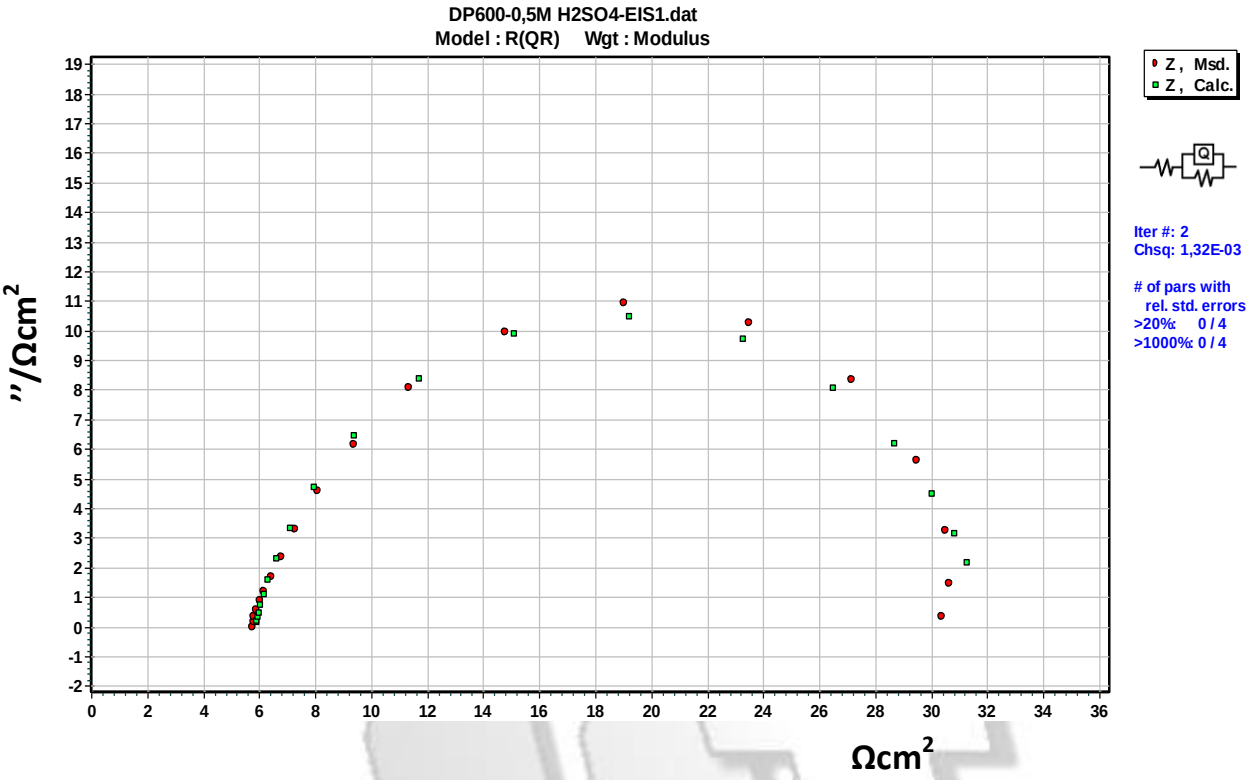
Tablica 3. Korozijski parametri ispitanog dvofaznog konstrukcijskog čelika u mediju 0,5 M H_2SO_4

Dvofazni konstrukcijski čelik (DP)	E_{corr} vs. SCE	b_a	b_c	I_{corr}	v_{corr}
	mV	mV dec^{-1}	mV dec^{-1}	Acm^{-2}	mm god^{-1}
bez Ni-prevlake	-490	102,6	189,6	$5{,}01\times10^{-3}$	9,6
sa Ni-prevlakom	-461	90,2	156,3	$3{,}16\times10^{-4}$	0,6

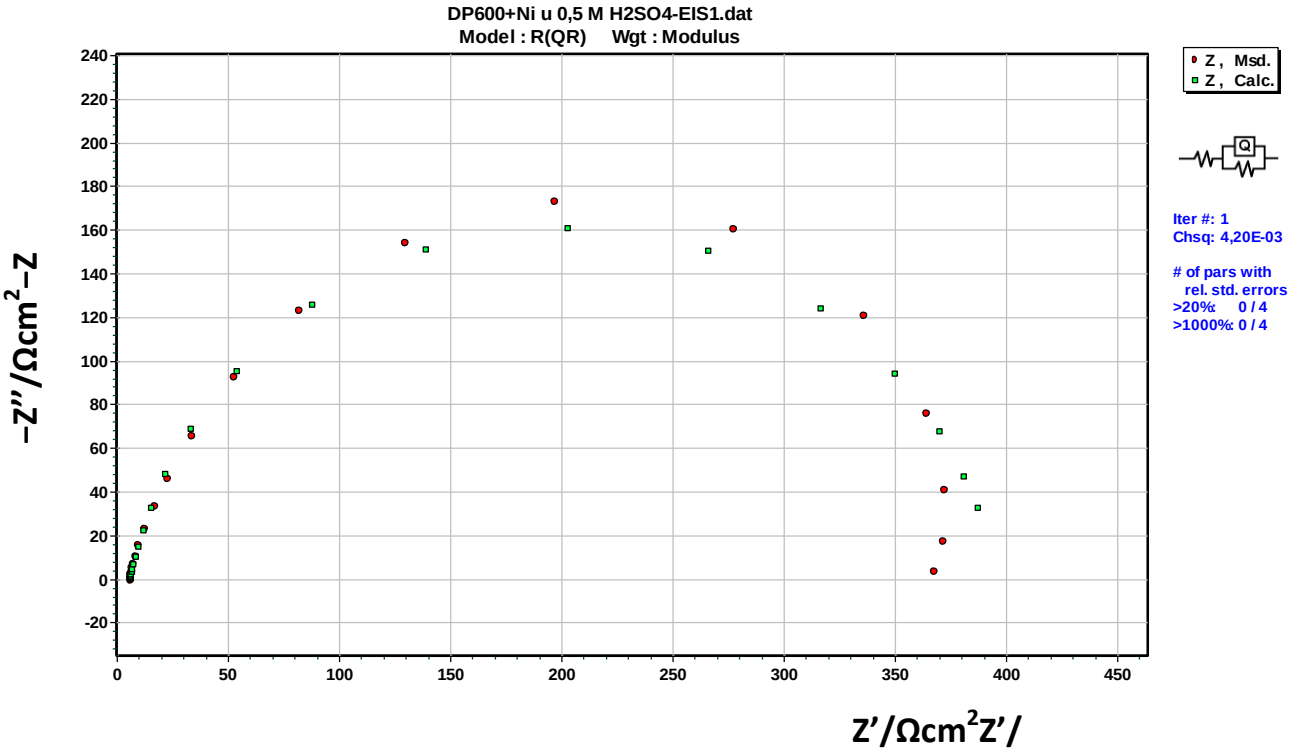
Iz slike 5 i 6 i podataka iz tablice 3 vidljivo je da je potencijal kod otvorenog strujnog kruga za čelik sa Ni-prevlakom pozitivniji od onog bez prevlake, što je u skladu s literaturom [15]. Voltamogrami na slikama 7 i 8 i podaci iz tablice 3 ukazuju na činjenicu da čelik sa Ni-prevlakom pokazuje bolju korozijsku otpornost u mediju 0,5 M H_2SO_4, o čemu svjedoči manji iznos za gustoću struje korozije i brzinu korozije. Bolju korozijsku otpornost ispitanog čelika s Ni-prevlakom potvrđuju i impedancijska mjerenja, slike 9-11.



Slika 9. Nyquistov impedancijski prikaz za dvofazni konstrukcijski čelik sa i bez Ni-prevlake u mediju 0,5 M H_2SO_4



Slika 10. Modeliranje Nyquistovog impedancijskog prikaza za dvofazni konstrukcijski čelik bez Ni-prevlake u mediju 0,5 M H_2SO_4



Slika 11. Modeliranje Nyquistovog impedancijskog prikaza za dvofazni konstrukcijski čelik sa Ni-prevlakom u mediju 0,5 M H_2SO_4

Na slici 9 vidljiv je komparativni prikaz dobivenih impedancijskih prikaza prema Nyquistu za čelik sa i bez Ni-prevlake. Nakon završenih impedancijskih mjerenja pojedinačne krivulje su modelirane prema modelu R (QR), pri čemu je iz slika 10 i 11 vidljivo da se eksperimentalne krivulje dobro podudaraju s upotrijebljenim modelom. Nakon modeliranja dobiveni su parametri impedancije: otpor elektrolita R_{el}, površinski konstantno fazni element dvosloja Q_{dl}, mjera heterogenosti površine n i otpor prijenosu naboja R_{ct} (tablica 4).

Tablica 4. Parametri impedancije ispitanog čelika sa i bez Ni-prevlake u mediju 0,5 M H_2SO_4

Dvofazni konstrukcijski čelik (DP)	E_{corr} **vs. SCE**	R_{el}	$Q_{dl} \times 10^6$	n	R_{ct}
	mV	Ωcm^2	$\Omega^{-1}s^n cm^{-2}$		$\Omega\ cm^2$
Bez Ni-prevlake	-490	5,85	477,4	0,86	23,1
Sa Ni-prevlakom	-461	6,12	67,1	0,88	390,4

Iz podataka u tablici 4 je vidljivo da porastom otpora elektrolita opada Q_{dl} i raste R_{ct}, što znači da se povećava i debljina zaštitnog sloja. U skladu s time, dobiven je i veći R_{ct} za čelik sa Ni-prevlakom, što upućuje na činjenicu da Ni-prevlaka na čeliku ima zaštitnu ulogu u borbi ispitanog konstrukcijskog čelika protiv korozije. Znači, manja brzina korozije i veći otpor prijenosu naboja uzorka s Ni-prevlakom upućuju na veću korozijsku otpornost ispitanog konstrukcijskog čelika [16].
Debljina Ni-prevlake određena je metodom prirasta mase [1, 17] pomoću jednadžbi (1) i (2) i vizualnom metodom pomoću optičkog mikroskopa (slika 12).

Iskorištenje struje:

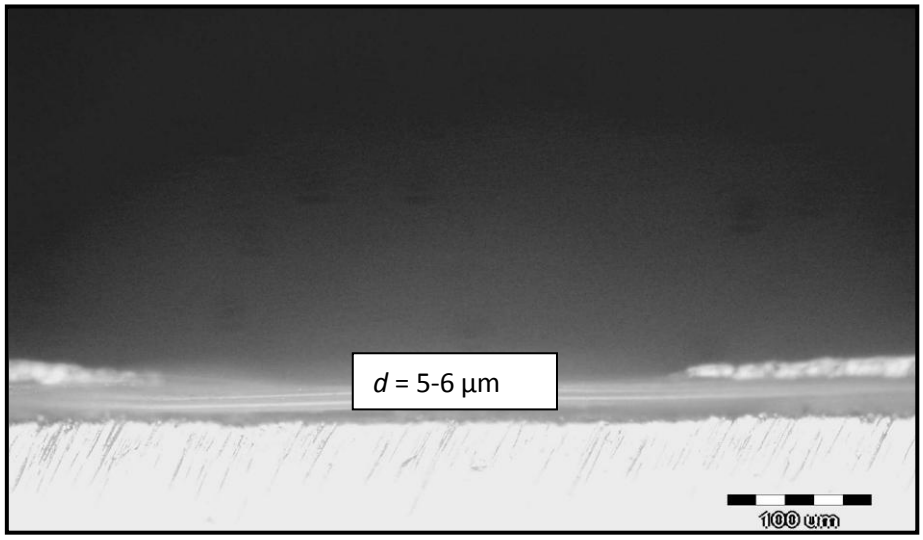
$$\eta = \frac{\Delta m}{I \cdot t \cdot \frac{M(Ni)}{F \cdot n}} \cdot 100\ \% \qquad (1)$$

Debljina prevlake nikla:

$$d = \frac{\eta \cdot I \cdot t \cdot M(Ni)}{P \cdot \rho \cdot F \cdot n} \qquad (2)$$

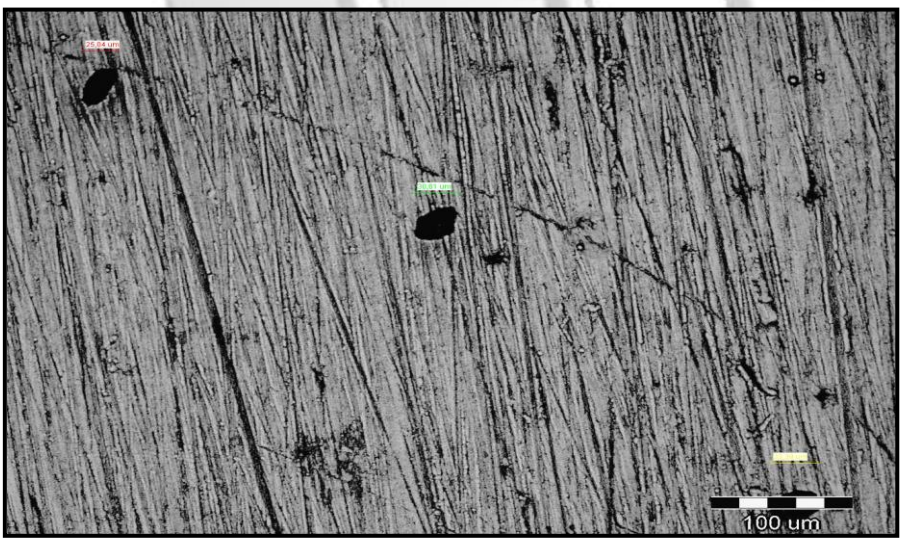
gdje je: Δm – prirast mase uzorka,
I – jakost struje,
M – molarna masa nikla,
t – vrijeme trajanja eksperimenta,
F – Faraday-eva konstanta,
n – broj elektrona,
P – površina uzorka i
ρ – gustoća nikla.

Metodom prirasta mase izračunata je debljina Ni-prevlake od 4,37 μm, dok je vizualnom metodom izmjerena prevlaka debljine od 5-6 μm.



Slika 12. Određivanje debljine Ni-prevlake vizualnom metodom pomoću optičkog mikroskopa

Vizuelnim pregledom također je uočeno prisustvo pora na ispitanom uzorku s Ni-prevlakom, slika 13. Pore su bile reda veličine od 25-30 µm.



Slika 13. Morfologija površine prevlake nikla na dvofaznom konstrukcijskom čeliku

Na osnovi svega navedenog, može se zaključiti da niklena prevlaka iako dosta porozna i tanka, predstavlja izuzetno dobru barijeru agresivnim ionima u ispitani materijal. O tome svjedoče veći otpor prijenosu naboja i manja brzina korozije dvofaznog konstrukcijskog čelika zaštićenog niklenom prevlakom.

ZAKLJUČAK

- Galvanski je nanesena prevlaka nikla na "modernom" dvofaznom konstrukcijskom čeliku, nakon čega je ispitana njegova korozijska otpornost te određena prosječna debljina niklene prevlake.

- Prosječna debljina dobivene prevlake nikla određena je metodom prirasta mase i vizuelnom metodom pomoću optičkog mikroskopa, nakon čega je utvrđeno da je prevlaka nikla tanka, porozna i ne prianja dobro.

- Elektrokemijskim mjerenjima u mediju 0,5 M H_2SO_4 određeni su korozijski i impedancijski parametri te uspoređeni s vrijednostima dobivenima za dvofazni konstrukcijski čelik bez prevlake.

- Analiza rezultata provedenih eksperimenata potenciodinamičke polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije pokazala je da niklena prevlaka iako dosta porozna i tanka, predstavlja izuzetno dobru barijeru agresivnim ionima u ispitani materijal. O tome svjedoče veći otpor prijenosu naboja i manja brzina korozije dvofaznog konstrukcijskog čelika zaštićenog niklenom prevlakom.

ZAHVALA

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

LITERATURA

[1] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije I dio, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
[2] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije II dio, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 1992.
[3] K. Jarić, A. Rešetić, Korozija, Korexpert, d.o.o., Zagreb, 2003.
[4] F. Sebenji, L. Hakl, Korozija metala u teoriji i praksi, prijevod s engleskog, Tehnička knjiga, Beograd, 1980.
[5] T. Levanić, Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2009.
[6] H. Belov, Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2009.
[7] I. Esih, Osnove površinske zaštite, Sveučilište u Zagrebu, FSB, Zagreb, 2003.
[8] M. Gojić, Površinska obradba materijala, Denona d.o.o., Zagreb, 2010.
[9] http://pierre.fkit.hr/korozija/ispitivanja.php (dostupno 16.06.2012.)
[10] http://www.fsb.unizg.hr/korozija/prva.php?p=corrosions (dostupno 16.06.2012.)
[11] A. Begić Hadžipašić, J. Malina, M. Malina, The influence of microstructure on hydrogen diffusion and embrittlement of multiphase fine-grained steels with increased plasticity and strength, Chem. Biochem. Eng. Q., **25** (2011) 2, 159-169.

[12] J. Malina, A. Begić Hadžipašić, Š. Nižnik, Electrochemical corrosion and hydrogen diffusivity in dual-phase steel, 2nd International Conference Corrosion and Material Protection (Proceedings), SVUOM.Praha (ed.), Prag, 2010., CD-ROM: P036, pp. 1-6.
[13] J. Zrnik, I. Mamuzić, S. V. Dobatkin, Recent progress in high strength low carbon steels, Metalurgija, **45** (2006) 4, 323-331.
[14] A. Begić Hadžipašić, H. Hadžipašić, S. Vrbanjac, The influence of medium and microstructure on corrosion rate of dual phase high-strength structural steels, The holistic approach to environment, **2** (2012) 2, 73-84.
[15] http://www.scribd.com/doc/43754967/Premazi (dostupno 18.06.2012.)
[16] http://www.fkit.unizg.hr/_download/.../VP8_2012.pdf (dostupno 18.06.2012.)
[17] http://www.corrosion-project.info/predavanja (dostupno 18.06.2012.)

METHODS OF ELIMINATION OF RESIDUAL STRESSES AND STRAINS IN OPTIMIZED WELDED STRUCTURES

METODE ELIMINIRANJA ZAOSTALIH NAPREZANJA I DEFORMACIJA U OPTIMIZIRANIM ZAVARENIM KONSTRUKCIJAMA

M. Behmen, A. Topić, M. Torlo & V. Višekruna

Faculty of Mechanical Engineering and Computer Engineering, Matice hrvatske bb, Mostar BiH

Preliminary notice / Prethodno priopćenje

Abstract

Optimizing of complex metal structures in the energy, process industry, shipbuilding and petro chemistry from the standpoint of design and manufacturing activities is the prerequisite of survival in the market of manufacturing systems. Welding process is the dominant process in the technological realization of these products that will result in the emergence of residual stresses in the weld and HAZ whose value depends on the type of material, process and welding parameters as well as stiffness of structural elements that are joined. The paper presents the results of many years of research in developing the relaxation technologies of residual stresses and strain caused by welding, using vibro relaxation. All the studies were carried out on the overall dimensions of structures. Using advanced methods of simulating the impact of equipment and relaxation process parameters, the technology of eliminating the technological stresses and strains in very complex steel structures in a very high percentage has been optimized. Apart from eliminating stress the application of vibro relaxation adjusted parameters in the welding process also the characteristics of fracture mechanics have been enhanced.

Key words: welding, residual stresses, vibro relaxation

Sažetak

Optimiziranje složenih metalnih konstrukcija u energetici, procesnoj industriji, brodogradnji i petrokemiji sa stanovišta konstrukcijskih i proizvodnih aktivnosti je preduvjet opstanka na tržištu proizvodnih sustava. Proces zavarivanja je dominantan tehnološki proces u realiziranju ovih proizvoda a za posljedicu ima pojavu zaostalih naprezanja u zavaru i ZUT-u čija je vrijednost u funkciji vrste materijala, postupka i parametara zavarivanja te krutosti elemenata konstrukcije koji se spajaju. Radom su prikazani rezultati višegodišnjeg istraživanja u razvoju tehnologija relaksiranja zaostalih naprezanja i deformacija uzrokovanih zavarivanjem, metodom vibrorelaksiranja. Sva istraživanja provedena su na realnim krupno gabaritnim konstrukcijama. Koristeći suvremene postupke simuliranja učinka opreme i parametara procesa relaksiranja optimizirana je tehnologija elimineranja tehnoloških naprezanja i deformacija na složenim čeličnim konstrukcijama u visokom procentu. Primjenom korigiranih parametara vibrorelaksiranja u samom postupku zavarivanja osim elimineranja naprezanja poboljšane su i karakteristike mehanike loma.

Ključne riječi: zavarivanje, zaostala naprezanja, vibrorelaksiranje

UVOD

Problemu istraživanja vrijednosti zaostalih naprezanja koji su posljedica tehnologija zavarivanja, lijevanja i toplinske obrade pristupilo se sredinom 20 stoljeća poslije havarija serije brodova tipa „Liberty“ proizvedenih u II svjetskom ratu u SAD-u. U prethodnih 60 godina cijeli niz istraživača iz SSSR, SAD-a, Njemačke, Japana i ostalog dijela tehnološki razvijenijeg svijeta razvijao je metode detektiranja vrijednosti zaostalih naprezanja i deformacija za spektre materijala i tehnologija zavarivanja, ali i metoda relaksiranja istih. Buran razvoj novih vrsta materijala i postupaka zavarivanja, te tržišnih uvjeta iziskivao je u oblastima energetike, brodogradnje, transportnih sredstava i vojne industrije procese homologacija tehnologija za konkretan proizvod, pri čemu su se detektirale vrijednosti naprezanja s lokacijama i usmjerenosti glavnih naprezanja kao i metode njihove eliminacije. [2,3,10,15,14,13,20].

U razvoju metoda prvo je razvijena metoda toplinske obrade, posebno za elimininiranje naprezanja a posebno za stabiliziranje metalografske strukture, mehaničkih svojstava zavara i ZUT-a uz elimininiranje zaostalih naprezanja. Ograničenost ove metode na krupno gabaritnim konstrukcijama i montažnim zavarima proizašla je iz visoke cijene u opremi, velikih troškova obrade i dugačkog perioda relaksiranja. Prednost metode je u apsolutnoj stabilizaciji zavarene konstrukcije. Razvoj metode vibrorelaksiranja počinje sredinom 70 god 20 stoljeća u SSSR-u u Institutu PATON i to na montažnim zavarima krupno gabaritnih konstrukcija. Kao metoda prihvaćena je u ostalom dijelu svijeta gdje se na konkretnim konstrukcijama pokazala manje ili više uspješna. Naime, dostupni izvori ukazuju na različite stupnjeve relaksiranosti i to od 40 do 90% vrijednosti [1,4,5,6,7,10,13,14].

Prednost metode u odnosu na toplinsku obradu je vrlo niska cijena obrade (i do 50 puta niža) te vrlo kratko vrijeme relaksiranja uz veoma niske troškove u opremi. Ova metoda je veoma efikasna za sve spojeve u radioničkoj izradi i montaži koji imaju nizak nivo radnih opterećenja.

Metoda eksplozivnog impulsa sa dodatnim vibro impulsom još uvijek je u eksperimentalnoj fazi i nije doživjela značajniju primjenu u praksi.

U prvom desetljeću 21 stoljeća razvija se metoda vibrorelaksiranja u procesu zavarivanja, te varijanta vibrorelaksiranja u procesu toplinske obrade konstrukcije. Dosadašnja istraživanja [8,9,11, 12,13,14] ukazuju na značajne prednosti ove tehnologije jer se proces relaksiranja približavao 100% iznosu uz znatno poboljšanje čistoće strukture zavara i kvalitetnijih karakteristika energije loma u zavaru i ZUT-u

EKSPERIMENTALNO ISTRAŽIVANJE

Razvoj metoda vibrorelaksiranja zavarivačkih naprezanja počeo je na Mašinskom fakultetu Univerziteta u Mostaru za potrebe ZI «Soko». Cjelokupan asortiman alata za montažu zrakoplova iz asortimana «Sokola» te alata koji su rađeni za inozemne kupce podvrgnut je tretmanu apsolutnog relaksiranja naprezanja vibrorelaksiranjem struktura u hladnom stanju [4,5]. Kako je dizajn alata koncipiran na vrlo niskim uvjetima deformabilnosti u radnim uvjetima na kritičnim dijelovima strukture ($f \leq 0{,}01$ mm), to su složene strukture imale izražajno veliku krutost. Na ovakvim mehaničkim konstrukcijama svi toplinskomehanički efekti tehnologije zavarivanja očitavali su se u vrijednostima zaostalih naprezanja uz minimalne vrijednosti deformacija.

Za uvjet apsolutne relaksiranosti vrlo složenih prostornih struktura, tipa rešetke, primijenjena tehnologija je imala strogo zacrtane faze rada poštujući rezultate istraživanja autora u oblastima ove tehnologije na institutima PATON, ZIS, ITEN i dr.

- Kroz prvu fazu detaljno je analizirana konstrukcijska i tehnološka dokumentacija s ciljem poznavanja vrijednosti naponsko deformacijskih stanja u strukturi konstrukcije u procesu rada, vlastitih frekvencija elemenata konstrukcije (za rešetkaste tipove) i konstrukcije u cijelosti, fizikalnih karakteristika materijala, tehnologija zavarivanja s energetskim imputima za svaki zavar.

- O drugoj fazi, kroz simulacijske metode uz korištenje adekvatnih računalnih programa, za konkretnu konstrukciju definiraju se kvalitetni uvjeti za provođenje vibrorelaksiranja. U funkciji tehnologije zavarivanja i krutosti konstrukcije definiraju se vrijednosti i orijentacije zaostalih naprezanja za svaki zavar. Na osnovu kriterija [16-18] definiraju se tehnologije vibrorelaksiranja.

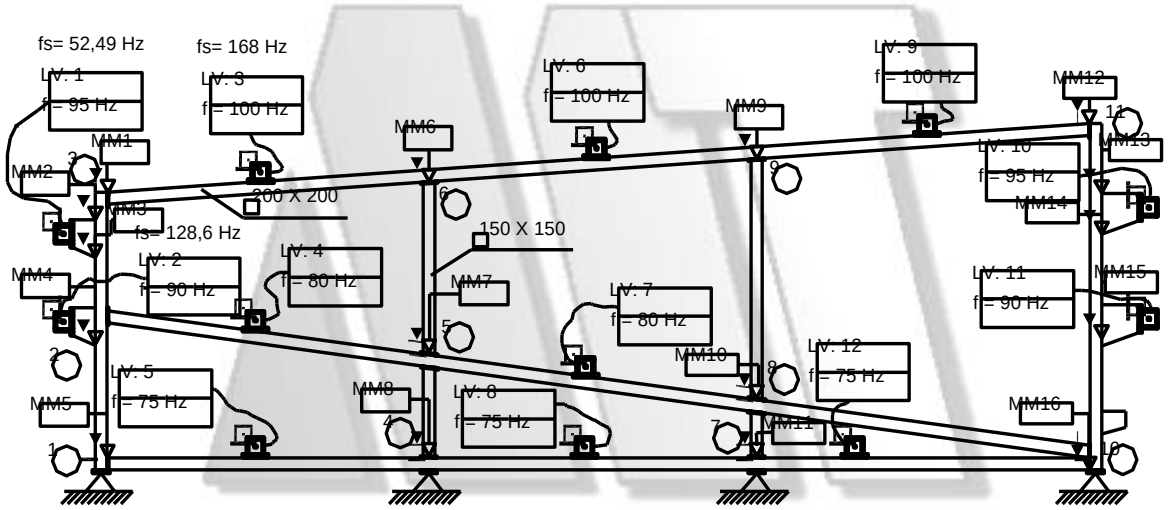
  Za ostvarivanje tehnologije (amplituda osciliranja, frekvencija osciliranja) definira se buduća lokacija vibratora, frekvencija rada i impulsna sila. Pri izboru tehnologije (1 ili više vibratora u istovremenom radu) definira se prostorni efekt učinka kako ne bi došlo do superponiranja impulsnih oscilacija. Naime, optimalni parametri relaksiranja treba da pokriju samo područje zavara i osnovnog materijala opterećenog zaostalim naprezanjima

- U trećoj fazi aktivnosti na konstrukciju se instalira adekvatna oprema. Na već definiranim lokacijama postavljaju se vibratori koji će zadovoljiti potrebne impulsne efekte (silu i frekvenciju), te senzori za detektiranje deformacija, naprezanja frekvencije i amplitude osciliranja. Kao vibrator najpovoljniji korišten je pneumatski tip sa izmjenjivom rotirajućom čahurom.

Promjenom mase čahure dobije se adekvatna impulsna sila a promjenom protoka zraka adekvatna frekvencija osciliranja. Za detekciju deformacija kod rešetkastih struktura zrakoplovnih alata i građevinskih konstrukcija koristio se deformetar ili tenzometar osjetljivosti očitanja od 0,001 do 0,01 mm.

Kod punostjenih konstrukcija sa površinski orijentiranim zaostalim naprezanjima koristile su se tenzor elektrootporne mjerne trake tipa rozete.

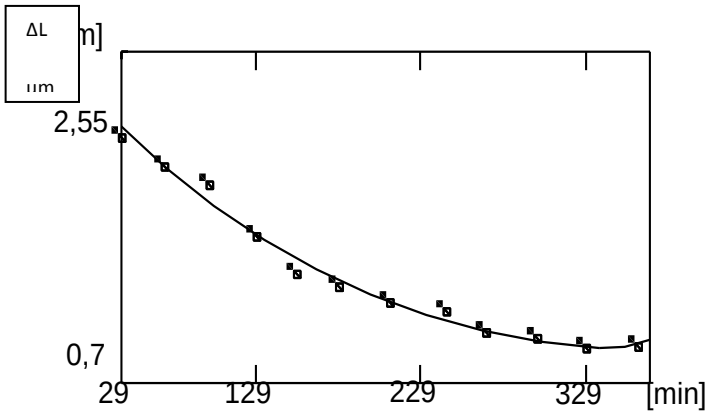
Mjerni most tipa „Spider 8“ sa mobilnim računalom je oprema koja paralelno detektira vrijednosti relaksiranja ali i učinka vibrotehnologije preko adekvatnih senzora (elektroindukcioni ili bezkontaktnih piezo davača) Vrijeme vibriranja se provodi za svaki zavareni spoj sve dok vrijednost deformiranja ne konvergira nultoj vrijednosti. Na slici 1 dan je položaj opreme i radni parametri vibrorelaksiranja na alatu za montažu krila zrakoplova urađenu u firmi «Soko» Mostar [5]



Slika 1. Lokacije vibratora i režimi vibriranja

LV- lokacije vibratora, fs - sopstvena frekvencija, f- radna deformacija, MM - mjerno mjesto

Na slici 2 dan je prikaz relaksiranja naprezanja za zavar 4 (MM4) kroz praćenje deformacijskih procesa u tijeku relaksiranja.



Slika 2 Relaksiranje naprezanja za zavar 4 (MM4)

Osnovne karakteristike ove tehnologije su relativno kratko vrijeme rada i vrlo niska cijena rada cca 100€/ t konstrukcije i osnovne opreme za rad cca 15 000 €.

U periodu 1996 do 2005 godine ovom metodom su relaksirane konstrukcije mosnih kranova, drumskih i željezničkih konstrukcija u BiH gdje se nivo zaostalih naprezanja eliminirao u vrijednostima od 40 do 80 % na pozicijama odgovornih zavara u montaži [4,5,6,19,21]

Dalji razvoj ove tehnologije usmjerio se u pravcu poboljšanja mehaničkih svojstava zavara i ZUT-a kroz povećanje energije loma ali i skraćivanja vremena za potpunu relaksiranost zaostalih naprezanja. Naime zavarene konstrukcije velike mase (mostovi, alati za montažu konstrukcija putničkih aviona) vibrorelaksiraju se relativno dugo što ima za efekt i djelomični umor materijala osobito za slučaj postojanja grešaka nehomogenosti u zavaru i loše metalografske strukture u ZUT-u.

Osnovni princip nove tehnologije je da se relaksiranje radi u samom postupku zavarivanja, gdje se uz kombiniranje toplotno unesene energije unosi i mehanička energija u mnogo manjem obimu. Na ovaj način bitno se smanjuju vrijeme i cijene vibriranja, eliminiraju nečistoće iz strukture zavara i poboljšava žilavost istoga. Na ovaj način je eliminiran i mogući umor materijala što povećava stabilnost konstrukcije u tijeku eksploatiranja. Kvalitetnom kontrolom procesa moguće je ostvariti učinak i 100% stabiliziranja strukture u vrlo masivnim čeličnim konstrukcijama. Eksperimentalne osnove nove tehnologije provedene su u Mostaru u periodu 2010 do 2012 [8,9,12].

Kroz paralelnu analizu ove dvije tehnologije pratilo se slijedeće:

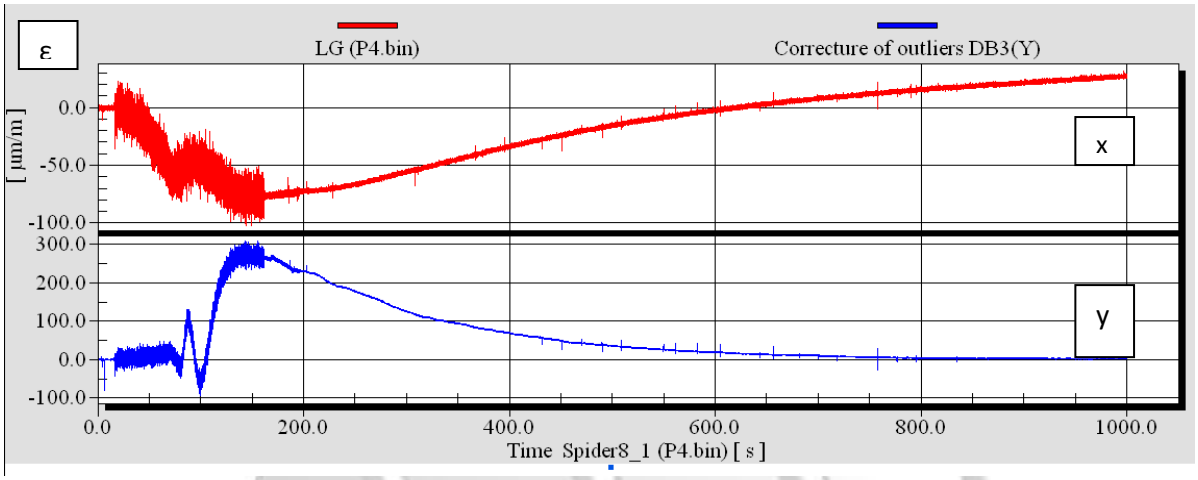
- ukupna vrijednost zaostalih naprezanja,
- vremenski period relaksiranja do vrijednosti 100%,
- mehaničke karakteristike zavara i ZUT-a (ukupna energija loma, energija inicijacije pukotine, energija širenja pukotine)

- fraktografija metalografske strukture loma u zavaru i ZUT-u.

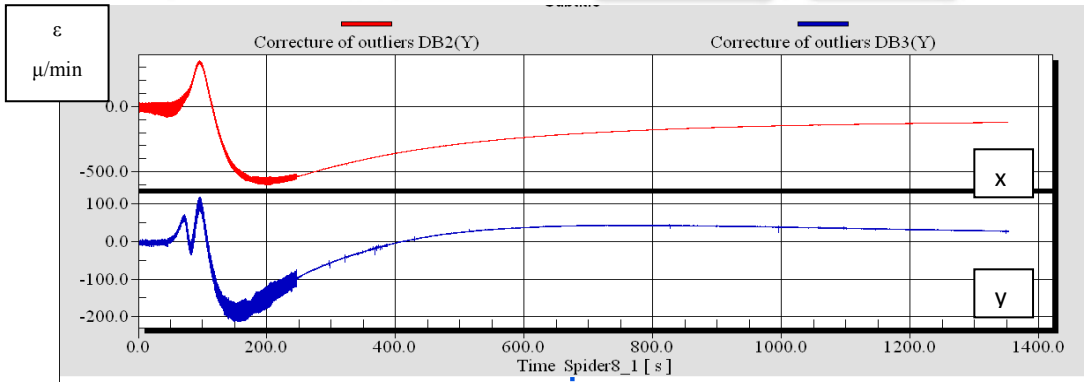
Rezultati istraživanja prikazani su kroz radove 9 i 12.

U realiziranju ovih tehnologija korištena je identična tehnologija zavarivanja na epruvetama istovjetne krutosti a za slučaj sučeljenih zavarenih spojeva. Za razliku od hladno vibriranih epruveta, toplo vibrirane su tretirane s manjom impulsnom silom zbog sprečavanja ištrcavanja rastaljenog materijala iz kupke zavara, te narušavanja karakteristika električnog luka i fluidnog toka zaštitnog plina pri CO_2 zavarivanju.

Efekti deformacijskih procesa dani su na slikama 3 i 4



Slika 3 Epruveta br.4 –toplo vibrirana
(Relativne deformacije u x i y pravcu u funkciji od vremena)



Slika 4 Epruveta br.5 –hladno vibrirana
(Relativne deformacije u x i y pravcu u funkciji od vremena)

Krajnji efekti u kompariranju ovih tehnologija su slijedeći:

- Pobudna sila vibriranja kod toplo vibriranih epruveta je bila dvostruko manja od sila za hladno vibrirane epruvete.

- Amplituda vibriranja zavara u fazi zavarivanja iznosila je 0,3 mm i nije ugrozila kvalitetu lica zavara niti karakteristike električnog luka i zaštitnog plina.

- Efektivna zona relaksiranja naprezanja iznosila je u odnosu na osu zavara 200mm kod toplo vibriranih i 150 mm kod hladno vibriranih epruveta. Efektivna zona relaksiranja sučeljenog zavara u odnosu na uzdužnu osu iznosila je po 300 mm od lokacije primijenjenog pobudnog izvora kod toplo vibriranih i po 150 mm kod hladno vibriranih epruveta.

- Ose glavnih naprezanja u odnosu na osu zavara u oba slučaja imale su promjenjive vrijednosti kuta duž zavara što je uzročilo i različitim vrijednostima komponentnih naprezanja duž zavara. Ovaj efekt je uočen i kroz radove [2,3,10,13,14]

- Proces relaksiranja komponentnih zaostalih naprezanja ne odvaja se po istom vremenskom dijagramu za slučajeve relaksiranja ortogonalnom pobudnom silom na zavar kod obje tehnologije.

- Vremenski tijek relaksiranja kod toplo vibriranih epruveta iznosio je 600 s ili 3,36 x 10^4 impulsa a kod hladno vibriranih epruveta 1000 s ili 6,6 x 10^4 impulsa za istu razinu relaksiranja zaostalih naprezanja

- Homogenost zavara toplo vibriranih epruveta sa stanovišta uključaka troske iz zraka bila je apsolutna, što nije bio slučaj kod druge tehnologije zavarivanja

- Za potpuno identičnu tehnologiju zavarivanja prosječna energija loma epruveta iz zavara bila je 9,94% veća kod toplo vibriranih u odnosu na epruvete iz hladno vibriranih struktura. Energija loma na identičnim lokacijama ZUT-a bila je za 2,15 % veća u toplo vibriranim uzorcima epruveta.

- Energija inicijacije pukotine te propagacije do stanja loma bile su za 22,27 % i 1,54 % veće u zoni zavara kod uzoraka toplo vibriranih epruveta. U zoni ZUT-a energija inicijacije i propagacije pukotine bile su veće za 1,39 % i 2,54 % kod toplo vibriranih epruveta.

ZAKLJUČAK

Na osnovi dugogodišnjih istraživanja o vrijednostima zaostalih zavarivačkih naprezanja te njihovih relaksiranja metodom unesene mehaničke i toplinske energije može se zaključiti slijedeće:

- nemoguća je tehno-ekonomska optimizacija zavarene konstrukcije bez poznavanja utjecaja tehnologije zavarivanja na vrijednosti zaostalih naprezanja za svaki tip konstrukcije i tip ostvarenog zavara.

- Kvalitetni suvremeni simulacijski alati mogu dobro prognozirati vrijednosti zaostalih naprezanja, što konstruktorima i tehnolozima olakšava proces realiziranja konstrukcije, ali se ipak preporučuje i eksperimentalni način detektiranja istih pri homologaciji tehnologija na prototipnim rješenjima.

- Pri izradi zavarenih konstrukcija sa vrlo uskim tolerancijama gabarita i adekvatnih kota (spektar krupnogabaritnih alata dijelova termoenergetske opreme struktura u robotici i sl.) neophodno je u potpunosti stabilizirati strukturu konstrukcije u naponsko deformacijskom smislu.

- Apsolutno definirana radna opterećenja svih mogućih vrsta (mehanička, toplinska, tribološka, korozijska i dr.) uz poznavanje vrijednosti predznaka i orijentacije montažnih i zaostalih zavarivačkih naprezanja konstruktoru daju mogućnost optimalnog dizajna konstrukcije sa stanovišta izbora i dimenzija ugrađenih materijala

- Uvjet za tehnološko ekonomsko optimiziranje čini paket informacija u utjecaju tehnologije izrade, montaže i eksploatacije za projektirani vijek na ergonomsku , ekološku i tehnološku stabilnost konstrukcije.

- Tehnologija vibrorelaksiranja u cilju eliminiranja zaostalih naprezanja i stabilizacije deformabilnosti struktura zavarenih konstrukcija može kvalitetno zamijeniti tehnologiju toplinske obrade na krupnogabaritnim strukturama ako se cijeli proces provodi po zacrtanoj proceduri. Ekonomski efekti primjene ove tehnologije podižu konkurentnost na tržištu firmama koje primjenjuju ovu tehnologiju

- Zajedničkim timskim radom tehnologa i konstruktora na svakoj novoj konstrukciji koje zaslužuje pažnju optimiziranja moguće je u ovisnosti o tehnologiji zavarivanja uspješno provesti i tehnologiju vibrorelaksiranja u samom procesu zavarivanja bilo da se radi u radioničkim ili montažnim uvjetima. Rezultati istraživanja (13) zaslužuju primjenu u praksi gdje se prostorne zavarene strukture vibrorelaksiraju istovremeno u dvije ravni postižući još veće efekte vibrorelaksiranja nego unošenje impulsne sile okomito na osu zavara.

LITERATURA

[1] R. Kovač: «Utjecaj mehaničkih oscilacija na formiranje strukture legure aluminija», doktorska disertacija, Fakultet tehničkih nauka Novi Sad 1980

[2] M. Behmen: «Površinski sopstveni naponi i deformacije na zavarenim spojevima legura AlMg5, AlZn4Mg2 debljine 5,10,15 mm» Magistarski rad FSB Zagreb 1978god

[3] M.Behmen « Istraživanje utjecaja karakteristika temperaturnog polja na zaostale površinske napone kod sučeljeno zavarenih limova legure AlMg5» Mašinski fakultet Mostar 1989, doktorska disertacija

[4] Behmen M & M. Bugarin «Elaborat o relaksaciji zaostalih zavarivačkih napona na konstrukcijama alata za montažu zrakoplova Orao i Galeb 4» Mostar 1988 god

[5] Behmen M & M. Bugarin « Elaborat o relaksaciji zaostalih zavarivačkih napona na konstrukcijama alata za montažu putničkog zrakoplova IL – X» Mostar 1988 god

[6] Torlo M. „Razvoj metoda vibriranja za relaksaciju zaostalih naprezanja nastalih tokom procesa zavarivanja kompleksnih konstrukcija“ Magistarski rad, Mašinski fakultet, Zenica 2002god.

[7] Bemen M. Bugarin M. Torlo M. A. Mustapić (Topić) & Isić S. «Doprinos razvoju metoda vibrorelaksacije zaostalih zavarivačkih napona na složenim metalnim konstrukcijama » Međunarodni znanstveni skup Integritet zavarenih konstrukcije 13-15.10. 2004. Beograd

[8] Bemen M., M. Torlo M. &A. Mustapić (Topić).: Possibilities of applying technology vibrational relaxation on residual stresses in welding joints and impact on the quality of weld characteristics, međunarodni znanstveni skup TMT , Prag, 2011

[9] Bemen M., M. Torlo M.& A. Mustapić (Topić): Possibilities of applying technology vibrational relaxation on residual stresses in welding joints and impact on the quality of weld characteristics, Znanstveni skup EUROJOIN 8, EWF, Pula 2012.

[10] Sabo B. „Prilog istraživanju vibracione obrade na ostatne deformacije i napone zavarenih I nosača , Fakultet tehničkih nauka Novi Sad 1988.god.

[11] Pučko B., Gličko V. „Charpy žilavost vibriranih mikrostruktura“ ISSXI05435846“ METABK“ 44 (2) 103-106

[12] M. Burzić, M. Manjgo, Lj.Milović, R.Prokić Cvetković „Utjecaj vibracija na promjenu zaostalih naprezanja i energije udara kod sučeono zavarenog spoja“ Znanstveni skup EUROJOIN 8, EWF, Pula 2012

(13) F. Hadžikadunić «Prilog razvoju metoda vibrorelaksacije zaostalih naprezanja na prostornom modelu zavarene čelične grede», doktorska disertacija Mašinski fakultet Zenica 2011. god.

[14] Avdić S. «Utjecaj parametara zavarivanja na pojavu zaostalih napona i deformacija i njihovo sprečavanje predviđanjen očekivanog stanja» doktorska disertacija,

Mašinski fakultet Mostar, 2009.god

[15] Vuherer T. «Primjena vibrorelaksacije u otklanjanju zaostalih zavarivačkih napona» magistarski rad Fakultet strojništva Maribor, 2005god.

[16] Zubčenko O.I. i dr. «Primjena vibracionih opterećenja za sniženje zaostalih napona u zavarenim spojevima» Avtomatičeskaja svarka 9, Kijev 1978

[17] Mahnenko V.I. i dr. «Preraspodjela zaostalih napona u zavarenim spojevima pri vibracionoj obradi» Avtomatičeskaja svarka 9, Kijev 1978.

[18] Ankirskj B.M. «Uticaj vibracione termičke obrade na mehanička svojstva metala zavarenog spoja čelika 20K» Svaročnoje proizvodstvo 3, Moskva 1985

[19] Behmen M. Torlo M. & Isić S. «Elaborat o vibrorelaksaciji zaostalih zavarivačkih napona na glavnim nosačima krana Q=200/50kN, L=34m», BH Steel Zenica 2004.

[20] Behmen M., Bugarin M., Mustapić (Topić) A. "Contribution to research of welded full-wall carriers deformations in welding technology" ," Welding in the wold" London 2007, Vol 51, SP1, page 783-790

SELF-ASSEMBLED ZnO NANOPOWDER OBTAINED BY SOL-GEL AND SOLVOTHERMAL METHODS

G. Branković[1], D. Luković Golić[1], A. Rečnik[2], N. Daneu[2], S. Bernik[2], M. Šćepanović[3], and Z. Branković[1]

[1] Institute for Multidisciplinary Research, Kneza Višeslava 1, 11030 Belgrade, Serbia
[2] Jožef Štefan Institute, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenia
[3] Center for Solid State Physics and New Materials, Institute of Physics, University of Belgrade, Pregrevica 118, 11080 Belgrade, Serbia

Abstract

Recent development of nanotechnology and expansive production of nanopowders have actualized the interest in self-assembling processes which could occur during nanopowder synthesis. Polar ZnO has a dipole moment which could be an important factor in the self-assembling process. In our research ZnO nanopowder was obtained by the sol-gel method from an ethanol solution of zinc acetate dihydrate. In this synthesis the layered zinc hydroxide acetate (ZHA) is an intermediate compound that further transforms into hexagonally shaped ZnO crystallites – nanoplates (d = 4 nm). The obtained ZnO powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, thermogravimetric (TG) and differential thermal analyses (DTA), as well as high-resolution transmission electron microscopy (TEM) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). Self organization of primary nanoplates was noted by transmission electron microscopy and confirmed by detailed Rietveld refinement and Raman analysis. Further solvothermal treatment was applied in order to promote the self-assembling process. The presence of smaller particles and pores inside the larger hexagonal plates and the single-crystal diffraction pattern confirmed the mesocrystalline nature of the solvothermally prepared ZnO particles. In this study we have shown that it is possible to prepare ZnO mesocrystals without the aid of special organic additives, or face-specific organic molecules, starting from a simple precursor such as an ethanol solution of zinc acetate dihydrate.

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF MULTIFERROIC $YMnO_3$ NANOPOWDERS

Z. Branković[1], Z. Marinković Stanojević[1], M. Počuča Nešić[1], Z. Jagličić[2], M. Jagodič[2] and G. Branković[1]

[1]Institute for Multidisciplinary Research – University of Belgrade, Belgrade, Serbia
[2]Institute of Mathematics, Physics and Mechanics, Ljubljana, Slovenia

Abstract

Manganites, such as $BiMnO_3$ or $REMnO_3$ (RE = rare earth), are an important class of the multiferroic materials. The rare earth (RE) manganites, RE = Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, crystallize in hexagonal or orthorombic perovskite type crystal structure depending on RE's ionic radius. Orthorhombic $YMnO_3$ exhibits an incommensurate antiferromagnetic transition at around T_N = 40 K and the ferroelectric transition at lower temperature of 31 K. The hexagonal $YMnO_3$ is multiferroic material exhibiting ferroelectricity and antiferromagnetic properties with a strong coupling between them, with ferrielectric order up to high temperatures >600°C and simultaneous ferrielectric and antiferromagnetic order below 75 K. In this work single phase hexagonal $YMnO_3$ powder was prepared starting from $Y(CH_3COO)_2{\cdot}xH_2O$, $Mn(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$, $KMnO_4$, and KOH using a method of hydrothermal synthesis (200°C for 2 h) followed by calcination in temperature range of 1,000-1,200°C for 2 h. According to FESEM analysis calcined powder consisted of submicronic, partially sintered $YMnO_3$ particles uniform in shape and size. Magnetic measurements indicated ferrimagnetic properties which were explained by a nonstoichiometry of the obtained compound and an excess of manganese confirmed by ICP analysis, but also by local presence of small amount of Mn_3O_4 which was below detection limit of X-ray powder diffraction analysis.

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT BY ANNEALING ON THE MICROSTRUCTURAL CONSTITUENT PROPERTIES OF AlSi8Cu3 ALLOY

UTJECAJ TOPLINSKE OBRADE ŽARENJEM NA SVOJSTVA MIKROSTRUKTURNIH KONSTITUENATA AlSi8Cu3 LEGURE

Zdenka Zovko Brodarac[1], Davor Stanić[2], Katarina Terzić[1]

[1] University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, Sisak, Croatia
[2] CIMOS, P.P.C. Buzet d.o.o. Buzet, Croatia

Preliminary notice / Prethodno priopćenje

Abstract

Hypoeutectic aluminum - silicon casting alloys such as AlSi8Cu3 (EN 46 200 AC) are of primary importance for wide commercial applications in automotive industry for safety components, such as engine parts. The design of materials through the selection of the chemical composition, melt treatment by inoculation and modification, annealing and correctly developed casting technology could improve castings properties. Due to castings complex geometry, it is sometimes necessary to provide heat treatment such as annealing after casting. Rigorous regime with a relatively high temperature and long holding time indicates the microstructural changes in the material, thus indirectly affecting the mechanical properties of the material. An important aspect for further improvement and application is to develop a better understanding of the microstructural constituent changes due to provided heat treatment.

The aim of this study was to determine the change in properties of microstructural constituents of separately cast test samples AlSi8Cu3 alloy due to obtained annealing. Metallographic analysis established the following microstructural constituents: α_{Al} primary dendrites, eutectic ($\alpha_{Al}+\beta_{Si}$) and intermetallic phases based on copper stoichiometry Al-Al_xCu-Si, $Al_xMg_ySi_zCu_w$. Annealed microstructure has been changed as more uniform distribution of primary aluminum dendrites, its copper enrichment, and therefore fragmentation of the past solidifying phases based on copper. It has been determined that some difference in distribution, ratio, elongation and microhardness occurred in heat treated samples when compared to those in as-cast state.

Key words: Al-Si alloys, microstructure, heat treatment

Sažetak

Podeutektičke aluminij – silicij ljevačke legure poput AlSi8Cu3 (EN AC 46200) su od osnovne komercijalne važnosti zbog široke primjene za automobilske sigurnosne komponente poput dijelova motora. Svojstva legure nastoje se poboljšati dizajniranjem materijala putem odabira kemijskog sastava, obradom taljevine cijepljenjem i modifikacijom, toplinskom obradom i ispravno proračunatom tehnologijom lijevanja. Kod odljevaka kompleksne geometrije ponekad je neophodno nakon lijevanja provesti postupak toplinske obrade žarenjem. Rigorozni režim s relativno visokom temperaturom i dužim vremenom zadržavanja indicira mikrostrukturne promjene u materijalu, a time indirektno utječe na mehanička svojstva materijala. Važan aspekt za daljnja poboljšanja i primjenu je bolje razumijevanje mikrostrukturnih i mehaničkih značajki legure usporedbom mikrostrukturnih i mehaničkih značajki sa i bez primjene naknadne toplinske obrade.

Cilj ovog rada bio je utvrditi promjenu u svojstvima mikrostrukturnih konstituenata odvojeno lijevanih ispitnih uzoraka AlSi8Cu3 legure uslijed provedenog žarenja. Metalografskim metodama su ustanovljeni sljedeći mikrostrukturni konstituenti: primarni dendriti α_{Al}, eutektik (α_{Al} + β_{Si}) i intermetalne faze na osnovi bakra stehiometrije Al_xCu, $Al_xMg_ySi_zCu_w$. Mikrostruktura nakon toplinske obrade žarenjem doživljava promjene u smislu ravnomjernije raspodjele dendrita primarnog aluminija, obogaćivanja istog bakrom, te usitnjavanjem posljednjih skrućujućih faza na osnovi bakra. Utvrđene su odgovarajuće promjene u raspodjeli, udjelu, izduženju i mikrotvrdoći toplinski obrađenih uzoraka u odnosu na one u primarnom lijevanom stanju.

Ključne riječi: Al-Si legura, mikrostruktura, toplinska obrada

UVOD

Podeutektičke aluminij – silicij ljevačke legure poput AlSi8Cu3 (EN AC 46200) su pronašle široku primjenu u automobilskoj industriji za sigurnosne komponente. Slijedom toga, nameće se imperativ konstantnog poboljšavanja svojstava legure odabirom kemijskog sastava, obradom taljevine cijepljenjem i modifikacijom, toplinskom obradom i pravilnom tehnologijom lijevanja.
Slijed skrućivanja podeutektičkih Al – Si legura započinje izdvajanjem primarnih dendrita aluminija α_{Al} koji postaju nepokretni zbog stvaranja dendritne mreže, kada dođe do sudaranja dendrita u točki koherencije [1,2]. Precipitacija eutektičkih zrna ($\alpha_{Al} + \beta_{Si}$) može se odvijati na primarnim zrnima α_{Al}, ili nezavisno, s različitom kristalografskom orijentacijom od primarnog α_{Al}, na već prisutnim fazama bogatim na željezu ili nečistoćama, što je uočeno u stroncijem modificiranim legurama [3]. Osnovna eutektička reakcija je binarna aluminij – silicij reakcija koja prethodi i/ili je praćena relativno malom količinom ternarnih i kvaternarnih eutektičkih reakcija. Brojni parametri utječu na rast i morfologiju aluminij – silicij eutektika [3]. Najvažniji su kemijska modifikacija [4] i brzina hlađenja [5], ali i naknadna toplinska obrada [6]. Temperature pri kojima se odvijaju opisane reakcije prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Slijed skrućivanja AlSi8Cu3 legure [1]

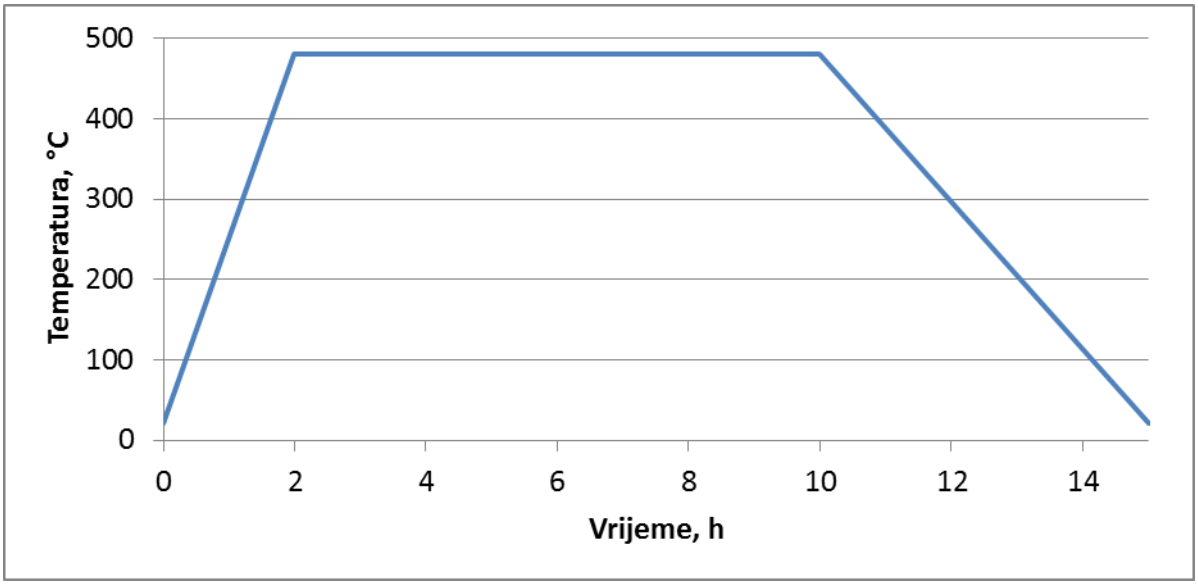
Reakcija br.	Reakcija	Pretpostavljena temperatura, °C
1	Razvoj dendritne mreže i $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$	568
2	$L \rightarrow Al+Si+Al_5FeSi$	575
3	$L \rightarrow Al+Si+Mg_2Si+Al_8Mg_3FeSi_6$	554
4	$L+Mg_2Si+Si \rightarrow Al+Al_5Mg_8Si_6Cu_2$	529
5	$L \rightarrow Al+Al_2Cu+Al_5FeSi+Si$	525
6	$L \rightarrow Al+Si+ Al_5Mg_8Si_6Cu_2$	507

Aluminijske ljevačke legure se legiraju širokim rasponom elemenata, a osnovni su silicij, magnezij i bakar, uz željezo kao vrlo uobičajenu nečistoću. Potpuni učinak otopljenih elemenata na aluminij – silicij eutektik nije potpuno objašnjen. Povećanjem sadržaja silicija, povećavaju se tvrdoća, vlačna čvrstoća i granica razvlačenja, međutim njegova povišena koncentracija implicira smanjenje duktilnosti [4,7]. Magnezij i bakar se često dodaju u aluminij – silicij legure radi očvršćivanja aluminijske faze. Dodatkom male količine magnezija, 0,3 – 0,7%, mehanička svojstva poput granice razvlačenja i vlačne čvrstoće će pokazati znatan porast. Ovo poboljšanje u čvrstoći biti će pripisano intermetalnom spoju Mg_2Si koji uglavnom precipitira u metalnoj osnovi pod utjecajem starenja [4-5]. Mehanička svojstva, vlačna čvrstoća i duktilnost ovise o tome je li bakar prisutan u krutoj otopini ili u obliku faze izlučen kao mreža na granicama zrna. Ukoliko je bakar otopljen u metalnoj osnovi, čvrstoća će rasti. S druge strane, ukoliko bakar precipitira u obliku kontinuirane mreže na granicama zrna, očekuje se gubitak duktilnosti [8] i povećava mikroporoznost [6].

Često se, u okviru uobičajene procedure završne obrade odljevaka (npr. radi odstranjivanja jezgri) i/ili ciljanog poboljšavanja nekih svojstava, primjenjuje postupak toplinske obrade žarenjem, koji može utjecati na mikrostrukturne promjene i time indirektno promjene u svojstvima odljevaka.
U ovom se radu pokušao utvrditi utjecaj toplinske obrade žarenjem u okviru završne ljevačke obrade odljevaka na mikrostrukturne i mehaničke značajke odvojeno lijevanih ispitnih uzoraka AlSi8Cu3 legure.

MATERIJALI I METODE

Metodologija ispitivanja obuhvatila je ispitivanja mikrostrukturnih i mehaničkih značajki odvojeno lijevanih uzoraka AlSi8Cu3 legure u lijevanom i toplinski obrađenom stanju. Primijenjena je toplinska obrada žarenjem sljedećeg režima: zagrijavanje, počevši od sobne temperature do temperature žarenja od 480°C u trajanju od 2 sata, zadržavanje na konačnoj temperaturi žarenja 8h i hlađenje na zraku, kako je prikazano slikom 1.



Slika 1. Primijenjeni režim toplinske obrade žarenjem

Uzorci u toplinski obrađenom i neobrađenom stanju ispitani su standardnim metodama ispitivanja vlačne čvrstoće, granice razvlačenja i istezljivost [9]. Izmjerena im je mikrotvrdoća mikrotvrdomjerom LeicaVMHT pod opterećenjem od 0,5 N.
Toplinski obrađeni i neobrađeni uzorci za mikrostrukturna ispitivanja pripremljeni su standardnom metodom brušenja i poliranja, te nagrizanjem u razrijeđenoj (0,5%) HF tijekom 5s. Mikrostrukturna ispitivanja provedena na optičkom mikroskopu Olympus GX 51 i pretražnom elektronskom mikroskopu TescanVega (SEM) opremljenom energijskim disperzivnim spektrometrom Brüker (EDS).
Optičkom metalografskom analizom uspoređene su morfologije izdvojenih precipitata s onim u literaturi i provedeno je vizualno prepoznavanje, a elektronska mikroskopija omogućila je detaljan uvid u sastav faza, kao i raspodjelu pojedinih elemenata na ispitivanom području. Provedena je analiza kvantitativna analiza identificiranih

mikrostrukturnih konstituenata na optičkom mikroskopu pomoću programske podrške za analizu slike AnalysisResearchLab®.

REZULTATI I DISKUSIJA

Kemijski sastav ispitivane legure, kao i usporedni, zahtjevan europskom normom, prikazani su tablicom 2.

Tablica 2. Kemijski sastav ispitivane legure, te usporedni kemijski sastav propisani normom [10]

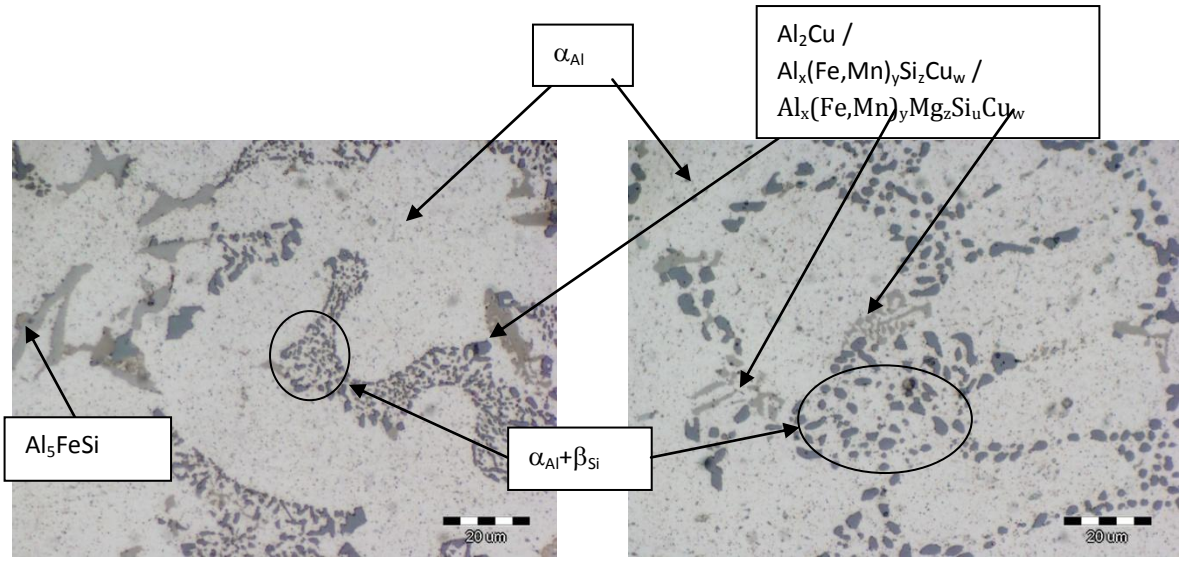
Kem. element / Oznaka		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Ni	Pb	Al
		w/%									
Ispitivani uzorak	sr.vr.	9,34	0,61	2,30	0,30	0,39	0,76	0,14	0,04	0,003	ostatak
EN 1706:1998 (AC 46200)	min.	7,5		2,00	0,15	0,05					ostatak
	max.	9,5	0,80	3,50	0,65	0,55	1,20	0,25	0,35	0,25	

Kemijski je sastav ispitanog uzorka u skladu sa zahtjevima normi.
Očekivana mehanička svojstva legure AlSi8Cu3 prema EN 1706:1998 [10] normi uspoređena s vrijednostima odvojeno lijevanih ispitnih uzoraka za mehanička ispitivanja [12] sa i bez provedene toplinske obrade, prikazana su u tablici 3.

Tablica 3. Usporedne vrijednosti mehaničkih svojstava AlSi8Cu3 legure u lijevanom i žarenom stanju, te vrijednosti propisane normom [10].

	R_{P02} / MPa	R_m / MPa	A_5 / %	$HV_{0,5}$
Ispitivana legura/ Lijevano stanje	**171**	**229**	**1,9**	**97,3**
Ispitivana legura/ Žareno stanje	**169**	**253**	**2,5**	**110,5**
EN 1706	**90**	**150**	**1,0**	**60**

Usporedba lijevanog i žarenog stanja ukazuje na povećanje vlačne čvrstoće i istezanja, te značajno povećanje mikrotvrdoće ($HV_{0,5}$) u toplinski obrađenim uzorcima, čije vrijednosti značajno premašuju one propisane normom.
Nastali mikrostrukturni konstituenti veličinom, morfologijom i raspodjelom direktno utječe na mehanička svojstva odljevaka od AlSi8Cu3 legure što je bio cilj istraživanja ovog rada. Ispitivanja optičkom mikroskopijom dala su usporedne mikrografije toplinski neobrađenih i obrađenih uzoraka, kako je prikazano na slici 2.



a) **b)**

Slika 2. Usporedni prikaz mikrostrukture toplinski neobrađenih i obrađenih uzoraka AlSi8Cu3 legure.
a)Lijevano stanje (F); b)Toplinski obrađeno stanje (T).

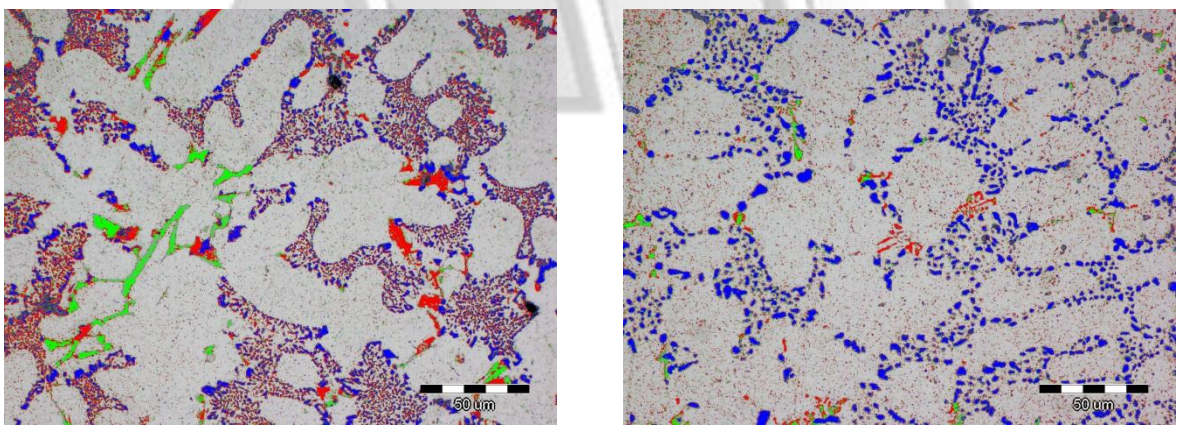
Mikrostruktura lijevanog stanja legure otkriva dendritnu mrežu primarnog aluminija α_{Al} ispresijecanog intermentalnim fazama na osnovi željeza (Al_5FeSi). Podmodificirani eutektik miješane igličasto-vlaknaste morfologije ($\alpha_{Al}+\beta_{Si}$) javlja se u interdendritnim prostorima. Posljednje skrućujuće sekundarne eutektičke faze na osnovi bakra pogurane su na granice zrna i imaju različite grublje morfologije.
Kod uzoraka u toplinski obrađenom stanju uočava se jednolika distribucija dendritne mreže, te ravnomjerna raspodjelu potpuno modificiranog, vlaknastog eutektičkog silicija u interdendritnim prostorima. Sekundarnih eutektičkih faza na osnovi bakra značajno je manje nego u lijevanom stanju i daleko su finije, ali su još uvijek različitih morfologija.
Pretražna elektronska mikroskopija omogućila je identifikaciju pojedinih mikrostrukturnih konstituenata. Utvrđena je prisutnost tri intermetalne faze na osnovi bakra: ternarni eutektik Al-Al_2Cu-Si, kompleksne intermetalne faze sa željezom i manganom $Al_x(Fe,Mn)_ySi_zCu_w$, te faza koja uz željezo i mangan sadrži još i magnezij $Al_x(Fe,Mn)_yMg_zSi_uCu_w$. Rezultati ispitivanja kemijskog sastava pojedinih faza prikazani su tablicom 4.

Tablica 4. Kemijski sastav pojedinih mikrostrukturnih konstituenata u uzorcima toplinski neobrađenih (F) i obrađenih uzoraka (T) AlSi8Cu3 legure.

w / %	Faza							
	Metalna osnova		Al-Al_2Cu-Si		$Al_x(Fe,Mn)_ySi_zCu_w$		$Al_x(Fe,Mn)_yMg_zSi_uCu_w$	
	F	T	F	T	F	T	F	T
Al	97,16	95,70	73,37	95,70	59,63	64,55	55,54	54,91
Si	-	-	23,79	-	6,95	6,08	6,35	7,67
Cu	2,84	4,30	2,84	4,30	5,17	5,96	16,42	18,31
Fe	-		-	-	19,65	16,22	13,06	7,44
Mn	-		-	-	8,61	7,19	6,86	8,47
Mg	-		-	-	-	-	1,78	3,19

Navedene faze postaju finije i morfološki kompaktnije, ali i bogatije na sadržaju Mg i Cu, što se smatra odgovornim za povećanje čvrstoće uzorka. Budući se toplinska obrada žarenjem provodi pri temperaturi (480°C) bliskoj temperaturnom intervalu stabilnosti sekundarnih bakrenih faza (507-529 °C) očekuje se izravan utjecaj kroz djelomično otapanje. Utvrđeno je očekivano obogaćivanje primarne aluminijske faze na bakru uslijed provedene toplinske obrade.

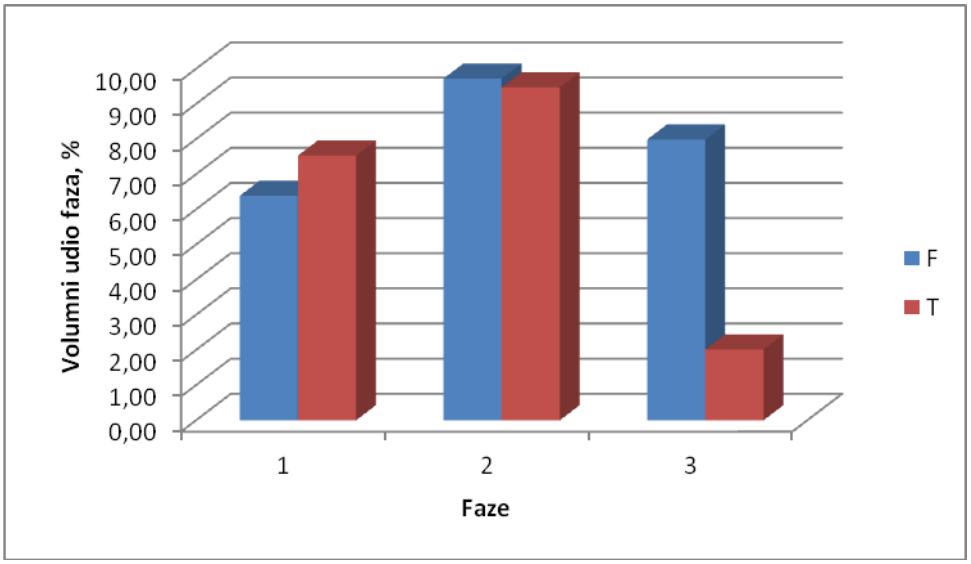
Mikrostrukturna ispitivanja obuhvatila su klasifikaciju veličine i udjela pojedinih faza u lijevanom i toplinski obrađenom stanju, na osnovu fazne analize mikrostrukturnih slika, kako je prikazano slikom 3.



a) b)

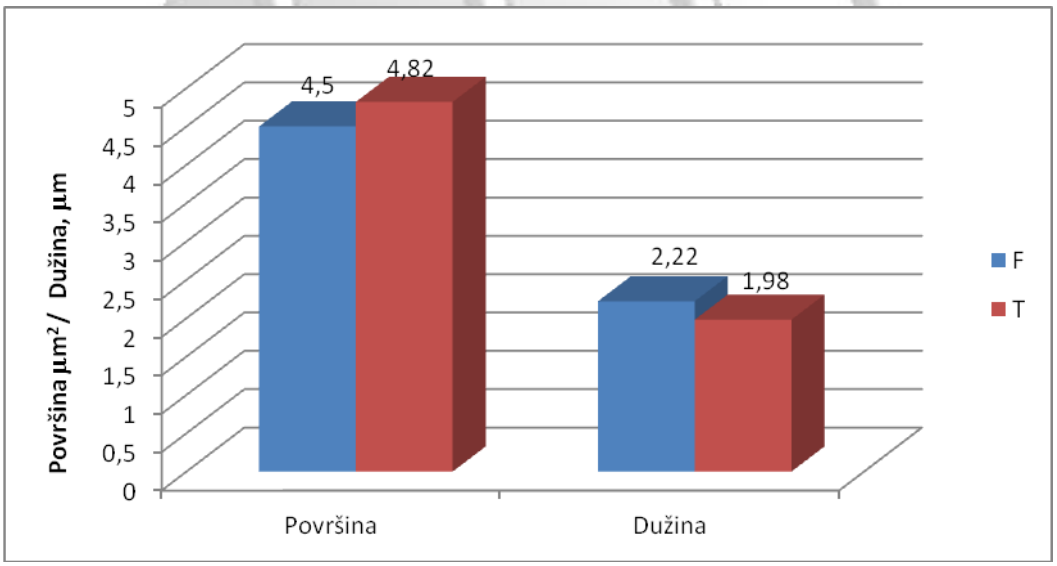
Slika 3. Usporedni prikaz fazne analize mikrostruktura toplinski neobrađenih i obrađenih uzoraka AlSi8Cu3 legure, povećanje 500x
a)Lijevano stanje (F), b)Toplinski obrađeno stanje (T).
Legenda: zeleno – faze na osnovi željeza; plavo – faze na osnovi silicija; crveno – faze na osnovi bakra

Fazna analiza mikrostrukturnih konstituenata na osnovi željeza (Fe), silicija (Si) i bakra (Cu) rezultirala je različitim udjelom pojedinih faza u metalnoj osnovi u lijevanom (F) i toplinski obrađenom (T) stanju, kako je prikazano dijagramom na slici 4.



Slika 4. Fazna analiza mikrostruktura toplinski neobrađenih (F) i obrađenih (T) uzoraka AlSi8Cu3 legure. Legenda: 1-Faze na osnovi željeza (Fe); 2-Faze na osnovi silicija (Si); 3-Faze na osnovi bakra (Cu)

Uočava se približno sličan udio faza na osnovi Fe i Si, dok je utvrđen značajan pad udjela faza na osnovi Cu u toplinski obrađenom stanju (7,99%→2,02%). Utvrđene vrijednosti upućuju na to da su visokotemperaturne faze na osnovi Fe i Si neosjetljive na toplinsku obradu, dok žarenjem dolazi do otapanja dijela niskotemperaturnih bakrenih faza, čime njihov udio u mikrostrukturi pada.
Slikom 5 prikazana je razlika prosječne površine i dužine svih čestica mikrostrukturnih konstituenata o provedenoj toplinskoj obradi.



Slika 5. Prosječna površina i dužina čestica u mikrostrukturi toplinski neobrađenih (F) i obrađenih (T) uzoraka AlSi8Cu3 legure

Pokazalo se da ukupna prosječna površina čestica u toplinski obrađenim legurama neznatno raste, dok prosječna dužina svih čestica pada što se pripisuje utjecaju žarenja u smislu otapanja pojedinih faza, ravnomjernije distribucije mikrostrukturnih konstituenata i učinka modifikacije.

ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je utvrditi utvrditi utjecaj toplinske obrade žarenjem u okviru završne ljevačke obrade odljevaka na mikrostrukturne i mehaničke značajke odvojeno lijevanih ispitnih uzoraka AlSi8Cu3 legure.
Metalografskim metodama ispitivanja su ustanovljeni sljedeći mikrostrukturni konstituenti: primarni dendriti α_{Al}, eutektik (α_{Al} + β_{Si}) miješane podmodificirane morfologije u lijevanom stanju i potpuno modificirane vlaknaste morfologije i intermetalne faze na osnovi bakra stehiometrije Al-Al_2Cu-Si, kompleksne intermetalne faze sa željezom i manganom $Al_x(Fe,Mn)_ySi_zCu_w$, te još dodatno s magnezijem $Al_x(Fe,Mn)_yMg_zSi_uCu_w$.
Mikrostruktura nakon toplinske obrade doživljava promjene u smislu ravnomjernije raspodjele dendrita primarnog aluminija, obogaćivanja istog bakrom za 1,46 mas.% (0,63 at.%), što objašnjava povećanje čvrstoće za 24 MPa i istezanja za 0,6 %, te značajnog povećanja mikrotvrdoće (97,3 → 110,5 HV0,2). Bakrene faze postaju finije i obogaćuju se magnezijem i bakrom toplinskom obradom što daje doprinos povećanju čvrstoće legure. Utvrđen je pad prosječne dužine čestica s provedenom toplinskom obradom što ukazuje na djelomično otapanje niskotemperaturnih sekundarnih eutektičkih faza i ravnomjerniju distribuciju mikrostrukturnih konstituenata.
Općenito je utvrđen pozitivan učinak toplinske obrade žarenjem na razvoj mikrostrukture i mehaničkih svojstava uzoraka AlSi8Cu3 legure.

LITERATURA

[1] L. Backerund, G. Chai, J. Tamminen, Solidification Characteristics of Aluminium Alloys, Volume 2, Foundry Alloys, AFS/Skanaluminium, Stockhlom, 1999.
[2] L. Arneberg, G. Chai, L. Bäckerud, Determination of dendritic coherency in solidifying melts by rheological measurements, Materials Science and Engineering A, A173, 1993, 101-103
[3] K. Dahle, J. Hjelen, L. Arnberg, Formation of hypoeutectic Al-Si alloys, Proceedings of the 4th Internetional Conference on Solidification Processing, Sheffield, 1997, 527-530
[4] C. H. Cáceres, I. L. Svensson, J. A. Taylor, Strength –Ductility behaviour of Al-Si-Cu-Mg casting alloys in T6 Temper, International Journal of Cast metals Research, 2002.
[5] S. Shivkumar, C. Keller, M. Trazzera, D. Apelian, Precipitation hardening in A356 alloys, Production, Fabrication and Recycling of Light Metals.
[6] G. A. Edwards., G. K. Sigworth, C.H. Cáceres, StJohn, D. H., Barresi, J., Microporosity formation in Al-Si-Cu-Mg casting alloys, AFS Transaction, Vol. 105, 1997, 809-818
[7] T. Takaai, M. Koga, Y. Nakayama, Heat treatment and mechanical properties of A356 aluminium casting alloys, Light Metals Processing and Applications.
[8] Z. Li, A. M. Samuel, F. H. Samuel, C. Ravindran, S. Valtierra, H. W. Doty, Parameters controlling the performance of AA319-type alloys, Part I. Tensile properties, Materials Science and Engineering, September 2003.
[9] …ISO 6892-1:2009, Metallic materials -- Tensile testing -- Part 1: Method of test at room temperature
[10] …EN 1706:1998 Aluminum and aluminum alloys – Castings – Chemical compositions and mechanical properties

THE OFFSET PRINTING PLATE CHARACTERISTICS RELATED TO DEVELOPING PROCESS

Tomislav Cigula[1], Sanja Mahovic Poljacek[1], Tamara Tomasegovic[1], Miroslav Gojo[1]

[1] University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Getaldiceva 2, Zagreb, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Offset printing is one of the most common printing techniques used today. It is characterized by two features, the printing ink is not transferred directly from the printing plate to the printing substrate and the selective ink adsorption in the printing process is achieved by opposite physical-chemical properties of printing and nonprinting areas. The majority of the printing plates are built from aluminium foil, which is chemically and electrochemically processed in order to form rough and porous aluminium-oxide film and coated by a photoactive coating.

In the plate-making process the plate is exposed to a certain electromagnetic irradiation and then developed to remove parts of the photoactive coating. The developing solutions are in often highly alkaline solution and could dissolve aluminium oxide layer.

The aim of this paper is to determine the influence of the developer temperature on the printing plate characteristics. For that purpose, printing plate samples were made by varying developer temperature. Contact angle was measured to evaluate developer's temperature influence on the nonprinting areas, and coverage values were measured for evaluation of the image elements transfer on the printing plate.

The results have shown that the developer's temperature influences both, the printing and nonprinting areas. The contact angle on the nonprinting areas has polynomial dependence on the developer temperature while increase of the developer temperature causes coverage values to decrease.

This research has proved that changing developer temperature in the plate-making process influences printing and nonprinting areas which makes it a significant parameter to watch and optimize for every plate-making process to ensure best possible results in reproduction.

Key words: lithography, printing plate, developing process

INTRODUCTION

Offset printing is a technique with two main features, first the printing ink is from the printing plate onto the printing substrate transferred by a cylinder coated with rubber blanket and secondly, selective ink adsorption on the printing plate is achieved by opposite physical-chemical properties of printing and nonprinting areas. The nonprinting areas are hydrophilic and in the printing process adsorb fountain solution while the printing areas are hydrophobic and oleophilic which enables them to adsorb oil based printing ink [1].
Most commonly used printing plates are made of aluminium foil which is mechanically, chemically and electrochemically processed in order to cover aluminium base with a rough, porous aluminium-oxide film. The aluminium-oxide film has to have surface characteristics which will enable it good adsorption of the photoactive coating in the plate preparing and adsorption of the fountain solution in the printing process [2]. The plate making process contains two main processes, the exposure of the photoactive coating by a proper electromagnetic irradiation which will induce a photoactive chemical reaction in the coating and depending on type make it soluble or insoluble in defined solution. The second step is the developing process which dissolves soluble parts of the photoactive coating.
Developers are related to the photoactive coating but a lot of developers are alkaline solution with high pH value. As aluminium-oxide is amphoteric [3], it can be dissolved in acid and base solution and therefore could be dissolved after photoactive coating is removed from its surface [4]. This fact makes optimization of the developing process highly important because surface structure of the aluminium-oxide is essential in conducting a stable printing process and in achieving high quality imprints.

This paper aims to determine influence of the developer temperature on the surface characteristics of the nonprinting areas on the printing plate, but also on the transfer of the image on the printing plate.

MATERIALS AND METHODS

For the purpose of this research a series of the samples are made of aluminium offset printing plates coated with diazo positive photoactive coating. A commercial alkaline solution, in which potassium hydroxide is active component, was used as a developer.
The samples of the printing plate were exposed by a metal halide lamp equipped with photo integrator which ensures same energy amount at the plate surface. They were all the same size (30 cm^2) and developed in freshly prepared developer. The volume of the developer was 90 cm^3 and developing duration was 20 s for all samples. The developing process was conducted at room temperature and humidity. The parameter which has been altered in the developing process was temperature of the developer, from 15 to 25 ^oC by step of 2,5 ^oC.
For the evaluation of the printing elements a test strip of 11 fields with coverage values of 0 – 100 % by step of 10% was copied on the printing plate by exposing photoactive coating through prepared masking film. To get better insight, the test strip was made in two screen rulings (higher screen ruling means better quality imprint). The developing process was conducted as mentioned above, in freshly prepared developer while having all parameters constant except solution temperature. Samples were denominated as

T1 – 15°C, T2 – 17,5°C, T3 - 20°C, T4 – 22,5°C , T5 - 25°C.
The analysis of the nonprinting areas was made by measuring contact angle when applying two types of fountain solutions on them. Previous research showed that contact angle could be a method in defining optimal developing time [5] and therefore it could be a good method in defining influence of the developer's temperature on the nonprinting areas. Two samples of fountain solution were prepared, Solution A was made by adding buffer, additive for electrical conductivity correction and propane-2-ol in demineralised water. As propane-2-ol has bad ecological influence [6], there are developments of the "alcohol free" fountain solution, so Solution B was that kind. The contact angle measurement was performed by Dataphysics' OCA 30 unit using Sessile drop measuring method.

The printing areas were observed by measuring coverage values. The measurements were performed by Gretag Macbeth iCPlate II platereader. This is an optical based unit which records greyscale enlarged photograph, automatically performs conversion into a black-white photo. The unit enables measurement of coverage values, dot diameter, screen ruling, screen angle and visual coverage.

RESULTS AND DISCUSSION

The investigation had two key points, evaluation of the nonprinting areas by measuring contact angle and evaluation of the image transfer by measuring coverage values on the printing plate.

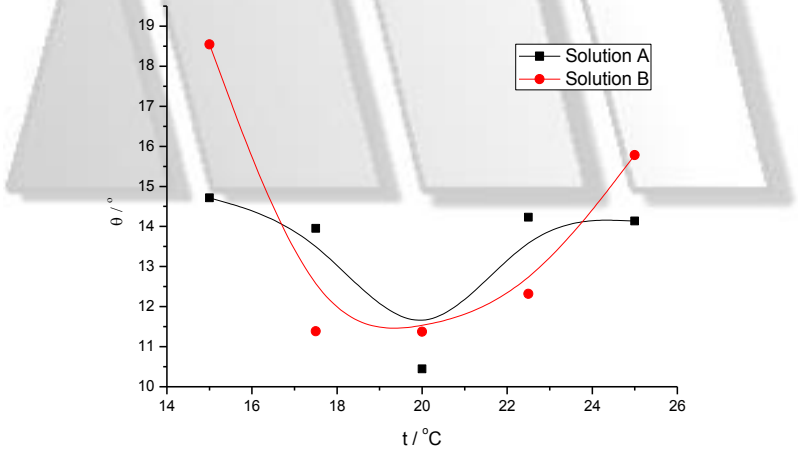
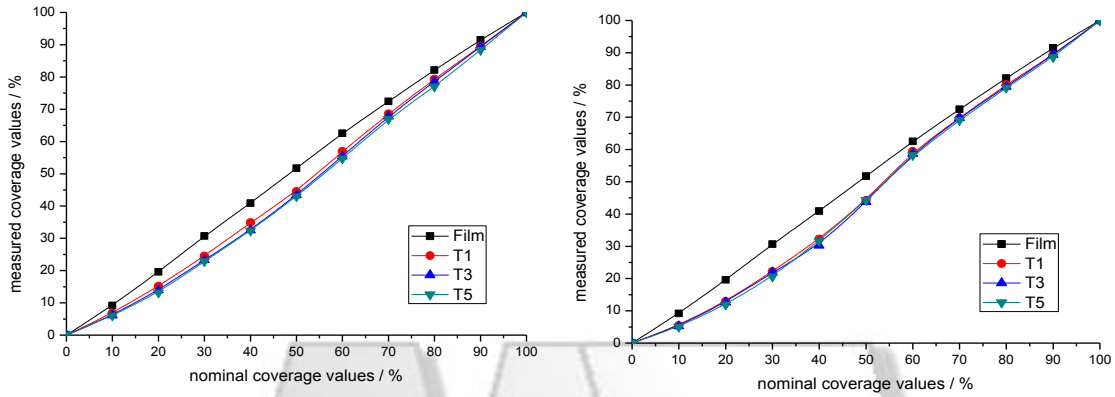


Figure 1. Results of the contact angle measurements

In Figure 1 one can see results of the contact angle measurement. The results show that increasing developer's temperature causes decrease of the contact angle value until reaching minimal value and then the contact angle value increases. The behaviour of the contact angle is for both solutions more or less the same, but contact angle of the Solution A is more stable. Difference between maximal and minimal contact angle value is 4.3° by application of Solution A and 7.2° by applying Solution B.

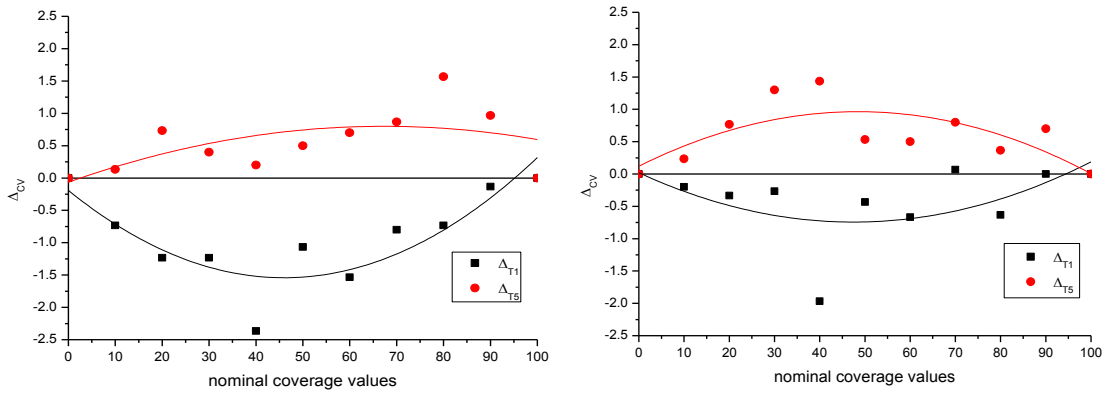
These results indicate that in lower developer temperatures, chemical reaction is slower and the developing time in not long enough to remove hydrophobic photoactive layer from the aluminium-oxide surface. Increasing developer temperature, chemical reaction speed increases and by 20°C removes photoactive coating completely. Increasing temperature gives time to dissolve parts of the rough aluminium-oxide surface, causing increase of the contact angle values.



a) b)

Figure 2. Results of the coverage values a) screen ruling of 85 lcm^{-1}, b) screen ruling of 120 lcm^{-1}

As difference in the coverage values are not very high, in diagram, presented in Figure 2, are shown values measured on three samples, T1, T3 and T5. In Figure 2 one could see that coverage values on the printing plate are smaller than on the masking film regardless of the developing process and used screen ruling which is the consequence of the undercopying caused by the angle of light incidence. Furthermore, increasing developer temperature causes decrease of the coverage values on the printing plate (Figure 3, Δ_{Ti} is difference between samples T3 and Ti, i = 1, 5).



a) b)

Figure 3. Difference of the coverage values a) screen ruling of 85 lcm^{-1}, b) screen ruling of 120 lcm^{-1}

The difference between coverage values on the printing plate samples (Δ_{CV}) was calculated using equation (1).

$$\Delta_{CV} = CV_{T3} - CV_{Ti}, i = 1,5 \quad (1)$$

The results presented in Figure 3 show that difference between coverage values on the sample T3 and the ones on samples T1 and T3 are less than 2,5%. The differences are largest in the mid tonal values (30 - 70% nominal coverage values). Furthermore, largest differences are achieved by lowering developer temperature at screen ruling of 85 lcm^{-1}.
Increasing developer temperature the photoactive coating dissolves by higher chemical rate. Having in mind that dots on the masking film have different density depending on the position in the dot (density drops from centre towards edge) light could partially pass through the edge of the dot and cause photochemical reaction in the photoactive coating, making it soluble in developer. If the chemical rate is higher, more of the partly reacted photoactive coating will be dissolved, consequently decreasing the coverage value on the printing plate.

CONCLUSIONS

This research was conducted in order to determine influence of the developer temperature on the quality of the printing plates. The nonprinting areas were evaluated by applying two samples of fountain solutions and measuring contact angle. On the other hand, transfer of the image areas on the printing plate was observed by measuring coverage values on the printing plate.
The results have proved that developer temperature influences printing and nonprinting areas. The wetting properties of the nonprinting areas is improving with the increase of the developer temperature, but after reaching highest value (smallest contact angle) increase of the developer temperature causes wetting properties of the nonprinting areas to decrease. This behaviour proposes evaluation of the contact angle as a method of detecting optimal developing temperature, i.e. developing process.
Results of the coverage values measurement have shown that increase of the developer temperature cause decrease of the coverage values. Furthermore, the effect is a bit smaller when decreasing the size of the image elements (dots).
In conclusion, this research has proved that changing developer temperature in the plate making process influences printing and nonprinting areas which makes it a significant parameter to watch and optimize for every plate making process to ensure best possible results in reproduction.

REFERENCES

[1] J. MacPhee, Fundamentals of Lithographic Printing, Volume I Mechanics of Printing. GATFPress, Pittsburg, 1998
[2] T. Urano, K. Kohori, H. Okamoto, Photosensitive Lithographic Printing Plate and Method for making a Printing Plate, Patent No.: US 6,689,537 B2, 2004.
[3] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1991
[4] T.Cigula, R. Fuchs-Godec, M. Gojo, M. Slemnik, Electrochemical Impedance Spectroscopy as a tool in the plate making process optimization, Acta Chimica Slovenica, 59(2012)3, pp. 513-519
[5] M. Baračić, T. Cigula, T. Tomašegović, P. Y. Žitinski Elias, M. Gojo, Influence of Plate Making Process and Developing Solutions on the Nonprinting Areas of Offset Printing Plates, Proceedings, 20th International DAAAM Symposium: "Intelligent Manufacturing & Automation: Theory, Practice & Education", (Katalinić B.), DAAAM International, 25.-28. 11., 2009, Viena, Austria, pp. 0599-0600.
[6] www.pneac.org/sheets/litho/alcoholfreeprinting.pdf, 26.4.2013.

OGLAŠAVANJE U VIDEO IGRAMA

ADVERTISING IN VIDEO GAMES

Marko Čačić, Marin Milković, Robert Geček

Polytechnic of Varaždin, J. Križanića 33, Varaždin, Croatia

Prethodono priopćenje / Preliminary notice

Abstract
In the recent years, gaming industry has generated more revenues than film industry or book and music sales. According to the market research agencies, time spent playing video games is comparable to the time spent listening to music or using mobile devices, while only slightly inferior to watching television, which proves the advertising potential of video games. Advertising in video games can be divided in two major categories: advergaming and in-game advertising. Advergames are video games whose production is commissioned and sponsored by the advertiser and they are made with the sole purpose of promoting some particular brand or product. Unlike advergaming, in-game advertising integrates advertising materials in the existing video game storyboard. This paper will provide an overview of the gaming industry, video game types and advertising models and finally examine the effectiveness of in-game advertising on the case of game created for Android mobile devices.

Key words: video games, advertising, advergaming, in-game, effectiveness

Sažetak
Posljednjih godina, igraća industrija generira veću zaradu od filmske industrije te prodaje knjiga i glazbe. Prema agencijama za istraživanje tržišta, vrijeme provedeno igrajući video igre usporedivo je s vremenom provedenim slušajući glazbu ili koristeći mobilne uređaje, dok tek malo zaostaje za gledanjem televizije, što vjerno dočarava oglasni potencijal koji pružaju video igre. Oglašavanje u video igrama može se podijeli na dvije velike kategorije: advergaming i in-game oglašavanje. Advergames su video igre čija je proizvodnja naručena i sponzorirana od strane oglašivača te se od početka izrađuju kako bi što kvalitetnije promovirale određeni brend ili proizvod. Za razliku od advergaminga, in-game oglašavanje integrira reklamne materijale u postojeću priču video igre. Ovaj rad pružit će pregled nad igraćom industrijom, vrstama video igara i modelima oglašavanja te ispitati učinkovitost in-game oglašavanja na primjeru igre za Android mobilne uređaje.

Ključne riječi: video igre, oglašavanje, advergaming, in-game, učinkovitost

1 UVOD

Posljednjih godina video igre su postale sveprisutan i vrlo dobro prihvaćen oblik zabave, kako za djecu tako i za odrasle. U SAD-u 40% kućanstava posjeduje jednu ili više igraćih konzola, a više od 120 milijuna ljudi redovito igra video igre na PC računalu ili igraćoj konzoli. Analitičke kuće predviđaju kako će tijekom 2013. godine broj igraćih konzola u kućanstvima diljem svijeta dostići zavidnu brojku od 300 milijuna čime igraća industrija svakako postaje masovan medij što isplativost oglašavanja unutar video igara podiže na visoku razinu.

Posljednjih godina, igraća industrija (eng. gaming industry) generira veću zaradu od filmske industrije te prodaje knjiga i glazbe. [1 - 3] 2012. godine zarada video igara u SAD dostigla je 14.8 milijardi USD, dok je američka filmska industrija (eng. box office) ostvarila ukupno 11 milijardi USD. Globalno gledajući, industrija video igara i interaktivne zabave u 2012. godini ostvarila je 67 milijardi USD prihoda [2 - 3]. Prema agencijama za istraživanje tržišta, vrijeme koje američki tinejdžeri provode igrajući video igre usporedivo je s vremenom provedenim slušajući glazbu ili koristeći mobilne uređaje, dok tek malo zaostaje za gledanjem televizije, što vjerno dočarava oglasni potencijal koji pružaju video igre. Takav potencijal prepoznale su i brojne marketinške agencije te su shodno tome kampanje određenih poznatijih kompanija obogatile i posebno osmišljenim marketinškim materijalom, prilagođenim za prikazivanje u video igrama.

Pri odabiru prikladne video igre, oglašivači se najčešće odlučuju za popularne i već dokazane naslove s milijunskim tržištem, gdje najveći udio igraće populacije čine igrači dobre platežne moći. Današnja dostignuća u animacijskoj i komunikacijskoj tehnologiji pogodovala su ostvarenju velike raznovrsnosti sadržaja video igara što je stvorilo mogućnost pažljivog usmjeravanja marketinških kampanja prema određenom demografskom kriteriju ili prema spolu i godinama.

2 VIDEO IGRE, IGRAĆI SUSTAVI I VODEĆE TVRTKE IGRAĆE INDUSTRIJE

Današnji igraći sistemi za razliku od svojih prethodnika poput Ataria 2600, Super Nintenda ili Sege Saturn, pružaju neusporedivo veće mogućnosti interakcije i doživljaja igre [4]. Također, omogućena je i velika fleksibilnost u načinu igranja te odabiru mjesta odnosno vremena igre. Naime, igranje video igara više nije radnja isključivo rezervirana za igračev dom i njegovo slobodno vrijeme, kao što je to bio slučaj s nekadašnjim igraćim sustavima koji zbog svojih dimenzija i vezanosti uz TV prijemnike ili velike CRT monitore nisu mogli funkcionirati u pokretu. Tek nešto kasnije, japanska tvrtka Nintendo prepoznaje taj nedostatak pa 1989. godine na tržište plasira revolucionaran prijenosni igraći sustav Gameboy [4] što gotovo petnaest godina prethodi cijelom nizu prijenosnih sustava koji uz reprodukciju multimedijskih zapisa omogućuju i igranje video igara. Tek unazad nekoliko godina od pojave mobilnih operacijskih sustava poput Symbiana, iOSa i Androida, igranje video igara na mobilnim uređajima postaje ugodno i kvalitetno iskustvo, dok je već devedesetih godina Gameboy pružao zavidan doživljaj igranja.
Današnje video igre izrađuju se sa zanimljivo razrađenom strategijom zarade koja se bazira na izdavanju određene igre za što više igraćih sustava, kako bi se pokrilo najveće moguće tržište. Tako se vrlo često zna dogoditi da se određena video igra izdaje u šest ili čak i više

različitih formata što oglašavanje putem takvog medija pomalo komplicira u odnosu na televiziju ili tiskovine gdje se oglas može vrlo lako prilagoditi različitom mediju.

Također, pri osmišljanju marketinške kampanje treba svakako imati na umu kako igraće konzole vrlo često ostvaruju "kompatibilnost u nazad" (eng. backward compatibility) što omogućuje igranje starijih video igara na novoj igraćoj konzoli (npr. igranje PlayStation 2 igara na PlayStation 3 konzoli).

Već dugi niz godina vodeće tvrtke na području interaktivne zabave su Sony i Nintendo, dok im se Microsoft pridružio izdavanjem svoje napredne igraće konzole Xbox. Sony je trenutno vodeći po prodaji konzole PlayStation 2 iza koje slijedi PlayStation 3, a tek zatim Nintendo Wii i Microsoftov Xbox 360. [4]

Osim kvalitete i mogućnosti pojedine konzole, na prodaju utječu i određene mega popularne video igre izdane ekskluzivno za određenu konzolu. Tako je PlayStation osjetio izniman rast prodaje izdavanjem Grand Theft Auto franšize, a Xbox svojom pucačinom iz prvog lica (eng. First Person Shooter) zanimljivog naziva Halo. Nintendo Wii svoju publiku pronalazi uglavnom među odraslima i ženama zahvaljujući kreativnim i revolucionarnim igrama poput fitness igre Wii Fit Plus koja uz zabavu omogućuje i izvođenje različitih vježbi u svrhu oblikovanja tijela.

Osim navedenih igraćih sustava i njihovih vrlo kvalitetnih igara koje zbog svoje kompleksnosti, načina igranja te potrebne količine vremena i pažnje koju im igrač mora posvetiti, spadaju u tzv. Core (hrv. jezgra) gaming sferu, postoje i igre čija je jedina svrha trenutna zabava. Takve igre su jednostavne, lagane za igranje i zabavne što ih čini idealnima za kraćenje vremena u kratkoj stanci na poslu, dok nešto čekamo ili nam je jednostavno dosadno. Igre takvih karakteristika spadaju u tzv. Casual (hrv. neformalno) gaming sferu. [5]

3 CORE I CASUAL GAMING

Core (hrv. jezgra) igre se izrađuju za određenu igraću konzolu ili PC sustav i obično su prilično složene te njihovo igranje zahtijeva pažnju, dosta uloženog vremena i određene vještine. Vrhunske igre mogu zahtijevati i preko dvadeset sati aktivnog igranja da bi se završile, a neke čak imaju priču (eng. storyline) koja omogućuje nastavak igranja nakon što su glavni zadaci igre uspješno izvršeni. Core igre s top ljestvica najpopularnijih igara poput Grand Theft Auto IV ili Halo 3 poznate su po svojoj izvrsnoj grafici i fizici objekata, visokokvalitetnom zvuku i glazbi, odličnom pričom te zanimljivim likovima. Takve igre privlače velik broj igrača te potiču na kupnju određene igraće konzole kojoj su namijenjene.

U međuvremenu, osjeća se još jedan rastući segment Core gaminga - tzv. mrežno bazirane online igre za vrlo velik broj igrača (eng. Massive Multiplayer Online Games - MMOG) doživljavaju procvat kroz odlične naslove poput igara World of Warcraft i Second Life. Takve igre također odlikuje kvalitetna grafika i fizika objekata, no ono što ih izdvaja od konkurencije je potpuno nepostojeća linearnost radnje. Naime, svaki igrač unutar igre vodi određen lik koji živi vlastiti život te svojim radnjama utječe na ostale pa se može reći kako igrači na takav način žive dvostruke živote - jedan realni i jedan virtualni kroz igru. Takav

model igre privukao je velik broj oglašivača zbog svojih iznimnih marketinških mogućnosti jer gotovo u sve objekte u igri može se efektno ugraditi oglas određenog formata i namjene. Takav model igre i oglašavanja postiže vrlo dobre rezultate, pogotovo ukoliko se uzme u obzir kako su MMOG igre uglavnom besplatne, što je uspješno privuklo više milijuna igrača i stvorilo jednako tako masivnu publiku za eksponiranje raznih oglasa.

Slika 1. Oglas za Sony Music Entertainment prikazan na oglasnoj ploči u video igri Second Life

Za razliku od core igara, casual igre nastoje pokriti što je moguće veće tržište, uglavnom tako što za njihovo igranje nije potrebno potrošiti puno vremena ili novca. Casual kategorija igara uključuje sve jednostavne igre poput Solitairea, Tetrisa, online igara izrađenih pomoću Flash tehnologije (npr. miniclip.com) i sve koje se može brzo preuzeti (eng. download) i besplatno igrati. Igre ove vrste privlače bitno drugačije konzumente: dok je 80% igrača igraćih konzola muška populacija, 60% igrača casual igara su žene, uglavnom preko 35 godina starosti. [5]

Casual gaming web siteovi poput MSN Games, Yahoo! Games i AOL Games mjesečno bilježe milijune jedinstvenih (eng. unique) posjeta. Miniclip, najveći distributer casual igara u Europi, bilježi velik rast i u Sjevernoj Americi te Aziji što također ukazuje na izniman potencijal oglašavanja u igrama ove vrste.

Proteklih desetak godina casual gaming doživljava pravi procvat. U SAD-u zarada industrije casual igara narasla je gotovo s nule (nepostojeće tržište) 2002. godine do gotovo 600 milijuna USD u 2004. godini, dok se danas tržište na globalnoj razini procjenjuje u milijardama USD.

Govoreći o zaradi casual igara, važno je napomenuti kako se ono bazira na dva različita modela. Jedan model zasniva se na prodaji oglasnog prostora unutar igre (eng. ad-supported casual games) što omogućuje besplatno igranje za krajnjeg korisnika. U toj kategoriji posebno se ističu distributeri casual igara - pogo.com i miniclip.com. Drugi model baziran je na prodaji pretplate za igranje pri čemu korisnici mogu isprobati igru prije nego plate. [5]

4 MODELI OGLAŠAVANJA U VIDEO IGRAMA

Oglašavanje u video igrama može se podijeli na dvije velike kategorije: advergaming i in-game oglašavanje. [6 , 7]

Advergames (hrv. igre čija je osnovna svrha oglašavanje) su video igre čija je proizvodnja naručena i sponzorirana od strane oglašivača te se od početka izrađuju kako bi što kvalitetnije promovirale određeni brend ili proizvod. Cilj takvih igara je prezentiranje osnovne poruke brenda, pridobivanje posjeta web stranicama proizvođača te stvaranje svijesti o određenom proizvodu. Većina igara ove vrste besplatno je dostupna za igru, što je bazirano na jednostavnoj ideji: korisnik posvećuje brendu željenu pažnju, a brend zauzvrat pruža zabavno iskustvo. [7]

Video igre klasificirane kao Advergames su vrlo fleksibilne obzirom na format. Isporučuju se u obliku IM (eng. Instant Messaging) aplikacija, banner oglasa, aplikacija za mobilne uređaje, interaktivnih panoa, Facebook aplikacija, widgeta itd. Primjer uspješne igre ove vrste je igra Clearahill koju je naručio Reckitt Benckiser za promociju svog kozmetičkog brenda Clearsil. Igra je izrađena pomoću Flash tehnologije i izdana 2006. godine putem web odredišta clearhill.com, a još i danas je popularna te uspješno ostvaruje svoj cilj - promociju brenda na zabavan i produktivan način.

Slika 2. Video igra Clearahill izrađena u Flash tehnologiji sa svrhom promidžbe Reckitt Benckiserovog brenda Clearsil

Tvrtka PepsiCo otišla je korak dalje pa je po uzoru na svoju maskotu slikovitog naziva Pepsiman platila izradu istoimene igre za PlayStation konzolu. Igra je izdana 1999. godine i postala je prilično popularna zbog svog nesvakidašnjeg pristupa oglašavanju te vrlo agresivnog prenošenja poruke poput scene gdje Pepsiman upire prstom u igrača i viče "Drink!". Iako je većina upućenih igrača bila skeptična prema igrama takve vrste, ispostavilo se kako su bili u krivu. Pepsiman je uspješno pružio nekoliko sati dobre zabave i za uzvrat dobro izreklamirao svoj brend.

Slika 3. Video igra Pepsiman, izrađena ekskluzivno za PlayStation konzolu u svrhu promidžbe Pepsi brenda

Slijedeći odličan primjer advergaminga je serija Burger Kingovih brendiranih Xbox igara - Pocket Bike Racer, Sneak King i Big Bumpin'. Sve tri video igre uspješno su integrirale Burger Kingovu maskotu Kinga te postale veliki hit. Navedene igre ekskluzivno su se prodavale u Burger Kingovim restoranima za 4 USD po primjerku, isključivo uz Value Meal. Kako se svijest o brendu uzdigla na visoku razinu, prodaja Value Meala je nevjerovatno porasla i u samo četiri tjedna ostvarila prodaju igara u gotovo dva milijuna primjeraka što je ostvarilo dobit od 8 milijuna USD i Burger Kingu otvorilo potpuno novo područje priljeva novca. [7]

Slika 4. Serija Burger Kingovih brendiranih Xbox igara izdanih u svrhu promidžbe Value Meala i Burger King brenda

Za razliku od advergaminga, in-game (hrv. unutar igre) oglašavanje integrira reklamne materijale u postojeću priču video igre. Dakle, igra nije posebno izrađena za potrebe određenog brenda već prati vlastitu radnju i stil, a oglase prikazuje na prikladnim mjestima, u prikladno vrijeme, određenim korisnicima. In-game oglasi mogu biti statični što znači da ostaju nepromijenjeni za vrijeme svakog ponovnog igranja ili se mogu

dinamički prilagođavati putem Internet veze kako bi se precizno eksponiralo igrača. [7] Statični in-game oglasi obično su fiksno određeni (eng. hard-coded) u fazi razvoja igre te se najčešće pojavljuju u obliku oglasnih panoa, automata za piće, hrane, automobila i raznih rekvizita. Nije rijetkost vidjeti ni brendirane izbornike ili tzv. "loading screenove" koji zaokupljuju pažnju igrača i prilično kvalitetno potiču svijest na razmišljanje o određenom brendu. Osiguranje da će postavljeni reklamni materijal biti zamijećen, obično je izvedeno na način da je za napredovanje u igri potrebna interakcija igrača s brendiranim objektom, što je prilično zadovoljavajuće rješenje.

Za razliku od statičnih, dinamički in-game oglasi mogu se osvježavati za vrijeme igranja, ako je PC računalo ili igraća konzola spojena na Internet. Koristeći različite faktore poput korisnikove geografske pozicije, dana u tjednu, sata u danu, dužine igranja i ostalih informacija o korisniku, određeni reklamni pano u igri može prikazati lokalizirani oglas posebno prilagođen korisnikovom profilu. Ovakav model oglašavanja naišao je na priličan otpor među igraćom publikom zbog karakteristika programa koji prikuplja podatke. Naime, princip prikupljanja podataka o korisniku u svrhu oglašavanja obično se veže uz ozloglašen spyware što svakako ne pogoduje dobroj reputaciji proizvođača koji izdaju igre s dinamičnim in-game oglašavanjem.

5 ISPITIVANJE UČINKOVITOSTI IN-GAME OGLAŠAVANJA NA PRIMJERU IGRE ZA ANDROID MOBILNE UREĐAJE

Ukoliko je oglas koncipiran kao poveznica na Web resurs, učinkovitost in-game oglašavanja može se odrediti kroz omjer broja klikova na prikazani oglas i ukupnog broja prikazivanja (impresija), pomnožen sa 100, što se naziva CTR (eng. Click-through rate). [8]

$$CTR = \frac{Klikovi}{Impresije} X\ 100$$

Također, ukoliko je cilj oglašavanja izravna prodaja proizvoda ili usluge putem Interneta, odnosno ostvarenje konkretnog cilja, kao referencu možemo uzeti omjer broja ostvarenja definiranog cilja (npr. konverzija posjeta u plaćenu uslugu) i ukupnog broja isporučenih posjeta. Navedeni omjer naziva se stopa pretvorbe (eng. Conversion rate). [8]

$$Conversion\ rate = \frac{Broj\ ostvarenja\ cilja}{Posjete}$$

Navedeni pokazatelji uspješnosti temeljeni su na klikovima i posjetama, što su temeljni elementi online oglašavanja pa se stoga pretpostavlja da su medij oglašavanja i oglašeni resurs mrežno orijentirani, odnosno spojeni na Internet.

Učinkovitost in-game oglašavanja ispitat ćemo na primjeru igre Yamb Yahtzee, namijenjene igranju na Android mobilnim uređajima. U ovom slučaju, oglas se prikazuje u obliku bannera koji je koncipiran kao poveznica prema Web resursu, a isporučuje se putem Google AdMob oglasne mreže, što znači da je za ostvarenje očekivane funkcionalnosti potrebna Internet veza. AdMob mreža funkcionira kao posrednik između oglašivača i medija tako što putem Interneta mediju isporučuje relevantne oglase i za svaki klik na

isporučeni oglas, vlasniku medija isplaćuje određeni iznos novca.

Oglasi u igri Yamb Yahtzee prikazuju se pri vrhu ekrana u obliku bannera i izmjenjuju pri svakom osvježavanju aplikacije ukoliko AdMob mreža ima za ponuditi više relevantnih oglasa. Svaki oglas ima vlastitu vrijednost klika, što je određeno nizom faktora, pri čemu je najvažniji dostupnost medija oglašavanja. Naime, ukoliko je oglas tematski specifičan, dostupnost prikladnih medija oglašavanja je niska i stoga je vrijednost klika na taj oglas viša. AdMob mreža ne dopušta oglašavanje igara na sreću pa se stoga u promatranoj igri mogu prikazivati samo oglasi drugih video igara ili tematski nerelevantni oglasi, no bliski ciljanoj publici.

Slika 5. Prikaz oglasa unutar igre Yamb Yahtzee, isporučenih od strane Google AdMob mreže

Uspješnost oglašavanja možemo promatrati iz perspektive vlasnika medija ili oglašivača. U ovome slučaju, mi smo vlasnik medija, odnosno video igre Yamb Yahtzee i obzirom da je besplatno nudimo putem Google Play Storea, uspješnost oglašavanja mjerimo po ostvarenoj zaradi od prikazivanja oglasa iz AdMob mreže. Odnosno, u našem slučaju ključni pokazatelji uspješnosti oglašavanja su CPM i ukupno ostvarena zarada, što možemo pratiti kroz panel u AdMob sustavu, gdje je detaljno prikazana statistika oglasne kampanje. Slijedeća statistika odnosi se na sve prikazane oglase u razdoblju od 14.04.2012. (datum objave igre) do 15.05.2013. (gašenje projekta).

Grafikon 1. Statistika za razdoblje od 14.04.2012. do 15.05.2013. godine

Statistika za razdoblje 14.04.2012. (objava igre) do 15.05.2013. (gašenje projekta):

Ukupni broj prikazivanja oglasa (impresija): 5678127

CTR = 1,37%

Ukupni broj klikova na prikazane oglase dobit ćemo iz formule za računanje CTR:

$$Klikovi = \frac{CTR}{100} \; X \; Impresije = \frac{1{,}37}{100} \; X \; 5678127 = 77791$$

Ukoliko podijelimo impresije s brojem klikova, dobit ćemo broj koji nam govori koliko se prosječno puta morao prikazati oglas da bi se ostvario klik, odnosno:

$$\frac{Impresije}{Klikovi} = \frac{5678127}{77791} = 73$$

Iz priloženog vidimo da je svaka 73. impresija postala klik na oglas, pri čemu je AdMob mreža nama kao objavljivaču isplatila određenu novčanu naknadu prema cijeni po kliku (eng. CPC - Cost per click), prethodno ugovorenoj s oglašivačem.

eCPM je procjena prihoda koje smo primili za svakih tisuću prikazivanja oglasa, što je u našem slučaju 0,69 USD.

Ukupna zarada oglasne kampanje u sklopu naše igre Yamb Yahtzee, u razdoblju od godine dana iznosi 3926.71 USD, pri čemu je iz prikazanog grafikona vidljivo kako je najveća zarada ostvarena u prvim mjesecima od objavljivanja igre na Google Play Storeu. Nakon početnog rasta prihoda, što je izravna posljedica prepoznavanja kvalitete igre od strane eksponirane publike i rasta broja igrača, prihodi su se ustabilili u rasponu između 400 i 600 USD mjesečno jer se u tome razdoblju intenzivno radilo na ažuriranjima (eng. update) igre, što je održavalo broj igrača stabilnim. Nakon ostvarenog vrhunca, dolazi do strmoglavog pada prihoda, što je posljedica osobnog nedostatka vremena za izradu novih ažuriranja i

konačnog gašenja projekta.

Ukoliko se osvrnemo na sve navedeno, možemo zaključiti kako in-game oglašavanje, iz perspektive objavljivača, može biti isplativo i učinkovito u smislu ostvarenja kvalitetne zarade, no pod uvjetom stalnog usavršavanja igre i privlačenja novih igrača kako bi se njihov broj konstantno povećavao ili održavao na željenom nivou, a nikako ne padao.

6 ZAKLJUČAK

Oglašavanje u video igrama je vrlo perspektivna tema, kako za tvrtke koje žele promovirati svoje brendove, tako i za proizvođače igara koji pružajući virtualne oglasne prostore mogu ostvariti značajne prihode, što je svakako dobro uzmu li se u obzir gubici zbog piratizacije igara. Model statičnog in-game oglašavanja pokazuje se kao optimalno rješenje za postizanje zadovoljavajućih rezultata oglašavanja bez gubitka reputacije proizvođača određene igre zbog korištenja spyware metoda prikupljanja osobnih podataka, iako je dinamično oglašavanje daleko sofisticiranije i produktivnije. Video igre klasificirane kao advergaming svakako se ne mogu smatrati ozbiljnim proizvodima koji garantiraju sate dobre zabave, već kao usputnu razbibrigu čija je jedina svrha promocija određenog brenda. Bez obzira na model prikazivanja oglasa, oglašavanje u video igrama pokazalo se kao mudar i isplativ potez koji uz dobro osmišljenu marketinšku kampanju, oglašivačima može donijeti povećanje zarade i opravdati isplativost ulaganja. In-game oglašavanje, iz perspektive proizvođača igre, također može biti vrlo isplativo i učinkovito u smislu ostvarenja kvalitetne zarade, no pod uvjetom stalnog usavršavanja igre i privlačenja novih igrača kako bi se njihov broj konstantno povećavao ili održavao na željenom nivou, a nikako ne padao. Stoga, budućnost oglašavanja ovakve vrste svakako je vrlo perspektivna i bez sumnje možemo zaključiti kako će razvoj tehnologije omogućiti stvaranje sofisticiranih oglasa visoke interaktivnosti te otvoriti potpuno novo tržište proizišlo iz današnjih video igara.

7 LITERATURA

[1] Ilya Vedrashko, Advertising in Computer Games, Department of Comparative Media Studies, Massachusetts Institute of Technology, 2006, URL: http://cms.mit.edu/research/theses/IlyaVedrashko2006.pdf
[2] Research and markets, DFC Intelligence, 2011, URL: http://www.researchandmarkets.com/reports/1941032/advertising_and_video_games
[3] Kellen Jones, Advertising and Video Games, 2012, URL: http://kellenjones.files.wordpress.com/2012/05/advertising-and-video-games-kellen-jones.pdf
[4] Winnie Forster, Game Machines 1972-2012 - The Encyclopedia of Consoles, Handhelds and Home Computers, Enati Media, 2nd edition, 2011, ISBN: 0987830503
[5] Insights on Casual Games, Analysis of Casual Games for the PC, Nielsen, 2009, URL:

http://www.nielsen.com/content/dam/corporate/us/en/newswire/uploads/2009/09/GamerReport.pdf
[6] Gabe Zichermann; Game-Based Marketing: Inspire Customer Loyalty Through Rewards, Challenges, and Contests, Wiley; 1st edition; 2010; ISBN: 0470562234
[7] Gerald Marolf; Advergaming and In-Game Advertising: An Approach to the next Generation of Advertising; VDM Verlag Dr. Mueller e.K.; 2007; ISBN: 3836402858
[8] Jane Imber, Dictionary of Marketing Terms (Barron's Business Guides); Barrons Educational Series, Inc.; 4th edition; 2008; ISBN: 0764139355

EVALUATION OF PRINTS OF PHOTOGRAPHS OF ARCHITECTURE

EVALUACIJA ISPISA FOTOGRAFIJA ARHITEKTURE

Andrijana Dijan, Igor Zjakić, Ivana Pavlović, Miroslav Mikota

University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb, Croatia

Prethodono priopćenje / Preliminary notice

Abstract
Printing of photographs of architecture requires high print quality, which includes the ability to display more details with occurrence of as less as possible problems in the reproduction of wide range of tones, dark and light tones and lines. The paper examines the acceptability of the dominant printing techniques of digital record of photographs in the field of printing author's photographs of architecture.
The goal was to compare the photographs of architecture printed in different techniques on different substrates by using objective measurement techniques and survey.

Key words: Photo print, sublimation printing, HiFi ink jet, laser photo printing, ISO 12233 chart

Sažetak
Ispis fotografija arhitekture zahtijeva visoku kvalitetu ispisa što podrazumijeva mogućnost prikaza što više detalja, gdje će se u što manjoj mjeri pojaviti problemi u prikazu velikog raspona tonova, odnosno tamnih i svijetlih tonova i linija. U radu se ispituje prihvatljivost dominantnih tehnika ispisa digitalnog zapisa fotografije u području ispisa autorskih fotografija arhitekture.
Cilj rada je usporediti različite fotografije arhitekture na različitim podlogama koristeći objektivne mjerne tehnike i anketu.

Ključne riječi: ispis fotografije, sublimacijski ispis, HiFi ink jet, laserski fotografski ispis, ISO 12233 karta

UVOD

Kroz povijest fotografije, građevine su, zrcaleći društvenu zahvalnost za arhitekturu i njihov kulturni značaj, vrlo cijenjene fotografske teme. 1860-ih, nakon što su kalotipijski postupci istisnuli dagerotipijske, snimanje arhitekture postaje utemeljeno kao vizualni medij. Kako su se projekti u arhitekturi mijenjali, usporedo s njima je evoluirala i fotografija arhitekture. Tijekom ranih godina pa do sredine dvadesetog stoljeća, kada su fotografi počeli koristit dijagonalne linije i naglašene sjene u svojim kompozicijama, snimanje arhitekture postaje kreativnije, a fotografije dinamičnije. Razvoj računalne tehnologije omogućio je nove smjerove u postprodukcijskoj obradi fotografije kao što je kontrola perspektive. S tim se usponom digitalne fotografije na prijelazu u 21. stoljeće nije sintaktički promijenila fotografiju arhitekture, nego je došlo do inovacija u tehničkim metodama i mogućnostima (1, 2).

TEORETSKI DIO

Fotografija arhitekture ima različite pristupe koji određuju kako će se određena fotografija snimiti. Tako postoje fotografije od čisto funkcionalne do potpune umjetničke apstrakcije. Fotografija arhitekture je podijeljena na: dokumentarne fotografije arhitekture, fotografije za razglednice, fotografije s odmora, reklamne fotografije, umjetnička fotografija arhitekture (3). Sama se tehnika snimanja arhitekture najmanje promijenila uvođenjem digitalnog fotogafskog sustava. Osnovna je promjena što fotograf pri pripremi digitalnog fotografskog aparata za snimanje arhitekture određuje i format zapisa, eventualnu kompresiju, prostor boja, dubinu boja te, za svaku pojedinu fotografiju, i osjetljivost. S obzirom na kompozicijski i tehnički naglašeno korištenje linija za fotografiju arhitekture se koristi ili sirovi (RAW) zapis ili JPG najmanje kompresije. U slučaju JPG zapisa dobiva se osambitna dubina boja po kanalu, dok sirovi format daje višebitni zapis od JPEG zapisa. Međutim, pri obradi je fotografije u tom slučaju dubinu boja potrebno prevesti u osambitnu. Isto je tako, kako bi se za izlazne jedinice, tj. ispis, dobila reproducibilna slika, Adobe RGB prostor boja koji se koristi pri snimanju potrebno renderiranjem prevesti u uži sRGB prostor boja. Osjetljivost pri snimanju fotografije arhitekture praktično postaje treći element ekspozicije te pri digitalnom snimanju fotografije arhitekture fotograf može birati bilo koju osjetljivost do granice pojave šumova koji bi narušili kvalitetu linijske strukture slike. Time se otvara mogućnost lakše manipacije otvora objektiva čime fotograf ima mogućnost postići željenu ukupnu i dubinsku oštrinu uz korištenje optimalnog vremena eksponiranja.

Kroz obradu se digitalnog zapisa fotografije arhitekture, uz neke specifične mogućnosti korekcija, prvenstveno vezanih uz simulaciju TS korekcije rušenja linija, primarno postiže zapis koji je reproducibilan određenom izlaznom jedinicom.

Kao dominantne se tehnike ispisa digitalnog zapisa ističu HiFi DOD ink jet ispis, sublimacijski ispis i ispis digitalnim laserskim fotografskim printerom. Sama tehnologija stvaranja slike te materijali za ispis su bitno različiti, ovisno o odabranoj tehnici.
HiFi DOD ink jet tehnika ispisa ispis grade rasterskim ispisom cijan, magenta, žutom, crnom i tintama dodatnih boja uz rezoluciju 1200 dpi i više. Tinte koje se koriste su ili prave

otopine kolorenata ili disperzije pigmenta u vezivu, a ispisuje se na podloge za ispis oslojene odgovarajućim receptorskim slojem (slika 1). Sublimacijski ispis rezultira slikom s kontinuiranim prelazom tonova koja nastaje prenošenjm krutih bojila (cijan, magenta, žuta) na otopinu koloranata u polimernom vezivu s tankog (cca 6μm) poliesterskog filma (slika 1) na polimernu podlogu premazanu slojem kopoliestera velike gustoće. Ispis digitalnim laserskim pisačem stvara također sliku s kontinuiranim prelazom tonova, a ta slika nastaje laserskim osvjetljavanjem plavim, zelenim i crvenim svjetlom kolor fotografskog papira (slika 1) te kemijskom obradom temeljenom na kromogenom razvijanju kolor fotografskog papira.

Slika 1. Presjek kolor fotografskog papira, presjek donora bojila kod sublimacijskog ispisa, presjek podloge za ispis DOD Hi Fi ink jet tehnologijom

Kako se fotografije kroz ova tri principa grade bitno različitim metodama i na različitim podlogama, za očekivati je da odabir tehnike ispisa i podloge za ispis bitno utječe na kvalitetu konačne slike, posebno kod tehnički zahtjevnijih motiva kao što je arhitektura.

EKSPERIMENTALNI DIO

Da bi se ostvario cilj, izradio se tesni motiv koji sadrži tri vrste fotografije arhitekture: fotografiju klasične arhitekture, fotografiju moderne arhitekture te noćnu fotografija arhitekture.

Fotografija koja je obrađena kao primjer klasične arhitekture je snimana fotoaparatom Olympusom E-PL2. Na njoj se ističe kontrast plavog neba prošaranog oblacima i svijetlih tonova građevine dok se tamni tonovi pojavljuju samo na malim dijelovima fotografije (slika 2). Fotografija je snimljena uz sljedeće postavke: vrijeme eksponiranja 1/400 s; otvor objektiva 10; osjetljivost 200/24 ISO. Originalna veličina fotografije je 3024 x 4032 piksela.

Slika 2. Primjer klasične arhitekture - original

Fotografija koja se koristi kao primjer fotografije moderne arhitekture prikazuje pokretne stepenice, snimljene iz žablje perspektive, iznad kojih se vidi veliki prozor koji omogućuje i svojevrsnu interakciju između interijera i eksterijera (*slika 3*). Fotografija je snimljena uz sljedeće postavke: vrijeme eksponiranja 1/160 s; otvor objektiva 5,0; osjetljivost 200/24 ISO. Originalna veličina fotografije je 2560 x 1920 piksela.

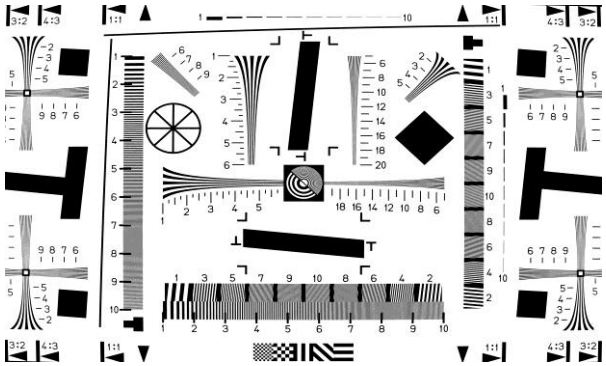
Slika 3. Fotografija moderne arhitekture - original

Kao primjer noćne fotografije koja je i naknadno obrađena je fotografija nastala za jednog događanja, kada je motiv snimane arhitekture imao dodatna osvjetljenja (slika 4). koja su je posebno istakla. Fotografija je snimljena uz sljedeće postavke: vrijeme eksponiranja 1/5 s; otvor objektiva 1,7; osjetljivost 200/24 ISO. Originalna veličina fotografije je 2560 x 1920 piksela.

Slika 4. Noćna fotografija arhitekture - original

Prije ispisivanja su fotografije obrađene pomoću Adobe Photoshop CS5 programa te ispisane dominantnim tehnikama tiska, odnosno digitalnim laserskim fotografskim ispisom, sublimacijskim ispisom i HiFi DOD buble jet ispisom (4). Kvaliteta ispisa odredila se preko ISO 12233 mjerne karte (slika 5) koja se ispisuje zajedno s fotografijama na testnoj formi, a sadrži polja za ocjenu sposobnosti razdvajanja linija, polja za olakšavanje izoštravanja i detekciju pogrešaka.

Testna karta sadrži razna polja pomoću kojih se može ispitati sposobnost razdvajanja linija, temeljem karakterističnih linija i oblika koji su u rasponu od 100 do 2000 LW/PH (slika 5). Širina linija po visini slike izražava se u oba pravca, vodoravnom i okomitom. Najfinije polje je označeno brojkom 20 što označava mogućnost razdvajanja linija debljine 0.1 mm. U starijim testovima ova se sposobnost razdvajanja označavala kao 10 lin/mm (linija po milimetru).



Slika 5. ISO 12233 testna karta

Nakon ispisa svih fotografija u tri različite tehnike, ISO testne karte se očitavaju i uspoređuju, a kvaliteta fotografija se procjenjuje i subjektivnom analizom na 47 ispitanik pomoću ankete.

REZULTATI I RASPRAVA

Sublimacijski ispis rađen je na Olympus Camedia P-400 sublimacijskom pisaču koji ima mogućnost ispisa na A4 formatu. Ispisuje kontinuirano boju u 3 prolaza, a četvrti prolaz je laminiranje koje ispisu daje dobru mehaničku i UV. Rezolucija pisača je 314 dpi, kontinuiranog tona bez zamućenja što omogućuje reprodukciju 16,7 milijuna boja. Maksimalno područje ispisa je 194x256 mm dok je brzina ispisa 90 sekundi. Očitavanje testne karte je pokazalo najlošije rezultate za ovaj ispis pa je horizontalna vrijednost 1200 LW/PH, dok je vertikalna vrijednost nešto manja i iznosi 1050 LW/PH. Kada bi se to preračunalo u broj linija po milimetru dobiva se rezultat od 6 lin/mm horizontalne razlučivosti odnosno 5,5 lin/mm vertikalne razlučivosti.
Za digitalni laserski fotografski ispis se koristio uređaj Agfa d-lab3, koji ima laserski sistem osvjetljavanja, a kvaliteta ispisa je za format 15 x 20 cm 380 ppi, odnosno za format 21 x 30 cm 260 ppi. On daje bolje rezultate razlučivosti te se očitava da je i vertikalna i horizontalna vrijednost 1350 LW/PH što daje razlučivost od 6,75 lin/mm i po vertikalnoj i po horizontalnoj osi.

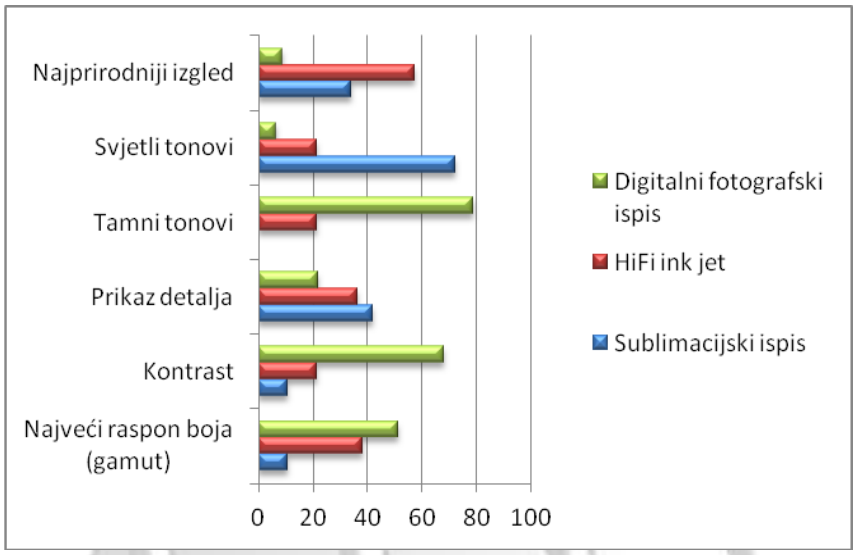
Ispis HiFi ink jet pisačem proveden je Canon IPF 9000 pisačem koji spada u kategoriju bubble jet pisača koji ispisuju na zahtjev (DOD), a ispisuje sa 12 pigmentnih boja. Uređaj ima mogućnost ispisa rezolucije 2400 dpi x 1200 dpi s ukupno 30720 mlaznica. Dodatni RGB sistem boja omogućuje širi gamut boja, a kod crno-bijelih fotografija dodatne crne daju veću gradaciju boja. Ispisuje se na papiru iz role, s najvećom širinom 150 cm i pokazao se kao najpreciznij ispis za ISO testnu kartu pa očitani rezultati pokazuju da je i vertikalna i u horizontalna razlučivost 1800LW/PH, što znači da bi rezultat u linijama po milimetru iznosio 9 lin/mm.

Pomoću provedene se ankete pokušava saznati kako različite osobe vide pojedinu fotografiju bez obzira na znanje o samim tehnikama ispisa. Anketa je provedena na grupi od 47 ispitanika od kojih je vrlo malo njih imalo predznanja u obradi i ispisu fotografije pa su stoga i pitanja općenita i lako razumljiva. Pitanja za anketu podijeljena su u tri grupe, odnosno za svaku grupu fotografija definirano je po šest istih pitanja.

Kod ocjenjivanja kvalitete pojedinih parametara fotografije klasične arhitekture na pitanje "Koja od fotografija ima najveći raspon boja (gamut)?" većina, njih 51%, odgovorilo je digitalni fotografski ispis dok je 38,3% smatralo da ink jet ispis ima najveći gamut. Manji broj, njih 10,7% opredijelilo se za sublimacijski ispis (slika 6).
Na pitanje "Na kojoj od fotografija je najviše izražen kontrast?" 68% ispitanika je odogovorilo digitalni fotografski ispis, 21,3% odabralo je ink jet kao fotografiju s najviše izraženim kontrastom dok je njih 10,7 bilo za sublimacijski ispis (slika 6).

"Koja fotografija ima najbolji prikaz detalja?", ispitanike je podijelila u omjeru 42,1% za sublimacijski ispis, 36,2% za digitalni fotografski ispis te 21,7% za ink jet (slika 6).
Pitanje "Na kojoj su fotografiji najbolje izraženi tamni tonovi?" većina njih je odgovorila afirmativno za digitalni fotografski ispis i to njih 78,7% dok je 21,3% ipak smatralo da je to najbolje izraženo kod ink jet ispisa (slika 6).

Na pitanje "Na kojoj su fotografiji najbolje izraženi svijetli tonovi?", 72,3% opredijelilo se za sublimacijski ispis dok je njih 21,3% bilo na strani ink jeta. Samo mali postotak, njih 6,4% smatralo je da su svijetli tonovi najbolje izraženi kod digitalnog fotografskog ispisa (slika 6).
"Koja fotografija izgleda najprirodnije?" opredijelila je ispitanike u sljedećem omjeru: 57,4% za ink jet ispis, 34% za sulimacijski ispis te 8,6% za digitalni fotografski ispis (slika 6).



Slika 6. Odgovori na pitanja o fotografiji klasične arhitekture izraženi u pistocima, prikazani grafikonom

Pitanja za modernu arhitekturu bila su ista kao i za klasičnu arhitekturu, ali uz bitno različite rezultate. Na pitanje "Koja od fotografija ima najveći raspon boja (gamut)?", za sublimacijski ispis nije bio niti jedan ispitanik dok je 68% bilo za digitalni fotografski ispis i 32% za ink jet ispis fotografije (slika 7).

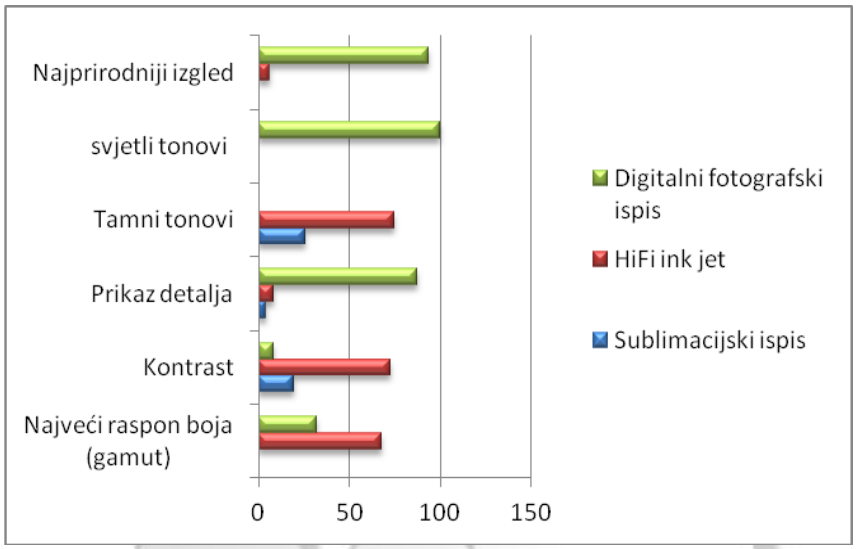
Na pitanje "Na kojoj od fotografija je najviše izražen kontrast?", većina, odnosno njih 72,3%, bilo je opredijeljeno za ink jet ispis. Digitalni fotografski ispis ima 8,5% glasova, a sublimacijski ispis dobio je 19,2% (slika 7).

Pitanje "Koja fotografija ima najbolji prikaz detalja?" gotovo je sasvim na strani digitalnog fotografskog ispisa i to sa 87,3% glasova ispitanika, dok je njih 8,5% bilo na strani ink jet ispisa i 4,2% na strani sublimacijskog ispisa (slika 7).

Pitanje "Na kojoj su fotografiji najbolje izraženi tamni tonovi?", 74,4% je smatralo da je to najbolje izraženo kod ink jet ispisa dok je njih 25,6% odgovorilo da je to fotografija nastala sublimacijskim ispisom (slika 7).

"Na kojoj su fotografiji najbolje izraženi svjetli tonovi?", svi odgovori su na strani digitalnog fotografskog ispisa (slika 7).

Na pitanje "Koja fotografija izgleda najprirodnije?", također je gotovo potpuno na strani digitalnog fotografskog ispisa pa je njih 93,6%, a samo 6,4% na strani ink jet ispisa (slika 7).



Slika 7. Odgovori na pitanja o fotografiji moderne arhitekture izraženi u pistocima, prikazani grafikonom

Kod ocjenjivanja kvalitete pojedinih parametara noćne fotografije arhitekture na pitanje "Koja od fotografija ima najveći raspon boja (gamut)?" njih 51% odgovorilo je ink jet ispis dok je 42,6% smatralo da sublimacijski ispis ima najveći gamut. Manji broj, njih 4,2% opredijelilo se za digitalni fotografski ispis (slika 8).

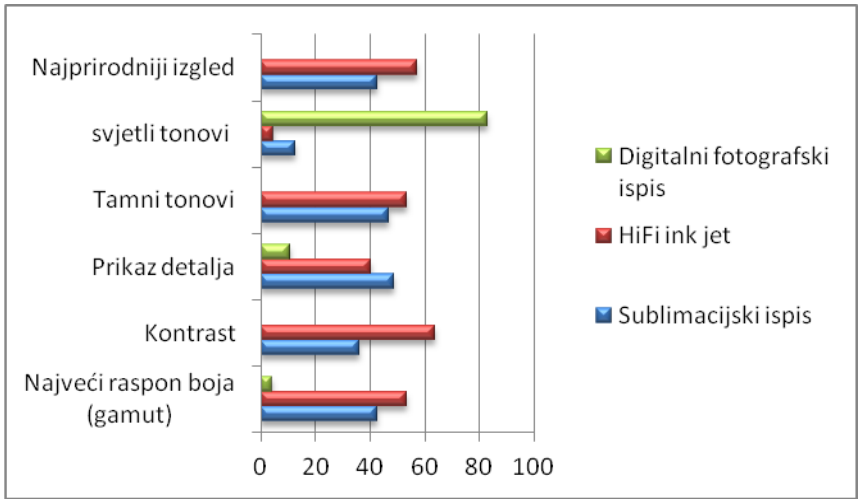
Na pitanje "Na kojoj od fotografija je najviše izražen kontrast?", 63,8% ispitanika odogovorilo je ink jet kao fotografiju s najviše izraženim kontrastom, a 36,2% je odabralo sublimacijski ispis (slika 8).

"Koja fotografija ima najbolji prikaz detalja?" ispitanike je podijelila u omjeru 48,9% za sublimacijski ispis, 40,5% za ink jet ispis te 10,6% za digitalni fotografski ispis (slika 8).

Pitanje "Na kojoj su fotografiji najbolje izraženi tamni tonovi?" za ink jet ispis bilo je njih 53,2% dok je 46,8% ipak smatralo da je to najbolje izraženo kod sublimacijskog ispisa (slika 8).

Na pitanje "Na kojoj su fotografiji najbolje izraženi svijetli tonovi?", 82,9% ispitanika opredijelilo se za digitalni fotografski ispis dok je njih 12,7% bilo na strani sublimacijskig ispisa. Samo mali postotak, njih 4,4%, smatralo je da su svijetli tonovi najbolje izraženi kod ink jet ispisa (slika 8).

Pitanje "Koja fotografija izgleda najprirodnije?" opredijelilo je ispitanike u omjeru 57,4% za ink jet ispis te 42,6% za sulimacijski ispis (slika 8).



Slika 8. Odgovori na pitanja o fotografiji moderne arhitekture izraženi u pistocima, prikazani grafikonom

ZAKLJUČAK

Digitalna fotografija arhitekture vrlo je zahtjevna grana fotografije kod koje se mora obraćati pozornost na sve aspekte. Kod samog se snimanja, gdje osim o standardnim parametrima kao što su osvjetljenje, rakurs, kadar, motiv i svi ostali elementi kompozicije, mora paziti i na mirnoću fotoaparata kako bi dobili bistre i čiste fotografije. Nadalje, obradom fotografija se moraju rješavati neki problemi kao što su rušenje perspektive (ako ovo nije riješeno u fazi snimanja, npr. korištenjem TS objektiva) koje se događa uslijed izobličenja perspektiva kada je objekt previsok ili kad se ne može dovoljno udaljiti od objekta snimanja. Kao i kod svake fotografije rade se i korekcije u krivuljama tonova, podešavanju kontrasta i sličnih parametara kako bi se dobila zadovoljavajuća fotografija. Tek nakon svih obavljenih adaptacija fotografija ide na ispisivanje.

Kao objektivno mjerilo za kontroliranje kvalitete testna karta ISO 12233 se koristi kako bi omogućila ispitivanje razlučivosti linija. Iščitavanjem i izračunavanjem podataka dolazi se do rezultata koji su u ovom radu pokazali da sublimacijski ispis daje najniže rezultate kod ispisa testne karte, ali to ne utječe bitno na kvalitetu same fotografije. Testne karte ispisane tehnikom digitalnog fotografskog ispisa pokazuju nešto bolje rezultate, a najveća razlučivost se očituje kod ispisa HiFi ink jet tehnikom ispisa.

Općenito gledajući sublimacijski ispis daje veliku sposobnost razdvajanja tonova pogotovo u srednjem području iako je sposobnost razlučivanja linija manja. Sublimacijom se zbog kontinuiranog prijelaza tonova dobiva fotografija visoke kvalitete. Ispisivanje se provodi samo sa tri boje, odnosno cijanom, magentom i žutom, a crna se dobiva njihovim suptraktivnim miješanjem. Iz tog razloga motivi, kod kojih se kompozicija sastoji prvenstveno od tonova sive, boje će biti potencijalno bolje reproducirane kod onih vrsta ispisa koji koriste dodatnu crnu, a to je posebno vidljivo kod ispisa testne karte.

Digitalni fotografski ispis također ispisuje fotografije zadovoljavajuće kvalitete, međutim veliki nedostatak kod ispisa galerijskih fotografija je što ponekad softver samog uređaja

prije ispisa obrađuje podatke te provodi korigiranje pojedinih efekata koji su se postavili prilikom snimanja ili obrade fotografije. To može rezultirati lošim ili neodgovarajućim ispisom.

Ink jet ispis postaje sve popularnija jer se u današnje vrijeme prozvode printeri koji rade vrlo dobre reprodukcije. Iako, ne tako davno, ink jet nije davao kvalitetne reprodukcije, napredak tehnologije i smanjenje veličine mlaznica na samo par mikrona omogućio je povećanje broja mlaznica po određenoj boji i uvelike poboljšao kvalitetu ispisa. HiFi ink jet ispis osim standardnog CMYK-a može imati i do osam dodatnih boja koje omogućuju bolju i vjerniju reprodukciju. Stoga se kompozicije u kojima prevladavaju sivi tonovi i kod kojih se ističe crna boja puno bolje reproduciraju koristeći dodatne crne boje kojih u nekim Hi Fi ink jet izvedbama ima dvije, tri i više.

Pri ocjenenjivanju kvalitete fotografije ponekad je subjektivno mišljenje potpuno različito od objektivnih rezultata što je pokazala i anketa u ovom radu. Dobiveni su rezultati koji ne slijede objektivne rezultate ISO karte, što se može vidjeti kod prikaza detalja na fotogrfiji klasične arhitekture i noćnoj fotografiji. Usprkos najmanjoj razlučivosti linija anketirana grupa je procijenila da se detalji najbolje ističu baš kod sublimacijskog ispisa. Ovo se prvenstveno može objasniti činjenicom da promatrači prvenstveno doživljavaju fotografiju kao cjelinu te temeljem doživljaja cjeline stvaraju opći dojam o fotografiji koji bitno utječe i na subjektivnu ocjenu pojedinačnih elemenata slike: Nešto bi se drugačiji rezultati mogli očekivati kod ekspertne analize, tj. kod ispitanika koji naglašeno mogu razlučiti opći dojam od pojedinog elementa slike.
Ako se gleda na tri dominantne tehnihe ispisa kojima se najčešće ispisuju digitalni zapisi fotografija, sa sigurnošću se može tvrditi da ljudi koji promatraju fotografije neće ocjenjivati izgled i kvatitetu na temelju objektivnih parametara, već prvenstveno subjektivno doživljavati fotografiju kao takvu. Stoga je prvenstvena zadaća fotografije da kvalitetno prenese motiv same fotografije sa svim svojim detaljima i tonovima.

LITERATURA

[1] J. Lowe, Architectural Photography. UK: Photographers Institute Press., Lewes, East Sussex, 2006.
[2] M. Harris, Professional Architectural Photography, CRC Press, 2012
[3] A. Schulz, Architectural Photography: Composition, Capture, and Digital Image Procesing, O'Reilly Media, Inc.., Santa Barbara, 2012
[4] H. Kipphan, Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods, Springer, 2001

INTERFERROMETRIC ANALYSIS OF DIMENSIONAL STABILITY OF THE PAPER

INTERFEROMETRIJSKA ANALIZA DIMENZIONALNE STABILNOSTI PAPIRA

Antonija Dobrota[1], Damir Modrić[1], Damir Vusić[2]

[1]University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb, Croatia
[2]Polytechnics of Varaždin, J. Križanića 33, Varaždin, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

ABSTRACT
Dimensional stability is one of the most important paper attributes as well as other print substrates like paper boards, corrugated boards, foils and so on. Lack of dimensional stability leads to bad print register, and shrinkage of the paper afterwards. Dimensional stability was examined by the method of holographic interferometry. Holographic interferometry is a reliable, precise, non-destructive method where measurement can be repeated indefinitely on the same sample and during the process without interference. Currently, in graphic technology that method is used in laboratory testing, but has also found its place in manufacturing, such as flexogravure rolls production.

Key words: dimensional stability, interferometry, print substrate

UVOD

Cilj svakog tiskara jest standardiziran, ponovljiv, točan, prijenos bojila na tiskovnu podlogu. Alati i metode dosada korišteni, često su neprecizni i razarajući. Takva mjerenja su najčešće dovodila do oštećenja uzorka ili je mjerno područje bilo ograničeno na malu površinu. Interferometrijom se ne uništava materijal tako da se mjerenja teoretski mogu beskonačno ponavljati na istom uzorku, a predmet može biti velikih dimenzija[i],[ii],[iii]. Interferometrija temeljena na bijeloj svjetlosti, danas se koristi u svrhu proučavanja tiskovnih podloga, te tako pridonosi povećavanju kvalitete grafičkih materijala. Sa znanstvenog stajališta korištenje interferometra u grafičkoj tehnologiji pomaže boljem razumijevanju procesa tiska, te kemijskog i mehaničkog međudjelovanja materijala tijekom tiska. Brojne su mogućnosti primjene ove metode. Moguće je zabilježiti svaku, pa i najsitniju, promjenu rasterske točkice u bilo kojoj fazi tiska; od njenog izgleda na filmu, tiskovnoj formi, prolaska kroz pojedinu tiskovnu jedinicu do konačnog otiska. Instrumentom se mogu zabilježiti interferencijski uzorci bijele svjetlosti koji se pažljivo statistički obrađuju kako bi se proučila topografija površine materijala.

Slijedeći primjeri ispitivanja rađeni su na University of Wales, u Swansea, Velika Britanija, u Welsh Centre for Printing and Coating institutu. Na primjeru ispitivanja površine papira iz prijašnjih istraživanja, poznato je kako na kvalitetu i izgled otiska utječe količina recikliranih vlakana u materijalu. Ispitivani su papiri na koje je otisnuta testna forma na komercijalnom stroju za novinski tisak. Utvrđena je točna razlika među otiscima na papirima s različitim udjelima recikliranih vlakana. Pomoću denzitometrije određeni su prirasti za pojedinu vrstu papira na takvom stroju, tako da tiskar može preciznije predvidjeti kakav će otisak dobiti u kojim uvjetima. Ispitivanja se mogu obavljati na svim vrstama tiskovnih podloga, od papira, preko kartona, do metala. Izgled površine posebno je koristan pri procjeni mehanizama za nanošenje boje na temeljni cilindar. To je naročito primjenjivo u sitotisku gdje se može točno odrediti količina bojila koju mrežica mora propustiti kako bi se poboljšao otisak.

Još jedan primjer ispitivanja koji se danas koristi čak i u industrijskoj proizvodnji, je mjerenje rasterskih tiskovnih valjaka u fleksotisku. Danas se takvi valjci najčešće proizvode laserskom elektrogravurom u keramici. Proizvođači koriste interferometriju kako bi standardizirali proizvodnju mjereći parametre ćelija, kao što je dubina i volumen. Može se mjeriti površina rasterske točkice, kut ramena ili dubina točkice, odnosno reljefa. Iako točkica ima pomalo grubu površinu i zaobljene rubove tako da kutovi ramena variraju, kao i dubina reljefa, izmjereni podaci prije i poslije tiskanja daju precizan uvid u problematiku habanja materijala u određenim uvjetima. Naravno, mjeren je i utjecaj svih ovih parametara na tonsku reprodukciju. Dobiveni podaci su značajni kod održavanja valjaka, odnosno, otkrivanja stupnja habanja, te utjecaja pojedinih metoda čišćenja, od onih kemijskih do ultrazvučnih. Naime, svako, pa i najmanje oštećenje valjka zbog njegove glatke površine poznaje se na otisku, a neadekvatne metode čišćenja uzrokuju otiskivanje nepoželjnih tonova, najčešće preostalih bojila iz prethodnog otiskivanja. Prva oštećenja valjka nastaju na robovima keramičke presvlake što ne izgleda bitno jer je izvan područja otiska, ali takva oštećenja početak su lančane reakcije, jer potom dolazi do oštećenja noževa za čišćenje, što u konačnici uzrokuje promjene na valjku vidljive na otisku. Neka oštećenja se mogu otkriti prostim okom ili povećalom. Te metode su znatno jeftinije od cijene novog

valjka, ali su i prilično ograničene. Ostale metode, kao što su mikroskopi i video ispitivači, su znatno skuplje i tek nešto jeftinije od interferometrije koja je mnogo bolja od svih poznatih metoda. Ona u potpunosti isključuje ljudski faktor pri mjerenju, precizna je, ponovljiva i statistički provjerljiva što je u konačnici čini jeftinijim alatom standardizacije u proizvodnji.

Dodatna mjerenja rađena su na cilindrima za bakrotisak, noževima i sredstvima za čišćenje, sitotiskarskim mrežicama, filmovima, litografskim pločama, metalnim i gumenim valjcima. Interferometrom se mogu mjeriti različita oštećenja nastala u tisku kao što su ogrebotine na otisku, čvrljci i slično, i to dubine od otprilike 0,1 mikrometara.
Dodatna primjena interferometrije pri mjerenjima u grafičkoj tehnologiji uključuje ispitivanja odnosa površine tiskovne podloge i nalijeganja sloja premaza, najčešće boje ili laka. Takva mjerenja su moguća pri prijenosu transparentnog premaza na podlogu kao što je, recimo, u limotisku, otiskivanje laka na metal. Kod neprozirnih premaza postoji mogućnost mjerenja otisnutih proizvoda kako bi se utvrdio utjecaj strukture površine podloge na otisak.

Kod tiska boje na boju (overprint) na papirnu podlogu može se izmjeriti debljina svakog sloja. Promjena u debljini kod tiska boje na boju ili tiska pojedinačnog sloja može se izmjeriti da bi se dobile psihološke vrijednosti preklapanja (trapping). Kad boje nisu upasirane, debljina sloja otisnutog na podlogu je manja, nego ona nanešena na neki sloj boje koji je već otisnut. Rezultati mjerenja, također, pokazuju da je debljina sloja boje mnogo manja na granicama između dvije otisnute boje. Ovaj eksperiment primijenjen je i na polutonove (halftones) kako bi se pokazao utjecaj prve otisnute boje. Trenutno se ti podaci koriste u projektu ispitivanja mehanizama prijenosa boje s flekso valjaka na film. Stvarna tonska reprodukcija, veličina točkice, ovako se preciznije analizira kroz proces otiskivanja. Podaci su prikupljani iz brojnih eksperimenata u različitim uvjetima tiska i njihov doprinos deformaciji ploča se još utvrđuje.

Zaključno, interferometrija predstavlja vrijedan dodatan alat za ispitivanja u grafičkoj tehnologiji. Nadopunjava se sa već postojećim metodama kao što je denzitometrija, spektrofotometrija, mjerenje sjaja i obrada slika. Postupak mjerenja omogućava procjenu mikrostruktura na način koji je prihvatljiv, brz, precizan i bez razaranja. Takva metoda procjene koristi tiskarima za bolje razumijevanje tiskarskih procesa[iv].

DIMENZIONALNA STABILNOST PAPIRA

Sve tiskovne podloge, uključujući i papire, uslijed različitih utjecaja u procesu tiska, podložne su promjenama svojih dimenzija. Najčešće na tu promjenu manje ili više utječe vlaga. Takvu promjenu označavamo kao rastezanje u vlažnom, zadržavanje mjera ili dimenzionalna stabilnost. Dimenzionalna stabilnost je jedno od važnijih svojstava papira pogotovo u plošnom tisku[v],[viii]. Papiri koji ne zadovoljavaju optimum dimenzionalne stabilnosti uslijed vlaženja se rastežu pa upasivanje boje na boju postaje nemoguće. Papir kojeg koristimo kao tiskovnu podlogu u ostalim tiskarskim tehnikama također može biti

problematičan gdje uslijed lošeg skladištenja listovi u kupu papira ili kartona na rubovima (nekim ili svim) prime ili izgube dio vlage pa se dimenzionalno promjene što rezultira deformacijom lista na njegovom rubu. Ukoliko su rubovi papira valoviti i ne naliježu dobro na površinu, također dolazi do lošeg registra otiska. Istovremeno može doći i do djelomičnog preslikavanja na poleđinu slijedećeg arka jer izbočine pojedinih valova jače pritišću na boju koja se tek prekrila tankim filmom na površini. Deformacija lista papira u tisku je najveća na područjima otiska slike, pogotovo kod otiskivanja četiri boje. Takva "valovitost" površine je najčešće vidljiva golim okom. Uslijed vlaženja, vlakanca papira bubre, volumen im se povećava i zato nastaje takva deformacija. Ona značajno smanjuje i sjaj otiska. Na mjestima gdje su veze među vlakancima slabije, dolazi do otpuštanja vlakanaca. To dovodi i do "čupanja papira" što je značajan problem koji smanjuje kvalitetu otiska.

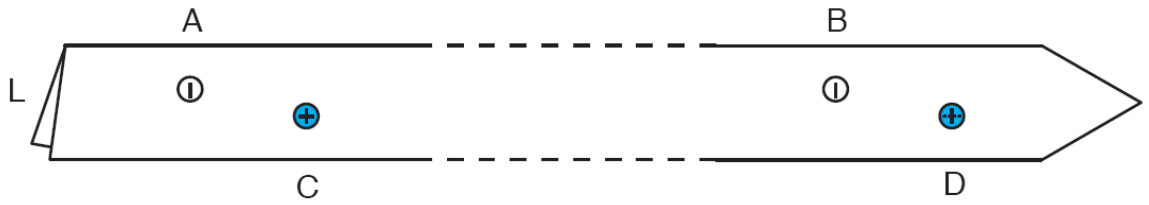
Dimenzionalna stabilnost ovisi o smjeru toka vlakanaca u papiru stoga je potrebno o tome voditi računa prilikom ulaska papira u stroj, pogotovo ako je u pitanju tisak u dvije ili više boja. Tok vlakanaca mora biti paralelan s osima cilindra jer takav postupak osigurava veću otpornost prema promjenama dimenzija uslijed promjena vlažnosti[viii]. Mijenjanje dimenzija, odnosno rastezanje papira, nije jednolično. Ono se događa nejednoliko i u svim smjerovima unutar papira[vi].

Jedan uvjet za bolju dimenzionalnu stabilnost je pravilno mljevenje vlakanaca prilikom izrade lista papira. Drugi uvjet je kvalitetno keljenje papira[vii]. Samo na taj način mogu se proizvesti papiri koji u offsetnom tisku neće praviti poteškoće s registrom otiska (paserom). Današnje suvremene tiskovne forme (mikrohrapavljene ili epoksirane) traže manje vode, a i otopine za vlaženje zbog dodatka alkohola sadrže manje vode, pa kod dimenzionalne stabilnosti dobiva na važnosti pravilna izrada i mehanička čvrstoća papira. Zbog toga, nije preporučljivo npr. za tisak «mokro na mokro» kod velikih formata uzeti papir male gramature, jer će se on u tisku uslijed mehaničke sile deformirati, pa također nećemo imati zadovoljavajući registar otiska.

Poznavanje veličine promjene papira u uzdužnom i poprečnom smjeru veoma je važno. Ona se izražava u postotcima. Postoji nekoliko načina mjerenja dimenzionalne stabilnosti papira, ali se svi načini temelje na istom principu. Uspoređuje se uzorak, odnosno proba papira, prije i poslije promjena uvjeta vlažnosti u papiru.
Jedan od načina je ispitivanje proba u klima komori gdje se papir prvo klimatizira izvan komore na standardne klimatske uvjete, a potom se u klima komori postižu, pomoću isparavanja određenih soli, drugačiji klimatski uvjeti. Papir se najčešće mjeri mjernom urom pri 45% i 85% relativne vlažnosti na 20ºC. Mjerna ura registrira promjenu s točnošću od 1/100 mm [viii],[ix].

Postoje i jednostavniji načini ispitivanja dimenzionalne stabilnosti papira pri različitoj relativnoj vlažnosti. Jedan od njih je uz pomoć instrumenta PIRA PET (paper equilibrium tester) (Slika 1.). Instrument je napravljen u obliku mača duljine 1 m, širine oko 6 cm, tako da se može koristiti za mjerenje dimenzionalne stabilnosti u snopu papira. S donje strane

ima dva noža (A i B) na rastojanju od 50,8 cm, te dva staklena prozorčića (C i D) na jednakom rastojanju od kojih jedan ima graduiranu skalu. Pritiskom na polugu L, noževi zarezuju papir.



Slika 1: PIRA PET uređaj za određivanje dimenzionalne stabilnosti papira

Mjerenje se obavlja tako da se uređaj uvuče u snop papira, markirani papir se potom izvuče i objesi da visi u atmosferi prostorije. Nakon 15 minuta zarezana mjesta se promatraju kroz prozorčiće, a na graduiranoj skali prozorčića D očitava se promjena razmaka marki A i B. Ako je promjena dimenzije papira veća od 0,5 %, može doći do poteškoća s registrom otiska.

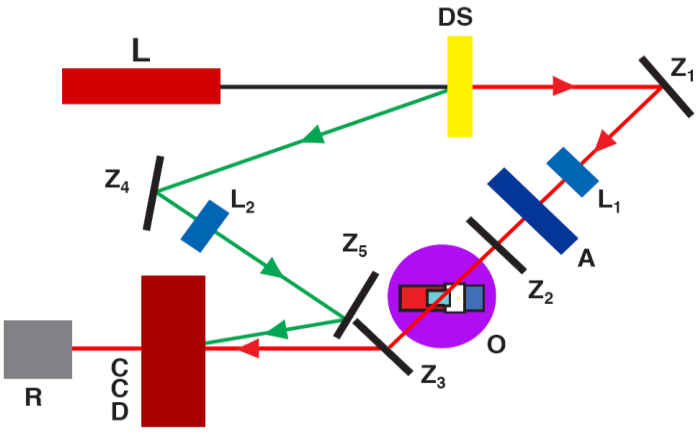
Nažalost, zbog ograničenih sredstava i vremena izrade eksperimentalnog dijela ovog rada, smjer toka vlakanaca kao parametar dimenzionalne stabilnosti papira, nije uzet u obzir prilikom interferencijskog mjerenja. To, naravno, umanjuje relevantnost dobivenih rezultata. Međutim, svrha ovog rada nije precizno definiranje vrijednosti dimenzionalne stabilnosti ispitivanog papira, već prezentacija mogućnosti interferometrijskog mjerenja u grafičkoj tehnologiji.

OPIS MJERENJA

Na optičkom stolu složen je interferometar koji odgovara potrebama mjerenja dimenzionalne stabilnosti uzorkovanog papira. Shema na Slika 2. definira položaj i nazive pojedinih elemenata interferometra.

Na shemi je jasno naznačena putanja laserske zrake koja se na djelitelju snopa dijeli na referentnu i objektnu zraku. Objektna zraka putuje do zrcala Z_1 koje je podešeno tako da nagovori zraku da padne točno u centar leće L_1. Uloga leće je da raširi snop kako bi objekt bio što bolje osvijetljen. Zrcalo Z_2 opet zavodi objektnu zraku na drugačiju putanju te ona konačno osvjetljava objekt. Svjetlost reflektirana od objekta dolazi do zrcala Z_3 koje dovodi do cilja - objektiva CCD kamere.

Istovremeno, referentna zraka stiže na cilj, putanjom približne duljine, ali s nešto manje prepreka. Ona se odbija od posrebrenog dijela djelitelja snopa na zrcalo Z_4 koje ju preko divergentne leće L_2 šalje do Z_5. S tog zrcala zraka putuje u kameru gdje se konačno svjetlosni zapis pretvara u onaj binarni kojeg vidimo na zaslonu kompjutora.



Slika 2: Shema mjerenja: L - laser, DS - djelitelj snopa, Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5 - zrcala, L_1, L_2 - leće, A – atenuator, O - objekt, CCD - kamera, R – računalo; - putanja objektne zrake; - putanja referentne zrake

Objekt čiji je interferentni zapis bilježen kamerom trebao bi biti uzorkovani papir vlažen navedenim otopinama za vlaženje. Papir je položen horizontalno i učvršćen na podlogu. Pomoću zrcala podešenog pod kutom od 45^0, objektni snop se usmjerava na papir, a potom se reflektirana svjetlost s površine papira, drugim jednako podešenim zrcalom odbija u kameru.

Eksperimentom se utrđivala dimenzionalna stabilnost papira. Varijable pri mjerenju su gramatura papira te vrsta otopine za vlaženje.

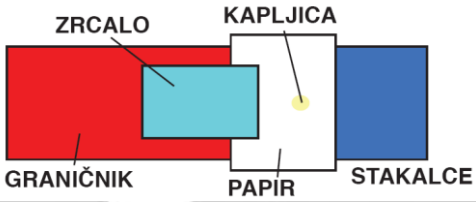
Korišten je fotokopirni papir od 80 g/m^2 te premazani papiri gramature 90 i 200 g/m^2.
Kao otopina za vlaženje korištena je destilirana voda bez dodataka, s dodatkom pufera P-41 (Super Pufer), te s dodatkom pufera P-43 (preparirani izopropilni alkohol). Puferi su dvokomponentne otopine čiji je zadatak u otopini za vlaženje da održavaju pH otopine u uskom području kako ne bi dolazilo do kemijskih promjena pri kontaktu voda-boja-podloga te kako bi se otisak što brže sušio. Super Pufer (P-41) se koristi u tisku sa svim ofsetnim tiskarskim pločama kod strojeva s klasičnim sistemom vlaženja. Sredstvo je načinjeno od izopropilnog alkohola. U praksi ga razrjeđujemo vodom u omjeru 1:10, Upotreba sredstva omogućuje uspostavu ravnoteže voda - boja u širem rasponu, dobar sklad boja i kontrast otiska. Preparirani izopropilni alkohol (P-43) je namijenjen upotrebi na strojevima s alkoholnim vlaženjem. Ovisno o uvjetima tiska dodajemo do 20% P-43.

U praksi se dodaje još i 2-propanol alkohol čija uloga u tisku jest smanjivanje površinske napetosti vode kako bi se otopina lakše i ravnomjernije nanosila na papir.

Svrha eksperimentalnog dijela je pokušaj primjene interferometrije za mjerenja korisna za unaprijeđivanje tiskarskog procesa u svrhu bolje kvalitete konačnog proizvoda. To je dosada neistražena metoda mjerenja na ovim prostorima čija se mogućnost široke upotrebe, kako u znanosti, tako i u grafičkoj proizvodnji, tek naslućuje.
Kapaljkom se odmjerava mala količina pojedinih otopina za vlaženje. Jedna kapljica se ukapava na papir pazeći da se pritom ništa ne dotakne. Međutim, svi pokušaji da se kamerom zabilježi promjena koja se događa na površini papira kad kapne kapljica tekućine na njega, neuspješni su. Teško je utvrditi da li je to zbog prevelike ili premale promjene, ili je možda problem

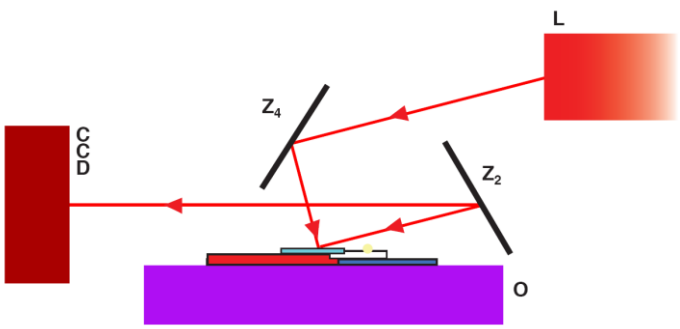
u vibriranju samog papira. Pokušaji boljeg učvršćivanja papira nisu uspješni, jer elementi kojima je učvršćivanje provođeno ne ostavljaju dovoljno prostora za ukapljavanje tekućine.

Pri prvom pokušaju papir je smješten vodoravno na nosaču dimenzija 8 x 8 cm. Kamera registrira neprestalno vibriranje papira. Ukapavanjem tekućine vibriranje se pojačava što onemogućava pojavu interferencije na zapisu. Papir je potom učvršćen teškim metalnim prstenom. Promjer otvora prstena od 5 cm dostatan je za nanošenje tekućine na papir, ali ne zaustavlja vibracije koje još uvijek onemogućavaju pojavu interferentnih pruga. Potreban je, ili prsten manjeg otvora, ili papir manjih dimenzija. Manji otvor prstena otežava ukapljavanje tekućine u jednolikom nanosu. U konačnici je korištena indirektna metoda očitavanja promjene na papiru kao što je prikazano na slici 4.9..



Slika 3: Shema metode primijenjene za očitavanje promjena na papiru

Upotrebljeno je malo zrcalo koje se naslanja na sam rub uzorka papira. Uzorci su jednakih dimenzija 3 x 2 cm i smještaju se na stakalce unutar nalijepljenih graničnika kako bi i papir i zrcalo bili uvijek na istoj poziciji, odnosno zrcalo na rubu papira. Preklapaju se za 5 mm, a kapljica se ukapava 5 mm od ruba papira koji nije pokriven zrcalom. Stakalce se postavlja na podlogu na stolu i podešava tako da snop objektna zraka pada uvijek i samo na zrcalo. Kako na papir djeluje tekućina, zrcalo se pomiče i reflektira snop u smjeru koji više ne pada u centar objektiva kamere, već ovisi o pomaku zrcala, odnosno o promjeni koja se događa unutar samog uzorka papira.



Slika 4: Shema reflektiranja svjetlosti na objektu

Od svake vrste papira uzima se po tri uzorka za svaku pojedinu tekućinu za vlaženje. Svaki uzorak se snima jednu minutu, odnosno 60 sekundi. Kamera je podešena da snima pet okvira u sekundi pa se tako u konačnici dobije 300 snimaka za svaki pojedini uzorak.

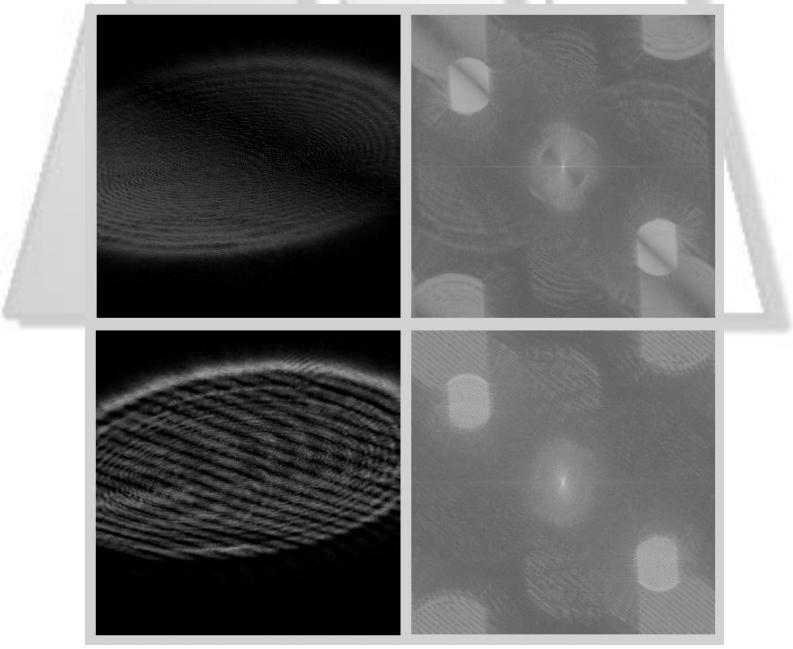
Dobiveni interferogrami su zapravo holografi zrcala naslonjenog na uzorak papira. Svaki dio hologrami sadrži nevidljivu sliku objekta - zrcala. Rekonstrukcija hologrami izvodi se u ImageJ-u, programu u kojem se na svaki pojedini okvir mogu primijeniti Fourierove

transformacije. Na taj način dobiva se slika zrcala, odnosno 300 slika zrcala za promatranih 60 sekundi.

Ukoliko se od bilo kojeg, nasumce odabranog hologrma istog uzorka, oduzme prvi dobiveni hologram, za kojeg se može reći da je nastao u vremenu t_0, dobije se interferogram čija rekonstrukcija opisuje promjenu koja se događa pri ukapljavanju tekućine na papir. Slika 5 prikazuje interferograme koji se dobiju kada se od hologrma u vremenu t_1 oduzme onaj nastao u vremenu t_0, te kada se od hologrma u vremenu t_{15} oduzme hologram t_0 (lijevo). Na desnoj strani se nalaze njihove rekonstrukcije na kojima se jasno vidi osvjetljena površina zrcala s interferencijskim prugama. Svaki prikaz zrcala sastoji se od jasno definiranih svijetlih i tamnih pruga. Svijetle pruge nastaju kada su referentna i objektna zraka u fazi, a tamne kada se susreću brijeg i dol spomenutih zraka.

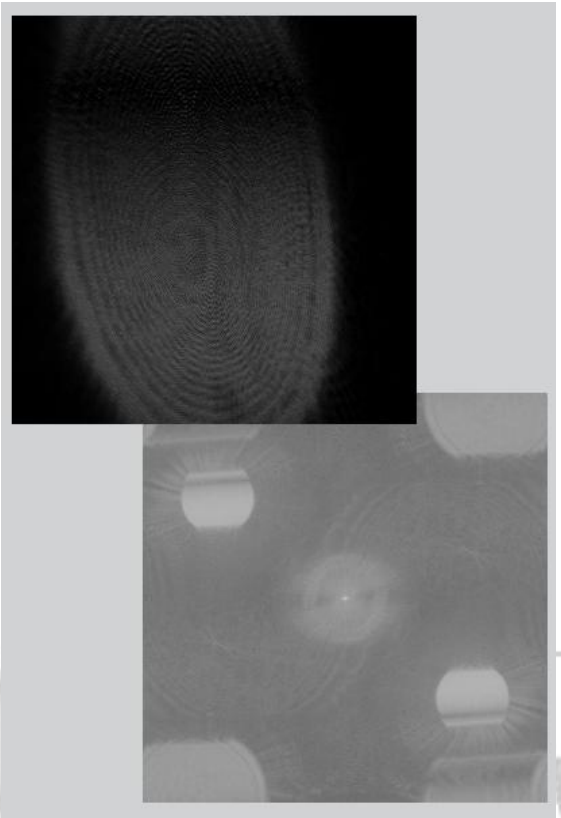
Detaljnom analizom svih uzoraka snimljenih u ovom eksperimentu utvrđeno je da je broj pruga proporcionalan veličini nastale promjene. To znači da za svaki uzorak, broj interferencijskih pruga koje se dobiju navedenim postupcima, na zrcalu raste kako vrijeme odmiče unutar promatranih 60 sekundi. Što je veći redni broj zapisa, interferencijski uzorak je gušći. Zbog toga na Slika 5 u gornjem redu gdje je prikazana situacija u vremenu t_1 na zrcalu (slike desno, gornji lijevi i donji desni kut slike) pojavljuje se samo jedna tamna pruga, dok se u vremenu t_{15} = 60 s, jasno vidi dosta veći broj sitnijih svijetlih i tamnih pruga.

Prilikom obrade podataka, uzeto je petnaest referentnih točaka kako bi se pojednostavnila analiza i skratilo vrijeme rada. Tako je za svaki pojedini uzorak uzet svaki dvadeseti snimak, odnosno interferogram koji nastaje svake četvrte sekunde:



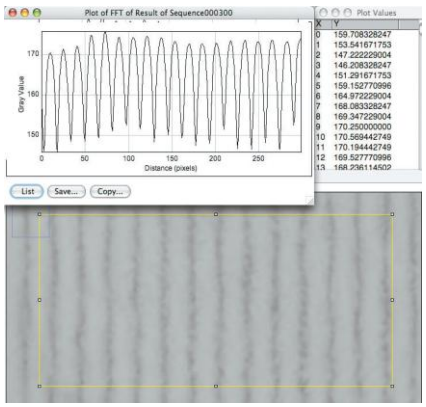
Slika 5: Snimci zrcala uzorka 1 fotokopirnog papira vlaženog vodom: gore lijevo - hologram zrcala u vremenu t_1, desno - rekonstrukcija hologrma, dolje lijevo - hologram zrcala u vremenu t_{15}, desno - rekonstrukcija hologrma

Na Slika 5 i Slika **6** nalaze se primjeri interferograma za isti uzorak na početku reakcije u vremenu t_1, tj. nakon četiri sekunde, te u vremenu t_{15}, odnosno nakon 60 sekundi. U donjem desnom uglu nalazi se slika dobivena Fourierovom transformacijom pojedinog hologrma.



Slika 6: Primjer snimaka zrcala uzorka:
gore - hologram zrcala u vremenu t_1,
dolje - Fourierova transformacija

Jedan od značajnijih mogućnosti ImageJ-a, programa za analizu dobivenih zpisa, za ovaj eksperiment, je mogućnost da se za svaki interferogram, ili samo jedan njegov dio, kreira dijagram gustoće zacrnjenja. Obilježavanje dijela rekonstrukcije na kojem se nalazi interferentni uzorak, te odabir opcije "Analyze - Plot Profile", rezultira dijagramom i popisom vrijednosti točaka tog dijagrama (Slika 7)



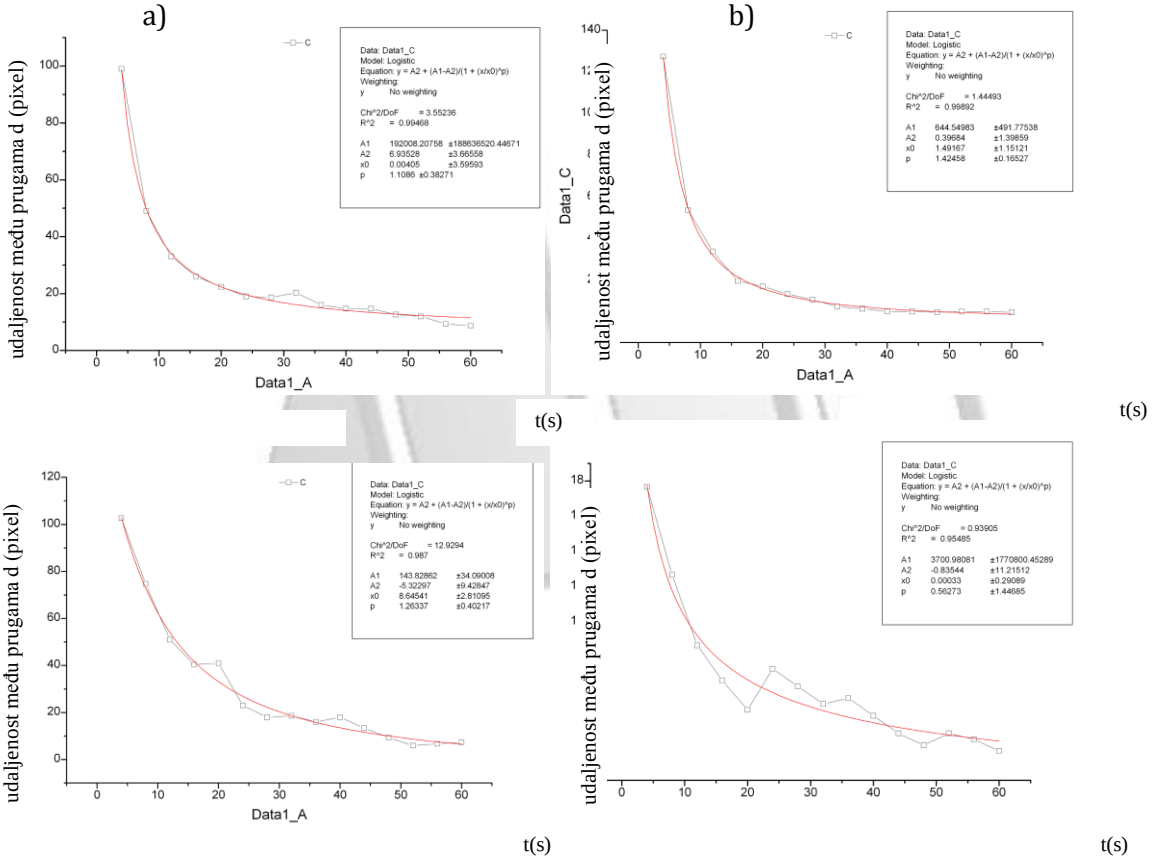
Slika 7: Izrada dijagrama i vrijednosti zacrnjenja interferentnih pruga u ImageJ-u

Na x osi dijagrama nalaze se udaljenosti točaka izražene u pikselima, a na y osi vrijednosti gustoće zacrnjenja, odnosno razine sive od 0 do 255. Iz tih podataka, lako je izračunati udaljenost između dva maksimuma ili minimuma na dijagramu. Maksimum predstavlja

maksimalnu gustoću zacrnjenja, odnosno tamnu prugu. Sukladno tome, svijetle pruge su opisane minimumima, odnosno najnižim vrijednostima razine sive u dijagramu.

Udaljenost među prugama je obrnuto proporcionalna broju pruga, pa tako i veličini promjene dimenzionalne stabilnosti uzorka papira. Što je veća promjena, broj interferencijskih pruga na zrcalu je veći, manja je udaljenost među njima. Analogno, manja promjena, manji broj pruga, veća udaljenost među njima. Dakle, još jednom, udaljenost među interferencijskim prugama, je parametar koji opisuje promjenu dimenzionalne stabilnosti promatranog uzorka papira.

REZULTATI MJERENJA - KRIVULJE PROMJENE DIMENZIONALNE STABILNOSTI



Slika 8: krivulje promjene dimenzionalne stabilnosti: a) Fotokopirni papir 80 g/cm² vlazen običnom vodom; b) kunstdruck papir 90 g/cm² vlažen s P43; c) kunstdruck papir 200 g/cm² vlažen običnom vodom; d) Kunstdruck papir 20 g/cm² vlažen s P43

DISKUSIJA REZULTATA

Broj pruga snimljenog uzorka je proporcionalan veličini nastale promjene. To znači da za svaki uzorak, broj interferencijskih pruga dobivenih eksperimentom, na zrcalu raste kako vrijeme odmiče u vremenskom intervalu od 60 sekundi. Analogno tome, što je udaljenost

među prugama manja, veći je broj pruga na interferogramu uzorka, promjena je veća. Što je udaljenost među prugama veća, manje je pruga na interferogramu uzorka, promjena je manja (Slika 6).

Grafovi označeni a) – d) na Slika 8 prikazuju zavisnost promjene udaljenosti među prugama i vremena unutar kojeg je promatran, odnosno sniman uzorak. Vrijeme izraženo u sekundama je na osi x, a udaljenosti se nalaze na y osi i svaka točka je zapravo aritmetička srednja vrijednost udaljenosti izražene u pikselima triju uzoraka u promatranoj točki vremena. Krivulje su matematički opisane 4-parametarskom logičkom fukcijom:

$$y = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{\left(1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p\right)}$$

A_1 - desna horizontalna asimptota funkcije, y = y_0 za $\lim_{x \to -\infty} f(x) = y_0$

A_2 - lijeva horizontalna asimptota funkcije, y = y_0 za $\lim_{x \to \infty} f(x) = y_0$

x_0 - vrijednost na osi x u točki infleksije
p - nagib krivulje

U ovom eksperimentu vrijednost parametra A_1 je zapravo najveća udaljenost među prugama kojoj teži krivulja. Što je ta brojka veća, to je papir manje podložan deformaciji u uvjetima vlaženja određenom tekućinom. Za manju vrijednost A_1, papir je manje stabilan, pod utjecajem vlažila, promjena je burnija.
Vrijednost A_2 označava najmanju moguću udaljenost pruga na uzorku u promatranim uvjetima. Kao i kod A_1 što je brojka manja, to je veći broj pruga na uzorku, promjena je intezivnija.

X_0 vrijednost jest u ovom eksperimentu možda najvažniji parametar. Kako je u mjerenje izvršeno u laboratoriju za koherentnu optiku, bilo je nemoguće postići vlaženje papira kakvo je ono zapravo u procesu tiska. Već je opisano kako se ukapljavala tekućina na uzorak. Međutim, ono zajedničko realnoj situaciji u tisku i ovom eksperimentu jest da je promjena najburnija i najveća u prvih nekoliko sekundi. X_0 označava onaj trenutak kada se promjena počinje smanjivati, a papir počne težiti stabilnosti.

Parametar p označava nagib krivulje. Što je ta brojka manja to je nagib krivulje je blaži, odnosno promjena je postepenija i predvidljivija. U idealnom slučaju vrijednost parametra p bila bi nula.

Podaci iz krivulja, mogu se svrstati u slijedeću tablicu:

Tabela 1: Dobivene mjerene vrijednosti za različite gramature papira i različite otopine za vlaženje

		x_0	A_1	A_2	p
80 g	voda	0,004	192008	6,935	1,11
200 g		8,645	144	-5,323	1,25
80 g	P41	13,612	59	9,816	6,69
90 g		12,936	163	14,643	2,69
200 g		0,026	285828	10,09	1,9
80 g	P43	0,065	2454	2,137	0,96
90 g		1,492	645	0,397	1,49
200 g		0,0003	3701	-0,835	0,563

Ovdje je vidljivo da je 80-gramski papir vlažen vodom najmanje podložan promjeni, što je i očekivano. Tanji papir može upiti manje tekućine i proces upijanja je kratkotrajniji te je parametar x_0 kod ovog papira najniži.

Slična situacija je i sa ostalim sredstvima za vlaženje primjenjenih na 80-gramski papir.
Iako bi se moglo očekivati da je stabilniji 90-gramski papir od 200-gramskog, eksperiment pokazuje da to nije tako. Vrijednosti udaljenosti među prugama generalno su veće kod 200-gramskog papira iako je promjena u početku burnija.

ZAKLJUČAK

Problemi koje dimenzionalna stabilnost uzrokuje u tisku nekad su se rješavali tako da bi se kod tiska prve boje (cyan) ispod ploče stavljala folija ili deblji papir. Na taj način se povećavao radijus, kao i obod, pa je otisak kod te prve boje bio kraći za 1-2 mm. Kod druge boje bi se također stavljala folija ili papir, ali nešto tanji, da se otisak manje skrati kako bi se boja upasirala. Problem je bio samo u prvoj i drugoj boji.

Međutim, napretkom tehnologije tiska, izrade papira, te upotreba alkoholnih vlažila pogodovali su eliminiranju ovog problema u praksi. Papiri su dimenzionalno stabilniji, manje upojni, i čvršći. Alkoholna vlažila smanjuju napetost površine, bolje se razmazuju te je potrebna manja količina tekućine. Sam tisak ubrzao se, do nekad neslućenih, mogućnosti. U klasičnom ofsetnom tisku, četverobojni tiskarski stroj prosječno izbacuje 10000 otisaka na sat, što znači otprilike 167 otisaka u minuti.

Zbog svega toga upasivanje boje u boju postaje puno jednostavnije, a vlaženje više ne uzrokuje probleme u tisku. Kvalitetni materijali i vlažila, te brzina procesa od samo nekoliko sekundi, gotovo su eliminirali taj problem. Vlaženje može, međutim, utjecati na kvalitetu i estetiku gotovog proizvoda. Jako upojni papiri pod utjecajem tekućine postaju valoviti te gube sjaj. Stoga je poželjno da se utjecaj vlažila na papir što više smanji.

Analogno napretku same tehnologije izrade grafičkih materijala i strojeva, te ubrzanju i preciznosti procesa tiska, napreduje i onaj istraživački dio koji prati svaku industrijsku i proizvodnu granu. Taj napredak se očituje kroz praktičnije, dostupnije, brže i preciznije instrumente za eksperimentalna mjerenja. Interferometrija koja se koristi već koristi u proizvodnji flekso-valjaka, te u različitim laboratorijskim ispitivanjima tek "kuca na vrata" znanosti u grafičkoj tehnologiji. I to ne samo zbog brzine, preciznosti te postupka bez razaranja. Njena snaga se ponajviše naslućuje u mogućnostima usporedbe uzoraka te jednostavnog praćenja ponašanja materijala tijekom čitavog proizvodnog procesa.

[i] R. L. Powel and K. A. Stetson, "Interferometric vibration analysis by wavefront reconstruction," J. Opt. Soc. Am. **55**, 1593-1598 (1965)
[ii] P. Picart, J. Leval, D. Mounier, and S. Gougeon, "Time-averaged digital holography," Opt. Lett. **28**, 1900-1902 (2003).
[iii] J. N. Butters and J. A. Leendertz, "Holographic and video techniques applied to engineering measurement," Meas. Control **4**, 349-354 (1971).
[iv] Mark Bohan, Simon Hamblyn and Tim Claypole, Welsh Centre for Printing and Coating, University of Wales, Swansea, UK
[v] Marko Kumar, Standardizacija izrade i eksploatacija tiskovne forme za plošni tisak, Zagreb, 1978.
[vi] J.P. Casey, Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, Vol. III, Interscience Publ.Inc., New York (1967)
[vii] C.J. Green,"Curl, expansivity and dimensional stability" in Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard, R.E- Mark, ed. Marcel Dekker, New York (1983)
[viii] A. Golubović, Svojstva i ispitivanje papira, Grafički fakultet, Zagreb, 1993
[ix] D.M.Crook, W.E.Bennett, Effect of Humiduty and Temperature on the Physical Properties of Paper, British Paper and Bord Industry Association (1962)

INFLUENCE OF HOMOGENIZATION ON PHYSICAL PROPERTIES OF ALUMINIUM ALLOY EN AW-5083

UTJECAJ HOMOGENIZACIJE NA FIZIKALNA SVOJSTVA ALUMINIJSKE SLITINE EN AW-5083

Natalija Dolić, Faruk Unkić, Josip Uremović

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

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
In this paper, the homogeneity of six aluminium alloy EN AW-5083 slabs cast with Direct Chill Process, in cast and homogenized state, from the physical aspects, has been established.
In the experimental part of this work the examination of electrical conductivity on specified places within the cross sectioned 30 mm thick plate on the beginning and the end of the cast slabs was performed. The base for the homogeneity estimation was the statistical examination plan ("Latin square").
The processing of the results of measurements of conductivity has been performed by the software package StatSoft® STATISTICA 8. By the statistical analysis the differences in cross-section of each cross sectioned plate have been determined. By comparison of the beginnings and ends of examined slabs the physical homogeneity of the slabs in its entirety has been evaluated. The influence and importance of the homogenization on electrical conductivity by comparison of results obtained from cast and homogenized condition of the tested alloy EN AW-5083 has been quantified.
Key words: Aluminium Alloy EN AW-5083, physical homogeneity, electrical conductivity, Direct Chill Process

Sažetak
U okviru ovog rada, a s aspekta fizikalnih svojstava, ustanovljena je homogenost 6 blokova slitine EN AW-5083 lijevanih Direct-Chill postupkom u lijevanom i homogeniziranom stanju.
U eksperimentalnom dijelu ovog rada provedena su ispitivanja elektrovodljivosti na odgovarajućim mjestima unutar poprečno izrezane ploče debljine oko 30 mm, s početka i kraja izlivenih blokova. Polazna osnovica za ocjenu homogenosti je statistički plan pokusa („latinski kvadrat").
Obrada rezultata mjerenja elektrovodljivosti provedena je programskim paketom StatSoft® STATISTICA 8. Njihovom statističkom obradom utvrđene su razlike po presjeku svake pojedine poprečno izrezane ploče, a usporedbom početaka i krajeva ispitanih blokova ocijenjena je fizikalna homogenost blokova u cjelini. Kvantificiran je utjecaj i značaj homogenizacije na elektrovodljivost usporedbom dobivenih rezultata mjerenja za lijevano i homogenizirano stanje ispitivane slitine EN AW-5083.
Ključne riječi: aluminijska slitina EN AW-5083, fizikalna homogenost, elektrovodljivost, DC postupak

UVOD

Aluminij je metal posebnih svojstava, svestrane upotrebe. Metal sadašnjosti i budućnosti. Upotreba aluminija i njegovih slitina zauzima širok raspon primjene: od aluminijske ambalaže, posebice prehrambenih proizvoda, građevinarstva i građevne galanterije, elektrotehnike i elektronike, transportnih sredstava na kopnu, moru i posebice u zrakoplovstvu (gdje je skoro nezamjenjiv) do svemirske tehnologije. Aluminijska slitina legirana s magnezijem EN AW-5083, kemijskog simbola EN AW-AlMg4,5Mn0,7 (sukladno normi HRN EN 573-3 [1]) odlikuje se malom specifičnom masom, visokim mehaničkom svojstvima i otpornošću prema koroziji [2]. Poluproizvodi u obliku blokova iz ovih slitina oblikuju je polukontinuiranim vertikalnim postupkom izravnog hlađenja („Direct-Chill"-„DC") [3] koji osigurava ponovljivost kvalitete i njihovu homogenost.

Da bi se osigurala visoka kvaliteta gotovih proizvoda vrlo je važan postupak lijevanja tih bloka, jer za aluminijske slitine namijenjene gnječenju (slitina EN AW-5083) struktura zrna u lijevanom (primarnom) stanju ima direktan utjecaj na kasniju obradu i svojstva konačnog proizvoda. Ujednačavanje heterogenosti lijevane mikrostrukture i kemijskog sastava, a s time i poboljšanje mehaničkih i fizikalnih svojstava, prije postupaka oblikovanja deformiranjem, provodi se homogenizacijom blokova lijevanih polukontinuiranim postupkom [4].

U praksi (TLM d.d., Šibenik) ona se provodi u peći za homogenizaciju potisnog tipa u kojoj se lijevani blokovi za valjanje potiskuju kroz peć u vertikalnom položaju, dok je uzdužna strana pod pravim kutom na smjer kretanja kroz peć. Dosadašnja iskustva [5] ukazuju da bi se zadržavanjem materijala tijekom vremenskog razdoblja od 8 - 10 sati na temperaturi od 520 °C proces homogenizacije za slitinu EN AW-5083 trebao u potpunosti ostvariti. Kako je nemoguće provesti uzorkovanje iz industrijski lijevanih blokova, a u cilju provjere utjecaja procesa homogenizacije na fizikalna svojstva materijala, provedena je homogenizacija u poluindustrijskim uvjetima u solnoj kupelji pri temperaturi 520 °C u vremenu od 10 sati.

MATERIJALI I METODE

Metodologija ispitivanja

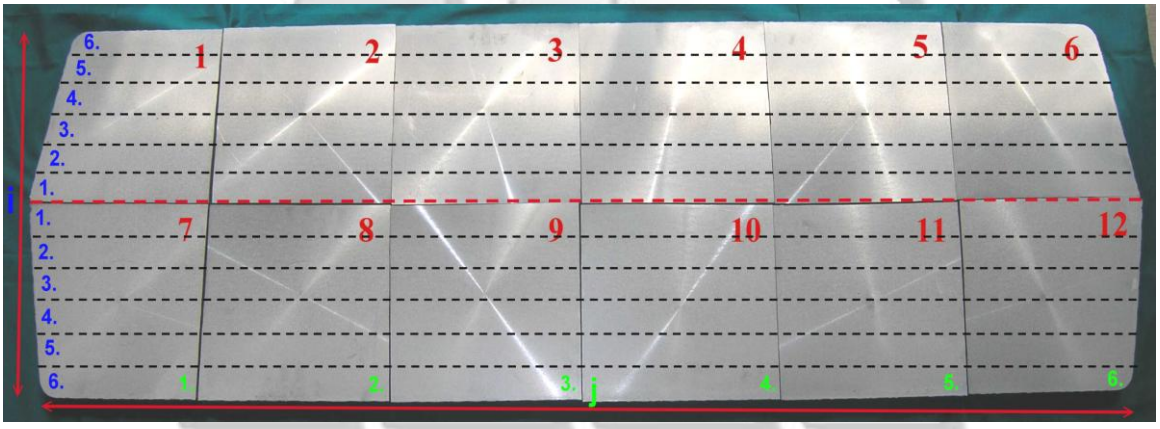
U okviru ovog rada ispitivana je fizikalna homogenost 6 blokova lijevanih polukontinuiranim vertikalnim postupkom izravnog hlađenja („DC"), proizvedenih iz 6 različitih šarži aluminijske slitine EN AW-5083 (oznaka 3112, 3113, 3114, 3116, 3117, 3120) u lijevanom i homogeniziranom stanju. Kemijski sastav ispitivanih šarži dan je u tablici 1.

Sa svakog ispitivanog bloka (6) uzeta je po jedna poprečno izrezana ploča (u daljnjem tekstu ploča) debljine 30 mm s njegovog početka i kraja. Na slici 1 prikazana je ploča odrezana s početka lijevanog bloka šarže 3112 koja je podijeljena i razrezana na 12 manjih segmenata, čije su pozicije u presjeku označene rednim brojevima 1-12. Ispitivanja homogenosti u lijevanom stanju provedena su na donjim polovicama ploča (segmenti 7-12) [5], dok je homogenizirano stanje ispitano na uzorcima koji su uzeti s identičnih, zrcalno simetričnih mjesta s gornjih polovica ploča (segmenti 1-6). Takvo je uzorkovanje moguće

jer se smatra da su obzirom na zrcalnu simetriju (crvena isprekidana linija, slika 1), uvjeti hlađenja i skrućivanja gornje i donje polovice ploča jednaki.

Tablica 1. Kemijski sastav ispitivanih šarži slitine EN AW-5083

Oznaka šarže	Kemijski sastav [%]									
	Cu	Mn	Mg	Si	Fe	Cr	Zn	Ti	Be	Na
3112	0,01	0,465	4,355	0,14	0,415	0,105	0,0070	0,0250	nema podatka	0,00120
3113	0,01	0,450	4,065	0,11	0,355	0,085	0,0050	0,0240	0,00380	0,00020
3114	0,01	0,440	4,285	0,14	0,375	0,090	0,0070	0,0245	0,00465	0,00065
3116	0,01	0,425	4,560	0,14	0,380	0,110	0,0060	0,0205	0,00565	0,00120
3117	0,01	0,470	4,310	0,16	0,370	0,110	0,0070	0,0240	0,00370	0,00125
3120	0,01	0,440	4,280	0,14	0,360	0,100	0,0045	0,0230	0,00425	0,00020



Slika 1. Poprečni presjek bloka (ploče) i podjela na manje segmente (1-12)

S tako izrezanih ploča, uzorci su uzimani prema planu pokusa „latinski kvadrat“ [6]. Obzirom da su dimenzije bloka (duljina *l*, širina *b*, debljina *h*) međusobno očito mogući izvori varijabilnosti, ali bez mogućnosti interakcija, ovaj model je vrlo primjeren za utvrđivanje eventualnih nehomogenosti aluminijskih blokova.

Kao glavni mogući uzročnik nehomogenosti i varijabilnosti u ovom slučaju, smatraju se pojedine šarže lijevanja (6), pa je stoga kao plan pokusa izabran upravo „latinski kvadrat“ koji omogućuje provjeru jednog izvora varijabilnosti. Uz *šaržu*, pretpostavilo se da bi i osnovne dimenzije lijevanog bloka, tj. ploče mogle biti izvorom neželjenih varijabilnosti koje bi, u slučaju prevelikih iznosa, mogle onemogućiti utvrđivanje stvarnih postojanja razlika među šaržama, pa se ***debljina bloka (h) = visina ploče (i)*** i ***širina bloka (b) = širina ploče (j)*** uzimaju kao još dva moguća izvora varijabilnosti.

U istraživanjima je korišten „latinski kvadrat“ sa 6 tretiranja, što uvjetuje 6 ponavljanja, a kao model jednostavno ga je predstaviti shemom prikazanom na slici 2. Na

shemi na slici 2 oznake u prvom redu označavaju broj ispitivane šarže, dok oznake u drugom redu prikazuju oznaku uzorka.

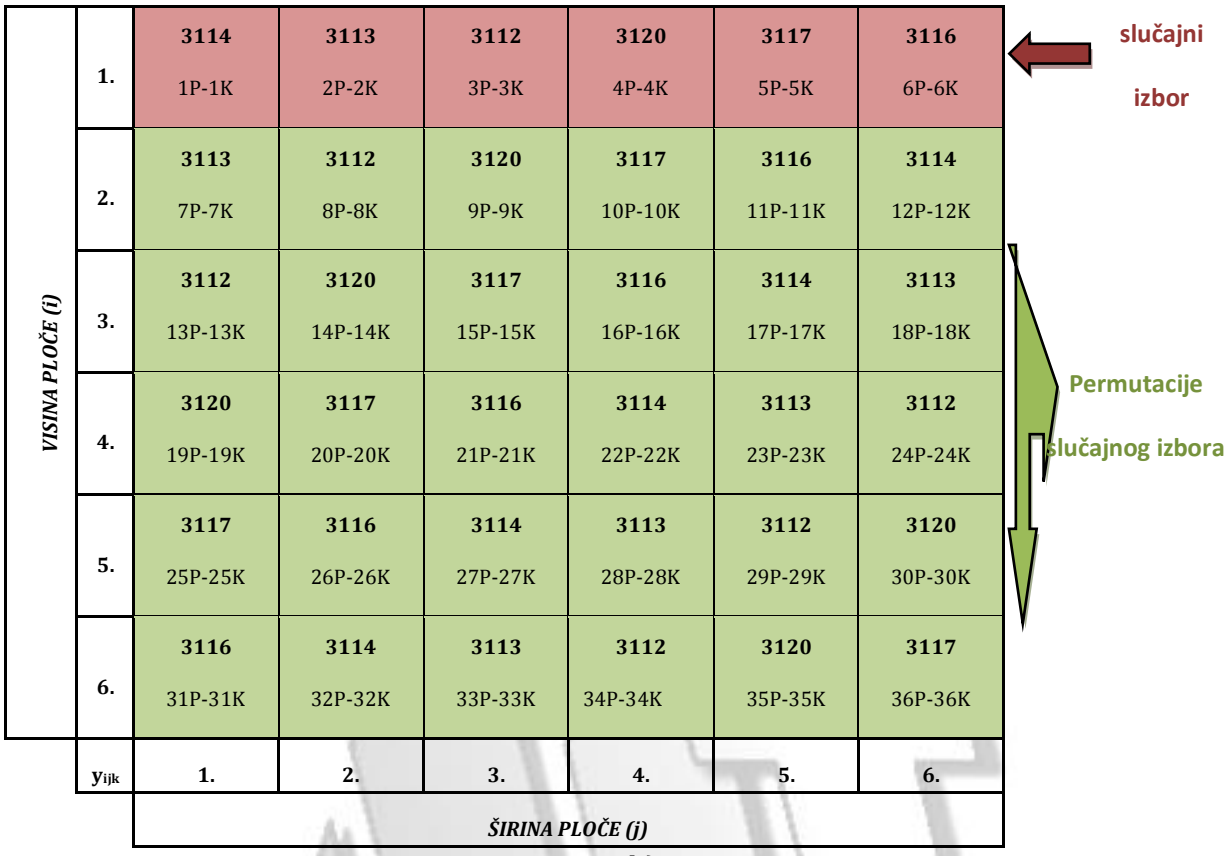
Da bi se dobili redovi u shemi (*visina ploče, i = 1 - 6*) svaki ispitani segment po visini je prerezan na 6 jednakih dijelova, slika 1. Dobiveni su manji komadi - odsječci iz kojih su uzimani uzorci za ispitivanja elektrovodljivosti. Uzorci uzeti iz ploča rezanih s početka blokova nose uz broj uzorka i oznaku P, a oni s kraja oznaku K. Homogenizirani uzorci još imaju dodatno oznaku H. Način uzimanja uzoraka za istu šaržu isti je za ploče uzete i s početka i s kraja bloka.

		ŠIRINA PLOČE (j)					
	y_{ijk}	1.	2.	3.	4.	5.	6.
VISINA PLOČE (i)	6.	**3116** 31PH-31KH	**3114** 32PH-32KH	**3113** 33PH-33KH	**3112** 34PH-34KH	**3120** 35PH-35KH	**3117** 36PH-36KH
	5.	**3117** 25PH-25KH	**3116** 26PH-26KH	**3114** 27PH-27KH	**3113** 28PH-28KH	**3112** 29PH-29KH	**3120** 30PH-30KH
	4.	**3120** 19PH-19KH	**3117** 20PH-20KH	**3116** 21PH-21KH	**3114** 22PH-22KH	**3113** 23PH-23KH	**3112** 24PH-24KH
	3.	**3112** 13PH-13KH	**3120** 14PH-14KH	**3117** 15PH-15KH	**3116** 16PH-16KH	**3114** 17PH-17KH	**3113** 18PH-18KH
	2.	**3113** 7PH-7KH	**3112** 8PH-8KH	**3120** 9PH-9KH	**3117** 10PH-10KH	**3116** 11PH-11KH	**3114** 12PH-12KH
	1.	**3114** 1PH-1KH	**3113** 2PH-2KH	**3112** 3PH-3KH	**3120** 4PH-4KH	**3117** 5PH-5KH	**3116** 6PH-6KH

Permutacije slučajnog izbora

slučajni izbor

a)



b)

Slika 2. Shema „latinskog kvadrata" po kojoj je provedeno uzorkovanje (n = 6)
a) za homogenizirano stanje (gornje polovice ploča, segmenti 1-6)
b) za lijevano stanje (donje polovice ploča, segmenti 7-12)

- gdje su:
  - *vodoravne repeticije (redovi) = visina ploče*, odnosno *debljina bloka (i = 1 - 6)*,
  - *okomite repeticije (stupci) = širina ploče*, odnosno *širina bloka (j = 1 - 6)*,
  - *tretiranja = ispitivane šarže slitine (k = 3112, 3113, 3114, 3116, 3117, 3120)*.

Homogenizacija uzoraka

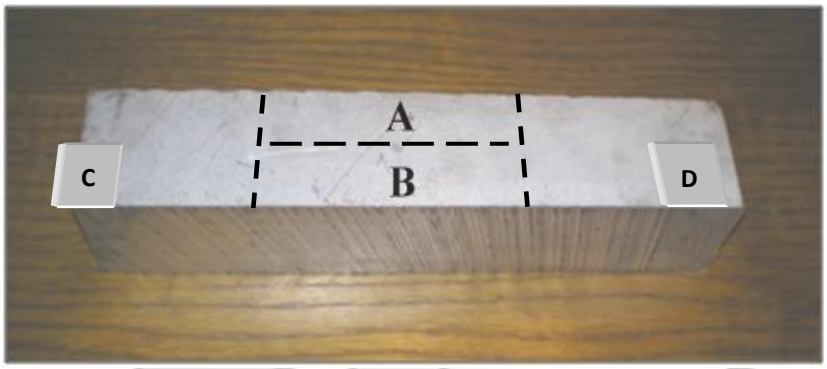
Homogenizacija izrezanih odsječaka (36) provedena je pri temperaturi od 520 °C u trajanju od 10 sati u kadi sa solnom kupkom AVS250 Durferrit (smjesa alkalnih nitrita i alkalnih nitrata). Prilikom uranjanja košare, u kojoj su bili poslagani odsječci, u kadu sa solnom kupkom na početku postupka homogenizacije, svi su odsječci progrijavani u trajanju od 20 minuta da bi se kompenzirao pad temperature solne kupke radi otvaranja poklopca kade, te radi progrijavanja odsječaka na zadanu temperaturu. Odmah nakon vađenja odsječaka iz kade provedeno je brzo gašenje u kadama s hladnom vodom kako bi se zadržala mikrostruktura i svojstva materijala pri temperaturi provedene homogenizacije.

Ispitivanje elektrovodljivosti

Ispitivanje elektrovodljivosti svih homogeniziranih uzoraka provedeno je na tankoj pločici (debljine 5 mm), dimenzija 30 x 30 mm, koja je sa svakog odsječka izrezana prema

shemi prikazanoj na slici 3. Zbog potrebne komparacije rezultata obzirom na mjesta zrcalne simetrije u odnosu na y os unutar promatrane ploče, pločice su uzimane sa segmenata 1, 2, 3, 7, 8 i 9 s mjesta C, a sa segmenata 4, 5, 6, 10, 11 i 12 s mjesta D.

Elektrovodljivost *E* ispitivana je na mobilnom uređaju za mjerenje elektrovodljivosti „Hocking, Auto Sigma 3000DL". Na svim uzorcima su provedena po dva mjerenja, te je uzimana njihova srednja vrijednost. Točnost ispitivanja ovim uređajem je ± 0,2 MS/m pri 20 °C.



Slika 3. Mjesta uzimanja uzoraka za ispitivanja elektrovodljivosti

A i B - dodatna mjesta uzimanja uzoraka za vlačna ispitivanja
C - mjesto uzimanja pločice za ispitivanje elektrovodljivosti sa segmenata 1, 2, 3, 7, 8 i 9
D - mjesto uzimanja pločice za ispitivanje elektrovodljivosti sa segmenata 4, 5, 6, 10, 11 i 12

REZULTATI I STATISTIČKA ANALIZA REZULTATA ISTRAŽIVANJA

U tablicama 2 i 3 prikazane su srednje vrijednosti elektrovodljivosti *E* svih homogeniziranih uzoraka s početka (1PH - 36PH) i kraja (1KH - 36KH) ispitanih blokova slitine EN AW-5083, dok su rezultati mjerenja za lijevano stanje dani u literaturi [5].

Na osnovi dva mjerenja elektrovodljivosti zapaža se da su na istom uzorku dobivene približno jednake vrijednosti elektrovodljivosti. Iz tablice 2 za uočiti je da raspon srednjih vrijednosti elektrovodljivosti uzoraka s početka homogeniziranog bloka iznosi od 15,70 (uzorak 15PH - šarža 3117PH) do 16,30 MS/m (uzorci: 12PH - šarža 3114PH i 18PH - šarža 3113PH). Na kraju homogeniziranih blokova najniža srednja izmjerena elektrovodljivost iznosi 15,65 MS/m (uzorak 11KH - šarža 3116KH), dok najviša iznosi 16,20 MS/m (uzorci: 18KH - šarža 3113KH; 28KH - šarža 3113KH i 34KH - šarža 3112KH), tablica 3.

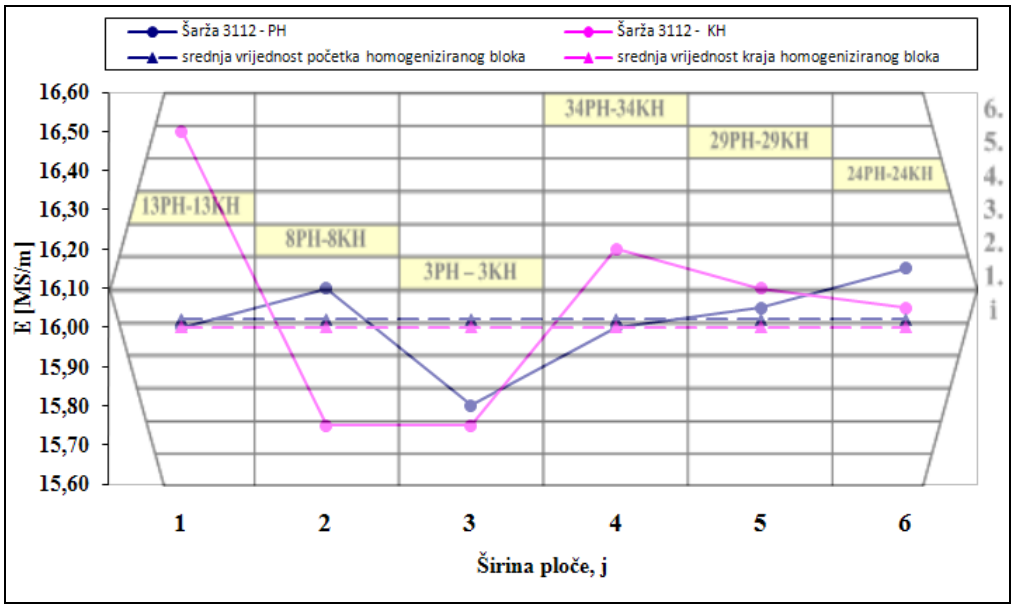
Tablica 2. Rezultati mjerenja elektrovodljivosti *E* homogeniziranih uzoraka s početka ispitanih blokova slitine EN AW-5083

Oznaka uzorka	Elektrovodljivost E [MS/m]			Oznaka uzorka	Elektrovodljivost E [MS/m]		
	1. mjerenje	2. mjerenje	$\overline{E}$		1. mjerenje	2. mjerenje	$\overline{E}$
1PH	16,10	16,20	16,15	**19PH**	16,00	16,00	16,00
2PH	16,00	16,00	16,00	**20PH**	15,90	15,90	15,90
3PH	15,80	15,80	15,80	**21PH**	15,80	15,80	15,80
4PH	15,90	15,90	15,90	**22PH**	16,10	16,10	16,10
5PH	15,90	15,90	15,90	**23PH**	16,20	16,20	16,20
6PH	16,20	16,20	16,20	**24PH**	16,10	16,00	16,15
7PH	16,30	16,20	16,25	**25PH**	16,10	16,00	16,15
8PH	16,10	16,10	16,10	**26PH**	16,00	16,00	16,00
9PH	15,80	15,80	15,80	**27PH**	16,00	16,00	16,00
10PH	15,90	15,90	15,90	**28PH**	16,20	16,20	16,20
11PH	15,90	15,90	15,90	**29PH**	16,00	16,10	16,05
12PH	16,30	16,30	16,30	**30PH**	15,90	15,80	15,85
13PH	16,00	16,00	16,00	**31PH**	16,20	16,20	16,20
14PH	16,00	16,00	16,00	**32PH**	16,20	16,20	16,20
15PH	15,70	15,70	15,70	**33PH**	16,10	16,10	16,10
16PH	15,90	16,00	15,95	**34PH**	16,00	16,00	16,00
17PH	16,10	16,10	16,10	**35PH**	15,90	15,90	15,90
18PH	16,40	16,20	16,30	**36PH**	16,20	16,20	16,20

Tablica 3. Rezultati mjerenja elektrovodljivosti *E* homogeniziranih uzoraka s kraja ispitanih blokova slitine EN AW-5083

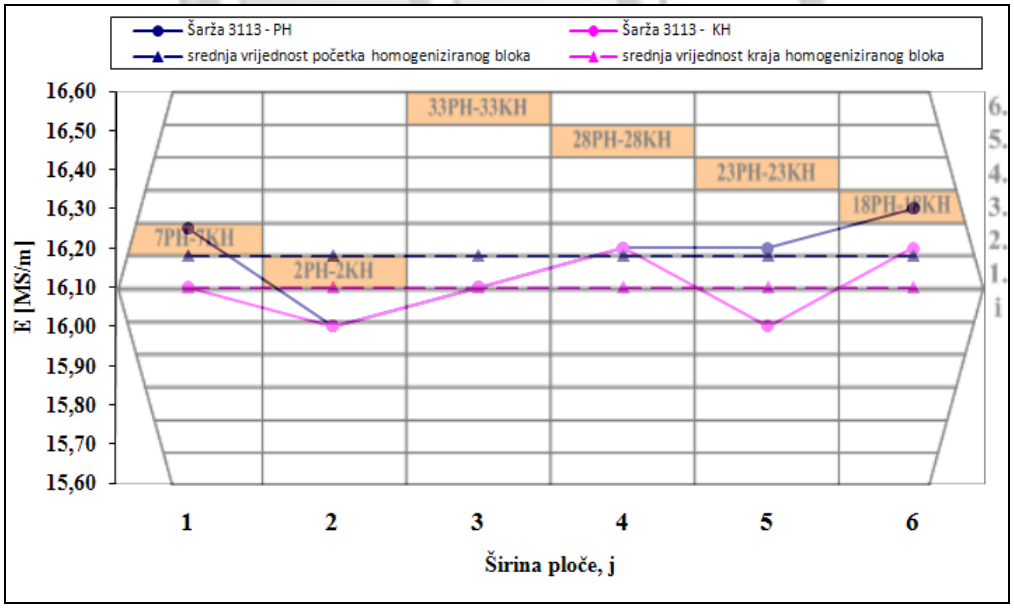
Oznaka uzorka	Elektrovodljivost E [MS/m]			Oznaka uzorka	Elektrovodljivost E [MS/m]		
	1. mjerenje	2. mjerenje	$\overline{E}$		1. mjerenje	2. mjerenje	$\overline{E}$
1KH	16,00	16,00	16,00	**19KH**	16,10	16,10	16,10
2KH	16,00	16,00	16,00	**20KH**	16,10	16,00	16,05
3KH	15,80	15,70	15,75	**21KH**	15,80	15,80	15,80
4KH	16,10	16,00	16,05	**22KH**	16,10	16,00	16,05
5KH	15,90	15,90	15,90	**23KH**	16,00	16,00	16,00
6KH	15,80	15,90	15,85	**24KH**	16,10	16,00	16,05
7KH	16,10	16,10	16,10	**25KH**	16,10	15,90	16,00
8KH	15,80	15,70	15,75	**26KH**	15,80	15,80	15,80
9KH	15,70	15,70	15,70	**27KH**	16,10	16,10	16,10
10KH	15,80	15,80	15,80	**28KH**	16,20	16,20	16,20
11KH	15,70	15,60	15,65	**29KH**	16,10	16,10	16,10
12KH	16,10	16,10	16,10	**30KH**	16,00	16,00	16,00
13KH	16,10	16,20	16,15	**31KH**	15,70	15,70	16,00
14KH	16,00	16,00	16,00	**32KH**	16,00	16,00	16,00
15KH	16,00	15,90	15,95	**33KH**	16,10	16,10	16,10
16KH	15,80	15,70	15,75	**34KH**	16,20	16,20	16,20
17KH	16,00	16,00	16,00	**35KH**	16,00	16,10	16,05
18KH	16,20	16,20	16,20	**36KH**	16,10	16,00	16,05

Na slikama 4-9 prikazan je raspored elektrovodljivosti unutar homogeniziranih ploča ispitanih šarži u ovisnosti o visini i širini ploče s odgovarajućim srednjim vrijednostima elektrovodljivosti za ploču uzetu s početka i kraja svakog bloka ($\overline{E}_{,PH}$ i $\overline{E}_{,KH}$), te njihovim koeficijentima varijacije za svaku ploču s početka i kraja homogeniziranog bloka pojedinačno *($V_{,PHE}$ i $V_{,KHE}$)* [7].



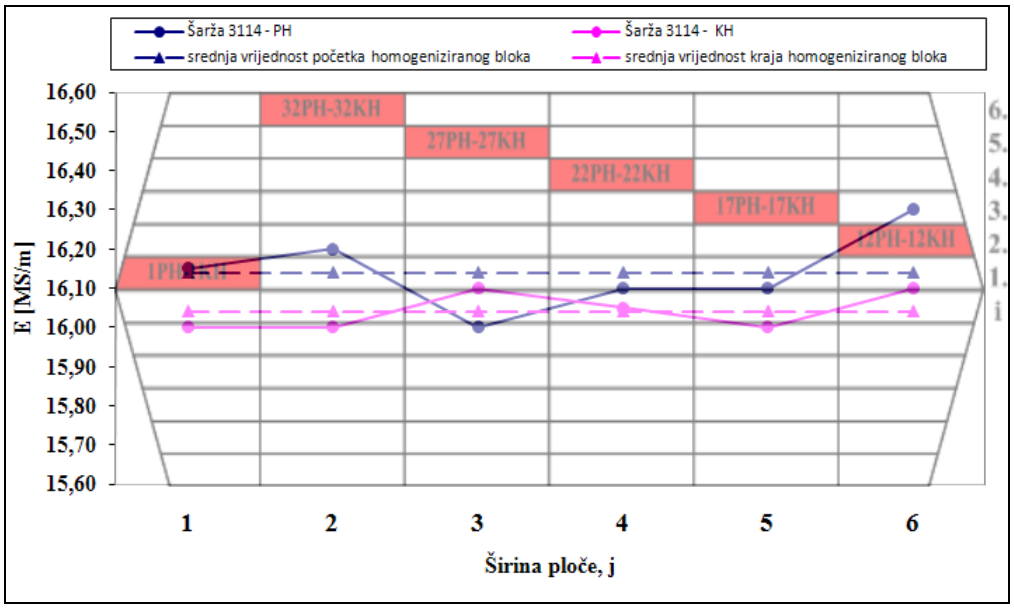
Slika 4. Raspodjela elektrovodljivosti *E* unutar homogeniziranih ploča s početka i kraja bloka šarže 3112

$\bar{E}_{,PH}(3112) = 16{,}02$ MS/m i $\bar{E}_{,KH}(3112) = 16{,}00$ MS/m;
$V_{,PHE}(3112) = 0{,}76$ % i $V_{,KHE}(3112) = 1{,}25$ %



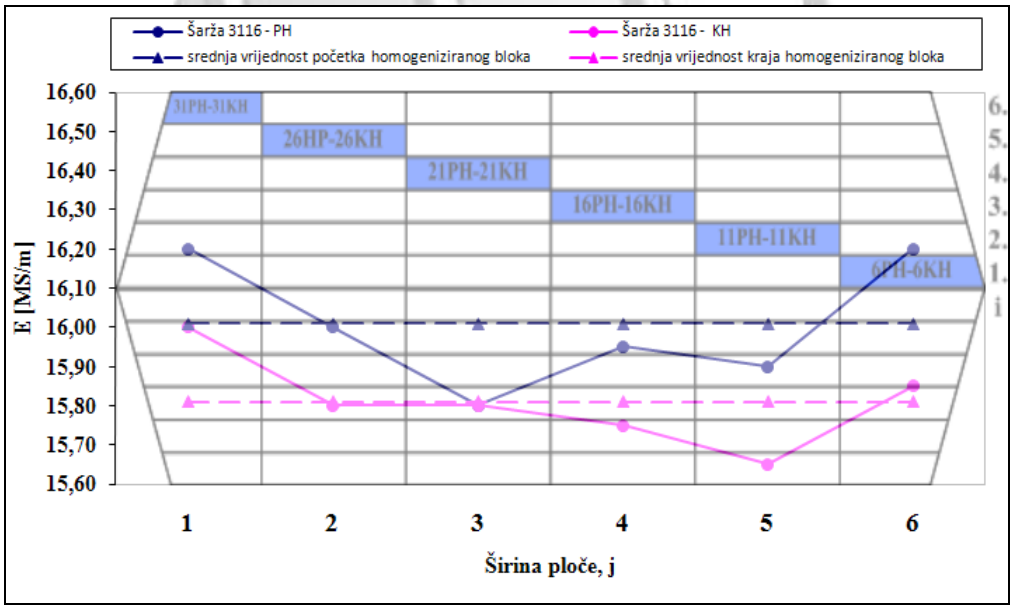
Slika 5. Raspodjela elektrovodljivosti *E* unutar homogeniziranih ploča s početka i kraja bloka šarže 3113

$\bar{E}_{,PH}(3113) = 16{,}18$ MS/m i $\bar{E}_{,KH}(3113) = 16{,}10$ MS/m;
$V_{PHE}(3113) = 0{,}67$ % i $V_{KHE}(3113) = 0{,}56$ %



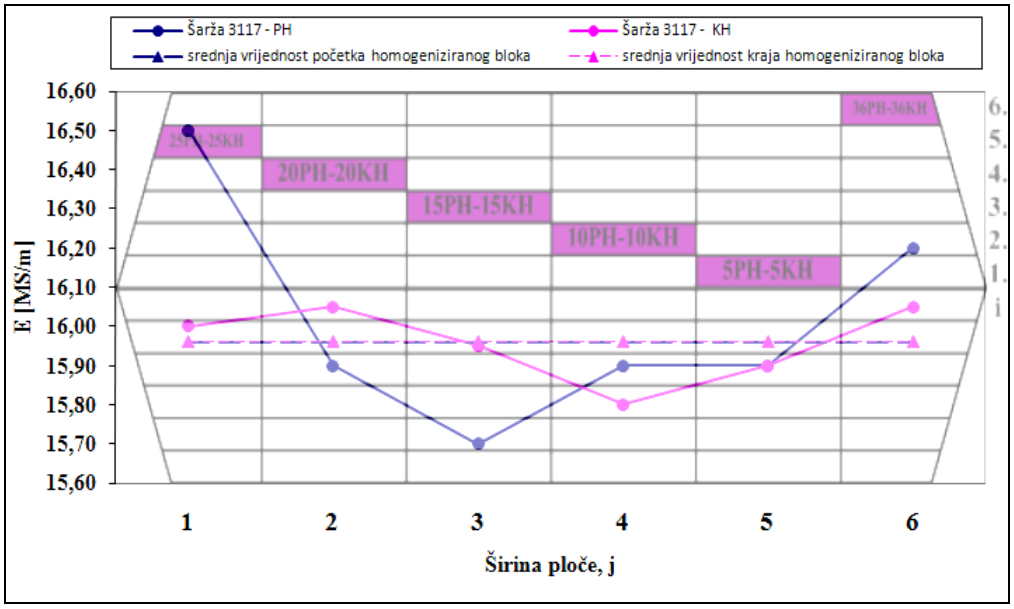
Slika 6. Raspodjela elektrovodljivosti *E* unutar homogeniziranih ploča s početka i kraja bloka šarže 3114

$\bar{E}_{,PH}(3114) = 16{,}14$ MS/m i $\bar{E}_{,KH}(3114) = 16{,}04$ MS/m;
$V_{,PHE}(3114) = 0{,}63$ % i $V_{,KHE}(3114) = 0{,}31$ %



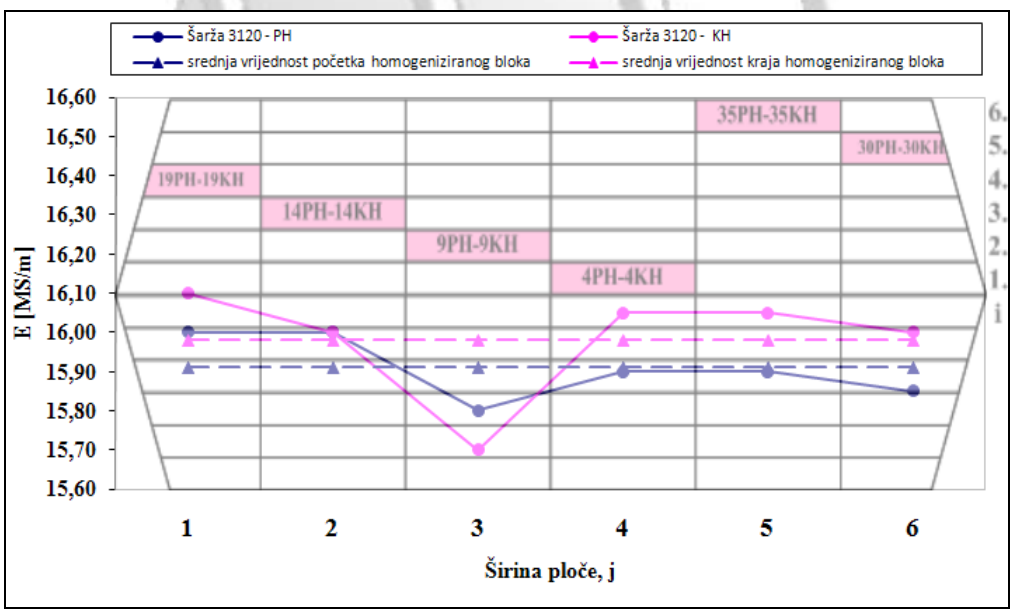
Slika 7. Raspodjela elektrovodljivosti *E* unutar homogeniziranih ploča s početka i kraja bloka šarže 3116

$\bar{E}_{,PH}(3116) = 16{,}01$ MS/m i $\bar{E}_{,KH}(3116) = 15{,}81$ MS/m;
$V_{,PHE}(3116) = 1{,}02$ % i $V_{,KHE}(3116) = 0{,}73$ %



Slika 8. Raspodjela elektrovodljivosti *E* unutar homogeniziranih ploča s početka i kraja bloka šarže 3117

$\bar{E}_{,PH}(3117) = 15{,}96$ MS/m i $\bar{E}_{,KH}(3117) = 15{,}96$ MS/m;
$V_{,PHE}(3117) = 1{,}16$ % i $V_{,KHE}(3117) = 0{,}61$ %



Slika 9. Raspodjela elektrovodljivosti *E* unutar homogeniziranih ploča s početka i kraja bloka šarže 3120

$\bar{E}_{,PH}(3120) = 15{,}91$ MS/m i $\bar{E}_{,KH}(3120) = 15{,}98$ MS/m;
$V_{,PHE}(3120) = 0{,}50$ % i $V_{,KHE}(3120) = 0{,}90$ %

Pregledom slika 4-9 uočava se da ne postoje znakovita odstupanja u vrijednostima elektrovodljivosti po poprečnom presjeku ploča, kako za početak, tako i za kraj ispitanih blokova. To potvrđuju i relativno niski koeficijenti varijacije *V*, kako oni za svaku homogeniziranu ploču s

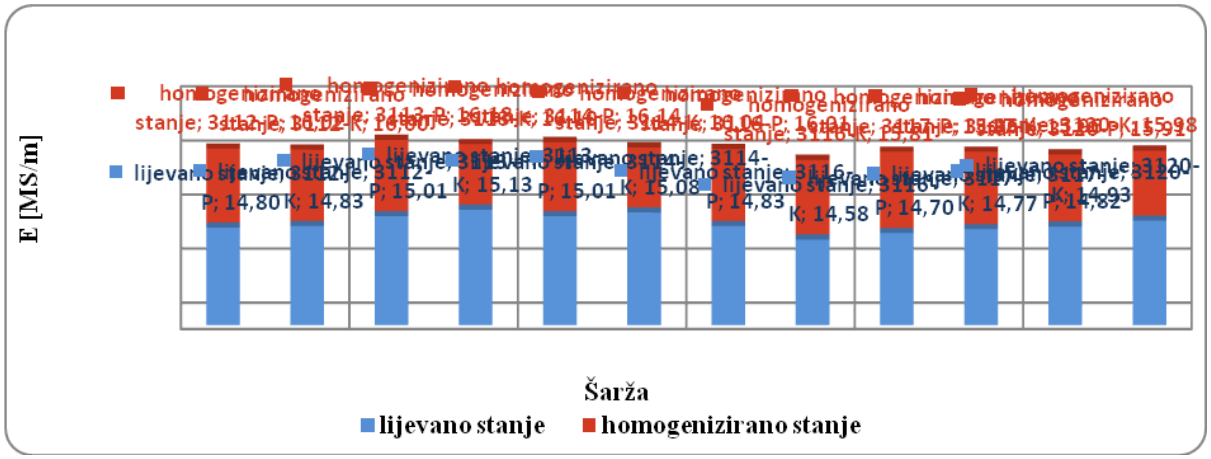
početka i kraja pojedinačno unutar svake ploče, bilo po visini ili po širini ploče ($V_{,PHE}$ *(3112-3120)* = 0,5 - 1,28 % i $V_{,KHE}$ *(3112-3120)* = 0,31 - 1,26 %) [7], tako i srednji za početak i kraj homogeniziranih blokova za sve ispitivane šarže ($\overline{V}_{,PHE}$ *i* $\overline{V}_{,KHE}$), tablica 4. Niski ukupni srednji koeficijent varijacije za elektrovodljivost u lijevanom stanju ($\overline{V}_{,LE}$ = 0,54 %) [8], kao i u homogeniziranom stanju ($\overline{V}_{,HE}$ = 0,76 %) upućuju na dobru homogenost blokova nakon provedene homogenizacije, ali i materijala već i u lijevanom stanju, tablica 4.

Ipak je za uočiti povećanje elektrovodljivosti po rubovima ploča, i to izrazitije po širini ploča, odnosno kod uzoraka s većom lokalnom brzinom hlađenja. Uzorci hlađeni velikim brzinama hlađenja (rubni dijelovi ploča, odnosno blokova koji su direktno hlađeni vodom) posjeduju sitnije čestice intermetalnih faza, koje smanjenjem lokalne brzine hlađenja (prema sredini ploče, odnosno bloka) rastu, što je ispitano za šaržu 3116 [7]. Što su čestice intermetalnih faza veće one stvaraju veće zapreke tijeku elektrona, što rezultira niskom otpornošću elektrona kroz aluminijsku metalnu osnovu.

Tablica 4. Srednje vrijednosti elektrovodljivosti $\overline{E}$ i srednji koeficijenti varijacije $\overline{V}$ za početak i kraj blokova u lijevanom i homogeniziranom stanju

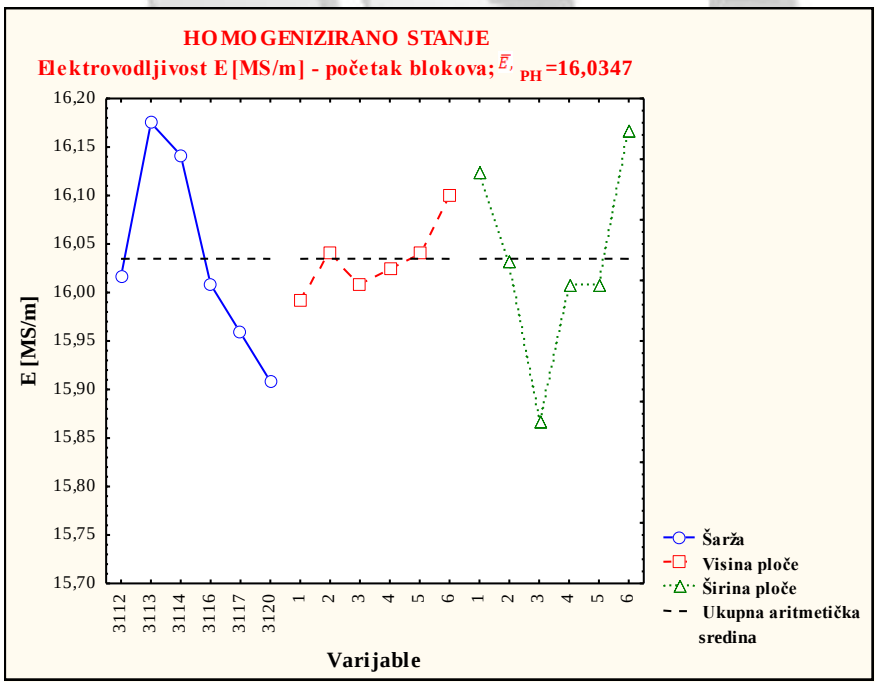
$\overline{E}$ [MS/m]		$\overline{V}_{,E}$[%]	
$\overline{E}_{,PL}$	14,86	$\overline{V}_{,PLE}$	0,51
$\overline{E}_{,KL}$	14,88	$\overline{V}_{,KLE}$	0,57
$\overline{E}_{,L}$	14,87	$\overline{V}_{,LE}$	0,54
$\overline{E}_{,PH}$	16,03	$\overline{V}_{,PHE}$	0,79
$\overline{E}_{,KH}$	15,98	$\overline{V}_{,KHE}$	0,73
$\overline{E}_{,H}$	16,01	$\overline{V}_{,HE}$	0,76

Usporedbom srednje vrijednosti elektrovodljivosti uzoraka u homogeniziranom stanju za početak i kraj blokova za svaku pojedinačnu ispitivanu ploču ($\overline{E}_{,PH}$*(3112-3120)* = 15,91 - 16,18 MS/m i $_{,KH}$*(3112-3120)* = 15,81 - 16,10 MS/m) u odnosu na one u lijevanom stanju [8], vidi se da dolazi do porasta elektrovodljivosti nakon provedene homogenizacije, za svih 6 ispitanih šarži i na početku i na kraju blokova, slika 10. To potvrđuje i usporedba ukupne aritmetičke sredine za elektrovodljivost za početak i kraj homogeniziranih blokova za sve ispitivane šarže koje su gotovo identične ($\overline{E}_{,PH}$ = 16,03 MS/m i $\overline{E}_{,KH}$ = 15,98 MS/m), tablica 4. Usporedbom s lijevanim stanjem ($\overline{E}_{,PL}$ = 14,86 MS/m i $\overline{E}_{,KL}$ = 14,88 MS/m) [8] uočava se značajnije povećanje ukupne aritmetičke sredine elektrovodljivosti nakon provedene homogenizacije za ~ 7,6 %. Ova se činjenica može pripisati nižoj otpornosti tijeku elektrona zbog manje veličine čestica intermetalnih faza nakon provedene homogenizacije.

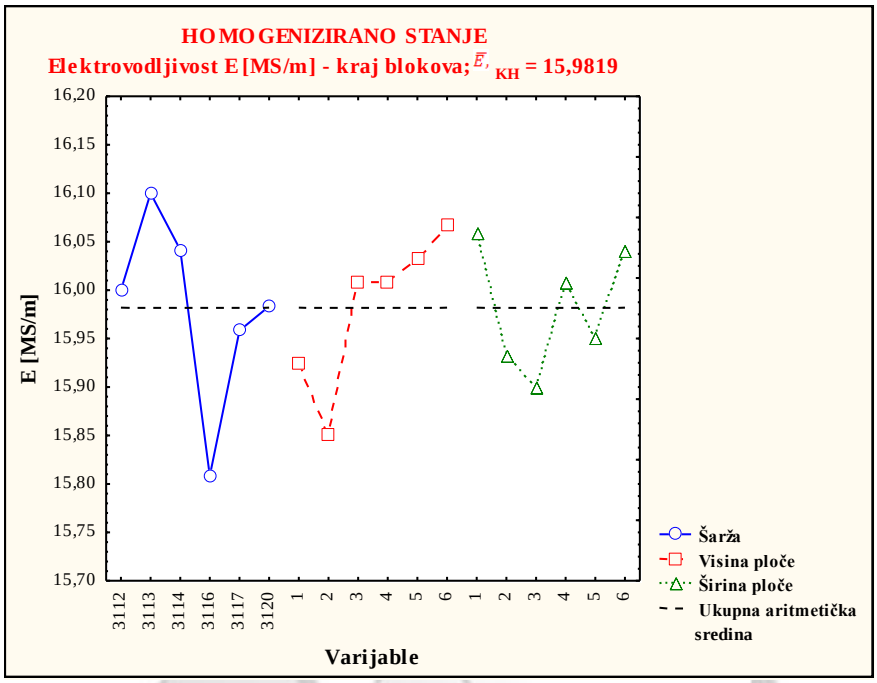


Slika 10. Usporedba srednjih vrijednosti elektrovodljivosti $\overline{E}$ po šaržama (početak – kraj) u lijevanom i homogeniziranom stanju

Statističkom obradom dobivenih rezultata mjerenja elektrovodljivosti u homogeniziranom stanju dobiju se grafički prikazi utjecaja pojedinih varijabli po nivoima za elektrovodljivost *E* - početak i kraj homogeniziranih blokova, slike 11 i 12.



Slika 11. Grafički prikaz utjecaja pojedinih varijabli po nivoima za elektrovodljivost *E* - početak blokova - homogenizirano stanje



Slika 12. Grafički prikaz utjecaja pojedinih varijabli po nivoima za elektrovodljivost *E* - kraj blokova - homogenizirano stanje

Uočavaju se slične činjenice:

- Utjecaj *šarži* pokazuje velike varijacije, i to u oba smjera u odnosu na ukupnu aritmetičku sredinu i za početak i za kraj homogeniziranih blokova.

- Utjecaj *visine ploče* pokazuje vrlo sličnu zakonitost i za početke i za krajeve blokova. Uočava se izraziti porast elektrovodljivosti prema rubu homogeniziranih ploča, posebice za krajeve blokova.

- Utjecaj *širine ploče* također pokazuje vrlo sličnu zakonitost i za početke i za krajeve blokova, s tendencijom porasta elektrovodljivosti od sredine prema rubu homogeniziranih ploča (blokova), što je izraženije kod njihovog početka.

Analize varijance za elektrovodljivost *E* - početak i kraj homogeniziranih blokova, tablice 5 i 6, pokazuju izrazitu značajnost razlika među *šaržama* uz gotovo siguran zaključak, odnosno veoma malu vjerojatnost pogreške prve vrste (uz p = 0,000153 za početak i p = 0,000448 za kraj homogeniziranih blokova). Izvor varijabilnosti *širina ploče* također je vrlo značajan (uz p = 0,000132 za početak i p = 0,031877 za kraj homogeniziranih blokova). Izvor varijabilnosti *visina ploče* nije značajan za početke blokova što se vidi i iz malih odstupanja od srednje vrijednosti, slika 11, dok je za kraj blokova *širina ploče* dosta utjecajan faktor, slika 12.

Tablica 5. Analiza varijance latinskog kvadrata za elektrovodljivost *E* - početak blokova - homogenizirano stanje

HOMOGENIZIRANO STANJE Elektrovodljivost E [MS/m] - početak blokova; $\bar{E}_{,PH}$ = 16,0347					
Utjecaji	Suma kvadrata odstupanja, SS	Stupnjevi slobode, n-1	Srednji kvadrat odstupanja, s^2	Frač	Pogreška 1. vrste
Šarža	*0,323680*	*5*	*0,064736*	*8,794340*	*0,000153*
Visina ploče	0,042014	5	0,008403	1,141509	0,371337
Širina ploče	*0,331180*	*5*	*0,066236*	*8,998113*	*0,000132*
Ostatak	0,147222	20	0,007361		

Tablica 6. Analiza varijance latinskog kvadrata za elektrovodljivost *E* - kraj blokova - homogenizirano stanje

HOMOGENIZIRANO STANJE Elektrovodljivost E [MS/m] - kraj blokova; $\bar{E}_{,KH}$ = 15,9819					
Utjecaji	Suma kvadrata odstupanja, SS	Stupnjevi slobode, n-1	Srednji kvadrat odstupanja, s^2	Frač	Pogreška 1. vrste
Šarža	*0,291181*	*5*	*0,058236*	*7,408127*	*0,000448*
Visina ploče	*0,191181*	*5*	*0,038236*	*4,863957*	*0,004506*
Širina ploče	*0,121181*	*5*	*0,024236*	*3,083039*	*0,031877*
Ostatak	*0,157222*	*20*	*0,007861*		

U tablici 7 prikazani su koeficijenti korelacije za elektrovodljivost između ploča s početka i kraja ispitanih blokova za svaku pojedinu ispitivanu šaržu ($r_{š,LP-LK}(E, 3112 - 3120)$ i $r_{š,HP-HK}(E, 3112 - 3120)$), te ukupni koeficijenti korelacije ($\overline{r_{š,L}}$ *(E)* i $\overline{r_{š,H}}$ *(E))* i za lijevano i za homogenizirano stanje.

Tablica 7. Koeficijenti korelacije za elektrovodljivost za svaku pojedinačnu šaržu u lijevanom ($r_{š,LP-LK}$ *(E))* i homogeniziranom stanju ($r_{š,\ HP-HK}$ *(E))*, te ukupni koeficijent korelacije ($\overline{r_š}$ *(E))*

Šarža	3112	3113	3114	3116	3117	3120	$\overline{r_š}$ (E)
$r_{š,LP-LK}$ (E)	0,26	0,29	0,33	0,65	0,76	0,64	0,70
$r_{š,HP-HK}$ (E)	0,31	0,62	0,55	0,71	0,64	0,71	0,73

Prema dobivenom ukupnom koeficijentu korelacije za elektrovodljivost za sve šarže, ($\bar{r}_{š,HP-HK}(E)$ = 0,73) između početaka i krajeva homogeniziranih blokova utvrđena je zavisnost što ukazuje na ukupnu statističku homogenost blokova s aspekta elektrovodljivosti.

Međutim, obzirom na dobivene koeficijente korelacije za elektrovodljivost ($\overline{r_š}$ *(E))* između početka i kraja homogeniziranih blokova za pojedinu šaržu, vidljivo je da ne postoji statistički signifikantna zavisnost između ovih varijabli.

Potrebno je istaknuti da su promjene elektrovodljivosti povezane s veličinom čestica intermetalnih faza, te kako povećanjem lokalne brzine hlađenja u bloku dolazi do usitnjavanja čestica obje intermetalne faze, tako dolazi i do povećanja elektrovodljivosti.

ZAKLJUČAK

Provedenim homogenizacijskim žarenjem u solnoj kupci dolazi do znakovitog porasta elektrovodljivosti *E* u odnosu na lijevano stanje za sve šarže i za početke i za krajeve blokova. Ova se činjenica može pripisati nižoj otpornosti tijeku elektrona zbog manje veličine čestica intermetalnih faza nakon provedene homogenizacije [7].

Ispitivanjem varijacija elektrovodljivosti unutar ploča s početka i kraja homogeniziranog bloka za pojedine šarže uočava se povećanje elektrovodljivosti po rubovima ploča, i to izrazito po širini ploče, odnosno kod uzoraka s većom lokalnom brzinom hlađenja. U uzorcima hlađenim velikim brzinama hlađenja pojavljuju se sitne čestice intermetalnih faza, koje smanjenjem lokalne brzine hlađenja rastu, što je i utvrđeno analizom mikrostrukture šarže 3116 [7].

Niski srednji koeficijenti varijacije za početke i krajeve blokova za sve ispitivane šarže i za lijevano i za homogenizirano stanje, te ukupni srednji koeficijenti varijacije ($V_{,LE}$ = 0,54 % i $_{,HE}$ = 0,76 %), upućuju na dobru homogenost blokova nakon provedene homogenizacije, ali i materijala već i u lijevanom stanju, što je preduvjet za uspješnu plastičnu preradu toplim valjanjem.

Sve navedene činjenice potvrđuje i ukupni koeficijent korelacije za elektrovodljivost za sve šarže između početaka i krajeva homogeniziranih blokova ($\bar{r}_{š,HP\text{-}HK}$ *(E)* = 0,73) što ukazuje na ukupnu statističku homogenost blokova s aspekta elektrovodljivosti.

LITERATURA

[1] EN 573-3: 2002, Aluminium and Aluminium Alloys - Chemical Composition and Form of Wrought Products - Part 3: Chemical Composition, European Comittee for Standardization (CEN), Brussels, 2002.
[2] ASM Specialty Handbook®, Aluminum and Aluminum Alloys, ur. J. R. Davis, ASM International, Materials Park, Ohio, 2002.
[3] D. G. Eskin, Physical Metallurgy of Direct Chill Casting of Aluminium Alloys, CRC Press/Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2008.
[4] A. Johansen, Ph. D. Thesis, Microstructures and Properties of Aluminium-Magnesium Alloys with Additions of Manganese, Zirconium and Scandium, The Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2000.
[5] N. Dolić, A. Markotić, F. Unkić, Strukturna i fizikalna homogenost blokova slitine EN AW-5083 proizvedenih postupkom izravnog hlađenja, Proceeding of the 13th International Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB 2008, ur. K. Grilec, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 2008., CD-ROM izdanje, 67-78.
[6] N. Šakić, Planiranje i analiza pokusa u istraživačkom radu, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
[7] N. Dolić, Doktorski rad, Utjecaj uvjeta skrućivanja i hlađenja na svojstva polukontinuiranih blokova Al-Mg slitine, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
[8] N. Dolić, Magistarski rad, Homogenost blokova Al-slitine 5083 proizvedenih vertikalnim DC postupkom, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2006.

DIFFERENCE BETWEEN 2D AND 3D PICTURE BOOKS

RAZLIKA IZMEĐU 2D I 3D SLIKOVNICA

Daria Đanković, Nikola Mrvac, Mile Matijević, Mario Tomiša

University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Zagreb, Getaldićeva 2, Croatia,
Polytechnic of Varaždin, J. Križanića 33, Varaždin, Croatia

Preliminary notice / Prethodno priopćenje

Abstract
Today's children are growing up in a world of multimedia and new technological discoveries. Therefore, their needs and the way of learning are changing constantly. The youngest keep pace with the development and advancement of technology so their perspective requires a different, more modern approach. 3D picture books allow children interactive communication, complete visual image and use of the sense of touch. By using 3D picture books children development is complete, meaningful and certainly more interesting.
The goal of this study was to determine the difference between 2D and 3D picture books and what impact the 3D picture books have on children. The impact of 3D picture books on children was analysed based on the results of preliminary analysis.

Key words: book, 2D picture book, 3D picture book, 3D elements

Sažetak
Današnja djeca odrastaju u svijetu multimedije i novih tehnoloških otkrića. Samim time njihove potrebe, kao i način učenja se mijenjaju. Najmlađi idu u korak s razvojem i napretkom tehnologije stoga njihova perspektiva zahtijeva drugačiji, suvremeniji pristup. 3D slikovnice omogućavaju djeci interaktivnu komunikaciju, potpuniji vizualni dojam, te upotrebu osjetila dodira. Korištenjem 3D slikovnica dječji razvoj je potpuniji, smisleniji i svakako zanimljiviji.
Cilj ovog rada je utvrditi razliku između 2D i 3D slikovnica, te kakav utjecaj imaju 3D slikovnice na djecu. Na temelju dobivenih rezultata napravljena je analiza utjecaja 3D slikovnica na djecu.

Ključne riječi: knjiga, 2D slikovnica, 3D slikovnica, 3D elementi

UVOD

3D slikovnica poznatija pod terminom "pop up" knjiga je knjiga koja pruža mogućnost kretnje i interakcije kroz korištenje kartica, savijanja, pomicanja, izvlačenja i okretanja (1). Moglo bi se reći da je 3D slikovnica trodimenzionalno pokretna knjiga (slika 1). Slike koje "iskaču" kada se knjiga otvori vrlo su detaljno izrađene pod određenim kutom.
Korištenjem inovativnih načina savijanja papira dvodimenzionalno otisnute stranice pretvaraju se u trodimenzionalnu umjetnost. Danas, unatoč znatnom napretku u tehnologiji, ovakav tip 3D slikovnica sklapa se ručno (1,2).

Slika 1. 3D slikovnica

3D slikovnica mijenja dinamiku između čitaoca i ilustracija. Ta veza postaje interaktivna i mnogo dinamičnija. Čitalac pomoću svojih osjetila apsorbira i procesuira informacije. Uvodeći osjet dodira proširuje se primarni vizualni dojam. Dodavanje pokreta doprinosi zabavi i užitku u čitanju, a 3D strukture svakom novom stranicom pružaju element iznenađenja.
Više od 700 godina razni umjetnici, filozofi, znanstvenici, dizajneri su pokušali srušiti granice dodajući knjigama preklope i pokretne dijelove kako bi poboljšali doživljaj teksta (3). Ne zna se tko je izumio prvi mehanički dio u knjizi, ali je jedan od najranijih primjera nastao u 13. stoljeću čiji je autor Ramon Llull. Tek oko 18. stoljeća su se tehnike okretanja počele primjenjivati za knjige namijenjene zabavi, posebice za djecu. Prije toga se nisu izrađivale za mlađu publiku. Oko 1820. godine, umjetnik William Grimaldi proizveo je novu vrstu preklopnih dijelova. Način na koji je on izradio preklopne dijelove nadahnjuje mnoge druge izdavače (4). Najoriginalnije pokretne slikovnice u 19. stoljeću osmislio je Lothar Meggendorfer. Osmislio je zapletene poluge među stranicama što je davalo njegovim likovima mogućnosti kretanja. Sredinom prošlog stoljeća Waldo Hunt je producirao stotine 3D slikovnica za djecu. U posljednja dva desetljeća 3D slikovnice su postale vrlo složene s vrlo sofisticiranim ilustracijama i kompliciranim mehaničkim dijelovima.
Formati 3D slikovnica se kreću od visine od 2 incha i širine 1,5 inch (5) do, kada se slikovnica otvori, veličine izvanzemaljca od 1.2 metra (6) ili cijelog tijela koja prikazuje cijeli bilološki sistem (7). Danas najveća 3D slikovnica prikazuje 18 inchnog velikog dinosaura (8).
3D slikovnica, kao i 2D slikovnica zahtjeva veliki tim za nastajanje. Usprkos kompleksnom procesu proizvodnje, specijaliziranim strojevima i velikim timovima dizajnera, ilustratora i inženjera, ideja je ipak najvažniji dio procesa nastajanja 3D slikovnice. Bez kvalitetne, originalne ideje nema niti kvalitetne i originalne 3D slikovnice.

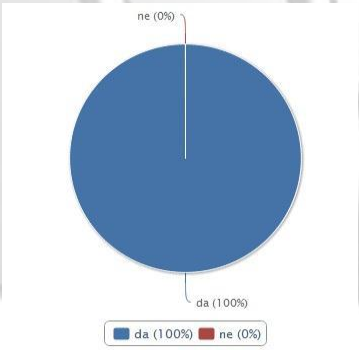
EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ovog istraživanja je utvrditi razliku između 2D i 3D slikovnica, te kakav utjecaj imaju 3D slikovnice na djecu. Na temelju dobivenih rezultata napravljena je analiza utjecaja 3D slikovnica na djecu.
Za provođenje ovog istraživanja koristila se anketa (9) od petnaest pitanja. Izvršena je na reprezentativnom uzorku od 38 ispitanika koji predstavljaju demografsku populaciju ljudi s djecom, te prosvjetnih radnika i pedagoga koji imaju svakodnevni doticaj s djecom. Sastojala se od dva dijela. Prvi dio se odnosi na osobne podatke sudionika, a drugi dio s pitanjima koji se odnose na 3D slikovnice.

REZULTATI I RASPRAVA

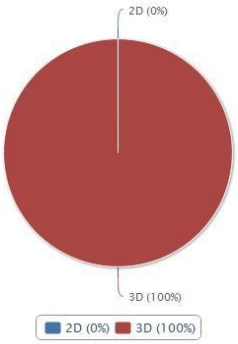
Prvi dio ankete koji se odnosio na osobne podatke sudionika dao je slijedeće rezultate.
U anketi je sudjelovalo oko 72,73% žena i 27,27% muškaraca. Što se tiče pripadnosti dobnim skupinama većina ispitanika 60% pripada prvoj dobnoj skupini (20-30 godina). Drugoj dobnoj skupini (30-40 godina) pripada 20% ispitanika, isto toliko otpada na treću dobnu skupinu (40- 50 godina). Više od polovice ispitanika 63,64% je visoko obrazovano, 27,27% otpada na višu stručnu spremu, a 9,09% na srednjoškolsko obrazovanje.

Drugi dio ankete koji se odnosio na 3D slikovnice dao je slijedeće rezultate.
Na pitanje znaju li što su 3D slikovnice (slika 2), svi ispitanici su odgovorili potvrdno.



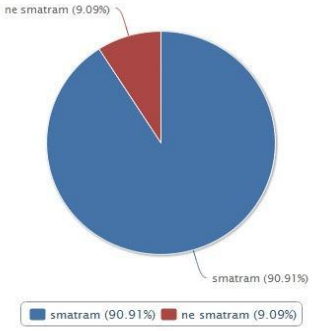
Slika 2. Grafički prikaz poznavanja 3D slikovnica

Na pitanje da li djeca radije čitaju 2D ili 3D slikovnice (slika 3), svi ispitanici su dali prednost 3D slikovnicama. One svojoj popularnosti kod djece mogu zahvaliti ponajprije 3D elementima koji nude faktor iznenađenja okrećući svaku novu stranicu.



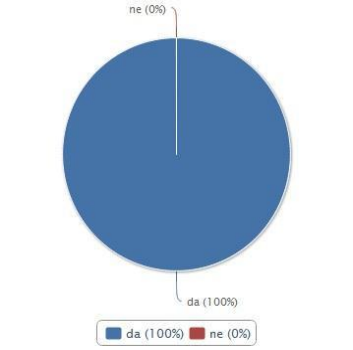
Slika 3. Grafički prikaz popularnosti 2D, odnosno 3D slikovnica

Većina ispitanika (90,91%) smatra da 3D slikovnice više potiču kreativnost u djece nego 2D slikovnice (9,09%). Mogućnost opipa, samim time i lakša vizualizacija predmeta, daje djeci lakši pristup temi te lakše shvaćanje problema (slika 4).



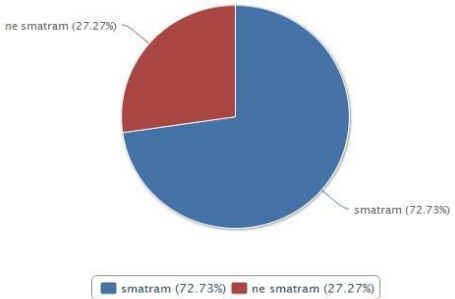
Slika 4. Grafički prikaz poticanja kreativnosti 3D slikovnica

Svi ispitanici smatraju da je način prikazivanja sadržaja u 3D slikovnicama slikovitiji i primamljiviji djeci što ne čudi s obzirom na 3D elemente i faktor iznenađenja koji se krije u njima (slika 5).



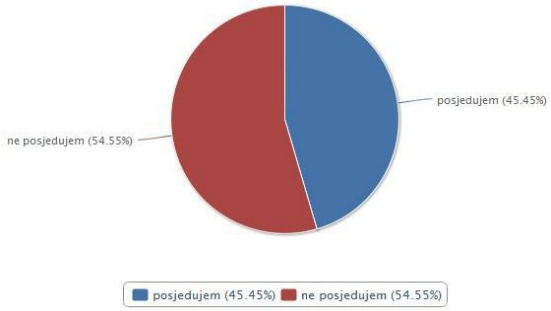
Slika 5. Grafički prikaz slikovitosti prikazivanja sadržaja u 3D slikovnicama

Kod pitanja da li 3D slikovnice potiču na logičko rješavanje problema je 72,73% ispitanika odgovorilo potvrdno, dok je 27,27% odgovorilo kako ne smatra da 3D slikovnice potiču na logičko rješavanje problema (slika 6).



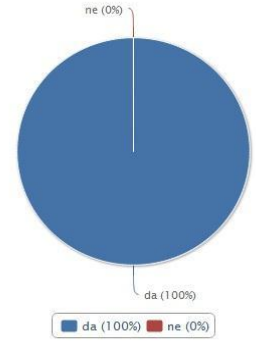
Slika 6. Grafički prikaz poticanja logičkog rješavanja problema kod 3D slikovnica

Na pitanje da li posjeduju 3D slikovnicu, 45,45% ispitanika je odgovorilo kako ju posjeduje, a 54,55% kako ne posjeduje 3D slikovnicu (slika 7). Dokaz je to da 3D slikovnice još nisu u potpunosti zaživjele u našim prostorima, usprkos neusporedivo zanimljivijem načinu prikazivanja sadržaja od 2D slikovnica.



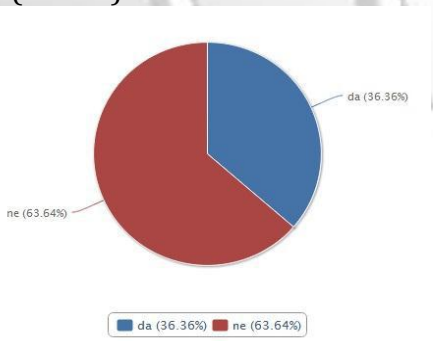
Slika 7. Grafički prikaz posjedovanja 3D slikovnica

Svi ispitanici su voljni izdvojiti više novca za 3D slikovnicu (slika 8), što je začuđujući rezultat s obzirom na to da je visoka cijena istih upravo jedan od glavnih razloga što nisu toliko raširene među djecom.



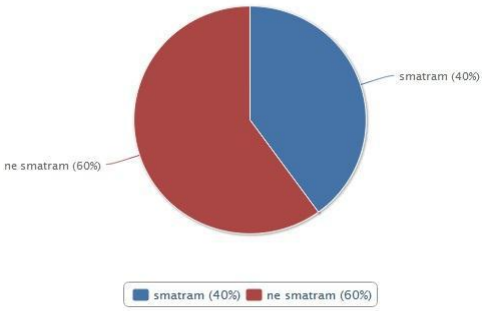
Slika 8. Grafički prikaz financijskog aspekta 3D slikovnica

Kod pitanja da li 2D slikovnice mogu vizualno parirati 3D slikovnicama, 63,64% ispitanika je odgovorilo ne, a 36,36% s da (slika 9).



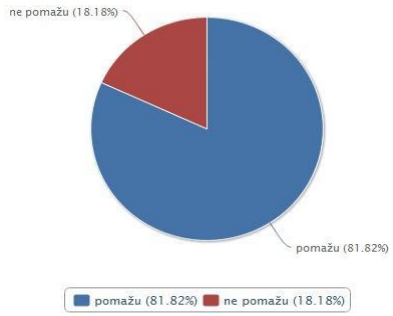
Slika 9. Grafički prikaz vizualnih elemenata kod 3D slikovnica

Većina ispitanika (60%) smatra kako 3D slikovnice neće zamijeniti 2D slikovnice što zbog visoke cijene (slika 10), a što zbog ljudske prirode koja se možda pribojava promjena i nove tehnologije.



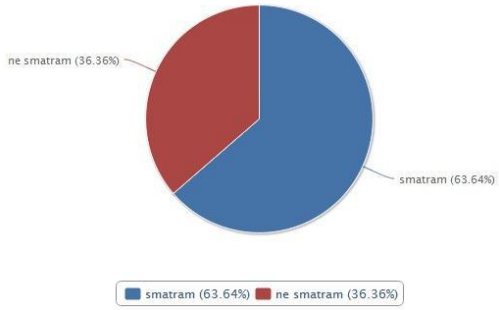
Slika 10. Grafički prikaz budućnosti 3D slikovnica

Veliki dio ispitanika, njih 81,82%, smatra kako 3D slikovnice pomažu djeci da bolje shvate svijet oko sebe jer im je u njima dana mogućnost opipa (slika 11) te samim time bolja vizualizacija predmeta.



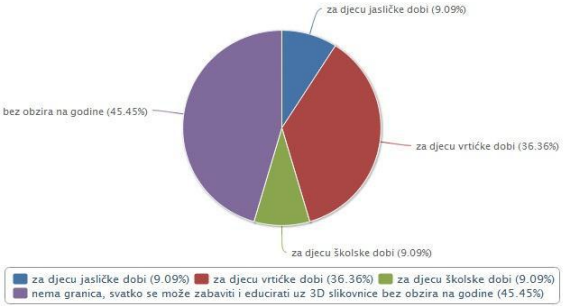
Slika 11. Grafički prikaz utjecaja 3D slikovnica na djecu

Na pitanje da li ispitanici smatraju da 3D slikovnice pomaţu djeci koja imaju probleme s učenjem, 63,64% ispitanika smatra kako pomažu, a 36,36% kako ne pomažu (slika 12). Pomoću 3D elemenata se u djeci pobuđuje puno veći interes za temu.



Slika 12. Grafički prikaz učinkovitosti 3D slikovnica kod učenja

Na pitanje za koga su 3D slikovnice namijenjene (slika 13) mišljenje je bilo podijeljeno. Najviše ispitanika (45,45%) smatra kako 3D slikovnice moţe koristiti bilo tko bez obzira na godine, a za djecu vrtićke dobi se opredijelilo njih 36,36%. Za djecu jasličke dobi i djecu školske dobi opredijelio se isti broj ispitanika (9,09%). Ovaj podatak nam ukazuje na golemi potencijal 3D slikovnica koje su do sada bile namijenjene djeci.



Slika 13. Grafički prikaz namjene 3D slikovnica

Provedenim istraživanjem zaključeno je da 3D slikovnice utječu povoljnije na učenje i razvoj djece od 2D slikovnica. Naime, visoki postotak ispitanika upoznat je s postojanjem i sadržajem 3D slikovnica, te su uvjereni da takva vrsta slikovnica uvelike prednjači pred "običnim" 2D slikovnicama. Ispitanici su svjesni da interaktivni sadržaj 3D slikovnica potiče na logičko razmišljanje kod djece, ne samo zbog svoje neobičnosti već i zbog samog koncepta "kreiranja" sadržaja koji nastaje pri otvaranju svake nove ilustracije. Logičko zaključivanje i kognitivno zapažanje, posebice kod djece vrtićke dobi, se poboljšava i raste te djeca počinju obraćati pažnju i na sitnije detalje tražeći i otkrivajući nove sadržaje u ovakvom obliku slikovnica. Na žalost, vidljivo je da današnje tržište definitivno nije dovoljno zastupljeno ovakvom vrstom slikovnica te da 3D slikovnice nisu dostupne u onolikoj mjeri u kolikoj bi zadovoljile postojeće tržište. Anketa pokazuje da korisnicima ne bi bio problem izdvojiti i veću svotu novca za interaktivnu 3D slikovnicu jer smatraju da doprinosi razvoju njihovog djeteta. Zbog cijene, te nedovoljne zastupljenosti 3D slikovnica na tržištu, većina ispitanika smatra da 3D slikovnice ipak neće u budućnosti zamijeniti 2D slikovnice. No, upravo ta nedostupnost te autentičnost ih i dalje čini proizvodom velikog tržišnog potencijala. Ispitanici također izražavaju mišljenje da 3D slikovnice pozitivno utječu na dječje shvaćanje svijeta oko sebe te da takve slikovnice imaju prednost pred 2D slikovnicama kada je riječ o pomaganju pri obrazovanju djece. Logičkim slijedom razmišljanja, ispitanici smatraju da opipljivi sadržaj, koji je djeci dohvatljiv i realističan, djecu stimulira i pospješuje njihovu želju za novim saznanjima kroz nov, zanimljiv i njima pristupačan sadržaj i tematiku.

S druge strane, istraživanje koje je proveo tim na čelu sa psihologinjom Medhom Tare sa sveučilišta u Virginiji, došao je do zaključka kako najmlađi više uče listanjem tradicionalne slikovnice, one gdje ilustracije ostaju na stranici.

Njihovo istraživanje je opisano u članku u "Journal of Applied Developmental Psychology". Tare i njezin tim su zaključili kako djeca, igrajući se s 3D slikovnicom, ne mogu shvatiti činjenicu kako je objekt u 3D slikovnici zapravo simbol nečega. Više su zaokupljeni samim objektom, a manje onim što taj objekt predstavlja. Njihova istraživanja su pokazala kako su 2D slikovnice bolje pri učenju kod djece jer nemaju elemente koji djeci odvraćaju pažnju.

Vidljivo je kako se rezultati istraživanja psihologinje Tare i njezinog tima razlikuju od rezultata ankete prikazane u ovom radu, ali ono što je zajedničko u oba slučaja je činjenica da djeca radije čitaju 3D nego 2D slikovnice te je tako njihov daljnji razvitak neupitan.

ZAKLJUČAK

3D slikovnica predstavlja trodimenzionalno oblikovanu knjigu namijenjenu djeci. One su pune iznenađenja. Promatrajući djecu kako okreću stranice 3D slikovnice vrlo lako se može zaključiti kako i jednostavniji primjerak iste knjige s minimalnom razradom likova i fabule dovodi do entuzijazma koji se ne može vidjeti kod čitanja obične slikovnice. Interes i motivacija za ovakvim knjigama se definitivno ostvaruje i teško je navesti neku sličnu literaturu za djecu koja bi stvorila isti efekt. 3D slikovnice imaju primjenu i u edukaciji. Odlične su za djecu kako bi razvili ljubav prema knjigama i čitanju. Djeca u mlađoj dobi mogu pomoću 3D slikovnica naučiti razliku između realne životne situacije i simboličkih slika. Odlične su i za stariju, nadarenu djecu jer im mogu pomoći kako da razviju kritičko razmišljanje i kreativnost. Mogu kroz svoje uzbudljive vizualne prezentacije pomoći djeci koja imaju problema s učenjem ili djeci koja žive u zemlji čiji jezik nije njihov materinji. Odlične su i za motivaciju djece jer mogu pokrivati različita područja što se tiče tematike te za upoznavanje djece s umjetnošću.

LITERATURA

[1] Bluemel, N. L., Harris Taylor R. L., "Pop-up Books: A Guide for Teachers and Librarians", ABC-CLIO, 2012, ISBN 9781591583981
[2] The Smithsonian Libraries Exhibition Gallery, National Museum of American History, Washington DC, (2010 – 2011), *Paper Engineering: Fold, Pull, Pop & Turn,* dostupno na: www.sil.si.edu/pdf/FPPT_brochure.pdf, 25.04.2013.
[3] Rubin E., "Pop-up and Movable Books In the Context of History", from the catalog of Ideas Motion exhibit, NY April, 2005., dostupno na: http://popuplady.com/about01-history.shtml, 25.05.2013.
[4] Montanaro A., "A Concise History of Pop-up and Movable Books", dostupno na: http://www.libraries.rutgers.edu/rul/libs/scua/montanar/p-intro.htm, 25.04.2013.
[5] Eisen A., "Love", Andrews and McMeel, 1994, ISBN 978-0836230659
[6] Hawcock D., "The Life-Sized Pop-Up Alien Book", Madcap Books, 1999., ISBN 9780233996868
[7] Culbertson R., Mahon M. M., Margulies R., "3-D Kid", W. H. Freeman & Co LTD; Pop edition, 1995, ISBN 9780716766155
[8] Williams R., "The Giant Dinosaurs Pop up", Pippbrook Books, 2010, ISBN 9780681848702
[9] Kovačec A. "Hrvatski opći leksikon", Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 1996, ISBN 953-6036-62-2

A NEW APPROACH TO DIMENSIONING IN DEEP DRAWING

NOVI PRISTUP DIMENZIONIRANJU KOD DUBOKOG IZVLAČENJA

Himzo Đukić [1], Mirna Nožić [2]

[1] Faculty of Mechanical Engineering and Computer Engineering, University of Mostar, Matice hrvatske bb, Mostar, Bosnia and Herzegovina

[2] Mašinski fakultet, Univerzitet „Džemal Bijedić“, USRC Mithad Hujdur Hujka, Mostar, Bosnia and Herzegovina

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
The traditional approach to dimensioning of the work pieces in deep drawing means that after determining the number of operations the drawing dimensions of the workpiece are determined on the basis of pre-acquired relationship of extraction. In this way, the pre-impact on the dimensions of the workpiece is done. A new approach to dimensioning is based on the stress analysis provided by equal load operations. In this way, the expression for dimensioning of objects is obtained, depending on the plastic material properties (exponent flow curves of the third order).

Key words: deep drawing, dimensions for operations

Sažetak
Klasični pristup dimenzioniranja radnih predmeta kod dubokog izvlačenja podrazumijeva da se nakon određivanja broja operacija izvlačenja dimenzije radnog predmeta određuju na osnovu unaprijed usvojenih odnosa izvlačenja. Na taj se način unaprijed utiče na dimenzije radnog predmeta. Novi pristup dimenzioniranja zasnovan je na naponskoj analizi uz uvjet jednakog opterećenja po operacijama. Na ovaj način dobiveni su izrazi za dimenzioniranje radnog predmeta u zavisnosti od plastičnih svojstava materijala (eksponenta krive tečenja trećeg reda).

Ključne riječi: duboko izvlačenje, dimenzioniranje po operacijama

1. UVOD

Klasični pristup dimenzioniranja radnih predmeta kod dubokog izvlačenja podrazumijeva da se nakon određivanja broja operacija izvlačenja dimenzije radnog predmeta određuju na osnovu unaprijed usvojenih odnosa izvlačenja. Na taj način se unaprijed utiče na dimenzije radnog predmeta.

Novi pristup dimenzioniranja zasnovan je na naponskoj analizi uz uvjet jednakog opterećenja po operacijama. Na ovaj način dobiveni su izrazi za dimenzioniranje radnog predmeta u zavisnosti od plastičnih svojstava materijala (eksponenta krive tečenja trećeg reda).

2. DIMENZIONIRANJE PO KLASIČNOM PRISTUPU

Broj operacija izvlačenja kod dubokog izvlačenja rotaciono simetričnih tijela određuje se po izrazu:

$$n = 1 + \frac{\log d_n - \log m_1 \cdot D_0}{\log m_{sr}} \qquad (1)$$

gdje su:

d_n - promjer gotovog radnog predmeta;

D0- promjer pripremka;

m_1 - odnos izvlačenja za prvu operaciju;

m_{sr} - srednji odnos izvlačenja.

Dimenzije pripremka dobiju se na osnovu crteža radnog predmeta i uvjeta jednakosti površina. Vrijednosti odnosa izvlačenja biraju se iz odgovarajućih tablica za zadani materijal.

Promjeri radnog predmeta po operacijama izvlačenja računaju se na osnovu usvojenih stvarnih odnosa izvlačenja (Slika 1):

$$d_1 = m_1 \cdot D, \quad d_2 = (m_2)_{stv} \cdot d_1; \quad d_3 = (m_3)_{stv} \cdot d_2$$

odnosno

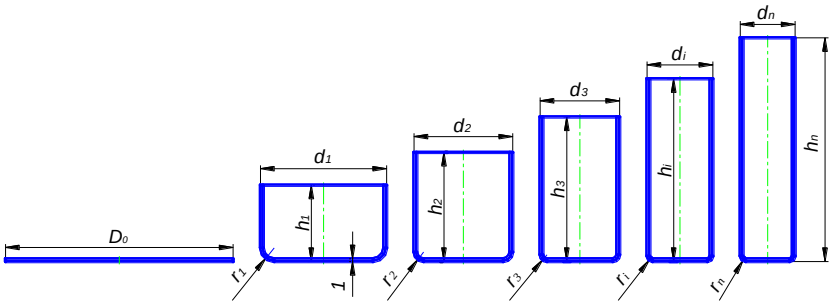
$$d_i = (m_i)_{stv} \cdot d_{i-1} \qquad (2)$$

gdje su:

d_i, d_{i-1} - promjeri radnog predmeta i-te i prethodne operacije

izvlačenja;

$(m_i)_{stv}$ - stvarni odnos izvlačenja u i-toj operaciji.



Slika 1. Dimenzije radnog predmeta po operacijama

Logaritamske deformacije po operacijama izvlačenja računaju se po izrazu:

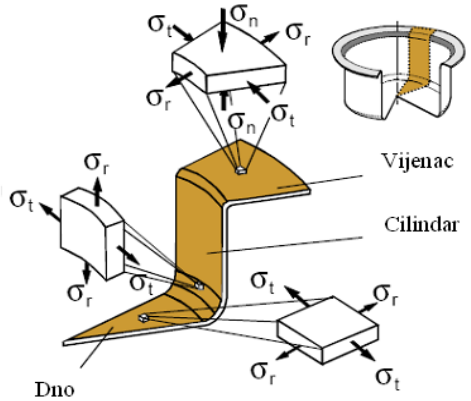
$$\varphi_1 = \ln\frac{D_0}{d_1};\ \varphi_2 = \ln\frac{d_1}{d_2};\ \varphi_3 = \ln\frac{d_2}{d_3};\ \ldots\varphi_n = \frac{d_{n-1}}{d_n} \qquad (3)$$

Ukupna logaritamska deformacija jednaka je zbiru pojedinačnih logaritamskih deformacija:

$$\varphi_u = \ln\frac{D_0}{d_n} = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \ldots + \varphi_n \qquad (4)$$

3. NOVI PRISTUP DIMENZIONIRANJU

Naponska analiza prve operacije izvlačenja prikazana je na Slici 2.



Slika 2. Naponska analiza prve operacije izvlačenja

Naponskom analizom u vijencu radnog predmeta dolazi se do izraza za najveći napon za izvršenje čiste plastične deformacije u obliku:

$$\sigma_p = 1{,}1 \cdot k \cdot \ln\left(\frac{D_0}{d_1}\right) = \beta \cdot k \cdot \varphi_1 \qquad (5)$$

gdje su:

D0 - promjer pripremka,

d_1 - unutarnji promjer nakon prve operacije izvlačenja,

φ_1 - logaritamska deformacija u prvoj operaciji,

β - koeficijent ($\beta = 1 \div 1{,}15$) i

k – specifični deformacioni otpor materijala.

Iz jednakosti proizvoda specifičnog deformacionog otpora i logaritamske deformacije po operacijama izvlačenja dolazi se do izraza [3]:

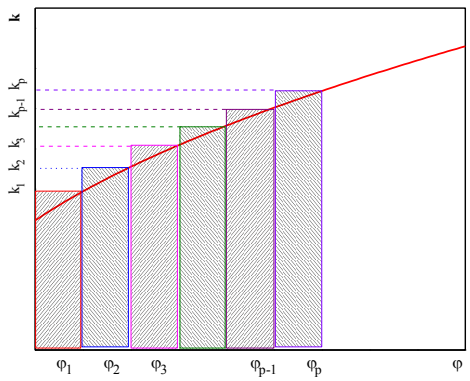
$$k_1 \cdot \varphi_1 = k_2 \cdot \varphi_2 = k_3 \cdot \varphi_3 = \ldots = k_p \cdot \varphi_p \qquad (6)$$

gdje su:

k_1 - k_p specifični deformacioni otpor materijala u prvoj odnosno p-toj operaciji

φ_1- φ_p logaritamski stupanj deformacije za prvu odnosno p-tu operaciju

Grafički prikaz izraza (6) na dijagramu krive očvršćavanja trećeg reda $k = C \cdot \varphi^n$ dat je na Slici 3.



Slika 3. Kriva očvršćavanja trećeg reda

Uvrštavanjem izraza za krivu očvrašćavanja trećeg reda u izraz (6) dobija se:

$$\varphi_1^n \cdot \varphi_1 = (\varphi_1 + \varphi_2)^n \cdot \varphi_2 = (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)^n \cdot \varphi_3 = \ldots = \\ = (\varphi_1 + \varphi_2 + \ldots + \varphi_p)^n \cdot \varphi_p \qquad (7)$$

U prethodnom izrazu poznate veličine su: eksponent očvršćavanja "n" i ukupni logaritamski stupanj deformacije "φ_u":

Nepoznate veličine koje treba odrediti su vrijednosti logaritamskog stupnja deformacije u svakoj operaciji izvlačenja.

Izraz (7) se transformira u oblik:

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \left(\frac{\varphi_1 + \varphi_2}{\varphi_1} \right)^n$$

$$\frac{\varphi_2}{\varphi_3} = \left(\frac{\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3}{\varphi_1 + \varphi_2} \right)^n$$

$$\frac{\varphi_3}{\varphi_4} = \left(\frac{\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4}{\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3} \right)^n$$

.

.

$$\frac{\varphi_{p-1}}{\varphi_p} = \left(\frac{\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \ldots + \varphi_p}{\varphi_1 + \varphi_2 + \ldots + \varphi_{p-1}} \right)^n \qquad (8)$$

Uvođenjem smjena u obliku:

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = X_1; \quad \frac{\varphi_2}{\varphi_3} = X_2; \quad \frac{\varphi_3}{\varphi_4} = X_3; \quad \ldots\ldots; \frac{\varphi_{p-1}}{\varphi_p} = X_{p-1} \qquad (9)$$

Izraz (8) se transformira u slijedeći oblik:

$$X_1^{(1+n)/n} - X_1 - 1 = 0$$

$$X_2^{(1+n)/n} - X_2 - B_2 = 0$$

$$X_3^{(1+n)/n} - X_3 - B_3 = 0$$

.

.

$$X_{p-1}^{(1+n)/n} - X_{p-1} - B_{p-1} = 0 \qquad (10)$$

Rješenje sistema (10) nalazi se metodom iteracije. Iz izraza (3) i (4) dolazi se do dimenzija radnog predmeta u svakoj operaciji izvlačenja u obliku:

$$d_1 = D_0^{1-c_1} \cdot d_n^{\,c_1}$$

$$d_2 = D_0^{1-c_1-c_2} \cdot d_n^{\,c_1+c_2}$$

$$d_3 = D_0^{1-c_1-c_2-c_3} \cdot d_n^{\,c_1+c_2+c_3}$$

.

.

$$d_n = D_0^{1-c_1-c_2-c_3-\ldots-c_n} \cdot d_n^{\,c_1+c_2+c_3+\ldots+c_n} \qquad (11)$$

Za rješavanje sistema jednadžbi (10) urađen je program u FORTRANU [1] koji omogućava da se na osnovu ulaznih podataka (D0, dn , „n“ i broja operacija izvlačenja) izračunaju vrijednosti pojedinačnih logaritamskih deformacija u svakoj operaciji izvlačenja:

$$\varphi_1 = C_1 \cdot \varphi_u$$

$$\varphi_2 = C_2 \cdot \varphi_u$$

$$\varphi_3 = C_3 \cdot \varphi_u \qquad (12)$$

.

.

$$\varphi_n = C_n \cdot \varphi_u$$

Konačni izraz za promjere u svakoj operaciji izvlačenja glasi:

$$d_i = D_0^{\,C_i} \cdot d_n^{\,1-C_i} \qquad (13)$$

Poređenjem izraza (13) i (11) može se zaključiti su koeficijenti C_i i c_i povezani relacijama:

$$C_1 = 1 - c_1$$

$$C_2 = 1 - c_1 - c_2$$

$$C_3 = 1 - c_1 - c_2 - c_3$$

. (14)

$$C_n = 1 - c_1 - c_2 - c_3 - \ldots - c_n$$

Korištenjem programa za rješevanje sistema jednadžbi (10) izračunate su vrijednosti koeficijenata C_i za limove od mesinga sa eksponentom krive očvršćavanja $n = 0{,}5$ (Tabela 1) i čelične limove za duboko izvlačenje sa eksponentom krive očvršćavanja $n = 0{,}25$ (Tabela 2) za tri, četiri, pet i šest operacija izvlačenja.

Tabela 1. Vrijednosti koeficijenata C_i za mesing CuZn 28 [4]

Vrijednosti koeficijenata C_i za mesing CuZn 28					
$d_i = D_0^{C_i} \cdot d_n^{1-C_i}$		Broj operacija izvlačenja			
		3	**4**	**5**	**6**
d_i	C_{1n}	0,583	0,665	0,715	0,751
	C_{2n}	0,269	0,410	0,500	0,562
	C_{3n}	-	0,193	0,317	0,402
	C_{4n}	-	-	0,152	0,257
	C_{5n}	-	-	-	0,124

Tabela 2. Vrijednosti koeficijenata C_i za čelične limove [4]

Vrijednosti koeficijenata C_i za čelične limove					
$d_i = D_0^{C_i} \cdot d_n^{1-C_i}$		Broj operacija izvlačenja			
		3	**4**	**5**	**6**
d_i	C_{1n}	0,621	0,704	0,755	0,790
	C_{2n}	0,297	0,450	0,545	0,610
	C_{3n}	-	0,218	0,353	0,455
	C_{4n}	-	-	0,180	0,290
	C_{5n}	-	-	-	0,142

Primjer primjene navedenog pristupa dimenzioniranju radnih predmeta dobivenih dubokim izvlačenjem rotaciono simetričnih tijela testiran je na izvlačenju cilindričnog predmeta promjera $d_n = 20\ mm$ izrađenog od mesinga *CuZn*60 u 5 operacija izvlačenja. Dimenzije pripremka iznose $D_0 = 83\ mm$.

Korištenjem podataka datih u Tabeli 1 za 5 operacija dobivene su vrijednosti promjera u svakoj operaciji izvlačenja po novom pristupu dimenzioniranju, Tabela 3.

U istoj tabeli su date izuračunate vrijednosti promjera po klasičnom pristupu.

Tabela 3. Vrijednosti promjera po operacijama izvlačenja za novi i klasični pristup dimenzioniranju

Vrijednosti promjera po operacijama izvlačenja	Novi pristup	Klasični pristup
d1	55	46
d2	41	36
d3	31	29
d4	25	24
d5	20	20

4. ZAKLJUČAK

Novi pristup dimenzioniranja rotaciono simetričnih predmeta izrađenih dubokim izvlačenjem zasnovan je na principu jednakog opterećenja svih alata u svim operacijama izvlačenja. Pristup uzima u obzir očvršćavanje materijala preko eksponenta krive očvršćavanja trećeg reda. Urađeni program za rješavanje sistema jednadžbi (10) znatno olakšava dimenzioniranje korištenjem izračunatih vrijednosti konstanti za različite materijale i broj operacija izvlačenja. Provjera modela data u Tabeli 3. pokazuje da se korištenjem novog pristupa dimenzije promjera u odnosu na klasični pristup značajnije razlikuju u prvoj, drugoj i trećoj operaciji izvlačenja.

5. LITERATURA

[1] Đukić H., Bugarin M.: Dimenzionisanje prstenova za izvlačenje i vučenje pomoću računara. Zbornik radova prvog naučno-stručnog skupa FOSIP-88. Bihać, 1988.

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

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

[4] H.Đukić, M.Nožić: Obrada deformisanjem, Mostar 2013.

SURFACE DECARBURIZATION OF 42CrMo4 STEEL IN CHAMBER FURNACES WITHOUT PROTECTIVE ATMOSPHERE

RAZUGLJIČENJE POVRŠINE ČELIKA 42CrMo4 U KOMORNIM PEĆIMA BEZ ZAŠTITNE ATMOSFERE

Igor Gabrić[1], Mario Podrug[2]

[1] University of Split, University Department (Centre) of Professional Studies in Split, Livanjska 5 Split, Republic of Croatia *igor.gabric@oss.unist.hr*
[2] Student of University of Split, University Department (Centre) of Professional Studies in Split, Livanjska 5 Split, Republic of Croatia *m.podrug@gmail.com*

Preliminary notice / Prethodno priopćenje

Abstract
This paper deals with the phenomena of surface decarburization of EN 42CrMo4 steel at elevated temperatures in chamber furnace without protective atmosphere. The depth and intensity of decarburization that depends on heating temperature and holding time was analyzed. The research work included: planning and conducting of experiments, statistical analysis of the test results, obtained results comparison with the results derived by a theoretical calculation according to second Fick's law for unsteady diffusion. The experiment was planned by Central composite design and the results were processed by the analysis of variance. As a final result a mathematical model that describes phenomena of steel decarburization was defined.

Key words: decarburization, diffusion, heat treatment, analysis of variance, EN42 CrMo4.

Sažetak
U ovom radu istražena je pojava razugljičenja površine čelika na povišenim temperaturama u komornim pećima za toplinsku obradu bez zaštitne atmosfere. Promatrana je dubina i intenzitet razugljičenja u ovisnosti o parametrima: temperaturi i vremenu držanja na temperaturama karakterističnim za toplinsku obradu ovog čelika. Rad je obuhvatio planiranje i provođenje pokusa, statističku obradu rezultata pokusa, usporedbu dobivenih rezultata sa rezultatima dobivenima teoretskim proračunom primjenom drugog Fick-ovog zakon za nestacionarnu difuzije.
Pokusi su provedeni na niskolegiranom čeliku za poboljšavanje oznake EN42 CrMo4.
Eksperiment je planiran pomoću centralnog kompozitnog plana pokusa. Rezultati su statistički obrađeni metodom analize varijance, te je određen i matematički model koji opisuje pojavu razugljičavanja ispitnog čelika.

Ključne riječi: razugljičenje, difuzija, toplinska obrada, analiza varijance, EN42 CrMo4.

UVOD

Čelici se u manjim pogonima često toplinski obrađuju u jeftinijim komornim pećima bez zaštitne atmosfere. Tijekom toplinske obrade dolazi do neželjenih kemijskih reakcija površine čelika i atmosfere koji uključuju razugljičenje i oksidaciju. Do razugljičenja dolazi zbog gubitka ugljika sa same površine, što je pokretač difuzijskih procesa iz dubljih pod površinskih slojeva na povišenim temperaturama. Procesi kemijskih reakcija na površini i difuzija odvijaju se kontinuirano i istodobno.
Intenzitet difuzije, za određenu temperaturu i vrijeme držanja se može matematički predvidjeti korištenjem jednadžbi za nestacionarnu (vremenski promjenjivu) difuziju tj. prema drugom Fick-ovom zakonu [1-2].
Ovaj rad se sastoji iz dva dijela. U prvom dijelu rada izvršena je teoretska procjena razugljičenja površine primjenom 2. Fick-ovog zakona. Drugi dio se odnosi na eksperimentalno određivanje sadržaja ugljika po slojevima uzoraka (žarenih u komornoj peći), te iznalaženje matematičkog modela koji opisuje ovu pojavu primjenom statističke analize.

Simboli

C	- koncentracija, %	$HV0.5$	- Tvrdoća po Vickers-u
C_o	- izvorna koncentracija, %	D	- koeficijent difuzije, m^2/s
C_S	- koncentracija na površini, %	D_0	- koeficijent difuzije neovisan o temperaturi, m^2/s
T	- apsolutna temperatura, K	Q_d	- aktivacijska energija difuzije, J/mol
x	- udaljenost od površine, mm	R	- plinska konstanta, J/mol K

TEORETSKE POSTAVKE

Proces razugljičavanja po svojoj naravi je nestacionaran. Diferencijalna jednadžba za nestacionarnu difuziju tj. drugi Fick-ov zakon glasi [1-2]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) \qquad (1)$$

gdje je: C – koncentracija, %
D – koeficijent difuzije, m^2/s
x – udaljenost od površine, mm
t – vrijeme trajanja difuzije, s

Za rješavanje ove diferencijalne jednadžbe korišteni su slijedeći rubni uvjeti:

- koncentracija ugljika prije početka difuzije je ravnomjerna po presjeku uzoraka;
- koncentracija ugljika na samoj površini je jednaka nuli i raste prema unutrašnjosti metala;
- početno vrijeme difuzije je jednako nuli.

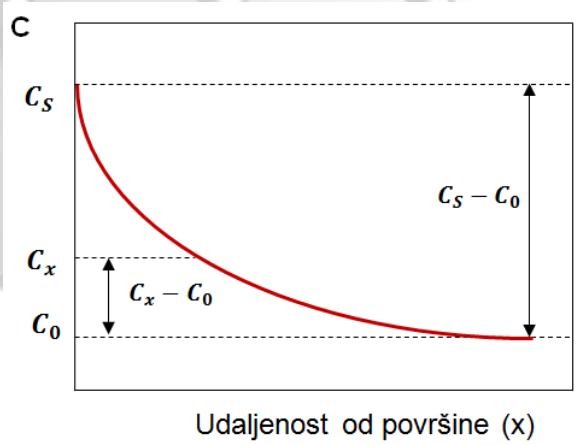
Rješenje diferencijalne jednadžbe je:

$$\frac{C_x - C_0}{C_S - C_0} = 1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2)$$

gdje je:

- C_x – koncentracija na udaljenosti x od površine nakon vremena t;
- C_0 – izvorna koncentracija ugljika u ispitivanom materijalu;
- C_S –koncentracija ugljika na površini ispitivanog materijala (pretp. =0)
- $erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ - Gauss-ova funkcija greške:

$$\mathrm{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy \quad (3)$$



Slika 1. Profil koncentracija ugljika kod nestacionarnog procesa difuzije [2]

Vrijednost koeficijenta difuzije dana je izrazom:

$$D = D_0 \cdot e^{-\left(\frac{Q_d}{RT}\right)} \quad (4)$$

gdje je:

- D_0 temperaturno neovisan koeficijent, m^2/s
- Q_d aktivacijska energija difuzije, J/mol
- R=8.31 plinska konstanta, J/mol K
- T - apsolutna temperatura, K

Koeficijent difuzije za promatrani sustav je ovisan samo o temperaturi.

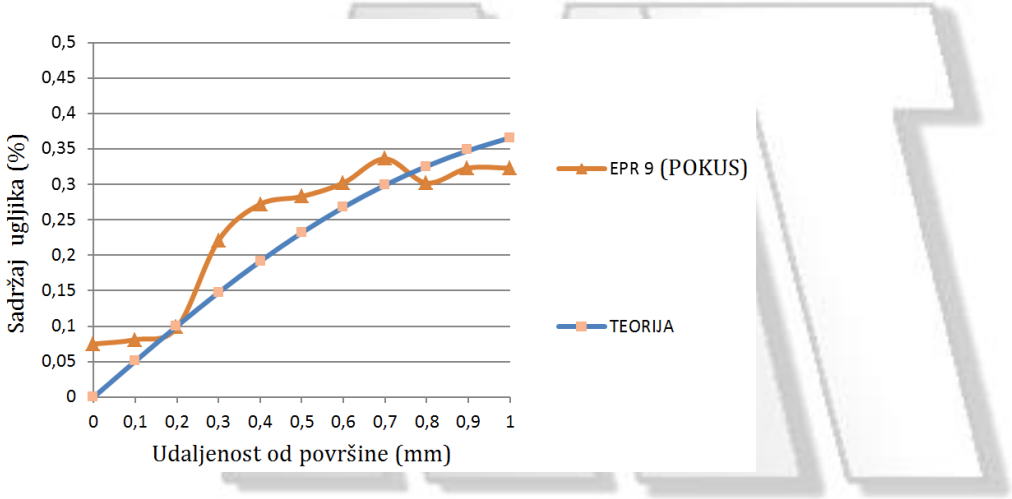
UTJECAJNI FAKTORI

Iz prethodnih jednadžbi vidljivo je da su faktori koji utječu na razugljičenje temperatura na kojoj se odvija difuzija, vrijeme držanja na temperaturi difuzije i udaljenost promatranog sloja od površine promatranog uzorka [4].

VERIFIKACIJA TEORETSKIH REZULTATA

Cilindrični uzorak dimenzija ϕ100x10mm iz čelika 42CrMo4 žaren je u komornoj peći na temperaturi 700°C u trajanju 115 min. Nakon žarenja uzorak je kratkotrajno austenitiziran na 850°C te zakaljen u vodi. Svrha kaljenja je indirektno određivanje sadržaja ugljika po slojevima u skladu sa Burns-ovim dijagramom. Brušenjem uz intenzivno hlađenje skidan je površinski sloj po 0,1mm, uz mjerenje tvrdoće svakog sloja metodom HV0.5, do dubine 1 mm.

Rezultati dobiveni teoretskim izrazima i pokusom prikazani su na slici 2.



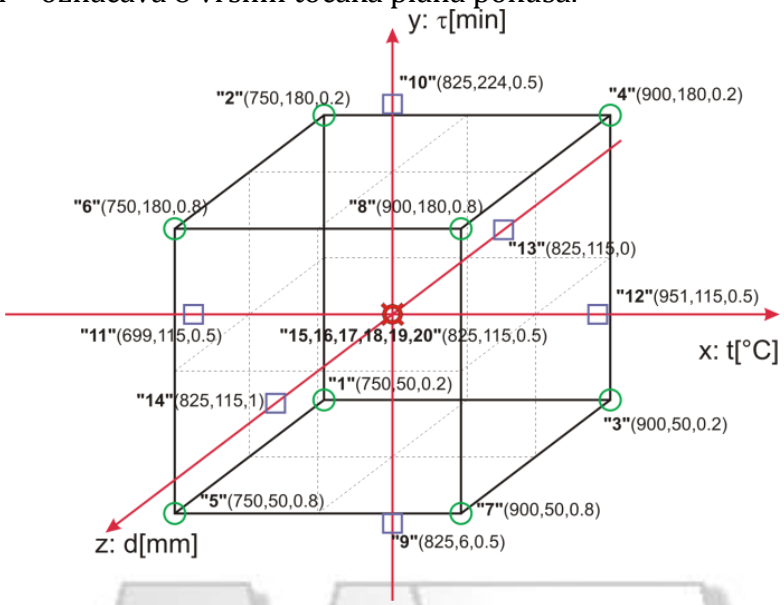
Slika 2. Profil koncentracija kod nestacionarnog procesa difuzije [2]

Iz dijagrama se uočava dobro podudaranje rezultata, a što upućuje na primjenjivost teoretskih izraza za ovaj slučaj difuzije. Kako teoretski izrazi nisu prikladni za brzo izračunavanje odlučeno je korištenjem plana pokusa i analizom varijance doći do jednostavnijeg izraza za pojedini slučaj razugljičenja.

PLANIRANJE POKUSA

Odabran je Centralni 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 tri parametra (vrijeme držanja, temperatura i udaljenost od površine). Svaki parametar mijenjan je na 5 nivoa (+α; −α; +1; −1; 0). Na slici 3 prikazana je shema eksperimentalnih točaka pokusa. Simbol ¤ označava centralnu točku gdje razina svakog faktora ima srednju vrijednost, a koja se ponavlja 6 puta. Ovim ponavljanjem se postiže smanjenje varijance i

dobra procjena čiste greške. Simbol □ označava 6 aksijalnih točaka udaljenih α=1,682 od središta, a simbol ○ označava 8 vršnih točaka plana pokusa.



Oznaka:npr.“4“(900,180,0.2) - epruveta br.4 (900°C, 180 minuta, 0.2 mm udaljeno od površine)

Slika 3. Shematski prikaz eksperimentalnih točaka

Pomoću programskog paketa Design-expert [3] generirano je 20 stanja pokusa prikazanih na slici 3 i u tablici 1.

Tablica 1. Plan pokusa [6]

Br. uzorka	Temp. (°C)	Držanje (min)	Dubina (mm)
1	750	50	0,20
2	900	50	0,20
3	750	180	0,20
4	900	180	0,20
5	750	50	0,80
6	900	50	0,80
7	750	180	0,80
8	900	180	0,80
9	699	115	0,50
10	951	115	0,50
11	825	6	0,50
12	825	224	0,50
13	825	115	0,00
14	825	115	1,00
15	825	115	0,50
16	825	115	0,50
17	825	115	0,50
18	825	115	0,50
19	825	115	0,50
20	825	115	0,50

PROVEDBA POKUSA

Izrezivanjem pločica iz šipke okruglog presjeka promjera 25 x 10 mm pripremljeno je 20 uzoraka. Nakon izrezivanja, epruvete su označene rednim brojevima od 1 do 20, prema slici 4.

Slika 4. Uzorci za ispitivanje

Pripremljeni uzorci su toplinski obrađeni u komornoj peći. Uzorci su postavljeni u peć tako da je mjerna površina okrenuta prema gore, kako ne bi došlo do smanjenog intenziteta razugljičenja površine u kontaktu sa podlogom.

Slika 5. Toplinska obrada uzoraka u komornoj peći

Kaljenje je izvršeno u vodi sa pravilne temperature austenitizacije t_A=850°C za ovaj čelik. Korišteno je rashladno sredstvo nešto većeg intenziteta hlađenja kako bi bili sigurni da će površinski sloj biti zakaljen. Brušenje uzoraka i mjerenje tvrdoće obavljeno je prema slikama 6, 7 i 8. Brušenjem su skidani slojevi po 0,1 mm do dubine 1 mm. Izmjerena je tvrdoća svakog sloja metodom po Vickers-u HV5. Na temelju tvrdoće procijenjen je sadržaj ugljika zakaljenog čelika uz pomoć Burns-ovog dijagrama.

Slika 6. Priprema uzoraka za mjerenje tvrdoće

Rezultati dobiveni pokusom prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Rezultati pokusa [6]

Br. uzorka	HV0.5	%C	Br. uzorka	HV0.5	%C
1	458	0,115	11	698	0,343
2	461	0,116	12	506	0,141
3	451	0,111	13	333	0,09
4	477	0,123	14	718	0,374
5	678	0,318	15	601	0,226
6	729	0,386	16	672	0,309
7	637	0,267	17	604	0,23
8	716	0,367	18	615	0,241
9	650	0,283	19	665	0,301
10	570	0,194	20	689	0,331

STATISTIČKA OBRADA REZULTATA

Rezultati mjerenja tvrdoća su statistički obrađeni pomoću programskog paketa DESIGN EXPERT 6 [3] te je pomoću navedenog programa određen i matematički model.
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 opisuje pojavu – u ovom slučaju polinom 2. reda. Rezultati analize varijance prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Rezultati analize varijance [6]

ANOVA for Response Surface Quadratic Model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares]						
	Suma		Mean	F		
Source	Squares	DF	Square	Value	Prob > F	
Model	0,157509	9	0,017501	5,882097	0.0053	significant
A	7,18E-05	1	7,18E-05	0,024142	0.8796	
B	0,012113	1	0,012113	4,071119	0.0713	
C	0,133574	1	0,133574	44,89422	< 0.0001	
A2	0,002948	1	0,002948	0,990729	0.3430	
B2	0,00246	1	0,00246	0,826705	0.3846	
C2	0,003971	1	0,003971	1,334702	0.2748	
AB	0,000231	1	0,000231	0,077681	0.7861	
AC	0,003003	1	0,003003	1,009351	0.3387	
BC	0,000666	1	0,000666	0,223885	0.6463	
Residual	0,029753	10	0,002975			
Lack of Fit	0,019227	5	0,003845	1,826622	0.2622	not significant
Pure Error	0,010526	5	0,002105			
Cor Total	0,187262	19				

F-vrijednost modela od 5,88 ukazuje na značajnost modela jer vjerojatnost da se pojavi tako velika vrijednost odstupanja od modela uslijed šuma iznosi samo 0.53%.
Vrijednost "Prob> F" manja od 0,05% za pojedine članove predloženog matematičkog modela govori u prilog značajnosti njihovog utjecaja. U ovom modelu je značajna vrijednost faktor A (temperatura).
F - vrijednost veličine odstupanja od modela od 1,83 znači da ova veličina nije značajna u odnosu na čistu grešku. Postoji vjerojatnost od 26,22% tako velike F-vrijednosti. Odstupanje od modela nastaje zbog šuma. S obzirom da odstupanje od modela nije značajno, model je prihvaćen i dalje analiziran.
Tablica 4. prikazuje vrijednosti izmjerenih sadržaja ugljika i sadržaja ugljika dobivenih analizom matematičkog modela pomoću dijagnostičkih alata programa Design Expert 6.

Tablica 4. Stvarne i predviđene vrijednosti sadržaja ugljika [6]

Redni broj uzorka	Sadržaj ugljika (%C)		Redni broj uzorka	Sadržaj ugljika (%C)	
	Stvarna vrijednost	Predviđena vrijednost		Stvarna vrijednost	Predviđena vrijednost
1	0,115	0,173571	12	0,141	0,186284
2	0,116	0,128658	13	0,09	0,060045
3	0,111	0,121508	13	0,09	0,060045
4	0,123	0,098095	14	0,374	0,392695
5	0,318	0,350866	15	0,226	0,273322
6	0,386	0,383453	16	0,309	0,273322
7	0,267	0,262303	17	0,23	0,273322
8	0,367	0,31639	18	0,241	0,273322
9	0,283	0,229013	19	0,301	0,273322
10	0,194	0,236727	20	0,331	0,273322

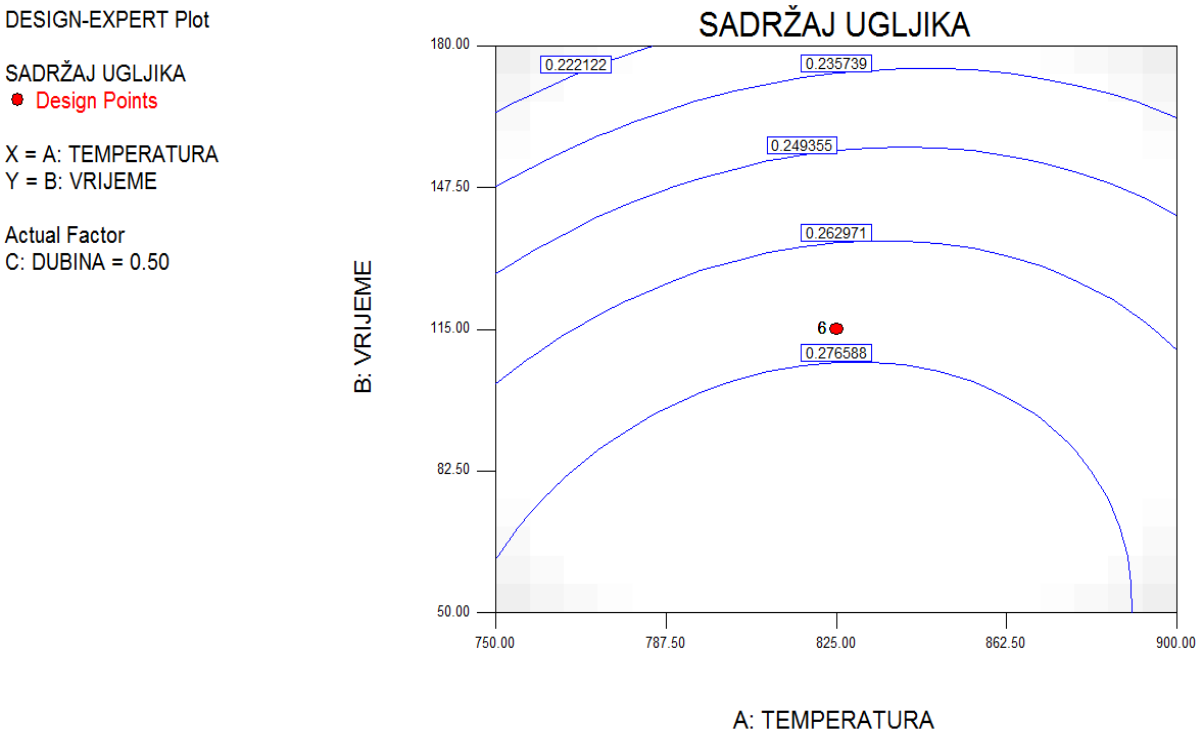
Matematički model s stvarnim faktorima dan je izrazom:

$$\%C = -1.24866 + 3.66843\cdot10^{-3}\cdot t - 4.22621\cdot10^{-4}\cdot\tau - 0.14250\cdot h - 2.54255\cdot10^{-6}\cdot t^2 - 3.09216\cdot10^{-6}\cdot\tau^2 - 0.18444\cdot h^2 + 1.10256\cdot10^{-6}\cdot t\cdot\tau + 8.61111\cdot10^{-4}\cdot t\cdot h - 4.67949\cdot10^{-4}\cdot\tau\cdot h \quad (5)$$

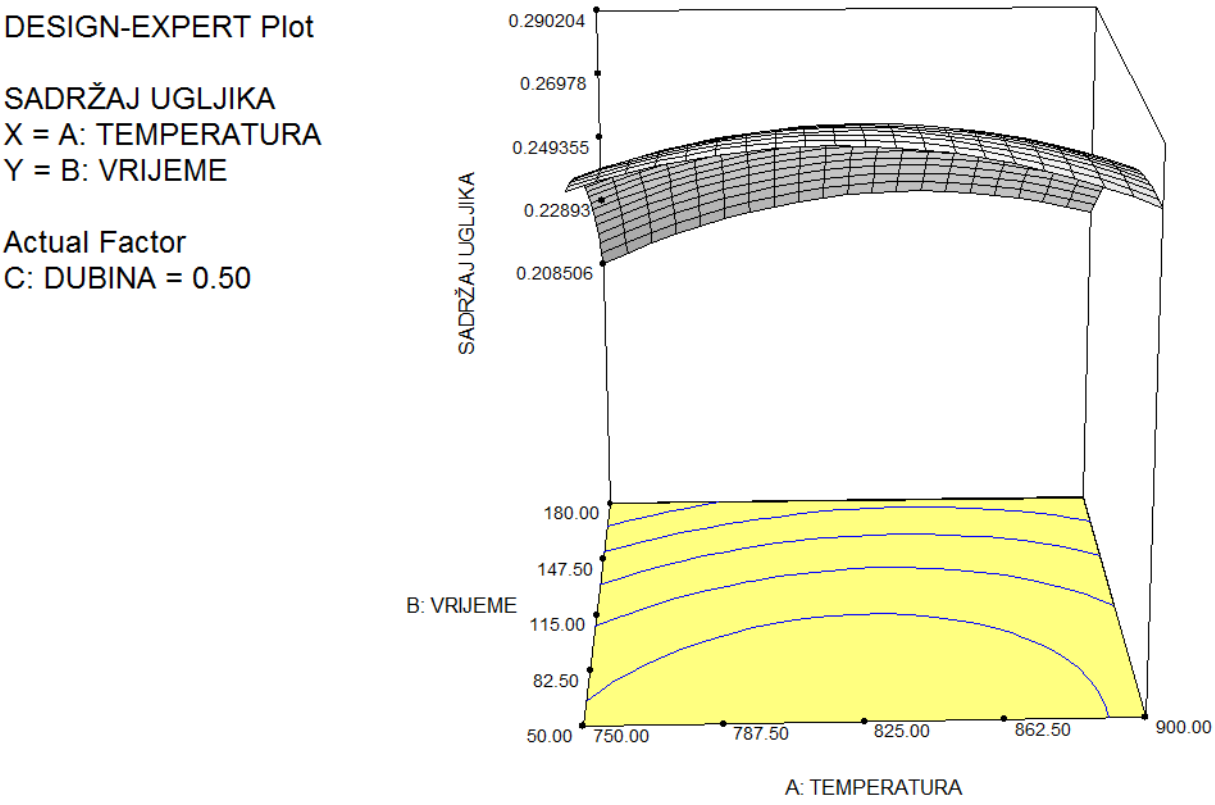
gdje je:

- %C sadržaj ugljika
- t(°C) temperatura peći
- τ(min) vrijeme držanja uzorka u peći
- h(mm) udaljenost od površine uzorka

Na slici 8 i 9 prikazani su konturni dijagram i 3D prikaz ovisnosti razugljičenja o temperaturi i vremenu držanja uzorka u peći na udaljenosti 0,5mm od površine.



Slika 7. Konturni dijagram - linije konstantnog sadržaja ugljika [6]



Slika 8. 3D prikaz matematičkog modela ovisnosti sadržaja ugljika o temperaturi i trajanju žarenja [6]

Iz slike je uočljivo da je razugljičenje najveće pri višim i nižim temperaturama, dok je za neke srednje temperature najmanje. Ovo je povoljno sa aspekta kaljenja jer upravo ove srednje temperature odgovaraju optimalnim temperaturama austenitizacije u svrhu kaljenja ovog čelika. Ovu pojavu lako možemo objasniti činjenicom da je intersticijska difuzija (razugljičenje površine odvija se upravo ovim modelom difuzije) ovisna o praznim mjestima u rešetki, a ova su upravo najveća kod nižih tempereratura (koje odgovaraju maksimalnim temperaturama BCC rešetke) te kod visokih temperature kada parametri FCC rešetke znatno porastu.

ZAKLJUČAK

Iz dobivenih rezultata uočljivo je da je dominantni faktor koji utječe na difuziju, u promatranim intervalima, ima vrijeme trajanja žarenja. Razugljičenje je minimalno za temperaturu u sredini promatranog temperaturnog intervala. Navedeni minimum se pojavljuje približno pri 830 °C za ispitivani čelik. U svrhu dobivanja pouzdanijih rezultata trebalo bi proširiti opseg ispitivanja te prvenstveno analizirati utjecaj nastalog oksidnog sloja na površini čelika na intenzitet razugljičenja. Dobiveni rezultati su preliminarni i temelj su za daljnja istraživanja.

LITERATURA

[1] D. Callister: Materials Science and Engineering, World Color USA/Versailles, 2009.
[2] E.G.Totten: Steel Heat Treatment, Taylor & Francis Group, 2006.
[3] Stat Ease Inc.: DESIGN – EXPERT v.6.0.10. Minneapolis. MN 55413
[4] R. Deželić: Metali 2, Sveučilište u Splitu, FESB, SPLIT 1987
[5] J. Stanić: Metod inžinjerskih mjerenja, MAŠINSKI FAKULTET Beograd 1986
[6] M. Podrug: Razugljičenje površine pri toplinskoj obradi ugljičnih čelika u komornim pećima, Završni rad, Sveučilište u Splitu – SOSS, Split, 2012

BENDING OF STEEL PROFILES FILLED WITH ALUMINIUM FOAM

SAVIJANJE ČELIČNIH PROFILA PUNJENIH ALUMINIJSKOM PJENOM

Krešimir Grilec, Aleksandar Halavanja [x], Gojko Marić

University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Croatia
[x] student

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Metal profiles are often used as a physical barrier to traffic participants in order to prevent their getting into a dangerous area. The damage from these profiles cannot be prevented because such materials have little ability to absorb energy. Filling of profiles with aluminium foam is one of the ways to increase the energy absorption. In this paper steel profiles filled with aluminium foams of different porosity were bent. The ability of such composites to absorb mechanical energy was estimated from the results of bending tests.

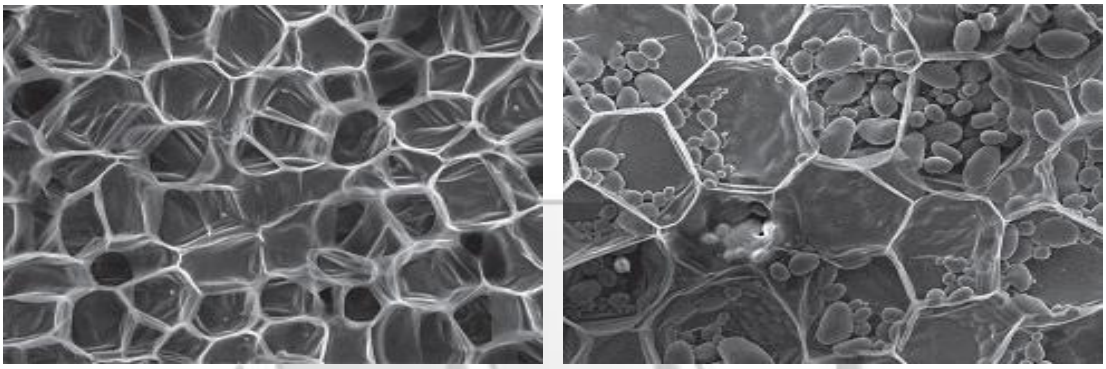
Key words: aluminium foam, bending, energy absorption, bumper

Sažetak
Metalni profili često se koriste kao fizička prepreka sudionicima prometa kako bi spriječili njihov dolazak u opasno područje. Zbog male sposobnosti apsorpcije energije takvih materijala ne sprečava se šteta koju uzrokuju sami profili. Jedan od načina da se poveća apsorpcija energije je punjenje takvih profila aluminijskom pjenom. U ovom radu savijane su čelične cijevi ispunjene aluminijskom pjenom različite poroznosti te je analizirana apsorpcija energije takvih kompozita.

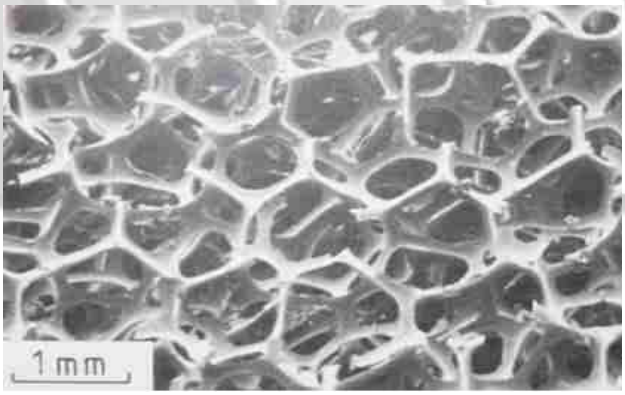
Ključne riječi: aluminijska pjena, savijanje, apsorpcija energije, odbojnik

UVOD

Metalne pjene predstavljaju relativno novu vrstu i oblik materijala koje se razvijaju na osnovi oponašanja strukture i svojstava prirodnih ćelijastih materijala kao što su drvo, kosti, koralji itd. (slika 1 i 2). Temeljna svojstva proizlaze od vrste materijala stijenki ćelija, oblika ćelija (zatvorene i otvorene) i procesa proizvodnje. U odnosu na druge konstrukcijske materijale prednosti su sljedeće: mala gustoća, prilagodljiva toplinska svojstva – ovisno o strukturi (otvorene ili zatvorene ćelije) mogu biti jako dobri toplinski izolatori ili mogu dobro provoditi toplinu, vatrootpornost, dobra električna vodljivost, izuzetno prigušenje energije udara, vibracija i zvuka, relativno visoka krutost sendvič konstrukcija s jezgrom od metalne pjene itd. [1].



Slika 1. Ćelijasta struktura a) mrkve b) krumpira, [2]



Slika 2. Ćelijasta struktura kosti, [3]

Zbog snažnih zahtjeva automobilske industrije da se smanje operativni troškovi, poveća nosivost, zaštiti okoliš te poveća sigurnost i udobnost putnika, aluminijska pjena postaje sve važniji materijal tijekom posljednjih godina
Dobra energetska i zvučna apsorpcijska svojstva aluminijskih pjena podupiru njihovo korištenje u automobilima. Postoje tri glavne primjene metalnih pjena u automobilu – apsorpcija energije, lagana konstrukcija te izolacija [4]:

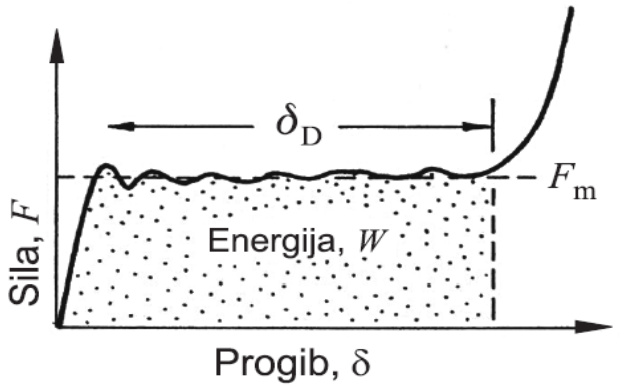
– Zbog dobre apsorpcije energije metalne pjene se koriste pri izradi branika koji povećavaju sigurnost putnika pri udarcima. U stvari, mnogo današnjih vozila ima

apsorpcijske elemente unutar konstrukcije. Ti elementi moraju apsorbirati energiju udara da bi zaštitili putnike. Elementi koji su u opasnosti da bi se deformirali tijekom udara mogu biti ispunjeni aluminijskom pjenom. U kamionima, npr., aluminijska pjena može poslužiti za pojačanje podvozja. Kod manjih gradskih automobila, gdje je mogućnost smještaja apsorpcijskih elemenata teška zbog limitiranog prostora, aluminijske pjene dolaze do manjeg izražaja, slika 3.

- Dobar omjer krutosti i težine aluminijskim pjenama daje mogućnost da se koriste za izradu dijelova oplate i okvira. Masa automobila se time može smanjiti i do 20% što predstavlja i značajne uštede u potrošnji goriva. Pokretni krovovi i poklopci motora ne smiju biti podložni elastičnoj deformaciji uzrokovanoj strujanjem zraka, vibracije se moraju izbjeći – aluminijske pjene mogu biti rješenje za te komponente.
- Zbog dobrih toplinskih i zvučnih izolacijskih svojstava mogu se primijeniti i za razdvajanje kabine vozila od područja u kojima se nalazi motor.

Slika 3. Apsorpcija energije kod sudara, [5]

Apsorpcija energije predstavlja energiju potrebnu za deformiranje određenog uzoraka na određenu vrijednost deformacije odnosno progiba kod savijanja. U dijagramu sila – progib predstavljena je površinom ispod krivulje, slika 4.



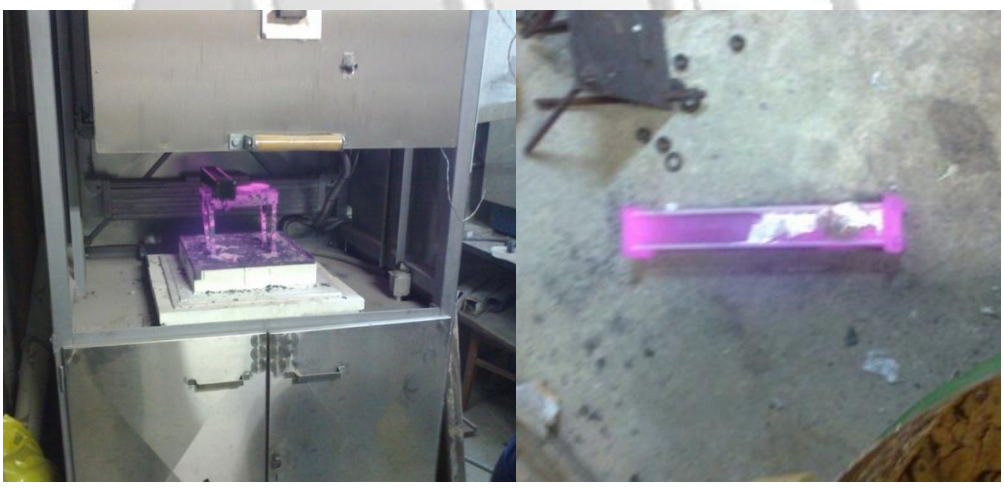
Slika 4. Apsorpcija energije pri savijanju, [1]

MATERIJALI I METODA ISPITIVANJA

U radu su provedena ispitivanja na 7 uzoraka proizvedenih u Laboratoriju za nemetale Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Šest čeličnih cijevi kvadratnog profila 29 x 29 mm, debljine stjenke 3 mm, duljine 300 mm, volumena 252300 mm^3 ispunjene su aluminijskom pjenom različite gustoće (3 uzorka gustoće 675 kg/m^3, oznaka 675-1, 675-2 I 675-3 te 3 uzorka gustoće 810 kg/m^3 oznaka 810-1, 810-2 i 810-3) dok je jedna cijev ostavljena neispunjena (oznaka 0). Pjena je proizvedena od prekursora oznake ALULIGHT AlMgSi0.6 TiH_2 -0.4 metodom plinom oslobođenih čestica otopljenih u polučvrstoj fazi. Prethodno opisane cijevi od općeg konstrukcijskog čelika ujedno su bile i tijelo kalupa korištenog pri proizvodnji metalne pjene, slika 5.

Slika 5. Kalup ispunjen prekursorom

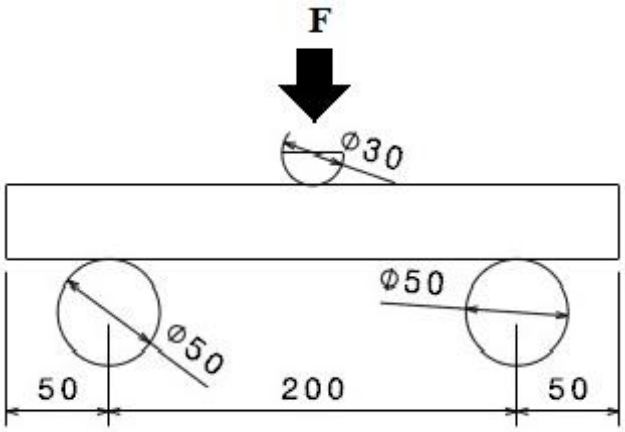
Na slici 6 prikazan je tijek proizvodnje aluminijske pjene.



a) **b)**

Slika 6. Proizvodnja uzoraka aluminijske pjene, a) Kalup u peći, b) Hlađenje kalupa

Savijanje uzoraka provedeno je u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Uzorci su ispitani na kidalici maksimalne tlačne sile od 400 kN metodom savijanja u tri točke, slika 7.



Slika 7. Metoda savijanja u tri točke

Razmak oslonaca iznosio je 200 mm. Svi profili su opterećivani savojnom silom pomoću istoga trna promjera 30 mm te konstantnom brzinom opterećivanja od 60 mm/min. Tijekom ispitivanja praćene su vrijednosti sile i progiba. Ispitivanje se provodilo do progiba od 120 mm, slika8.

a) **b)**

Slika 8. Savijanje uzoraka, a) tijek ispitivanja, b) kraj ispitivanja kod progiba 120 mm

ANALIZA REZULTATA

Dio rezultata ispitivanja prikazan je u tablici 1.

Tablica 1. Maksimalna sila tijekom savijanja te kut savijanja na kraju ispitivanja

Oznaka uzorka	Punjena pjenom	Gustoća pjene, kg/m³	Relativna gustoća, %	Maksimalna sila, kN	Kut savijanja, °	Lom
0	NE	-	-	35.67	113	DA
675-1	DA	675	25	34.67	113	NE
675-2	DA	675	25	27.56	112	DA
675-3	DA	675	25	34.82	113	NE

810-1	DA	810	30	38.49	115	DA
810-2	DA	810	30	38.95	119	DA
810-3	DA	810	30	40.15	119	DA

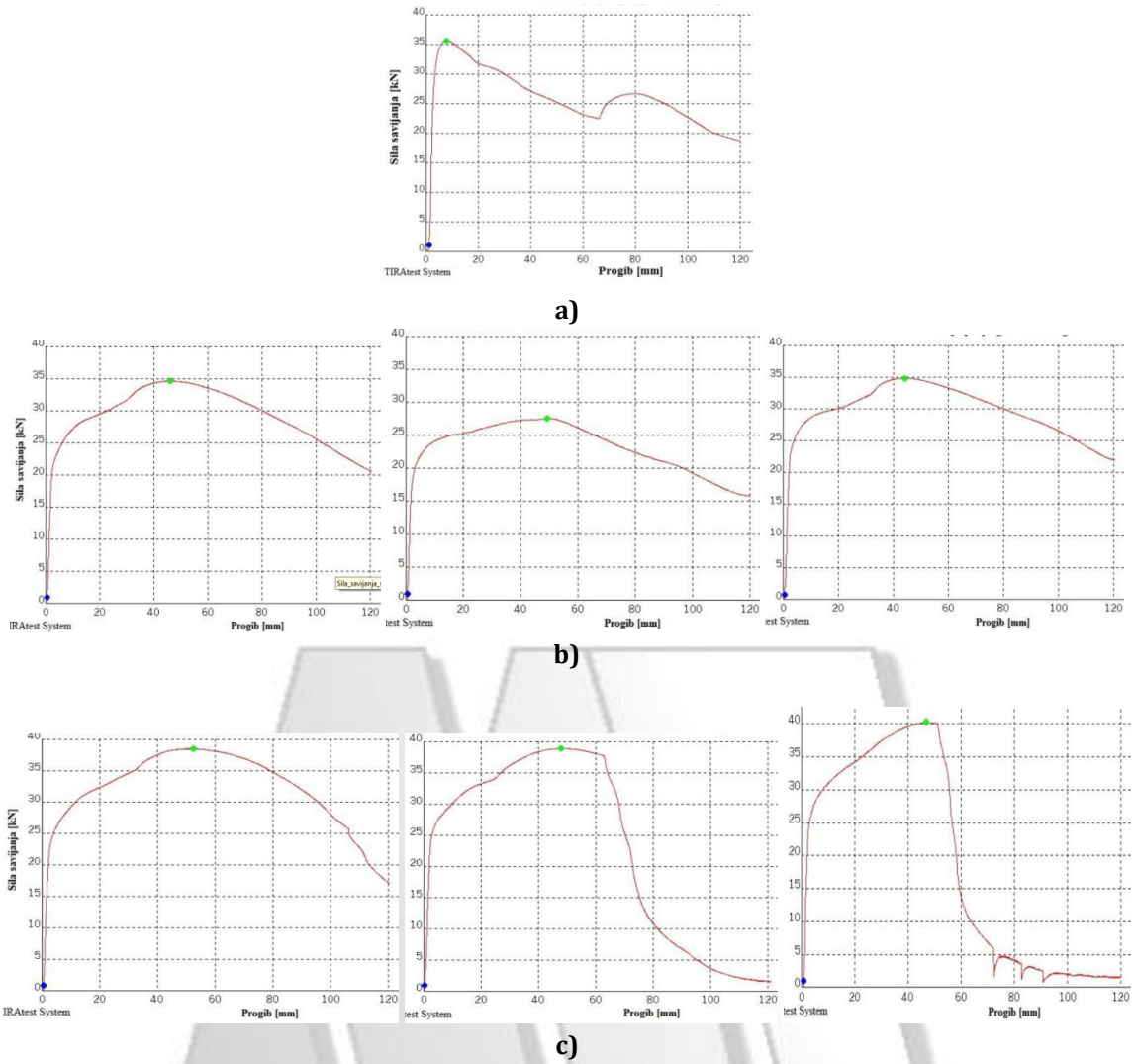
Iz tablice 1 vidljivo je da je na pojedinim uzorcima došlo do loma. Prazna cijev i jedna cijev ispunjena pjenom manje gustoće prelomile su se na tlačnoj strani (slika 9) dok su se sve tri cijevi ispunjene pjenom veće gustoće prelomile na vlačnoj strani (slika 10).

a) **b**

Slika 9. Lom uzoraka, a) prazna cijev, b) cijev ispunjena pjenom gustoće 675 kg/m^3

Slika 10. Lom uzoraka cijevi ispunjenih pjenom gustoće 810 kg/m^3

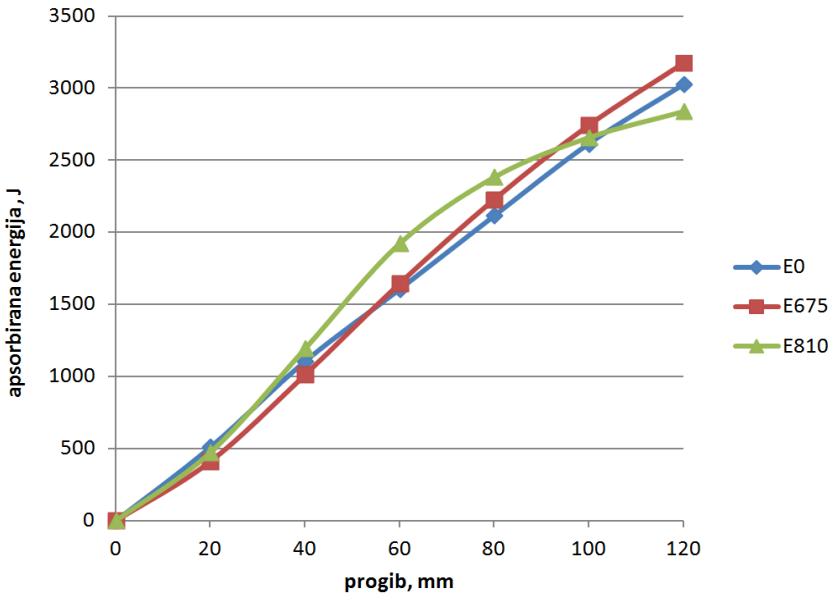
Na osnovi dobivenih dijagrama sila – progib (slika 11) izračunata je energija apsorpcije ispitanih uzoraka kod različitih vrijednosti progiba te su rezultati prikazani u tablici 2. Srednje vrijednosti rezultata prikazane su na slici 12.



Slika 11. Dijagrami sila – progib, a) prazna cijev, b) cijev ispunjena pjenom gustoće 675 kg/m³, c) cijev ispunjena pjenom gustoće 810 kg/m³

Tablica 2 – Energija apsorpcije ispitanih uzoraka

Progib, mm	Energija apsorpcije, J						
	0	675-1	675-2	675-3	810-1	810-2	810-3
20	510	430	365	440	465	475	480
40	1105	1070	885	1085	1155	1190	1230
60	1605	1745	1420	1775	1905	1960	1895
80	2115	2380	1900	2410	2635	2455	2050
100	2615	2935	2315	2985	3270	2595	2100
120	3025	3395	2660	3470	3725	2640	2140



Slika 12. Srednje vrijednosti apsorbirane energije

Iz slike 12 vidljive su male razlike u apsorpciji energije različitih uzoraka. Kod najmanje mjerenog progiba najveća je apsorpcije neispunjene cijeve. S povećanjem progiba dolazi do povećanja apsorpcije energije cijevi ispunjenih aluminijskom pjenom i to značajnije kod pjene veće gustoće. Taj trend prestaje kod progiba između 40 i 60 mm jer je tada došlo do loma dvije cijevi ispunjene pjenom veće gustoće (slika 11 c). Pjena veće gustoće kod koje je došlo do loma nakon 100 mm progiba, do kraja ispitivanja pokazala je najveću vrijednost apsorbirane energije među ispitanim uzorcima.

ZAKLJUČAK

Rezultati ispitivanja pokazali su da je moguće povećati sposobnost apsorpcije energije čeličnih profila njihovim ispunjavanjem aluminijskom pjenom. Pri provedenom ispitivanju povećanje nije bilo značajno zbog velike debljine stjenke u odnosu na poprečnu površinu profila. Smanjenjem debljine stjenke veći udio u deformaciji ovog kompozitnog materijala preuzela bi aluminijska pjena pa bi i povećanje sposobnosti apsorpcije bilo veće.
Ispunjavanjem profila pjenom veće gustoće povećala se je njegova krutost što je dovelo do njegovog loma na vlačnoj strani prilikom savijanja. Nakon loma dolazi do značajnog smanjenja apsorpcije energije ispitivanog kompozitnog materijala.

LITERATURA

[1] T. Filetin, I. Kramer, G. Marić, Metalne pjene - proizvodnja, svojstva i primjena, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2003.
[2] http://www.sciguru.com/newsitem/14590/plants-exhibit-wide-range-mechanical-properties-engineers-find
[3] http://www.see.ed.ac.uk/~mzaiser/4thyear/websites05/Campbell/theory.htm
[4] C. Kammer: „Aluminium foam“, TALAT Lecture 1410, Goslar, Germany, 1999
[5] http://www.alulight.com/en/downloads/alulight_datasheets_en2006.pdf

A BRIEF HISTORY OF TRIBOLOGY

KRATKA POVIJEST TRIBOLOGIJE

Krešimir Grilec, Vinko Ivušić

University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Croatia

Rewiev paper / Pregledni rad

Abstract
The word tribology was first used in 1966 by Peter Jost in a report entitled "Lubrication (Tribology), Education and Research - A Report on the Present Position and Industry's Needs" which was submitted to the Minister of State for Education and Science of the United Kingdom. Of course, people had been dealing with problems of friction and wear from the ancient times. A part of tribology which studies its historical aspect is called archeotribology. This paper gives an overview of the historical artefacts and records that show the importance of tribology in history.

Key words: archeotribology, friction, lubrication, wear

Sažetak
Riječ "tribologija" prvi put je spomenuta 1966. godine u izvještaju po nazivom "Podmazivanje (tribologija), obrazovanje i istraživanje – trenutno stanje i potrebe industrije" koji je Peter Jost podnio Ministarstvu prosvjete i znanosti Ujedinjenog Kraljevstva. Naravno ljudi su se bavili problemima trenja i trošenja od pradavnih vremena. Dio tribologije koji se bavi njenim povjesnim aspektom naziva se arheotribologija. U ovom radu dan je kratki pregled povijesnih artefakata i zapisa koji pokazuju važnost tribologije tijekom povijesti.

Ključne riječi: arheotribologija, trenje, podmazivanje, trošenje

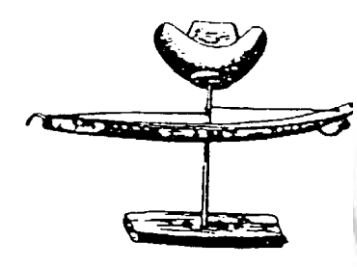
UVOD

Tribologija je znanost i tehnika o površinama u dodiru i relativnom gibanju i o pratećim aktivnostima. Ovo je prijevod službene definicije, [1], prvi put objavljene 1966. godine u izvještaju Radne grupe Ministarstva prosvjete i znanosti Ujedinjenog Kraljevstva, koju je vodio P. Jost, [2]. Naravno i prije prve upotrebe riječi "tribologija" ljudi su se bavili problemima trenja i trošenja.

Dio tribologije koji se bavi njenim povjesnim aspektom naziva se arheotribologija. Njen zadatak je istraživanje triboloških svojstava arheoloških artefakata, uključujući prevlake, klizne površine itd., kao i istraživanje drevnih tehnologija korištenih za njihovo dobivanje [3].

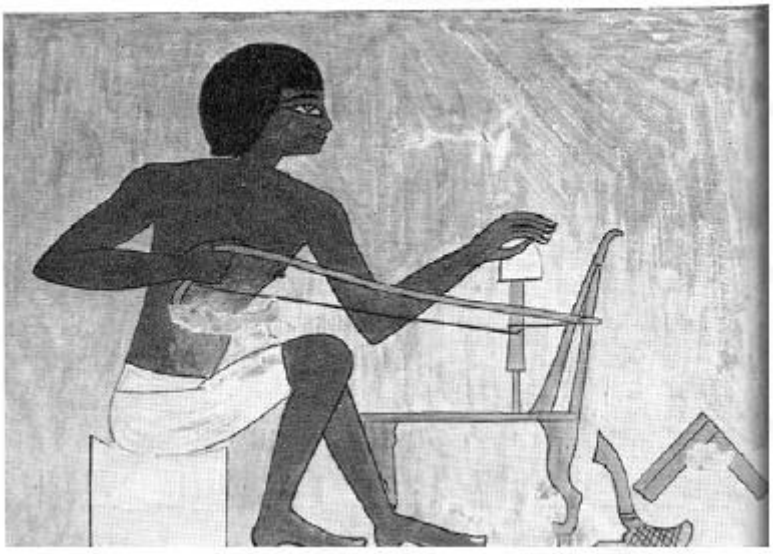
POVIJESNI PREGLED

Neka najvažnija otkrića čovječanstva blisko su povezana s tribologijom, na primjer otkriće vatre (prije ~ 800 000 godina). Postoje vrlo stari dokazi koji svjedoče o korištenju lučnih naprava kojima je toplina trenja korištena za paljenje vatre, slika 1.



Slika 1. Eskimska lučna naprava za paljenje vatre, [4]

Isti mehanizam može se koristiti i za trošenje podloge pa se slična naprava može iskoristiti za obradbu odvajanjem čestica npr. za bušenje, slika 2.



Slika 2. Rana egipatska bušilica korištena oko 1450 godine pr.Kr. [5]

Otkriće kotača također je povezano s tribologijom odnosno procesom trenja. Činjenica da je trenje kotrljanja manje od trenja klizanja koristi se već nekoliko tisuća godina, a najstariji artefakt koji to potvrđuje je tzv. Urski stijeg, drveni sanduk prevučen "lapis luzulijem" (poludragi kamen u to doba skuplji od zlata), slika 3 i 4.

Slika 3. Urski stijeg, Ur (Mezopotamija), 2600-2400 godina pr. Kr.

Slika 4. Urski stijeg (detalj)

Gradnja jedinog preostalog od sedam svjetskih čuda, piramide u Gizi (slika 5), također ima poveznicu s tribologijom.

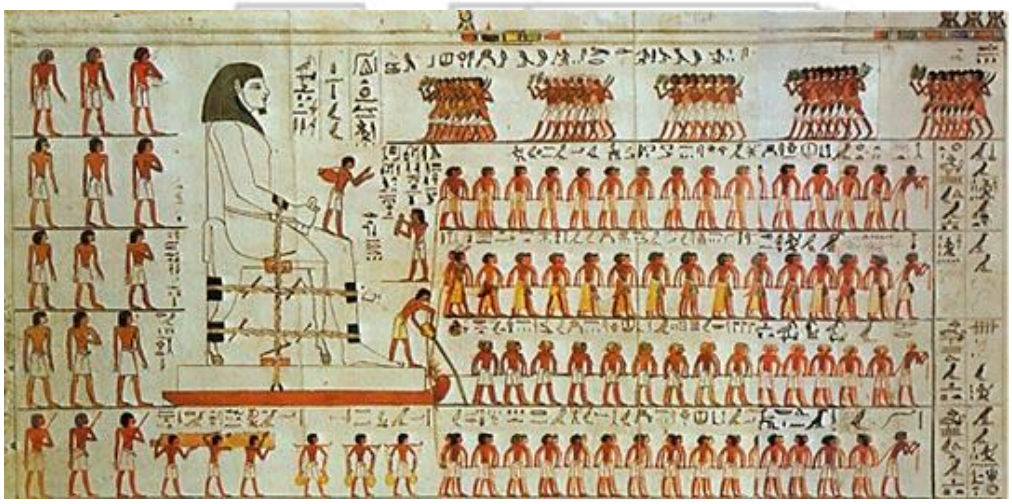
Slika 5. Piramide u Gizi

Iako je još uvijek nepoznanica kako su drevni Egipćani pomicali nekoliko tona teške blokove kamena, postoje dokazi da su od davnina neke teške predmete pomicali tako da su ih smjestili na saonice. Sa stanovišta tribologije zanimljivo je to da su ispred saonica prolijevali neku tekućinu kako bi olakšali pomicanje. Na slici 6 prikazan je "prvi" tribolog-podmazivač.

Slika 6. Podmazivač saonica pri transportu velike statue, Egipat (Saccara), oko 2400 godina pr .Kr. [3]

Nešto je poznatiji crtež pronađen u grobnici Djehutihotepa (namjesnik u 12. egipatskoj dinastiji za vrijeme Amenemheta II) kraj mjesta El Bersheh i potječe oko 1800. godine pr. Kr., slike 7, 8 i 9.

Slika 7. Crtež iz Djehutihotepove grobnice – El-Bersheh 1800 godina pr. Kr.



Slika 8. Rekonstrukcija crteža iz Djehutihotepove grobnice [6]

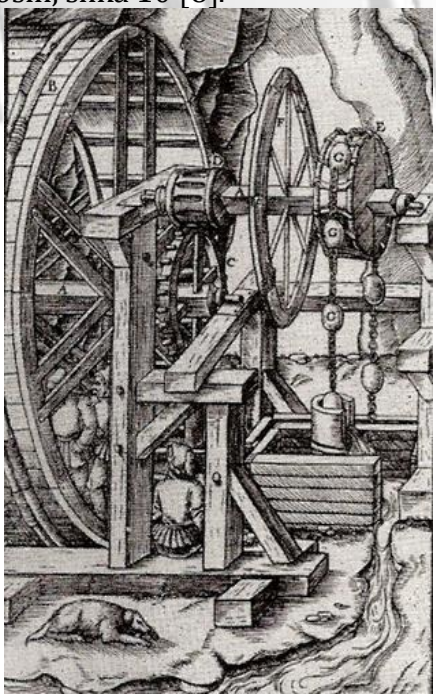
a) b)

Slika 9. Detalj: a) crteža sa slike 7, b) rekonstrukcije crteža sa slike 8

Crtež sa slike 8 ne može dati odgovor o kojoj se tekućini za podmazivanje radi. Jedno od mogućih objašnjenja dano je u [7]. Vidljivo je da teret vuku 172 radnika pri čemu je pretpostavka da svaki od njih može vući silom od 800 N što daje ukupnu silu od 172 × 800 N = 137,6 kN. Pretpostavljajući da je prema veličini statue težina tereta 600 kN, može se izračunati da je faktor trenja μ = 60 / 137,6 = 0,23. Taj iznos faktora trenja približno odgovara trenju vlažnog drveta po vlažnom drvu pa je zaključak bio da radnik polijeva drvene daske koje su postavljene na površinu ispred tereta. Naravno za ovakav zaključak je puno pretpostavki.

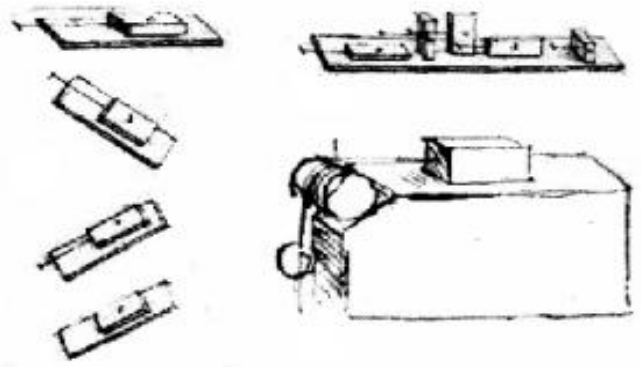
Prvi čvrsti dokaz podmazivanja dao je rimski autor Plinije Stariji (23 – 79. godina) koji je naveo listu korištenih maziva biljnog i životinjskog porijekla. Korištenje ulja za premazivanje vojnih štitova kako bi oni postali skliskiji spominje se u Bibliji, [3].
Za vrijeme Rimskog Carstva došlo je do razvoja prvobitnih strojeva koji su se koristili većinom u vojne svrhe, a koji su pri konstrukciji koristili neke tribološke principe. Tako Vitruvius (~ 80. – 15. godina pr.Kr.) spominje brončane pumpe koje je napravio grčki izumitelj iz Alexandrije Ctesibius (285. – 222. pr.Kr.) koje su se koristile za podizanje vode pri čemu je podmazivan dodir između klipa i cilindra. Pri izgradnji drvenih uređaja za podizanje vode koristile su se dvije vrste ležaja, kod jedne je osovina na kraju imala željeznu okruglu traku koja je klizala po ravnom željeznom dijelu umetnutom u drveni okvir, a kod druge je u provrte u gredi umetnuta željezna legura koja je formirala ležaj za osovinu [8].

Nakon pada Rimskog Carstva došlo je do dugog perioda u kojem nije bilo značajnih tehničkih inovacija. Iz tog perioda postoji knjiga o rudarstvu koju je napisao Georgius Agricola (1494. – 1555.) i u kojoj je između ostalog opisan i uređaj za podizanje vode čija je zanimljivost bila u tome da je imao izmjenjive zube lančanika i zupčanika koji su se mijenjali nakon što su se potrošili, slika 10 [8].



Slika 10. Uređaj za podizanje vode koji je opisao Agricola [8]

Razdoblje renesanse donosi novi razvoj znanosti. Prvim tribologom-znanstvenikom smatra se čuveni Leonardo da Vinci (1452. - 1519.). On je između ostalog proučavao fenomen trenja. Na slici 11 prikazane su skice kojima opisuje eksperimente koje je provodio.



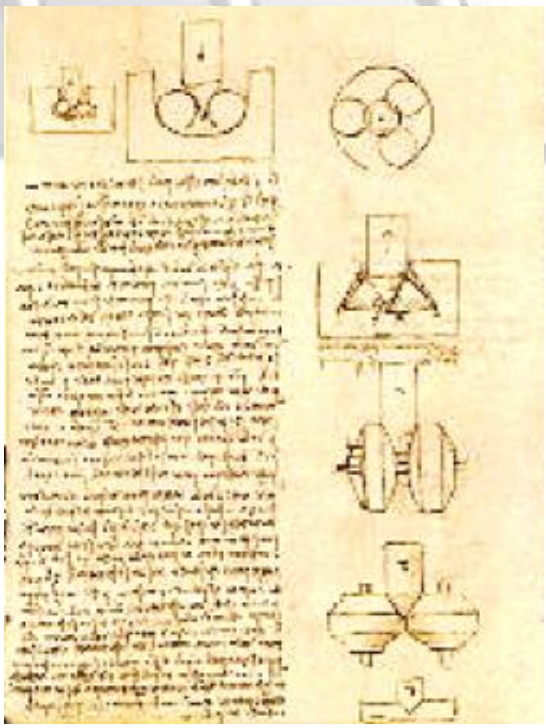
Slika 11. Skice Leonardovih eksperimenata s trenjem

Leonardo je izveo sljedeće zaključke [9]:

- Sila trenja tijela jednake mase neće se promijeniti iako se promjeni širina i duljina kontaktne površine.
- Ako se udvostruči normalna sila, udvostručit će se i sila trenja.
- Univerzalni koeficijent faktor je 0,25.

Naravno treći zaključak se kasnije pokazao netočnim.

Od Leonarda potječu i prve skice kotrljajućih ležajeva (slika 12). Koliko su oni slični suvremenim ležajevima vidljivo je na primjeru kugličnog ležaja (slika 13).



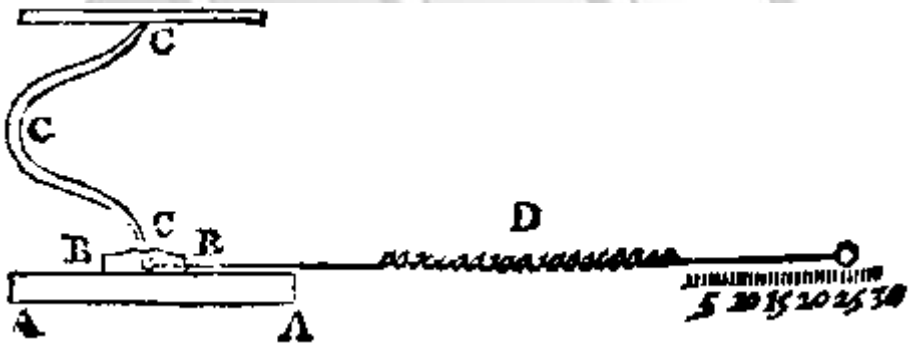
Slika 12. Skice različitih tipova kotrljajućih ležajeva

a) b) c)

Slika 13. Kuglični ležaj. a) Leonardova skica, b) model prema Leonardovoj skici, c) današnji kuglični ležaj

Eksperimenti koje je radio francuski znanstvenik Guillaume Amonton (1663. – 1705.) prema skici na slici 14, pri čemu je koristio oprugu za mjerenje sile, dali su sljedeće zaključke [9]:

- Sila trenja će se povećati ili smanjiti promjenom mase vučenog tijela, a neće se promjeniti promjenom površine kontakta.
- Sila trenja je jednaka za željezo, olovo, bakar i drvo u bilo kojoj kombinaciji ako je površina premazana sa svinjskom mašću.
- Univerzalni faktor trenja je 0,33.



Slika 14. Skica eksperimenata koje je provodio Guillaume Amonton

I Guillaume Amonton je vjerovao u postojanje univerzalnog faktora trenja.

Švicarski matematičar Leinhard Euler (1707. – 1783.) proučavao je klizanje tijela po kosini, definirao vezu između gravitacijske sile i sile trenja kao i vezu između faktora trenja i nagiba kosine:

$$\mu = \tan\alpha \qquad (1)$$

Osim navedenog prvi je spomenuo razliku između statičkog i kinetičkog trenja.

Francuski fizičar Charles Augustin Coulomb (1735. – 1806.) proučavao je Amontonov rad i proveo vlastita istraživanja. Rezultat su Coulombovi zakoni trenja [9]:

- Klizanjem drva po drvu u suhim uvjetima, trenje u početku raste, ali brzo postiže maksimum. Nakon toga je sila trenja proporcionalna opterećenju.
- Klizanjem drva po drvu, sila trenja je proporcionalna opterećenju pri svim brzinama, ali kinetičko trenje je mnogo manje od statičkog kad tijela dugo miruju.
- Kod klizanja metala po metalu bez podmazivanja, sila trenja je proporcionalna opterećenju bez razlike između statičkog i kinetičkog trenja.
- Klizanjem metala po drvu u suhim uvjetima, statičko trenje lagano raste s porastom vremena mirovanja i potrebno je 4, 5 ili više dana da dostigne svoj maksimum. Kod klizanja metala po metalu, maksimum se postiže gotovo trenutno, a za klizanje drva po drvu potrebna je jedna do dvije minute. Za klizanje drva po drvu ili metala po metalu u suhim uvjetima, brzina ima vrlo mali utjecaj na kinetičko trenje, ali za klizanje drva po metalu kinetičko trenje raste s brzinom.

Frank Philip Bowden (1903.– 1968.) i David Tabor (1913.– 2005.) usavršili su adhezivnu teoriju trenja koja je potvrdila da je sila trenja ovisna o stvarnoj kontaktnoj površini. Njihova adhezivna teorija mogla bi se sažeti sljedećim činjenicama, [10]:

- Stvarna površina kontakta je kod metala određena ravnotežom plastičnih deformacija materijala površina.
- Obje klizne površine su razdvojene slojem oksida i nečistoća čija se otpornost na smicanje mijenja od niskih vrijednosti do vrijednosti otpora na smicanje za podlogu.
- Pretežna komponenta sile trenja je sila potrebna za smicanje spoja na mjestu najmanjeg otpora.
- Postoje različiti utjecaji kod različitih materijala koji dovode do odstupanja od ovih općih konstatacija i oni se moraju od slučaja do slučaja odrediti.

1966. godine u izvještaju Radne grupe Ministarstva prosvjete i znanosti Ujedinjenog Kraljevstva (Jost-ov izvještaj) po prvi put se spominje termin TRIBOLOGIJA.

Taj događaj označio je početak novog razdoblja u razvoju upravljanja trenjem i trošenjem. Razvoj je bio potaknut i time što se u Jost-ovu izvještaju iznijelo uvjerljivu procjenu mogućnosti uštede na troškovima izazvanima trenjem i trošenjem u Ujedinjenom Kraljevstvu od 515.000.000 funti, što je tada iznosilo oko 1% njihova brutto nacionalnog proizvoda.

ZAKLJUČAK

Iako je riječ “tribologija” prvi put spomenuta 1966. godine, ljudi su se bavili problemom trenja i trošenja oo pradavnih vremena. Dio tribologije koji se bavi njenim povjesnim aspektom naziva se arheotribologija. Njen zadatak je istraživanje triboloških svojstava arheoloških artefakata kao i istraživanje drevnih tehnologija korištenih za njihovo

dobivanje.
Najvažnija otkrića čovječanstva blisko su povezana s tribologijom (otkriće vatre i kotača, gradnja velikih građevina) za što postoje arheološki artefakti. Prije svega oni su vezani za pojavu trenja i podmazivanja.
Prvim tribologom-znanstvenikom smatra se čuveni Leonardo da Vinci koji je između ostalog proučavao fenomen trenja. Kasnija istraživanja proširila su spoznaje iz njegovog doba.

LITERATURA

[1] ...., Glossary of terms and definitions in the field of friction, wear and lubrication -- tribology, OECD Publications, Paris 1969
[2] P. Jost, Department of Education and Science "Lubrication (Tribology), Education and Research - A Report on the Present Position and Industry's Needs", Her Majesty's Stationery Office, London 1966
[3] M. Nosonovsky, Oil as a lubricant in the ancient middle east, Tribology online 2, 2(2007), 44-49
[4] D. Dowson, "History of tribology", Longman, London - New York, 1979
[5] C.St.C. Davison, Wear prevention in early history, Wear 1 (1957/58), 155-159
[6] http://weekly.ahram.org.eg/2004/702/he1.htm
[7] D. Dawson, History of tribology, 2nd ed., PEP, London,1998
[8] C.St.C. Davison, Wear between 25 B.C. and 1700 A.D., Wear 2 (1958/59), 59-63
[9] http://www.nano-world.org/frictionmodule
[10] J. Verčon: Trenje suhih površina, Maziva i podmazivanje, JUGOMA, Zagreb, 1986

INHIBITION OF ACIDIC ALUMINIUM CORROSION USING ETHANOL SOLUTION OF LAVENDER ESSENTIAL OIL

Jasna Halambek[1], Katarina Berković[1], Miroslav Gojo[2]

[1]Faculty of Food Technology and Biotechnology, Pierottijeva 6, Zagreb, Croatia
[2]Faculty of Graphic Arts, Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Corrosion inhibition of aluminium in 1 M HCl solution using 30% (v/v) ethanol solution of *Lavandula angustifolia* L. oil was studied by potentiodynamic polarization and EIS methods. It was found that lavender oil effectively inhibits aluminium corrosion in concentration range from 50 to 500 ppm by volume. Polarization curves showed that lavender oil behaves as cathodic inhibitor for aluminium in HCl solution. EIS results confirmed that active compounds present in this oil have ability to form protective layer on aluminium surface. Inhibitive effect was probably caused by adsorption of active compounds such as linalool, linalyl acetate, 1,8-cineole and camphor on aluminium surface. This study showed that ethanol solution of *Lavandula angustifolia* L. oil could be used as an effective green corrosion inhibitor for aluminium corrosion in acidic medium, but must be handled as mixture of inhibitors which can act synergistically to inhibit aluminium corrosion.

Key words: corrosion, inhibition, lavender oil, polarization, EIS.

INTRODUCTION

Hydrochloric acid solution is the acid of choice for industrial chemical cleaning, pickling and electrochemical etching of aluminium and these processes result in substantial loss of base metal [1]. In an attempt to mitigate electrochemical corrosion of aluminium, the use of inhibitors is one of the best known methods of corrosion protection in aqueous solution. Despite the large number of compounds which are used as inhibitors to prevent metal corrosion, the discovery and development of novel corrosion inhibitors is required, because unfortunately, a lot of known and used inhibitors are dangerous to the environment and human health [2]. Nowadays, the plant extracts as ″green″ corrosion inhibitors are widely used, due to increasing environmental awareness and vigilance of the importance of protecting the nature. The inhibition efficiency of plant extracts is ascribed to the presence of complex organic compounds such as tannins, alkaloids, amino acids, organic acids, polyphenols etc. which contains the variety of different adsorption centers (heteroatoms, double bonds, aromatic rings). The use of these natural compounds as corrosion inhibitors has been widely investigated [3,4] and many studies have confirmed the efficiency of plant materials as corrosion inhibitors for aluminium in various media [5-7]. *Lavandula angustifolia* L. essential oil has been extensively used in fragrance industry, pharmaceutical industry and lately in food manufacturing as natural flavoring. The qualitative study of the lavender oil has shown a variable composition including mainly: linalool (35-37%), linalyl acetate (21-34%), 1,8-cineole (4-11%) and camphor (5-12%) [8]. Recently, we have reported the corrosion inhibition ability of *Lavandula angustifolia* L. for Al-3Mg corrosion in neutral medium, therefore this study is a continuation of the investigation inhibition properties of lavender oil [6]. The goal of this research was to investigate the effects of *Lavandula angustifolia* L. essential oil as a complex system on corrosion of aluminium in 1 M HCl solution. Corrosion parameters were studied using potentiodynamic polarization and EIS methods.

MATERIALS AND METHODS

Corrosion tests were performed using coupons prepared from 99.85% pure aluminium. The other components (wt %) were: Fe 0.08, Si 0.06 and Cu 0.001. The aggressive solution (1 M HCl) was made from analytical grade hydrochloric acid (37%) and deionised water. *Lavandula angustifolia* L essential oil was provided by "Aromara, Zagreb" and was dissolved in 96% ethanol; therefore 30% (v/v) solution was used as inhibitor (stock solution). A specific volume was taken from the stock solution and added directly to 1 M HCl solution to prepare the desired concentrations in range from 50 ppm to 500 ppm (v/v).

Potentiodynamic polarization measurements were carried out in a conventional three electrode cylindrical glass cell containing 650 mL of electrolyte with and without inhibitor. A saturated calomel electrode (SCE) and graphite electrode were used as reference and auxiliary electrodes, respectively. The working electrode (WE), cut from pure aluminium, was mounted in Teflon holder so that area of exactly 1 cm^2 was exposed to corrosive solution. Before measurements the sample surface was abraded with emery paper to a 1200 metallographic finish, rinsed with distilled water and acetone. The electrochemical

measurements were performed in the test solution after reaching the open-circuit potential (E_{ocp}). Potentiodynamic polarization studies were performed at scan rate of 0.4 mV s^{-1} in the potential range from ±150 mV with respect to the E_{ocp}. All reported potentials refer to SCE. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were carried out at the open circuit potential 30 minute after the electrode was immersed in the test solution. EIS measurements were performed in the frequency range from 100 kHz to 30 mHz with an a.c. voltage amplitude perturbation of 10 mV with five data points per decade. All electrochemical measurements were carried out using Potentiostat type VersaSTAT 3 (Princeton Applied Research), controlled by a personal computer.

RESULTS AND DISCUSSION

It is known that corrosion resistance of aluminium is a result of protective oxide layer, which prominently dissolves in acidic solutions, especially in hydrochloric acid solution. In this medium the main anodic reaction is the dissolution of aluminium in the form of Al^{3+} aqueous complexes, while a reduction of hydrogen ions is the main cathodic reaction [11]. Accordingly, the inhibitor may influence on either the anodic or cathodic reaction, or both. Potentiodynamic polarization curves obtained for aluminium in 1 M HCl solution in presence and absence of various concentrations of lavender oil at 298 K are shown in Fig.1.

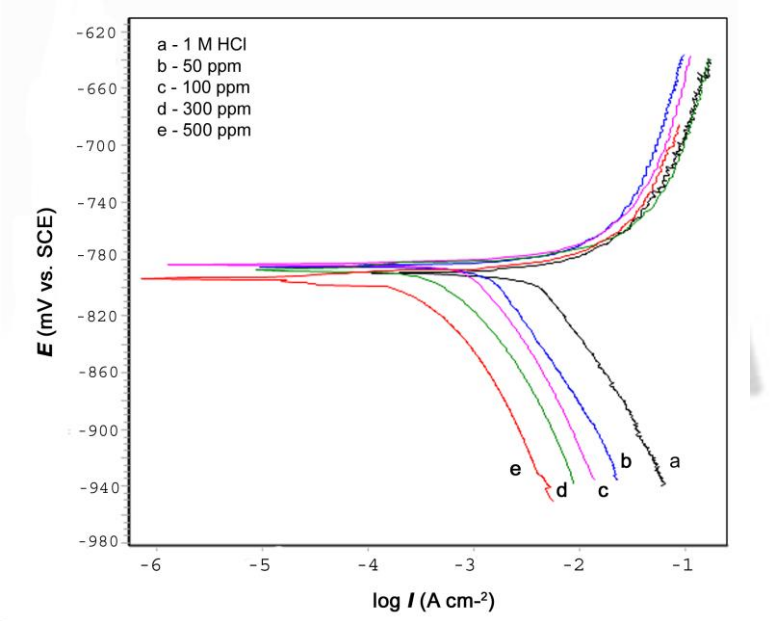


Figure 1. Potentiodynamic polarization curves for aluminium in 1 M HCl solution in the absence and presence of different concentrations lavender oil at 298 K.

It can be seen that the presence of lavender oil solution has almost no influence on the anodic polarization curves, so it does not affect the anodic reaction. From this figure it is quite clear that lavender oil causes a decrease of cathodic current densities. It is important to note that in anodic domain Tafel region is not observed, so the corrosion current density values were determined by extrapolation the cathodic linear region back to the corrosion potential.

The values of corrosion potentials (E_{corr}), corrosion current densities (i_{corr}), cathodic Tafel slope values (b_c), corresponding inhibition efficiencies (η_p(%)) and surface coverage degrees (θ) are summarized in Table 1.

Table 1. Potentiodynamic polarization parameters obtained for aluminium in 1 M HCl solution in absence and presence of different concentration of *Lavandula angustifolia* L oil at 25 °C.

c (ppm)	E_{corr} (mV_{SCE})	I_{corr} (mA cm^{-2})	$-b_c$ (mV dec^{-1})	θ	η_p (%)
0	-790	8.475	130	-	-
50	-786	2.115	126	0.750	75.0
100	-784	1.821	128	0.785	78.5
200	-787	1.573	125	0.814	81.4
300	-788	1.331	122	0.843	84.3
400	-790	1.022	129	0.879	87.9
500	-793	0.829	127	0.902	90.2

The degree of coverage of the aluminium surface by molecules of the inhibitor (θ) can be expressed according to the following equation (1):

$$\theta = \frac{I_{corr} - I'_{corr}}{I_{corr}} \qquad (1)$$

where I_{corr} and I'_{corr} are the corrosion current densities in the absence and presence of inhibitor. While the inhibition efficiency (η_p (%)) is calculated using the equation (2):

$$\eta_p(\%) = \theta \cdot 100 \qquad (2)$$

From Table 1 is evident that corrosion current densities decrease with increasing lavender oil concentration, while inhibition efficiency (η_p (%)) values increase with concentration and reach a maximum value of 90.2 % for addition of 500 ppm of lavender oil. From Figure 1 and Table 1 is also evident that the E_{corr} and b_c values are almost constant in the presence of inhibitor (around -790 mV and 130 mV/dec). This results indicate that investigated lavender oil acts by simply blocking the available surface area by formation of a barrier film on electrode surface, without changing the aluminium corrosion mechanism.

The corrosion behavior of aluminium in 1M HCl solution in absence and presence of lavender oil is also investigated by EIS method at 298 K and obtained Nyquist plots are shown in Fig. 2.

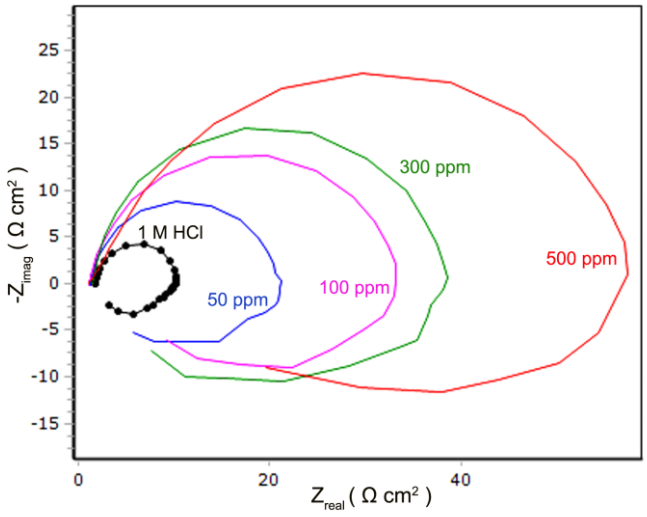


Figure 2. Nyquist plots for aluminium in 1 M HCl solution in absence and presence of different concentrations of lavender oil at 298 K.

The impendance spectrum consists of a large capacitive loop at high frequency and large inductive one at low frequency. From the mentioned two time constants can be observed (R_p and R_{ind}). Moreover, the appearance of the inductive loop with presence of all investigated concentrations of lavender oil indicates that this oil does not affect the anodic process. This result is in a good agreement with that obtained from polarization measurements.

Furthermore, the diameter of the capacitive loop in the presence of inhibitors is larger than that in blank solution, and enlarges with the increased inhibitor concentration. Figure 3 represents the equivalent circuit used to fit experimental data, where R_s represents the solution resistance, *CPE* is a constant phase element and R_p is the polarization resistance. Inductive elements (R_{ind} and L) are quite common for aluminium impedance behavior in acid solution [10]. The charge transfer resistance R_{ct} corresponds to the sum of R_p and R_{ind}.

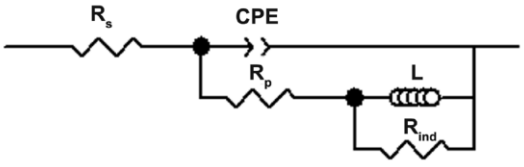


Figure 3. Equivalent circuit diagram.

The impedance, Z_{CPE}, of *CPE* is composed of a component A and coefficient n and takes a form (3):

$$Z_{CPE} = A^{-1}(i\omega)^{-n} \qquad (3)$$

The parameter n represents different physical phenomena such as surface inhomogeneity. The impedance parameters derived using equivalent circuits are listed in Table 2.

Table 2. EIS parameters obtained for aluminium in 1 M HCl solution in absence and presence of lavender oil at 298 K.

c (ppm)	R_s (Ω cm^2)	R_p (Ω cm^2)	CPE (μF cm^{-2})	n	R_{ind} (Ω cm^2)	L (H cm^2)	R_{ct} (Ω cm^2)	η_{eis} (%)
0	0.95	1.3	43.7	0.989	6.8	9.93	8.1	-
50	1.23	2.8	19.0	0.967	18.2	13.8	21.0	61.4
100	1.15	5.7	12.0	0.958	27.5	19.2	33.2	75.6
200	1.08	5.1	11.3	0.952	30.2	20.8	36.7	77.9
300	1.40	4.0	10.5	0.974	34.2	30.5	40.5	80.0
400	0.84	2.6	8.9	0.926	42.1	33.2	44.7	81.9
500	1.25	8.9	6.8	0.899	49.8	39.7	58.6	86.2

Inspection of Table 2 reveals that R_{ct} values increase, while *CPE* decrease with the incresing concentration of lavander oil. This decrease of *CPE* values in comparision with that in HCl solution without inhibitors can result from an increase in the thickness of the electrical double layer and suggests that the adsorption of active molecules present in this oil take place on aluminium surface in acidic solution.

Inhibition efficiency (η_{eis} %) is calculated using the equation (4):

$$\eta_{eis}(\%) = \left(\frac{R'_{ct} - R_{ct}}{R'_{ct}} \right) \times 100 \qquad (4)$$

where R'_{ct} and R_{ct} are charge transfer resistance with and without inhibitor, respectively. Calculated inhibition efficiency values are not the same, as that obtained from polarization method, but the trend is similar and reaching a maximum value of 86.2 % for 500 ppm of lavender oil.

CONCLUSIONS

Lavandula angustifolia L. oil used as 30% ethanol solution acted as an effective corrosion inhibitor for aluminium in 1 M HCl solution. Polarization studies showed that this oil induces a decrease in the cathodic current densities without affecting the anodic polarization behavior, so it behaves as cathodic inhibitor. Results obtained from EIS method showed that with the increasing concentration of lavander oil R_{ct} values increase, while *CPE* decreases. This may be a result from an increase in the thickness of the

electrical double layer and suggests the adsorption of different organic compounds present in lavander oil on the aluminium surface. These active molecules such as linalool, lynalil acetate, 1,8-cineole, camphor etc. can be adsorbed *via* their adsorption centres such as oxygen atom, double bonds and aromatic rings and act sinergistically to inhibit aluminium corrosion. These findings indicate that *Lavandula angustifolia* L. oil is a potential non-toxic corrosion inhibitor.

REFERENCES

[1] E. A. Noor, Evaluation of inhibitive action of some quaternary N-heterocyclic compounds on the corrosion of Al–Cu alloy in hydrochloric acid, Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 533-541.
[2] E. Stupnišek-Lisac, A. Gazivoda, M. Madžarac, Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid , Electrochim. Acta 47 (2002) 4189 -4194.
[3] A. Ostovari, S.M. Hoseinieh, M. Peikari, S.R. Shadizadeh, S.J. Hashemi, Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsone, Gallic acid, a-D-Glucose and Tannic acid), Corros. Sci. 51 (2009) 1935–1949
[4] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Khayatkashani, N. Soltani, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of Punica granatum peel and main constituents, Mater. Chem. Phyis. 131 (2012) 621– 633.
[5] S. Deng, X. Li, Inhibition by Jasminum nudiflorum L. leaves extract of the corrosion of aluminium in HCl solution, Corr. Sci. 64 (2012) 253-262.
[6] J. Halambek, K. Berković, J. Vorkapić-Furač, The influence of Lavandula angustifolia L. oil on corrosion of Al-3Mg alloy, Corr. Sci. 52 (2010) 3978-3983.
[7] J. Halambek, K. Berković, J. Vorkapić-Furač, Laurus nobilis L. oil as green corrosion inhibitor for aluminium and AA5754 aluminium alloy in 3% NaCl solution, Mater. Chem. Phys. 3 (2013) 788-795.
[8] C. D. Porto, D. Decorti, I. Kikic, Flavour compounds of Lavandula angustifolia L. to use in food manufacturing: Comparison of three different extraction methods, Food Chem. 112 (2009) 1072 -1078.
[1] M. Šeruga, D. Hasenay, Electrochemical and surface properties of aluminium in citric acid solutions, J. Appl. Elexctrochem. 31 (2001) 961-967.
[9] M. Metikoš-Huković, R. Babić, Corrosion protection of aluminium in acidic chloride solution with nontoxic inhibitors, J. Appl. Electrochem. 28 (1998) 433-439.

EFFECT OF POLY(ETHYLENE GLYCOL) ON THERMAL DEGRADATION OF POLY(VINYL CHLORIDE)/POLY(ETHYLENE OXIDE) BLENDS

UTJECAJ POLI(ETILEN-GLIKOLA) NA TOPLINSKU RAZGRADNJU MJEŠAVINA POLI(VINIL-KLORID)/POLI(ETILEN-OKSID)

Miće Jakić, Nataša Stipanelov-Vrandečić, Ivka Klarić

University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Department of Organic Technology, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia, e-mail: mjakic@ktf-split.hr

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Poly (vinyl chloride) (*PVC*) is one of the most important thermoplastics and has a wide applicability due to its good compatibility with a range of different additives. Because of today's environmental requirements it is necessary to explore new environmentally-friendly materials such as poly(ethylene glycol) (*PEG*) and poly(ethylene oxide) (*PEO*) for PVC modification. *PEG* and *PEO* are semi-crystalline, biocompatible, biodegradable and water-soluble polyethers. *PEG* refers to an oligomer (molecular weight below 20,000) and *PEO* is polymer of ethylene oxide commercially available in the wide range of molecular weights (20,000 – 8,000,000). *PEG* and *PEO* have different physical properties due to chain length effect, but their chemical properties are nearly identical. It was found that the addition of *PEG* can accelerate the removal of HCl in chemical recycling processes of waste containing PVC. Therefore, the effect of *PEG* on thermal stability of *PVC/PEO* blends was investigated in this work by differential scanning calorimetry (DSC) and nonisothermal thermogravimetry (*TG*) in an inert atmosphere. The interaction of blend components and its degradation products were evaluated by comparison of the experimental *TG* curves with those calculated according to the additivity rule. The activation energies of the *PVC/PEO/PEG* blends thermal degradation were calculated by Flynn-Wall-Ozawa method from the *TG* curves recorded at multiple heating rates.

Key words: differential scanning calorimetry, nonisothermal thermogravimetry, poly(ethylene glycol), poly(vinyl chloride)

Sažetak

Poli(vinil-klorid) (*PVC*) je širokoprimjenljivi plastomer koji svoju raznoliku primjenu može zahvaliti dobroj kompatibilnosti s nizom dodataka čime se dobije materijal željenih svojstava. Zbog današnjih zahtjeva za očuvanjem okoliša od interesa je istraživati nove mogućnosti modifikacije *PVC*-a ekološki prihvatljivim materijalima kao što su poli(etilen-glikol) (*PEG*) i poli(etilen-oksid) (*PEO*). *PEG* i *PEO* su djelomično kristalni, biokompatibilni, biorazgradljivi i vodotopljivi polieteri. PEG je oligomer (molekulske mase do 20000) a *PEO* je polimer etilen-oksida komercijalno dostupan u širokom rasponu molekulskih masa (20000 - 8 000000). Ovi se polimeri razlikuju u fizikalnim svojstvima zbog različite duljine lanaca dok su im kemijska svojstva vrlo slična. Nađeno je da dodatak *PEG*-a može ubrzati proces uklanjanja HCl-a u kemijskim postupcima recikliranja polimernog otpada koji sadrži *PVC*. Stoga je u ovom radu istraživan utjecaj niskomolekulnog dodatka *PEG*-a na toplinsku stabilnost *PVC/PEO* mješavina diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (*DSC*) i neizotermnom termogravimetrijom (*TG*) u inertnoj atmosferi. Interakcije polimera i njihovih razgradnih produkata procijenjene su usporedbom eksperimentalnih *TG* krivulja s onima izračunatim na osnovu pravila aditivnosti. Iz TG krivulja snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja izračunate su aktivacijske energije toplinske razgradnje primjenom Flynn-Wall-Ozawa metode.

Ključne riječi: diferencijalna pretražna kalorimetrija, neizotermna termogravimetrija, poli(etilen-glikol), poli(vinil-klorid)

UVOD

Poli(vinil-klorid) (*PVC*) je dobro poznati široko primjenljivi plastomer koji svoju široku primjenu može zahvaliti dobroj kompatibilnosti s nizom dodataka čime se dobije materijal željenih svojstava. Zbog današnjih zahtjeva za očuvanjem okoliša od interesa je istraživati nove mogućnosti modifikacije *PVC*-a ekološki prihvatljivim materijalima. Zamjenom konvencionalnih aditiva za *PVC*, npr. potencijalno štetnih niskomolekulnih spojeva (ftalata) ili polimernih modifikatora (kloriranog polietilena), netoksičnim i biorazgradljivim materijalima smanjuje se količina biološki nerazgradljivog plastičnog otpada.
Poli(etilen-oksid) (*PEO*) je relativno jeftin, vodljivi, vodotopljivi i biorazgradljivi polimer. Pokazuje izvrsnu preradljivost i izvanredna mehanička svojstva. Ima vrlo široku primjenu, npr. kao komponenta ambalažnih (nano) materijala i poljoprivrednih filmova, u tekstilnoj industriji, industriji premaza, za pripremu lijekova s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari, u obliku hidrogela kao potpora rastu živčanih stanica, kao čvrsti elektrolit u baterijama, materijal za pohranu toplinske energije, itd [1,2]. Vrlo sličan *PEO*-u je poli(etilen-glikol) (*PEG*). *PEG* je oligomer (molekulske mase do 20 000) dok je *PEO* polimer etilen-oksida komercijalno dostupan u širokom rasponu molekulskih masa (20 000 - 8 000 000). Razlikuju se po duljini lanca i krajnjim skupinama, po fizičkim svojstvima (npr. viskoznosti), dok su im kemijska svojstva vrlo slična. Također je nađeno da *PEG* može ubrzati proces uklanjanja HCl-a u kemijskim postupcima recikliranja polimernog otpada koji sadrži *PVC* i da pritom nije potrebno dodavati alkalne katalizatore jer ne nastaju toksični nusproizvodi poput KCl-a [3].

P bilježi se stalni godišnji rast proizvodnje i potrošnje polimernih smjesa, mješavina i kompozita posljednjih desetljeća. Također, mogućnost recikliranja i ponovne uporabe polimernih materijala dodatno je privuklo pozornost budući da je pitanje odlaganja otpada danas iznimno aktualno. Stoga je cilj ovoga rada bio istražiti na koji način dodatak *PEG*-a utječe na toplinsku stabilnost *PVC/PEO* mješavina, odnosno istražiti toplinsku stabilnost komponenata mješavine budući da su one izložene djelovanju topline tijekom proizvodnje i uporabe.

MATERIJALI I METODE

Materijal i priprema

Za pripremu mješavina upotrijebljeni su komercijalni polimerni prahovi *PVC*-a (M_v = 86000) proizvođača Solvin, Belgija, *PEO*-a (M_v = 100 000) i *PEG*-a (*Mv* = 3400) proizvođača Dow Chemical, *SAD*. Mješavine *PVC/PEO* različitih masenih omjera (100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 i 0/100) bez i s dodatkom 10 mas.% *PEG*-a pripremljene su u laboratorijskom ekstruderu (Dynisco, Qualitest North America, *SAD*) pri 160 ^{o}C i brzini pužnog vijka 180 okr/min. Nakon ekstrudiranja uzorci su toplo presani. Da bi se spriječila toplinska razgradnja *PVC*-a tijekom ekstrudiranja u mješavine je dodano 2 mas.% Ca/Zn stabilizatora (Reapack B-NT/7060). Mješavinu 100/0/10 s dodatkom 10 mas.% *PEG*-a nije bilo moguće pripremiti ekstrudiranjem.

Difrencijalna pretražna kalorimetrija (*DSC*)

Toplinske karakteristike *PVC/PEO/PEG* mješavina određene su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (Mettler Toledo DSC 823^e) u atmosferi dušika(50 cm^3min^{-1}). Za određivanje staklišta (T_g) uzorci su zagrijavani i hlađeni brzinom 20 °$Cmin^{-1}$ od -90 do 120 °C. Pri temperaturi -90 i 120 °C uzorci su zadržavani po 5 minuta. Staklište je određeno iz drugog ciklusa zagrijavanja kao temperatura početka prijelaza, T_g. Tališta (T_m) su određena kao temperatura početka prijelaza, $T_{m,p}$, i kao temperatura u vrhu endoterme, $T_{m,m}$ iz *DSC* krivulja snimljenih brzinom zagrijavanja 10 °$Cmin^{-1}$ od 25 do 120 °C. Entalpija taljenja, ΔH_m, određena je kao površina ispod endoterme.

Dinamička termogravimetrija (*TG*)

Toplinska razgradnja istraživanih polimera provedena je dinamičkom termogravimetrijom pomoću PerkinElmer Pyris 1 TGA uređaja. *TG* krivulje *PVC/PEO/PEG* mješavina snimljene su u struji dušika (30 cm^3min^{-1}) u temperaturnom području 50 - 650 °C brzinom zagrijavanja 2,5 °$Cmin^{-1}$. Određene su karakteristike termogravimetrijskih (*TG*) i diferencijalnih termogravimetrijskih (*DTG*) krivulja za prvi stupanj razgradnje: temperatura pri kojoj polimer izgubi 5% početne mase ($T_{5\%}$), temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}), maksimalna brzina razgradnje (R_{max}), gubitak mase (**Δm**) i ostatna masa (m_f) nakon prvog razgradnog stupnja. Interakcije polimera i njihovih razgradnih produkata procijenjene su usporedbom eksperimentalnih TG krivulja s onima izračunatim na osnovi pravila aditivnosti. Veličina interakcija izražena je kao razlika konverzija, $\Delta\alpha = (\alpha_{exp} - \alpha_{rač})/ \alpha_{rač}$. Iz *TG* krivulja snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja izračunate su energije aktivacije toplinske razgradnje istraživanih mješavina primjenom Flynn-Wall-Ozawa metode [4]:

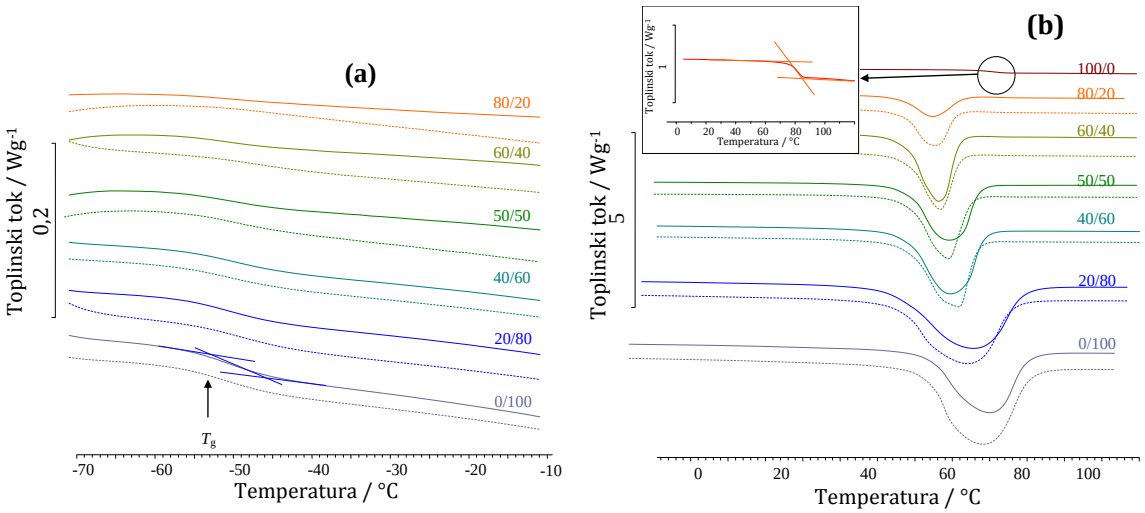
$$\log \beta = \log \frac{AE_{FWO}}{Rg(\alpha)} - 2{,}315 - 0{,}4567 \frac{E_{FWO}}{RT} \qquad (1)$$

Crtanjem ovisnosti *logβ* nasuprot *1/T* za svaku odabranu konverziju (α=konst.) dobije se pravac iz čijeg se nagiba odredi energija aktivacije (*E*).

REZULTATI I RASPRAVA

Difrencijalna pretražna kalorimetrija

Rezultati istraživanja utjecaja dodatka *PEG*-a na toplinsku stabilnost *PVC/PEO* mješavina diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom prikazani su normaliziranim *DSC* krivuljama (slika 1). Značajke *DSC* krivulja *PVC/PEO* i *PVC/PEO/PEG* mješavina prikazane su u tablici 1.



Slika 1. Normalizirane *DSC* krivulje zagrijavanja, (a) staklišta i (b) tališta *PVC/PEO* (——) i *PVC/PEO/PEG* (·····) mješavina različitog sastava

b °Na *DSC* krivulji zagrijavanja *PEO-a* (0/100) (slika 1a) vidljiva je jedna endoterma koja predstavlja taljenje kristalne faze djelomično kristalnog *PEO*-a temperature taljenja 60 °C ($T_{m,p}$), odnosno 68 °C ($T_{m,m}$) (slika 1b). Na *DSC* krivuljama zagrijavanja *PVC/PEO* mješavina ostalih sastava uočava se endoterma koje odgovara talištu *PEO*-a (slika 1). Staklište "čistog" *PVC*-a u mješavinama nije bilo moguće odrediti zbog preklapanja s endotermnim pikom taljenja *PEO*-a (slikaTakođer nije moguće odrediti staklište *PEO*-a u mješavinama sastava 60/40 i 80/20 budući da je udio amorfne faze PEO-a u ovim mješavinama toliko mali da je ispod granice detekcije *DSC* uređaja. Postojanje jedinstvenog staklišta mješavine koje se nalazi između staklišta čistih polimera smatra se kriterijem mješljivosti [5]. Kod istraživanih *PVC/PEO/PEG* mješavina nije uočen pomak staklišta mješavina u odnosu na staklišta čistih polimera(tablica 1). Sniženje tališta djelomično kristalnog polimera u mješavini s amorfnim također je pokazatelj mješljivosti polimera, odnosno ukazuje na postojanje interakcija. Ovisnost tališta kristalne komponente o povećanju udjela amorfnog polimera u *PVC/PEO* mješavinama vidljiva je u tablici 1. $_{m,}$°ali se$_{m,p}$

Štoviše, vrijednosti staklišta za odgovarajuće sastave gotovo su identične mješavini *PVC/PEO* bez dodatka *PEG*-a (tablica 1).

Tablica 1. Značajke *DSC* krivulja *PVC/PEO* i *PVC/PEO/PEG* mješavina

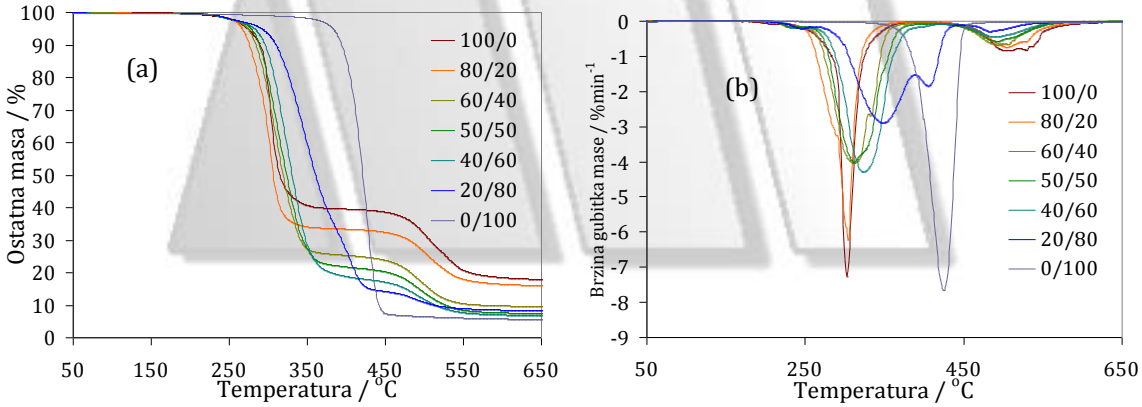
Sastav		**100/0**	**80/20**	**60/40**	**50/50**	**40/60**	**20/80**	**0/100**
Značajke		***PVC/PEO***						
T_g / °C		77,7	-	-	-54	-55	-54	-56
T_m / °C	**$T_{m,p}$**	-	60	61	60	61	60	61
	$T_{m,m}$	-	65	66	65	65	65	72
ΔH_m / Jg^{-1}		-	-28	-65	-80	-98	-135	-160

Značajke		PVC/PEO/PEG						
T_g / °C		-	-	-	-54	-56	-55	-56
T_m / °C	$T_{m,p}$	-	59	59	59	59	59	60
	$T_{m,m}$	-	66	63	64	66	67	68
ΔH_m / Jg^{-1}		-	-42	-76	-97	-104	-133	-161

Dodatkom *PVC*-a u mješavinu $T_{m(max)}$ snizuje se neznatno, dok $T_{m(onset)}$ ostaje nepromijenjeno za sve sastave. Smanjenjem masenog udjela *PEO*-a u mješavini vrijednosti entalpija ΔH_m se smanjuju, što je sukladno *DSC* rezultatima za mješavinu *PVC/PEO/PEG* (tablica 1).temelju

Dinamička termogravimetrija (*TG*)

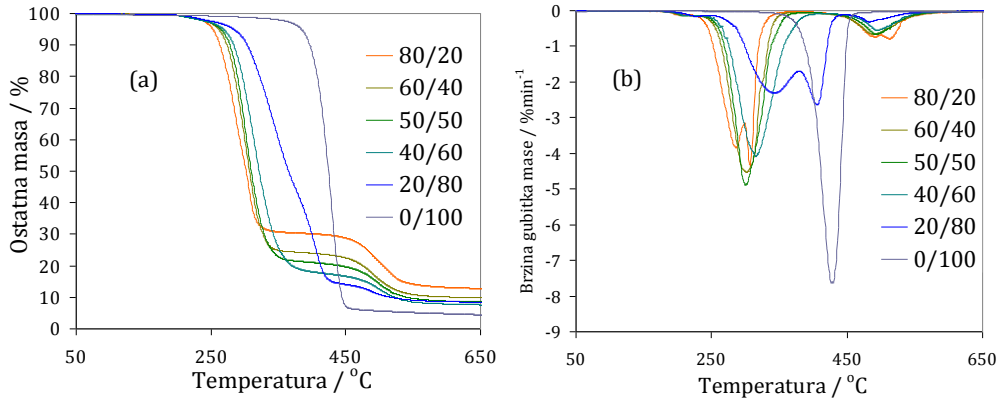
Na slici 2a prikazan je rezultat dinamičke termogravimetrijske razgradnje *PVC/PEO* mješavina u inertu pri brzini zagrijavanja 2,5 °C/min. Razgradnja "čistog" *PVC*-a odvija se u temperaturnom području od 220 do 600 °C kroz dva temeljna razgradna stupnja što se očituje pojavom dvaju pikova na *DTG* krivulji. U prvom razgradnom stupnju do 400 °C autokatalitičko dehidrokloriranje *PVC*-a je osnovni razgradni proces praćen sporednim procesima umreženja, ciklizacije poliena i nastajanja benzena [6].



Slika 2. *TG* (a) i *DTG* (b) krivulje dinamičke razgradnje mješavina *PVC/PEO* različitog sastava pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1}

Toplinska razgradnja "čistog" *PEO*-a odvija se u jednom razgradnom stupnju, jedan pik na *DTG* krivulji, u temperaturnom području od 320 do 450 °C (slika 2b) statističkim cijepanjem lanca pri čemu nastaju niskomolekulni spojevi, uglavnom α-peroksidi i esteri mravlje kiseline [7]. Na *DTG* krivulji mješavine sastava 20/80 uočavaju se dva maksimuma u prvom razgradnom stupnju (slika 2b). Prvi se odnosi na dehidrokloriranje *PVC*-a, a drugi na razgradnju *PEO*-a. Kod ostalih mješavina ovi su se maksimumi "stopili" u jedan. Povećanjem brzine zagrijavanja *TG* krivulje svih istraživanih mješavina pomiču se u desno

k višim temperaturama. Toplinska razgradnja mješavina *PVC/PEO/PEG* također se odvija kroz dva osnovna razgradna stupnja (slika 3).



Slika 3. *TG* (a) i *DTG* (b) krivulje dinamičke razgradnje mješavina *PVC/PEO/PEG* različitog sastava pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1}

Da bi se utvrdio utjecaj *PEG*-a na toplinsku stabilnost *PVC/PEO* mješavina, iz *TG* i *DTG* krivulja snimljenih pri četiri različite brzine zagrijavanja određene su značajke razgradnog procesa *PVC/PEO* mješavina u prvom stupnju razgradnje i prikazane u tablici 2. Povećanjem udjela *PEO*-a u mješavini vrijednosti temperature $T_{5\%}$ i T_{max} povećavaju se za sve četiri brzine zagrijavanja. Maksimalna brzina razgradnje (R_{max}) za sve sastave *PVC/PEO* mješavina su približno jednakih vrijednosti, osim za "čisti" *PEO* (0/100) koji za sve brzine zagrijavanja pokazuje najveće vrijednosti R_{max}.

Tablica 2. Karakteristike procesa dinamičke toplinske razgradnje mješavina *PVC/PEO* u prvom stupnju razgradnje za sve brzine zagrijavanja

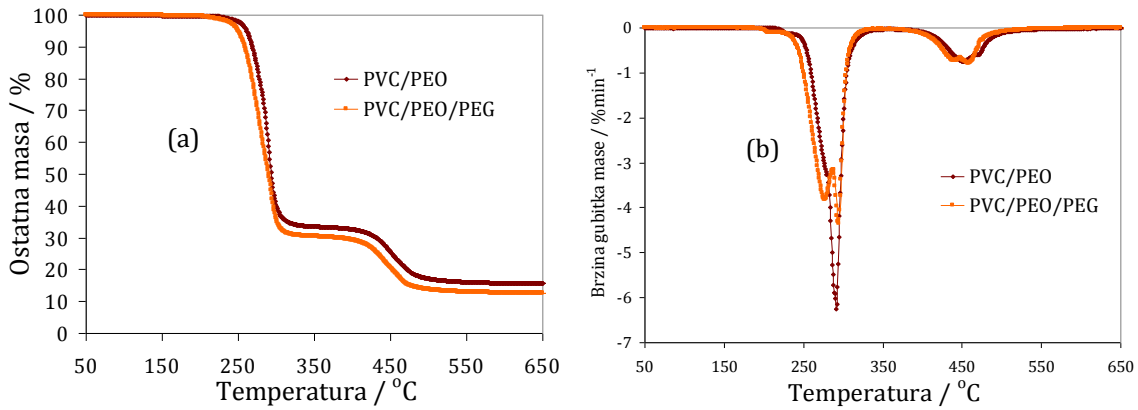
Oznaka	β / °C min^{-1}	$T_{5\%}$ / °C	T_{max} / °C	R_{max} / %/min	Δm / %	m_f / %
100/0	**2,5**	266	291	5,5	60,5	39,5
	5	272	303	12,2	61,2	38,8
	10	284	318	17,3	61,2	38,8
	20	300	329	25,6	60,4	39,7
80/20	**2,5**	261	289	4,9	66,6	33,4
	5	273	301	10,8	66,5	33,5
	10	286	315	18,9	66,6	33,4
	20	299	324	29,5	66,4	33,6
60/40	**2,5**	267	297	4	74,9	25,1
	5	279	314	7,8	75	25
	10	292	328	15,3	74,8	25,2
	20	306	341	27,2	74,7	25,3
50/50	**2,5**	271	300	3,9	78,6	21,4
	5	283	314	7,9	78,4	21,6
	10	297	331	16,6	78,4	21,6
	20	310	344	29,8	78,6	21,5
40/60	**2,5**	274	308	4,2	82	18
	5	285	319	7,9	82,2	17,8
	10	298	332	16,6	82,3	17,7
	20	315	351	29,7	82,2	17,8
20/80	**2,5**	281	327	2,8	85,8	14,2
	5	292	336	5,7	85,9	14,1
	10	304	348	11,8	86,2	13,8
	20	321	363	23	86,6	13,4
0/100	**2,5**	355	388	7,1	95	5
	5	367	401	15,4	95,3	4,7
	10	376	408	26,1	94,8	5,2
	20	391	421	42,5	95,1	4,9

Tablica 3. Karakteristike procesa dinamičke toplinske razgradnje mješavina *PVC/PEO/PEG* za sve brzine zagrijavanja

Oznaka	β / °C min^{-1}	$T_{5\%}$ / °C	T_{max} / °C	R_{max} / %/min	Δm / %	m_f / %
80/20	**2,5**	251	278	3,6	69,6	30,4
	5	269	301	7,1	70,8	29,2
	10	288	316	15,3	69,3	30,7
	20	301	329	28,2	69,2	30,8
60/40	**2,5**	258	291	4,4	75,8	24,2
	5	274	307	8,0	76,1	23,9
	10	296	325	16,0	76,5	23,5
	20	311	344	29,7	76,8	23,2
50/50	**2,5**	261	291	4,6	78,9	21,1
	5	279	310	8,5	80,3	19,7
	10	300	331	17,3	80,8	19,2
	20	316	352	30,9	81,0	19,0
40/60	**2,5**	264	301	3,9	84,4	17,6
	5	281	323	8,2	82,7	17,3
	10	301	341	15,8	83,7	16,3
	20	316	355	29,8	83,6	16,4
20/80	**2,5**	275	323	2,3	85,9	14,1
	5	293	342	4,7	86,7	13,3
	10	312	357	9,4	86,9	13,1
	20	328	374	19,0	87,3	12,7
0/100	**2,5**	353	388	7,0	96,5	3,4
	5	366	403	14,6	96,0	4,0
	10	380	415	26,0	96,0	4,0
	20	395	427	42,0	95,9	4,1

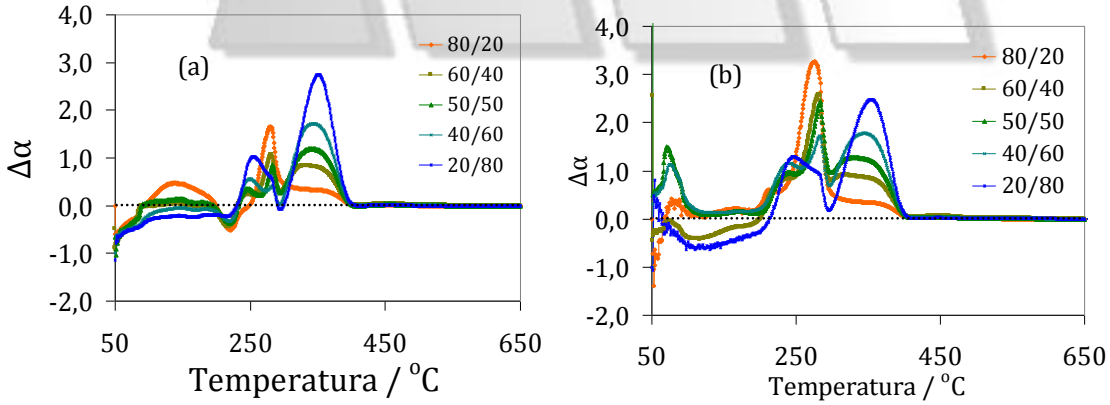
Također, povećanjem udjela *PEO*-a u mješavini vrijednosti m_f linearno se smanjuju, dok se vrijednosti Δm istovremeno povećavaju. Značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje mješavina *PVC/PEO/PEG* u usporedbi s mješavinama *PVC/PEO* bez dodatka *PEG*-a (tablica 3), za sve brzine zagrijavanja u prvom stupnju razgradnje, pokazuju određena odstupanja. Primjerice, za sastav mješavine 80/20 (slika 4), pri brzini zagrijavanja 2,5 ^{o}Cmin^{-1}, $T_{5\%}$ za mješavinu *PVC/PEO/PEG* pokazuje čak 10 °C niže vrijednosti a T_{max} za 13 °C u odnosu na mješavinu bez *PEG*-a, ukazujući na početak procesa razgradnje pri nižim temperaturama. Također, vrijednost m_f niža je za 3%, što ukazuje na veću količinu uklonjenog HCl-a iz *PVC/PEO/PEG* mješavine.

Interakcije polimera i njihovih razgradnih produkata u mješavini, kao i utjecaj dodatka *PEG*-a na toplinska svojstva *PVC/PEO* mješavina, moguće je procijeniti usporedbom eksperimentalnih *TG* krivulja s onima izračunatim na osnovi pravila aditivnosti. Veličina interakcija može se izraziti kao razlika eksperimentalnog i izračunatog stupnja konverzije, Δα, ($\Delta\alpha = (\alpha_{exp} - \alpha_{rač.})/\alpha_{rač.}$) i prikazana je na slici 5.



Slika 4. Usporedba krivulja dinamičke razgradnje, *TG* (a) i *DTG* (b), mješavina *PVC/PEO i PVC/PEO/PEG za sastav 80/20* pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1}

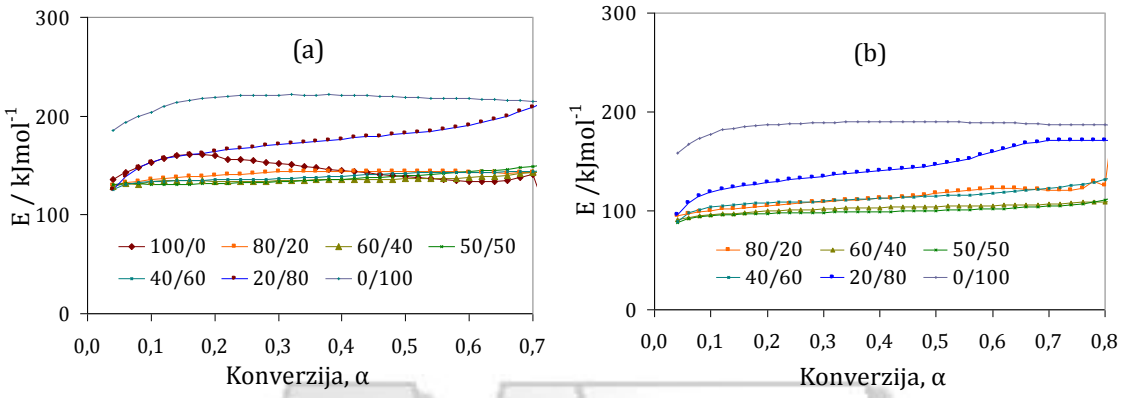
Vrijednost $\Delta\alpha < 0$ općenito ukazuje na bolju toplinsku stabilnost od očekivanei. Pa je tako za mješavine *PVC/PEO* bez *PEG*-a vrijednost $\Delta\alpha$ negativna je pri temperaturama nižim od 210 °C (slika 5a), što odgovara temperaturi prerade, osim za mješavinu s udjelom *PVC*-a od 80% (80/20) čija je vrijednost $\Delta\alpha$ pozitivna. Mješavina *PVC/PEO/PEG* s udjelom *PVC*-a do 40% pokazuje negativnu vrijednost $\Delta\alpha$ pri temperaturama nižim od 210 °C (slika 5b) ukazujući na poboljšanje toplinske stabilnosti, kao i u slučaju *PVC/PEO* mješavina. Međutim, daljnim dodatkom *PVC*-a u mješavinu (50 - 80%) $\Delta\alpha$ ima pozitivne vrijednosti ukazujući na lošiju toplinsku stabilnost od teorijske, pretpostavljene na temelju pravila aditivnosti. Uočeno pogoršanje toplinske stabilnosti sukladno je rezultatima istraživanja [3] prema kojima dodatak 10% *PEG*-a ubrzava proces dehidrokloriranja *PVC*-a u mješavini.



Slika 5. Ovisnost Δα o temperaturi za mješavine *PVC/PEO* (a) i *PVC/PEO/PEG* (b)

Aktivacijska energija (*E*) procesa toplinske razgradnje *PVC/PEO/PEG* određena je primjenom izokonverzijske *FWO* metode. Toplinska razgradnja je složen proces tijekom kojeg se odvija niz kemijskih reakcija i fizikalnih procesa s nekom ukupnom brzinom, stoga je energija izračunata izokonverzijskom metodom prividna *E*, koja nije nužno potrebna za

aktiviranje reaktanata i može biti sasvim različita od prave koja predstavlja minimalnu količinu energije koju treba dovesti molekulama da bi mogle reagirati [8]. Ovo proizlazi iz prirode *TG* koja mjeri gubitak mase uzorka zbog njegovog rasplinjavanja pri određenom temperaturnom programu. Osim toga, *TG* nije kemijski specifična jer ne može mjeriti brzinu elementarnog stupnja, već samo ukupnu brzinu procesa.



Slika 6. Ovisnost energije aktivacije (E) o konverziji (α) za mješavine *PVC/PEO* (a) i *PVC/PEO/PEG* (b)

Da bi se kinetički potpuno opisao proces toplinske razgradnje *PVC*-a, *PEO*-a i njihovih mješavina, bilo bi potrebno izračunati i kinetički model, *f(α),* te predeksponencijalni faktor, *A*. Budući da toplinske metode analize ne daju podatke o mehanizmu toplinske razgradnje polimera već samo o brzini razgradnje, određivanjem ovisnosti *E* mogu se dobiti informacije o kinetičkoj shemi odvijanja razgradnog procesa. Grafičko određivanje *E* za sve uzorke prema *FWO* metodi provedeno je primjenom jednadžbe (1) koristeći *α-T* vrijednosti očitane iz *TG* krivulja snimljenih pri četiri različite brzine zagrijavanja. Na slici 6 prikazana je ovisnost *E* o α za sve istraživane *PVC/PEO* i *PVC/PEO/PEG* mješavine u cijelom području konverzija. Iz oblika ovisnosti vidljivo je da se toplinska razgradnja *PVC*-a i *PEO*-a odvija različitim kinetičkim shemama. Energija aktivacije razgradnje istraživanih mješavina svih sastava konstantna je do konverzije oko 70%, što odgovara prvom razgradnom stupnju.

Tablica 4. Prosječne vrijednosti energije aktivacije (*E*) toplinske razgradnje *PVC/PEO* mješavina za prvi razgradni stupanj izračunate primjenom Flynn-Wall-Ozawa metode

Oznaka	Konverzija, α	E / kJmol^{-1}	r^2
100/0	0,20 - 0,60	146,3 ± 8,2	0,9941
80/20	0,10 - 0,80	141,7 ± 2,9	0,9984
60/40	0,10 - 0,80	136,6 ± 2,8	0,9997
50/50	0,10 - 0,70	136,9 ± 4,7	0,9975
40/60	0,10 - 0,80	140,4 ± 4,0	0,9917
20/80	0,10 - 0,60	173,4 ± 7,5	0,9923
0/100	0,10 - 0,90	216,5 ± 3,5	0,9930

Prosječne vrijednosti *E* toplinske razgradnje *PVC/PEO* mješavina za prvi razgradni stupanj izračunate primjenom *FWO* metode u području konverzija unutar kojih *E* praktično ne ovisi o *α* prikazane su u tablici 4. Vrijednost *E* toplinske razgradnje"čistog" *PEO*-a konstantna je u cijelom području konverzija i iznosi 216,5 kJmol^{-1}, dok je za "čisti" *PVC* 146,3 kJmol^{-1}, što je znatno niže, ukazujući na lošiju toplinsku stabilnost u odnosu na "čisti" *PEO*. Dodatkom jedne ili druge komponente snizuje se vrijednost *E* i najmanja je za mješavinu sastava 60/40 koja iznosi 136,6 kJmol^{-1}.

Tablica 5. Prosječne vrijednosti energije aktivacije (*E*) toplinske razgradnje *PVC/PEO/PEG* mješavina za prvi razgradni stupanj izračunate primjenom Flynn-Wall-Ozawa metode

Oznaka	Konverzija, α	*E* / kJmol^{-1}	r^2
80/20	0,10 - 0,70	112,4±7,1	0,9896
60/40	0,10 - 0,80	102,8±3,5	0,9979
50/50	0,10 - 0,80	100,3±3,0	0,9979
40/60	0,10 - 0,80	114,8±5,6	0,9951
20/80	0,10 - 0,60	137,1±7,1	0,9996
0/100	0,10 - 0,90	188,0±1,6	0,9997

U tablici 5 prikazane su prosječne vrijednosti *E* toplinske razgradnje *PVC/PEO/PEG* mješavina za prvi razgradni stupanj izračunate primjenom *FWO* metode. Najvišu vrijednost *E* koja iznosi 188,0 kJmol^{-1} također pokazuje mješavina sastava 0/100, dok je vrijednost 100,3 kJmol^{-1} najniža za mješavinu sastava 50/50. Na temelju dobivenih vrijednosti energije aktivacije toplinske razgradnje *PVC/PEO* i *PVC/PEO/PEG* mješavina i usporedbom istih može se zaključiti kako dodatak 10% *PEG*-a snižava odgovarajuće vrijednosti *E* toplinske razgradnje mješavina *PVC/PEO* ali ne utječe na mehanizam razgradnje.

ZAKLJUČCI

Utjecaj dodatka *PEG*-a na toplinsku stabilnost *PVC/PEO* mješavina istraživan je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i neizotermnom termogravimetrijom. Kod istraživanih mješavina nije uočen pomak staklišta mješavina u odnosu na staklišta čistih polimera(tablica 1), pa se (*DSC*)Međutim, Također, povećanjem udjela *PEO*-a u mješavini vrijednosti m_f linearno se smanjuju, dok se vrijednosti Δm istovremeno povećavaju. značajke procesa neizotermne toplinske razgradnje mješavina *PVC/PEO/PEG* u usporedbi s mješavinama *PVC/PEO* bez dodatka *PEG*-a za sve brzine zagrijavanja pokazuju određena odstupanja. Pa tako kod mješavina *PVC/PEO/PEG* u odnosu na mješavine bez *PEG*-a proces razgradnje započinje pri nižim temperaturama ($T_{5\%}$, T_{max}) uz niže vrijednosti ostatne mase (m_f) ukazujući na veću količinu uklonjenog HCl-a iz *PVC/PEO/PEG* mješavine.

Vrijednost $\Delta\alpha < 0$ općenito ukazuje na bolju toplinsku stabilnost od očekivanei. Pa je tako za mješavine *PVC/PEO* bez *PEG*-a vrijednost $\Delta\alpha$ negativna je pri temperaturama nižim od 210 °C, što odgovara temperaturi prerade. Mješavine *PVC/PEO/PEG* s udjelom *PVC*-a većim od 50% pokazuju pozitivne vrijednosti $\Delta\alpha$ ukazujući na lošiju toplinsku stabilnost od

teorijske, pretpostavljene na temelju pravila aditivnosti, što je sukladno rezultatima istraživanja [3] prema kojima dodatak 10% *PEG*-a ubrzava proces dehidrokloriranja *PVC*-a u mješavini.

Aktivacijska energija (*E*) procesa toplinske razgradnje *PVC/PEO/PEG* određena je primjenom izokonverzijske *FWO* metode. Na temelju dobivenih vrijednosti energije aktivacije toplinske razgradnje *PVC/PEO* i *PVC/PEO/PEG* mješavina i usporedbom istih može se zaključiti kako dodatak 10% *PEG*-a snižava odgovarajuće vrijednosti *E* toplinske razgradnje mješavina *PVC/PEO*, ali ne utječe na mehanizam razgradnje.

LITERATURA

[1] S. Ramesh, A.H. Yahaya, A.K. Arof, Miscibility studies of PVC blends (PVC/PMMA and PVC/PEO) based polymer electrolytes, Solid State Ionics, 148 (2002), 483-486.
[2] M. Messori et al., Prevention of plasticizer leaching from PVC medical devices by using organic–inorganic hybrid coatings, Polymer, 45 (2004), 805-813.
[3] Y.-H. Wu et al., Poly(ethylene glycol) enhanced dehydrochlorination of poly(vinyl chloride), Journal of Hazardous Materials, 163 (2009), 1408–1411.
[4] H. Tanaka, Thermal analysis and kinetics of solid state reactions, Thermochima Acta, 267 (1995), 29-44.
[5] A. M. Rocco, R.P. Pereira, M.I. Felisberti, Miscibility, crystallinity and morphological behavior of binary blends of poly(ethylene oxide) and poly(methyl vinyl ether-maleic acid), Polymer 42 (2001), 5199-5205.
[6] N. Stipanelov Vrandečić, I. Klarić, T. Kovačić, Thermooxidative degradation of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends investigated by thermal analysis methods, Polymer Degradation and Stability, 84 (2004) 1, 23-30.
[7] K. Pielichowski, K. Flejtuch, Non-oxidative thermal degradation of poly(ethylene oxide):kinetic and thermoanalytical study, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 73 (2005) 1, 131-138.
[8] G. Martinez, J. Gomez-Elvira, J. Milan, Influence of tacticity on the thermal degradation of PVC. Part 7-Further approaches to the conformational mechanism through a temperature effect study, Polymer Degradation and Stability, 40, (1993) 1, 1-8.

MATERIAL ANALYSIS OF EXPLOITED ARTILLERY WEAPON BARREL

ANALIZA MATERIJALA EKSPLOATIRANE CIJEVI TOPNIČKOG ORUŽJA

Mirko Jakopčić[1], Ivan Sedak-Benčić[2]

[1]HCroatian Military College ''Petar Zrinski'', Ilica 256b, 10000 Zagreb
[2]Graduate student, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb

Techicalc paper / Stručni rad

Abstract
This paper shows the material analysis results of the test samples made of Russian gun 76 mm M42 barrel. The samples were cut from a worn gun barrel. A chemical analysis of material was performed and some of the samples were heated to different temperatures, from 600ºC do 1,000ºC and air cooled. The metallographic recording of the heated and unheated samples, as well as the hardness measurement on the cross-section surface of the samples was done. Subsequently, the conclusions in regard to the effect of barrel overheating to the material features were made.
A quite rare combination of the alloying elements was determined by quantitative chemical analysis and it was impossible to connect the barrel material with any of the steels in accordance with DIN. The structure of the samples is perlite-ferrite, without martensite, so a significant change of hardness did not appear. It can be concluded that the tested steel is resistant to the overheating in relation to the temperature to which it was heated. However, the prescribed firing level of weapon should never be exceeded.

Key words: weapon barrel, chemical analysis, overheating, metallographic analysis, hardness

Sažetak
U radu su prikazani rezultati analize materijala ispitnih uzoraka izrađenih od cijevi topa 76 mm M42, ruske proizvodnje. Uzorci su izrezani iz istrošene cijevi topa. Provedena je kemijska analiza materijala, zatim su pojedini uzorci zagrijavani na temperature od 600ºC do 1000ºC i hlađeni na zraku. Provedeno je metalografsko snimanje zagrijavanih i nezagrijavanih uzoraka, te mjerenje tvrdoće po poprečnom presjeku uzoraka, nakon čega je zaključeno o djelovanju pregrijavanja cijevi na značajke materijala.
Kvantitativnom kemijskom analizom materijala utvrđena je dosta rijetka kombinacija legirnih elemenata i nije bilo moguće povezati materijal cijevi s bilo kojim čelikom po DIN-u. Struktura uzoraka je perlitno-feritna, bez martenzita, pa pri hlađenju na zraku nije došlo do značajnije promjene tvrdoće. Može se reći da je ispitivani čelik otporan na pregrijavanje cijevi s obzirom na temperature na kojima je ispitivan. Međutim, propisani režim paljbe oružja nikada ne smije biti prekoračen.

Ključne riječi: cijev oružja, kemijska analiza, zagrijavanje, metalografska analiza, tvrdoća

UVOD

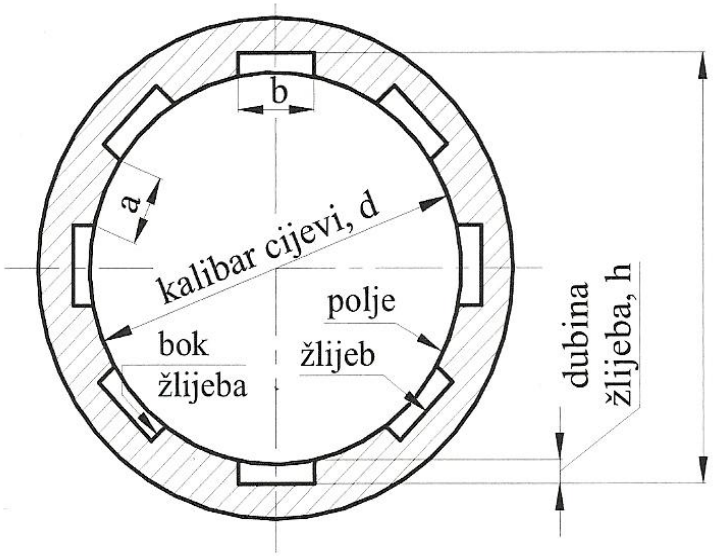
Za pravilno konstruiranje topovske cijevi potrebno je poznavati sve mehaničke i toplinske procese koji u cijevi nastaju od opaljenja pa sve do izlaska projektila iz cijevi. Pri opaljenju dolazi do vrlo brzog izgaranja barutnog punjenja, te stvaranja velike količine vrućih barutnih plinova. Tlak plinova mora biti dovoljno velik da savlada otpor kretanju projektila kroz cijev i da projektilu osigura potrebnu početnu brzinu. Uslijed djelovanja vrućih plinova, te trenja između vodećeg i centrirajućeg prstena i cijevi, dolazi do velikog mehaničkog, toplinskog i kemijskog opterećenja materijala cijevi.
U slučaju intenzivnog režima paljbe, cijev se može zagrijati i preko 1000 °C, što ima vrlo loše posljedice na stanje materijala. Dolazi do promjene metalografske strukture, mehaničkih svojstava materijala i promjene otpornosti na trošenje. Da bi se spriječile, odnosno smanjile ove promjene, potrebno je pravilno odabrati materijal cijevi, ali je vrlo važna i pravilna paljbena uporaba i održavanje oružja.
U ovom radu provedeno je ispitivanje utjecaja pregrijavanja cijevi topa 76 mm M42 na stanje materijala cijevi. Ovaj top ruske proizvodnje je u upotrebi već više od šezdeset godina i još uvijek se nalazi u topničkim postrojbama mnogih zemalja. Stoga će biti zanimljiva i korisna usporedba materijala njegove cijevi s danas definiranim i primjenjivanim materijalima cijevi. Opisane su konstrukcijske značajke i namjena cijevi ovoga topa, te su prikazana provedena ispitivanja kemijskog sastava materijala, snimanja metalografske strukture i mjerenja tvrdoće, nakon što je materijal bio podvrgnut toplinskom opterećenju zagrijavanjem na temperature od 600 do 1000 °C.

NAMJENA, KONSTRUKCIJSKE ZNAČAJKE I MATERIJAL CIJEVI

Namjena cijevi je sljedeća:

- u cijevi se odvija proces opaljenja,
- projektil dobiva početnu brzinu i rotaciju,
- cijev usmjerava projektil prema cilju [1].

Po svom konstrukcijskom obliku, cijev klasičnih topničkih oružja je cijev debelih stijenki. Vodeći dio cijevi može biti gladak ili ožljebljen, kakav je kod topa 76mm M42 (slika 1.).



Slika 1. Poprečni presjek ožljebljene cijevi [2]

Topnička cijev je konstrukcijski dio koji je istodobno izložen vrlo visokom tlaku barutnih plinova i njihovoj visokoj temperaturi, pa je prvi problem koji se javlja odabir materijala, a tek kasnije konstrukcija cijevi. Također, vodeći i centrirajući prsten projektila tijekom gibanja projektila duž cijevi ostvaruju velike sile trenja na površini kanala cijevi, čime se usložnjavaju tribološki procesi u cijevi prilikom opaljenja. Topnička oružja se primjenjuju u raznim, često ekstremnim meteorološkim uvjetima, pa materijal mora biti otporan i na takve promjene.
Proces opaljenja traje oko jedne stotinke sekunde, pri čemu se okvirno postižu sljedeće balističke veličine:

- najveći tlak barutnih plinova ..... 6000 bara,
- najveća temperatura barutnih plinova ..... 3800 K,
- najveća početna brzina projektila ..... 1800 m/s,
- najveće ubrzanje projektila ..... 15 do 60 000 g/m/s^2,
- vrijeme kretanja projektila kroz cijev ..... 0,01 s. [3]

U praksi se za cijevi topničkih oružja uobičajeno koriste visokokvalitetni legirani čelici koji moraju imati sljedeća svojstva:

- visoku čvrstoću i granicu tečenja;
- dobru žilavost;
- dovoljnu tvrdoću i visoku otpornost na udarna opterećenja i trenje;
- homogenu strukturu s malo nemetalnih uključaka;
- visoku otpornost na kemijsko djelovanje produkata izgaranja baruta i na djelovanje atmosfere;
- visoku udarnu radnju loma [3].

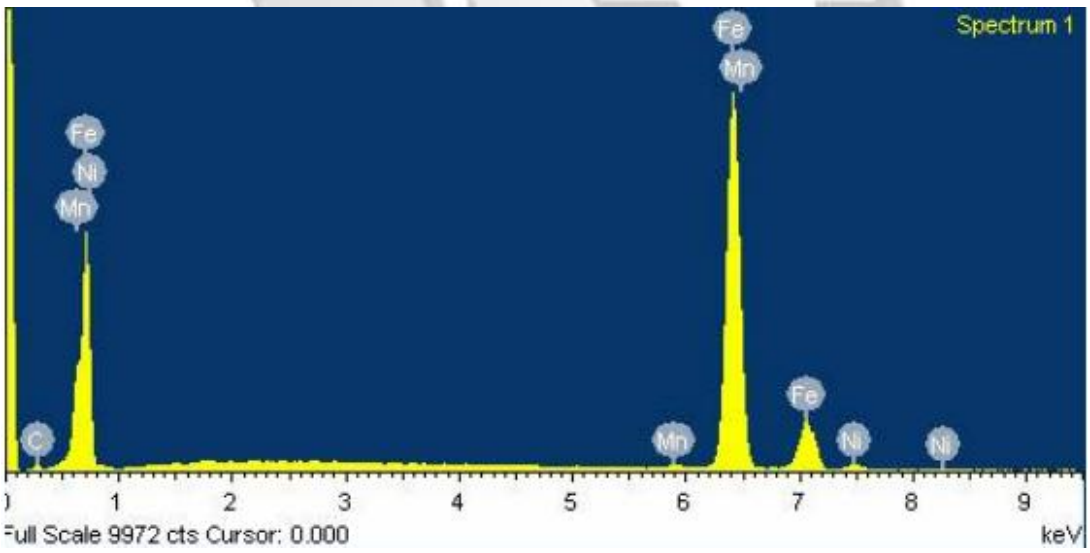
Rasponi mehaničkih svojstava materijala za topničke cijevi kreću se u sljedećim granicama:

- konvencionalna granica razvlačenja $R_{p0,2}$ ..... 930-1470 N/mm^2,
- vlačna čvrstoća R_m ..... 1030-1780 N/mm^2,
- istezljivost A 8-20%,
- konačno suženje presjeka 20-46%,
- udarna radnja loma KU ..... $\geq$ 36 J [3].

Zbog tih se razloga primjenjuju čelici za poboljšavanje, čija se toplinska obrada sastoji od kaljenja i visoko temperaturnog popuštanja. Primjeri takvih čelika su 28NiCrMo5-5, 30NiCrMo16, 36CrNiMo16 i 32CrMo12, legirani kromom, niklom i molidbenom, kao glavnim legirnim elementima.

KEMIJSKA ANALIZA MATERIJALA CIJEVI

Kemijska analiza materijala uzoraka provedena je u Laboratoriju za analizu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Kvalitativna analiza materijala uzorka izvršena je na skening-elektronskom mikroskopu tipa TESCAN VEGA. Rezultati analize prikazani su na slici 2.



Slika 2. Kvalitativna kemijska analiza uzorka [4]

Iz ove analize vidljivo je da uzorak, uz željezo kao nosioca, sadrži veće količine Mn i Ni, te manju količinu ugljika. Budući da se ovom metodom može samo kvalitativno odrediti udio pojedinog konstituenta, te se iz tih podataka ne može odrediti o kojem se čeliku radi, izvršena je i analiza spektometrijskom metodom na uređaju SPECTOMETAR GDS 850 A, proizvođača Leco. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Rezultati kvantitativne kemijske analize uzorka [4]

oznaka uzorka	udjel (%)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe
X	0,31	0,20	0,60	0,021	0,053	0,06	2,28	0,004	0,10	ostatak

Kvantitativnom analizom utvrđena je dosta rijetka kombinacija legirnih elemenata. Glavni legirni element je nikal, dok silicija, ugljika, bakra i mangana ima u manjem postotku. Kroma i molidbena ima ili u vrlo malom postotku ili ga uopće nema, a kao štetne primjese javljaju se sumpor i fosfor, također u malom udjelu.
Prema ovim podacima, utvrđeno je da bi ispitni čelik mogao odgovarati čeliku oznaka 30 N 8, prema francuskoj normi AFNOR NF, te ga nije moguće povezati s bilo kojim čelikom po DIN-u, JUS-u ili europskoj normi. Mogući razlog tako rijetkog primjera legiranja može biti taj što je oružje ruskog porijekla, pa stoga i podudarnost normi dolazi u pitanje. Razlog što ima puno nikla opet bi mogao biti u zemlji porijekla: nikal ima izrazito djelovanje na udarnu radnju loma pri niskim temperaturama, a u Rusiji je oružje sigurno predviđeno za eksploataciju na vrlo niskim temperaturama.

PRIPREMA UZORAKA ZA METALOGRAFSKO ISPITIVANJE

Iz cijevi topa izrezano je šest ispitnih uzoraka. Rezanje je izvedeno uz hlađenje, da ne bi došlo do promjene mikrostrukture. Jedan uzorak nije bio zagrijavan, a ostali su zagrijavani na temperature od 600 do 1000 °C tijekom jednoga sata i hlađeni na zraku, kao što se hladi i cijev topa nakon paljbenog djelovanja. Potom su uzorci zaliveni u polimer, brušeni i polirani (slika 3.). Površina uzoraka nagrizana je NITAL-om.

Slika 3. Ispitni uzorci zaliveni u polimernu masu [4]

Metalografsko snimanje izvršeno je na svjetlosnom mikroskopu tipa OLYMPUS BH-2, nakon čega je slijedila analiza mikrostrukture.

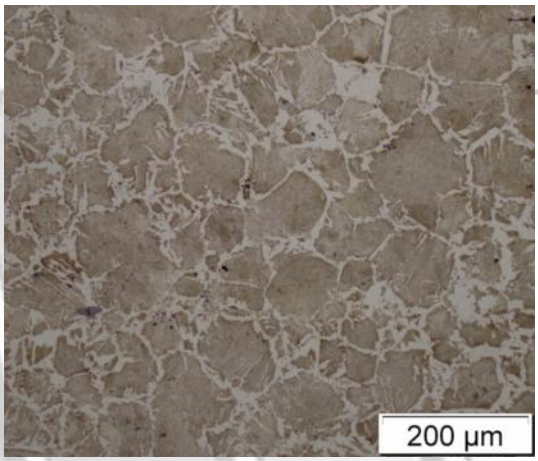
ANALIZA MIKROSTRUKTURE

Temeljem metalografskih snimki nije bilo moguće donijeti jasan zaključak o mikrostrukturi, pa je rađena i dodatna analiza: mjerena je tvrdoća HV0,2 po poprečnom presjeku uzoraka, a rezultati su prikazani u tablici 2.

Tablica 2. Rezultati mjerenja tvrdoće HV0,2 [4]

Tvrdoća HV0,2						
Broj mjerenja	Broj uzorka					
	1	2	3	4	5	6
1	209	244	210	176	188	202
2	205	237	183	155	165	196
3	214	252	207	159	220	196
4	208	220	213	148	193	207
5	207	167	237	151	223	233
Aritmet. sredina	209	226	225	194	218	224

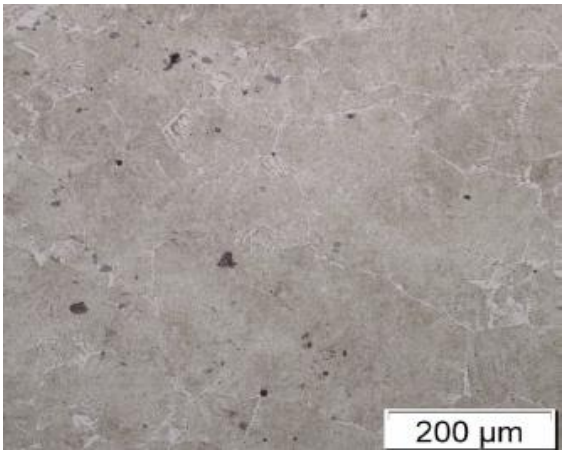
Uzorak broj 1(slika 4.) nije bio prethodno zagrijavan, a na slici je vidljiva njegova feritno-perlitna struktura.



Slika 4. Metalografska snimka nezagrijavanog uzorka [4]

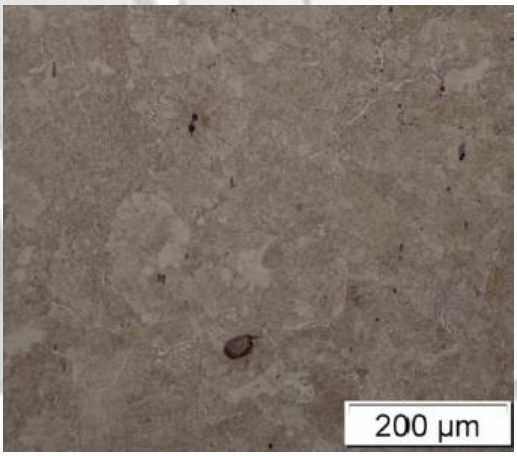
Svjetliji ferit većinom je izlučen po granicama prethodno austenitnog zrna, dok je mjestimično izlučen u obliku zrna. Prosječna tvrdoća od 209 HV0,2 odgovara tvrdoći perlita.

Uzorak 2 zagrijavan je na temperaturu od 600 °C i hlađen na zraku. Postupak zagrijavanja čelika na temperaturu od 450 do 650 °C i hlađenja na zraku naziva se žarenjem za redukciju zaostalih naprezanja, najčešće nakon plastične deformacije čelika. Metalografska snimka ovog uzorka (slika 5.) ponovno pokazuje feritno-perlitnu strukturu.



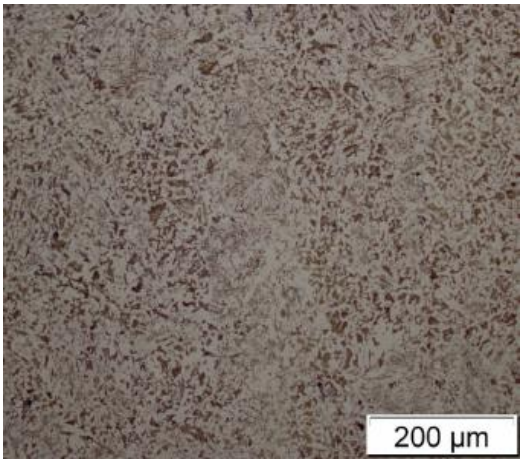
Slika 5. Snimka uzorka zagrijavanog na 600 °C i hlađenog na zraku [4]

Tu je ferit malo manje izlučen po granicama perlita, dok je više izlučen u obliku iglica po cijelom uzorku. Tvrdoća od 226 HV0,2 također odgovara tvrdoći perlita.
Metalografska snimka uzorka 3 prikazana je na slici 6. Taj je uzorak bio zagrijavan na temperaturu od 700 °C i hlađen na zraku.



Slika 6. Snimka uzorka zagrijavanog na 700 °C i hlađenog na zraku [4]

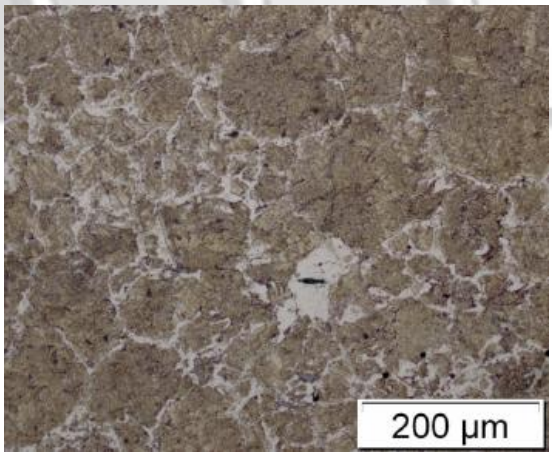
Vidljivo je da je ferit sve slabije izlučen na granicama zrna perlita. Na nekim mjestima još je u obliku iglica, dok se polagano počinje formirati u obliku poligonalnog zrna. Tvrdoća od 225 HV 0,2 odgovara tvrdoći prethodnog uzorka, a tome ide u prilog da su metalografske snimke uzoraka 2 i 3 prilično slične.
Na slici 7 prikazan je uzorak zagrijavan na 800 °C, na kojem je vidljiva velika promjena mikrostrukture u odnosu na prethodna dva uzorka.



Slika 7. Snimka uzorka zagrijavanog na 800 °C i hlađenog na zraku [4]

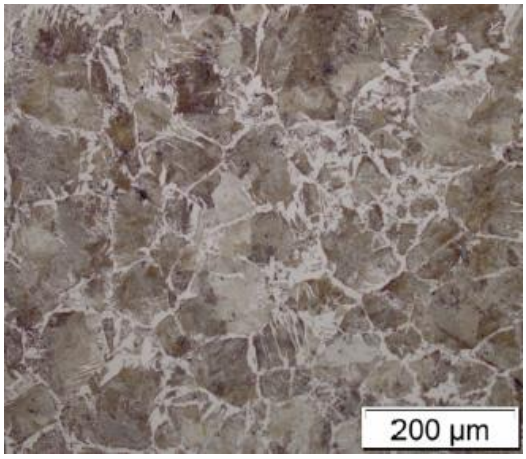
Struktura je i dalje feritno-perlitna, ali je udio faza zamijenjen. Ferit je sada u cijelosti izlučen u obliku poligonalnog zrna, a i udio mu se znatno povećao. Tvrdoća je pala za približno 30 HV0,2 i sada prosječna vrijednost tvrdoće iznosi 194 HV0,2. razlog tome je taj što u strukturi ima puno ferita, a njegova tvrdoće je oko 100 HV. Ova promjena ima negativne posljedice ne samo zbog pada tvrdoće i većeg trošenja cijevi, već i zbog toga što ferit uzrokuje pad žilavosti materijala.

Uzorak pod brojem 5 (slika 8) bio je zagrijavan na temperaturu od 900 °C, te hlađen na zraku. Mikrostruktura opet počinje nalikovati početnom stanju, tj. stanju nezagrijavanog uzorka. Udio perlita se ponovo povećao, a ferit se počinje formirati po granicama zrna. Tvrdoća se povećala na 218 HV0,2 što ponovo odgovara tvrdoći perlita. Ovakvo stanje mikrostrukture je povoljnije u odnosu na prethodni uzorak.



Slika 8. Snimka uzorka zagrijavanog na 900 °C i hlađenog na zraku [4]

Posljednji uzorak, pod brojem 6 (slika 9), zagrijavan je na 1000 °C i hlađen na zraku. Takav postupak koji se sastoji od zagrijavanja čelika na temperaturu između 950 °C i 1100 °C, te dugotrajnog hlađenja, naziva se žarenje na grubo zrno, a primjenjuje se radi bolje obradivosti odvajanjem čestica.



Slika 9. Snimka uzorka zagrijavanog na 1000 °C i hlađenog na zraku [4]

Ovakva struktura najsličnija je početnoj strukturi, gdje je ferit većinom izlučen po granicama perlitnog zrna. Prosječna tvrdoća je 224 HV0,2, što opet pokazuje da nije došlo do znatnije promjene mikrostrukture, te da prevladava perlit.

ZAKLJUČAK

Temeljni pokazatelj promjena mehaničkih svojstava je mikrostruktura materijala. Iz podataka dobivenih analizom ispitnih uzoraka može se zaključiti sljedeće:

- kritična temperatura pregrijavanja je 800 °C, zato što na toj granici dolazi do značajnijeg pada tvrdoće materijala,
- na uzorcima nije došlo do značajnije promjene mikrostrukture,
- struktura je perlitno-feritna, što znači da su sve krivulje ohlađivanja bile iznad donje kritične brzine ohlađivanja,
- nije bilo velikih promjena u tvrdoći materijala [4].

Analiza strukture rađena je na temelju tvrdoće uzoraka, te na temelju podataka iz [5].
Ispitivani čelik ne pokazuje veće promjene u strukturi, a razlog tome je što su brzine hlađenja male, pa nije došlo do stvaranja martenzita koji bi značajnije povećao tvrdoću. Može se reći da je ispitivani čelik otporan na pregrijavanje cijevi s obzirom na temperature na kojima je ispitivan.
Budući da je cijev predviđena za balistički vijek od 20 tisuća opaljenja, onda niti ovakve manje promjene u tvrdoći ne treba zanemariti, jer i one mogu rezultirati velikom istrošenošću cijevi. Da bi se to izbjeglo, treba se pridržavati propisanoga režima paljbe. Posebnu pažnju treba obratiti kod paljbenog djelovanja tijekom oborina i niskih temperatura, kada bi krivulja hlađenja mogla biti ispod podkritične, te bi došlo do površinskog zakaljivanja kanala cijevi. U tom bi slučaju materijal cijevi trebalo popustiti, kako bi se vratila žilavost cijevi.
Treba redovito provjeravati stanje cijevi, kako bi se ostvario predviđeni balistički vijek cijevi i održala balistička učinkovitost topničkog oružja.

LITERATURA

[1] L. Bekavac, I. Čirić, Balistika, Vojno-izdavački zavod, Beograd, 1979.
[2] M. Jakopčić, Osnove topničkog naoružanja, GS OS RH, Zagreb, 1996.
[3] M. Jakopčić, Otpornost na trošenje cijevi topničkih oružja, disertacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2002.
[4] I. Sedak-Benčić, Utjecaj pregrijavanja cijevi topničkog oružja na stanje materijala cijevi, završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2013.
[5] Metallography and microstructures 2004, ASM International, USA, 2004.

MATERIAL SELECTION IN CARBON CAPTURE PLANTS

IZBOR MATERIJALA POSTROJENJA ZA HVATANJE UGLJIKOVOG DIOKSIDA

Frankica Kapor, Gordana Pustaj and Ivan Bručić

University of Zagreb, *Faculty of mining, geology and petroleum engineering, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Croatia*

Rewiev paper / Pregledni rad

Abstract
The consumption of fossil fuels, primarily coal, has been accompanied by the increase of carbon dioxide concentration in the atmosphere. Carbon capture and storage (CCS), also known as one of the CO_2 sequestration methods, is a process whereby CO_2 is captured from fossil fuel combustion gases from large stationary industrial sources, compressed, transported and injected into deep geological formations for permanent storage. CCS is a technology solution that will be developed along with renewable energy, nuclear energy and energy efficiency methods to achieve the goal of planned global greenhouse gas emissions stabilization.
In this paper the background, theoretical and technical basics of using carbon capture and selection of materials for those plants is presented. The appropriate choice of materials for the equipment will be of vital importance in ensuring safety and long-term performance of plants.

Key words: carbon dioxide, corrosion, selection of materials, carbon capture

Sažetak
Potrošnju fosilnih goriva, prvenstveno ugljena, prati povećanje razine koncentracije ugljikovog dioksida u atmosferi. Hvatanje i skladištenje CO_2 (*Carbon Capture and Sequestration*, CCS), također poznato kao jedna metoda sekvestracije je proces u kojem se ugljikov dioksid izdvaja iz dimnih plinova velikih stacionarnih industrijskih izvora, a zatim komprimiran, transportira i utiskuje u duboke geološke formacije u cilju njegovog trajnog pohranjivanja. CCS se planira razvijati zajedno s obnovljivim izvorima energije, nuklearnom energijom i energetskom učinkovitošću kako bi se postigla planirana stabilizacija emisija stakleničkih *plinova.
U ovom radu prikazane su teoretske i tehničke osnove korištenja tehnologije hvatanja ugljikovog dioksida te izbor materijala za takva postrojenja. Dobar izbor materijala opreme takvih postrojenja biti će odlučujući za dugoročno i sigurno korištenje postrojenja.

Ključne riječi: ugljikov dioksid, korozija, izbor materijala, hvatanje CO_2

1.UVOD

Fosilna goriva dugo vremena su se činila gotovo trajnim rješenjem svjetskih energetskih potreba, ali su energetske krize pokazale da su rezerve fosilnih goriva ograničene, i da proizvodnja i potrošnja fosilnih goriva utječu na stvaranje učinka staklenika. Međunarodna agencija za energiju (*International Energy Ageny*, IEA), pokrenula je 1991. godine provedbu Programa razvoja i istraživanja stakleničkih plinova (IEA GHG). Zbog povećane emisije CO_2 1997. godine donešen je međunarodni sporazum, Protokol iz Kyota, kojim sve zemlje potpisnice moraju do 2012. godine smanjiti emisije na razinu manju od emisija u 1990 godini. Osim iskorištavanja obnovljivih izvora energije, smanjenje emisija CO_2 moguće je ostvariti i prelaskom na goriva s manje ugljika ili na goriva bez ugljika(1).
Smanjenje emisija stakleničkih plinova u energetici (2) moguće je postići na više načina i to: povećanjem energetske učinkovitosti te brojnim mjerama uštede energije, korištenjem obnovljivih izvora energije (vjetar, voda, solarna energija, biomasa itd.), korištenjem nuklearne energije uz riješene probleme sigurnosti i radioaktivnog otpada, hvatanjem CO_2 iz termoelektrana i industrijskih postrojenja, koji se sada ispušta u atmosferu, te njegovim skladištenjem u podzemnim geološkim formacijama.
Izdvajanje ugljičnog dioksida iz dimnih plinova velikih stacionarnih industrijskih izvora i njegovo trajno uklanjanje iz atmosfere utiskivanjem u duboke geološke formacije smatra se jednom od četiri najvažnije mjere za smanjivanje emisija na globalnoj razini. Uhvaćeni i pročišćeni CO_2 može se transportirati do geološki pogodnih lokacija i tamo utisnuti u podzemlje na dubine 1000 do 2500 m(3).

U ovom radu prikazan je izbor materijala za različite postupke hvatanja CO_2.

2. SVOJSTVA I IZVORI UGLJIKOVA DIOKSIDA

Da bi se ugljični dioksid mogao hvatati i skladištiti u dubokim geološkim formacijama nužno je dobro poznavanje njegovih svojstava i emisija iz pojedinih izvora. U tablici 1. su prikazane emisije CO_2 iz procesa sagorijevanja ovisno o vrsti goriva.

Tablica 1. Emisije ugljikova dioksida pri sagorijevanju različitih goriva(5)

Vrsta goriva	***Specifičan sadržaj ugljika*** ***(kg_{CO2}/kg_{goriva})***	***Specifičan sadržaj energije*** ***(kWh / kg_{goriva})***	***Specifična emisija CO_2*** ***(kg_{CO2} / kWh)***
Ugljen (bitumen/antracit)	0.75	7.5	0.37
Plin	0.9	12.5	0.27
Laka nafta	0.7	11.7	0.26
Diesel	0.86	11.8	0.24
Ukapljeni naftni plin LPG	0.82	12.3	0.24
Prirodni plin, metan	0.75	12	0.23
Sirova nafta			0.26
Kerozin			0.26
Drvo			0.39
Treset			0.38
Lignit			0.36
Bio energija	0	-	0

U tablici 2. navedena su fizikalna svojstva ugljikovog dioksida. Pri standardnoj temperaturi i tlaku ugljikov dioksid je u plinovitom agregatnom stanju. Njegovo fizičko stanje ovisi o temperaturi i tlaku. Pri niskim temperaturama CO_2 je u krutom stanju, zagrijavanjem se, ako je tlak ispod 5,1 bar, iz krutog stanja izravno sublimira u plinovito stanje. Na među temperaturama (između temperature trojne točke −56,5 °C i temperature kritične točke od 31,1 °C), uz uklanjanje oslobođene topline, CO_2 može prelaziti iz plinovitog u tekuće stanje komprimiranjem na odgovarajućem tlaku ukapljivanja.
Pri temperaturama višim od 31,1 °C, za CO_2 se kaže da je u nadkritičnom stanju u kojem se ponaša kao plin; pod visokim tlakom gustoća plina može varirati približavajući se, ili čak biti veća od, gustoće tekuće vode. Ovo je značajan aspekt ponašanja CO_2 i osobito je značajan za njegovo geološko odlaganje. Pri svakoj promjeni faza/ stanja oslobađa se ili apsorbira toplina preko granice kruto-plinovito i tekuće-plinovito. Međutim, prilikom fazne promjene iz nadkritičnog stanja u tekuće ili iz nadkritičnog stanja u plinovito to nije slučaj. Ovo svojstvo je korisno za projektiranje uređaja za komprimiranje CO_2, ali i za izbor materijala postrojenja. (6)

Tablica 2. Fizikalna svojstva ugljikova dioksida (6)

Svojstvo	***Vrijednost***
Molekularna težina	44,01
Kritična temperatura, ^oC	31,1
Kritični tlak, bar	73,9
Kritična gustoća, kg / m^3	467
Temperatura u trojnoj točci, ^oC	-56,5
Tlak u trojnoj točci, bar	5,18
Točka ključanja (sublimacije) na 1,013 bar, ^oC	-78,5
Plinovita faza	
Specifična gustoća u točki ključanja (1,013 bar), kg / m^3	2,814
Specifična gustoća STP, kg / m^3	1,976
Specifični volumen STP, kg / m^3	0,506
Viskozitet (STP), µPa · s	13,72
Topivost u vodi (STP), vol/vol	1,716
Entalpija (STP), kJ/mol	21,34
Tekuće stanje	
Tlak pare (pri 20 °C), bar	58,5
Gustoća tekuće faze (−20 °C i 19,9 bar), kg/m^3	1032
Viskozitet (STP), µPa · s	99
Kruto stanje	
Gustoća CO_2 u točki zaleđivanja, kg/m^3	1562
Latentna toplina isparavanja (1,013 bar u točki sublimacije), kJ/kg	571,1

Napomena: STP- standardna temperatura i tlak iznose 273,15 K (15 °C) i 101 325 Pa(1.01325 bar)

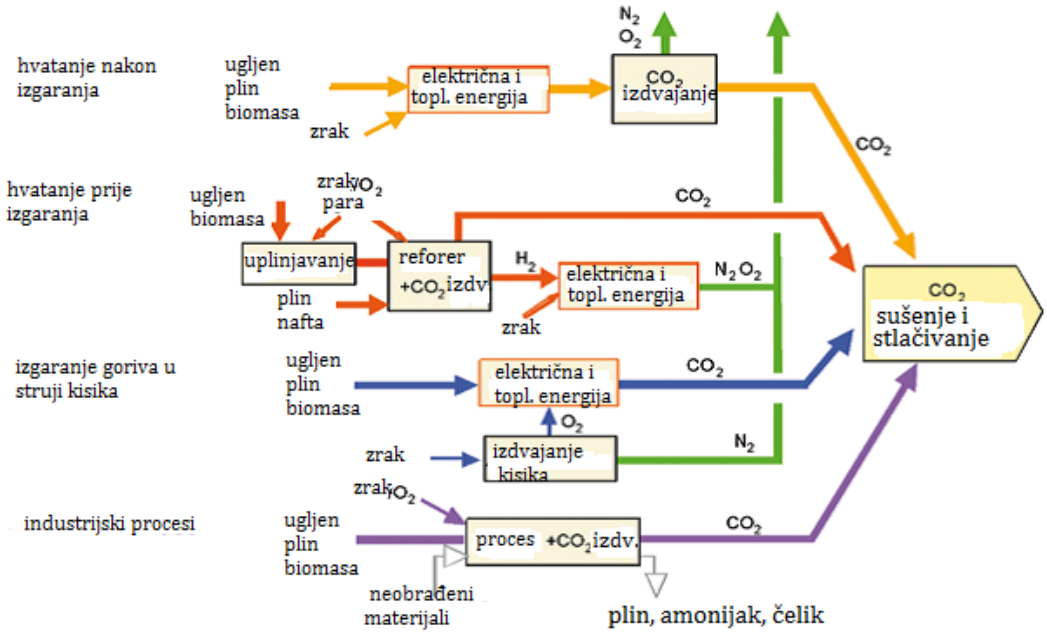
3. METODE HVATANJA

Ugljikov dioksid (CO_2) se najučinkovitije izdvaja na lokacijama gdje se ispušta u velikim količinama u atmosferu, npr. elektrane na ugljen ili plin. Hvatanje CO_2 je proces uklanjanja CO_2, proizvedenog izgaranjem ugljikovodika (ugljen, nafta i plin), prije nego što uđe u atmosferu. Navedeni postupak je ekonomski najviše isplativ kada se provodi na velikim stacionarnim izvorima CO_2, kao što su elektrane i industrijska postrojenja. Navedeni izvori trenutno čine više od polovice svih ljudski proizvedenih emisija CO_2. Ovisno o industrijskom izvoru, sadržaj CO_2 u dimnim plinovima može varirati od nekoliko postotaka do više od pedeset posto. Ostali plinovi kao što su kisik, sumporni oksidi i dušik, također mogu biti prisutni u dimnim plinovima. Iz ekonomskih razloga te troškova energije bilo bi nemoguće komprimirati i pohraniti sve te plinove. Stoga se procesom hvatanja, CO_2 mora odvojiti od drugih dimnih plinova.

Slika 1 . Postrojenje u Maleziji za hvatanje ugljikova dioksida poslije izgaranja (4)

Trenutno postoje tri glavna načina za hvatanje i izdvajanja CO_2 koje prikazuje slika2.

1. Hvatanje (izdvajanje) CO_2 prije izgaranja
2. Hvatanje (izdvajanje) CO_2 poslije izgaranja
3. Hvatanje (izdvajanje) CO_2 u struji kisika



Slika 2. Pregled procesa i sustava za hvatanje ugljikovog dioksida (7)

4. MATERIJALI POSTROJENJA ZA HVATANJE CO_2

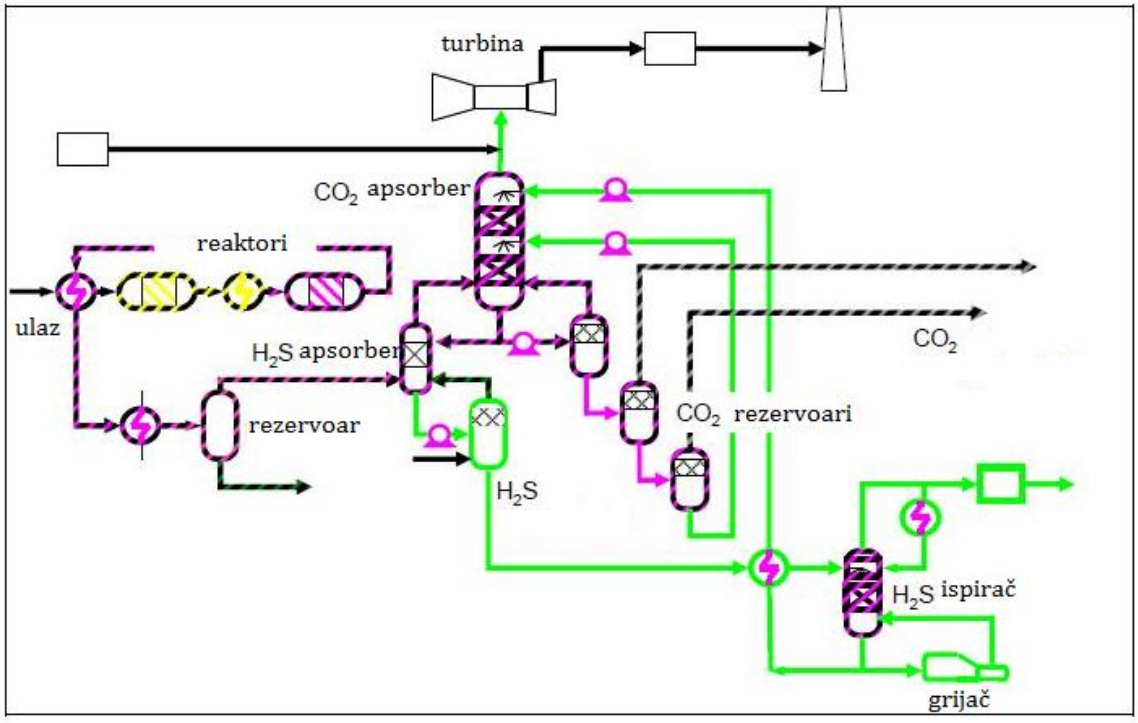
Hvatanje ugljičnog dioksida (CO_2) prije izgaranja zapravo predstavlja proces u kojem se izdvajanjem CO_2 iz ugljikovodika proizvodi čisti vodik (H_2). Pod uvjetom da se ova tehnologija koristi u kombinaciji sa skladištenjem izdvojenog CO_2, mogla bi u budućnosti dati gorivo bez emisije CO_2 .

Prednosti takve tehnologije su da se može uhvatiti od 90-95% emisija CO_2 . Nedostaci su da zahtjeva kemijsko postrojenje ispred plinske turbine, a potrebni su i skupi pročistači zbog dušikovih oksida.

Kada se ovi postupci hvatanja ugljikova dioksida gledaju sa stanovišta izbora materijala za postrojenje te korozijskog propadanja materijala s obzirom na okoliš s kojim materijal dolazi u kontakt može se zaključiti da je to izuzetno zahtijevan zadatak.

Budući materijali postrojenja dolaze u kontakt sa ugljikovim dioksidom i vodom stvara se kiseli okoliš koji je agresivan za metal, posebno za nezaštićeni ugljični čelik. Naročito treba naglasiti kiselo-oksidirajuće uvjete nekih procesa koji korozivno djeluju i na nehrđajuće čelike ali i na legure inače otporne na korziju. U svim navedenim postupcima hvatanja ugljikova dioksida metalni materijali podložni su pojavi nekog tipa korozije: opće, lokalizirane, napetosne, mikrobiološki potaknute, vodikove, točkaste i druge, ovisno o danom okolišu. Sama korozivnost sredine ovisi o sadržaju komponenti kao što su: voda, kisik, sumporovodik, kloridi, sumporni oksidi, amini i dr. Polimerni materijali koji se koriste u ovakvim postrojenjima mogu apsorbirati CO_2 i tako promijeniti svoja fizička svojstva.

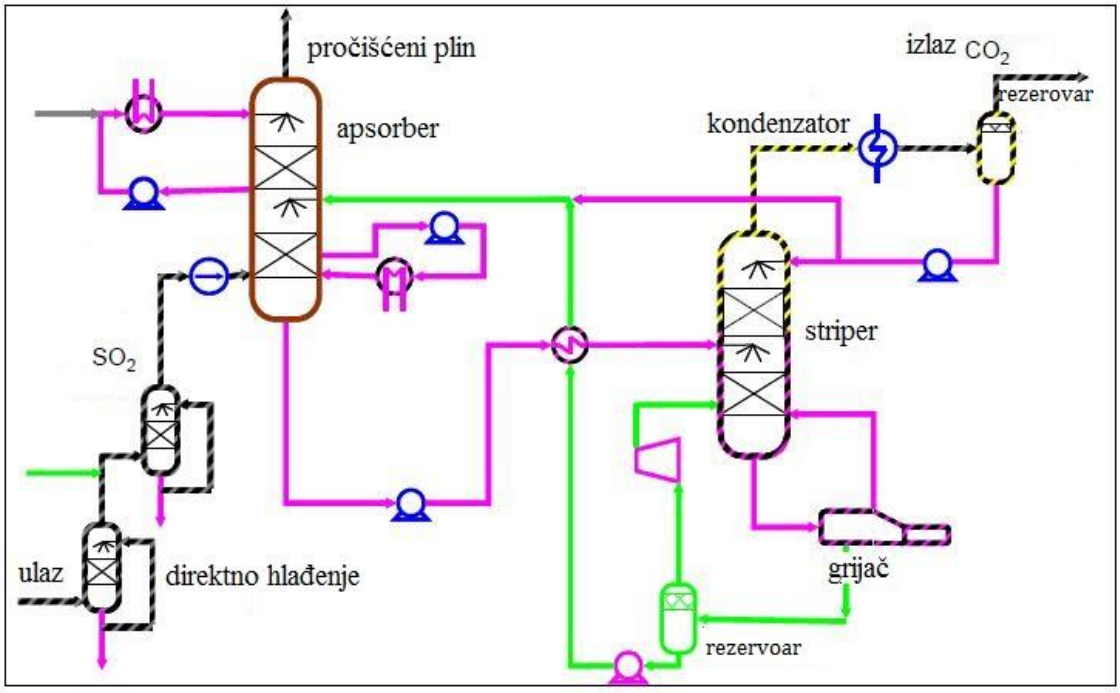
U slučaju izgaranja ugljena zbog pojave sulfida zahtjeva se primjena nehrđajućih čelika AISI 321 ili 347 za visoke temperature, a u slučajevima gdje je poželjna visoka korozijska otpornost koriste se čelici s visokim sadržajem kroma ili specijalizirane Cr-Ni-Co legure.



Slika 3 . Shematski prikaz izbora materijala za hvatanje ugljikova dioksida na postrojenju prije izgaranja ugljena (7)

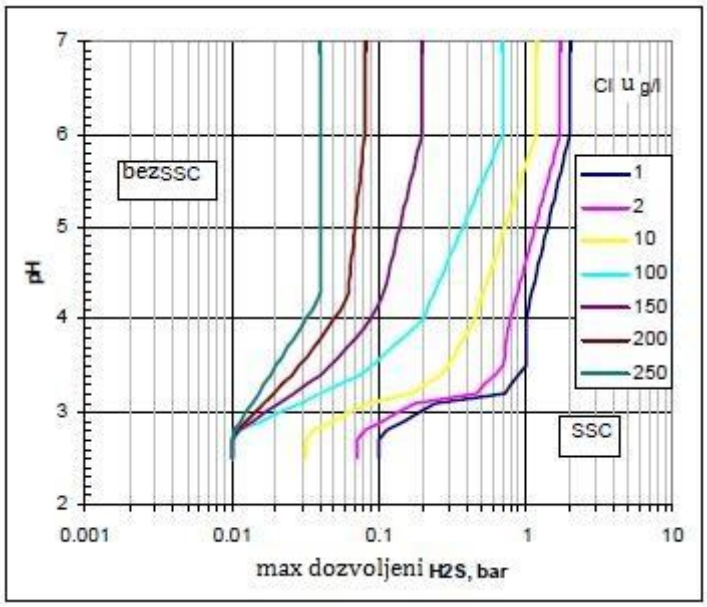
Shematski prikaz materijala, slika 3, za takav proces daje uvid u materijale koji se za to koriste, a to su: u najvećem dijelu ugljični niskolegirani čelik, zatim specijalni austenitni nehrđajući čelik, aluminij i njegove legure kao i legure nikla. Uz te materijale prisutni su i materijali od različitih polimera.

Hvatanje ugljičnog dioksida (CO_2) poslije izgaranja ugljikovodika (ugljen, nafta i plin) uključuje uklanjanje razrijeđenog CO_2 iz dimnih plinova nakon izgaranja ugljikovodika. Ova vrsta tehnologije za hvatanje CO_2 može biti ugrađena u postojeća industrijska postrojenja i elektrane (poznato kao *retrofitting* (nadogradnja)), bez značajnih promjena u izvornom postrojenju. Postoji nekoliko metoda koje se mogu koristiti za hvatanje CO_2 poslije izgaranja goriva. Općenito, najčešće korištena metoda se temelji na prolaženju CO_2 kroz otapala i njegovo apsorbiranje. U tom se slučaju obično koriste aminska otapala. U procesu dolazi do promjene temperature i/ ili tlaka, pri čemu dolazi do otpuštanja CO_2. Druga mogućnost hvatanja ugljičnog dioksida (CO_2) uključuje kriogensko izdvajanje CO_2 iz dimnih plinova i uklanjanje CO_2 postupkom apsorpcije ili prolaženjem CO_2 kroz membranu.



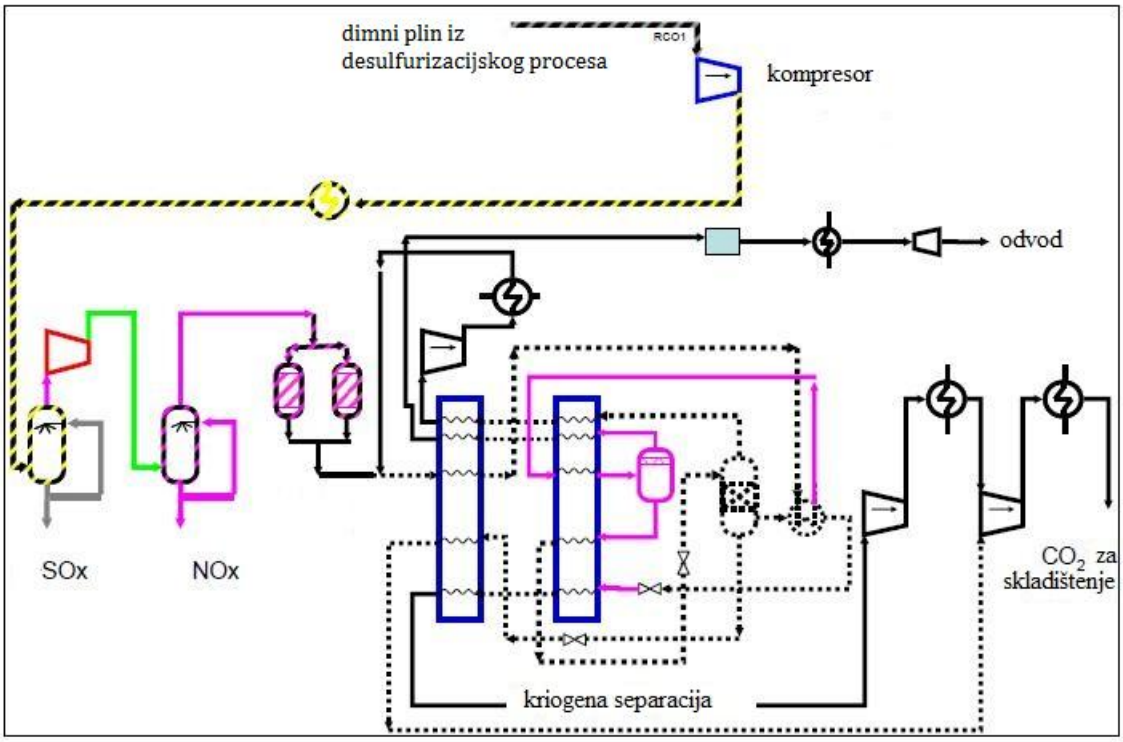
Slika 4. Shematski prikaz izbora materijala za hvatanje ugljikova dioksida na postrojenju poslije izgaranja ugljena (7)

Materijali koji se koriste na postrojenju poslije izgaranja ugljena su uvelike na bazi aluminija, zatim ugljični niskolegirani čelik, specijalni austenitni nehrđajući čelik, dupleks nehrđajući čelik (Slika 4.) i nemetalni materijali najčešće različiti tipovi polimera, te keramički i cementni materijali. Austenitni nehrđajući čelik koristi se kod opreme za visoke temperature i tamo gdje se očekuje erozijsko korozijsko propadanje materijala. Slika 5. Prikazuje dijagram postojanosti duplex nehrđajućeg čelik u okruženju CO_2 koji sadrži H_2S uz različite koncentracije kloridnih iona na napetosnu koroziju.

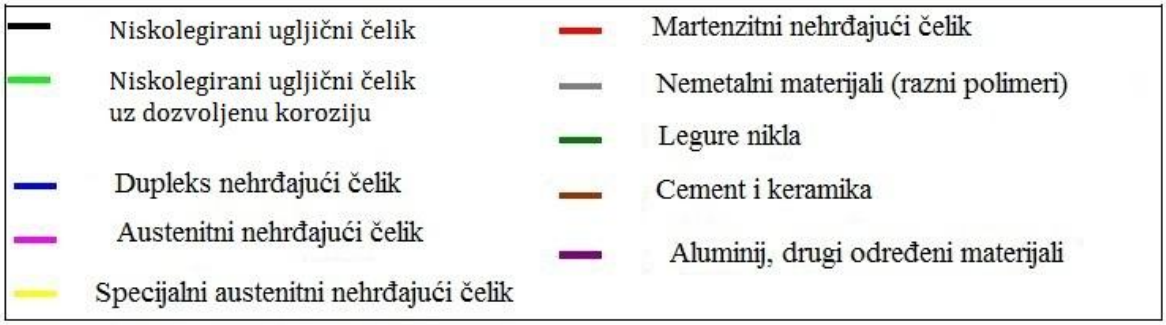


Slika 5. Dijagram ponašanja 25Cr duplex nehrđajućeg čelika u okruženju CO_2 koji sadrži H_2S i kloridne ione, 1bar=10^5 Pa (4)

Proces izdvajanja CO_2 u čistom kisiku uključuje sagorijevanje fosilnih goriva u čistom kisiku, za razliku od uobičajeno korištenog zraka, što rezultira potpunijim izgaranjem. Zbog toga se ispušni plinovi sastoje od gotovo čistog CO_2 (uobičajeno iznad 90%) i vodene pare, iz koje se CO_2 relativno lako može izdvojiti kondenzacijom. Trenutno dostupne tehnologije za proizvodnju čistog kisika se prvenstveno temelje na kriogenom odvajanju kisika iz zraka, pri kojem se zrak ohladi ispod točke vrenja prije izdvajanja tekućeg kisika, dušika i argona. U ovom postrojenju koriste se duplex nehrđajući , specijalni austenitni nehrđajući čelici, legure nikla, niskolegirani ugljični čelik, te martenzitni nehrđajući čelik.



Slika 6 . Shematski prikaz izbora materijala postrojenja za izgaranje u struji kisika (7)



Slika 7. Legenda za dijagram izbora materijala postrojenja (7)

ZAKLJUČAK

Posljedica povećane upotrebe fosilnih goriva je povećanje koncentracije ugljičnog dioksida u atmosferi koji ima učinak staklenika. Osnivanje tzv. CO_2 Capture Project- a (Projekta za hvatanje CO_2) , je dokaz da je ta tehnologija jedna od trenutno najperspektivnijih metoda smanjenja emisija iz velikih stacionarnih izvora. Projekt je 2000. g. osnovalo 8 svjetskih najvećih energetskih kompanija. To su BP (Velika Britanija), Chevron Texaco (SAD), ENI (Italija), Norsk Hydro ASA (Norveška), EnCana (Kanada), Shell (Nizozemska), Statoil (Norveška) i Suncor Energy Inc (Kanada)(8).

Postoje tri glavna sustava za hvatanje CO_2 koji nastaje uglavnom iz primarnih fosilnih goriva (ugljen, prirodni plin ili nafta) to su: hvatanje prije izgaranja, poslije izgaranja i izgaranje u struji kisika.

Iskustva različitih industrija (naftne, kemijske, petrokemijske) od velike su koristi za izbor materijala svih postrojenja za hvatanje CO_2. Izbor materijala ovisi o specifičnim uvjetima njegova korištenja u uvjetima visokih tlakova, različitih otapala, različitih pH područja, prisutnosti sumpora i ostalih agresivnih komponenata.

Zbog svega navedenog lako je zaključiti da je izbor materijala za ovakva postrojenja izuzetno zahtjevan posao, posebno zato jer se moraju zadovoljiti i ekonomski kriteriji.

LITERATURA:

[1] www.izvorienergije.com (01.09.2010.)
[2] Potočnik, V., Hvatanje i skladištenje ugljika: Odziv na globalno zatopljenje, Gospodarstvo i okoliš, 85, 2007. str. 186- 189.
[3] Carbon Capture and Storage, Response to Climate Change, Zagreb, Hrvatska: February 27- 28, 2007. *Regional Workshop for CE and EE Countries*
[4] Edward S. Rubin, IPCC Special Report on Carbon Diokside Capture and Storage, RITE International Workshop on CO_2 Geological Storage, 2005.
[5] www.engineringtoolbox.com (01.09.2010.)
[6] LOŠ, B. Tehnologija hvatanja i spremanja ugljikovog dioksida u elektroenergetskom sektoru: Pregled relevantnog stanja, Energija, 2, 2009. str. 110- 135.
[7] Billingham, M. A., Lee, C-H, Smith, l, Haines, M., James S.R., Goh, B.K., Dvorak, K., Robinson, L., Davis, C.J. and Peralta-Solorio, Corrosion and Materials selection Issies in Carbon capture Plants, Elsevier, Energy Procedia 4, 2011. 2020-2027.
[8] Hrnčević, L., Analiza utjecaja provedbe Kyoto protokola na naftnu industriju i poslovanje naftne tvrtke: Disertacija, Zagreb: 2008. Rudarsko- geološko- naftni fakultet

GEOTECHNICAL ANCHOR CORROSION

KOROZIJA GEOTEHNIČKIH SIDARA

Frankica Kapor, Gordana Pustaj, Mohamed Al Zenab

University of Zagreb, Faculty of mining, geology and petroleum engineering, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Croatia

Rewiev paper / Pregledni rad

Abstract
Throughout history and especially in the modern age anchoring has become indispensable in mining, construction, geotechnical and in almost all areas that require stabilization of rocks and soils after their excavation. Ground anchors made of low and medium carbon steel and high strength low alloy steel have resulted in one of the biggest problems of anchoring, especially underground, and that is corrosion. The main causes of corrosion of anchors are the ground water, humidity, stray currents and chemical interactions of the surrounding medium and steel. This paper presents an overview of the type and application of ground anchors, and their tendency to corrosion and methods of corrosion protection.

Key words: corrosion, ground anchors, carbon steel

Sažetak
Kroz povijest, a posebno u moderno vrijeme sidrenje je postalo nezamjenjivo u rudarstvu, građevinarstvu, geotehnici i u gotovo svim područjima gdje je potrebna stabilizacija stijena i tala nakon njihova iskopa. Geotehnička sidra izrađena od nisko i srednje ugljičnog čelika, te visoko napetosnih nisko legiranih čelika imaju za posljedicu jedan od najvećih problema sidrenja, posebno podzemnog, a to je korozija. Glavni uzročnici korozije sidara su podzemna voda, vlažnost, lutajuće struje i kemijska interakcija okolnog medija i čelika. U ovom radu dan je pregled vrsta i primjena geotehničkih sidara, te njihova sklonost koroziji i metode zaštite od korozije.

Ključne riječi: korozija, geotehnička sidra, ugljični čelik

UVOD

Sidro u sastavu geotehničkih konstrukcija predstavlja nosivi element preko kojeg se vlačna sila s konstrukcije prenosi u tlo. Zajedno sa sidrišnim tijelom uvode se u bušotinu, gdje se u unutrašnjosti stijene ukliješte, odnosno učvrste na razne načine. Glava sidra ostaje izvan bušotine, a podložna ploča se pričvršćuje na slobodnu površinu stijene. Ona preuzima opterećenje stijene i prenosi ga na sidro. U slučajevima u kojima bi moglo doći do rušenja konstrukcije, a treba je sačuvati, sidra su nezaobilazan element. Iz toga proizlazi kako su geotehnička sidra, s obzirom na to da se nalaze u neposrednom kontaktu sa tlom, veoma osjetljiva na koroziju, pa je i zaštita geotehničkih sidara od korozije vrlo važan zadatak. Osim toga, u obzir treba uzeti i predviđeni vijek trajanja sidara. Građevine izgrađene bez propisnog projekta zaštite sidara od korozije su u neposrednoj opasnosti od urušavanja. Pri tome je starost građevine ključni faktor kada se procjenjuje potencijalna šteta koju bi korozija mogla izazvati. Sve građevine trebalo bi ispitati i zatim zaštititi od korozije u skladu sa zahtjevima koje nameću svojstva tla, okoline i samog materijala. Postoji nekoliko metoda koje se koriste u svrhu korozijske kontrole ukopanih elemenata, a katodna zaštita je jedna od najraširenijih. Pravilno odabran program zaštite od korozije dugoročno ostvaruje pozitivan učinak i višestruko je isplativiji nego ušteda koja bi se ostvarila kada se zaštita od korozije ne bi uzela u obzir.

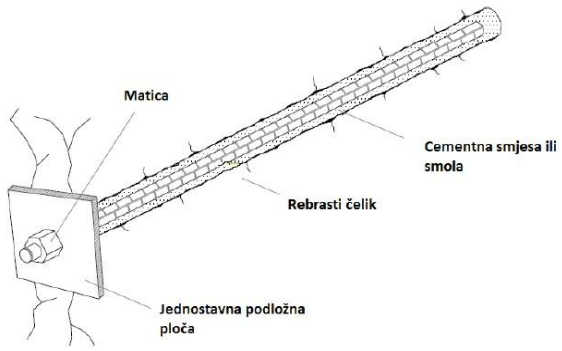
GEOTEHNIČKA SIDRA

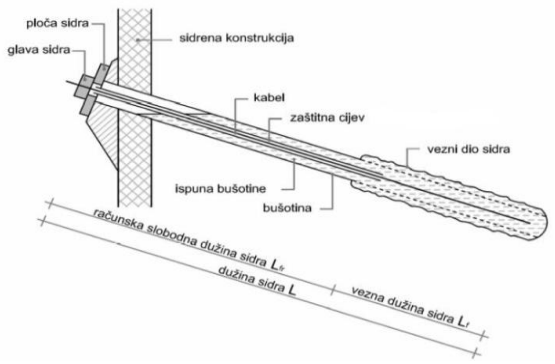
Sidra se mogu podijeliti prema nekoliko kriterija:

- s obzirom na aktiviranje vlačne sile (obična - bez prednaprezanja i prednapregnuta)
- prema vrsti prijenosa sile sa sidara na tlo ili stijenu (sidra s točkastim prijenosom, sidra s linijskim prijenosom, sidra s plošnim prijenosom, sidra s volumenskim prijenosom)
- prema postojanosti (sidra za privremene građevine i sidra za stalne svrhe)
- prema vrsti usidrenja (sidra s mehaničkim usidrenjem kraja zatege, sidra s usidrenjem adhezijom, kombinirana - s mehaničkim usidrenjem i adhezijom)
- prema izvedbi (adheziona, odnosno štapna sidra i prednapeta sidra)

Adhezijsko sidro je čelični štap na jednom kraju čvrsto usidren u bušotinu pomoću mehaničkog uklještenja ili sidrenja adhezijom. Sila se ostvaruje nakon pomaka konstrukcije. To su relativno dugačka sidra, do oko 50 m, koja služe za preuzimanje većih vlačnih, obično horizontalnih sila, čiji iznos prelazi 400 kN. Takva sidra mogu biti trajna ili privremena (trajnosti do 2 godine). Upotrebljavaju se kod izvedbe zaštite građevinskih jama, za učvršćenje velikih i strmih pokosa, iskopa trošnih ili jako dezintegriranih uslojenih raspucanih stijenskih masiva i sličnih građevina. Injektirana štapna sidra ugrađuju se u bušotine ispunjene cementnom smjesom. Kod prednapetih geotehničkih sidara sila se kontrolirano unosi u konstrukciju u fazama za vrijeme izvedbe i takva sidra su obično

predviđene za sile preko 500 kN [1]. Na slici 1. prikazano je a) štapno i b) prednapregnuto sidro [2].





Slika 1.a) Štapno sidro [2] **Slika 1.b) Prednapregnuto sidro [2]**

KOROZIJA U TLU

Tlo se može definirati kao složeni aglomerat vodene otopine disperzirane među čvrstim česticama nastalim fragmentacijom stijena pod fizikalnim, kemijskim i biološkim utjecajima. Pod utjecajem prirodnih ili antropogenih procesa, tlo je neprestano izvrgnuto promjenama, što ga čini vrlo kompleksnim korozivnim okolišem. Klimatski čimbenici (kiša, temperatura, strujanje zraka i sunčevno zračenje) mogu značajno promijeniti svojstva tla koja izravno utječu na brzinu korozije ukopanih metalnih konstrukcija [3]. Svojstva tla koja najviše utječu na koroziju su: tekstura i struktura tla, stupanj aeracije, sadržaj vlage u tlu, pH vrijednost, otpornost tla, redox potencijal, kloridi, sulfati, te mikroorganizmi.

Tekstura tla odnosi se na raspodjelu veličina mineralnih cestica u tlu. Tla s visokim udjelom pijeska imaju vrlo ograničenu sposobnost zadržavanja vode za razliku od glina koje izvrsno zadržavaju vodu. Svojstva i značajke tla, također se mijenjaju s dubinom (profilom tla) [4].

Voda u tekućoj fazi predstavlja osnovni elektrolit potreban za odvijanje elektrokemijskih korozijskih reakcija. Postoji razlika između zasićenog i nezasićenog toka vode u tlima. Nezasićeni tok vode predstavlja kretanje vode od vlažnih prema suhim područjima tla. Zasićeni vodeni tok ovisi o veličini pora i raspodjeli, teksturi i sadržaju organske tvari. Kretanje vode u tlu može se odvijati putem nekoliko mehanizama (gravitacijski, kapilarno, pod utjecajem osmotskog tlaka i elektrostatskim međudjelovanjem s cesticama tla). Sposobnost zadržavanja vode u tlu uvelike ovisi o njegovoj teksturi. Grub pijesak zadržava jako malo vode, dok fine gline zadržavaju vodu u velikim količinama [4].

Stupanj aeracije (koncentracija kisika) smanjuje se s porastom dubine tla. U neutralnim i alkalnim tlima koncentracija kisika ima veliki utjecaj na brzinu korozije, budući da sudjeluje u katodnoj reakciji. U anaerobnim uvjetima, uz prisutnost mikroorganizama (poput sulfato reducirajućih bakterija) korozijska brzina također može biti visoka. Transport kisika puno je brzi u suhim tlima, grube teksture od preplavljenih tala fine teksture. Iskapanje tla također znatno utječe na stupanj aeracije [4].

pH vrijednost tla obično se kreće od 5 do 8. U tom pH području, pH vrijednost tla ne predstavlja dominantan parametar koji utječe na brzinu korozije. Kiselija tla predstavljaju ozbiljan korozijski rizik za uobičajene konstrukcijske materijale poput čelika, željeza, cinkovih prevlaka. Kiselost tla posljedica je luženja minerala, truljenja kiselih biljaka (iglice u crnogoričnoj šumi), industrijskog otpada, kiselih kiša i mikrobiološke aktivnosti. Alkalna tla sadrže visoke koncentracije natrija, kalija, magnezija i kalcija, pri čemu kalcij i magnezij stvaraju vapnenačke taloge na ukopanim strukturama koji imaju zaštitna svojstva od korozije. pH utječe na topljivost korozijskih produkata kao i na prirodu mikrobiološke aktivnosti [4].

Otpornost tla općenito opada s porastom sadržaja vode i koncentracijom iona. Nikako ne predstavlja jedini parametar koji određuje rizik od korozijskog oštećenja. Sama visoka otpornost tla ne garantira odsutnost značajne korozije. Variranje otpornosti tla duž cjevovoda je nepoželjno budući da dolazi do stvaranja korozijskih makro članaka. Iz tog razloga procjena rizika od korozije na temelju apsolutne vrijednosti otpornosti tla je ograničena [4].

Redox potencijal je osnovna mjera stupnja aeracije tla. Visoka vrijednost redox potencijala ukazuje na visoku koncentraciju kisika. Nizak redox potencijal može ukazivati na povoljne uvjete za anaerobnu mikrobiološku aktivnost [4].

Kloridni ioni općenito su agresivni, budući da izravno sudjeluju u reakciji anodnog otapanja metala. Osim toga njihova prisutnost smanjuje otpornost tla. Prirodno se nalaze u tlima iz boćatih podzemnih voda i povijesno geoloških ležišta morske vode, te iz vanjskih izvora (sol za otapanje leda s cesta i nogostupa) [4].

Sulfati se općenito smatraju manje agresivnim (u odnosu na kloride) prema metalnim konstrukcijama. Međutim, u prisutnosti anaerobnih sulfato-reducirajucih bakterija njihova prisutnost predstavlja glavni korozijski rizik za metale, budući da mogu prijeći u agresivne sulfide [4].

Mikrobiološka korozija ja korozija uzrokovana prisutnošću i djelovanjem mikroorganizama i/ili produktima njihovog metabolizma. Bakterije, gljivice i drugi mikroorganizmi mogu biti glavni uzročnici korozije u tlu. Posebno velika i brza korozijska oštećenja u tlu posljedica su mikrobiološke aktivnosti budući da je većina legura podložna nekom obliku mikrobiološke korozije [4].

Procjena rizika korozije

Ocjenom korozivnosti tla prema čeličnim konstrukcijama bave se dvije europske norme koje su prihvaćene kao hrvatske: *HRN EN 12501 Zaštita metalnih materijala od korozije - vjerojatnost korozije u tlu – 1. dio: Općenito* i *2. dio: Niskolegirani i nelegirani željezni i čelični materijali*. Ocjenom korozivnosti bave se i njemačka norma DVGW GW9 te američke norme NACE RP05022, AWWA Cl05 i PACE 82-3. Norma HRN EN 12501-1 prilikom ocjene korozijske vjerojatnosti ukopane metalne konstrukcije uzima u obzir parametre tla, obilježja konstrukcije u odsutnosti zaštite i uvjete okoliša. Mjerenjem parametara koji imaju značajan utjecaj na brzinu korozije procjenjuje se rizik određenog tipa korozije. S obzirom na vjerojatnost nastanka korozije definirana su tri razreda korozijskog opterećenja, tablica 1.:

Tablica 1. Razredi korozijskog opterećenja u tlu [3]

Razredi korozijskog opterećenja	Razredba obzirom na vjerojatnost korozije
NISKO	Mala vjerojatnost da će brzina korozije biti iznad granične vrijednosti ili da će doći do pojave posebnih korozijskih učinaka.
SREDNJE	Velika vjerojatnost da će brzina korozije biti između gornje i donje granične vrijednosti.
VISOKO	Velika vjerojatnost da će brzina korozije prijeći graničnu vrijednost ili da će doći do pojave posebnih korozijskih učinaka.
NAPOMENA Posebni korozijski učinak odnosi se na vrste korozije kao što su jamičasta korozija, korozija u zazorima, bimetalna korozija, vodikova krtost, korozijski zamor ili korozijsko raspucavanje uz naprezanje. Ako su navedene vrste korozije očekuju, korozijsko opterećenje uvijek se treba smatrati VISOKIM jer kvantitativna ocjena tih korozijskih učinaka nije moguća.	

Korozija čelika u tlu

Upotreba čelika u tlima vrlo je raširena, međutim nikada bez korozijske zaštite budući da je nezaštićeni čelik ukopan u tlo podložan lokaliziranoj koroziji (pitting). Takva vrsta korozijskog oštećenja obično je posljedica diferencijalne aeracije, kontakta s različitim vrstama tla, mikrobiološke korozije ili galvanskih ćelija (kada ugljen ili ugarak dođu u kontakt s ukopanim čelikom) ali i lutajućih struja u tlu. Nizak stupanj aeracije tla, ne znaci nužno i male brzine korozije čelika budući da u anaerobnim uvjetima dolazi do mikrobiološke korozije. Reakcije koje se odvijaju pri koroziji čelika mogu se iskazati jednadžbama (1-4):

Oksidacija čelika: $$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \quad (1)$$

Redukcija kisika: $$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \quad (2)$$

Redukcija vode: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (3)

Redukcija vodikovih iona: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (4)

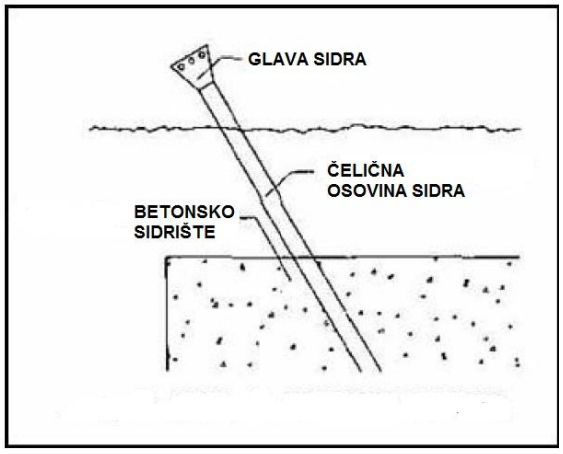
Nastanak hrđe: $2Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6H^+$ (5)

Postoji mnogo mogućih korozijskih produkata čelika u tlu uključujući magnetit (Fe_3O_4), željezni hidroksid ($Fe(OH)_3$) i različite karbonate i sulfate. Brzina opće korozije ugljičnog čelika je obično ograničena brzinom reakcije redukcije. U slučaju korozije čelika u tlu, redukcija kisika je dominantna reakcija koja kontrolira brzinu korozije. Brzina korozije je ograničena brzinom difuzije kisika kroz tlo do metalne površine. Brzina difuzije ovisi o koncentraciji kisika u tlu i debljini vodenog sloja kroz koji kisik difundira. Najgori uvjeti su oni kod kojih je na metalnoj površini prisutan sloj vode koji tvori kratak put za difuziju kisika. Ovaj uvjet je obično ispunjen u vlažnom poroznom tlu, nezasićenom vodom, posebice u zonama koje su izložene cikličkom vlaženju podizanjem i spuštanjem nivoa podzemne vode [3].

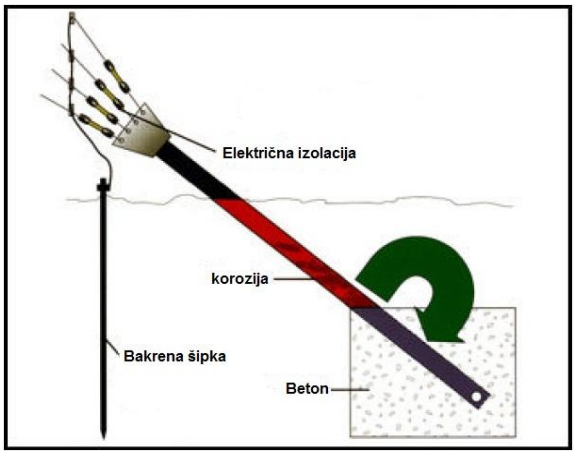
Korozija geotehničkih sidara

Na slici 2.a prikazan je tipični dizajn sidra, za koji se pokazalo da ima mnogo prednosti, ali i nedovoljno riješen problem korozije. Osovina sidra predstavlja istovremeno i anodu i katodu, kao i električnu vezu između njih. Beton i tlo ponašaju se kao različiti elektroliti. Tlo ima manje kisika odmah iznad betonskog sidrišta, a samim time i manju otpornost. Najkraći put za struju između anode i katode je upravo na mjestu gdje je tlo siromašno kiskom, pa je efekt korozije na tom dijelu i najizraženiji [5].

Drugi primjer korozije prikazan je na 2.b, također sa osnovnim dizajnom sidra, ali sa bakrenom šipkom, koja služi kao gromobran. S obzirom na to da je bakar, prema elektromotornoj sili, niže na ljestvici u usporedbi sa čelikom, kada se ta dva materijala upare, uspostavlja se tok struje, čija se vrijednost može mjeriti. Dva različita metala aktiviraju korozijsku ćeliju, pri čemu je čelična osovina sidra anoda, a bakrena sidrena šipka predstavlja katodu. Ovisno o otpornosti tla, ova kombinacija može dovesti do brzog propadanja osovine sidra. Rješenje za ovaj konkretan slučaj je upotreba galvaniziranih šipki za uzemljenje, ali tada postoji opasnost od pojave korozije kao što je prikazano na prvoj slici[5].



Slika 2.a) Osnovni dizajn sidra [5]



Slika 2.b) Sidro s bakrenim uzemljenjem [5]

Europski standard zaštite od korozije

Korozija sidara može utjecati na stabilnost cijele konstrukcije, te se javila potreba za postavljanjem određenog standarda, koji će osigurati da sidra i u korozivnim uvjetima zadrže svoja svojstva. Za usklađenje kodeksa odgovorno je Europsko vijeće za normalizaciju (CEV – Comite Europeen de Normalisation), kojeg je osnovalo Europsko udruženje slobodne trgovine (engl. EFTA – European Free Trade Association). Europski standard EN1537 odnosi se na sve aspekte konstrukcije sidra koji osiguravaju uspješno postavljanje i dugotrajnost sidara. Između ostalih aspekata, standardom su propisani i materijali s osvrtom na zaštitu od korozije. Ako je poznata osjetljivost sidra u korozijski agresivnom okolišu, sva stalna sidra trebala bi biti jednako zaštićena od korozije unatoč tome što je poznato da je u određenim okolišnim uvjetima korozija blaga. Sidra koja se ispituju 'in situ' mogu imati samo jednu vrstu zaštite od korozije, dok sidra koja se neće testirati 'in situ' moraju imati dvije vrste zaštite, za slučaj da se jedna ošteti pri postavljanju. Testiranje sidara opisano je normom EN1537 na način da su eksplicitno definirani ciljevi svake kategorije testa, te je uključen i kriterij usklađenosti [6].

Zaštita geotehničkih sidara od korozije

Ne postoji dovoljno precizan i siguran način određivanja korozijskih uvjeta u svrhu predviđanja razmjera korozije čelika u tlu. Sve čelične komponente koje su izložene naprezanjima trebale bi tijekom proračunskog vijeka trajanja biti zaštićene od korozije. Čelične komponente privremenog sidra u tlu trebaju biti opremljene zaštitom koja će onemogućiti ili spriječiti koroziju tijekom minimalnog projektnog vijeka trajanja od dvije godine. Ako postoji mogućnost da se projektni vijek produlji, ili ako je sidro ugrađeno u tlu u kojem postoje uvjeti koji pogoduju koroziji, tada moraju biti poduzete mjere za zaštitu svih dijelova sidra od korozije. Minimalna korozijska zaštita oko zatege trajnog sidra trebala bi biti jednoslojna kontinuirana opna materijala, koji se neće degradirati tijekom projektnog vijeka trajanja. Postoji više načina za rješavanje, ako ne i potpuno uklanjanje

problema vezanih za koroziju. Kod postavljanja sidara, potrebno je razmotriti svaku od opcija, i odabrati najmanje jednu, a u većini slučajeva i kombinaciju više načina zaštite [7].

Oblaganje ukopanih čeličnih osovina sidra najčešći je oblik zaštite od korozije. Osovina se galvanizira uranjanjem u vrući cink. Cink u odnosnu na čeličnu osovinu predstavlja anodu. Međutim, ako nije poduzeta ni jedna druga mjera zaštite od korozije, cink će se brzo istrošiti i ostaviti čeličnu osovinu izloženu trošenju. Oblaganje epoksidalnom smolom kao izolatorom zaštita je koja sprečava direktan kontakt čelične osovine i elektrolita. Iako je ova metoda vrlo učinkovita u zaštiti od korozije, dokazano je da i nabolje oblaganje smolom ne pruža 100% - tnu izolaciju od struje. Osim toga, sloj smole se može mjestimično oštetiti tijekom transporta ili instalacije. U tom slučaju je osovina sidra izložena ubrzanoj koroziji preko oštećenja. Ovakvo razaranje materijala može biti opasnije nego kada cijela osovina korodira jednoliko.

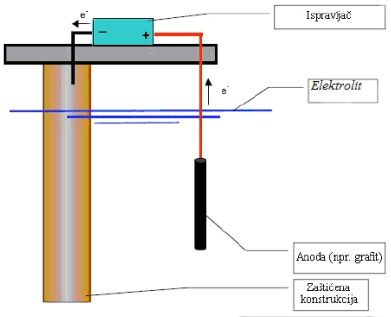
Oblaganje osovine sidra cementom metoda je zaštite od korozije koja ima više prednosti, od kojih je povećana nosivost od najvećeg značaja. Beton ima veliku otpornost, tako da čak i uz bakreno uzemljenje, tok struje je gotovo onemogućen. Osim toga, s obzirom na to da je cijela osovina obložena betonom, nema uspostavljene veze između anode i katode na samoj osovini. Negativna strana ove mjere zaštite od korozije jest to što se u betonu mogu stvoriti pukotine. Ukoliko voda iz tla zatim popuni pukotine u betonu, anodu predstavlja prostor unutar pukotina, a katodu dio osovine koji se nalazi unutar neraspucanog betona [8].

Plastične zaštitne cijevi i kanali, odabrani po odgovarajućim europskim standardima, također se koriste u svrhu zaštite od korozije. Pri tome je posebno važno da cijevi budu kontinuirane, vodonepropusne, elastične i otporne na ultraljubičasto zračenje tijekom skladištenja, transporta i instalacije. Spojevi između plastičnih komponenti moraju biti u potpunosti hermetički zabrtvljeni. Kada se koristi PVC, on treba biti otporan na starenje i ne smije oslobađati slobodne kloride. Naborana cijev, koja se koristi za injektiranje pod pritiskom, predstavlja zaštitnu barijeru koja onemogućava ulazak vode nakon injektiranja. Integritet zaštitne barijere potrebno je dokazati sistemskim ispitivanjem. Ako je jedna zaštitna cijev jedina zaštitna barijera trajnog sidra, treba napraviti jedan 'in situ' test, kako bi se provjerio integritet plastične cijevi po dužini sidra. Provjera se može izvesti pomoću ispitivanja sa električnim otporom poslije bušenja i nakon opterećivanja, kako bi se uspostavila cjelokupna izolacija čelične zatege od tla [5].

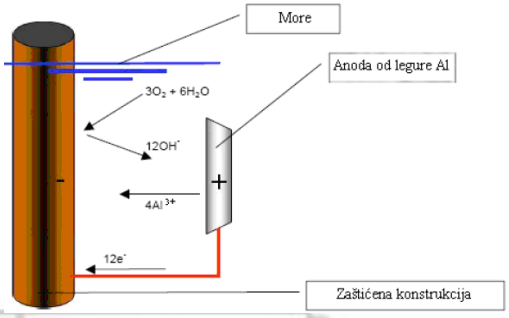
Toplinski skupljajuće opne mogu se koristiti za zaštitu spojeva na površini čeličnog elementa. Toplina se dovodi tokom skupljanja na način da ostali elementi korozijskog sustava zaštite ostanu unutar zahtijevanih ograničenja, npr. da se ne deformiraju, zapale ili oštete do neupotrebljivosti. Omjer skupljanja treba biti takav da spriječi otvaranje pukotina kroz duži period. Debljina stjenke nakon skupljanja ne smije biti manja od 1 mm. Mehanički spojevi su zabrtvljeni O – prstenima, vezicama ili toplinski skupljajućim opnama. Brtva ili ekvivalentna naprava treba spriječiti curenje sadržaja, prodiranje vode izvana i bilo kakav relativni pomak između prijanjajućih zabrtvljenih dijelova. Dopušteno je da cementna smjesa injektirana u bušotine kao privremena zaštita osigura da oblog natege bude debeo najmanje 10 mm po cijeloj dužini. Gusta cementna smjesa injektirana pod kontroliranim ili tvorničkim uvjetima može biti kao jedna od dvije trajno zaštitne barijere koja osigurava da sloj između natege i vanjske barijere nije manji od 5 mm, i da širina pukotine tijekom uporabnog opterećenja ne prelazi 0,1 mm. Smolaste smjese injektirane ili na kontrolirani

način nanesene s minimalnim slojem od 5 mm po nategu dopuštene su kao trajne zaštite koje osiguravaju izolaciju, nisu pod naprezanjem i ne pucaju [5].

Katodna zaštita je proces iskorištavanja poznatih elemenata jedne korozijske ćelije u svrhu očuvanja materijala od djelovanja korozije. Najčešće se koriste metoda sa žrtvovanom anodom te katodna zaštita s narinutom strujom, a obje metode prikazane su na slikama 3.a i 3.b.



Slika 3.a) Katodna zaštita narinutom strujom [9]



Slika 3.b) Korozijska zaštita žrtvovanom anodom [9]

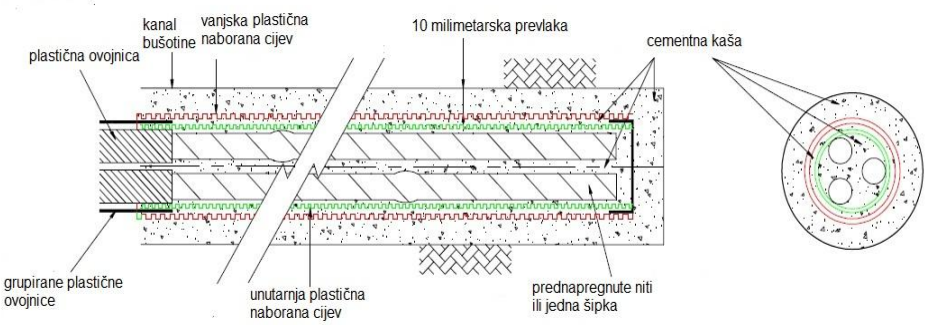
Ako sidro nema katodnu zaštitu, ponaša se kao anoda prema bakrenom uzemljenju i dijelu osovine sidra unutar betona. Električkim povezivanjem žrtvene anode za sidro, struja teče dalje od žrtvene anode, prema bakrenoj šipki i prema osovini sidra. Struja se zatim vraća preko električne veze. Na ovaj je način osovina sidra pretvorena u katodu, pa korozija neće uništiti metal. Žrtvene anode se mogu naći u raznim duljinama i oblicima. Obično su izrađene od magnezija ili cinka, a stavljaju se u pamučnu vrećicu sa mješavinom gipsa, bentonita i natrijevog sulfata. Smjesa se dodaje kao pomoć pri aktivaciji toka struje i kako bi se održavala vlaga u području oko anode. Unutrašnjost anode spojena je žicom kojom se ostvaruje električna veza s objektom koji se želi zaštititi. Instaliranje žrtvene anode mora biti praćen proces, za što služe voltmetar i referentna elektroda $Cu/CuSO_4$. Referntna elektroda se postavlja u tlo tako da se jedna žica voltmetra spaja s njom, dok se druga žica voltmetra spaja sa ispitivanim objektom [9].

Katodna zaštita s narinutom strujom također uključuje upotrebu ukopanih anoda. Istosmjerna struja se prenosi na anodu pomoću ispravljača napona. Ispravljač stvara dovoljno struje anodama da omogući tok kroz elektrolit prema zaštićenoj strukturi. Prednost ovakvog načina jest to što cijeli sustav može biti postavljen kraj baze tornja. Toranj sa pripadajućim kabelima predstavljaju električnu vezu sa sidrima, odnosno kabeli ne smiju imati izolatore. Anode se postavljaju u istu centralnu poziciju, a ispravljač se postavlja gdje postoji izvor izmjenične struje. Obje vrste katodne zaštite zahtijevaju redovito održavanje [5].

Električna izolacija je još jedan primjer kontrole korozije, gdje se koriste izolatori koji onemogućavaju uspostavljanje električne veze između sidara i konstrukcije. Ova metoda vrlo je učinkovita u sustavima sa bakrenim uzemljenjem. Ako je izolacija pravilno postavljena, kabel sa bakrene šipke spojen je sa kablom konstrukcije na način da se sidrena

šipka izolirana od osovine sidra. Tako je istovremeno osigurana zaštita od udara groma, kao i eliminirana galvanska veza između bakra i čelika [5].

Upotreba dvostrukog plastičnog sloja je jedna od najboljih zaštita od korozije. Za uspješnu zaštitu od korozije potreban je veliki promjer bušotine, što sa ekonomske strane nije prihvatljivo. Stoga je bilo potrebno primijeniti ovojnicu koja će imati relativno malen promjer, a biti sposobna prenijeti potrebna opterećenja. Na slici 4. prikazan je sustav zaštite sa dvije plastične naborane cijevi i dva sloja cementne kaše, jedan u prstenastom prostoru između koncentričnih cijevi, a drugi u prstenastom prostoru između zaštite i stjenke kanala bušotine. U ovakvom sustavu, postoji opasnost da se pojave pukotine u jednom ili oba cementna sloja, zbog elastičnog produljenja niti. Produljenje se javlja kao posljedica smanjenog naprezanja u čvršćim tlima ili stijeni. Međutim, čak i unatoč takvim pukotinama, alkalinitet cementa pruža dobar otpor koroziji čelika [10] .



Slika 4. Sustav zaštite od korozije sa dvostrukim plastičnim slojem [10]

ZAKLJUČAK

Korozija geotehnickih sidara i opcenito objekata u tlu postaje pitanje od kritične važnosti. Velik broj primjera pokazao je da nije dovoljno postaviti antikorozivnu zaštitu, već je nužno i redovito održavanje iste. Za to je vrlo važno nadgledanje i provjeravanje svih sidara. Ugrađena geotehnička sidra mogu biti povezana sa središtem za monitoring, iz kojeg se prati njihovo ponašanje tijekom projektiranog životnog vijeka. Sve konstrukcije koje se namjeravaju graditi moraju imati određeni sustav zaštite od korozije, a svi već izgrađeni objekti moraju biti podvrgnuti ispitivanjima radi utvrđivanja stanja. Periodično se treba pregledavati antikorozijska zaštita vidljivih dijelova glave sidra i po potrebi sanirati oštećenja. Kao što projektiranje svake građevine zahtijeva pomno istraživnje, tako i svako gradilište mora biti procijenjeno s obzirom na opasnost od korozije. Pri tome vrlo važnu ulogu ima tlo i njegova svojstva. Posebnu pažnju treba pridati antikorozijskoj zaštiti sidara u obalnim uvjetima, gdje vlada stalna opasnost od plime. Postoji više slučajeva urušavanja objekta upravo zbog korozije sidara u takvim vlažnim tlima, a što se moglo spriječiti pravilno odabranom antikorozijskom zaštitom. Još uvijek ne postoji dovoljno precizan način za procjenu korozivnosti određenog tla kako bi se točno mogao odrediti utjecaj

korozije na čelik u tlu, međutim, bez obzira na korozivnost, svako ukopano sidro trebalo bi biti jednako zaštićeno od korozije, i to na način da odolijeva efektima korozije cijeli svoj životni vijek (privremena sidra 2 godine, a trajna više od 2 godine).

LITERATURA

[1] Benmokrane, B., Zhang, B., Chennouf, A., Tensile properties and pullout behavior of AFRP and AFRP rods for grouted anchor applications, Construction and Building Materials 14, 157 – 170, 2000.

[2] Srnec, K., Primjer analize i izrade geotehničkih sidara kod zaštite građevinske jame, Diplomski rad, Geotehnički fakultet, Zagreb, 2011.

[3] Martinez, S., Korozija u tlu, http://www.fkit.hr

[4] Pierre, R. R., Handbook of corrosion engineering, McGraw-Hill Companies, Inc., USA, 1999.

[5] Snyder, C. M., Understanding and Preventing Guyed Tower Failure Due to Anchor Shaft Corrosion, Sioux Falls Tower Specialists, Inc., AnchorGuard-Corrosion Control for Tower Anchors, 2010., Sioux Falls, South Dakota.

[6] http://www.itrainonline.org/itrainonline/mmtk/wireless-en/11-Communication-Tower/preventing-corrosion.pdf.

[7] Barley, A. D., Merrifield, C. M., Von Matt, U., The Execution of Ground Anchor Works: The European Standard prEN1537, Proc.Intern.Conf.: Ground anchorages and anchored structures, 1997., London, pp. 492-501.

[8] A.D. Barley, The failure of a twenty-one year old anchored sheet pile quay wall on the Thames, http://free-doc-lib.com/book/the-failure-of-a-twenty-one-year-old-anchored-sheet-pile-quay.pdf

[9] Barley, A. D., Windsor, C. R., Recent advances in ground anchor and ground reinforcement technology with reference to the development of the art, Geo.Eng.2000. International Conferenceon Geotechnical and Geological Engineering, 19-24 November 2000, Melbourne, Australia.

[10] Juraga, I., Stojanović, I., Balek, D., Noršić, T., Alar, V., Šimunović, V., 2008. Katodna zaštita brodskih konstrukcija žrtvovanim anodama http://www.uljanik.hr/fileadmin/user_upload/sorta_prez/4/KATODNA_ZASTITA_BRODSKIH_KONSTRUKCIJA_ZRTVOVANIM_Prez.pdf

[11] Barley, A. D., Ground anchor tendon protected against corrosion and damage by a double plastic layer, Proc. Intern. Conference: Ground anchorages and anchored structures, 1997., London, pp. 371-383.

JOINING TECHNOLOGIES OF ALUMINIUM FOAMS

TEHNOLOGIJE SPAJANJA ALUMINIJSKIH PJENA

Slobodan Kralj[1], Gojko Marić[1], Zoran Kožuh[1], Matija Bušić[1], Daniel Pugar

[1] University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture,
Ivana Lučića 1, 10000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Aluminium foams are characterized by their properties that are substantially different from the properties of homogenous aluminium. The structure of the aluminium foams can be made of open or closed cells. The basic properties of the aluminium foams are very low density, high specific stiffness, very good absorption of impact energy, good sound and heat insulation and also good recyclability. Complex requirements in the selection and application of the joining technology for aluminium foams are the result of their specific physical properties. Along with the improvement of production processes technologies for joining metal foams together or with homogeneous nonporous materials are being developed. This paper describes the joining technology problems that occur because of cellular structure and various densities in parts of the material. Adhesive bonding and welding of aluminium foams are described. The aim of the experimental part was to examine the weldability and suitability for adhesive bonding of the aluminium foam AlSi10 of two different densities. The joints were tested using the Charpy impact test to determine the capacity for the impact energy in the joint. Since the joining samples are not standardized in size the results were compared with the results of the homogenous samples of the same size cut from the same material. It is shown by the experimental results that weldability and suitability for adhesive bonding primarily depend on the foam porosity and outer core homogeneity.

Key words: aluminium foams, TIG welding, adhesive bonding, epoxy adhesive

Sažetak
Aluminijske pjene karakteristične su po svojim svojstvima koja se bitno razlikuju od svojstava homogenog aluminija. Struktura aluminijskih pjena može biti od otvorenih ili zatvorenih ćelija. Osnovna svojstva aluminijskih pjena su vrlo niska gustoća, relativno visoka krutost, vrlo dobra apsorpcija energije udara, dobra svojstva izolacije zvuka i topline, te također dobra recikličnost. Složeni zahtjevi pri odabiru i primjeni tehnologije spajanja aluminijskih pjena rezultat su njihovih specifičnih fizikalnih svojstava. Usporedno s usavršavanjem postupaka proizvodnje aluminijskih pjena razvijaju se i metode spajanja pjena međusobno i spajanja s homogenim neporoznim metalima. U ovom radu opisana je problematika koja se pojavljuje pri spajanju aluminijskih pjena, zbog same ćelijaste strukture i neujednačenosti u gustoći materijala. Opisane su tehnologije lijepljenja i zavarivanja aluminijskih pjena. Cilj eksperimentalnog dijela rada bio je ispitati zavarljivost i pogodnost za lijepljenje aluminijske pjene AlSi10 dvije različite gustoće. Spojevi su ispitivani na Charpy batu kako bi se utvrdila mogućnost apsorpcije udarne energije u spoju. Budući da spajani uzorci nisu standardnih dimenzija rezultati su uspoređeni s cjelovitim epruvetama istih dimenzija izrezanih iz iste ploče. Rezultati pokazuju da pogodnost za zavarivanje ili lijepljenje prije svega ovisi o poroznosti aluminijske pjene te stanju površinske homogene kore.

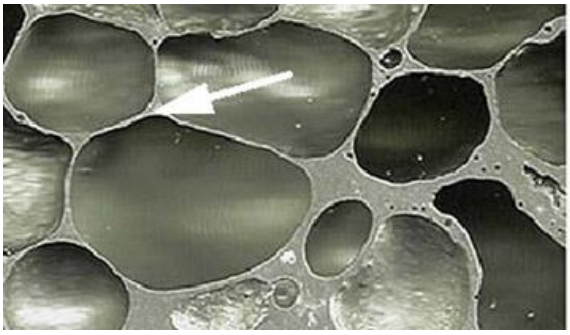
Ključne riječi: aluminijske pjene, TIG zavarivanje, lijepljenje, epoksidno ljepilo

1. UVOD

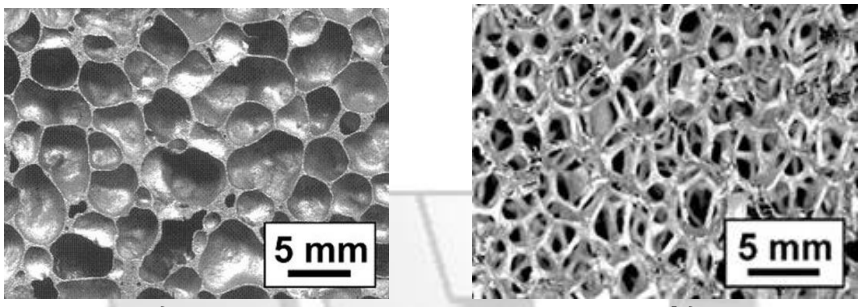
Istraživanja primjene novih materijala često su potaknuta zahtjevima za smanjenjem mase konstrukcije uz zadržavanje istih ili sličnih fizikalnih svojstava. Oponašanje prirodnih struktura te preuzimanje rješenja iz prirode jedan je od mogućih načina rješavanja problema u inženjerskoj praksi. Metalne pjene razvijene su oponašanjem prirodnih struktura upravo s ciljem smanjenja mase konstrukcija. Proizvodnja i istraživanje primjene aluminijskih pjena najviše je zastupljeno među svim metalnim pjenama upravo zbog vrlo dobrih svojstava aluminijskih legura koje se primjenjuju kao osnova. Svojstva se uglavnom reguliraju promjenom parametara procesa proizvodnje, čime se primarno utječe na strukturu metalnih pjena [1]. Pogodna svojstva metalnih pjena su: iznimno mala gustoća, velika specifična krutost, vrlo dobra mogućnost apsorpcije energije udara i elektromagnetskih valova, toplinsko – izolacijska svojstva, vrlo dobro upijanje zvuka, vatrootpornost, recikličnost itd. [2]. Struktura metalnih pjena porozna je u rasponu od 20% do 97,5% [3].
Aluminijske pjene predstavljaju potpuno novi oblik metalnog materijala, koji još uvijek nije masovno primjenjiv u industrijskoj proizvodnji. Usporedno s usavršavanjem postupaka proizvodnje razvijaju se i postupci spajanja konstrukcijskih elemenata od aluminijskih pjena. Oblik građe – struktura, veličina ćelija i kemijski sastav najvažniji su čimbenici koji određuju fizikalna svojstva, a time i mogućnost spajanja metalnih pjena.

2. STRUKTURA METALNIH PJENA

Pjenu možemo definirati kao mješavinu plina i tekućine s izrazito većim volumnim udjelom plina. Unutarnje lokalno uređenje metalne pjene rezultat je površinske napetosti tekućina, koju je istraživao Joseph Plateau u 19. stoljeću. Prema njegovim zakonima kada se dva mjehura plina susretnu u dodir prilagođavaju se oblikom tako da je zbroj vanjskih slobodnih površina što manji. U točci gdje se susreću tri ili više mjehura raspored je takav da se najviše tri od njih tangencijalno dodiruju, a samo četri mjehura mogu se dodirivati u točci. Tangencijalna granica naziva se Plateauova granica (označena je na slici 1). Budući da je napetost opne kod svih mjehurića ista kut pod kojim se oni dodiruju je 120° za svaki dodir opni. Struktura opisana Plateauovim zakonima uobičajena je u svim tekućim pjenama i čvrstim pjenama koje nastaju skrućivanjem navedenih tekućih pjena. Navedeni zakoni vrijede samo za stabilne pjene u kojima izrazito prevladava udio plina u ukupnoj mješavini plina i tekućine [4]. Ako mjehurići plina teže izlasku iz rastaljenog metala struktura je nestabilna. Metalne pjene u osnovi se sastoje od mreže tankih skrutnutih Plateauovih linija koje se spajaju u točkama i čine tetraedarsku simetričnu strukturu.
Metalne pjene mogu biti građene od otvorenih ili zatvorenih ćelija. Pored vrsta ćelija, metalne pjene karakterizirane su veličinom, oblikom i stupnjem anizotropije ćelija, vrstom materijala od kojeg su građene ćelije te relativnom gustoćom ρ/ρ_S (omjer gustoće pjene i gustoće metala od kojeg je ćelije napravljena).



Slika 1. Presjek metalne pjene s zatvorenim ćelijama (označena je Plateauova granica) [2]



a) b)

Slika 2. Građa metalnih pjena [2]:
a) metalna pjena s zatvorenim ćelijama,
b) metalna pjena s otvorenim ćelijama.

3. SVOJSTVA ALUMINIJSKIH PJENA

Aluminijske pjene karakteristične su po svojim svojstvima koja se bitno razlikuju od svojstava homogenog aluminija. Osnovna svojstva aluminijskih pjena su vrlo niska gustoća, relativno visoka krutost, vrlo dobra apsorpcija energije udara, dobra svojstva izolacije zvuka i topline, te također dobra recikličnost. Svojstva aluminijskih pjena određena su svojstvima osnovnog materijala, strukturom i tehnologijom izrade. Struktura aluminijskih pjena može biti od otvorenih ili zatvorenih ćelija. Od velikog je značaja za svojstva i stupanj nepravilnosti i nehomogenosti građe pjene. Ćelije mogu biti nepravilnog oblika i različite veličine. Stijenke ćelija često su izlomljene što znatno umanjuje mehanička svojstva, a poroznost također varira po nekoliko desetaka postotaka.
U tablici 1 prikazani su rasponi mehaničkih i toplinskih svojstava komercijalno dostupnih aluminijskih pjena. Iz podataka je jasno vidljivo da aluminijske pjene s zatvorenim ćelijama imaju i nekoliko puta veće vrijednosti tlačne i vlačne čvrstoće od pjena s otvorenim ćelijama.
Toplinski očvrstive aluminijske legure mogu se koristiti kao osnova u proizvodnji aluminjskih pjena. Ako se radi o legurama iz serije 6xxx nakon toplinske obrade može se postići i do tri puta veća tlačna čvrstoća aluminijske pjene [5].
Na prijenos topline kroz aluminijsku pjenu utječe niz faktora kao što su: morfologija ćelija, relativna gustoća, koeficijent toplinske vodljivosti osnovnog materijala, emisivnost itd. Aluminijske pjene imaju iznimno malu toplinsku vodljivost. Toplinska vodljivost čistog

aluminija iznosi od 150 do 220 W/mK [1]. Toplinska vodljivost aluminijskih pjena može biti od 8 do 100 puta manja od toplinske vodljivosti čistog aluminija.
Do stradavanja ćelija može doći iz više razloga tako da se u obzir uzima i toplinska i strukturna vatrootpornost. Do toplinskog stradavanja dolazi kada pjena gubi izloacijski kapacitet, a do strukturnog kada gubi nosivost.
Talište metalnih pjena T_m, praktički bi trebalo biti jednako talištu legure od koje su ćelije izrađene. Kod aluminijskih pjena talište je više od tališta aluminija jer su ćelije prevučene površinskim slojem oksida Al_2O_3 koji ima talište znatno iznad tališta aluminija i time povećava talište aluminijskih pjena do 780 °C.

Tablica 1. Vrijednosti mehaničkih i toplinskih svojstava komercijalno dostupnih aluminijskih pjena [6]

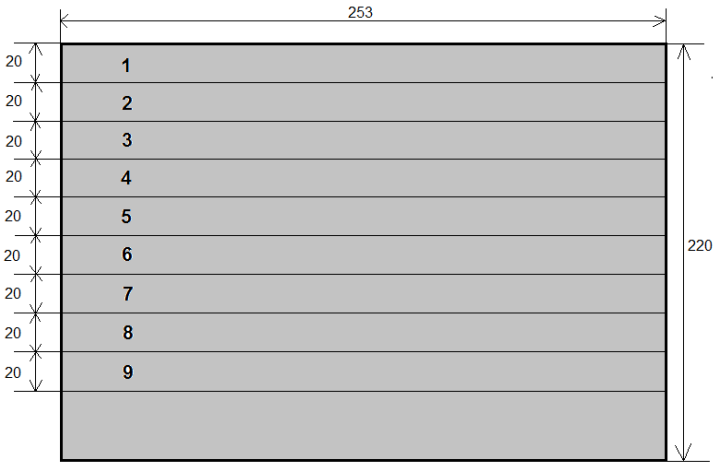
SVOJSTVO,SIMBOL, JEDINICA	MATERIJAL			
	CYMAT Al-SiC	ALULIGHT Al	ALPORAS Al	ERG Al
Relativna gustoća, ρ/ρ_S	0,02 - 0,2	0,1 - 0,35	0,08 - 0,1	0,05 - 0,1
Građa	Zatvorene ćelije			Otvorene ćelije
Gustoća, ρ, Mg/m^3	0.07 - 0,56	0,3 - 1,0	0,2 - 0,25	0,16 - 0,25
Modul elastičnosti, *E*, GPa	0,02 - 2,0	1,7 - 12	0,4 - 1,0	0,06 - 0,3
Modul smičnosti, *G*, GPa	0,001 - 1,0	0,6 - 5,2	0,3 - 0,35	0,02 - 0,1
Modul savitljivosti, E_f, GPa	0,03 - 3,3	1,7 - 12	0,9 - 1,2	0,06 - 0,3
Poissonov faktor, ν	0,31 - 0,34	0,31 - 0,34	0,31 - 0,34	0,31 - 0,34
Tlačno naprezanje, R_{mt}, MPa	0,04 - 7,0	1,9 - 14	1,3 - 1,7	0,9 - 3,0
Granica razvlačenja, R_e, MPa	0,04 - 7,0	2,0 - 20	1,6 - 1,8	0,9 - 2,7
Vlačna čvrstoća, R_m, MPa	0,05 - 8,5	2,2 - 30	1,6 - 1,9	1,9 - 3,5
Deformacija pri zgušnjavanju, ε_D	0,6 - 0,9	0,4 - 0,8	0,7 - 0,82	0,8 - 0,9
Vlačna duktilnost, ε_f	0,01 - 0,02	0,002 - 0,04	0,01 - 0,06	0,1 - 0,2
Faktor gubitka, η^C, %	0,4 - 1,2	0,3 - 0,5	0,9 - 1,0	0,3 - 0,5
Tvrdoća, *H*	0,05 - 10	2,4 - 35	2,0 - 22	2,0 - 3,5
Lomna žilavost, K_{IC}, $MPa \cdot m^{1/2}$	0,03 - 0,5	0,3 - 1,6	0,1 - 0,9	0,1 - 0,28
Talište, T_m, K	830 - 910	840 - 850	910 - 920	830 - 920
Maks. radna temperatura, T_{max}, K	500 - 530	400 - 430	400 - 420	380 - 420
Min. radna temperatura, T_{min}, K	1 - 2	1 - 2	1 - 2	1 - 2
Spec. toplinski kapacitet, C_p, J/kgK	830 - 870	910 - 920	830 - 870	850 - 950
Toplinska vodljivost, λ, W/mK	0,3 - 10	3,0 - 35	3,5 - 4,5	6,0 - 11

4. IZRADA UZORAKA ALUMINIJSKE PJENE

Aluminijska pjena korištena u ovom ispitivanju proizvedena je rastvaranjem plina iz čestica u polučvrstoj fazi metala. Pri proizvodnji aluminijske pjene korišten je prekursor - poluproizvod tvrtke ALULIGHT. Prekursor je mješavina metalnog praha pomiješanog s agensom TiH_2 koji potiče upjenjavanje u kalupu. Kao stabilizator pri upjenjavanju služe metalno-oksidna vlakna koja se nalaze u metalnom prahu. Oksidi prekrivaju površinu svakog zrna praha prije skrućivanja i ostaju zbijeni nakon kompaktiranja. Sadržaj oksida u prahu vrlo je bitan zato što o njemu ovisi stabilnost aluminijske pjene. Prekursor je kompaktiran u obliku šipke. Kako bi se ravnomjerno umetnuo u kalup prekursor je izrezan

na dimenzije prema dimenzijama kalupa i stavljen u kalup gdje se zagrijava na temperaturu nešto višu od solidus temperature legure. Upjenjavanje se događa u polučvrstom stanju jer se TiH_2 rastvara na 465 °C što je mnogo niže od tališta aluminija (660°C) [6]. Agens se rastvara na Ti i H_2 koji uzrokuje širenje mjehura i stvaranje visoko poroznog materijala. Proizvod poprima oblik kalupa i ima zatvorene ćelije promjera 1 do 5 mm [6]. Hlađenjem se pjena stabilizira, a na površini uz stijenku kalupa, stvara se neporozna kora.
Za potrebe eksperimenta izrađene su dvije ploče aluminijske pjene AlSi10 sa zatvorenim ćelijama. Obje ploče su bile dužine 253 mm, širine 220 mm i debljine 15 mm [7]. Kako bi se izradile dvije ploče aluminijskih pjena različitih gustoća kalup je u prvom postupku izrade bio ispunjen s 40 % mase prekursora prema masi homogenog aluminija istog volumena kalupa. U drugom postupku izrade kalup je bio ispunjen sa 60 % mase prekursora. Za izradu pjena korištena je elektrootporna peć, snage 7,5 kW, koja se nalazi u "Laboratoriju za nemetale", Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.
Zatvoreni kalup postavljen je u prethodno zagrijanu peć, gdje se zagrijavao na temperaturu približno do 760 ˚C što je prethodno empirijski određeno [7]. Zagrijavanje kalupa u peći trajalo je do 25 min. Nakon upjenjavanja kalup se izvadio iz peći i intenzivnim hlađenjem u vodi pjena je stabilizirana. U konačnici dobivene su dvije ploče od aluminijskih pjena (slika 3), različite gustoće (40% i 60%).

Slika 3. Izrađene ploče od AlSi10 aluminijske pjene [7]



Slika 4. Skica izrezivanja uzoraka iz pojedine ploče aluminijske pjene [7]

Nakon što su ploče od aluminijske pjene izrađene, izrezane su na tračnoj pili kako bi se dobili uzorci za spajanje. Iz svake ploče izrezano je devet uzdužnih uzoraka dimenzija 253 mm dužine, 20 mm širine i 15 mm debljine (Slika 4). Poprečni presjek uzorka je 300 mm^2. Šest uzoraka iz svake ploče izrezano je još na dva dijela, te je tako pripremljen I oblik za spajanje. Nakon što su svi uzorci izrezani, označeni su slovno-brojčanom oznakom radi lakšeg rukovanja u daljnjem radu. Svi uzorci izrezani iz ploče gustoće 40% označeni su slovom "A", dok su uzorci iz ploče gustoće 60% označeni slovom "B". Uzorci i jedne i druge ploče označeni su brojevima od 1 do 9 (A1, A2,....; B1, B2,.....). Uzorci 1, 2 i 3 korišteni su za lijepljenje, uzorci 4, 5 i 6 za zavarivanje, dok su uzorci 7, 8 i 9 ostavljeni kao cijeli homogeni uzorci.

5. SPAJANJE ALUMINIJSKIH PJENA

Aluminijske pjene kao materijal za proizvodnju konstrukcijskih elemenata i sklopova nisu u potpunosti iskoristive bez učinkovite tehnologije spajanja međusobno i tehnologije spajanja pjene s drugim metalima koji nemaju ćelijastu građu. Poželjno je da su svojstva materijala na mjestu spoja približno jednaka svojstvima osnovnog materijala.
Bilo koja metoda koja se koristi za spajanje metalnih pjena mora ispuniti dva osnovna preduvjeta. Prvi preduvjet je da temperatura pri spajanju mora biti niža od temperature taljenja metalne pjene. Ako je temperatura viša i dovodi do taljenja onda se taljenje mora ograničiti na usku zonu oko spoja i dovoljno plitku zonu da se ne potakne urušavanje ćelijaste strukture. Ako se pri spajanju koristi pritisna sila onda ta sila po jedinici površine mora biti manja od čvrstoće metalne pjene kako nebi došlo do deformiranja ćelijaste strukture.

5.1. LIJEPLJENJE ALUMINIJSKIH PJENA

Lijepljenje aluminijskih pjena moguće je sa svim vrstama ljepila namijenjenim za lijepljenje aluminija ili poroznih materijala. Spojevi se mogu vrlo jednostavno pripremiti i izvesti. Čvrstoća samog ljepila može biti i veća od čvrstoće aluminijske pjene. Kao ljepila se najčešće koriste standardna epoksidna ljepila, premda se mogu koristiti i poliuretanska ili polipropilenska ljepila. Lom konstrukcije zalijepljene epoksidnim ljepilom često se događa unutar same aluminijske pjene pored mjesta spajanja, zbog toga što je čvrstoća skrutnutog epoksidnog ljepila veća od čvrstoće same aluminijske pjene [8].
Lijepljenje kao tehnologija spajanja aluminijskih pjena ima i negativnih svojstava:

- neotpornost na visoke temperature,
- kraći vijek trajanja zbog starenja ljepila odnosno spoja,
- stvaranje električne izolacije u spoju,
- povećanje toplinske izolacije u spoju,
- veća potrošnja ljepila zbog ispunjavanja ćelija ljepilom kod pjena bez površinske kore.

5.2. LIJEPLJENJE UZORAKA ALUMINIJSKIH PJENA

Prije lijepljenja odabrani uzorci 1, 2 i 3 od svake ploče pripremljeni su obradom površina koje sudjeluju u lijepljenju. Svaki uzorak ispran je vodom i potom osušen. Površina koja se lijepi očišćena je od sitnih čestica puhanjem komprimiranim zrakom.
Za lijepljenje je korišteno epoksidno dvokomponentno ljepilo oznake DP190 tvrtke 3M Scotch-Weld. Navedeno ljepilo ostvaruje visoku smičnu čvrstoću. Komponente se miješaju u omjeru 1:1 [9]. Kod dvokomponentnih ljepila najvažnije je da su komponente pri uporabi ljepila ravnomjerno i homogeno raspoređene, stoga ih je potrebno dobro izmiješati. Prilikom miješanja ljepila potrebno je postići dva cilja. Jedan cilj je promjena fizikalnih svojstava ljepila, što se postiže dodavanjem punila i/ili otapala a drugi je uvođenje kemijske reakcije do očvršćivanja [10]. Kako bi se komponente kod ljepila DP190 što bolje izmješale potrebno je mješati ljepilo oko 15 sekundi dok ne postane jednobojno [9]. Nakon što je ljepilo dobro izmješano uslijedilo je nanošenje na uzorke pomoću plastične lopatice. Ljepilo se može nanositi na različite načine koji se biraju prema geometriji dijelova za lijepljenje, viskoznosti ljepila i stupnju automatizacije proizvodnog procesa.
Nakon nanošenja ljepila uzorci su spojeni i tlačno stegnuti u horizontalnom položaju između dvije stolarske stege kako bi se osigurao potreban pritisak u spoju, te spriječilo pomicanje, odnosno razdvajanje uzoraka. Nakon što su učvršćeni ispitni uzorci su ostavljeni na sobnoj temperaturi sve dok nije došlo do potpunog skrućivanja ljepila.

Slika 5. Prikaz zalijepljenog spoja uzorka aluminijske pjene nakon skrućivanja ljepila [7]

5.3. ZAVARIVANJE ALUMINIJSKIH PJENA

Zavarljivost aluminijskih pjena ovisi o zavarljivosti samog osnovnog materijala, veličini i obliku ćelija, te o gustoći pjene. Zavarivanje aluminijskih pjena isto kao i homogenog aluminija otežano je zbog tankog sloja oksida Al_2O_3 na površini koji ima više talište od aluminija. Pri zavarivanju nužno je ukloniti sloj oksida i ne dopustiti mu obnavljanje za vrijeme procesa hlađenja taline. Zbog toga je nužno zavarivanje aluminija izvoditi u atmosferi zaštitnog plina kako se sloj oksida ne bi obnovio [11].
Jedan od glavnih problema prilikom zavarivanja je urušavanje ćelijaste strukture. Zbog prevelikog unosa topline i široke zone utjecaja topline pri zavarivanju može doći do taljenja stijenki ćelija i slijeganja taline što konačno dovodi do značajnog urušavanja ćelijaste strukture [12,13]. Kao dodatni materijal za zavarivanje aluminijskih pjena može se

koristiti prekursor u obliku šipke ili žice. Pri unosu topline prekursor se upjenjava i ispunjava prostor na mjestu spoja [11].
Pri spajanju aluminijskih pjena zbog specifičnosti površine pjene rijetko se postiže preklapanje dvaju dijelova od aluminija u postotku više od 50%. Većinom se pri kontaktu preklapaju dijelovi aluminija s šupljinama. Zbog toga je često potrebno u svrhu uspješnog zavarivanja umetnuti homogeni aluminij kako bi se postiglo preklapanje i prenošenje sila opterećenja s jednog dijela pjene na drugi dio.
Od postupaka zavarivanja aluminijskih pjena ili prekursora do sada su istraživani lasersko, ultrazvučno, MIG, TIG, difuzijsko i zavarivanje trenjem rotirajućim alatom [2].

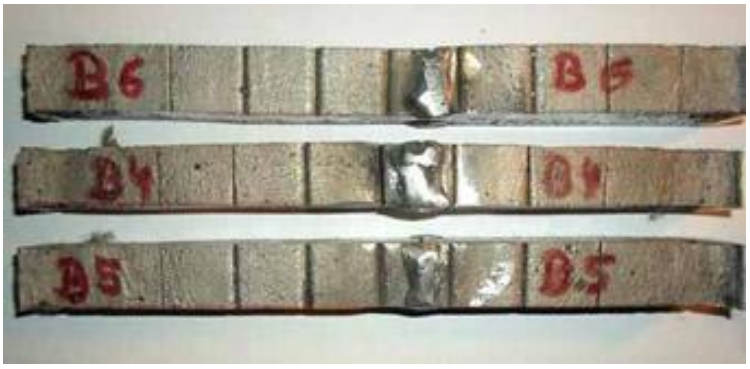
5.4. ZAVARIVANJE UZORAKA ALUMINIJSKIH PJENA

Za postupak zavarivanje odabrani su ispitni uzorci 4, 5 i 6 izrezani iz svake ploče. Prije zavarivanja uzorci su pripremljeni kao i u postupku lijepljenja. Za postupak zavarivanja odabran je TIG postupak zbog pristupačnosti opreme i karakteristika procesa. TIG zavarivanje omogućava vrlo dobru kontrolu električnog luka i vrlo precizan unos topline. Energija potrebna za taljenje metala dovodi se pomoću električnog luka koji se održava između volframove elektrode i radnog komada pod zaštitom inertnog plina. Prije zavarivanja određeni su svi potrebni parametri kako bi se dobile što bolje karakteristike zavarenog spoja. Korišteni parametri prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Parametri TIG zavarivanja [7]

Jakost struje [A]	85 (za uzorke gustoće 40 %) 100 (za uzorke gustoće 60%)
Dodatni materijal	AlSi5
Debljina dodatnog materijala [mm]	2,5
Zaštitini plin	Ar 100%
Promjer elektrode [mm]	2,4 mm
Priprema spoja	sučeljeni spoj

Postupak TIG zavarivanja ispitnih uzoraka proveden je na uređaju KJELLBERG TINY 170 AC/DC. Zavarivanje je trebalo provesti vrlo pažljivo kako se nebi prekomjerno dovodila toplina i prekomjerno talila ćelijasta struktura. Naime, kad bi se prilikom zavarivanja pojavila velika pora, trebalo je prekinuti dovođenje energije (gašenjem električnog luka na pištolju) i zapuniti poru rastaljenim dodatnim materijalom. Jedino se na taj način mogao postići kvalitetan zavar između uzoraka aluminijske pjene. Na slici 6 prikazani su uzorci nakon provedenog postupka zavarivanja.



Slika 6. Uzorci aluminijske pjene 60% gustoće nakon zavarivanja [7]

6. ISPITIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA

Ispitivanje mehaničkih svojstava nerastavljivog spoja daje kao rezultat veličine koje su najvažnije u konstruiranju i odabiru tehnologije spajanja dijelova konstrukcije. Puno više podataka o svojstvima spoja dobilo bi se statičkim vlačnim ispitivanjem. Međutim, problem kod statičkog vlačnog ispitivanja aluminijskih pjena je postavljanje uzoraka u čeljusti kidalice, jer bi prilikom pritezanja, zbog ćelijaste strukture, došlo do razaranja materijala na mjestima pritezanja [7]. Stoga je odlučeno da će se provesti ispitivanje udarnog rada loma, odnosno žilavosti, na Charpy-evom batu. Vrijednost udarog rada loma pokazuje hoće li se spoj ponašati žilavo ili krhko u uvjetima udarnog opterećenja. Svaka epruveta je oslonjena na dva oslonca. Energija potrebna da brid Charpy bata prelomi epruvetu između oslonaca jednaka je udarnom radu loma.
Ispitivana su tri različita oblika uzoraka (lijepljeni spoj, zavareni spoj i homogeni uzorak) kako bi se ocijenila prikladnost korištenih postupka spajanja aluminijskih pjena.
Ispitivanje udarnog rada loma provedeno je na Charpy-evom batu proizvođača ANYAGVIZSGALO KESZULEKEK GYARA BUDAPEST, tip UT30, a serijski broj 71007.
Ispitivanje udarnog rada loma provedeno je u području 0 do 150 J, iz razloga što se radi o vrlo mekanom materijalu, te su dobivene vrijednosti jako male. Razmak među osloncima je 58 mm.

Slika 7. Lijepljeni uzorci aluminijskih pjena nakon ispitivanja udarnog rada loma [7]

Slika 8. Zavareni uzorci aluminijskih pjena nakon ispitivanja udarnog rada loma [7]

Slika 9. Detalj loma uzorka A1 nakon ispitivanja [7]

Slika 10. Detalji loma uzoraka A4 (gornji) i A5 (donji) nakon ispitivanja [7]

7. ANALIZA REZULTATA I RASPRAVA

U tablicama 3, 4 i 5 prikazani su rezultati ispitivanja. Osim vrijednosti udarnog rada loma za svaki uzorak prikazana je i srednja vrijednost za istu tehnologiju spajanja uzoraka aluminijske pjene izrezanih iz iste ploče. Iz dobivenih podataka uočljivo je da nema značajne razlike u rezultatima udarnog rada loma lijepljenog spoja kod ispitnih uzoraka različitih gustoća. Međutim, ipak se može zaključiti da lijepljeni spojevi kod ispitnih uzoraka gustoće 40% (A-uzoraka) postižu nešto veće vrijednosti udarnog rada loma u odnosu na one kod uzoraka gustoće 60% (B-uzoraka). Razlog tome je razlika u poroznosti i mogućnosti ljepila da ispuni pore i ostvari veću kontaktnu površinu s aluminijskom pjenom. Iz toga se može zaključiti da su za lijepljenje prikladnije aluminijske pjene manje gustoće. Također, kod uzoraka veće gustoće došlo je do loma na spoju zbog male količine ljepila na lijepljenim površinama. Kod uzoraka manje gustoće do loma dolazi pored lijepljenog spoja u strukturi aluminijske pjene što je naročito vidljivo na uzorku A1 (slika 9). Navedeno dokazuje da lijepljeni spoj podnosi veći udarni rad loma od homogene aluminijske pjene.

Tablica 3. Rezultati ispitivanja udarnog rada loma lijepljenih uzoraka [7]

Ispitni uzorak	Udarni rad loma [J]	Ispitni uzorak	Udarni rad loma [J]
A1	17	B1	10
A2	9	B2	14
A3	13	B3	7
$\bar{x}$	13	$\bar{x}$	10,33

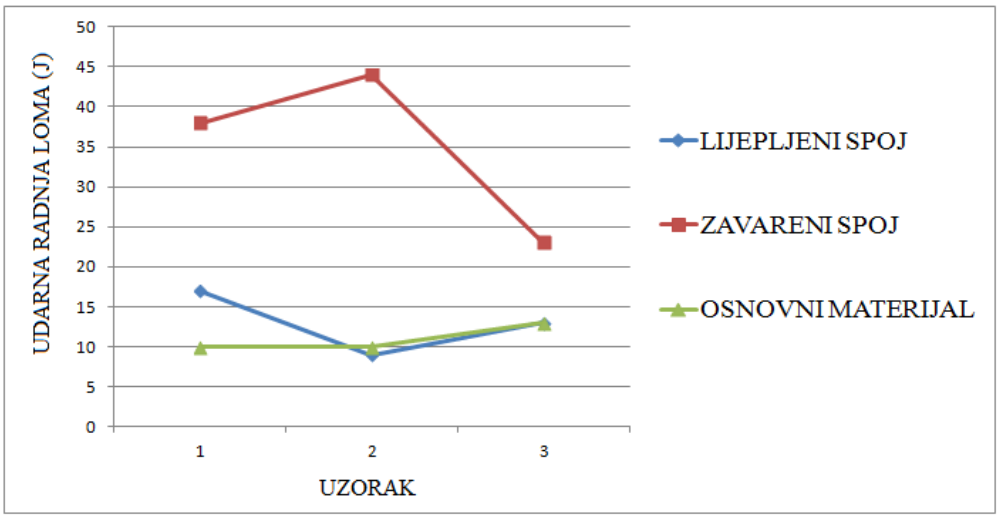
Tablica 4. Rezultati ispitivanja udarnog rada loma zavarenih uzoraka [7]

Ispitni uzorak	Udarni rad loma [J]	Ispitni uzorak	Udarni rad loma [J]
A4	38	B4	79
A5	44	B5	25
A6	23	B6	58
$\bar{x}$	35	$\bar{x}$	54

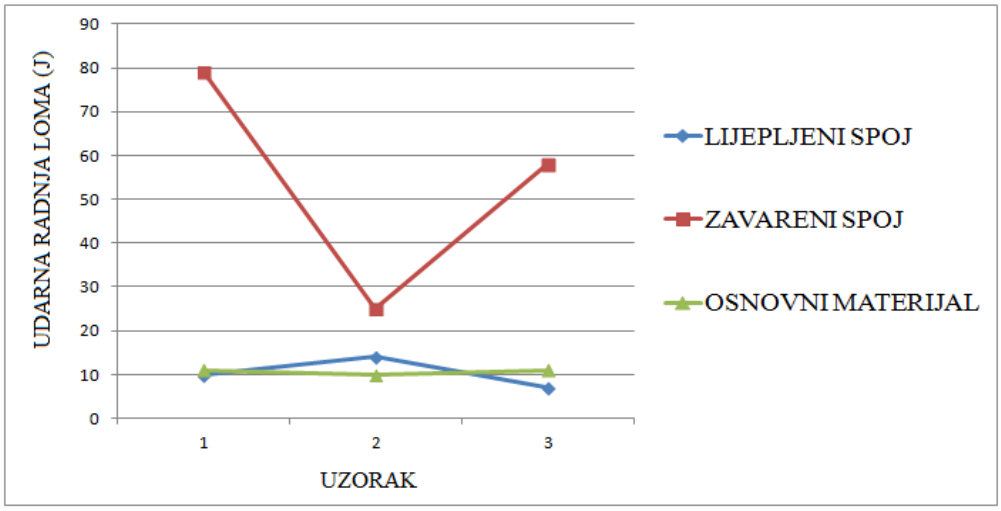
Tablica 5. Rezultati ispitivanja udarnog rada loma osnovnog materijala [7]

Ispitni uzorak	Udarni rad loma [J]	Ispitni uzorak	Udarni rad loma [J]
A7	10	B7	11
A8	10	B8	10
A9	13	B9	11
$\bar{x}$	11	$\bar{x}$	10,66

Iz rezultata ispitivanja udarnog rada loma zavarenih uzoraka vidljivo je da zavareni uzorci veće gustoće (B uzorci) pokazuju veće vrijednosti udarnog rada loma spoja u odnosu na uzorke manje gustoće (A uzorci). Uzorci veće gustoće sadrže više aluminija, kora im je deblja i prikladnija za zavarivanje. Ispitni uzorci manje gustoće sadrže veći udio pora, te je TIG zavarivanje otežano. Zbog velike količine pora dolazi do urušavanja ćelijaste strukture, te promjene svojstava spoja u odnosu na svojstva aluminijske pjene koja se spaja. Kod svih zavarenih uzoraka do loma nije došlo na mjestu zavara, već pored njega što je također vidljivo i na uzorcima manje gustoće (slika 10). To dokazuje da je zavareni spoj čvršći od aluminijske pjene što je upravo rezultat unošenja dodatnog materijala pri TIG zavarivanju. Ako se aluminijske pjene zavaruju, vrlo je vjerojatno da će uslijed prevelikog opterećenja do loma doći pokraj zavarenog spoja. Iz svega navedenog može se zaključiti da su za spajanje zavarivanjem prikladnije aluminijske pjene veće gustoće, odnosno što manjeg poroziteta.
Ispitivanje udarnog rada loma na homogenim uzorcima poslužilo je za usporedbu veličina dobivenih spajanjem TIG zavarivanjem i lijepljenjem. Analizirajući dobivene rezultate može se uočiti da je razlika među vrijednostima neznatna. Usporedno s rezultatima lijepljenih i zavarenih uzoraka vidljivo je da se za navedenu debljinu aluminijske pjene na mjestu spoja TIG zavarivanjem povećava vrijednost udarnog rada loma i više od 2 puta. Slika 11 i slika 12 prikazuju dijagramske prikaze vrijednosti udarnog rada loma za uzorke spajane lijepljenjem i zavarivanjem, te također osnovni materijal aluminijskih pjena 40% i 60% gustoće.



Slika 11. Dijagramski prikaz vrijednosti udarnog rada loma za uzorke iz aluminijske pjene 40 % gustoće



Slika 12. Dijagramski prikaz vrijednosti udarnog rada loma za uzorke iz aluminijske pjene 60 % gustoće

8. ZAKLJUČAK

Tehnologije spajanja metalnih pjena međusobno i tehnologije spajanja metalnih pjena s drugim materijalima intenzivno se istražuju i razvijaju. Porozna struktura znatno otežava spajanje. Tehnologija lijepljenja aluminijskih pjena ne razlikuje se od lijepljenja homogenog aluminija. Četri od šest uzoraka spajanih lijepljenjem dalo je vrijednosti udarnog rada loma veće od vrijednosti udarnog rada loma osnovnog materijala. Može se zaključiti da su za lijepljenje pogodnije metalne pjene veće poroznosti, jer više ljepila može ući u pore i na taj način tvoriti čvršći spoj. Dvokomponentno epoksidno ljepilo DP190 tvrtke 3M Scotch-Weld dalo je dobre rezultate, te je pogodno za lijepljenje AlSi10 aluminijskih pjena 40% i 60% gustoće.

Zavareni spojevi pokazali su bolje rezultate, odnosno mnogo veće vrijednosti udarnog rada loma u odnosu na lijepljene spojeve i osnovni materijal. Aluminijska pjena veće gustoće, odnosno sa što manje pora, pogodnija je za TIG zavarivanje jer sadrži više materijala. Veća gustoća rezultira i debljom korom na aluminijskoj pjeni što je također pogodnije za TIG zavarivanje. Pri zavarivanju treba posebno obratiti pozornost na tehniku rada i dovođenje topline jer prekomjernim taljenjem dolazi do degradacije strukture aluminijske pjene.

Na temelju provedenih ispitivanja može se zaključiti da su lijepljenje epoksidnim ljepilom i TIG zavarivanje pogodne metode spajanja aluminijske pjene AlSi10. To dokazuju dobiveni rezultati koji pokazuju da je udarni rad loma lijepljenog i zavarenog spoja veća od udarnog rada loma osnovnog materijala.

Prilikom analize dobivenih rezultata također se primjećuje da dolazi do velikog rasipanja podataka i to kod ispitivanja uzoraka iste vrste, što još jednom dokazuje nepredvidivost građe same pjene, a time i varijacije u mehaničkim svojstvima. Ako bi se htjelo dobiti što vjerodostojnije podatke bilo bi potrebno provesti veći broj različitih ispitivanja na većem broju ispitnih uzoraka.

LITERATURA:

[1] T. Filetin, I. Kramer, G.Marić, Metalne pjene - proizvodnja, svojstva i primjena, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2003.
[2] S. Kralj, Z. Kožuh, M. Bušić, Pregled tehnologija proizvodnje i spajanja metalnih pjena, Zbornik radova međunarodno savjetovanja EUROJIN 8, (urednik Z. Kožuh) Hrvatsko društvo za tehniku zavarivanja, svibanj 2012, Pula, Hrvatska od 405 do 420
[3] J. Banhart, Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams, Progress in Materials Science 46 (2001), 559-632
[4] J. Banhart, D. Weaire, On the road again: metal foams find favor, Physics today 55 (2002), Issue 7, od 37 do 42
[5] J. Banhart, Aluminium foams for lighter vehicles, International Journal of Vehicle Design 33 (2005), Issue 2/3, 114-125
[6] M.F. Ashby, A.G. Evans, N.A. Fleck, L.J. Gibson, J.W. Hutchinson, H.N.G. Wadley, Metal Foams: A Design Guide, Butterworth-Heinemann, Woborn, USA, 2000.
[7] D. Pugar, Mogućnosti spajanja metalnih pjena, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, Zagreb 2013.
[8] R. Neugebauer, C. Lies, J. Hohlfeld, T. Hipke, Adhesion in sandwiches with aluminium foam core, PRODUCTION ENGINEERING (2007), Vol. 1, od 271 do 278
[9] N.N., Technical Data Epoxy adhesives DP 190, 3M Scotch-Weld, 2010.
[10] Z. Kožuh, S. Kralj, Ž. Cvirn, Tehnologija lijepljenja, Dio I. Zavarivanje 40 (1997), No. 3.,od 85 do 94
[11] H. Haferkamp, J. Bunte, D. Herzog, A. Ostendorf, Laser based welding of cellular aluminium, SCIENCE AND TECHNOLOGY OF WELDING AND JOINING 9 (2004), No. 1 od 65 do 71
[12] H. P. Degischer, B. Kriszt: „Handbook of cellular Metals: Production, Processing, Applications“ Whiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
[13] N. Sedliaková, F. Simančik, J. Kováčik, P.Minár: „Joining of Aluminium Foams“, Metallschäume: Proc. of Symposium Metallschäume, MIT Verlag, Bremen, 1997. od 177 do 185.

MgO (80% PRECIPITATION) FROM SEAWATER

MgO (80%-TNO TALOŽENJE) IZ MORSKE VODE

Miroslav Labor, Maja Tolo, Vanja Martinac, Jelena Jakić

University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
This study has examined the effect of the combined method of rinsing magnesium hydroxide precipitate, by (3+2) decanting and repeated rinsing (up to 5 times) on filter paper, on mass fractions of B_2O_3, CaO and MgO in calcined magnesium oxide obtained from seawater by substoichiometric precipitation. The addition of dolomite lime, as the precipitation agent, was 80% of the stoichiometrically required quantity.
In the first stages of the rinsing process during decanting, distilled water of pH value of 6.64 was used, followed by alkalised distilled water of pH value of 12.50. The results indicate that repeated rinsing of the precipitate on filter paper with fresh distilled water is more effective in reduction of the CaO fraction in the final product, i.e. calcined magnesium oxide. The results also indicate that it is sufficient to repeat the rinsing of the magnesium hydroxide precipitate on filter paper with fresh distilled water up to three times.

Key words: substoichiometric precipitation, precipitate rinsing method, magnesium oxide from seawater

Sažetak
U radu je ispitivana djelotvornost kombiniranog načina ispiranja (3+2) postupkom dekantacije te višekratno ispiranje (do 5 puta) na filtar papiru taloga magnezijeva hidroksida na maseni udjel B_2O_3, CaO i MgO u kalciniranom magnezijevom oksidu dobivenom iz morske vode nestehiometrijskim načinom taloženja. Dodatak dolomitnog vapna, kao taložnog sredstva, iznosio je 80 % od stehiometrijski potrebne količine.
U prvim fazama procesa ispiranja u postupku dekantacije korištena je destilirana voda pH vrijednosti 6,64, a zatim zalužena destilirana voda pH vrijednosti 12,50. Rezultati ispitivanja ukazuju da višekratno ispiranje taloga na filtar papiru svježom destiliranom vodom učinkovitije djeluje na smanjenje udjela CaO u konačnom produktu, tj. kalciniranom magnezijevom oksidu. Rezultati ispitivanja također ukazuju da je višekratno ispiranje taloga magnezijeva hidroksida na filtar papiru svježom destiliranom vodom dovoljno obaviti do tri puta.

Ključne riječi: nestehiometrijsko taloženje, ispiranje taloga, magnezijev oksid iz morske vode

INTRODUCTION

The demand for mineral resources greatly increased after the Second World War, when the mining industry began to consider possibilities of exploiting poor and unconventional mineral deposits.
Although the processes and feasibility of exploitation of poor deposits are constantly being improved, there is a great gap between the consumers' demands and the capacity of deposits, and an increasing orientation towards the sea as an endless mine of many minerals is to be expected.
Mineral resources currently economically exploited from water surfaces (seas and oceans) which account for 71% of the Earth's surface are: NaCl, Br_2, potable water (Arabian countries), sulphur (Gulf of Mexico), and in last decades $Mg(OH)_2$ (China, Ireland, Israel, France, South Korea, USA, Japan, Mexico Brazil, Jordan).
The technological process of production of magnesium oxide from seawater [1-6], involves precipitation of magnesium hydroxide, $Mg(OH)_2$, which is formed by reaction of magnesium salts, $MgCl_2$ and $MgSO_4$ that are present in seawater, with the appropriate precipitation agent. A strong base is used as the precipitation agent (dolomite lime or the lime from limestone). The resulting $Mg(OH)_2$ precipitate is rinsed, filtered, and calcined, yielding MgO.
Impurities from the sea and the precipitation agent get into the magnesium hydroxide precipitate, leading to contamination of the final product, i.e. magnesium oxide. Therefore, special attention is turned to the purity of the precipitate.
In this study the effect of the combined method of rinsing of magnesium hydroxide precipitate, by (3+2) decanting (3 times with distilled water and 2 times with alkalized distilled water) and repeated rinsing with distilled water after filtering, with the purpose of reducing as much as possible the B_2O_3 and CaO fraction in the calcined magnesium oxide obtained by substoichiometric (80%) precipitation with dolomite lime has been examined. The limits at which B_2O_3 and CaO should be reduced in magnesium oxide obtained by substoichiometric (80%) precipitation for the operating conditions described has not been reported in literature.

MATERIALS AND METHODS

The composition of seawater used for the precipitation of magnesium hydroxide was:
MgO = 2.471 g dm^{-3}; CaO = 0.623 g dm^{-3}.

The composition of dolomite lime used as the precipitation agent was as follows (mass %):
CaO = 59.03 % MgO = 40.69 %
SiO_2 = 0.108 % Al_2O_3 = 0.093 %
Fe_2O_3 = 0.071 %

After analysing the seawater for calcium and magnesium, the seawater was pre-treated by acidification with sulphuric acid until pH = 3.8 – 4.0. Changes in the pH of seawater were measured by a pH-meter. In order to remove CO_2 which remains dissolved in seawater, acidified seawater passed through the desorption tower in the counter-flow of compressed air. The flow of compressed air was Q = 120 $dm^3\ h^{-1}$, and the flow of seawater was Q = 6 $dm^3\ h^{-1}$. The completeness of CO_2 reduction was examined by titration with NaOH. The following equation describes the process of precipitation of magnesium hydroxide in seawater with dolomite lime:

$2CaO{\cdot}MgO(s) + 2Mg^{2+}(aq) + SO^{2-}{}_4(aq) + 2Cl^-(aq) + 4H_2O(l) = 4Mg(OH)_2(s) + CaSO_4(s) + Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$

The precipitation of magnesium hydroxide in pre-treated seawater took place with 80% of the stoichiometric quantity of dolomite lime as the precipitation agent, with the optimal addition of the 818A flocculent [7] in order to improve the sedimentation rate of the formed magnesium hydroxide.

After precipitation, the magnesium hydroxide precipitate was decanted and rinsed with the rinsing agent.

The rinsing agents used were:

- Distilled water with pH value of 6.64 and
- Alkalised distilled water with pH value of 12.50 (obtained by dissolving NaOH p.a. granules, with determination of pH values by a pH-meter).

In these experiments the operating conditions varied with regard to the number of rinses of the precipitate formed.

Rinsing by decanting (with about 1 dm^3 of the rinsing agent) was performed by the combined rinsing method (3+2), i.e. 3 times with distilled water with pH value of 6.64 and 2 times with alkalised distilled water with pH value of 12.50.

The duration of the contact with the rinsing solution was about 30 minutes, i.e. until the precipitate settled down again before the next decanting.

After rinsing the precipitate by decanting, the filtering process took place on a number of funnels (blue ribbon filter paper), in order to remove the liquid phase.

After rinsing by decanting using the combined method (3+2), samples of magnesium hydroxide were rinsed on filter paper with fresh distilled water once and/or repeatedly (2 – 5 times).

Six samples of magnesium hydroxide were prepared with regard to the number of rinses of the magnesium hydroxide precipitate and the rinsing agent used.

After filtering has been completed, the rinsed precipitate was dried in the drier at 105 ^oC, and then heated in a muffle furnace at 950 ^oC, for 5 hours. This process yields calcined magnesium oxide that contains impurities.

The content of CaO and MgO in samples examined was determined complexometrically. The boron content in the samples examined was determined potentiometrically. The variation coefficient for the method applied was ± 1 % [8]. The results listed represent an average value of a number of measurements – an average of five analyses in each case.

RESULTS AND DISCUSSION

Precipitation of magnesium hydroxide by adding a smaller amount of the precipitation agent than stoichiometrically required, i.e. the so-called substoichiometric precipitation worked out by B. Petric and N. Petric [6], has significant advantages in the so-called wet phase, which results in significant increase of the thickener capacity. Substoichiometric precipitation with 80 % of the stoichiometric quantity of dolomite lime, as the precipitation agent, increases the processability of the thickener (calculated according to Kynch) by about 86.5 % relative to complete (stoichiometric) precipitation.

However, with this method of precipitation, the boron content, in the form of B_2O_3, in the final product, i.e. magnesium oxide, is somewhat increased. Namely, for 80 % precipitation of magnesium hydroxide from seawater by dolomite lime, the pH value is 9.6 during reaction precipitation and sedimentation of the precipitate formed. In that case the orthoborate acid occurs in seawater, dissociation in the first degree is 69.78 %, which contributes to a significant increase of the B_2O_3 content in the products, i.e. magnesium oxide obtained from seawater.

The presence of B_2O_3 adversely affects the quality of refractory material produced based on sintered magnesium oxide obtained from seawater. Specifically, mechanical resistance and the module of elasticity of such refractory materials significantly decrease with the increase of mass fraction of B_2O_3.

The aim of this study was to examine the effectiveness of the combined (3+2) method of rinsing of the magnesium hydroxide precipitate in decanting, followed by one-time and/or repeated (up to 5 times) rinsing with distilled water on filter paper, in order to reduce as much as possible the mass fraction of B_2O_3, as well as the mass fraction of CaO in calcined magnesium oxide.

In the first stages of rinsing by decanting, distilled water (pH = 6.64) was used repeatedly (3 times), and then alkalised distilled water with pH value of 12.50 was used twice in rinsing.

Table 1 shows the operating conditions applied to rinsing of the magnesium hydroxide precipitate, as well as the experimental results.

Table 1. Applied operating conditions in rinsing the precipitate of magnesium hydroxide from seawater and chemical composition of MgO samples obtained (80% precipitation).

After rinsing by the combined method of decanting (3+2), magnesium hydroxide samples were rinsed with distilled water on filter paper.					
No of samples	Rinsing agent in decanting	No of rinses on filter paper	B_2O_3	CaO	MgO
			mass%		
1.	Distilled water (pH = 6.64) + alkalised distilled water (pH = 12.50) No. of rinses (3+2)	1	0.126	3.09	95.72
2.		2	0.121	1.80	96.75
3.		3	0.117	1.52	97.30
4.		4	0.117	1.52	97.32
5.		5	0.119	1.56	97.35
6.	Without rinsing $Mg(OH)_2$ precipitate	–	0.263	3.71	94.36

Operating conditions were varied in these experiments regarding the number of rinses in repeated use of fresh distilled water in the process on filter paper. The purpose was to determine the optimum number of repeated rinses of the magnesium hydroxide precipitate with the same rinsing agent (distilled water with pH value of 6.64) in the process and on filter paper. Namely, previous studies [9,10], have shown that it is not sufficient to rinse the magnesium hydroxide precipitate only in the decanting process, but rinsing should be continued after filtering in order to further reduce the quantity of impurities (boron and calcium salts).

The results indicate that if a sample of magnesium oxide is prepared without rinsing the magnesium hydroxide precipitate after precipitation and filtering, the sample contains a significantly higher content of B_2O_3 (0.263 mass % B_2O_3), and also an increased content of CaO (3.71 mass % CaO). If the described rinsing method is applied, the content of B_2O_3 and CaO is evidently reduced in all examined samples. The results indicate that with the addition of one-time rinse with fresh distilled water of pH value of 6.64 on filter paper

(Sample 1), the fraction of B_2O_3 in magnesium oxide amounts to 0.126 mass %, i.e. it is reduced by approx. 52 % relative to the fraction of B_2O_3 in Sample 6 which was prepared without rinsing the magnesium hydroxide precipitate (0.263 mass % B_2O_3).

If the number of repeated rinses with distilled water on filter paper increases, the results indicate a further reduction of the B_2O_3 fraction. If the magnesium hydroxide precipitate is rinsed three times on filter paper with distilled water (pH = 6.64) (Sample 3), the B_2O_3 fraction in the final product, i.e. calcined magnesium oxide (80 % precipitation) obtained from seawater amounts to 0.117 mass %, i.e. is reduced by 55 % relative to the B_2O_3 fraction in the sample prepared without rinsing of the precipitate.

The comparison of the B_2O_3 fraction in Sample 1 (where the magnesium hydroxide precipitate was rinsed with distilled water only once) with the B_2O_3 fraction in Sample 3 (where the magnesium hydroxide precipitate was repeatedly rinsed with distilled water (3 times) shows an evident reduction of the B_2O_3 content by additional 7 %.

If the number of repeated rinses with distilled water on filter paper further increases (four and/or five times), the results do not show further reduction of the B_2O_3 content.

The described rinsing method also leads to significant reduction of the CaO content in examined samples.

Experiments have shown that only repeated rinsing of the magnesium hydroxide precipitate on filter paper leads to significant reduction of CaO in examined samples. The results obtained indicate that if the magnesium hydroxide precipitate is rinsed only two times (Sample 2), the CaO content in calcined magnesium oxide is reduced by approx. 51 % relative to the CaO content in the sample prepared without rinsing of the precipitate.

If the number of repeated rinses is increased to three (Sample 3), the CaO content is reduced by additional 15 % relative to the CaO content in Sample 2.

If the precipitate is rinsed three times on filter paper with fresh distilled water with pH = 6.64 (Sample 3), the CaO fraction in magnesium oxide amounts to 1.52 mass %, i.e. is reduced by 59 % relative to the CaO fraction in Sample 6, which has been prepared without rinsing of the magnesium hydroxide precipitate.

If the number of repeated rinses further increases (four and/or five times), the CaO content in examined samples (Samples 4 and 5) remain unchanged. Therefore, further rinsing of the magnesium hydroxide precipitate after the third time does not cause further reduction of the CaO content in samples examined.

This leads to the conclusion that it is more effective to apply repeated than one-time rinsing of magnesium hydroxide precipitate with distilled water on filter paper, and that the number of rinses should not be less than three.

CONCLUSIONS

- Rinsing of the magnesium hydroxide precipitate should be done not only by decanting, but also by the process on filter paper.

- Rinsing of the magnesium hydroxide precipitate with distilled water after the third time does not lead to further reduction of B_2O_3 and CaO fractions.

- Rinsing of the magnesium hydroxide precipitate with the same rinsing agent (fresh distilled water) on filter paper don't need to be repeated more than three times.

REFERENCES

[1] V. Martinac, Magnezijev oksid iz morske vode, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010., URL: http://www.ktf-split.hr/bib/magnezijev_oksid.pdf (2011-12-08)
[2] M. A. Shand, The Chemistry and Technology of Magnesia, Wiley, New York, 2006.
[3] N. Heasman, New developments in seawater magnesia, Gas wärme International, **28(**6-7)(1979), pp. 392-397.
[4] J. C. Hicks, S. Tangney, High purity refractory magnesia from Irish sea, Ceram. Bull., **59(**7)(1980), pp. 711-714.
[5] O. V. Bonney, Recovery of magnesium as magnesium hydroxide from seawater, U S Pat. 43 149 85 (to Amstar Corporation, New York), 9. Feb. 1982, Chem. Abstr. **96** (1982) 125549.
[6] B. Petric, N. Petric, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Investigations of the rate of sedimentation of magnesium hydroxide obtained from sea water, **19(**3)(1980), pp. 329-335.
[7] N. Petric, V. Martinac, M. Labor, O. Jurin, Effect of 818A and 827N flocculants on seawater magnesia process, Kovine Zlitine Tehnologije, **33(**6)(1999), pp. 473-478.
[8] F. Culkin, The major constituents of sea water, in: Chemical Oceanography, Eds. J. P. Riley, G. Skirow, Vol. 1., Academic Press, London, 1975., pp.136-151.
[9] V. Martinac, M. Labor, N. Petric, Boric oxide in seawater derived magnesia, Indian J. Mar. Sci., 33(3)(2004), pp. 226-230.
[10] J. Jakić, I. Martić, V. Martinac, Obrada taloga magnezijeva hidroksida iz morske vode // Nove tehnologije i transfer znanja – IX. Susret mladih kemijskih inženjera – Knjiga sažetaka / Martinez, Sanja (ur.), Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa,16 i 17.02.2012., Zagreb, Hrvatska, p. 54.

IMPACT OF WATER QUALITY ON THE WATER SEPARABILITY OF AN INDUSTRIAL OIL

Mario Lovrić[1], Alexander Grafl[1], Beate Berger[2], Jens Ostrowski[2], Karl Adam[3], Bernhard Pertl[3]

[1]AC2T Research GmbH, Viktor-Kaplan-Straße 2, Wiener Neustadt, Austria
[2]Carl Bechem GmbH, Weststraße 12, Hagen, Germany
[3]Voestalpine Stahl GmbH, Voestalpine-Straße 3, Linz, Austria

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Rapid water separation is one key feature of functionality of industrial oils. The standardised laboratory water separability test according to DIN ISO 6614 applies distilled water. But in industrial facilities, different qualities of process waters are used, which contain various amounts of contaminants, in particular inorganic salts. As expected, experiments with such water qualities have shown significant differences between the separability of deionised and process waters. Moreover, the capability of water separability is even more complex when different oil types have to be considered.

For this reason, the scope of this work was the systematic approach to determine the impact of typical water contaminations on water separability of an industrial oil. The oil selected for the experiments was a circulation oil. The water parameters comprised the variation of pH-value, salt chemistry and concentrations as well as the amounts of insoluble particle contamination. The results obtained from the model waters were compared with deionised water and process water from a production site by water separability and chemical analysis.

The findings indicate important influencing factors that affect the stability of the oil-water interface and thereby water separability. The salt content as single parameter is not the key factor for real water simulation. However, the pH-value as well as the presence of particles in the emulsion turned out to affect water separability. Certain combinations of water parameters enable the simulation of some of the process water results. The study has clearly shown that a reliable reproduction of real water conditions in the laboratory requires in-depth knowledge of the composition of process waters.

Key words: industrial oil, water separability, demulsibility

INTRODUCTION

Water separability is an oils property that describes the ability to separate water and resist the formation of more or less stable emulsions, which are defined as dispersions of droplets of one phase throughout a second immiscible fluid. Stable emulsions are formed by mixing two liquids together with an emulsifying agent, which can be: inorganic electrolytes, surface active compounds, macro-molecular compounds and finely-divided insoluble solids [1]. These stabilisers can be present in the base stock or the additives of the oil or brought to the emulsion by the water phase.
Water is a widespread and mostly undesired contaminant in lubricants. Water gets into the circulating oil system primarily from cooling water or by condensation during downtime. Water can gain access to lubricant system through improper vents, defective seals and other housing openings or from internal heat exchangers and oil coolers which are leaky or corroded. It is present in the form of dissolved, emulsified or free water. The latter two are the most dangerous for lubricated equipment [2 - 3]. Water both as liquid or vapour can cause excessive wear and friction, cavitation damage on metal surfaces, corrosion, higher oxidation rates and sludge formation in lubricants, desolubilisation and "washing out" of additives [2 - 3]. In order to prevent emulsion formation followed by mechanical damage or corrosion, oils have to be able to separate water quickly.
The selection of circulation oils for production units where water contamination is an issue should be made upon their field condition. Standardised water separability tests suggest the use of distilled water whereas the waters used in production can be of a more complex chemistry and represent a heavy task for oil formulations. Nevertheless, by this method one can easily differentiate the separability of different oils in the laboratory and make the right choice in oil selection for a certain production process.

MATERIALS AND METHODS

The oil sample used in this study is circulation oil formulated for rolling mill applications. The oil is based on a brightstock mineral oil with an ISO VG 460 viscosity grade.
The waters used for measurements were either deionised water (named in the following DW), or process water used in a manufacturing plant (PW).
The testing procedure for water separability is based on the DIN ISO 6614 norm carried out at a temperature of 54°C, performed with a Laboratory Emulsifier.
The particles that were used in these tests are based on iron oxide obtained from the manufacturing site. They were washed with organic solutions, ground and sieved in laboratory to particle size of less than 45 μm. Particle samples were analysed for chemical composition and morphology with a high resolution scanning electron microscope (HRSEM). Several salt solutions in deionised water were used and prepared in the experiments using calcium chloride dihydrate, sodium chloride, sodium carbonate, hydrochloric acid and sodium hydroxide.

RESULTS AND DISCUSSION

Chemical characterisation

Analytical results of the chemical characterisation of the water samples showed for deionised water no measurable ionic content, while the process water showed presence of calcium, magnesium, sodium, sulphur and silicon.

The iron oxide based particles used for testing were analysed with HRSEM. In Figure 1, plate-like particles of different form and size are observable. For spot 673 in Figure 1 right, the elemental analysis revealed additionally to the expected iron and oxygen contents some minor concentrations of other metals and more important a high content of carbon. The latter one is attributed to the presence of residual organic matter (oils).

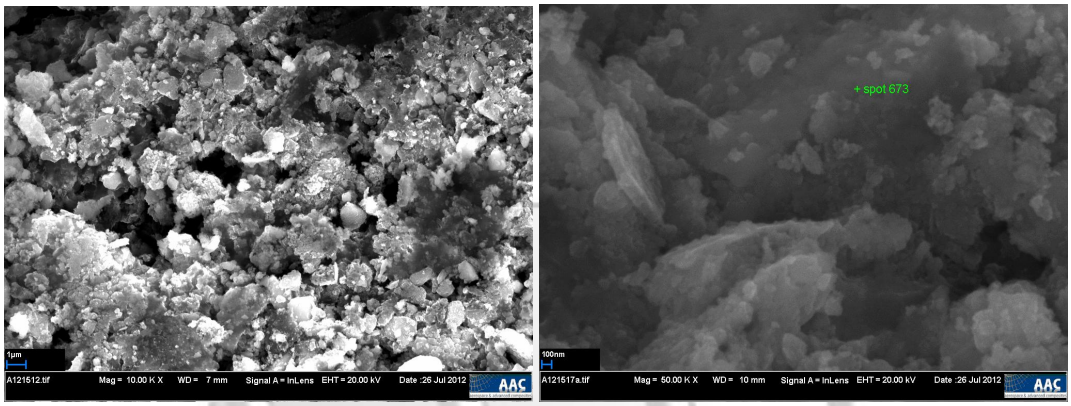


Figure 1. SEM pictures of iron oxide particles from manufacturing site
Left: particles at a magnification of 10.000, right: particles at a magnification of 50.000

Water separability

Figures 2 to 4 resulting from water separability tests show a simplified display of the recorded volumes of water during the measurements. The dashed line represents a value of 37 mL from the bottom of the measuring cylinder. According to DIN ISO 6614, water is defined to be completely separated if the water volume reaches 37 mL.

In the case of deionised water, the oil could not separate water at all forming an emulsion. Figure 2 shows the water separability results of the oil with process water. Here, the water was able to rapidly and almost completely separate from the oil. Consequently, the oil seems to be under strong influence of water parameters. For this reason, different water parameters were chosen in order to reveal indications of the impact of water quality.

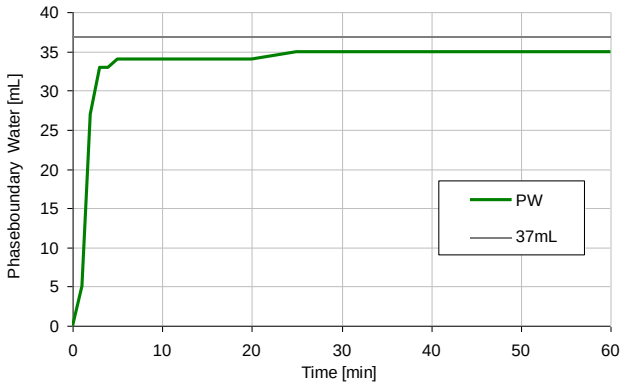


Figure 2. Oil + process water (PW)

Neutral salts

Neutral salt solutions were investigated with similar ionic content to that of process water. Effects of calcium chloride dihydrate and excess sodium chloride in water were evaluated. The oil could not separate the solutions independent of the salt concentration. The test results were similar to those for deionised water. This observance made clear that ionic content in form of neutral salts solely is not a key factor for water separation.

Impact of pH value

Since neutral ionic content seem not to play the key parameter for water separability, the effect of the pH value was evaluated. NaOH and HCl were added to deionised water in order to set a series of pH values from 5 to 9. The pH value did not influence the separability of the oil in great extent.

Alkaline salt

Sodium carbonate solution with pH value 11 was used for investigation of its influence on water separability. The oil showed with sodium carbonate solutions gradual but slow water separation. It separated a large water volume, although no complete separation could be achieved within the given time scale (Figure 3). The oil separates an alkaline salt solution better than the neutral solutions, which could be an effect of the demulsifier in the oil.

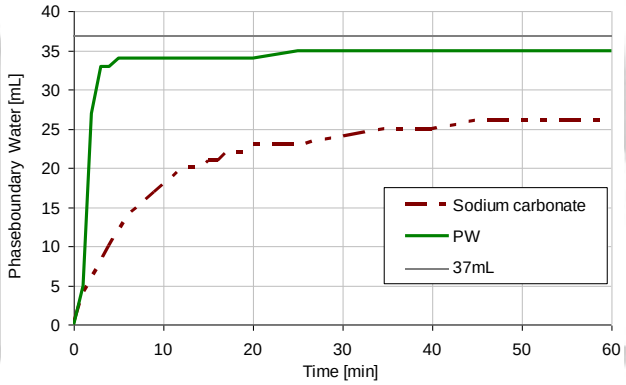


Figure 3. Oil + aqueous sodium carbonate solution

Particles

Particles represent a possible issue for slow and delayed water separation due to their presence in the oil tank. The measurements showed that there was as a dependence of process water separability on the presence of iron oxide particles (Figure 4).

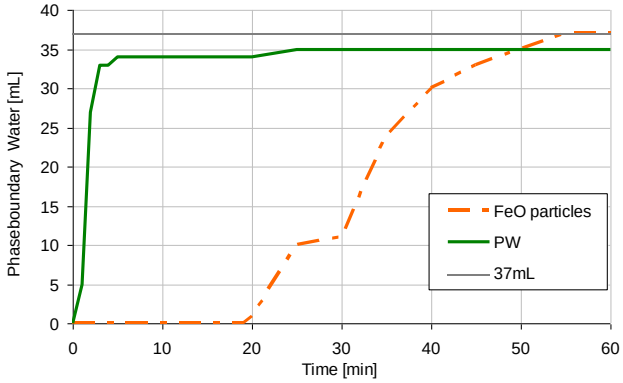


Figure 4. Oil + PW with small amounts of iron oxide particles

Further test results of particles in the same amount in deionised water showed that the oil was not able to separate the particle solution. With process water, the separation occurred, however it was slower than without particles.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

The impact of water contamination on water separability of circulation oil was systematically investigated by using model substances. The effects of the contamination do not always cause the same changes in behaviour. The observed effects could not be traced back to concentrations of neutrals salts. Moreover, the pH value in combination with the ionic species (alkaline salts) indicates to determine the separation behaviour. Dispersed solid particles also have an impact on the separation characteristics, mostly by slowing-down the separation.
Concluding we demonstrated that (1) for oil selection the knowledge of the water quality is of great importance and (2) model waters are capable to simulate this effect and thereby the background of the behaviour can be elucidated.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was funded by the Austrian COMET Programme (Project K2 XTribology, No. 824187) and carried out at the ''Excellence Centre of Tribology''. The authors wish to thank Carl Bechem GmbH and voestalpine Stahl GmbH for their financial support and active research cooperation.

REFERENCES

[1] Binyon S.J., Improved Additives for the demulsification and recovery of waste oils, Oil and Petrochemical Pollutin, 1984, Vol 2, Issue 1, p 57-60

[2] Sedelmaier G.J., Managing Water Contamination to Maintain Effective Steel Mill Lubrication, Machinery Lubrication (7/2008)

[3] Eachus A.C., The trouble with water, Tribology & Lubrication Technology, October 2005, p 32-39

[4] Crawford J., Psaila A., Orszulik S.T., Miscellaneous Additives and Vegetable Oils, Chemistry and Technology of Lubricants, 2010, pp 189-211

[5] DIN ISO 6614. Bestimmung der demulgierenden Eigenschaften, Mineralstoffe und Brennstoffe Bd. 2/Grundwerk 1997

[6] Lu Y., Chen X., The effects of a demulsifier on the interface of marine engine oil and water, *Lubrication science* 2011; 23:293-298

IMPACT OF THE DOD Hi Fi BUBBLE JET PRINTING SUBSTRATE CHOICE ON THE STANDARD COLORS OF REAL PHOTOGRAPHIC MOTIFS

UTJECAJ IZBORA DOD Hi Fi BUBBLE JET PODLOGE ZA ISPIS NA STANDARDNE BOJE REALNIH FOTOGRAFSKIH MOTIVA

Miroslav Mikota[1], Ivana Pavlović[1], Mario Tomiša[2], Mile Matijević[1]

[1]University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Zagreb, Getaldićeva 2, Croatia
[2]Polytechnic of Varaždin, J. Križanića 33, Varaždin, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
For printing digital records of photographs, different printing techniques are used. One of the dominant printing technique is DOD Hi Fi bubble jet printing on the special print substrates characterized by the receptor layer, which has to be adapted to the printing inks. The paper deals with the impact of changes of receptor layer on the colour reproduction of real photographic motifs. Colorimetric testing has been carried out of the prints obtained on three different substrates with receptor layers that are adapted with the inks used for printing. The results point out the differences that may affect the overall experience of the photographs.

Key words: DOD Hi Fi bubble jet, receptor layer, colours of the real photographic motifs

Sažetak
Za ispis digitalnih zapisa fotografija se danas koriste različite tehnike ispisa. Jedna od dominantnih tehnika ispisa je i DOD Hi Fi bubble jet ispis na posebnim podlogoama za ispis koje karakterizira receptorski sloj koji mora biti prilagođen tintama za ispis. U radu se ispituje utjecaj promjena receptorskog sloja na reprodukciju boja realnih fotografskih motiva. Kolorimitrijski se ispituju ispisi dobiveni na tri različite podloge s receptorskim slojevima koji su usklađeni s tintama koje se koriste za ispis. Rezultati ukazuju na razlike koje mogu utjecati na ukupni doživljaj fotografija.

Ključne riječi: DOD Hi Fi bubble jet, receptorski sloj, boje realnih fotografskih motiva

UVOD

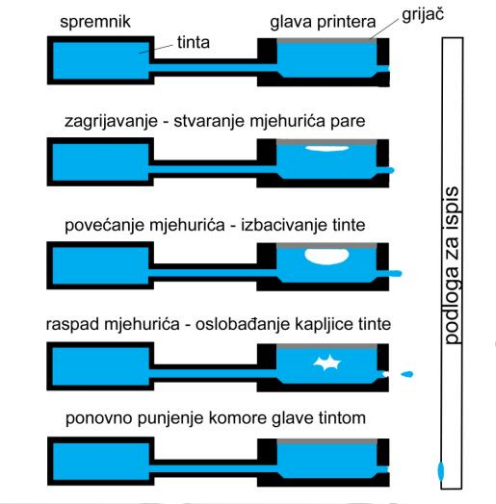
Digitalni fotografski sustav ostvaruje fotografiju krzoz tri faza – snimanje, obradu i ralizaciju. Dok snimanje i obrada podrazumijevaju kreativan rad i semantičko-sintaktičko definiranje fotografije korištenjem fotografske tehnike, od konačne se faze, tj. realizacije, očekuje reprodukcija koja u potpunosti odgovara slici definiranoj kroz prethodne faze. Digitalni se zapis fotografije može realizirati na različite načine – kao slika na monitoru, kao projekcija LCD projektorom ili kao ispis. Kako bi tako realizirana fotografija odgovarala autorskoj ideji definiranoj kroz snimanje i obradu, kao konačni je rezultat ovih faza fotografskog sustava, u tehničkom smislu, potrebno definirati standardni zapis „razumljiv" i reproducibilan bez obzira koja se izlazna jedinica realizacije koristi. Ako se radi o kolor fotografiji koja se realizira ispisom, to, u pravilu, znači JPEG zapis osambitne dubine boja po kanalu u sRGG prostoru boja uz rezoluciju 200-300 dpi. Danas se za realizaciju digitalnog zapisa fotografija koriste različite tehnike ispisa digitalne fotografije. Među tim su tehnikama dominantne DOD Hi Fi ink jet tehnike, sublimacijski ispis i ispis digitalnim laserskim fotoprinterom. Odabir tehnike ispisa digitalne fotografije ovisi o nizu elemenata – općenito, autorski pristup koji odgovara radu s aparatom za povećavanje u klasičnim fotografskim sustavima najčešće podrazumijeva korištenje DOD Hi Fi ink jet tehnika ispisa i, nešto rjeđe, subilimacijski ispis dok masovnija automatizirana realizacija prvenstveno koristi ispis digitalnim laserskim fotografskim printerom.

Iako se kvaliteta reprodukcije boja kroz fotografske sustave primarno ocjenjuje definiranjem gamuta boja, prethodna su ispitivanja pokazala da na doživljaj ukupne fotografije izrazito bitno utječe reprodukcija pojedinih boja realnih fotografskih motiva. U ovom se radu ispituje promjena standardnih boja realnih fotografskih motiva promjenom DOD Hi Fi bubble jet podloge za ispis.

TEORETSKI DIO

DOD ink jet tehnologija je tipični predstavnik digitalne tehnike ispisa kod koje digitalni podaci dolaze do printera koji stvara konačni ispis direktno na podlozi za ispis bez prethodnog formiranja slike koja se zatim prenosi na podlogu za ispis [1]. Za ispis digitalnih fotografija se koriste DOD tehnike ink jet ispisa koje se temelje na istiskivanju kapljica tinte na podlogu za ispis po potrebi na mjesta gdje treba nanijeti tintu kako bi se formirala slika (fotografija), a u primjeni je termalni - "bubble jet" i piezoelektrični ink jet ispis. DOD ink jet printeri fotografije ispisuju konstantnim nanosom bojila, tj. ne mogu stvarati pravu višetonsku sliku, već se ona ispisuje rasterski. Međutim, moderni ink jet printeri za ispis fotografija u kombinaciji s odgovarajućim algoritmom rastriranja rezultiraju ispisima koje se vizualno doživljava kao ispis s kontinuiranim prelazom tonova [2]. Kako bi se omogućio ispis čim većeg gamuta boja te kako bi se povećala kvaliteta i raspon u reprodukciji zasićenih i akromatskih, odnosno boja blizu akromatske točke, za DOD ink jet ispis fotografija se koriste Hi Fi printeri koji uz, za rasterski ispis obaveznih cijan, magentu, žutu i crnu koriste i dodatne boje – najčešća su rješenja s ispisom dodatnog svijetlog cijana i magente, povećanjem broja crnih te ispisa primarnih boja aditivne sinteze ili kombinacije ovih rješenja. Ovakva rješenja od podloge za ispis zahtijevaju sposobnost

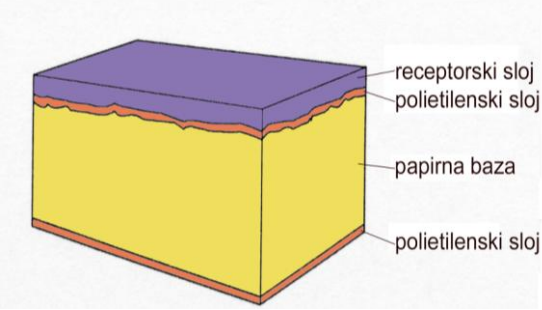
prihvaćanja veće količine tinte te povećanu dimenzionalnu stabilnost [3]. Kod bubble jet tehnike ispisa tekući se toner - "tinta" nalazi u spremniku iz kojeg se dovodi do komore u "glavi" printera (slika 1). U komori se nalazi i grijač koji dobiva električni impuls čime dolazi do zagrijavanja (vrenja) tinte što rezultira stvaranjem mjehurića (bubble) pare koja se širi i pritiskom kroz sapnicu izbacuje tintu na podlogu za ispis. Nakon toga slijedi hlađenje grijača što rezultira nestajanjem mjehurića pare te stvaranjem podtlaka što omogućuje dolazak nove količine tinte u komoru. [4]



Slika 1. Bubble jet ispis

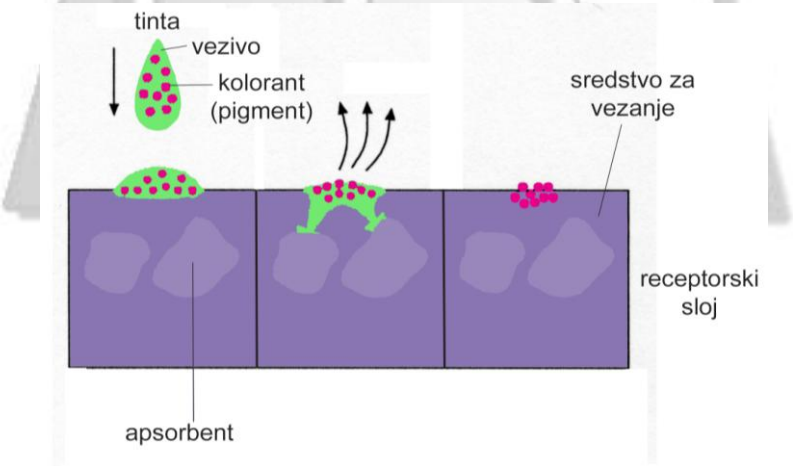
Tinta za ink jet printere može sadržavati kao tvar koja daje obojenje ili jedan tip koloranta ili pigmenta ili više njih, a oni čine 5-20% sastava tinte. Njihova veličina bitno utječe na zasićenje boja ispisa, transparentnost i svjetlostalnost, ali i na očuvanje glave printera pa je tipična veličina čestica oko 1/20 promjera sapnice ink jet printera. Molekule koloranta su općenito manje od molekula pigmenta te su ink jet tinte koje su temeljene na otopini koloranta u vezivu transparentnije u odnosu na one koje se temelje na disperziji pigmenata u vezivu. Uz to, prave otopine omogućuju korištenje sapnica manjeg promjera (što znači ispis manjom kapljicom) te, što je naročito bitno, daju ispise izrazito većeg gamuta (raspona boja). S druge strane, tinta temeljena na disperziji pigmenata u vezivu daje ispise veće svjetlostalnosti. Kako kod ink jet ispisa fotografija smanjenje gamuta i, općenito, kvalitete ispisa ne dolazi u obzir, ink jet printeri za ispis fotografija, u pravilu, koriste tinte temeljene na pravoj otopini koloranata u vezivu. Razvoj tinta za ink jet ispis fotografija se od sredine devedesetih godina dvadesetog stoljeća snažno usmjerio na pronalaženje formulacija koje daju tinte temeljene na pravim otopinama koloranta u vezivu s povećanom svjetlostalnošću. Rješenja koja se koriste baziraju se na kationskom ili anionskom definiranju koloranta u kombinaciji s odgovarajućim premazom podloge za ispis zbog čega se, za kvalitetan ispis fotografija, isključivo koriste definirane kombinacije tinte i podloge za ispis [5]. Izbor ostalih komponenti tinte, prvenstveno veziva, bitno ovisi o izboru koloranta (ili pigmenta). Veziva tinta za ink jet se dijele na ona koja se temelje na vodi, ona koja se temelje na organskom otapalu (ili otapalima) i kombinirana (voda i otapalo). Uz vodena veziva za ink jet tinte se najviše koriste veziva na bazi glikola[6,7]. Različitim aditivima u tinti se poboljšava vezanje koloranta (pigmenta) za podlogu, regulira viskoznost tinte, povećava svjetlostalnost ispisa, definira pH tinte i slično. Za ispis digitalnih fotografija ink

jet tehnikama ispisa se koriste različite podloge koje su, u pravilu, premazane tzv. receptorskim slojem, a kao podloga senajčešće koriste RC (resin coated) podloge (slika 2). [8]



Slika 2. RC podloga za ispis

Receptorski sloj (slika 3) se sastoji od aktivnog dijela, veziva, bjelila i aditiva. Aktivni sloj se sastoji od sredstva za vezanje koloranta (pigmenta) i apsorbenta vlage. Sredstvo za vezanje koloranta (pigmenta) mora biti takvo da prihvaća, a ne odbija, kolorant (pigment) te ovisi o karakteru koloranta (pigmenta). Najčešći aktivni sloj je baziran na hidrofobnom lateksu i hidrofilnom silicijevom dioksidu u kombinaciji s ink jet tintom na bazi vode. Vezivo receptorskog sloja je kombinacija kopolimera koji drže aktivni sloj u disperziji. Bjelila receptorskog sloja (npr. titanov dioksid) povećavaju kontrast ispisa povećavanjem bjeline baze, a aditivi poboljšavaju neka svojstva ispisa - primarno povećavaju njegovu svjetlostalnost. [9]



Slika 3. Receptorski sloj i njegova interakcija s tintom

EKSPERIMENTALNI DIO

Za eksperimentalni je dio rada pripremljen testni uzorak koji se sastoji od boja realnih fotografskih motiva te primarnih boja aditivne i suptraktivne sinteze definiranih Gretag Machbet tablicom boja (tablica 1). Testni je uzorak definiran u sRGB prostoru boja u najfinijem JPEG zapisu uz dubinu boja od 8 bita po kanalu. Testni je uzorak ispisan na tri

različite podloge za ispi. Sve tri podloge za ispis su iste RC baze te daju ispise visokog sjaja, ali se razlikuju u receptorskom sloju. Sva su tri receptorska sloja prilagođena za ispis tintama koje su i korištene za ispis i to uz korištenje istog profila za renderiranje u odgovarajući prostor boja konkretnog printera. Za ispis je korišten Canon iPF6100 Hi Fi DOD bubble jet printer.

Tablica 1. L, a, b vrijednosti boja

	L	a	b
Tamna koža	38.02	12.21	14.37
Svijetla koža	66.37	13.07	16.99
Plavo nebo	51.04	0.36	-22.19
Ljubičica	56.39	12.61	-25.49
Plava	29.66	27.41	-51.15
Zelena	55.48	-41.10	33.63
Crvena	41.22	50.94	25.94
Cijan	51.61	-21.65	-26.65
Magenta	51.61	48.96	-15.81
Žuta	81.35	-3.92	79.11

Boje testnog uzorka dobivene na tri ispisa su izmjerene spektrofotometrom X-rite Swatchbook te su određene L, a, b vrijednosti temeljem kojih su određene ΔE_{00} razlike boja za standardne boje realnih fotografskih motiva te izrađeni dijagrami kromatičnosti za svaki ispis.

REZULTATI

U tablici 2 su prikazane L, a, b vrijednosti boja ispisa. a u tablici 3 razlike boja za standardne boje realnih fotografskih motiva u odnosu na sRGB definirane boje.

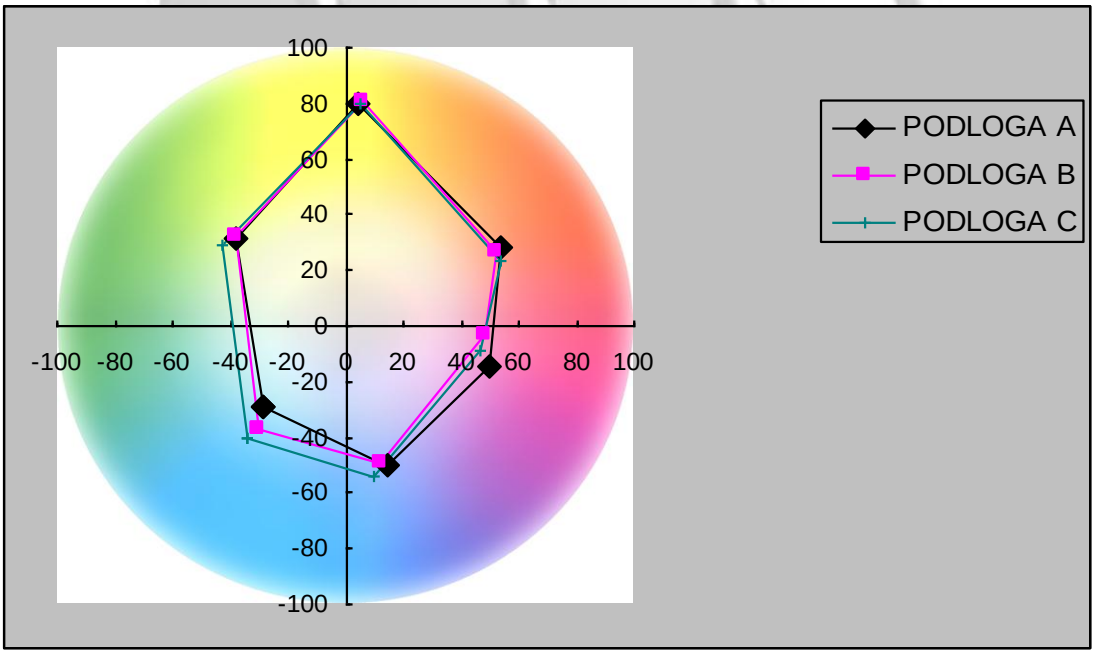
Tablica 2. L, a, b vrijednosti ispisanih boja

	L	a	b
Tamna koža – podloga A	43,99	16,54	16,26
Tamna koža – podloga B	44,08	15,32	11,22
Tamna koža – podloga C	44,88	12,54	10,38
Svijetla koža – podloga A	67,75	15,42	16,51
Svijetla koža – podloga B	67,27	14,96	13,09
Svijetla koža – podloga C	67,60	12,67	13,31
Plavo nebo – podloga A	54,77	-2,96	-21,57
Plavo nebo – podloga B	54,47	-4,97	-24,86
Plavo nebo – podloga C	54,47	-6,84	-24,94
Ljubičica – podloga A	58,92	8,54	-22,23
Ljubičica – podloga B	58,56	5,90	-24,58
Ljubičica – podloga C	58,89	5,32	-24,26
Plava – podloga A	32,65	12,21	-49,43
Plava – podloga B	32,83	9,55	-53,61
Plava – podloga C	35,82	7,19	-50,46
Zelena – podloga A	54,84	-37,70	32,33
Zelena – podloga B	54,93	-42,56	29,06
Zelena – podloga C	54,65	-42,19	31,82
Crvena – podloga A	45,04	52,81	27,16
Crvena – podloga B	45,09	53,51	22,92
Crvena – podloga C	45,82	50,85	21,70
Cijan – podloga A	49,50	-30,21	-37,56
Cijan – podloga B	49,93	-34,72	-39,82
Cijan – podloga C	48,64	-34,03	-41,31
Magenta – podloga A	51,82	47,59	-3,59
Magenta – podloga B	52,27	46,98	-8,65
Magenta – podloga C	51,42	44,43	-9,60
Žuta – podloga A	79,38	5,47	80,66
Žuta – podloga B	79,41	5,05	79,55
Žuta – podloga C	78,09	3,30	79,67

Tablica 3. ΔE_{00} razlike boja

	ΔE_{00}
Tamna koža – podloga A	5,19
Tamna koža – podloga B	6,63
Tamna koža – podloga C	6,17
Svijetla koža – podloga A	1,64
Svijetla koža – podloga B	2,57
Svijetla koža – podloga C	1,93
Plavo nebo – podloga A	3,48
Plavo nebo – podloga B	5,33
Plavo nebo – podloga C	6,82
Ljubičica – podloga A	3,23
Ljubičica – podloga B	6
Ljubičica – podloga C	5,85

Slika 4 prikazuje dijagrame kromatičnosti za tri promatrana ispisa.



Slika 4. Dijagram kromatičnosti ispisa

RASPRAVA I ZAKLJUČCI

Iako su sve ispitivane podloge za ispis prilagođene ispisu s korištenom tintom, promjena receptorskog sloja je utjecala na reprodukciju boja (tablica 2, tablica 3, slika 4). Kako je renderiranje boja iz sRGB prostora u konkretni prostor boja ispisa u sva tri slučaja isti, nastale razlike su direktna posljedica različite interakcije receptorskog sloja podloge za ispis i tinte, a ne softverskog rješenja ili količini tinte koja je u pojedinoj točki ispuštena na podlogu za ispis.

Kako je vidljivo iz tablice 2, za sve ispitivane standardne boje realnih fotografskih motiva podloga A pokazuje najmanja odstupanja u reprodukciji boja dok podloga B i C pokazuju nešto veća odstupanja u odnosu na definirani uzorak. Razlike boja dobivene ispisom na podlozi B i C su međusobno ujednačene iz čega se može zaključiti da se radi o receptorskim slojevima sličnih karakteristika. Općenito, za sve je promatrane standardne boje realnih fotografskih motiva razlika boja u odnosu na uzorak definiran u sRGB prosoru boja unitar ili na samoj granici vrijednosti prihvatljivih i kod direktne usporedbe boja, što se može prihvatiti kao vrlo zadovoljavajuće jer se radi o otvorenom sustavu koji ne pretpostavlja direktnu usporedbu originala, tj. fotografije definirane snimanjem i obradom i konačnorealizirane fotografije isipisom.

Dijagrami kromatičnosti (slika 4) također ukazuju na veću međusobnu usklađenost reprodukcija na podlogama B i C u odnosu na podlogu A te da ispisi na podlogama B i C rezultiraju nešto širim gamutom u području cijan-zelena-žuta (posebno na podlozi C), a ispis na podlozi A u području cijan-plava.

Može se zaključiti kako iako su sve promatrane podloge za ispis receptorskim sloje usklađene s tintom za ispis, odabir podloge utječe na reprodukciju boja, a time i na ukupni doživljaj fotografije. Također, izbor podloge može biti ovisan i o motivu, odnosno kolorimetrijskim karakteristikama motiva. Međutim, kako su renderiranja u realne prostore boja izlaznih fotografskih jedinica temeljene na percepcijskim načelima, na ispisima ne treba očekivati apsolutnu kolorimetrijsku jednakost s bojama definiranim snimanjem i doradom. Ipak, ovakva ispitivanja upućuju na mogućnost traženja optimalnog modela renderiranja, ovisno o podlozi za ispis, ali i fotografskom motivu.

LITERATURA

[1] F. Cost, Pocket Guide to Digital Printing, Delmar Publishing, 1996.

[2] M. Mikota, B. Mitrović Kukoč, I. Pavlović, Comparison of Ink Jet Gallery Art Photography Prints, Graphic Arts: Tecnology, Design, Communication – Scientific Book 2006, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Ogranak Matice hrvatske Senj, Inštitut za celulozo in papir Ljubljana, Zagreb, 2006, 51-6

[3] F. Bockman, Home Photographic Printing with InkJet Technology, IS&T: International Conference on Digital Printing Technologies, IS&T, Springfield, 1997, 670-674

[4] H. Kipphan, Handbook of Print Media, Springer, Heidelberg, 2001.

[5] T. Sarada, J. Cartin, Piezo Driven Drop on Demand Inkjet Technologies, New Printing Technologies Symposium Proceedings, TAPPI, 1996, 155

[6] [6] H. Wilhelm, With New Pigmented Inks, Dye-Based Inks and InkJet Papers an Unprecendented New Era Has Begun in Color Photography, http://www. wilhelm-research.com (2006)

[7] P. Gendler Material Aspects for High Quality Thermal Ink Jet Printing, Recent Progress in Ink Jet Technologies, IS&T, Springfield, 1996, 189

[8] N. Hopper, Digital Printing Phenomenon, New Printing Technologies Symposium Proceedings, TAPPI, Atlanta, 1996, 31

[9] P. Walchili, A Novel Approach to Ink Jet Film (or Paper) Media Granting Highest Resolution, Fast Drying and High Durability, Recent Progress in Ink Jet Technologies, IS&T, Springfield, 1996, 254

METHODS OF WASTEWATER TREATMENT

IN METALLURGICAL INDUSTRY

POSTUPCI OBRADE OTPADNIH VODA U METALURŠKOJ INDUSTRIJI

Valentina Mikulić[1], Anita Štrkalj[1], Zoran Glavaš[1]

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

Rewiev paper / Pregledni rad

Abstract

Water that had been used for a specific purpose, and thereby collected additional pollution that caused a change in their physical, chemical and biological properties is called wastewater. There are numerous processes that can be used to clean up wastewaters depending on the type and extent of contamination. Most wastewater is treated with physical, chemical and biological treatment processes. Wastewater is generated in metallurgical industry, resulting in the blast furnace, the steel-works, foundry, rolling mill and at other facilities. The paper describes methods of their treatment.

Key words: metallurgical industry, wastewater, wastewater treatment

Sažetak

Vode koje su bile upotrijebljene u određenu svrhu i pri tome prikupile dopunska onečišćenja zbog kojih je došlo do promjene njihovih fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava nazivaju se otpadne vode. Postoje brojni procesi koji se mogu koristiti za pročišćavanje otpadnih voda, ovisno o vrsti i opsegu onečišćenja. Većina otpadnih voda se tretira fizičkim, kemijskim i biološkim procesima obrade. Otpadne vode u metalurškoj industriji nastaju na visokoj peći, u čeličani, ljevaonici, valjaonici i na ostalim pogonima. U ovom radu su opisani postupci njihovog pročišćavanja.

Ključne riječi: metalurška industrija, otpadna voda, pročišćavanje otpadnih voda

UVOD

Vode koje su bile upotrijebljene u određenu svrhu i pri tome prikupile onečišćenja zbog kojih je došlo do promjene njihovih fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava nazivaju se otpadne vode. Otpadne vode sadrže mješavinu raznih vodom nošenih zagađenja. Svojstva otpadnih voda razlikuju se prema mjestu odakle potječu, pa se mogu podijeliti u kućanske, industrijske i poljoprivredne otpadne vode [1, 2].

Otpadne vode prije ispuštanja u prijemnike uvijek je neophodno pročistiti kako bi se iz njih do određenog stupnja uklonile plivajuće, lebdeće i otopljene tvari, te koloidi, dakle zagađenja koja su prisutna u otpadnim vodama i bitno karakteriziraju njihova svojstva [2 - 6]. Otpadne vode mogu se pročišćavati fizikalnim, biološkim i fizikalno – kemijskim postupcima.

Fizikalni postupci pročišćavanja otpadnih voda podrazumijevaju primarno, tzv. mehaničko pročišćavanje, te se sastoje od izdvajanja na rešetkama taloženja, flotacije i cijeđenja. Ovisno o stupnju onečišćenja, koristi se samo jedan od ovih postupaka ili njihova kombinacija [7, 8].

Biološki postupci pročišćavanja nazivaju se još i sekundarni postupci, a podrazumijevaju primjenu mikroorganizama, najčešće bakterija [7]. Ovi procesi se primjenjuju gdje su onečišćenja voda biološki razgradiva i ne sadržavaju otrovne tvari u kritičnim količinama. Primjenjuju se radi uklanjanja organskog ugljika te smanjenja fosfornih i dušikovih spojeva te stabilizacije mulja otpadnih voda [8].

Kemijski i fizikalno - kemijski postupci još se nazivaju i tercijarno pročišćavanje [7]. Sastoje se od neutralizacije, koagulacije, flokulacije, dezinfekcije, oksidacije i redukcije itd.

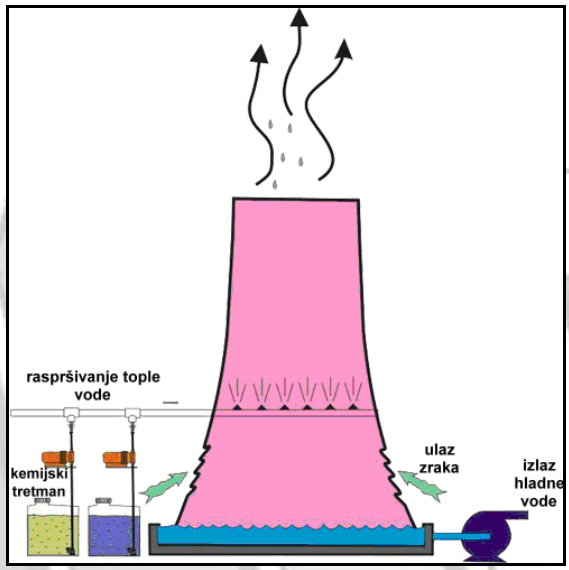
OTPADNE VODE U METALURŠKOJ INDUSTRIJI

Razvoj metaloprerađivačke industrije prati stalan porast količine otpadnih voda. Neadekvatno pročišćene otpadne vode zagađuju recipijente znatnim količinama otpadnih tvari.
Ovisno o namjeni za koju se industrijska voda koristi u pojedinim pogonima metalurške proizvodnje nastaju različite vrste otpadnih voda, koje se mogu podijeliti na sljedeće grupe [9]:

- Relativno čiste otpadne vode (rashladne vode povišene temperature),
- Otpadne vode zagađene kovarinom i uljem,
- Otpadne vode zagađene toksičnim tvarima i suspendiranim česticama,
- Kisele ispirne vode i otpadne kupelji s površinske obrade metala.

Među otpadne vode koje se stvaraju u području željezare treba ubrojiti i slivne kao i sanitarne vode. U pravilu se u metalurškoj tvornici primjenjuju odvojeni sustav kanalizacije, koji se sastoji od tri dijela: industrijske, oborinske i sanitarne kanalizacije.
U grupu relativno čistih otpadnih voda mogu se ubrojiti sve rashladne vode koje se u procesu hlađenja bitnije ne zagađuju, a nose samo manje ili veće toplinsko zagađenje. Ovdje

se mogu svrstati vode od hlađenja visokopećnog plašta, kauperske armature i sapnica, rashladne vode iz čeličane, od hlađenja elektro i SM peći, rashladne vode iz valjaonice traka, gredica i šavnih cijevi, od hlađenja potisnih peći, te iz valjaonice bešavnih cijevi, od hlađenja žarnih peći.
Spomenute relativno čiste rashladne vode hlade se u rashladnim tornjevima do potrebne temperature te se uz dodatak sredstva za uklanjanje kamenca i sprječavanje nastanka algi i bakterija dalje koriste za hlađenje. Na slici 1 prikazan je princip rada rashladnog tornja. Uzima se da gubici na ovoj vodi iznose oko 5 % pa se nadoknađuju svježom vodom.
Otpadne vode onečišćene kovarinom, uljem, toksičnim i suspendiranim tvarima, te kisele ispirne vode karakteristične su za određeni pogon. Iz ovih razloga, otpadne vode pojedinih pogona znatno se razlikuju po fizikalno-kemijskim svojstvima, te zahtijevaju različite načine pročišćavanja [10].



Slika 1. Osnovni shematski prikaz rada rashladnog tornja [11]

Visoka peć

Na visokim pećima voda se koristi za hlađenje plašta, kauperske armature i sapnica, granulaciju troske, ispiranje visokopećnog plina i hlađenje armatura grijača zraka.
Voda koja služi isključivo za hlađenje ne dolazi u kontakt sa reaktantima i produktima koji se susreću u procesu proizvodnje sirovog željeza, pa ona ostaje kemijski nepromijenjena nakon prolaza kroz postrojenje [10].
Otpadna voda koja izlazi iz uređaja za čišćenje visoko-pećnog plina smatra se najzagađenijom otpadnom vodom metalurških pogona. Ona u sebi nosi otopljene alkalijske cijanide te fenole koji, iako su prisutni u malim koncentracijama, predstavljaju vrlo toksične komponente štetne za svaki vodotok.
Karakteristično zagađenje predstavlja vrlo fina, teško taloživa prašina, koju treba prije ispusta vode u neki recipijent sedimentirati, a zatim separirati. U nekim željezarama nađena je različita količina mehaničkih primjesa u otpadnoj vodi iz uređaja za čišćenje visoko-pećnog plina. Najvažniji čimbenici koji utječu na zagađenost vode su: prašnjavost uložnog materijala, specifična potrošnja vode, konstrukcija čistača plina i režim rada peći.
Za bistrenje otpadnih voda od pranja visoko-pećnog plina obično se koriste magnetski uređaji za koagulaciju i flokulaciju, te radijalni taložnici [10].

Magnetsko polje djeluje na feromagnetične čestice suspendirane u vodi tako što ih polarizira i omogućava njihovu magnetsku koagulaciju. Ovaj fenomen omogućava lakšu separaciju mulja iz otpadne vode, ne samo u magnetskom polju već i nakon izlaska iz njega. Prolaskom kroz magnetski uređaj, otpadna voda onečišćena feromagnetskim i drugim nečistoćama, dolazi pod utjecaj magnetskog polja gdje se feromagnetične tvari polariziraju, koaguliraju u veće flokule, koje dospjevši u taložnik sedimentiraju povlačeći sa sobom i ostali nemagnetski materijal. Na opisani način dolazi do ubrzane sedimentacije mehaničkih nečistoća, bez upotrebe kemijskih sredstava [11].
Radijalni taložnici predstavljaju kružne bazene velikog promjera u kojima se voda kreće od centra ka periferiji. Otpadna voda se u taložnik dovodi centralnom cijevi, a izbistrena se preljeva u kružni žlijeb, odakle se odvodi cijevima ili kanalima. Na dnu ostaje istaloženi mulj koji se zgrće prema centru taložnika pomoću zgrtača u jami za mulj, otkud se uklanja odgovarajućim pumpama. Istaloženi mulj sadrži znatne količine Fe_2O_3, te se može nakon postupka sinteriranja ponovo koristiti u visokim pećima [11].

Čeličana

U čeličani se voda koristi za hlađenje agregata za taljenje (elektrolučne peći, SM peći, konvertori) te prilikom kontinuiranog lijevanja. Hlađenjem peći voda ne dolazi u kontakt sa sirovinama koje sudjeluju u proizvodnji čelika. Iz toga proizlazi da su otpadne vode čeličane po svojim fizikalno-kemijskim karakteristikama slične ulaznoj vodi na ulazu uz malo povišenje temperature.
Zbog navedenih karakteristika, otpadne vode čeličana vraćaju se u centralni taložnik na ponovno korištenje. Ovakvo cirkuliranje otpadne vode prati neželjeno povišenje temperature napojne vode u taložniku nakon ulijevanja voda u čeličane. Taj problem naročito dolazi do izražaja u ljetnim mjesecima kada je temperatura napojnog vodotoka relativno visoka. U tom periodu se samo jedan dio voda čeličane vraća na taložnik, a ostatak se ispušta u kolektor.
Za potrebe uređaja za kontinuirano lijevanje koristi se prethodno omekšana voda koja služi za primarno hlađenje strojeva te za sekundarno hlađenje čeličnih žila. Kod primarnog hlađenja voda ne dolazi u kontakt s materijalima koji bi bili izvor zagađenja, kemijski se bitno ne mijenja, te takvu vodu nije potrebno pročišćavati. U procesu sekundarnog hlađenja voda se prska po površini čeličnih žila zbog čega se zagađuje kovarinom i uljima. Prije ispuštanja u kanalizaciju voda se nakon prethodne separacije ulja odvodi u tzv. cunder jamu gdje se istalože krupnije čestice kovarine, a zatim se voda crpkama odvodi u kanalizaciju [12].

Ljevaonica

U usporedbi s ostalim pogonima u metalurškoj i metaloprerađivačkoj industriji, ljevaonica koristi neznatnu količinu industrijske vode.

Industrijska voda se u ovom pogonu koristi za [1]:

- dopunu kotlovske vode,
- hlađenje peći, strojeva i alata,
- vodene emulzije za odvajanje odljevaka i alata pri lijevanju i obradi,

- toplinsku obradu (gašenje) odljevaka,
- pranje i bojanje odljevaka,
- vlaženje kalupne mješavine.

U ljevaonicama se zbog različitih postupaka proizvodnje i različitih onečišćenja otpadnih voda primjenjuje više stupnjeva obrade otpadnih voda: primarni (uklanjanje masti i ulja, koagulacija, flokulacija, taloženje, filtracija i ultrafiltracija) i sekundarni (biološko pročišćavanje) postupci [13]. Slika 2 prikazuje primjer uređaja za koagulaciju i flokulaciju u ljevaonici aluminijskih ljevova.
Otpadna voda se preko membranske pumpe dovodi do uređaja za koagulaciju i flokulaciju koji se sastoji od 4 spremnika. U prvom spremniku se još dodatno odvaja ulje iz otpadne vode. U drugi spremnik dodaje se sulfatna kiselina (za povećanje kiselosti na pH 2,5) i željezo (III) klorid za koagulaciju uz stalno miješanje. Koagulirana voda ide u treći spremnik gdje se dodaje polielektrolit za flokuaciju i natrijeva lužina za neutralizaciju. Mjerenje i regulacija kiselosti i neutralizacija su automatski. Voda iz trećeg spremnika ide u spremnik za taloženje, koji na vrhu odvaja čistu vodu, a talog s dna odlazi u hidrauličku prešu gdje se preša na 300 bara.
Čista voda s vrha taložnika prolazi još kroz pješčani filtar, nakon čega odlazi u filtar s aktivnim ugljenom. Postupci filtracije primjenjuju se za uklanjanje suspendiranih tvari iz vode, koje se temelji na efektu prosijavanja ili efektu adsorpcije. Filtracijski materijal je najčešće kvarcni pijesak. Ovisno o namjeni filtra (vrsti onečišćenja) odabire se filtracijska ispuna, koja odgovara jednoj od granulacijskih skupina. Kruti otpad koji ostaje nakon filtracije zbrinjava ovlaštena tvrtka za zbrinjavanje.

Slika 2. Uređaj za koagulaciju i flokulaciju

Kod ultrafiltracije, na membranskom uređaju za ultrafiltraciju odvaja se ostatak boje i vraća nazad u spremnik boje, a čista voda ponovno koristi za ispiranje. Nakon određenog ciklusa ultrafiltracije automatski se peru membrane uređaja, a zagađena voda se pročišćava postupkom koagulacije i flokulacije. Potom voda odlazi na sekundarno čišćenje u biološki uređaj za pročišćavanje otpadne vode - biodisk. Onečišćena voda se nakon pranja membrane za ultrafiltracije obrađuje postupcima koagulacije i flokulacije.

Primjer uređaja za biološko pročišćavanje koji se sastoji od biološkog bazena i sekundarne taložnice prikazan je na slici 3. Oba elementa smještena su u vertikalni valjak – bazen kružnog tlocrta, tako da je u unutrašnjem krugu biobazen ozračivan pomoću kompresora, dok je u vanjskom prstenu smještena sekundarna taložnica. Biooksidacijom nastaje aktivni (otpadni) mulj koji se također adekvatno zbrinjava [13].

Slika 3. Biološki uređaj za obradu otpadnih voda

Valjaonica

U otpadnim vodama koje nastaju pri zagrijavanju čelika u valjaonici traka i gredica i valjaonici šavnih i bešavnih cijevi glavno onečišćenje čine čestice kovarine te ulja i masti koja služe za podmazivanje ležajeva. U osnovi se razlikuju kao dva tipa voda iz valjaonica: voda za indirektno hlađenje i voda za direktno hlađenje.
Voda za indirektno hlađenje koristi se za hlađenje različitih valjačkih agregata (kružnih peći, unutrašnjih segmenata valjaka itd.). U procesu hlađenja voda se ne zagađuje već se samo toplinski opterećuje i u pravilu se reciklira.
Vode koje služe za direktno hlađenje termički su opterećene i imaju povećan udio ulja i čestica kovarine, odnosno suspendiranih tvari različitog granulometrijskog sastava, zbog čega se zahtjeva pročišćavanje u više stupnjeva. Obično se valjaoničke vode pročišćavaju u dva stupnja i to tzv. primarnim i sekundarnim taloženjem.
U prvom stupnju pročišćavanja dolazi do odvajanja grube kovarine koja se lako odvaja zbog veće mase, te do odvajanja jednog dijela ulja i masnoća, koje su se zalijepile na čestice kovarine. Finije čestice kovarine i ulja odjeljuju se daljnjim finijim pročišćavanjem u sekundarnim taložnicima. Regenerirana voda nakon hlađenja vraća se u ponovnu upotrebu.
Primarni taložnik otpadnih voda valjaoničke pruge gradi se obično od željeza i betona, a nastoji se sagraditi što bliže mjestu nastanka voda zagađenih kovarinom. Ako ima dosta mjesta taložnik se postavlja u hali tako da je spušten u zemlju. Kovarina koja pada pod vučnu klupu, vodom se transportira u primarni taložnik. Čim se voda duže vrijeme

zadržava u taložniku tim se veći dio grube kovarine zadržava u njemu. Pri izboru primarnog taložnika potrebno je obratiti pažnju na sljedeće:

a) ako se transport kovarine obavlja pri malim brzinama, grubo očišćena voda gravitacijom dolazi iz primarnog u sekundarni taložnik. Tada se preporuča dimenzioniranje
b) u slučaju kada se voda iz primarnog taložnika prebacuje crpkama na daljnje finije pročišćavanje, nedovoljno zadržavanje u primarnom taložniku dovodi do toga da otpadna voda sadrži još znatnu količinu grubih mehaničkih onečišćenja što rezultira brzim trošenjem crpki. Da bi se to u praksi izbjeglo projektirani volumen primarnog taložnika uzima se za 6-10 minutno zadržavanje vode, koje je dovoljno da se istaloži veći dio kovarine.

Postoje dva tipa sekundarnog sustava taloženja Sustav jednog tipa sastoji se u radu plitkih bazena, postavljenih paralelno jedan do drugoga, opremljenih mehanizmom za kontinuirano odvoženje istaloženog mulja. Drugi sustav novijeg tipa osniva se na taloženju tzv. brzim izbistrivačima uz primjenu kemijskih sredstva za ubrzano taloženje.
Eksperimentalni podaci pokazuju da su ovi taložnici manje osjetljivi na iznenadne promjene temperature otpadne vode i povećano opterećenje.
U slučaju potrebe dodatnog pročišćavanje vode nakon taložnika, iza taložnika se postavljaju pješčani filtri [10].

Ostali pogoni

Pogon Energetike

Kao potrošač vode, pogoni energetike mogu se promatrati dvojako. U jednom dijelu tih pogona koristi se industrijska voda za snabdijevanje turbina i generatora. Po izlasku iz spomenutih postrojenja voda je fizikalno i kemijski nepromijenjena tako da vraćanjem na taložnik ne utječe na ukupnu kvalitetu vode u negativnom smislu. Drugi dio voda koje potječu iz pogona energetike su vode koje se formiraju u procesu pripreme napojne vode za kotlove. Utjecaj voda ovih potrošača na ukupne otpadne vode je neznatan, jer su te vode relativno malo zagađene, osim uljem i mehaničkim česticama [12].

Pogon za površinsku obradu metala

Kod pripreme metalne površine za hladnu preradu (hladno vučenje) ili nanošenje zaštitnih prevlaka (npr. pocinčavanje) postoji konstantno određena količina ispirnih kromnih, alkalnih i kiselih voda, a povremeno i istrošene kupke od dekapiranja koje sadrže veliku količinu otopljenih željeznih soli i ostatka slobodne kiseline.
Kromne otpadne vode nastaju ispiranjem dijelova koji se kromiraju ili se kemijski obrađuju poslije pocinčavanja. Kromne otpadne vode spadaju u grupu kiselih otpadnih voda kod kojih nisu dovoljni samo klasični načini obrade, već se zbog velike otrovnosti krom iona moraju posebno tretirati.
Konvencionalne metode za obradu kromnih voda zasnivaju se na redukciji Cr^{+6}, te taloženju Cr^{3+} kao $Cr(OH)_3$, kod pH-vrijednosti od 8 – 8,5.

Alkalne otpadne vode nastaju u metaloprerađivačkim procesima kemijskog ili elektrokemijskog odmašćivanja.
Kisele otpadne vode nastaju u procesima dekapiranja, kupeljima za fosfatiranje s fosfatnom kiselinom, kupeljima za poliranje s mineralnim kiselinama (fosfatna, kloridna, sulfatna). Ovakve otpadne vode mogu sadržavati i metale (Cu, Co, Zn) koji isto tako predstavljaju štetne tvari za ispuštanje u recipijent.
Upravo ove vode zadaju poteškoće u tretmanu jer zahtijevaju kontroliranu neutralizaciju i otklanjanje velikih količina mulja koji nastaje kao produkt.
Uređaji za neutralizaciju kiselih otpadnih voda, iako dijelom ublažuju direktno zagađivanje recipijenata, ne rješavaju u potpunosti ekološki problem jer neadekvatno obrađeni otpadni muljevi dovode do sekundarnog zagađivanja tla, površinskih i podzemnih voda.
Da bi se u potpunosti eliminirao štetan utjecaj ovakvih otpadnih voda na okoliš (površinske, podzemne vode i tla), potrebno je primijeniti složenije tehnološke postupke koji mogu uključivati i vrlo skupe procese (ionska izmjena, adsorpcija, reverzna osmoza) [14].

ZAKLJUČAK

Na osnovu proučene literature mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Otpadne vode je prije ispuštanja u prijemnike uvijek neophodno pročistiti, kako bi se iz njih uklonile plivajuće, lebdeće i otopljene tvari, te koloidi, dakle onečišćenja koja su prisutna u otpadnim vodama i bitno karakteriziraju njihova svojstva.
- U metalurškoj industriji nastaju otpadne vode u svim proizvodnim pogonima: visoka peć, čeličana, ljevaonica, valjaonica, pogon energetike, te pogon za površinsku obradu materijala.
- Najzagađenija voda nastaje u pogonima valjaonice i pogonu površinska obrade.
- Za svaku specifičnu vodu metalurške industrije može se i mora pronaći i provesti odgovarajući postupak obrade vode kako bi se postigle tražene norme i kvaliteta vode za ispust.

LITERATURA

[1] A. Višekruna, J. Lukić, Otpadne vode tvornice aluminija, Međunarodna konferencija o upravljanju opasnim i neopasnim otpadom u regiji, Mostar, 2009.
[2] I. Mijatović, M. Matošić, Tehnologija vode (interna skripta), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, dopunjeno izdanje 2009.
[3] Uredba o klasifikaciji voda NN 77/1998, NN 137/2008.
[4] Uredba o opasnim tvarima u vodama, NN 137/2008, NN 78/1998.

[5] Zakon o vodama, NN 153/2009, NN 130/2011.
[6] Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, NN 87/2010.
[7] B. Tušar, Pročišćavanje otpadnih voda, Geotehnički fakultet Zagreb, Zagreb, 2009.
[8] A. Rastovčan -Mioč, Uvod u ekologiju, skripta, Metalurški fakultet Sisak, Sisak, 2009.
[9] C. Hongke , X. Hong Zhong Practice of Centralized Treatment of Complex Waste Water of Metallurgical Industry, Metalurgical Power, 2,(2002), 2-21.
[10] http://www.knowwordlib.com/Words-635523-Metallurgical-industrial-astewater.html
[11] D. L. Russell, Practical wastewater treatment, Weley-Interscience, New Jersey, 2006.
[12] L. Tadić, I. Zorko, Pročišćavanja otpadne vode i ponovno korištenje industrijske i rashladne vode, Institut za metalurgiju Sisak, Sisak 1988.
[13] Opis tehnološkog procesa i službi u Lipovici d.o.o., interni materijal.
[14] N. P. Chermisnoff, Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies, Butterwoth-Heinemann, Boston, 2002.

CORROSION INFLUENCE ON THE PROCESS EQUIPMENT MATERIAL, WATER COOLERS IN OIL REFINERY

Jelena Miletić

INA -Industrija nafte d.d.; Sisak Refinery, A. Kovačića 1, Croatia

Technical paper / Stručni rad

Abstract

Equipment and plant maintenance problems are complex in their nature in oil refinery, since the effective maintenance needs to ensure reliability and availability of the equipment. Corrosion is one of the major problems of equipment material degradation, the process of which includes the destruction of structural material subjected to certain physical and chemical processes within the environment; increasing the business costs. Corrosion is closely related to fouling. In order to prevent process equipment material damage caused by corrosion and fouling, preventive action should be taken to suppress corrosion processes.

On the FCC Unit (Fluid Catalytic Cracking) the characteristic type of corrosion appears on pipeline products that pass through air and water coolers. Frequent replacement of equipment, design modification, plugging of equipment and heat transfer deficiency indicated the need for detailed analysis and the need for solutions. Research will include analysis of the causes of root problems and the way in which the environment of FCC products and wash water system affect the process equipment, the selection of corrosion resistant materials for oilfield system and the possibility of system improvement in order to increase the equipment efficiency.

Key words: oil refinery; equipment material, corrosion, fouling, plugging

INTRODUCTION

Corrosion related failures of production and processing facilities are a major source of risk to oil and gas installations. Corrosion can be a life-limiting cause of determination to the plant and equipment through general wastage, pitting and/or environment assisted cracking, which in turn can lead to hydrocarbon release, loss of production, as well as an increase in the costs of maintenance, repair or replacement.
Corrosion is defined as "deterioration of a material, usually a metal, by chemical or electrochemical reaction with its environment". Within the crude oil production industry, electrochemical corrosion is responsible for billions of US Dollars of costs associated with the breakdown of equipment caused by damage of the construction material. The operating expense can be higher or minimized depending upon how well the process is understood and proactively controlled. Corrosion is a natural phenomenon or process that follows the law of science and the oil producer must learn to live with corrosion as a cost of doing business. As consequences we have:

- Direct costs :
  - replacing corroded equipment
  - frequent maintenance, leaks repair and protection performance
- Indirect costs :
  - stopping production / operation
  - losses of products (leak, leakage from tanks and piping)
  - reduced degree of utilization - availability of equipment
  - increasing energy costs

There are four components necessary to make the basic corrosion cell. The absence or elimination of one of these four components will stop the corrosion process completely. The four components are the Anode where the actual metal loss occurs, the cathode where neutralization of the electrons takes place, the electrolyte that is the solution surrounding the anodes and the cathode and allows electrons/ions mobility, and the external circuit, which electrically connects the anode to the cathode. In addition to the principal four factors, some corrosion experts consider oxygen as an additional fifth factor in the corrosion cell. Many methods of breaking up the corrosion cell are available for use in oil industry and most common methods of corrosion control are listed in **Table 1.** [1]

Table 1. Corrosion control methods used in Oil & Gas Production

1.	Cathodic Protection	– Externally, to protect buried or submerged piping and equipment – Internally, in water portions of tanks and vessels
2.	Coating	– Externally, as atmospheric coatings and pipeline coatings – Internally, in tubing, piping and vessels
3.	Corrosion Inhibitors	–Internally, in wells, facility piping and water systems
4.	Corrosion-Resistant Materials	–Both metals (such as stainless steels) and nonmetals (such as plastic and fiberglass piping and vessels.
5.	Control of the Corrosion Environment	–Internally: dehydration, deaeration, solids/scale control, oxygen free operation, microbiological control, etc.
6.	Engineering Solution	–design to avoid building in corrosion problems, life cycle implication risk

These methods are used either individually or combined. That is, the selection is based on determination of the techniques that are technically appropriate for the application, plus an economic comparison to select the most profitable solution for the life of the project.

PROCESS EQUIPMENT DAMAGES ON FLUID CATALYTIC CRACKING (FCC) UNIT

Fluid catalytic cracking (FCC) process description. An FCC unit is used to convert heavy distillates into lighter ones like gasoline and diesel. The feedstock is primarily vacuum gas oil, often mixed with refinery residues. The FCC process vaporizes and breaks the long-chain molecules of the high-boiling hydrocarbon liquids into much shorter molecules by contacting the feedstock, at high temperature and moderate pressure, with a fluidized powdered catalyst. FCC (**Figure 1.**) consists of catalytic and fractionator sections. The reactor and regenerator form the catalytic section, and the section fractionator or main column separates the overhead and sides fractions, which are routed for further processing in the gas concentration unit.

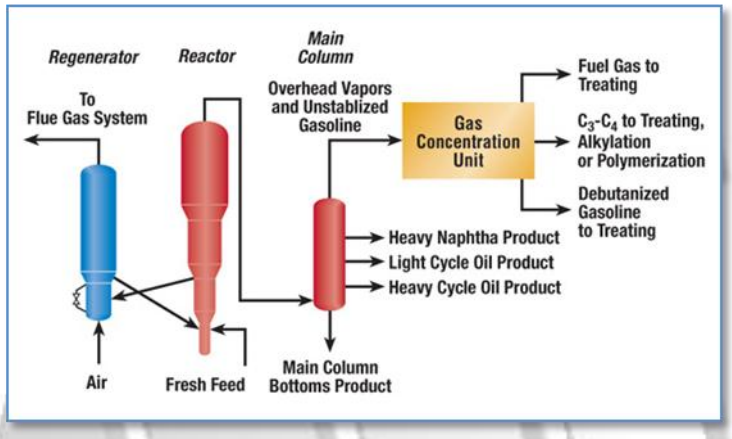


Figure 1. Refinery Operations

Specific corrosion and protection on FCC unit. The corrosion reactions and the corrosion rates are affected by the many variables that make up the corrosion environment. For example, the electrolyte's conductivity and pH, dissolved gases (particularly oxygen, carbon dioxide [CO2] and hydrogen sulfide [H_2S]) and physical variables (such as temperature, pressure and velocity) play an important role in the corrosion of a specific situation.

During the cracking of the feedstock in the FCC unit, the degradation of pollutants such as ammonia, sulphides, cyanides, chlorides and phenols occurs. There is always water present in the Main Column and Gas Concentration Unit. The majority of the water is condensate from the steam flows of the reactor riser and stripper. Corrosion is present the most at the system fractionation and concentration of gases, because it is the beginning of condensation at these process temperatures. Contaminates are readily soluble in the water and can be removed from the system through a properly controlled water wash system. In the absence of wash water injection into overhead condensers (trim coolers), the condensate from the reactor would become highly corrosive due to the resultant contaminants present in the system. If there is any oxygen present, elemental sulphur can be formed from the oxidation of sulphides. [2]

The pH of electrolyte is an important factor as well, the corrosion rate of steel usually increased as the pH of the water decreased, although an extremely high pH solution can also be corrosive. The variation of the corrosion rate of steel with pH is shown in **Figure 2.** The exception is the area from 6.8 to 7.3 pH value, where corrosion rates have been increased due to increased concentrations of bisulfate ion in the solution. The pH of the water, in controlled points on FCC, should always be maintained in a range value of 8.0 to 9.0. Operations outside of this recommended range, either higher or lower, can cause problems with production specification or corrosion of the unit.
Salt deposition is another problematic issue on the main fractionation column's overhead line and the column's trays. It can cause a reduction in the feed rate, as well as slight product quality deterioration. In addition, corrosion may also be an issue, as well as fouling. The main types of salts deposition are from ammonium hydrosulfide (NH_4SH), iron sulfide (FeS) and base salt ammonia chloride (NH_4Cl), particularly in the main column.

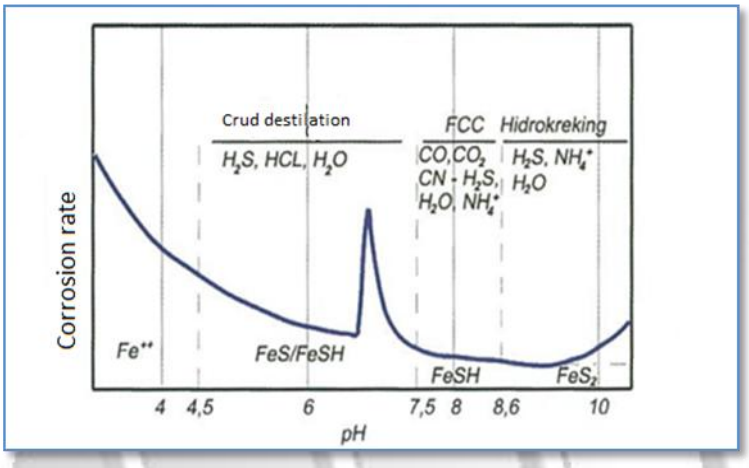


Figure 2. Steel corrosion rate curve for sulfide corrosion

Deposition of NH_4SH salt is most likely to occur in the overhead line coolers, particularly when the processing feeds with high nitrogen and sulfur content. The deposition of NH_4SH is best controlled by adjusting the temperature where the deposition occurs, because it takes place at a lower temperature, as well as by the use of wash water.
Iron sulfide is a corrosion product, which, to a large extent, is found on main fractionators' tray and in trim coolers. Since the salt is pyrophoric, its accumulation is a potential hazard during the operating of the column. Proper procedures for shutdown of the FCC unit and the application of a chemical wash to oxidize the FeS prior to vessel entry should be considered.
To prevent NH_4Cl deposition in the overhead line, water is usually added, with typical quantities in the range of 6-7% water on the fresh feed base. Addition of an anti-fouling additive in the reflux stream can prevent the formation of NH_4Cl deposits. [2]
Affected water trim coolers in overhead production line of the FCC unit. Water cooler "B" is horizontally placed, and a pressure vessel with two supports and the second water trim cooler "A" above it. Both water coolers are designed according to TEMA "R" standard as AJS type, i.e. bundled tubes with flow head. Regular cleaning and examination during overhauls showed repetitive plugging issues of tube bundles, presented in **Figures 3. 4.** and **5**. The flow was disabled by built residue resulting with inefficient heat transfer. Initially, both water coolers were designed with "U" tubes arranged triangularly and built from Admiralty material (CuZn28Sn1). The Densely stacked bundle made cleaning difficult,

so revision was conducted in 2002. The existing "U" bundle was replaced by 652 tubes arranged in quadrangle, but the material remained of same quality.
The problem remained, so a second revision was conducted using material of ASTM A179 standard (carbon steel). However, the change of material did not resolve the issue of residue forming and heavy corrosion of tubes.

The last visual examination indicated that flow direction caused several problems on both water coolers:

- only the top five layers out of 37 of the tube bundle were not plugged on "B" cooler;
- the "A" tube bundle middle top layers were not plugged, but bottom layers had significant corrosion damages and fouling,
- both water coolers were affected by pitting and general corrosion.

Figure 3 Tube Bundle of trim coolers "A" and "B" in 2008 (admiralty material CuZn28Sn1)

Condition of both tube bundles required further analysis with a more detailed scope. Sampling of tubes was performed on different cross sections (**Figure 6**) of tube bundles, indicating complete plugging between tubes caused by formed residue. Various amounts of tube wall thinning were measured depending on cross section position. The sample taken from middle cross section was considerably thinner than the outer ones. Circumferential tubes were extremely damaged by pitting and erosion corrosion.

Figure 4. Tube Bundle of cooler B in 2012. (ASTM A179, carbon steel)

Figure 5. Tube Bundle of coolers A in 2012. (ASTM A179, carbon steel)

The testing of residue was performed by INA Central Analytical Laboratory according to the standardized and internally developed methods, using the following instrumental techniques:

- Elementary analysis CHNS (LECO) ASTM D 5291(procedure A),
- Screening of unknown samples on metal presence – wave dispersive X-Ray,
- IR spectrometric identification and analysis of unknown samples (inorganic and organic).

The results of residue testing have shown that it contains not only gasoline compounds, but inorganic impurities (such as alum silicates) and similar compounds as well. Different mass fractions of sulfur and iron oxide were measured for those tube bundles. The upper bundle had higher mass fraction of both oxides. This difference was caused by flow direction, process reactions (condensation) and deposition occurring during the cooling of the medium.

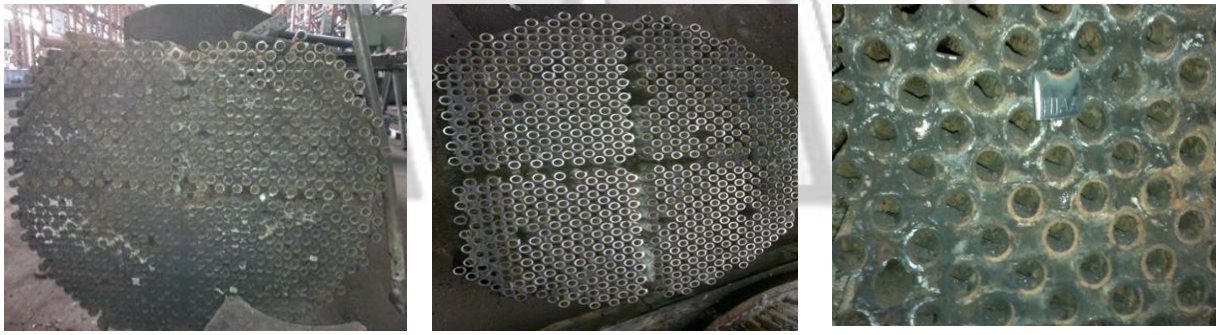


Figure 6. Cross sections of tube bundles A and B 2012.

Material microstructure analysis of tube samples was performed. To determine the grain size, samples were prepared for microscopy study by special grinding, polishing and etching (nital acid 4%) techniques. The examination was done by optical microscopy with magnification of 200x and 500x and the results showed a start of material degradation.

The microstructure analyses of tube edges pointed to general corrosion as a result of redox reactions (**Figure 7**). Cracks on the grain bounders were not indicated. The extent of microstructure change is dependent on the time/temperature relationship, the longer the time and higher the temperature, the greater the change. The operating temperature of these coolers is about 85°C, the possibility of such material structure changes indicates an

increase in temperature caused by the iron sulfide during combustion in contact with oxygen.

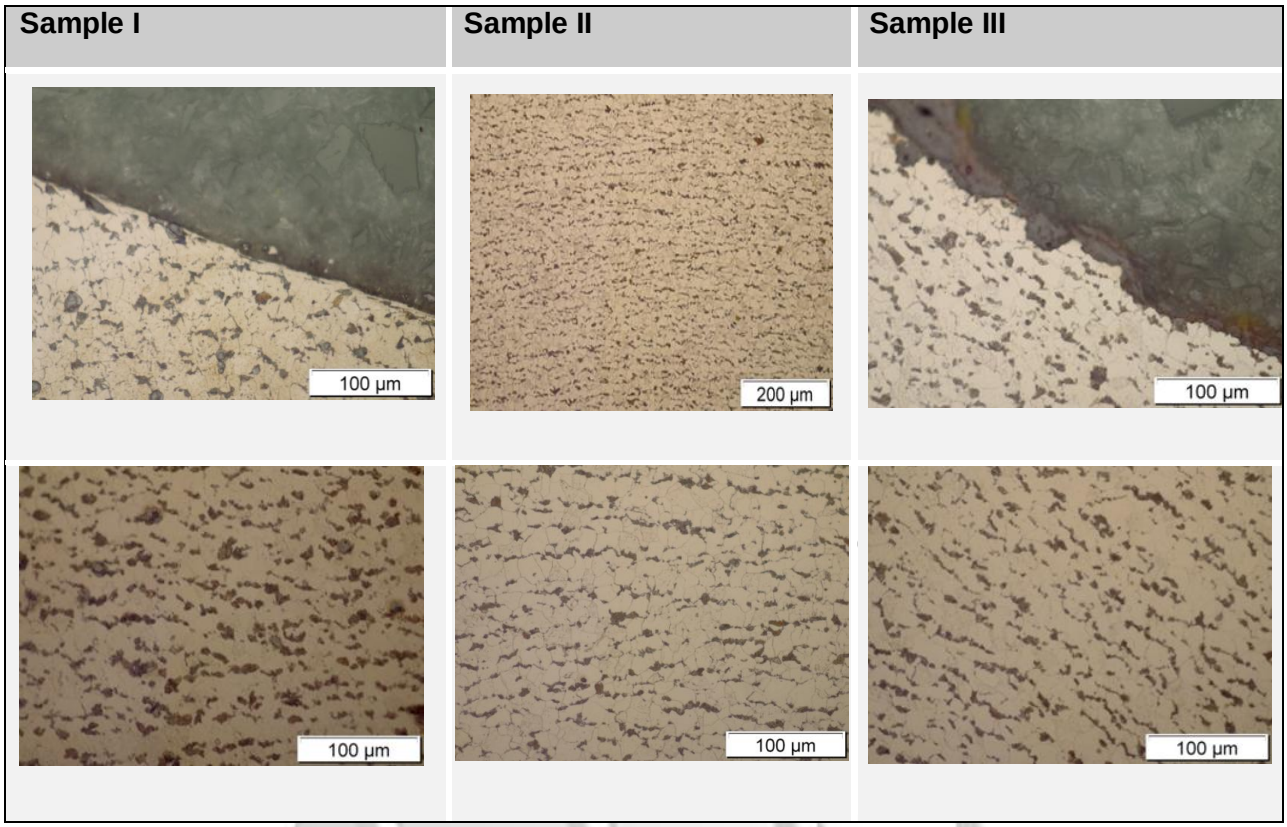


Figure 7. The microstructure of carbon steel ASTM A179 from different cross section

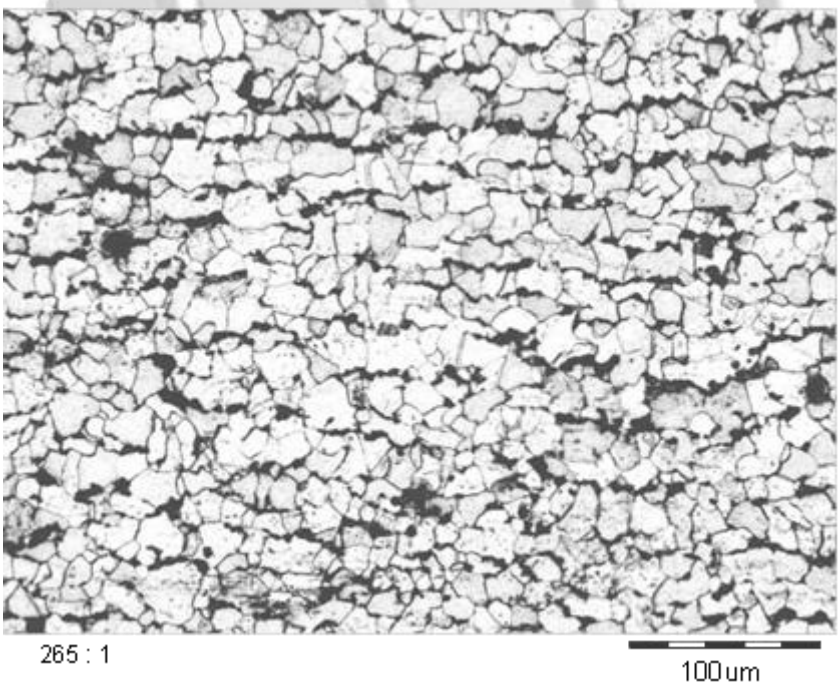


Figure 8. Carbon steel ASTM A179, ferritic and pearlitic structure

The **Figure 8.** showed the ferrite and pearlite microstructure. The recrystallized structure is evident, with a partial degradation of pearlite grains in the form of coagulated carbides.
Pearlite phases are placed in radial-laminar layers along grain boundaries in the ferrite matrix, view **Figure 9.** The average grain size is 397 microns, which corresponds to the size of 8-9 per ASTM standard **(Table 2.).**

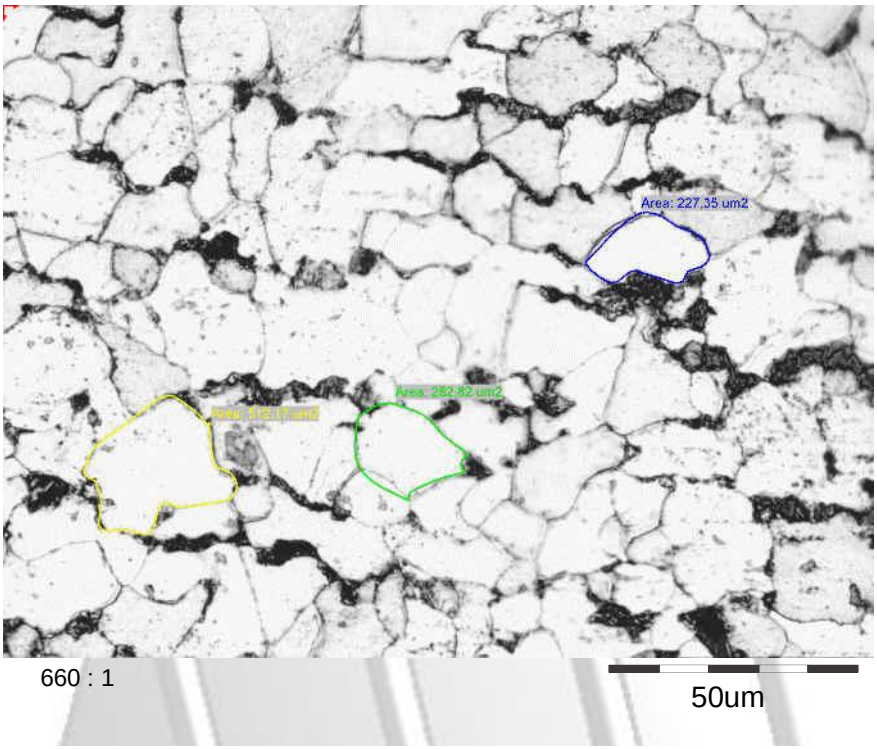


Figure 8. Microstructure of ferritic and pearlitic structure with lamellar orientation of pearlite

Table 2 Measurements of grain area

Statistics of 'Measurements of grain size'							
	Statistical Function	Image Name	ID	Interpolated Polygon	Interpolated Polygon	Interpolated Polygon	Interpolated Polygon
				Area	Perimeter	Aspect Ratio	Bisector Inner Max
	Base Unit			um2	um		um
1	Count		3	3	3	3	3
2	Mean		2.	340,78	78,61	1,46	25,83
3	Minimum		1.	227,35	65,76	1,22	23,13
4	Maximum		3.	512,17	101,07	1,75	30,18
5	Standard Deviation		1,00	150,99	19,52	0,26	3,81

RESULTS AND DISCUSSION

Corrosion affects all stages in crude production, separation process, export pipelines, storage tanks, etc. All forms of corrosion are to be found in the oil industry, which means that engineers have to be ever vigilant in preventing equipment downtime and selecting the most cost effective corrosion control solution, whether this be material selection, coating, cathodic protection, chemical inhibition, design or process modification.
The conclusion for the described example, water cooler fouling, is a technological problem accumulation of salts, since design modifications and material substitution were previously made. The overhead steam from main column contains various contaminants which can cause corrosion, fouling and plugging of associated downstream equipment. These contaminants include ammonia, sulphides, cyanides, chlorides and phenols. Most of these contaminants are ionic or polar in species. As such, they are readily soluble in water and can be removed from the FCC light hydrocarbon stream system through a properly controlled water wash program. To maintain an effective water wash program while maximizing the long term reliability of the equipment, it is important to maintain the following:

- Free water at the point of injection
- Proper pH control of the fresh wash water and outlet sour water
- Oxygen free wash water
- Minimum contaminants in the fresh wash water.

Elemental analysis of the residue determined zeolite catalyst elements and oxides of metals as well, that are components of the FCC catalyst. Fine catalyst particles were caused by erosive corrosion on the tube bundle outside, and partial pitting.
The pressure and the velocity of media were increased due to the formed deposits which reduced the volume of flow heat transfer space and were quite abrasive to the tube walls. Wall thickness was reduced due to corrosion that occurs under the residue. The damaged reactor was replaced, as well as cyclones in the unit regenerator during the last turnaround , which significantly improved the FCC production and suppressed the escape of the catalyst into further processing lines.
To minimize the operating cost and to maximize unit reliability, the refinery should maintain a continual monitoring program of wash water and sour water quality in order to assure the mechanical reliability of the unit.

REFERENCES

[1] H.G. Byars, Corrosion Control in Petroleum Production, NACE, Houston, 1999.
[2] P. Ećimović: Korozija i talozi u rafinerijskim postrojenjima, INA Industrija nafte d.d., Biblioteka INA, Zagreb 2007.
[3] M. Melin, C.Baillie, G.McElhiney, Controlling FCCU Salt Deposition, Refinery Operation, 2010. ,Worms, Germany

ALUMINIUM FOAMS IN THE DESIGN OF IMPACT-SENSITIVE PARTS OF LIGHT RAIL VEHICLES

Katica Miloš, Ph.D; Mladen Nikšić, Ph.D; Martina Breznik, undergraduate student

University of Zagreb, Faculty of Transport and Traffic Sciences, Vukelićeva 4, 10000 Zagreb, Croatia (katica.milos@fpz.hr; mladen.niksic@fpz.hr)

Rewiev paper / Pregledni rad

Abstract

The notion *light concept* in the design of transport means has originated from the need to increase energy efficiency, i.e. the need to reduce weight – mass of the very means in favour of increasing the volume of payload during transport. This concept necessarily introduces the application of composite materials, in structure and composition of different low-density substances that achieve the same or better desired properties in the application in comparison to traditional heavy metals. In the frame of the mentioned, at low density, improved mechanical properties, certain composites have shown higher capacity of absorbing kinetic energy at impact in comparison to steel and aluminium equivalents.

More recently, in the design of transport means the attention of research and design circles has been attracted by the aluminium foams due to extraordinary capabilities of damping / channelling the impact energy. The possibility of controlled absorption of impact energy directly means improvement of safety aspects both of stationary and of mobile means. Since they satisfy the *light concept* conditions in design, they represent high potential in manufacturing of impact-sensitive parts of light rail vehicles. The aluminium foams are already in application in the form of small components in air and road motor vehicles, which is not the case with the railways. This paper presents generally the previous knowledge on the production, properties and application of aluminium foams, and it analyzes the possibility of their application in the design of rail vehicles.

Key words: light rail vehicles, aluminium foams, composite materials, kinetic energy absorption

1. INTRODUCTION

The notion *light concept* or *light construction* means the application of low-density materials in the design of technical solutions with the aim of increasing the energy efficiency of technical systems. The idea has been inspired by technical mechanisms and functionality of living organisms that evolved the maximal energy efficiency with minimal exploitation of resources[1]. From the technical and technological aspect *light concept* includes primarily the consideration and modelling of the density/strength relation (mechanical properties of the material), then the selection of materials and shapes (hollow structures), fabrication, method of installation of the future component and its functionality (integration of new or reduction of the number of the existing functions). This refers to the new paradigm the material science and engineering which has been progressively replacing the traditional monolith materials (metals, polymers, ceramics) with their combinations, i.e. highly specialized products called composites [1-2].

The largest interest for this approach in the last several decades has been shown in the domains in which the reduction of weight/mass is directly measurable by energy saving, and these are primarily space, military, and air industry, as well as robotics, followed by industry of medical and sport aids, other transport industries and architecture and civil engineering.

The application of composite materials in the manufacture of transport means, apart from the enhancement of engine performances, vehicle aerodynamics, infrastructure, electronic technologies, etc. has greatly contributed to energy efficiency. However, the number of traffic accidents and incidents, especially those with fatalities, still do not show the desired falling tendency.

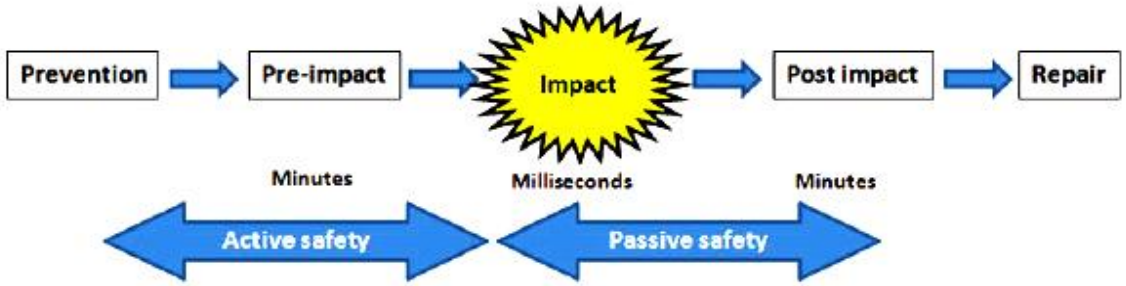


Figure 1 - Crash process model: Schematic presentation of the crash process / impact with phases that represent elements of active and passive security, model accepted by vehicle manufacturers in EU [3]

Light rails follow this trend, although not very fast because of the large amount of the necessary material and inertia of one's own system, both in Croatia and in the world. Composites in the construction of interior and exterior parts of rail vehicles of later date

[1] (bionics/biomimetics) Interdisciplinary area in science which finds ideas and inspiration from the biological technical solutions, processes and systems in creating the technical systems and modern technology, i.e. connects the natural and man-made technology according to the ergonomic requirements. The terminology of this scientific area is not unambiguously defined so that it is mentioned in literature as: bionics, biomimetics, biognosis, biomimicry or bionical creativity engineering.

have proven to be a high-quality solution and their development is oriented to the more demanding parts such as vehicle cases, their supporting parts, driver cabs and bogies [3-4]. In spite of the advances in the design of structural elements and the structure as a whole, the passive safety parameters (Figure 1) i.e. impact (collision) behaviour of local or general character are far from satisfactory. The main structural vehicle elements, the most expensive ones regarding their manufacture, have been made for the most part out of steel and aluminium, metal of negligible energy absorption capability.

The European standards on passenger safety stipulated by EN 15227: 2008, give the criteria that define the passive safety parameters for the design of light rail vehicles. According to them, the rail vehicle bodies, primarily the front parts of traction vehicles, should be designed so that they can withstand energy generated upon impact / collision, with minimal possible transfer to the driver and passenger space. The assumption about the intensity of forces and conditions of collision has been deduced from the analysis of the most frequent real accident situations and other high-risk situations of typical rail vehicles. Figure 2 shows the most frequent scenarios of rail vehicle collisions according to the mentioned EU standard.

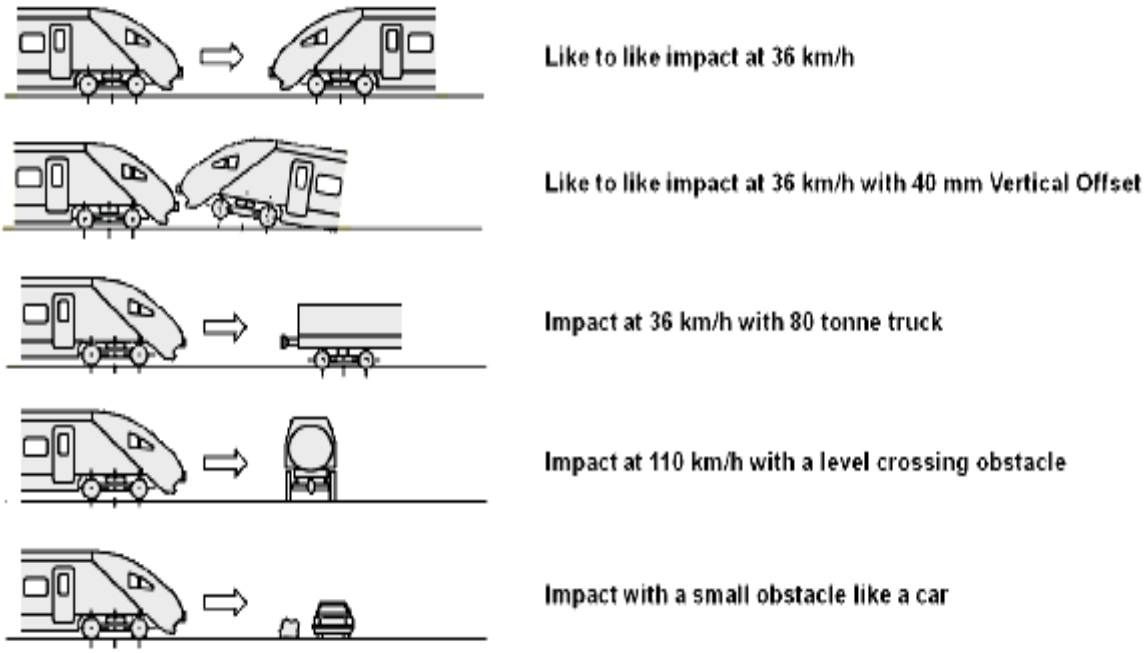


Figure 2 - Legislative European crash scenarios described in EN 15227: 2008 standards

One of the possible proposed solutions is the integration of deformation elements with high ability of absorbing kinetic energy with the strategic arrangement in the vehicle structure. Since this refers to direct head-on collisions, the solutions mainly refer to the integration into the front part of the traction vehicle, followed by the rear part of the composition, and in the end, lateral and other parts. The main function of these elements would be the control of vehicle deceleration during collision, and the transformation of impact energy into some other form of energy, in ideal case completely irreversible, through controlled method and dimension. The forms of energy can be different: plastic deformation, energy of fracture, friction, viscosity, etc. In this way further transfer of

impact forces to the protected space and other parts of vehicle structure would be substantially reduced.

The majority of deformation elements that can be found in use, are mainly designed in the form of cylindrical or rectangular tubes made of steel or aluminium, first of all because of availability, simplicity, testing and low manufacturing price. However, studies carried out in aircraft and automotive industry show that composite structures feature equal or better impact behaviour than metals (Figure 3).

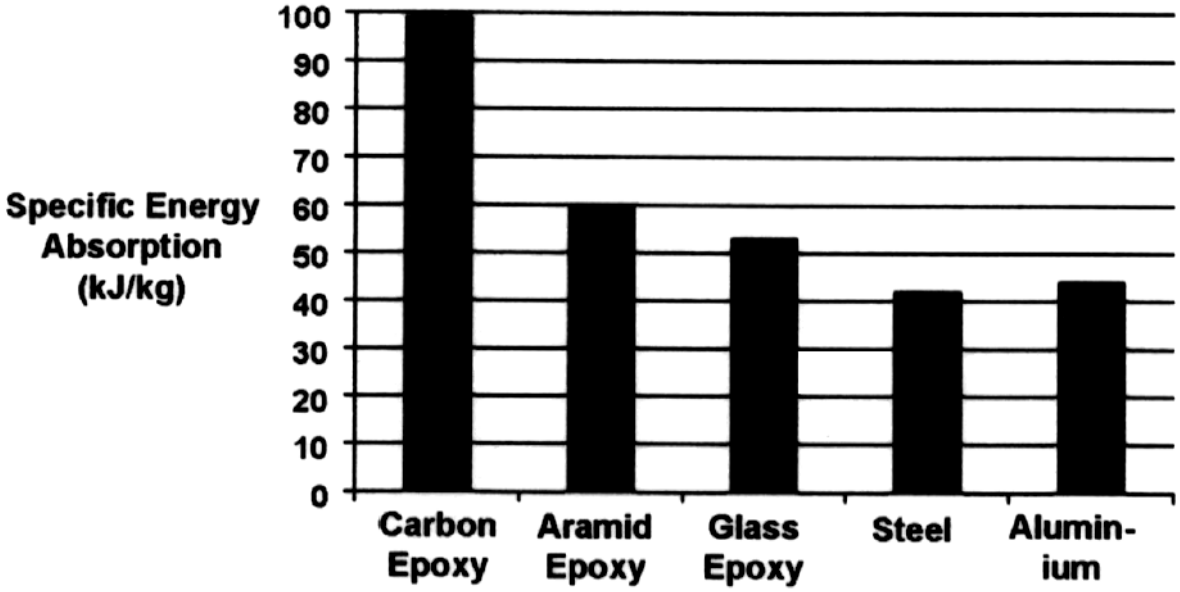


Figure 3 - Comparison of material mass specific energy absorptions (tubular specimens) [3]

The largest number of these products are fabrics with differently directed fibres, usually carbon, polymeric, and glass fibres linked by polymer matrix, and then formed onto certain shapes or integrated into multi-layer products of sandwich panels. The sandwich core is usually the main carrier of the load and may be made of diverse materials with geometrically very diverse configurations. Due to the diversity of materials, their combinations, geometrical forms, manufacturing techniques and testing methods, the properties of these products are also very different including their behaviour to impact. It is therefore very difficult to perform an unambiguous selection of material, especially having in mind its compatibility with the existing rolling stock regarding the design, compatibility of material and age. However, great potential for the fabrication of deformation elements are shown by foam materials, especially metal foams. Today there are more or less developed techniques of foaming of various metals (aluminium, nickel, copper, lead, titan, steel, even gold). Because of the adequate ratio of the desired properties, according to the criteria of the light concept and fabrication price, the greatest potential lies in aluminium foams. Integrated in the form of sandwich panel cores or moulded into three-dimensional forms they seem an elegant solution for the fabrication of deformation elements.

2. ALUMINIUM FOAMS –ENERGY ABSORPTION

Aluminium foams are isotropic porous materials with cellular structure. The pores are approximately of spherical form, occupying more than 70 percent of foam volume, and they can be fabricated almost completely closed, as well as partly opened and interconnected, depending on the purpose. The diameter of the pores varies significantly depending on the fabrication technique and the purpose, on the average between 0.5 to 8 mm. An important property of metal foams is the relative density. This is the ratio of the foam density and the density of the compact foam parts, i.e. pore walls and overbridging among pores. Great interest for aluminium foams is based on the unique combination of the basic properties of aluminium as a metal and the properties of foam. These are low density (0.3 - 1.0 g/cm^3), capability of mechanical energy absorption and different insulating properties [5-9].

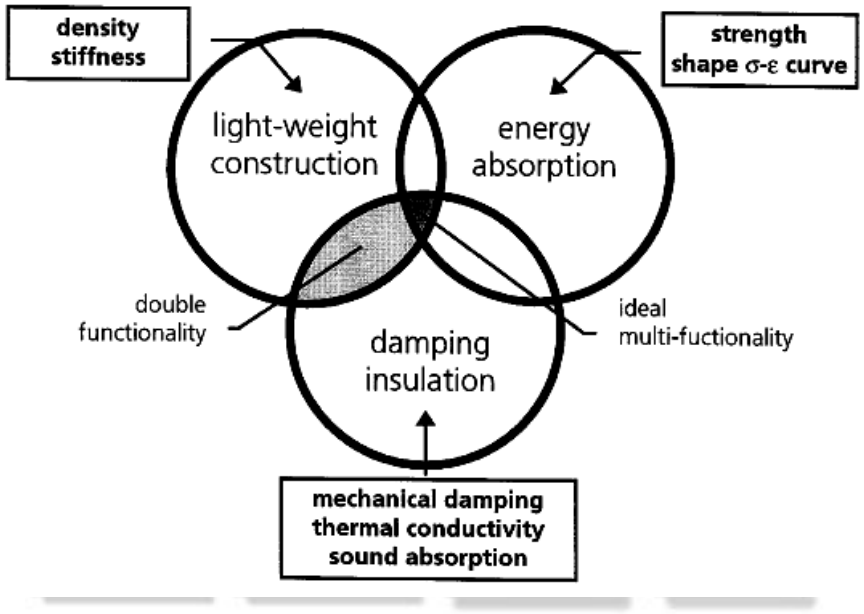


Figure 3 – Range of metal foams application [5]

There are two basic methods of aluminium foam fabrication: liquid metallurgy techniques and powder metallurgy. In liquid metallurgy the foaming agent (usually metal hydride, e.g. TiH_2) is added to the molten aluminium or its alloy and by degrading it momentarily releases gas (e.g. hydrogen) which foams the melt. Usually ceramic particles (silicon carbide or aluminium and magnesium oxides) are added to the melt in order to improve the viscosity and thus the melt foaming. In powder metallurgy, the matrix material is mixed with the foaming agent, the powder mixture is compressed, and then the mould (compact, pre-form) is heated above the melting temperature, during which the gas is releases and thus the mould expands into the porous cellular solid.

Among several methods available for mechanical testing, the most common is compression which directly shows the absorption efficiency. The mechanical properties of aluminium

foams, according to previous knowledge, depend on several parameters: a) composition of aluminium alloy; b) morphology of pores (order of size of the pore); c) sample density gradient; d) defects of cellular structure (pore walls), and e) on the characteristics of the external layer – sample skin.

Table 1 - Properties of aluminium foams (IFAM and MEPURA) [12]

Alloy	Al 99,5 dense	Al 99,5 foam	AlSi12 foam	
Foaming agent		TiH_2	TiH_2	
Density g/cm^3	2.7	0.4	0.54	0.84
Compression strength MPa	-	3	7	15
Energy absorption at 30% compression MJ/m^3	-	0.72	2	4
kJ/kg		1.8	3.7	4.8
Modulus of elasticity GPa	67	2.4	5	14
Electrical conductivity m/(Ωmm^2)	34	2.1	-	-
Thermal conductivity W/(mK)	235	12	13	24

The energy absorption capacity is determined by the plateau stage of the curve from the stress-strain diagram, where the stress levels off. When the studied foam reaches a level at which the strain is constant, then it absorbs much greater energy than could be absorbed by massive aluminium. At equal load, the foam aluminium transforms irreversibly the absorbed energy into plastic deformation, whereas massive aluminium is deformed in the area of the linear-elastic stress and upon removal of load releases the stored energy.

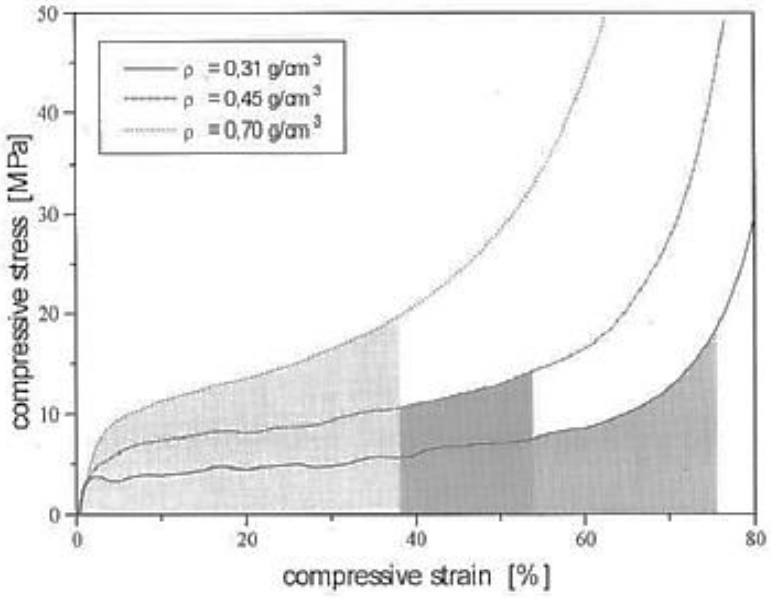


Figure 4 – Compression behaviour of three foams AlSi12 of different densities. Various shaded areas correspond to the same absorbed amount of energy [6]

During compression, the thin cell walls in the metal foam start to bend (in tough alloys) or break (in brittle alloys) at relatively low stresses that remain almost constant until substantial density of foam is reached. Practically all energy is spent irreversibly on plastic deformation or material fracture. The energy absorption capacity depends directly on the density of foam and its values increase with the increase of density.

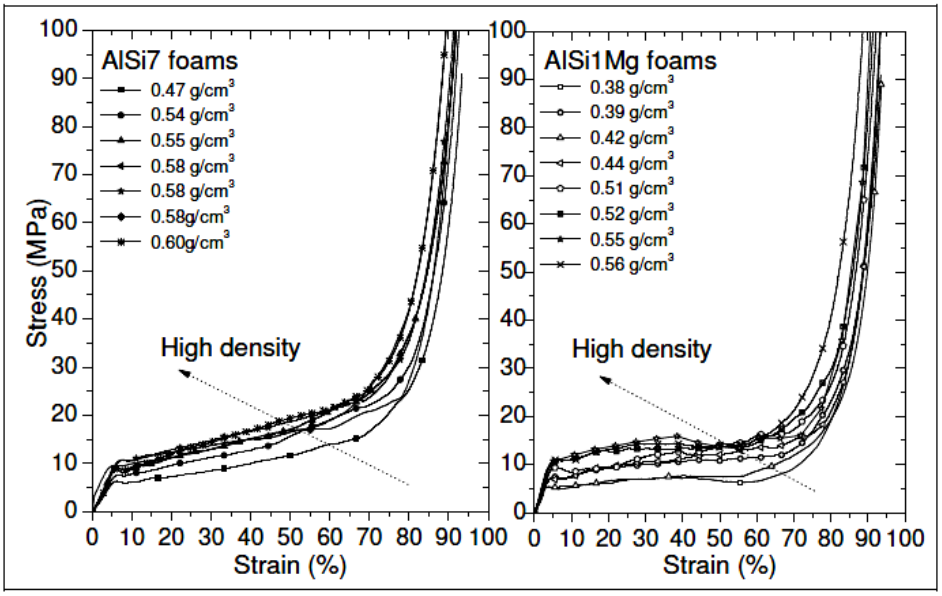


Figure 5 - Compressive stress-strain curves for foams made of different aluminium alloys (cylindrical samples with high/diameter ratio equal 1) [10]

Figure 4 shows the strain-stress diagram at compression of three foams of various densities. The shaded areas correspond to the same amount of energy which is absorbed by all three foams. The right border of each shaded area denotes compression that is required in order to absorb a certain amount of energy. In case of the lowest density the stress-strain curve had already passed through the constant stress regime before the energy has been absorbed; therefore, stress reaches high values. On the other hand, the foam of highest density hardly shows the area of the level with constant stress, featuring also the highest maximal stress. On the contrary, for the given energy, the foam of medium density is loaded exactly up to a certain level. Therefore, it features the lowest peak stress to full energy absorption. In this way, for every given energy foam of specific density can be determined which features the lowest possible maximal stress during the deformation. If the density is too low, the foam is crushed before it absorbs enough energy, and if it is too high, the stress exceeds the critical value at a low level of absorbed energy [5-9].

3. COMPARISON OF IMPACT BEHAVIOUR OF ALUMINIUM FOAMS WITH OTHER COMPOSITE MATERIALS

Composite material[2] is a mixture of one or several basically dissimilar monolith (polymers, metals, ceramics) products that based on various geometrical shapes of micronic order of size and consistence of substance achieve the material properties, completely different from those provided by monoliths. Filler-reinforcing agent (one or several products) are integrated into the matrix material in the form of particles, hollow balls, small sheets, needles and fibres (short and long) – virtually infinite. Both the matrix and the filler can be made out of any type of substances (polymers, metals, ceramics). For the sake of simplicity, the composites are divided according to the matrix material, exception being the fibre ones that are named after the substance they are made of. The expected combination of physical, mechanical, and other properties of composites should theoretically be proportional to the shares of initial materials with realized two basic parameters: good linking of matrix and fillers as well as homogeneous distribution of fillers within the matrix. In principle, in accordance with the order in the range of forms from the particles to long fibres, the strength/density relation changes, where fibre forms feature the best values. An important difference of these composites in relation to others lies in the fact that fibres are the main carriers of load in the composite, whereas this role belongs to the matrix in others. Their main drawback is the non-isotropic character of the properties because of the unidirectional orientation of fibres, which is at the same time an advantage of other composites. In order to achieve greater isotropy of the properties they are arranged with the different orientation of fibres and fabricated in the form of a paper sheet and/or arranged in the laminate, three-dimensional braid or they are wound on a mould and have the shape of the finished product. They are most demanding regarding fabrication, and therefore also the most expensive form of composites.

[2] In English-speaking area the word *Composite* is used for both forms whereas in German the word *Verbundwerkstoff* is used for the basic composite and the word *Werkstoffverbunde* for layered products – sandwiches.

In order to further improve and modify the strength/density ratio, various composites are combined into composite structures, popularly called sandwiches. A sandwich consists of three layers of material, middle thicker layer or core with thin layers (sheets) of coating. Core is the porous material, of foam or honeycomb structure, low density that need not be necessarily strong and rigid, whereas the coatings are elastic materials. The purpose of coatings is to resist bending, impact, and other influences on the plane, and of the core to withstand transversal shear loads. The materials structured in this way achieve drastically higher strength in bending and at impact, than if this same core material were in the massive form.

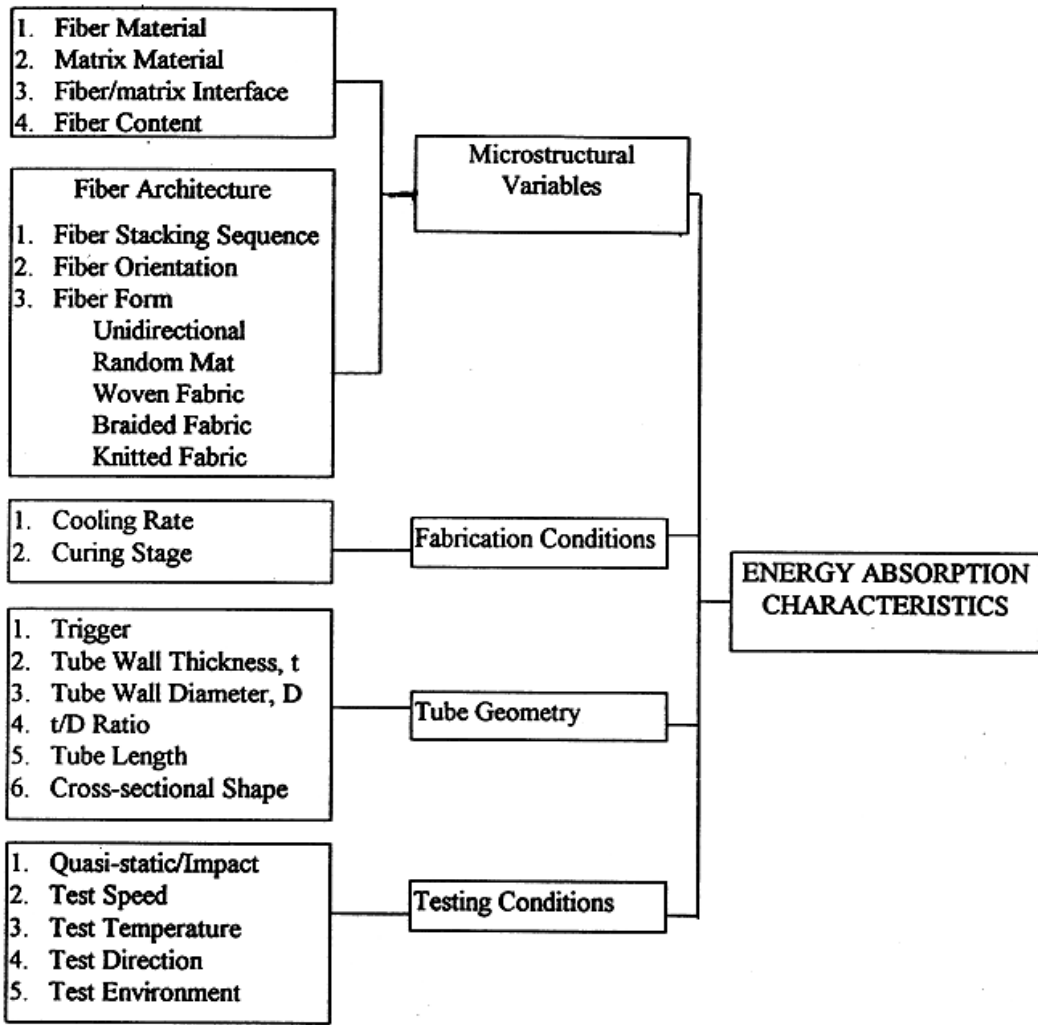


Figure 6: Various variables that influence the energy absorption characteristics of fibre reinforced composite materials [12,13]

The idea of "combining the incompatible" which underlies the above mentioned definitions of composite material enables the diversity of fabrication techniques, new materials, and their properties, with large variations within the same class, so that a systemic approach for the purpose of selection of a certain material is very difficult or almost impossible to perform.

Since their development has been initiated and improved for the needs of space research, military industries, civil aircraft industries, fast sports cars, etc., where the density of material had to be minimal, most of the experience regarding their behaviour originates precisely from these domains. They are highly ranked in value so that in the fabrication of efficient components and whole structures the price is not a limiting factor.

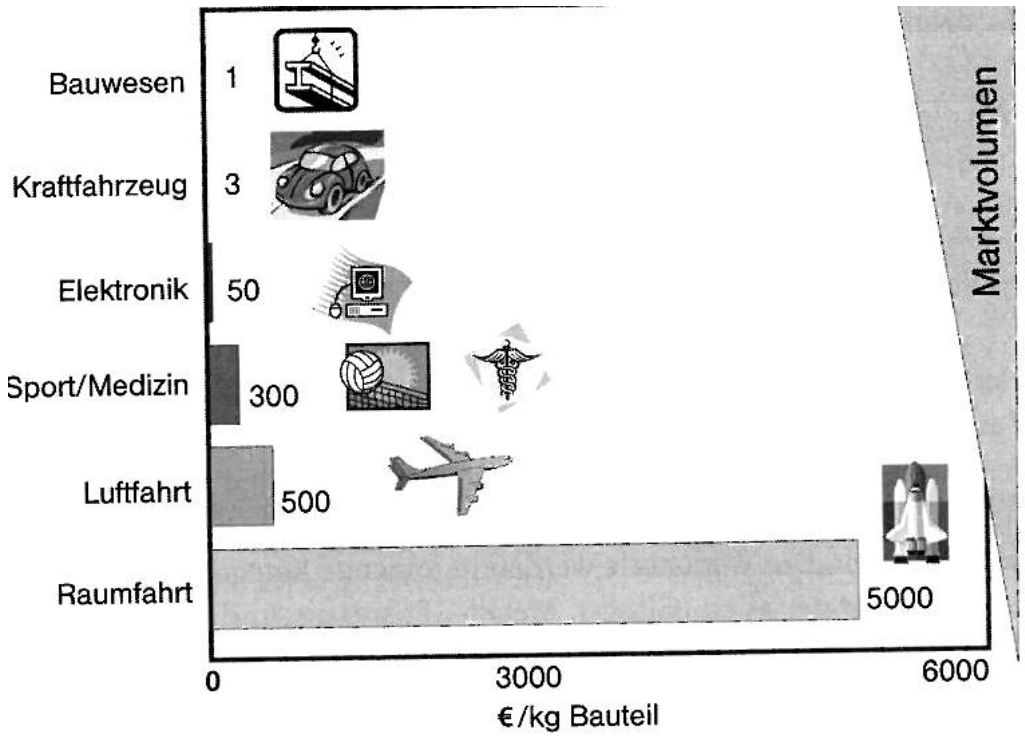


Figure 7 – Performance/price/market volume ratio [2]

The improvement of fabrication techniques and technologies has expanded the range of usage to higher class road vehicles, fast vessels, and super-fast trains, partly due to the lower price but also due to more flexible density/property ratio, but still within limited scope and too short temporal distance so as to be able to make empirically unambiguously the selection of the most adequate material for a certain purpose (Table 2).

Table 2 - Material selection in bumper beam design process: [14]

Product realization	Material selection in bumper beam design process
	Product design specification
Conceptual design	Selecting all possible materials
	Screening the constraints (function, structure, material properties, geometry, process)
Embodiment design	Ranking materials (properties, geometry, process, cost, impact)
	Analyzing appointed materials (failure, mechanical, environmental, feasibility, cost, maintenance
Detail design	Selecting materials for whole subset (geometry, size, assembly, maintenance, cost, environmental
	Finalize bill of material (Dimension, specification, roughness, tolerance)

The implementation of composites in case of light rail vehicles follows the concept of implementation in case of road motor vehicles. The majority of introduced composites are basically of polymeric character and successfully replace the complex forms of metal interior and exterior parts with great improvements of ergonomic and aerodynamic characteristics. However, the impact-sensitive structures, especially the deformation elements, are for the moment subject to large turmoil and a lot of research. In fast modern trains, in the manufacture of driver cabs, and front and rear parts of the composition different sandwiches with foam and honeycomb configured core and different skins are implemented, mainly on the basis of fibres in a polymeric matrix. The absorption capacity of polymeric foams, due to fundamentally different deformation response to loading which is in the nature of their high elasticity, are not comparable to the metal ones. Under load they behave partly as elastic material, and partly as viscous liquids, so that the strength and other mechanical properties do not depend only on the intensity of the applied loading and temperature but rather also on the speed and duration of loading.

Therefore, in sandwich structure they are combined with composite reinforced fibres that take over the most part of impact loading, owing to the capability of fibres that during destruction they transfer the impact energy along the fibre axis.

According to literature data, the method of destroying the sandwich structure primarily depends on the elastic properties of the core.

The sandwich cores are fabricated mostly of polyurethane (PU), polystyrene (PS), polyvinylchloride (PVC), polymethacrilimide (PMI), polyethylenterephtalate (PET), and combined with fibres integrated in the most part with polyester, epoxy and phenol

matrices, depending on the purpose and limitations regarding fire-resistance. Polyester resins are flammable, they burn fast releasing large quantities of toxic gases, and they are modified by an addition of various inorganic fillers, chemical structure, or are coated by fire-resistant material. In any case, they are not the best choice for rail vehicles that pass through tunnels and in other situations of high fire risk. Out of fibres mostly the glass ones are used, and in relatively much smaller quantities the aramid and carbon fibres due to high fabrication prices.

In the construction of the front parts of traction vehicles, out of core foam materials usually polyurethane PU in combination with different composites is used. Some examples include: English Inter-City 125, 1977 (PU-glass fibres/plastic), Italian ETR 500, of max. speed 350 km/h (PU-aramid fibres/epoxy resin), ETR 460 (PU-aramid and s-glass fibres/polyester resin), etc.

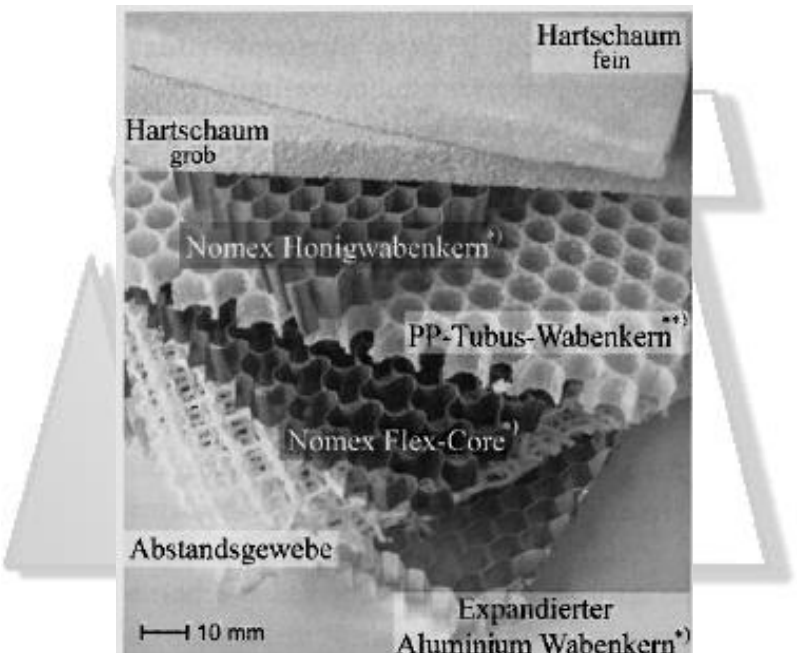


Figure 8 – Materials for the fabrication of sandwich structure cores with different core geometry [2]

The implementation of sandwiches with polymeric cores in the structure of traction vehicles has substantially contributed to the reduction of vehicle structure weight but mostly through the usage of secondary loaded parts (front part of the Inter City 125 train, estimated at 30-35% less in relation to steel, with endured impact of 0.9 kg heavy cube at a speed of 350 km/h). However, their response to impact behaviour is still a big unknown.

Honeycomb and other geometries of the sandwich core, fabricated out of polymer-based composites have shown better impact behaviour than polymer foams as well as more complex fabrication technologies. Among a larger number, those are isolated that have been fabricated of aramid composites. However, for the fabrication of more heavily loaded structures due to the predictability of metal behaviour the honeycomb-shaped aluminium is most commonly used.

For the fabrication of geometrically different elements, strategically arranged in the vehicle structure with the primary purpose of energy absorption, the foamy shape of the sandwich core is far more desirable due to isotropic characteristic. The aluminium foams in this case seem to be the best selection due to the possibility of implementation even in vehicles of lower performances.

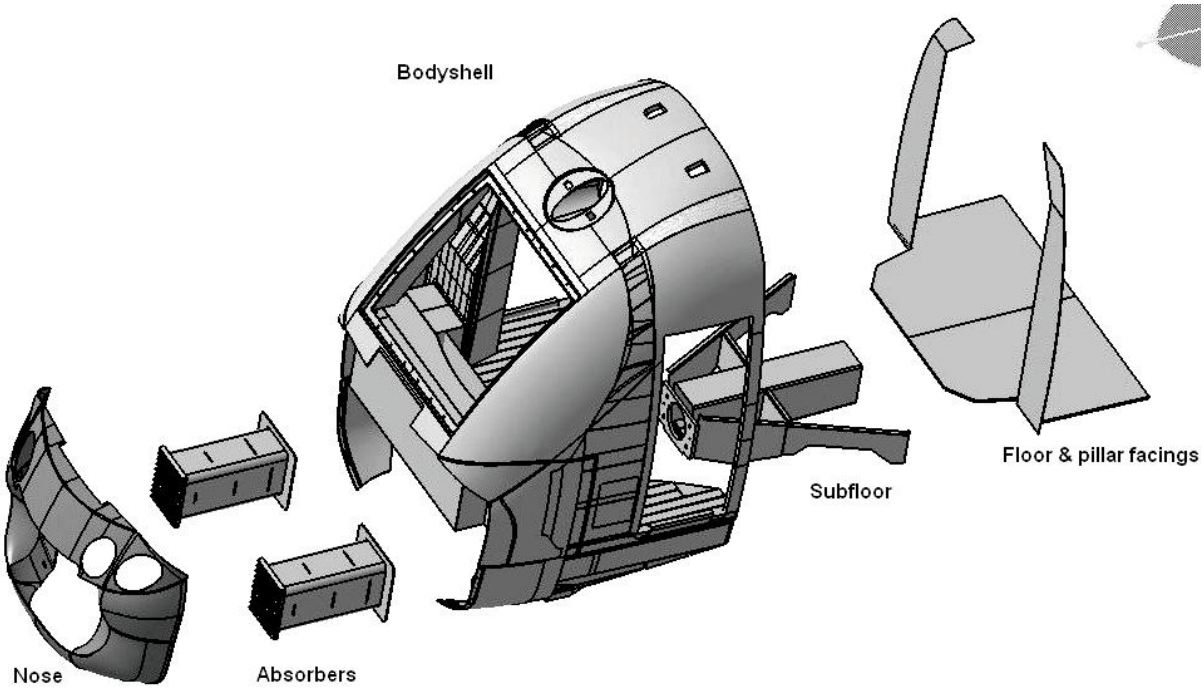


Figure 9 – Light concept: Prototype of traction vehicle design with three-unit construction [20]

In rail traction vehicles, the deformation elements, fabricated in the shape of hollow aluminium or steel frames, can be found within the vehicle structure where they are connected by bumpers whereas in older ones these are set in front of the vehicle. Their purpose is to absorb the initial kinetic energy during impact and retain the force intensity at the level sufficiently low to avoid damage of the cooling system and other solid parts. Energy absorption is usually reflected in strong folding and bending of walls to full fracture. The biggest problem of this method of energy absorption lies in the protection of relatively narrow zone, so that the remaining larger part of solid structure continues to move on impulse. From the *light concept* practice it is known that the use of adequate filler substantially increases the absorption capacity of a hollow body, which means that the filled body occupies smaller volume than the hollow one, at the same energy absorption capacity. A large number of studies carried out on round and rectangular cylindrical body with honeycomb and foam aluminium has shown that body strength is directly connected with the density of honeycombs/pores. In case of high honeycomb density greater body strength is achieved, but in this case its weight is also increased, which means that for the optimal weight of energy absorber it is necessary also to adapt the wall thickness of the

hollow body. This favours the foams due to easier density control, and thus also the availability in a wider volume [15-19].

4. CONCLUSION

Aluminium foams as material are no novelty (they have been known since 1950s); however, improved fabrication techniques with the possibility of controlling the foam density, homogeneity of distribution and the shape of pores as well as performing the foam properties with the use of different matrix alloys, render them economically more available for higher mass usage (J. Baumeister, Patent 1990). Because of the unique combination of properties such as low density, ability of controlled kinetic energy absorption, sound damping and thermal-insulation possibility, and fire-resistance they represent a material which directly competes for the implementation which until now as part of the *light concept* had been reserved for polymeric foams, especially those reinforced by fibres for better impact behaviour. Since these are composites with metal matrix, the integration of elements made of aluminium foams, due to their compatibility with the metal base of the vehicle structure, is more natural and thus, technically much less demanding than the integration of the polymer-based composites. The fact is well known that during the loading the points of material joints are fracture initiators. That this refers to the materials which are seriously considered is supported by a large number of European projects. One of these is also *Metal foaming – research project LISA 2002-2005 European Commission, Fifth framework program GROWTH, G5RD-CT-2001-00484*. Bombardier transportation (Derby, UK) has been studying the possibilities of implementing the aluminium foams in the fabrication of floor and roofs of rail vehicles.

Until now, in the Republic of Croatia, no major studies have been known that would refer to the development and implementation of metal foams in the industry of railway and rail vehicles. A high-quality project with the cooperation of the Croatian rail vehicles industry, the academic community of technical and traffic-technological orientation should be focused on the research related to the selection of the groups of technically applicable metal foams with reliable and predictable range of mechanical and physical properties in order to replace the current, less efficient components, both infrastructural parts and parts of rail vehicles. The range of application possibilities is very wide, and some of them include:

- external vehicle body shell;
- drivers cab shell with reinforcements for the protection of engine drivers in case of collision;
- interior panelling, floors and ceilings of vehicles;
- partition walls
- thermal, sound, and fire-resistance insulation of the passenger space;
- control desk in the driver's cab;
- construction of vehicle case for the absorption of kinetic energy;
- protective fences at intersections.

Further development and processing of metal foams for the implementation in the industry of railway and rail vehicles should be oriented to the research and optimization of the parameters in the procedure of designing the composition and the structure of materials and the technological parameters of their fabrication. The final goal should be the development of one's own aluminium materials of different structure, composition, and geometry, not only according to the needs of one's own railway systems but rather a high-quality product competitive on a wider scale.

Literature:

[1] H. P. Degischer, S. Luftl: Leichtbau-Prinzipien, Werkstoffauswahl und Fertigungsvarianten, Wiley-VCH Verlag GmbH & CoCo.KgaA Weinheim 2009, ISBN 978-3-527-32372-2

[2] J. F. V. Vincent: Applications-Influence of Biology on Engineering, Journal of Bionic Engineering 3 (2006) 161-177

[3] M. Robinson: Comprehensive Composite Materials, 6vol(set) ISBN:0-08 0429939 Elsevier Science Ltd, 2000, pp 395-428;

[4] K. Miloš, D. Brabec, V. Višnjić: Composite materials in passenger train construction, POWA 2011: 6th International Conference on Ports and Waterways, Zagreb

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

[6] J. Baumaeister, J. Banhart, M. Weber: Materials&Design, 18 (1997) 217-220

[7] E. M. A Maine, M. F. Ashby: Applying the investment methodology for materials (IMM) to aluminium foams, Materials and Design 23 (2002) 307-319

[8] K. Grilec, G. Marić, K. Miloš: Aluminium Foams in the Design of Transport Means, 24 (2012) 295-303

[9] E. Andrews, W. Sanders, L. J. Gibson: Compressive and tensile behaviour of aluminium foams, Materials science & engineering, A270 (1999) 113-124

[10] I. Duarte, M. Oliviera: Aluminium alloy foams: Production and Properties, Powder Metalurgy, InTech 2012

[11] J. J. Carruthers, A. P. Kettle, A. M. Robinson: Energy absorption capability and crashworthiness of composite material structures: a review, Appl. Mech. Rev. 1998 51 (10) 635-649

[12] EAA – European Aluminium Association 1999 Talat 1410

[13] Ramakrishna: Microstructural design of composite materials for crashworthy structural applications, Materials and Design Vol. 18, No.3 1997, 167-173

[14] M. M. Davodi et al.: Development process of new bumper beam for passenger car: A review, Materials and design 40(2012)304-313

[15] A. Hazizan Md., J. R. Cantwell: The low impact response of foam-based sandwich structure, Composites: Part B 33(2002)192-204

[16] G. Bilingardi, M. P. Cavatorta, R. Duella: Material characterization of a composite-foam sandwich for the front structure of high speed train, Composite Structures, 61(2003) 13-25

[17] A. G. Mamalis et al.: On the crashworthiness of composite rectangular thin-walled tubes internally reinforced with aluminium or polymeric foams: Experimental and numerical simulation, Composite Structures 89(2009)416-423

[18] H. R. Zarei, M. Kroger: Optimum honeycomb filled absorber design, Mater. Des. 2007, 29, 193-204

[19] V. Crupi, G. Epasto, E. Guglielmino: Collapse modes in aluminium honeycomb sandwich panels under bending and impact loading, International Journal of Impact Engineering 43(2012)

[20] M. Robinson et al.: Transport DE-LIGHT: The design and prototyping of a lightweight crashworthy vehicle driver's cab, Transport Research Arena – Europe 2012, Procedia Social and Behavioral Science 48(2012) 672-681

ESTIMATION OF PROCESS SIGMA LEVEL

PROCJENJIVANJE SIGMA RAZINE PROCESA

Vedran Mudronja

Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
The calculation (estimation) of the process σ-level has been particularly updated with the appearance of "Six Sigma". In order to reliably estimate σ-level it is necessary to monitor the process (a characteristic of the process / product) with the application of appropriate control chart. The basic parameter for the estimation of σ-level is the process capability index Cp which is estimated from the scattering chart of the applied control chart. It is important to point out that the estimated σ-level presupposes only potential σ-level that can be achieved by eliminating the causes of the so-called static shift of the controlled characteristic. The transition to a higher σ-level is only possible under intervention in one of the general causes of process variability (4M +1 E).

Key words: sigma level, process capability, control charts

Sažetak
Određivanje (procjenjivanje) tzv. σ-razine procesa posebice je aktualizirano pojavom metodologije „Šest sigma“. U cilju pouzdane procjene σ-razine potrebno je proces (značajku procesa/proizvoda) pratiti primjenom odgovarajuće kontrolne karte. Temeljni parametar za procjenu σ-razine pri tome je indeks sposobnosti procesa C_p koji se procjenjuje iz karte rasipanja primijenjene kontrolne karte. Važno je upozoriti da procijenjena σ-razina pretpostavlja tek potencijalnu σ-razinu koju je moguće ostvariti otklanjanjem uzroka tzv. statičkih pomaka kontrolirane značajke. Prijelaz na višu σ-razinu moguć je jedino zahvatom u jedan od općih uzroka varijabilnosti procesa (4M+1E).

Ključne riječi: sigma razina procesa, sposobnost procesa, kontrolne karte

1. UVOD

W.A. Shewhart je na području kvalitete najpoznatiji po razvoju i primjeni tzv. *Shewhart*-ovih *kontrolnih karata*. Te karte se u nepromijenjenom obliku koriste dan danas i predstavljaju temelj statističkog praćenja procesa. Shewhart je tih davnih dana (30-tih godina prošlog stoljeća) bio često razočaran i frustriran iz razloga što mnogi autori s područja matematičke statistike nisu shvaćali njegovo gledište. Od Shewhart-a do danas praktički nije objavljena niti jedna knjiga iz područja kvalitete u kojoj značajno mjesto ne zauzimaju i kontrolne karte.

Primjena kontrolnih karata je posljednjih dvadesetak godina značajno porasla. Ponajprije je uzrok tome otvorena mogućnost integriranja SPC softvera u proizvodne procese, te sve šira primjena u postupcima procjenjivanja i dokazivanja sposobnosti procesa. Od pojave metodologije „Šest sigma" kontrolne karte predstavljaju i temeljni statistički alat u postupku procjenjivanja σ-razine procesa.

2. PROCIJENJIVANJE SPOSOBNOST PROCESA

Kontrolna karta je u prvom redu „slika" procesa. Kontrolna karta nam pokazuje kako se mjerni podaci (značajka procesa, proizvoda i sl.) kreču u vremenu i što treba poduzimati u cilju poboljšavanja kvalitete. Razmotrimo stvarni primjer prikazan na Slici 1. Kretanje aritmetičkih sredina uzoraka pokazuje da se varijabilnost promatrane značajke odvija na dvije razine uvjetovane značajnim pomakom procesa. U konkretnom primjeru važno je provesti istraživanje uzroka tzv. statičkog pomaka procesa te odgovoriti na dva temeljna pitanja:

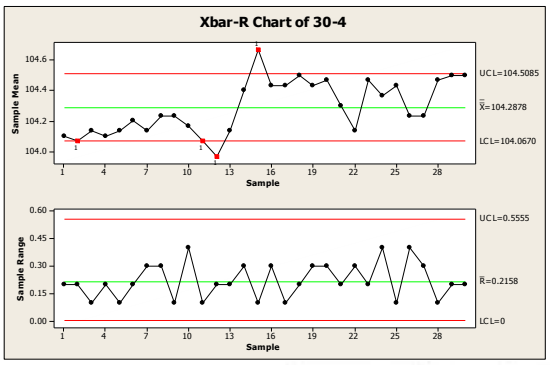
1. Zašto se dogodio značajan porast vrijednosti promatrane značajke od uzorka br.12 do uzorka br.15 ?
2. Kako provjeravati podešenost (centriranost) procesa?

Prednost kontrolne karte u odnosu na histogram je u tome što promatranjem kontrolne karte donosimo odluku o svrsishodnosti primjene određenog statističkog postupka obrade (analize) podataka. Dok kontrolne granice kontrolne karte nisu povezane s granicama zahtjeva (granicama dopuštenih odstupanja) na histogramskom prikazu se ucrtavaju i granice dopuštenih odstupanja.

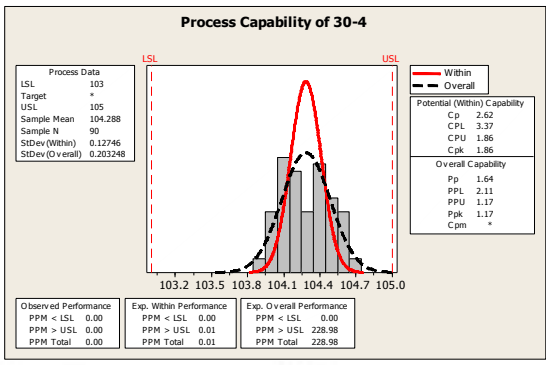
Na Slici 2. mjerni podaci iz kontrolne karte (Slika 1.) prikazani su histogramom. Na histogramu se uočava bimodalnost koja često u ovakvoj vrsti prikaza može biti sakrivena. Zbog čega se javlja bimodalnost? Kada pogledamo kontrolnu kartu sve je jasno. Bez kontrolne karte možemo samo nagađati o uzrocima.

U pravilu se „normalnost" podataka (raspodjele) utvrđuje korištenjem odgovarajućeg statističkog testa. Međutim, najčešće je vizualna ocjena normalnosti potpuno zadovoljavajuća. U slučaju da raspodjela nije normalna treba tražiti uzrok tome (vrlo su rijetke i uglavnom poznate pojave u prirodi i tehnici gdje se javljaju odstupanja od normalne raspodjele). Nije rješenje u brzopletom računanju statističkih parametara

primjenom određene ne-normalne raspodjele što je ponuđena opcija u SPC softverima. U praksi često i izgled histograma može zavarati i dovesti do pogrešnih zaključaka. S toga, gdje je god moguće, treba pored histograma „vidjeti“ i kretanje podataka u vremenu (kontrolna karta). Važno je upozoriti da u inženjerskoj praksi treba pribjegavati statističkim analizama kada se raspolaže s barem 200 podataka. Statistika je „igra“ velikih brojki.



Slika 1 - $\bar{x} - R$ kontrolna karta procesa



Slika 2 – Histogram procesa

Kontrolna karta je temeljni statistički alat u postupku procjenjivanja sposobnosti procesa. Računanje i pravilna interpretacija indeksa sposobnosti procesa temelji se na slijedećim pretpostavkama:

- raspodjela podataka se može aproksimirati normalnom raspodjelom;
- proces koji se razmatra je stabilan i bez značajnih uzroka varijacija (proces je «pod kontrolom»).

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.

S gledišta procjenjivanja razine kvalitete procesa i sustavnih aktivnosti u cilju poboljšavanja kvalitete značajni su jedino indeksi sposobnosti dobiveni praćenjem procesa tijekom razložno dugog vremenskog razdoblja (*engl. Long-Term Process Capability*) u kojem su se mogli pojaviti svi mogući uzroci varijacija procesa. Indeksi su slijedeći:

- potencijalna sposobnost C_p (*engl. Potential Capability*),
- demonstrirana izvrsnost C_{pk} (*engl. Demonstrated excellence*).

Standardno odstupanje za računanje ovih indeksa procjenjuje se iz karte rasipanja odgovarajuće kontrolne karte. Ovako procijenjeno standardno odstupanje naziva se «*standardno odstupanje iz uzoraka*» ili «*unutrašnje standardno odstupanje*». Na histogramu (Slika 2) se uočavaju dvije normalne raspodjele. „Crvena“ raspodjela nacrtana je temeljem procjene standardnog odstupanja iz uzoraka dok je „plava“ raspodjela dobivena temeljem procjene standardnog odstupanja iz svih podataka (tzv. *ukupno standardno odstupanje*). Vrlo često se pri analizi kontrolnih karata ne poklanja nužna pozornost „karti rasipanja“

(donja karta na slici 1). U konkretnom slučaju karta prikazuje kretanje raspona uzoraka. Važno je naznačiti da karta rasipanja ne slijedi varijabilnost, pomake ili trendove procesa. Mjere rasipanja (raspon, standardno odstupanje) se odnose na jedinice izrađene u relativno vrlo kratkom vremenskom intervalu (uzorak). Iz tog razloga je važno, što se često ignorira u praksi, da su kod uzimanja slučajnih uzoraka uvijek uključene zadnje proizvedene jedinice. Kontrolnom kartom se prate varijacije procesa u vremenu! Ako se na karti rasipanja uoče određeni značajniji pomaci ili pozitivni trendovi treba prekinuti proizvodnju i pristupiti istraživanju i otklanjanju uzroka. Kartom rasipanja određuje se razina kvalitete koju je moguće postići nakon otklanjanja pomaka procesa. Podsjetimo se da veličina rasipanja određuje razinu kvalitete procesa (proizvoda). Drugim riječima standardno odstupanje, kao mjera rasipanja, je ujedno i mjera kvalitete. Kvaliteta (rasipanje) nije podložna većim promjenama, posebice ne u relativno kraćim vremenskim razdobljima. Za poboljšanje kvalitete (smanjivanje rasipanja) treba sustavno ulagati napore (strpljivo korak po korak) pri čemu krajnji rezultat, odnosno ostvarivanje žaljenog cilja može biti upitno.

U konkretnom primjeru *unutrašnje standardno odstupanje* iznosi: s_u = 0,127 mm. Temeljem ove procjene standardnog odstupanja računa se indeks potencijalne sposobnosti procesa:

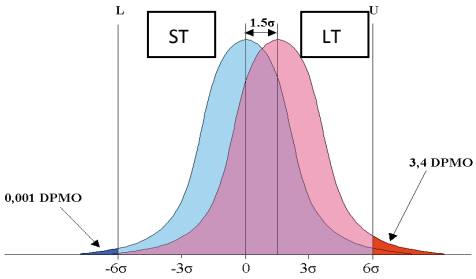
$$C_p = \frac{U - L}{6s_u} = \frac{105 - 103}{6 \times 0{,}217} = 1{,}54$$

Važno ja naznačiti da se vrijednošću indeksa C_p definira kvaliteta procesa. Vrijednost indeksa C_p je vrlo postojana, odnosno vrijednost se praktički neznatno mijenja u funkciji vremena odvijanja (praćenja) procesa. Dakako, riječ je potencijalnoj kvaliteti u slučaju otklanjanja (sprečavanja) statičkih pomaka procesa.

U istom primjeru *ukupno standardno odstupanje* iznosi: s_t = 0,203 mm, što je, zbog pomaka, skoro dvostruko veće od s_u. Disproporcija ova dva procijenjena standardna odstupanja pokazuje koliku „rezervu“ u sprečavanju pomaka procesa imamo dok dođemo na razinu slučajne varijabilnosti iskazanu sa s_u.

3. PROCJENJIVANJE SIGMA RAZINE PROCESA

Određivanje σ-razine procesa aktualizirano je posebice pojavom metodologije „Šest sigma“. Procjenjivanje σ-razine je radi toga možda najlakše pojasniti u kontekstu statističke definicije „Šest sigme“.



L – donja granica zahtjeva,

U – gornja granica zahtjeva,

ST – varijabilnost u kratkom vremenskom

Slika 3 - Učinak pomaka procesa od 1,5σ koji rezultira s 3,4 *DPMO*

Za *σ-razinu* = 6 dolazimo do poznate vrijednosti za *DPMO* od 3,4. Međutim, taj iznos se dobiva uz pomak procesa od 1,5 σ, odnosno na *σ-razini* = 4,5. Izgleda kontradiktorno?

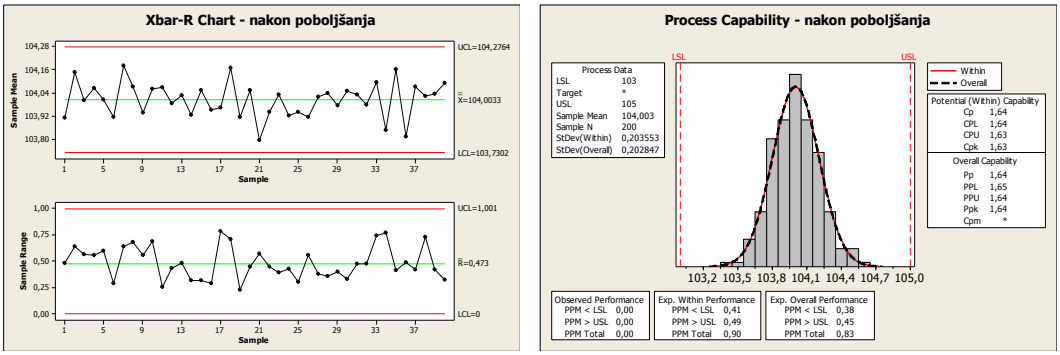
Izvor nerazumijevanja je, u pravilu, tumačenje *ST* i *LT* varijabilnosti. Naime, za raspodjelu u sredini polja zahtijeva kaže se da predstavlja varijabilnost procesa u kratkom vremenskom razdoblju (*ST*), dok se pomaknuta raspodjela veže uz varijabilnost procesa u dugom vremenskom razdoblju (*LT*). Da li je to tako? Zar raspodjela *LT* ne bi trebala biti šira (veće rasipanje) od raspodjele *ST*? Vjerojatno navedeni termini *ST* i *LT* rade najveću zbrku u računanju vjerojatnosti i pripadnih *DPMO*.

Radi razumijevanja postavljenih dilema treba se vratiti izvornim tumačenjima sposobnosti procesa. Pri tome mora dominirati postavka da kvalitetu procesa određuje njegovo rasipanje (koje je konzistentno), te s tim u vezi utvrditi da je standardno odstupanje kao mjera rasipanja ujedno i mjera kvalitete. U tom kontekstu σ-razinu možemo povezati isključivo s indeksom sposobnosti procesa C_p, odnosno:

$$\sigma - razina = \frac{USL - LSL}{2\hat{\sigma}} = 3C_p$$

U ovom slučaju pomak sredine procesa od 1,5 σ je tzv. dinamički pomak („*klizanje*“) procesa u odnosu na tzv. statičke pomake koji se događaju u kratkim vremenskim intervalima i uzroke kojih treba istraživati i uklanjati. Iz navedenog treba zaključiti da je σ-razina procesa u stvari potencijalna razina kvalitete koju možemo postići otklanjanjem statičkih pomaka procesa. U našem primjeru *σ-razina* = $3C_p$ = 3x1,54 = 4,62. To je vrlo visoka razina kvalitete, ali još jednom treba naznačiti, potencijalna razina kvalitete.

Kako povećati σ-razinu procesa? U slučaju kada su uzroci statičkih pomaka procesa eliminirani, odnosno kada se s vrijednostima praktički izjednače procijenjena standardna odstupanja s_u i s_t dobiva se na kvaliteti (smanjuju se troškovi loše kvalitete) ali se ne povećava σ-razina procesa. Primjer je prikazan slikom 4.



Slika 4 – Proces „pod kontrolom“

Očito je da se σ-razina procesa može povećati isključivo zahvatom u opće uzroke varijabilnosti procesa sukladno Ishikawinom tipiziranom dijagramu 4M+1H (stroj, metoda, materijal, čovjek, okoliš). Pomaci nisu temeljni problem kvalitete. Pomake treba evidentirati, utvrditi uzroke i spriječiti ponovno pojavljivanje. Jedini istinski problem kvalitete je rasipanje i samo rasipanje.

4. ZAKLJUČAK

Temelj procjenjivanja *σ*-razine procesa je primjena i analiza odgovarajuće kontrolne karte. Kontrolnu kartu treba inženjerski promatrati, utvrditi anomalije, ocijeniti koje elemente (parametre) procesa treba pozornije pratiti i stalno tražiti i otklanjati uzroke statičkih pomaka procesa. Primjena statistike je na drugom mjestu i u većini slučajeva je neprimjerena. U pravilu se brzopletom statističkom obradom (analizom) kontrolne karte dobivaju potpuno neupotrebljive informacije. Promatranje kontrolne karte navodi inženjera kada je opravdano provesti određene statističke analize i to prvenstveno radi kvantificiranja i potvrđivanja već donesenih zaključaka.

Važno je zaključiti da se *σ*-razina procesa može povećati samo zahvatom u jedan ili više općih uzroka varijabilnosti procesa. To je najčešće povezano s dodatnim ulaganjima u osuvremenjivanje tehnologije i slično.

5. LITERATURA

[1] V. Mudronja, *Difference between long-term and short-term process capability* // MATRIB'12 International Conference, Vela Luka, Croatia 2012.

[2] C. Gygi, N. DeCarlo, B. Williams, *Six Sigma for Dummies*, Wiley Publishing Inc. 2005.

[3] D.J.Wheeler, *The Six Sigma Practitioner's Guide to Data Analysis*. SPC Press. 2004, p. 307.

[4] A. Jay, *Lean Six Sigma Demistified*, McGraw-Hill, 2007.

[5] I. Bass, Lawton, B. *Lean Six Sigma*, McGraw-Hill, 2008.

[6] V. Mudronja, *Sustavi poboljšavanja kvalitete*. // Zbornik radova Međunarodne znanstvene konferencije proizvodnog strojarstva/ R.Cebalo, J.Kopač, D.Ciglar (ur.), Lumbarda, 2006. Str. 53-64.

[7] V. Mudronja, *Sigma – Measure of Quality*. // Proceedings of the 12th International scientific conference on production engineering CIM2009. Biograd, 2009. Str.133-139.

ADSORPTION ISOTHERMS OF COBALT IONS REMOVAL FROM SOLUTIONS USING FLY ASH CLASS F

Mario Nikola Mužek, Marija Tolić, Sandra Svilović, Jelica Zelić

University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

A class F fly ash from the Croatian power plant Plomin 2 has been used for the sorptive removal of cobalt ions from aqueous solutions by a batch technique. The experiments were carried out as a function of solute concentration at constant temperature (298 K) and particle size (< 45 μm). Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson, Sips and Toth isotherms were fitted to experimental data, and their goodness-of-fit were compared. According to the results obtained, the sorptive removal of cobalt ions is a process of homogeneous adsorption as the Redlich-Peterson and Langmuir isotherms were found to give a better fit to experimental data than other isotherms that take into account some sort of heterogeneity. The results indicated that fly ash class F can be used for the removal of cobalt ions from wastewaters.

Key words: fly ash class F, cobalt, isotherms

Sažetak

Leteći pepeo klase F, iz hrvatske termoelektrane Plomin 2, je korišten kao sorpcijski materijal za uklanjanje kobalta iz vodenih otopina u kotlastom reaktoru. Eksperimenti su vršeni na način da je ispitivan utjecaj koncentracije otopine kobalta pri konstantnoj temperaturi (298 K) i veličini čestica (< 45 μm). Langmuirova, Freundlichova, Dubinin-Radushkevicheva, Redlich-Petersonova, Sipsova i Tothova izoterma su korištene za obradu dobivenih rezultata te je prikazana usporedba slaganja upotrijebljenih izotermi sa dobivenim eksperimentalnim podatcima. Na osnovu dobivenih rezultata može se zaključiti kako je uklanjanje kobalta proces homogene adsorpcije na što upućuje i odlično slaganje Redlich-Petersonove i Langmuirove izoterme sa eksperimentalnim rezultatima, za razliku od izotermi koje uzimaju u obzir neku vrstu heterogenosti. Rezultati upućuju da se leteći pepeo klase F može koristiti za uklanjanje kobalta iz otpadnih voda.

Ključne riječi: leteći pepeo klase F, kobalt, izoterme

INTRODUCTION

Cobalt is an essential oligoelement because it is a part of vitamin B12, which is essential for human health. However, too high concentrations of cobalt may damage human health. Toxic manifestations have mainly been reported following inhalation of cobalt containing dusts in industry. Cobalt itself may cause allergic dermatitis, rhinitis and asthma [1].
Fly ash (FA) is a by-product of the combustion of pulverized coal in thermal power plants. Power stations, using coal like fuel, are worldwide energy sources and therefore a large amount of fly ash is generated annually. Several approaches have been made for proper utilization of fly ash, either to reduce the cost of disposal or to minimize the environmental impact. Although fly ash can mainly be used as building material according to its pozzolanic properties [2] or for zeolite [3] or geopolymers synthesis [4], it can also be used as adsorbent for heavy metal removal from water and wastewaters [5].
In this work the various isotherm models, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson, Sips and Toth, were used to test equilibrium data of cobalt sorption on fly ash. The residual root square error (RMSE) and chi-square test (χ^2) were calculated to describe the goodness of fit of the experimental data to the proposed models.

MATERIALS AND METHODS

A class F (as defined in ASTM C618) fly ash from the Croatian power plant Plomin 2 (Plomin) was used in the present study. Its chemical analysis is given elsewhere [4]. Fly ash was sieved to obtain a particle diameter < 45 μm.
Solutions containing Co^{2+} were prepared by dissolving appropriate weight of $Co(NO_3)_2 \times 6H_2O$ (Kemika) in distilled water.
Equilibrium studies were carried out by agitating 0.2 dm^3 of cobalt ion solution (3.059, 8.978, 14.692, 19.590 and 29.386 mmol dm^{-3}) with 5.0 g of fly ash at constant temperature (298 K) and agitation speed (150 rpm) for 72 hours. The samples, taken from suspension in equilibrium, were filtrated and the concentration of the cobalt ions in the filtrate was determinate by UV/VIS spectrophotometer. The amount of cobalt retained on the fly ash, q_e [6], was calculated by eq. (1) as the difference between the amounts present in the initial cobalt solution and that remaining in the solution after equilibrium:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)\ V}{m} \qquad (1)$$

where c_0 and c_e are the initial and equilibrium concentrations of metal in solutions (mmol dm^{-3}), V is the volume of solution (dm^3), and m is the mass of fly ash used (g).

RESULTS AND DISCUSSION

Two-parameter isotherms

Langmuir isotherm (L) was originally developed to describe the gas-solid-phase adsorption onto activated carbon. It assumes monolayer adsorption that is localized and can occur at a fixed number of definite localized sites [7]. The Langmuir isotherm is defined as:

$$q_e = \frac{K\ c_e\ q_{\max}}{\left(1 + K\ c_e\right)} \qquad (2)$$

where c_e is equilibrium concentration of metal in solution (mmol dm^{-3}), K is Langmuir constant (dm^3 $mmol^{-1}$), and q_{max} is also Langmuir constant, maximum sorption capacity, which represents monolayer coverage of sorbent by the sorbate (mmol g^{-1}).
Freundlich isotherm (F) is developed for the adsorption on animal charcoal. It can be interpreted as sorption to heterogeneous surfaces or surfaces supporting sites of varied affinities [8]. It can be represented by the following equation:

$$q_e = K\ c_e^{\beta} \qquad (3)$$

K and β are Freundlich isotherm constants. K is roughly an indicator of sorption capacity and β of sorption favourability [9].
Dubinin-Raduskevich isotherm (DR) is an empirical model initially conceived for the adsorption of subcritical vapours onto microporous solids following a pore filling mechanism. The isotherm may be represented by the following equation [6]:

$$q_e = q_{\max} \exp\left\{ -\frac{\left[R\ T\ \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right)\right]^2}{2\ E^2} \right\} \qquad (4)$$

where q_{max} is the maximum sorption capacity, E is apparent free energy (kJ mol^{-1}), T is a temperature (K), and R is molar gas constant (kJ mol^{-1} K^{-1}).

Three-parameter isotherms

Redlich-Peterson isotherm (RP) [7] is a hybrid isotherm featuring both Langmuir and Freundlich isotherms. Due to its versatility it can be applied either in homogeneous or heterogeneous systems [10]. At high concentrations it approaches Freundlich isotherm and

is in accordance with the low concentration limit of the ideal Langmuir condition [7]. It can be presented as follows:

$$q_e = \frac{K\ c_e\ q_{\max}}{1+\left(K\ c_e\right)^{\beta}} \tag{5}$$

where q_{max} is the maximum sorption capacity (mmol g^{-1}), K is a constant, and β is degree of heterogeneity.

Sips isotherm (S) is a combination of the Langmuir and Freundlich isotherms. At low sorbate concentration it reduces to the Freundlich isotherm, while at high sorbate concentration it predicts a monolayer sorption capacity characteristic for the Langmuir isotherm [11]. Sips isotherm may be represented by the following equation:

$$q_e = \frac{\left(K\ c_e\right)^{\beta}\ q_{\max}}{1+\left(K\ c_e\right)^{\beta}} \tag{6}$$

where q_{max} is the maximum sorption capacity (mmol g^{-1}), K is a constant, and β is degree of heterogeneity.

Toth isotherm (T) has proven useful in describing sorption in heterogeneous systems. It may be represented as [12]:

$$q_e = \frac{K\ c_e\ q_{\max}}{\left(1+K^{\ \beta} c_e^{\ \beta}\right)^{\frac{1}{\beta}}} \tag{7}$$

where q_{max} is the maximum sorption capacity (mmol g^{-1}), K is a constant, and β is degree of heterogeneity.

Calculated data for all the isotherms tested are presented in Table 1.

Langmuir isotherm shows excellent agreement with the experimental data, Figure 1. Redlich-Peterson isotherm model (Figure 2) also showed excellent agreement which was expected, as it approaches to Langmuir model isotherm at low concentration of sorbent. These findings were confirmed by comparing values of RMSE and χ^2 gained for all the isotherm models tested. The lowest values of RMSE and χ^2 are obtained for the Redlich-Peterson and Langmuir isotherm, and are for RMSE=8.221×10^{-4}, 0.0023 and for χ^2 = 2.101×10^{-5}; 1.660×10^{-4} (Table 1). The isotherm models (Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Sips and Toth) that take into account some sort of heterogeneity, seem to be less efficient in explaining the equilibrium relations.

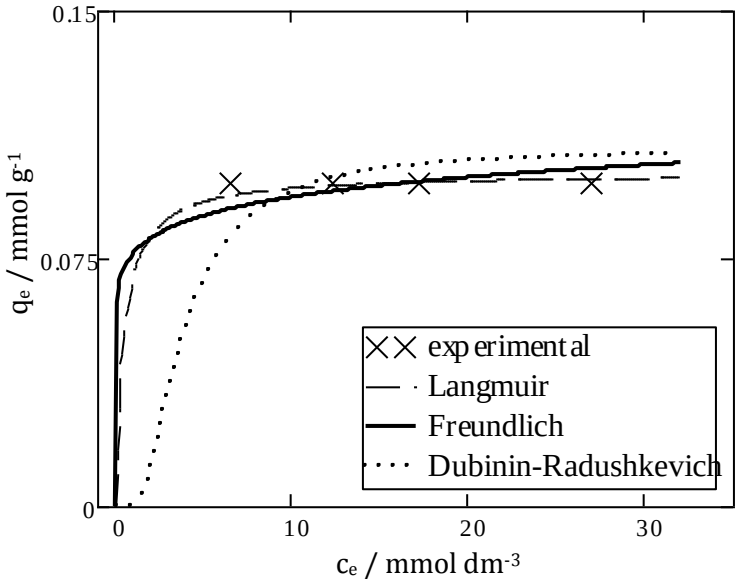


Figure 1. Two-parameter isotherms of cobalt ions sorbed on fly ash at T = 298 K

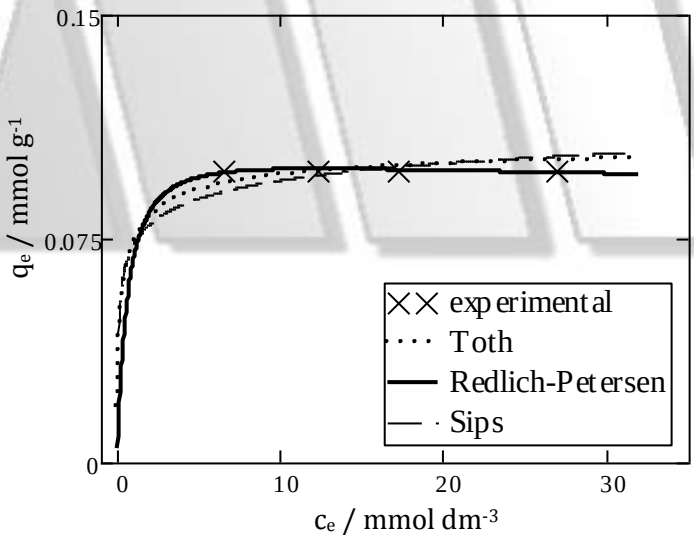


Figure 2. Three-parameter isotherms of cobalt ions sorbed on fly ash at T = 298 K

Table 1. Adsorption isotherm constants and statistical comparison values

Two-parameter isotherms		
isotherm	parameter	298 K; N=150 rpm; t=72 h
Langmuir	K	2.174
	q_{max}	0.101
	RMSE	0.0023
	χ^2	1.660×10^{-4}
Freundlich	K	0.076
	β	0.09
	RMSE	0.006
	χ^2	0.0012
Dubinin-Radushkevich	q_{max}	0.098
	E	0.4631
	RMSE	0.0433
	χ^2	8.034
Three-parameter isotherms		
Redlich-Peterson	K	1.313
	q_{max}	0.12
	β	1.053
	RMSE	8.221×10^{-4}
	χ^2	2.101×10^{-5}
Sips	K	1.066
	q_{max}	0.147
	β	0.252
	RMSE	0.0053
	χ^2	9.042×10^{-4}
Toth	K	13.923
	q_{max}	0.109
	β	0.539
	RMSE	0.0037
	χ^2	4.604×10^{-4}

CONCLUSIONS

The study of the equilibrium data of cobalt ion removal from aqueous solutions showed that all isotherms applied can be fitted to the experimental equilibrium data. The Redlich-Peterson and Langmuir isotherms, taking into account homogeneous adsorption, explained the data better than isotherms that took into account some sort of heterogeneity. The results show that fly ash can be used for removal of cobalt ions and that sorption followed monolayer homogeneous mode.

ACKNOWLEDGMENTS

The present study was financially supported by the Ministry of Science, Education and Sports in the Republic of Croatia under the Project 011-1252970-2252.

REFERENCES

[1] R. Lauwerys, D. Lison, Health risks associated with cobalt exposure - an overview, The Science of the Total Environment, 150(1994) 1-6.
[2] D. Li, Y. Chen, J. Shen, J. Su, X. Wu, The influence of alkalinity on activation and microstructure of fly ash, Cement and Concrete Research, 30(2000)6, 881-886.
[3] M. W. Kasture, V.V. Bokade, P.N. Joshi, Conversion of Fly Ash - An Environmentally Detrimental Waste to Zeolite Beta (BEA) for Commercial Catalytic Applications, Journal of the American Ceramic Society, 88(2005)11, 3260-3263.
[4] M.N. Mužek, J. Zelić, D. Jozić, Microstructural Characteristics of Geopolymers Based on Alkali-Activated Fly Ash, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 26(2012)2, 89-95.
[5] G. Gupta, N. Torres, Use of fly ash in reducing toxicity of and heavy metals in wastewater effluent, Journal of Hazardous Materials, 57(1998) 243-248.
[6] S. Svilović, D. Rušić, R. Žanetić, Thermodynamics and Adsorption Isotherms of Copper Ions Removal from Solutions Using Synthetic Zeolite X, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 22(2008)3, 299-305.
[7] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, Chemical Engineering Journal, 156(2010) 2-10.
[8] K. Vijayaraghavan, T.V.N. Padmesh, K. Palanivelu, M. Velan, Biosorption of nickel(II) ions into *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models, Journal of Hazardous Materials, B133(2006) 304-308.
[9] V.J. Inglezakis, S.G. Poulopoulos, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier Science, New York, 2006.
[10] J.C.Y. Ng, W.H. Cheung, G. McKay, Equilibrium studies of the sorption of Cu(II) ions onto chitosan, Journal of Colloid and Interface Science, 255(2002)1, 64-74.
[11] A. Günay, E. Arslankaya, I. Tosun, Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, Journal of Hazardous Materials, 146(2007)1-2, 362-371.
[12] Y.S. Ho, J.F. Porter, G. McKay, Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems, Water, Air & Soil Pollution, 141(2002)1-4, 1-33.

EXPERIMENTAL VERIFICATION OF THERMAL INSULATION USING THERMOVISION METHOD

EKSPERIMENTALNA PROVJERA TOPLOTNE IZOLACIJE METODOM TERMOVIZIJE

Mirna Nožić [1], Safet Isić [2], Emir Nezirić [3], Edin Džiho [4]

[1-4] Faculty of Mechanical Engineering, University "Džemal Bijedić", USRC Mithad Hujdur Hujka, Mostar, Bosnia and Herzegovina

Technical paper / Stručni rad

Abstract
Experimental research conducted in this paper was aimed at checking the thermal insulation of the road toll booth prototype. The results of imaging tests (thermograms) and measurements of the cooling rate inside the toll booth are presented.

Key words: thermography, thermal losses

Sažetak
Eksperimentalna istraživanja provedena u radu imala su za cilj provjeru toplotne izolacije prototipa cestovne naplatne kućice. U radu su dati rezultati termovizijskog ispitivanja (termogrami) i rezultati mjerenja brzine hlađenja unutrašnjosti naplatne kućice.

Ključne riječi: termovizija, toplotni gubici

1. UVOD

Sva tijela sa temperaturom višom od apsolutne nule zrače elektromagnetnu energiju. Ukupna energija i spektralna raspodjela energije koju tijela zrače u okolinu zavise od temperature i od emisivnosti. Sva tijela najveći deo energije zrače u infracrvenom delu spektra (770 nm do 1 nm). Budući da je ova energija zračenja posljedica zagrijanosti tijela, uobičajen naziv za ovu vrstu energije je toplotno zračenje. Toplotno zračenje se fizički opisuje preko zračenja apsolutno crnog tijela.

Svako zračenje je definirano energijom zračenja i talasnom dužinom. Energija zračenja E nekog crnog tijela za neku talasnu dužinu λ zavisna je od temperature tog tijela. Prema zakonu zračenja po Wienu energija zračenja je:

$$E = \frac{c_1}{\lambda^5 (c^{c_2/\lambda T - 1})} \qquad (1)$$

gdje su:

c_1 *i* c_2 - konstante zračenja

$c_1 = 2\pi c^2 h$, $c_2 = ch/k$

c- brzina svjetlosti u (m/s) ($C = 2{,}997925 \cdot 10^8 \ m/s$)

h – Planck-ova konstanta ($h = 6{,}6256 \cdot 10^{-34} \ Js$)

k – Boltzmann-ova konstanta ($k = 1{,}3805410 \cdot 10^{-23} \ J/K$)

Izraz (1) omogućava indirektno određivanje temperature preko određivanja intenziteta svjetlosnog zračenja, zračenja toplote. Energija zračenja E, prema navedenom izrazu pokazuje vrlo karakterističan i izrazit maksimum u području infra crvenog zračenja. Vrijednosti za stepene emisije ε nekih tehničkih tijela su date u tabeli 1.

Tabela 1. Stepen emisije u zavisnosti od vrste materijala

Vrijednosti stepena emisije ε za tehničke materijale			
Materijal	ε	Materijal	ε
Čist poliran metal	0,03	Čelik (jako korodiran)	0,85
aluminij	0,07	Lak	0,90
Nikal (bez sjaja)	0,11	Papir, drvo	0,93
Mesing (bez sjaja)	0,22	Staklo (glatko)	0,94
Čelik (čist)	0,24	Voda, led	0,96
Čelik (valjani)	0,77		

Termovizija ili IC termografija, kao metod beskontaktnog mjerenja temperature, nalazi veliku primjenu u inžinjerskoj praksi. Metod se zasniva na registraciji elektromagnetnih talasa iz IC dijela spektra, koje emitira posmatrani objekat i koji se manifestuju kao toplota. Termovizijski uređaji služe za vizuelizaciju infracrvenog zračenja koje je nevidljivo za ljudsko oko. Temovizijski uređaji rade na talasnim dužinama od 3 – 5 μm i od 8 – 14 μm.

Termovizijski pregledi i kontrole objekata se obavljaju pomoću prenosnih kamera koje slike iz IC dijela spektra mogu zapisivati na digitalne memorijske medije. Rezultat snimanja je jasna slika raspodjele toplote na posmatranom objektu, koja se zove termogram.

2. EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA

Eksperimentalna istraživanja provedena su s ciljem provjere toplotne izolacije (panela EN ISO 10077-2, sa toplotnim karakteristikama: ukupni toplotni tok $Q = 5{,}247\ W/m$, koeficijent toplotne vodljivosti $0{,}262\ W/mK$ i koeficijent prijelaza toplote $1{,}19\ W/m^2K$) prototipa cestovne naplatne kućice prikazane na Slici 1.

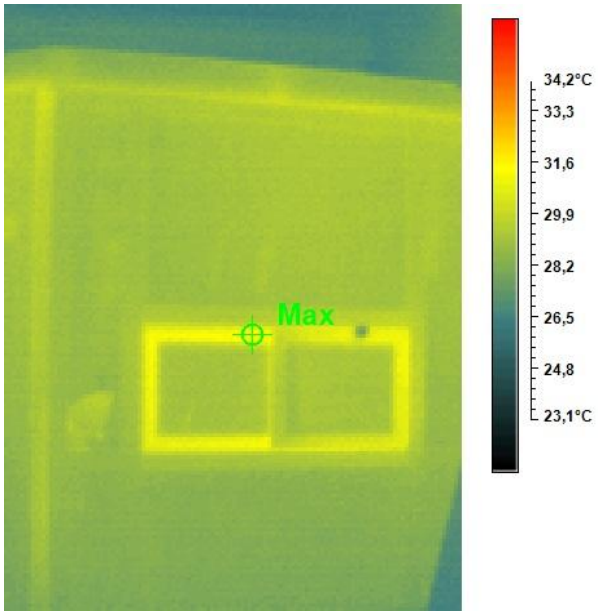
Slika 1. Cestovna naplatna kućica pripremljena za ispitivanje.

Naplatna kućica izrađena je od čelika EN-S235JRG2 , sa prozorima od stakla debljine 6 mm. Najveći prozor ima dimenzije 1540×937 mm i nema mogućnost otvaranja.

Mjerenje toplotnih gubitaka u naplatnoj kućici izvršeno je termalnom kamerom GUIDIR M3 i IC termomentrom FLUKE (Slika 2). Nakon zagrijavanja unutrašnjosti kućice i podizanja unutrašnje temperature na nivo viši od temperature okoline, određene su lokacije najvećih gubitaka toplote mjerenjem raspodjela temperatura po spoljašnjoj površini naplatne kućice i određena brzina hlađenja unutrašnjosti kućice.

Slika 2. Termalna kamera GUDIR M3i IC termometar FLUKE

Lokacije gubitaka toplote i raspodjela temperatura po spoljašnjoj površini naplatne kućice prikazana je na Slici 3.



Slika 3. Raspodjela temperatura po spoljašnjoj površini naplatne kućice

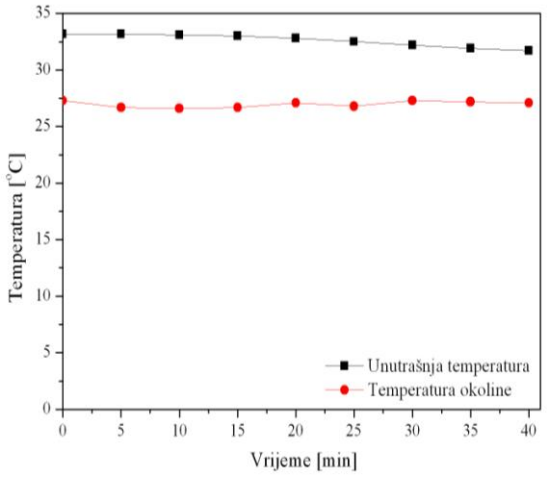
Iz rezultata mjerenja je vidljivo da nema izrazitih lokacija na kojima dolazi do povećanih gubitaka toplote. Jedina lokacija na naplatnoj kućici gdje mjerenje indicira povećane gubitke toplote je okvir naplatnog prozora, međutim razlika temperatura okvira i ostalih površina naplatne kućice je reda 1°C.

Rezultati mjerenja brzine hlađenja unutrašnjosti naplatne kućice prikazani su u Tabeli 2 i na Slici 4.

Tabela 2. Rezultati mjerenja brzine hlađenja unutrašnjosti cestovne naplatne kućice

R.br.	Unutrašnja temperatura °C	Vanjska temperatura °C	Vrijeme [min]
1.	33,2	27,3	0
2.	33,2	26,6	5
3.	33,1	26,6	10
4.	33,0	26,7	15
5.	32,8	27,1	20
6.	32,5	26,8	25
7.	32,2	27,3	30
8.	31,9	27,7	35
9.	31,7	27,1	40

Rezultati mjerenja brzine hlađenja pokazuju da je, za prikazanu razliku unutrašnje i okolne temperature, brzina hlađenja iznosila 0.03765 ^{o}C/min.



Slika 4. Brzina smanjenja unutrašnje temperature.

ZAKLJUČAK

Analizom rezultata ispitivanja testne naplatne kućice može se zaključiti da ugrađena toplotna izolacija obezbjeđuje visok nivo energetske efikasnosti. Raspodjela temperatura na spoljašnjoj površini kućice i rezultati mjerenja brzine hlađenja pokazuju da nema značajnijih razlika u toplotnim gubicima na izolacionim panelima i nosivoj konstrukciji.

LITERATURA

[1] Elaborat o provjeri čvrstoće, ispitivanja zvučne i toplotne izolacije, zavarenih spojeva i vodonepropusnosti testne naplatne kućice firme MIP d.o.o. Mostar, Institut za mašinstvo, Mašinski fakultet Mostar, 2012.

[2] Dj. Koruga, D. Vasiljević, J. Šakota Osnove optike, optičkih pomagala i uređaja, 2013.

[3] N.Zaimović Uzunović: Mjerna tehnika

THE FILM OF ZINC COATED TUBES

FILM POCINČANIH CIJEVI

Vjera Novosel – Radović[1], Nikol Radović[2], Franjo Šafar[1], Drago Bauman[1]

[1]Željezara Sisak (Sisak Ironworks), Sisak, Croatia

[2]Faculty of Geodesy, University of Zagreb, Zagreb, Croatia

nradovic@geof.hr

Technical paper / Stručni rad

Abstract
The cracking and striking film of zinc coated steel tube was studied. For examination the samples were taken as parts of tube and mechanically separated striking film. The prepared samples were measured on *Philips* diffractometer (by technique of film, CoK_α radiation), using scanning electron microscope, *Joel* type and atomic absorption spectrometer, *Perkin Elmer* type. The obtained values can be interpreted as a result of hot deep zinc coating and corrosive environments.

Key words: zinc film, cracking, X-ray diffraction, electron microscopy

Sažetak
Istraživana je pojava pucanja i ljuštenja filma cinka na čeličnim cijevima. Za istraživanje uzimani su uzorci kao dijelovi cijevi i mehanički skidane ljuske. Pripremljeni uzorci mjereni su na difraktometru (tehnikom filma, CoK_α zračenjem) tipa Philips, pretražnom elektronskom mikroskopu, tipa Joel i atomskom absorpcionom spektrometru, tipa Perkin Elmer. Dobivene vrijednosti mogu se protumačiti kao rezultat procesa pocinčavanja cijevi i korozije.

Ključne riječi: film cinka, pucanje, rendgenska difrakcija, pretražna elektronska mikroskopija

UVOD

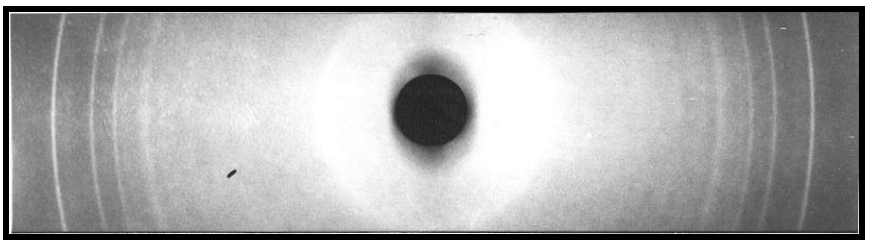
Postupkom vrućeg pocinčavanja prekriva se površina željeznih i čeličnih proizvoda prevlakom cinka uranjanjem u njegovu talinu [1]. Nastala prevlaka je legura željeza i cinka sastavljena od više međusobno povezanih slojeva [2]. Tik uz površinu metala nalazi se adhezivni sloj γ - faze formule Fe_5Zn_{21} s masenim udjelom željeza 21 – 28 %, debljine 1 – 2 µm. Slijedi sloj ρ - faze formule $FeZn_7$ s masenim udjelom željeza 7 – 12 %, debljine 30 – 40 µm uz pojavu krtosti. Na ozbiljnu prisutnost krtosti ukazuje sloj σ - faze $FeZn_{13}$ masenog udjela željeza 5,6 – 6,2 % i debljine 7 – 20 µm. Sloj η - faze debljine 8 – 12 µm čini gotovo čisti cink s minimalnim masenim udjelom željeza 0,02 %. Na kvalitetu nastalog prevlakaa cinka kao i njegova svojstva utječu i maseni udjeli elemenata, prisutnih u talini cinka i/ ili naknadno dodanih. Tako prisutni mangan u metalu bitno ne utječe na svojstva nastalog prevlakaa, dok silicij, fosfor i ugljik izravno utječu na porast krtih faza ρ i σ te pojavu pucanja i ljuštenja prevlake. Nasuprot tome prisutni kositar u masenom udjelu do 0,3 % utječe na pojavu cvjetova po površini prevlake te njegovu debljinu. Na analogne pojave ukazuje i prisutnost antimona, ali uz pojavu žute boje prevlake i krtosti [3]. Prisutnost kadmija u istom masenom udjelu utječe na porast debljine prevlake, topivost cinka, otpornost na koroziju ali i porast hrapavosti prevlake. Porast masenog udjela bakra do 1 % smanjuje debljinu nastalog prevlake, dok željezo prisutno u masenom udjelu 0,018 % u talini pri temperaturi 450°C povećavaju krtost prevlake i utječu na njegovu boju. Na promjenu debljine prevlake utječe i olovo prisutno u masenom udjelu 0,6 – 1,2 %. Tijekom pocinčavanja aluminij se dodaje talini [4] kao smjesa $AlZn_{10}$. Tako dodani aluminij umanjuje brzinu oksidacije taline i debljinu prevlake te povečava njegovu elastičnost i sjaj. Prisutnost aluminija u masenom udjelu većem od 0,08 % utječe na pojavu faze Fe_2Al_5. Nastala faza izravno utječe na homogenost prekrivanja površine metala prevlakom cinka. Dobiveni prevlaka pocinčane cijevi mora zadovoljavati određene propise i norme (DVGW, DIN 2444). Unatoč toga, tijekom eksploatacije šavnih i bešavnih cijevi prevučene prevlakom cinka zapažene su pojave bijele hrđe, ljuskanja i pucanja prevlake.

MATERIJALI I METODE

Za istraživanje uzroka nastalih pojava na pocinčanim šavnim cijevima Φ 48,3 x 3,2 mm masenog udjela: C – 0,11, Mn – 0.48, P – 0.005, S – 0.025, Si - 0,11, Cu – 0,12, V – 0,01, Nb – 0,01, Al – 0,034, Cr – 0,05, Ni – 0,05, Sn – 0,08, O – 0,0133 i N – 0,005 % uzeti su uzorci unutar sistema za hlađenje na mjestu pojave bijele hrđe, pucanja i ljuštenja prevlake cinka. Na mjestu ljuštenja prevlake uzorci su skidani u obliku ljusaka, usitnjeni i homogenizirani u mlinu za usitnjavanje i homogenizaciju, *tipa Spex*. Dio pripremljenog uzorka je otapan u smjesi kiselina $HCl-HNO_3-HF$ u bombi pod tlakom [5] i mjeren na spektrometru atomske apsorpcije. Drugi dio pripremljenih uzoraka izravno je mjeren tehnikom filma (Debye Scherrer kamera 1024) na uređaju za difraktometriju, *tipa Philips* uz uporabu CoK_α zračenja. Dobivene difrakcijske slike analizirane su HRF metodom [6]. Uzorci uzimani kao dijelovi cijevi su istraženi na pretražnom elektronskom mikroskopu i mikroanalizatoru, *tipa Joel*.

REZULTATI I DISKUSIJA

Analiza jedne od dobivenih difrakcijskih slika, slika 1. ukazuje na prisutnost σ i ρ faze, koje izravno utječu na ljuštenje i pucanje prevlakaa cinka. Povećana prisutnost faze σ prema Gni Ming Songu [2] posljedica je povećane temperature taline. Zadržavanje taline na temperaturi višoj od 450°C utječe na njen porast.



Slika 1. Difrakcijska slika ljusaka mehanički separiranih sa površine prevlake cinka. Identificirane faze: *Zn, ZnO,* Fe_2Al_5 , $FeZn_{13}$, $FeZn_7$.

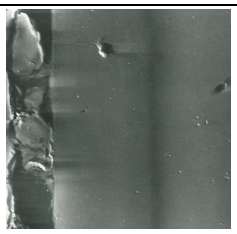
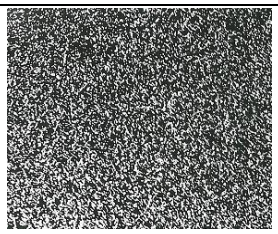
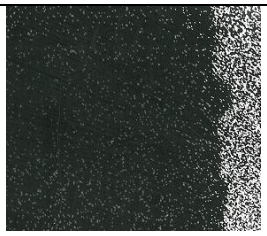
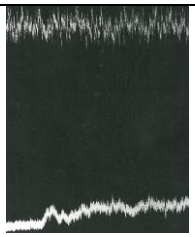
Identificirana faza Fe_2Al_5 je rezultat povećane količine aluminija u talini cinka, tablica 1. Prisutnost ove faze smanjuje agresivnost cinka na površini metala u procesu pocinčavanja. Naime, prema rezultatima analize spektrometrijom atomske absorbcije, tablica 1. maseni udio aluminija u talini istraživanih uzoraka bio je veći od dozvoljenog 0,001 – 0,01 %.

Tablica 1. Maseni udio Al u separiranim uzorcima ljusaka

UZORAK	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
% Al	0,037	0,026	0,430	0,110	0,060	0,011	0,013	0,070	0,054
% Fe	0,052	0,021	0,102	0,098	0,089	0,118	0,056	0,013	0,019

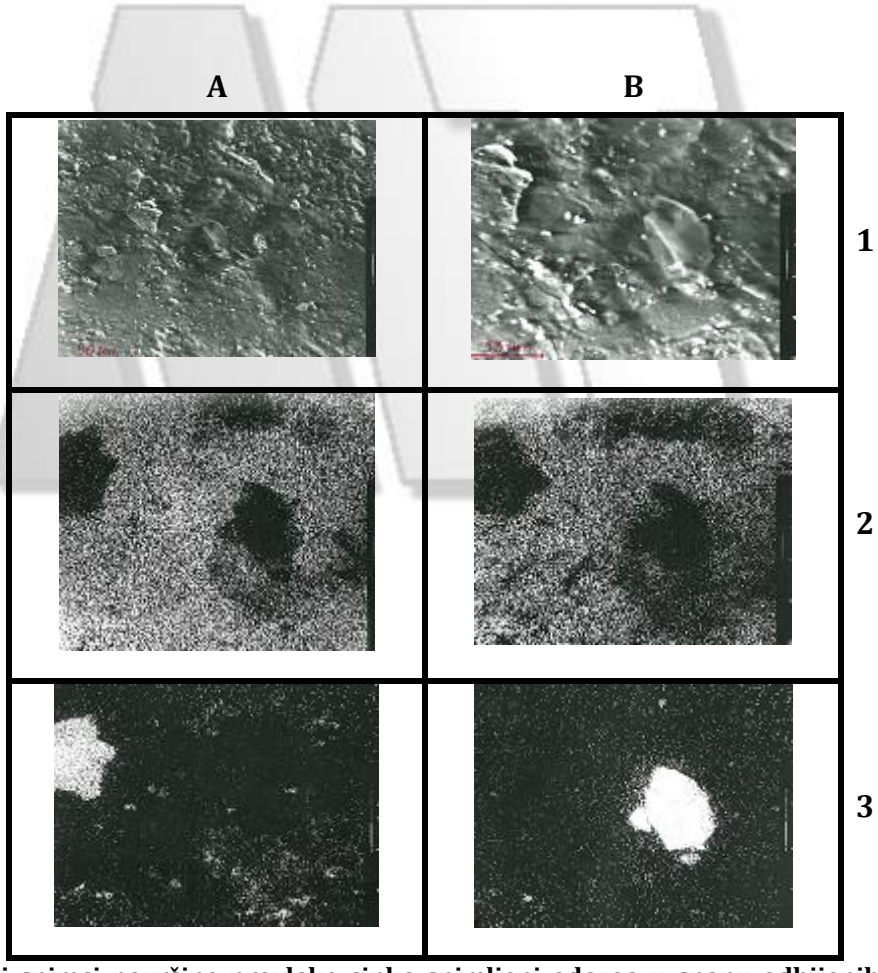
Zapažena pojava bijele hrđe po površini istraživanih uzoraka cijevi tumači se kao posljedica uvjeta skladištenja. Prisutnost vlažne atmosfere tijekom skladištenja uzrokovala je oksidaciju cinkove prevlake. Prema literaturnim podatcima njena pojava je posljedica nedovršenog procesa pasivacije.

Nastale promjene na površini prevlake cinka ukazuju i dobiveni rezultati pretražne elektronske mikroskopije, slike 2 i 3. Na elektronskoj snimci dijela presjeka cijevi prevučene prevlakom cinka, slika 2. zapažena je prisutnost krtog loma uz pojavu poprečnih pukotina, uzrokovanih povećanim udjelom σ i ρ krte faze, te raspodjelom cinka i željeza.

1	Zn	Fe	PK_{Fe}^{Zn}
			

Slika 2. Elektronski snimci poprečnog presjeka prevlake cinka u snopu odbijenih elektrona, COMPO 1 – 150X i raspodjela Zn i Fe te profil koncentracije cinka i željeza PK_{Fe}^{Zn}.

Na slici 3. su elektronski snimci površine prevlake cinka snimani odozgo. Zapaža se raspodjela mikropukotina unutar prisutnih ljusaka prevlake, te raspodjela *Zn, O*, *Fe* i *Al* čiji fazni sastav je određen rentgenskom difrakcijom.



Slika 3. Elektronski snimci površine prevlake cinka snimljeni odozgo u snopu odbijenih elektrona COMPO 1A – 300X i 1B – 800X te raspodjela 2A – Zn, 2B – O, 3A – Fe i 3B – Al.

Prema rezultatima novijih istraživanja [7] zapažene pojave po površini prevlakaa pocinčanih šavnih cijevi više su izražene na cijevima postupkom elektrootpornog zavarivanja i prisutnosti sumpora iznad granične vrijednosti 0,008 % u materijalu cijevi.

ZAKLJUČAK

Uporabom rentgenske difrakcije, pretražne elektronske mikroskopije i spektrometrije atomske apsorbcije istraživan je uzrok pojave bijele hrđe, pucanja i ljuštenja prevlake cinka. Dobiveni rezultati istraživanja ukazuju da nastale pojave su posljedica uvjeta skladištenja cijevi i njihove pasivacije (bijela hrđa), povečanog masenog udjela željeza i aluminija u talini cinka, temperaturi taline i nastanka σ - faze $FeZn_{13}$.

LITERATURA

[1] A. R. Marder, The Metallurgy of Zinc – coated Steel, Progres in Material Science, 45 (2000), 191 – 271.

[2] Gni Ming Song, W. G. Sloof, Effect of Alloying Element Segragation on the Work of Adhesion of Metallic Coating on Metalic Substrate. Application to Zinc on the Steel Substrates, Surface & Coating Technology, 205 (2011) 4632 – 4639.

[3] F. A. Fasoyino, F. Weinberg. Spange Formation in Galvanized Sheet Steel Coatings, Met. Trans. 21B (1990) 549 – 550.

[4] JS. Kikaldy, M. Urednicek, Mechanism of Iron Attack Inhibition from Additions of Aluminum to Liquid Zinc (Fe) During Galvanizing at 450°C, Z. MetallKDE, 64(1973) 2903 – 2908.

[5] M. Pinta, Atomic Absorption Spectrometry, A. Hilger, London, 1979.

[6] H. P. Klug, L. E. Alexander, X – Ray Diffaction Procedures, Wiley – Interscience, New York, 1979.

[7] B. Labudović, Korozija pocinčanih cijevi, 1(1998) EGE, 78.

DIMENSIONAL NANOMETROLOGY

DIMENZIONALNO NANOMJERITELJSTVO

Ivana Ropuš[1], Biserka Runje[2], Gorana Baršić[3]

[1] Energoatest zaštita d.o.o., Potočnjakova 4, Zagreb, Croatia
[2,3] Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Dimensional nanometrology includes quantitative measurements at the nano level. These include the characterization of surfaces and particles (flatness, roughness, dimensions, angle), and the development and calibration of the devices and standards. The task of dimensional nanometrology is to ensure traceability of measurement results to the international system of units at the nanometer level. To achieve this traceability, some of the prerequisites are validated measurement methods, calibrated devices and standards.

Key words: dimensional nanometrology, nano-particles, surface roughness, AFM

Sažetak
Dimenzionalno nanomjeriteljstvo podrazumijeva kvantitativna mjerenja na nano razini koja uključuju karakterizaciju površina i čestica (ravnoća, hrapavost, dimenzije, kut), razvoj i umjeravanje uređaja i etalona za podešavanje. Zadatak dimenzionalnog nanomjeriteljstva je osigurati sljedivost rezultata mjerenja do međunarodnog sustava mjernih jedinica na nanometarskoj razini. Za postizanje spomenute sljedivosti, između ostalog, potrebno je osigurati validirane mjerne metode, umjerene uređaje i etalone za podešavanje.

Ključne riječi: dimenzionalno nanomjeriteljstvo**,** nano čestice, hrapavost tehničke površine, AFM

UVOD

Mjeriteljstvo se, prema mjeriteljskom rječniku, definira kao znanost o mjerenju dok je nanomjeriteljstvo definirano kao znanost o mjerenju na nano razini - mjerno područje od 1 nm do 100 nm. Znanost, koja se bavi proučavanjem predmeta i fenomena na nanorazini, zahtjeva interdisciplinarno znanje, uključujući fiziku, biologiju, kemiju, strojarstvo, znanost o materijalima, računarstvo i druga polja. U literaturi se navodi osam područja unutar nanomjeriteljstva:

- dimenzionalno nanomjeriteljstvo;
- kemijsko nanomjeriteljstvo;
- mjerenje svojstava tankih slojeva;
- mjerenja nanostrukturiranih materijala i površina;
- mjerenje mehaničkih svojstava u nanopodručju;
- mjerenje električnih svojstava u nanopodručju;
- biološko nanomjeriteljstvo;
- modeliranje i simulacije u nanomjeriteljstvu.

U području nanomjeriteljstva postoji cijeli niz različitih mjernih metoda kojima je moguće dobiti uvid u strukturu materijala na molekularnoj i atomskoj razini. Da bi mogli provesti pouzdana kvantitativna mjerenja te ostvarene mjerne rezultate dovesti u vezu s međunarodno usvojenim sustavom mjernih jedinica, nužno je utvrditi sustav mjernog jedinstva u području nanomjeriteljstva.

DEFINIRANJE NANOMJERITELJSKIH ZAHTJEVA

Upravo je zadatak dimenzionalnog nanomjeriteljstva osigurati sljedivost rezultata mjerenja do međunarodnog sustava mjernih jedinica na nanometarskoj razini.
Za postizanje spomenute sljedivosti, između ostalog, potrebno je osigurati validirane mjerne metode, umjerene uređaje i etalone za podešavanje. Ponegdje je potrebno definirati i terminologiju. Zbog ubrzanog i širokog razvoja nanotehnologije, samo je u nekoliko slučajeva utvrđen lanac sljedivosti do nanometarske razine.
Radna grupa *Co-Nanomet* zadužena za strategiju razvoja nanomjeriteljstva u Europi definirala je četiri prioritetne teme, odnosno područja interesa projekata u okviru programa *Co-Nanomet* u idućem desetljeću (*Vision 2020*):

- Nanočestice
- Nanobiotehnologija
- Tanki filmovi i strukturirane površine
- Modeliranje i simulacije [1]

S obzirom na mjeriteljstvo nanočestica nastoji se postići dogovor, uvesti određeni red i jedinstveni sustav mjerenja, kako bi se poboljšala pouzdanost mjerenja i mjernih rezultata. Nema indicija koje upućuju na činjenicu kojom bi bilo potrebno definirati nanočestice po svim niže navedenim karakteristikama, ali radi boljeg razumijevanja odnosa između osnovnih fizikalno kemijskih karakteristika nanočestica i njihovog ponašanja, navedene su neke od mogućih karakteristika:

- Morfologija (razmještaj/ geometrija)

- Površina disperzne faze
- Kemijska kompozicija i faza
- Koncentracija čestica
- Međupovršinska svojstva
- Interakcija s otapalom [2]

Utvrđena je potreba za razvojem klasifikacije nanočestica tj. sustava identifikacije razlikovanja između prirodnih i inženjerskih nanočestica, otkrivanjem nanočestica u kompleksnim matricama itd. Osim do sada navedenih zahtjeva, koji se javljaju pri mjerenju nanočestica, industrija ima zahtjeve koje također treba osigurati kako bi se osigurao njen pouzdan rad. Neki od zahtjeva industrije su utvrđivanje metode procjene strukture i kompozicije nanočestica na nanorazini i rješavanje relevantnosti pripreme uzorka.
Nanočestice se mogu podijeliti u dvije osnovne skupine, u inženjerske (one koje su stvorene s fizikalnim svojstvima za određenu namjenu) i neinženjerske, prirodne, nanočestice (nenamjerno dobivene, prirodno stvorene). Veličina čestice, za koju još ne postoji jedinstvena definicija, smatra se fizikalnom dimenzijom čestice uvjetovanom određenim mjernim metodama i određenim uvjetima mjerenja. U ISO9276-1:1998 veličina čestica je definirana kao ekvivalent promjera sfere, ali su moguće i druge definicije.

DIMENZIONALNO NANOMJERITELJSTVO U PRIMJENI

Dimenzionalno nanomjeriteljstvo podrazumijeva kvantitativna mjerenja na nano razini koja uključuju karakterizaciju površina i čestica (ravnoća, hrapavost, dimenzija, kut), razvoj i umjeravanje uređaja i etalona za podešavanje.
U području nanomjeriteljstva poseban problem predstavljaju i poteškoće u osiguravanju obnovljivosti rezultata mjerenja ostvarenih na različitim mjernim uređajima (metodama).Priroda metode mjerenja postavlja određene zahtjeve na stanje površine mjernog uzorka. Uzorci mjereni elektroničko-mehaničkim uređajima s ticalom moraju imati veliku tvrdoću, dok se skenirajućim elektronskim mikroskopima i mikroskopima tunelirajučih struja mogu mjeriti samo oni uzorci koji su električki vodljivi. Interferometrijskim mikroskopima i uređajima na principu detekcije fokusa mogu se mjeriti samo uzorci koji su visoko refleksivni, dok mjerenje elipsometrima zahtjeva transparentnost mjerne površine uzorka.

Razvijene su različite tehnike karakterizacije površine i nanočestica. Ne postoji najbolja, univerzalna metoda kojom bi se mogla odrediti sva svojstva nanočestica. Vrlo često se radi o kombinaciji više metoda kako bi se prikupio što veći broj podataka koji opisuju promatranu česticu. Odabir metode ovisi o ograničenjima uzorka, i podacima koje želimo utvrditi. Različite tehnike zahtijevaju različite vrste uzoraka, primjerice neke tehnike zahtijevaju aerosol kao uzorak, a druge suspenziju ili kapljevinu. Postoje tehnike za in-situ mjerenja uzoraka dok druge zahtijevaju obradu uzorka prije analize. Količina uzorka također može biti jedan od čimbenika o kojem ovisi odabir tehnike za analizu.
U tablici 1 navedene su tehnike mjerenja nanočestica i uz svaku tehniku podatak o tome koje karakteristike se mogu izmjeriti, s kakvim uzorcima se vrši analiza, do koje razine osjetljivosti se može mjeriti i eventualno mogućnost kombiniranja s drugim tehnikama.

Tablica 1. Tehnike mjerenja nanočestica[4]

Tehnika	Mjera	Uzorak	Rezolucija	Napomena
Transmisijski elektronski mikroskop (TEM)	Karakterizacija i veličina čestice	< 1 µg treba biti pripremljen kao tanki film i stabilno pod elektronskim snopom i visokim vakuumom	do 1nm	Dodaci TEM-u mogu dati više podataka npr. pretražni transmisijski elektronski mikroskop (STEM), TEM visoke razlučivosti (HRTEM) ili in-situ mjerenje kao okolišni TEM
Pretražni elektronski mikroskop (SEM)	Karakterizacija i veličina čestice	Uzorak mora biti vodljiv. Uzorak je lakše priipremiti nego za TEM	do 1nm	Može biti korišten in-situ kao Okolišni SEM
Pretražni atomski mikroskop (AFM)	Karakterizacija i veličina čestice Hrapavost nanočestice	Uzorci moraju prianjati za podlogu te biti kruti i raspršeni na podlozi. Mora biti odabrana odgovarajuća podloga. Zračni ili kapljevinasti uzorci.	1 nm - 8 µm	Forma mikroskopa sa skenirajućom sondom (SPM). Zahtjeva manje vremena i troškova od SEM-a i TEM-a
Analizator praćenja čestica (NTA)	Veličina čestica i raspodjela veličina čestica	500 µl suspenzije, temperatura od 5 do 50 °C, može biti korišten široki raspon otapala	10 nm - 1000 nm	Koristi se s DLS-om ili PCS-om
Difrakcija X-zrake (XRD)	Prosječna veličina čestica za skupni uzorak	Zahtjeva veće kristalne uzorke (>1mg)	do 1 nm	Može raspoznavati pojedinačne kristale
Masena spektroskopija vremena preleta aerosola	Veličina čestica i sastav	Aerosol	100 nm - 3 µm	Učinkovitost ove metode je manja za manje čestice

Od postojećih mjernih metoda i uređaji koji mogu zadovoljiti mjerne zahtjeve u mikro i nano području može se izdvojiti mikroskop atomskih sila (AFM). AFM mjerni je uređaj s velikim mogućnostima mjerenja topografije površine zbog čega jest iznimno važan uređaj za mjerenje hrapavosti površine na nano razini. Jedan od pokušaja rješavanja problema omogućavanja direktnog i preciznog mjerenja hrapavosti nano čestica je patent pod nazivom „Metode mjerenja hrapavosti površina nanočestica" objavljen 2011. godine[5]. Radi se o metodi mjerenja hrapavosti površine nanočestica korištenjem AFM-a. Najprije se nanočestice fiksiraju na podlogu nanošenjem disperzije nanočestica uključivanjem amino grupe na površini podloge i njenim sušenjem. U drugom koraku se uređuje podloga na koju su prethodno fiksirane nanočestice na ploču sonde AFM-a. Slijedeći korak uključuje mjerenje pripremljenog uzorka.

U sklopu istraživanja Tosello i skupine [6] vezanog za korištenje novog načina kontrole kvalitete u proizvodnji CD, DVD i HD-DVD diskova, promatrane su dvije osnovne vrste diskova: diskovi s otisnutim reljefom, uzvišenjima i, optički, s utisnutim brazdama.
Sa zahtjevom daljnje minijaturizacije, kako bi se postigla mogućnost veće gustoće pohrane podataka na diskove tj. postizanje mogućnosti repliciranja većeg broja uzvišenja/brazdi s njihovim manjim dimenzijama, nanodimenzijama, zahtijevaju se niže tolerancije što dovodi do povećanja izazova proizvodnje unutar specifikacija i provođenja odgovarajuće kontrole kvalitete.

Kako bi se u nano području ostvarile mjerne nesigurnosti rezultata mjerenja na traženoj razini potrebno je istražiti i procijeniti utjecaj cijelog niza elemenata mjernog sustava. Kod primjene uređaja AFM potrebno je procijeniti utjecaj pogreške skale, pogreške vođenje ticala, polumjera ticala, interakcije predmeta mjerenja (uzorka) i ticala, postavljanja i podešavanja predmeta mjerenja (Abbe i kosinus pogreška), pripreme uzorka i okoline (temperatura, tlak, vlažnost zraka, vibracije).

Istraživanja su pokazala da uslijed promjene temperature od 0,1 ^{o}C mjerna pogreška kod mjerenja, predmeta veličine 100 mm , trokoordinatnim mjernim uređajem iznosi 3 μm tj. relativna mjerna pogreška iznosi 0,03 % dok kod primjene uređaja AFM pod istim uvjetima, kod mjerenja uzorka veličine 100 nm, pogreška iznosi 300 nm tj. relativna mjerna pogreška iznosi 300 %. [7]

U eksperimentalnom istraživanje Sedin i skupine [8], utvrđen je utjecaj veličine ticala na mjerenje hrapavosti površine AFM-om. Provedeno je mjerenje uzoraka kvarca lateralnog raspona od 125 nm do 5000 nm korištenjem različitih veličina ticala AFM-a. Ticalo je kvantificirano transmisijskim elektronskim mikroskopom prije i nakon mjerenja. Na malim lateralnim veličinama skeniranja (≤ 500 nm), izmjereni srednji kvadrat odstupanja Rq se smanjio kako se veličina ticala povećala. Pri većim veličinama skeniranja (npr. 5000 nm) s povećanjem ticala povećala se i hrapavost .

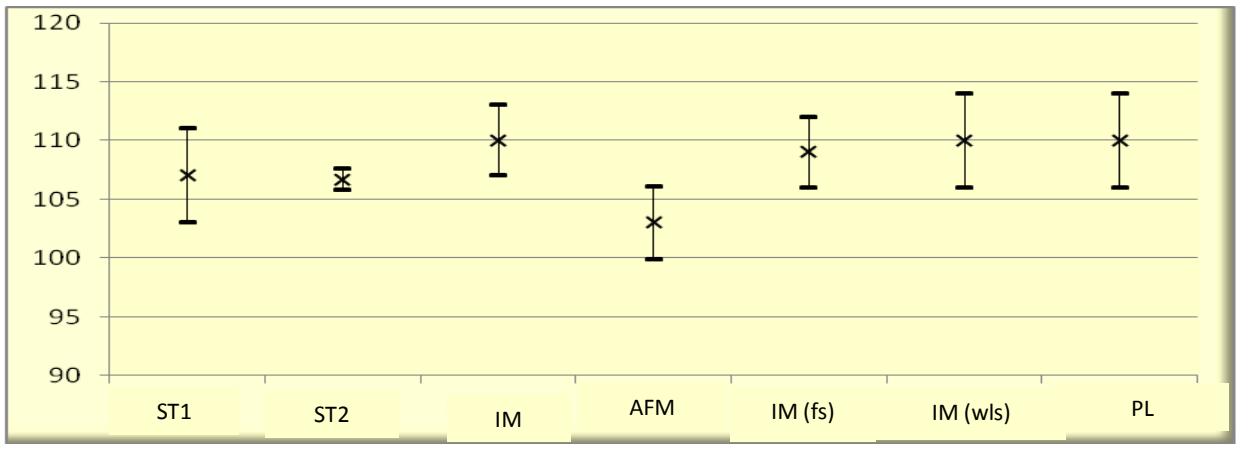
Na rezoluciju mjerenja hrapavosti površine AFM-om utječu dvije važne činjenice:
- šum AFM uređaja ograničava vertikalnu rezoluciju,
- polumjer ticala ograničava prostornu razlučivost.

Trošenje ticala također utječe na preciznost mjerenja.

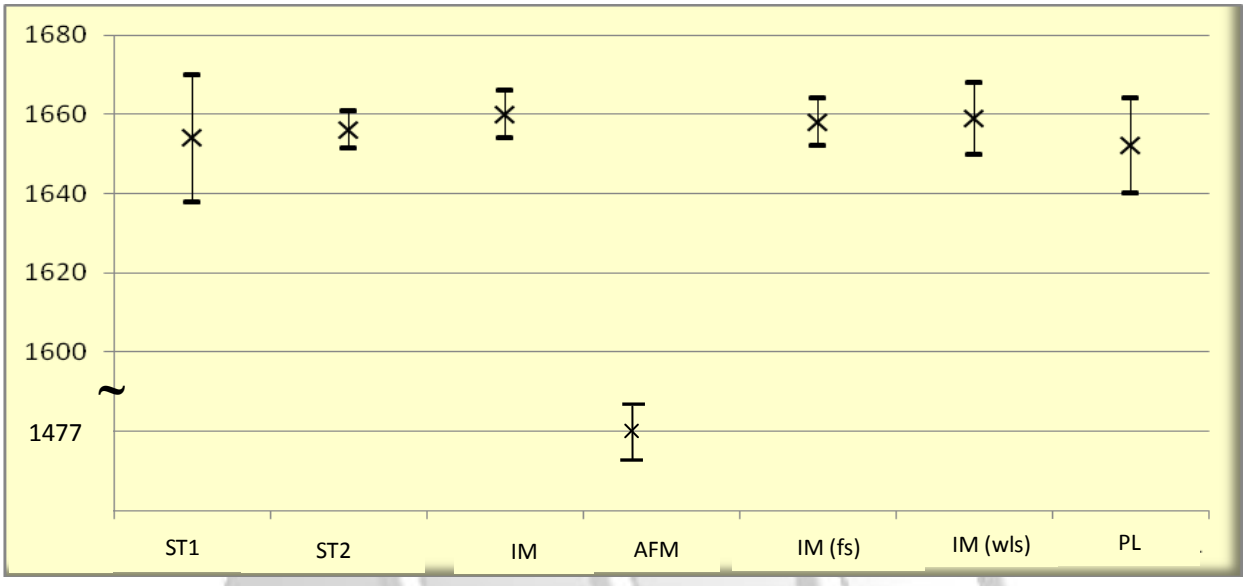
U okviru istraživanja, a u cilju osiguravanja sljedivosti, u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina Fakulteta strojarstva i brodogradnje (3), provedena je analiza obnovljivosti rezultata mjerenja dubina brazda d_i u nano području. Na slikama od 1. do 3. prikazani su rezultati mjerenja tri etalona različitih nazivnih dubina brazda d_i. Etaloni su mjereni kontaktnom metodom na elektroničko-mehaničkom uređaju s ticalom Perthometer C5D i kontaktnom profilometru Talystep 1. Beskontaktnim, optičkim metodama dubina brazde *d* mjerena je na interferencijskom mikroskopu Epival-Interphako, skenirajućem interferometru s bijelom svjetlošću Zygo NewView 200 (koristeći dva moda rada: *white light scanning* i *faze shifting*), na te elipsometru AutoEL IV. Na mikroskopu atomskih sila AFM Thermomicroscope Autoprobe CP mjerenja su provedena u kontaktnom modu.
U tablici 1 dan je kratki pregled primijenjenih mjernih metoda, korištenih mjernih instrumenata i načina osiguravanja sljedivosti.

Tablica 1. Mjerne metode, instrumenti i sljedivost [3]

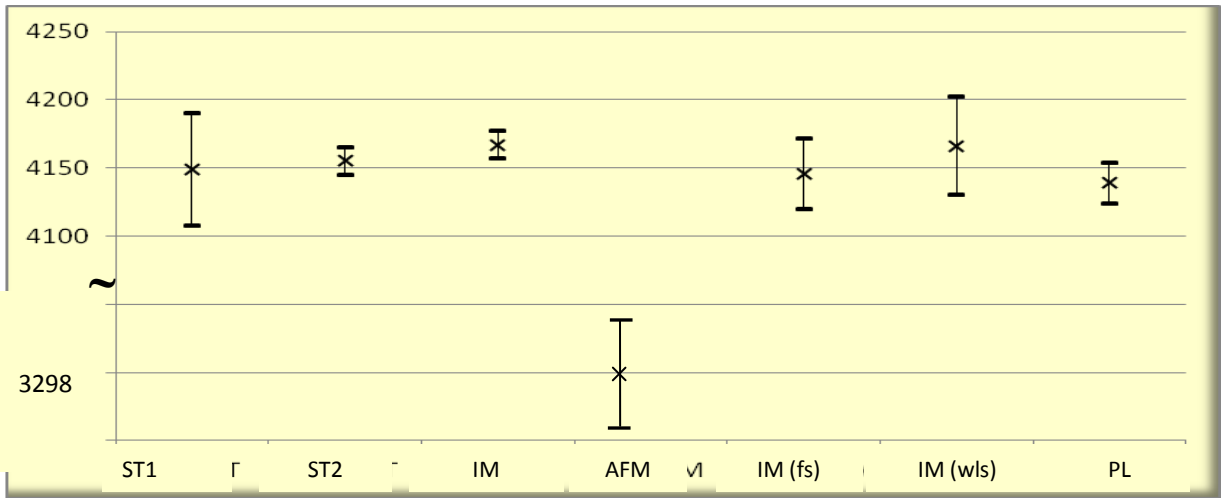
Metoda mjerenja	Instrument	Sljedivost
ST1	Elektroničko-mehanički uređaj sa ticalom *Perthometer C5D*	Umjereni etaloni
IM	Interferometrijski mikroskop *Epival-Interphako*	Jodno stabilizirani He-Ne laser
PL	Elipsometar *AutoEL IV*	Umjereni etaloni
ST2	Uređaj s ticalom *Talystep 1*	Precizni aktuator pomaka
SPM	AFM *Thermomicroscope Autoprobe CP*	Umjeren prema uputama proizvođača (*self calibration*)
IM – wls	Interferometar *Zygo NewView 200 (white light scanning)*	Umjereni etaloni
IM - fs	Interferometar *Zygo NewView 200 (faze shifting)*	Umjereni etaloni



Slika 1. Rezultati usporedbenih mjerenja za dubinu brazde nazivno 100 nm



Slika 2. Rezultati usporedbenih mjerenja za dubinu brazde nazivno 1600 nm



Slika 3. Rezultati usporedbenih mjerenja za dubinu brazde nazivno 4100 nm

Ostvareni rezultati mjerenja pokazuju dobru usporedivost unutar deklariranih razina proširenih mjernih nesigurnosti U (k = 2; P = 95 %) s iznimkom rezultata izmjerenih na AFM-u. Očito je da s povećanjem nazivne vrijednosti dubine brazde rezultati ostvareni na AFM-u linearno padaju u odnosu na mjerne rezultate ostvarene drugim mjernim uređajima. Budući da je utvrđeni trend linearan, može se pretpostaviti da se radi o sustavnoj pogrešci mjernog uređaja. Takova sustavna pogreška može biti posljedica pogrešaka u postupku umjeravanja mjernog uređaja.

ZAKLJUČAK

Mogućnost mjerenja vrlo malih dimenzija od vitalnog je značaja u području mikro i nanotehnologije. Razvojem nanotehnologije osigurale su se nanometarske tolerancije pri realizaciji nanometarskih i mikrometarskih struktura. Intenzivnim razvojem nanotehnologije razvile su se i nove mjerne metode s mogućnošću nanometarskog razlučivanja čime se pojavio problem nedostatka referentnih etalona u nano području. Nadalje u području nanomjeriteljstva poseban problem predstavljaju i poteškoće u osiguravanju obnovljivosti rezultata mjerenja ostvarenih primjenom različitih mjernih uređaja, odnosno mjernih metoda. U cilju osiguravanja sljedivosti rezultata mjerenja na području dimenzionalnog nanomjeriteljstva potrebno je osigurati validirane mjerne metode, umjerene uređaje i etalone za podešavanje.
Razvoj nanomjeriteljstva direktno utječe na uspostavljanje (revidiranje i redefiniranje) novog sustav SI jedinaca koji se ne bi više oslanjao na fizičke etalone već na fizikalne konstante.

LITERATURA

[1] Co-nanomet Consortium, European Nanometrology 2020, Cranfield University Campus, Velika Britanija, 2011.
http://www.euspen.eu/content/Co-nanomet%20protected%20documents/publications%20area/European%20Nanometrology%202020.pdf

[2] Co-nanomet Consortium, Metrology for Nanoparticle Characterisation: Instruments, Standard Methods and Reference Materials, 28. - 29. Travnja 2010., CNN Congress Centre , Nurenberg, Njemačka
http://www.euspen.eu/content/swf/euspen3/files/3_eng_nanoparticles_proceedings.pdf

[3] G. Baršić, Razvoj etalona hrapavosti za nanomjeriteljstvo, Doktorska disertacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.

[4] Measurement techniques for nanoparticles, University of Essex for Nanocap, 2010
http://www.nanocap.eu/Flex/Site/Downloadf860.pdf

[5] KAO CORP, Measuring method for surface roughness of nanoparticles, Simple Patent Familiy2011 http://ip.com/patfam/en/45037913

[6] G. Tosello, H. N. Hansen, F. Marinello, S. Gasparin, Replication and dimensional quality control of industrial nanoscale surfaces using calibrated AFM measurements and SEM image processing, CIRP Annals – Manufacturing Technology 59 (2010) 563-568 http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0007850610001423

[7] A. Lassila, Dimensional nanometrology, MIKES & Metrology *https://noppa.aalto.fi/noppa/kurssi/.../Tfy-125_4008_nanometrology.pdf*

[8] Dana L. Sedin, Kathy L: Rowlen, Influence of tip size on AFM roughness measurements, Applied Surface Scu+ience 182 (2001) 40-48

[9] Asylum Research, Measuring Surface Roughness with Atomic Force Microscopy, Santa Barbara, SAD, 2012

[10] Co-Nanomet,Nanometrology Discussion Papers, Cranfield University Campus, Velika Britanija, 2009. http://www.conanomet.eu/content/conanomet/European%20Workshop%20Nov%2009/Nanometrology%20Discussion%20Document%20Dec%202010.pdf

CONDITION MONITORING OF DIESEL ENGINE

BY FERROGRAPHY ANALYSIS

PRAĆENJE STANJA TROŠENJA DIESELOVOG MOTORA

FEROGRAFSKOM ANALIZOM

Matija Sakoman, Gojko Marić
Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Croatia

Preliminary notice/ Prethodno priopćenje

Abstract
Nowadays, a majority of people in their everyday life depend on a large number of various technical systems to operate worldwide, for energy generation, various production plants, means of transportation, and the like. The fact is that every system designed by humans is bound to fail, sooner or later. Their operation is mostly complicated by the negative effects of friction and wear. That is why today the issues of friction and wear have been receiving increasing attention. Friction causes major energy losses, while wear leads to major losses of materials constituting parts of production, transportation, and other systems. The failure of such systems due to breakdown and the repair duration cause huge material, and possibly even human losses. The subject of this work was monitoring the amount of wear in a Diesel engine, with analysis of wear particles extracted from various samples of lubrication oil, by using the methods of oil analysis, i.e. ferrography. In the experimental part of this work, the extracted samples were processed with the help of a device called ferrograph with direct reading, which on its screen shows D_L and D_S which is the total amount of surface covered with smaller and larger wear particles, and the TCM of the device which measures the total amount of oil contamination. Based on the obtained test results and the diagram of engine wear, ferrography as a method has been shown, and predictions that we can monitor the state of an engine by analyzing wear particles have been confirmed.
Key words: friction, wear, lubrication and lubricants, condition-based maintenance, ferrography

Sažetak
U današnje vrijeme ljudi se u svakodnevnom životu oslanjaju na ogroman broj tehničkih sustava, počevši od onih koji služe za proizvodnju energije, raznih proizvodnih pogona, transportnih sredstva i slično. Činjenica je da je svaki sustav načinjen od čovjeka osuđen na kvar, prije ili kasnije, a u radu tih sustava značajne probleme izazivaju negativne posljedice trenja i trošenja. Zbog toga se danas sve više važnosti pridaje upravo smanjenju tih problema. Trenje uzrokuje velike gubitke u energiji, a u sprezi s njime trošenje dovodi do velikih gubitaka materijala od kojih su napravljeni dijelovi spominjani tehnički sustavi. Zaustavljanje takvih sustava zbog kvara i trajanje popravka izazivaju ogromne materijalne a moguće i ljudske gubitke. Tema ovog rada bila je praćenje stanja trošenja Dieselovog motora, analizom čestica trošenja izuzetih iz ulja za podmazivanje, koristeći metode analize ulja, odnosno ferografsku analizu. U eksperimentalnom dijelu, izuzeti uzorci obrađeni su uz pomoć ferografa s direktnim očitanjem, koji na ekranu prokazuje D_L i D_S, ukupnu površinu prekrivenu većim i manjim česticama trošenja, te TCM-u uređaja koji mjeri ukupnu zagađenost ulja. Na osnovi dobivenih rezultata ispitivanja i načinjenog dijagrama trošenja motora prikazana je metoda, te su potvrđena predviđanja o mogućnosti praćenja stanja motora analizom čestica trošenja.

Ključne riječi: trenje, trošenje, podmazivanje i maziva, održavanje po stanju, ferografija.

1. UVOD

Maziva su fluidi koji unutar nekog sustava moraju odgovoriti brojnim zahtjevima. Razvojem novih tehnologija analize sustava, povećava se vjerojatnost utvrđivanja stanja stroja, maziva kao i nečistoća u ulju, kao esencijalni dio održavanja sustava.

Održavanje kao interdisciplinarna djelatnost okuplja stručnjake iz područja strojarstva, elektrotehnike, elektronike i drugih znanosti u cilju optimalnog održavanja i unapređenja, modernizacije, razvoja i rekonstrukcije instalirane opreme. Teorija i praksa održavanja razvijala se paralelno s razvojem tehnoloških sustava (opreme). Kod svakog suvremenog stroja, gledano s aspekta održavanja važno je da postoji tzv. plan održavanja. Planskim održavanjem, sustavu se može pristupiti metodama preventivnog održavanja, u koje spadaju planski popravci, preventivni pregledi, traženje i otklanjanje slabih mjesta, plansko podmazivanje te održavanje po stanju ili metodama korektivnog održavanja. Istraživanja su pokazala da samo korektivno održavanje rezultira visokim troškovima, uzrokovanih duljim vremenom zastoja stroja, ujedno uz nemogućnost predviđanja zastoja stroja, pa su prednosti preventivnog održavanja samim time jasne. Iz tog razloga počela se, kao jedna od metoda primjenjivati metoda održavanja po stanju, tj. ferografija.

U ovom radu prikazana je ferografska analiza ulja iz Volkswagen Transporter-ovog 2,5 TDI motora. Analizirano vozilo prikazano slikom 1 broji 490 000 prijeđenih kilometara.

Slika 1. Volkswagen Transporter 2,5 TDI

2. TEORIJSKI DIO

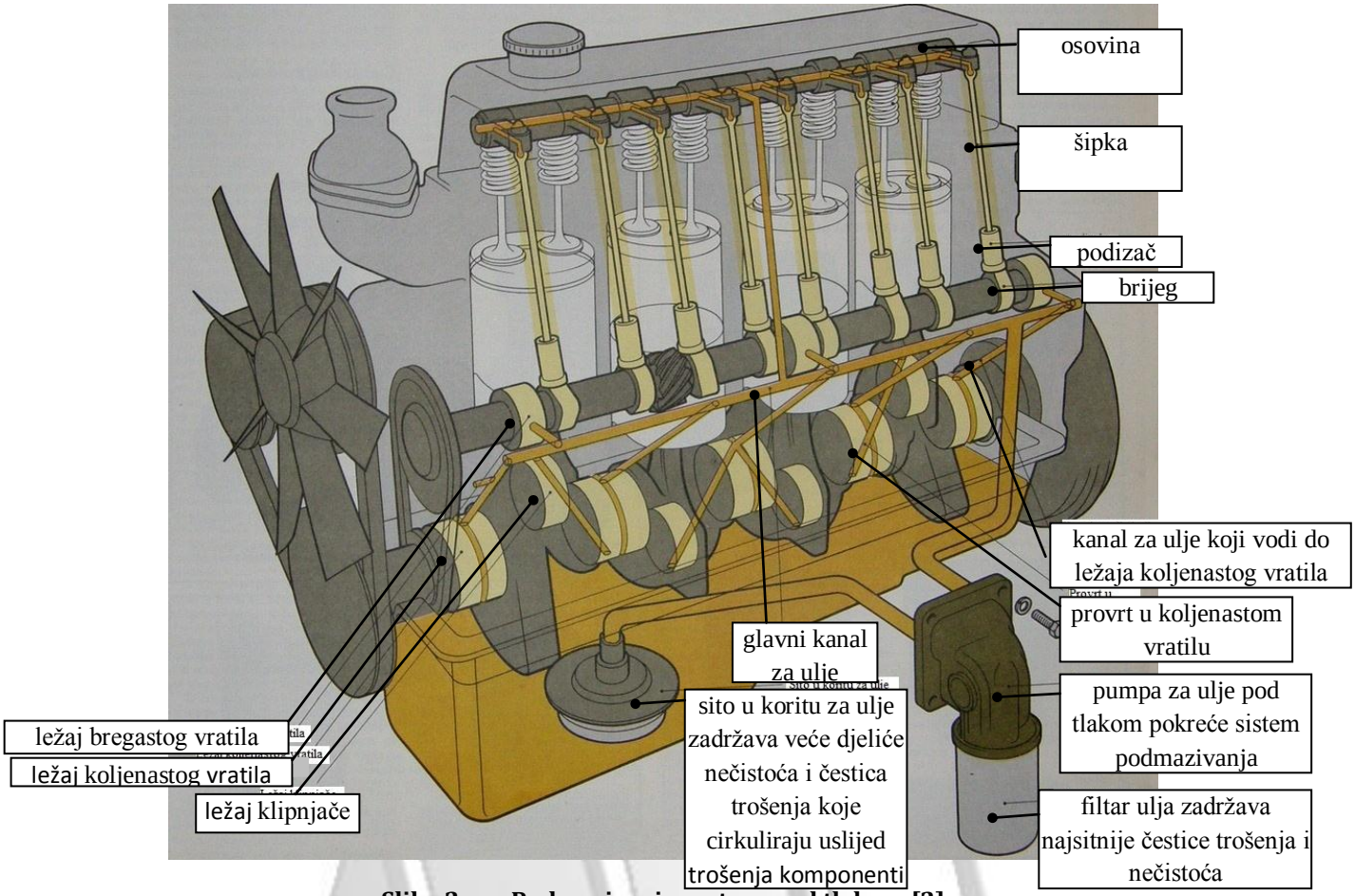
Podmazivanje je postupak kojim se smanjuje trenje i trošenje materijala primjenom različitih vrsta maziva, njegova primarna svrha jest razdvajanje površina u dodiru slojem maziva koje se može smicati s manjim otporom bez izazivanja oštećenja površina. Kao i kod svih drugih sustava dizajniranih za rad s tekućim lubrikantom, glavni parametar podmazivanja u motoru je debljina sloja filma koja odvaja strojne dijelove u

međudjelovanju. U ovom radu ispitivano ulje je Ina Delta Sint svojstava prikazanih tablicom 1.

Tablica 1. Svojstva maziva Delta Sint [1]

Svojstva	INA Delta Sint 10W-40	Metoda
Gustoća kod 15 °C, g/cm^3	0,870	ASTM D 4052
Kinematička viskoznost kod 100 °C, mm²/s	14,2	ASTM D 445
Indeks viskoznosti	145	ASTM D 2270
Dinamička viskoznost (CCS), mPa·s/°C	6 700 / -25	ASTM D 5293
Dinamička viskoznost (HTHS), mPa·s	3,8	CEC L-36-A-90
Plamište (COC), °C	240	ASTM D 92
Tecište, °C	-30	ASTM D 97
Ukupni bazni broj (TBN), mg KOH/g	8,5	ASTM D 2896
Sulfatni pepeo, % (m/m)	1,00	ASTM D 874
Pjenjenje, sklonost/stabilnost, mL - kod 24 °C - kod 94 °C - kod 24 °C nakon 94 °C	 0/0 10/0 0/0	ASTM D 892
Isparivost (Noack), % (m/m)	8,5	CEC L-40-A-93
Smična stabilnost - kinematička viskoznost kod 100 °C nakon 90 ciklusa smicanja, mm^2/s	12,6	ASTM D 7109

Potrebna količina ulja za podmazivanje drži se u koritu za ulje (karteru) na donjoj strani kućišta motora. Od tamo transportira se pumpom kroz filtar i potiskuje prema ležajima koljenastog vratila. Pumpa za ulje je kapaciteta oko 10 litara ulja u minuti, pri čemu tlak ulja podešava posebni pretlačni ventil, te se tako izbjegava pretanki ili predebeli film ulja na dijelovima motora. Od glavnih ležaja koljenastog vratila ulje teče kroz provrte prema ležajima klipnjače. Nadalje klipne svornjake i klizne površine cilindara podmazuje ulje koje štrca iz ležaja na koljenastom vratilu. Suvišno ulje na stjenkama cilindara sastružu klipni uljni prsteni, tako da se vraća natrag u korito za ulje. S glavnog kanala za dovod ulja vode kanali za dovod ulja prema ležajima bregastog vratila, prema ležajima klackalica u glavi motora, prema pogonskom lancu bregastog vratila i prema drugim pokretnim dijelovima. I sa svih tih mjesta ulje otječe natrag u korito za ulje. Ležajni čep koji bi posve točno nalijegao na ležaj, ne bi se mogao okretati. Zato je između dviju kliznih površina ostavljena zračnost (npr. kod ležaja klipnjače promjera 50 mm, zračnost je 0,07 do 0,08 mm) u kojoj ulje za podmazivanje napravi tanak film. Važno je da otvori dovodnih uljnih provrta budu u najmanje opretećenom području ležaja. Vratilo uzima ulje sa sobom u smjeru okretanja i na mjestu najvećeg opterećenja (gdje je i zračnost između ležajnog čepa i ležaja najmanja) stvara uljni klin koji podigne vratilo. Uljni klin podnosi vrlo visoka opterećenja. Ako se dovodi premalo ulja, nastaje prejako trenje između pokretnih dijelova motora, a posljedica je brzo trošenje ili čak struganje kovinskih dijelova. Slikom 2 prikazana je shema podmazivanja motora pod tlakom.



Slika 2. Podmazivanje motora pod tlakom [2]

- **Praćenje stanja trošenja zatvorenih sustava - ferografija**

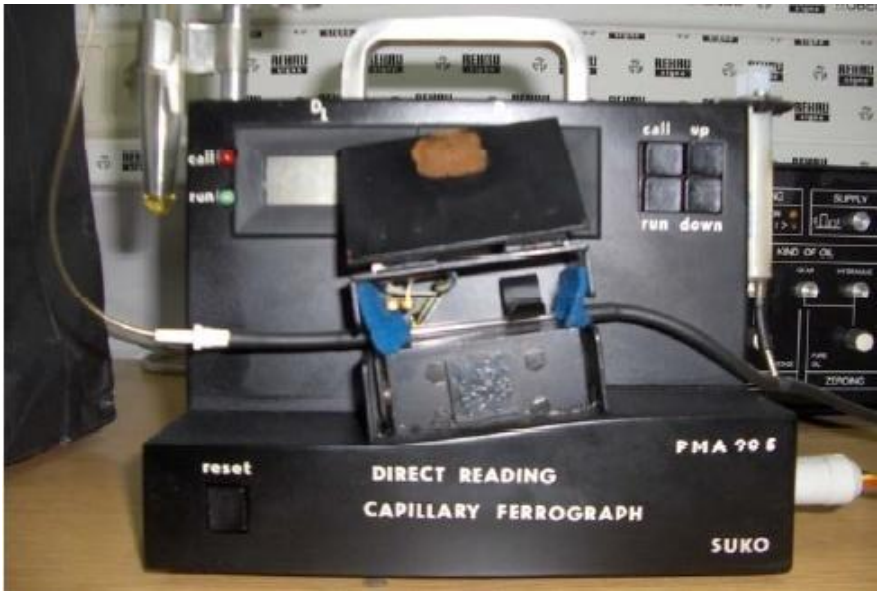
U sklopu održavanja sustava po stanju posebno je teško bilo dobiti podatke o stanju opreme kod onih dijelova koji su nepristupačni za promatranje. U tim slučajevima analiza ulja značajno je olakšala posao, a ferografija kao jedna od analitičkih metoda, dala je najbolje rezultate. Ona je omogućila:

- izdvajanje metalnih čestica i njihovo razvrstavanje po količini
- osnovne informacije o četiri glavne karakteristike čestica (o količini, veličini, morfologiji i sastavu)
- uvođenje novog morfološkog opisa čestica nastalih trošenjem i
- bolje poznavanje načina i uzroka trošenja metala.

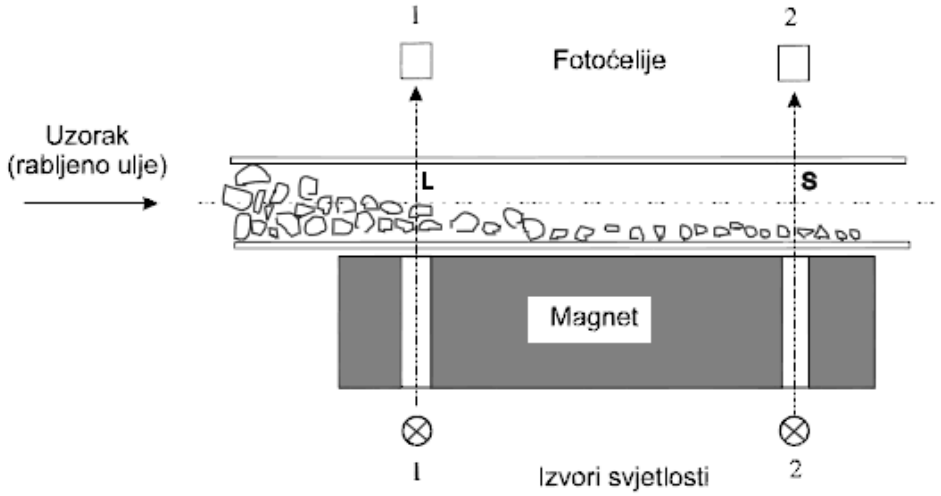
Danas u praksi razlikujemo dva postupka ferografije: indeks WPC, te analiza ferograma.

- **Indeks WPC**

Za određivanje indeksa WPC (Wear Particle Content), sadržaja čestica trošenja koristi se ferograf s direktnim očitanjem, slika 3, dok je njegov princip rada prikazan slikom 4.



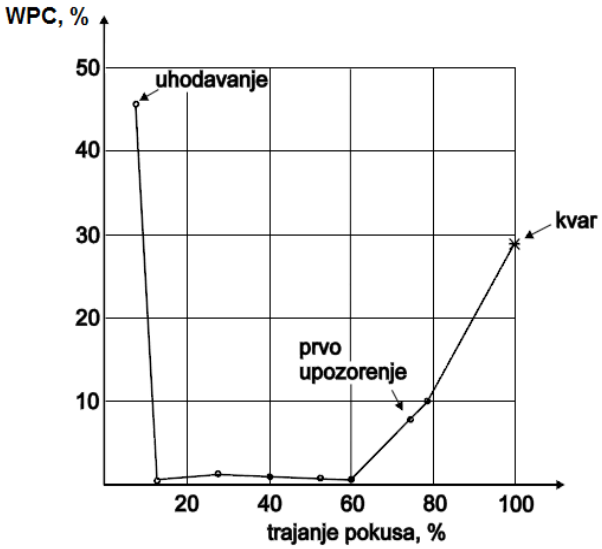
Slika 3. Ferograf s direktnim očitanjem



Slika 4. Princip rada ferografa s direktnim očitanjem [3]

Neposredno prije, izuzeti uzorak ulja u kojem su prisutne čestice trošenja teče iznad jakog magneta kroz staklenu cjevčicu. Sila u magnetskom polju proporcionalna je volumenu čestice, a otpor gibanju kroz medij proporcionalan je površini presjeka čestica poprečno na smjer gibanja kroz medij, tako da će se prvo taložiti velike čestice, dok će se manje taložiti nešto kasnije. Nakon završetka taloženja, registriranjem prolazne svjetlosti, utvrđuje se postotak ploštine prikriven velikim česticama na mjestu L i postotak ploštine prekriven malim česticama na mjestu S. Iako ovakvo odvajanje u početku izgleda nepotrebno, istraživanja su pokazala da omjer malih i velikih čestica ostaje približno konstantan sve dok proces trošenja ostaje nepromijenjen, tako da je taj podatak iznimno važan, prikazano slikom 5.

Analiza ferograma se provodi samo u slučajevima kada se utvrdi naglo povećanje trošenja opreme, a takav se slučaj u ovom radu nije desio.



Slika 5. Promjena indeksa intenzivnosti trošenja[3]

Indeks WPC očitava se direktno na instrumentu, a određuje se pomoću izraza:

$$WPC = D_L + D_S\ [\%] \tag{1}$$

gdje je:

- WPC – indeks sadržaja čestica trošenja
- D_L – površina prekrivena većim česticama
- D_S – površina prekrivena manjim česticama.

- **Indeks TCM**

Prethodno kada je govoreno o analizi ulja i ferografiji, stiče se dojam da se one provode isključivo u cilju dobivanja informacija o stanju opreme, odnosno o načinu i brzini trošenja opreme. Ipak za dobivanje još preciznije slike o stanju cjelokupnog sustava, kao što se i u praksi radi, važno je analizirati i stanje samog ulja.

U ovom radu, analiza stanja ulja provedena je uz pomoć uređaja TCM-U, mjernog uređaja za utvrđivanje ukupnog sadržaja zagađujućih materijala u korištenom ulju, prikazanog slikom 6.

Slika 6. TCM-U

Uređaj se nalazi u Laboratoriju FSB-a, češkog je porijekla i radi na principu promjene boje ulja. Spektralno definirana zraka prolazi kroz određeni sloj rabljenog ulja (pomiješanog s tehničkim benzinom, 1:1) i mjeri se apsorpcija svijetlosti nakon prolaska kroz posudu. Uređaj također omogućava i utvrđivanje udjela vode u ulju.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Prvi dio ispitivanja proveden je na ferografu s direktnim očitanjem, u svrhu dobivanja prethodno opisanog WPC-a (slika 3), dok je za određivanje zagađenosti ulja korišten uređaj TCM-U (slika 6).

Kako bi se postigla homogena mješavina metalnih čestica trošenja u rabljenom ulju, rađeni su sljedeći postupci, po naputku:

- Zagrijati uzorak ispitivanog ulja u staklenoj boci, koristeći vodenu kupku ili infracrvenu svjetiljku, na 65°C (+ 5°C). Zatim žustro protresti uzorak u izvornom spremniku (staklenoj boci), dok čitav talog nije homogeno raspršen po cjelokupnom volumenu ulja.
- Uroniti injekcijsku špricu u zagrijani homogeni uljni uzorak, te nekoliko puta pumpati ulje u boci. Zatim uzeti određenu količinu ulja u injekcijsku špricu (primjerice, 1 ml ili više).

- **Rezultati ispitivanja**

Rezultati ispitivanja na ferografu s direktnim očitanjem dani su tablicom 2, a rezultati TCM-U uređaja tablicom 3.

Tablica 2. Rezultati ispitivanja na ferografu s direktnim očitanjem

Redni broj mjerenja	uzorak 1		uzorak 2		uzorak 3	
	D_L [%]	D_S[%]	D_L [%]	D_S [%]	D_L [%]	D_S [%]
1.	14,80	8,00	29,16	29,26	28,25	28,70
2.	17,96	12,60	27,80	27,90	27,45	27,80
3.	13,57	10,05	28,00	28,21	27,87	28,21

Tablica 3. Rezultati ispitivanja na TCM-U uređaju

Rezultati na TCM-U	uzorak 1	uzorak 2	uzorak 3
	0,75 %	1,56 %	1,63 %

- **Analiza rezultata ispitivanja**

Parametri WPC i TCM, dva su osnovna rezultata dobivena ferografskom analizom, a omogućavaju utvrđivanje stanja opreme i sredstva za podmazivanje. U svrhu što kvalitetnije analize rezultata na ferografu, između tri mjerenja izračunata je srednja vrijednost D_L i D_S i na temelju nje izračunat je WPC. Te vrijednosti prikazane su u tablicama

4, 5, 6, te grafički slikom 7. Sadržaj zagađujućih materijala TCM prikazan je slikom 8. Parametar WPC ukazuje na intenzitet trošenja tj. stanje motora, dok TCM govori o stanju ulja.

Tablica 4. Rezultati analize ulja za uzorak 1

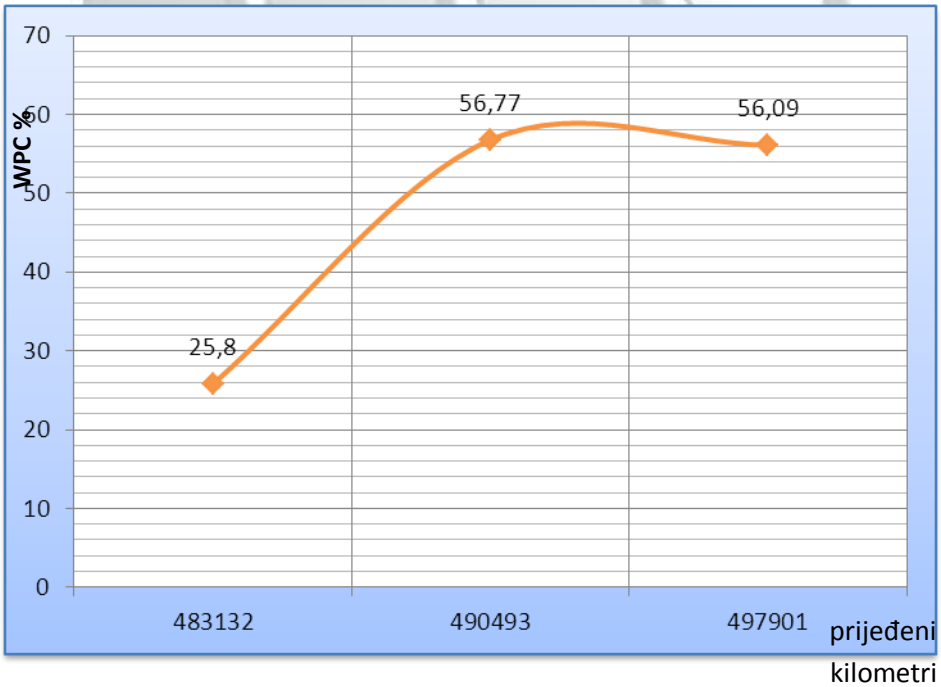
uzorak 1			
D_{Lsr}	D_{Ssr}	WPC [%]	km
15.443	10.366	25.80	483132

Tablica 5. Rezultati analize ulja za uzorak 2

uzorak 2			
D_{Lsr}	D_{Ssr}	WPC [%]	km
28.32	28.456	56.77	490493

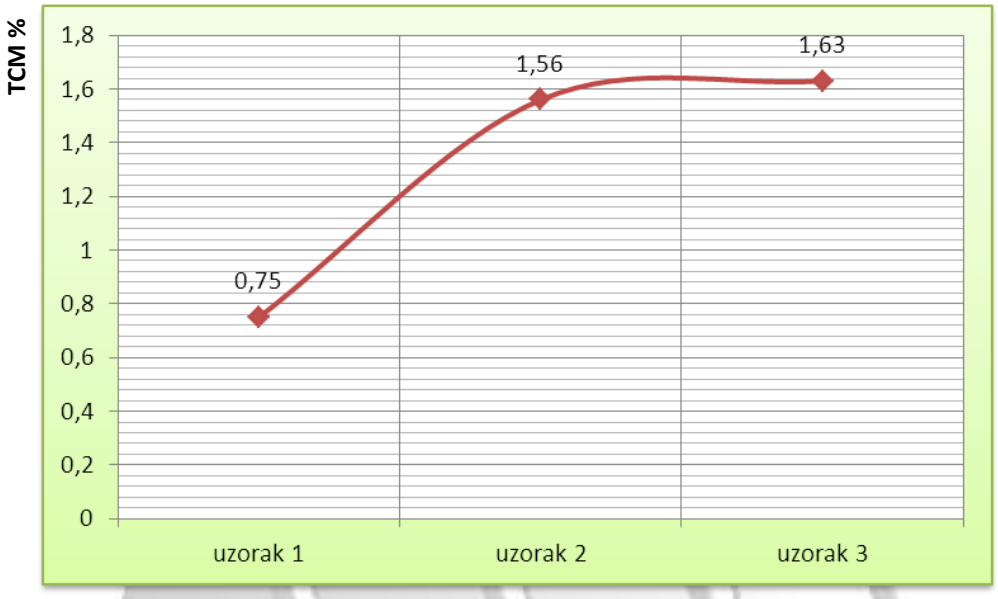
Tablica 6. Rezultati analize ulja za uzorak 3

uzorak 3			
D_{Lsr}	D_{Ssr}	WPC [%]	km
27.856	28.236	56.09	497901



Slika 7. Krivulja indeksa sadržaja trošenja čestica u ispitivanom motoru

Iz krivulje na slici 7 vidljivo je da u početku broj čestica trošenja manji nego u drugom i trećem intervalu mjerenja, što se objašnjava činjenicom da ulje s vremenom korištenja gubi na kvaliteti. Tako kod izuzimanja prvog uzorka imamo kvalitetnije ulje koje bolje podmazuje, što rezultira smanjenim trošenjem motora. Nakon spomenutog prvog intervala dolazi do rasta sadržaja čestica trošenja do iznosa od 56,77 % WPC. Anomalija koja se dešava nakon vrha krivulje, gdje krivulja upućuje na trend smanjenja čestica trošenja, odnosno da dolazi do ''obnavljanja'' motora, može se objasniti unosom novog ulja u sustav. Naime kako je ovaj motor prošao preko 490 000 km, on pojačano gubi ulje, naročito od sredine intervala izmjene. Razinu ulja tako treba stalno kontrolirati i povremeno dolijevati novo. U ovom slučaju, nakon sredine intervala dolijevanjem novog ulja u sustavu ponovno imamo kvalitetnije ulje, što opet rezultira manjim trošenjem samog motora. Dijagram na slici 7 još se zove i dijagram trošenja tribosustava.



Slika 8. Sadržaj zagađujućih materijala u izuzetom ulju

Iz krivulje na slici 8 vidljivo je da su vrijednosti kontaminacije ulja za pojedine uzorke vrlo niski, maksimalno idu do 1,63 %. To je vrlo mala vrijednost ako uzmemo u obzir da ulja novih generacija mogu sadržavati i do 5 % zagađenja, a još uvijek korektno obavljati svoju funkciju. Ovako niska koncentracija kontaminacija može se objasniti ''pročišćavanjem'' ulja u sustavu dolijevanjem novog ulja, uslijed povećane potrošnje istog, zbog starosti i prijeđenih kilometara ispitivanog motora.

4. ZAKLJUČAK

Analiza sadržaja čestica trošenja WPC pokazala je (slika 7):

- da u prvom mjerenju imamo najmanji sadržaj čestica trošenja, jer je ovaj uzorak izuzet 500 km nakon izmjene ulja, a tada u sustavu imamo uvjetno rečeno novo ulje tj. ulje još ne zagađeno česticama trošenja,
- drugo mjerenje imalo je očekivano veći udio čestica trošenja zbog pada kvalitete samog ulja s vremenom korištenja, a

- treće mjerenje pokazalo je smanjenje indeksa WPC u odnosu na drugo, iz razloga što dolijevanjem novog ulja nakon sredine intervala izmjene, u sustavu ponovo imamo kvalitetnije ulje što rezultira boljim podmazivanjem i smanjenim trošenja istog.

Analiza zagađenosti ulja TCM pokazala je (slika 8):

- da su sve vrijednosti zagađenosti ulja ispod kritične razine od 5% (slika 8), a samim time da ulje može obavljati svoju funkciju i
- da gledano po ovom parametru, interval izmjene ulja može se produljiti.

5. LITERATURA

[1] www.ina.hr
[2] http://www.prometna-zona.com/automoto/dijelovi/84_podmazivanje_pod_tlakom.JPG
[3] V.Ivušić: Tribologija, Zagreb, 1999.

AN INNOVATIVE METHOD FOR MEASURING OF DIELECTRIC CONSTANT OF $NiMn_2O_4$ POWDERS IN HIGH-FREQUENCY RANGE

Slavica Savić[1], Goran Stojanović[2], Goran Kitić[2], Vesna Crnojević-Bengin[2], Sanja Pršić[1], Goran Branković[1]

[1] Institute for Multidisciplinary Research-University of Belgrade, Kneza Višeslava 1b, 11000 Belgrade, Serbia
[2] Faculty of Technical Sciences, University of Novi Sad, T.D. Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Serbia

Abstract
In the past decades, extensive studies of the manganite in general have been carried out due to their exceptional electrical and magnetic properties. Nickel manganite powder ($NiMn_2O_4$) is the most often used material for fabrication of NTC (negative temperature coefficient) thermistors. These thermistors have been used for a long time in different industrial applications such as thermometers, time-delay circuits, fire sensors, infrared detectors, micro-flow sensors, etc. Such wide application of NTC thermistors is due to their reliability, low cost, high sensitivity, adaptable size and shape, and due to the fact that they produce a larger signal than other temperature sensing elements. In the previous period, the thermistors have come into the limelight due to their use in portable phones, car phones and transceivers. Expanding applications in delicate communication equipment and rapid influx of such equipment into the consumer market have imposed the necessity to consider characterization methods of NTC powders in high-frequency range, typically around 900 MHz. This paper presents a study of electrical properties of nickel manganite powder ($NiMn_2O_4$, NTC thermistor material) in a wide frequency range up to 1 GHz, which is much needed for the development of NTC thermistors for mobile phones and other RF and microwave devices. The permittivity of nickel manganite has been analyzed as a function of frequency (100 MHz–1 GHz) and temperature (30–100°C), as well as for mechanically activated powders (milled for 5, 30 and 45 min). To accurately measure the permittivity we have developed a robust, fast and low-cost device that enables repeated measurements at various temperatures. We have found that the permittivity of nickel manganite powder decreases with the frequency by over 15%. At the same time, permittivity increases by almost 40% with the milling time and around 5% with the temperature.

Key words: nickel manganite, high frequency, mechanical activation, dielectric constant

FRACTURE ANALYSIS OF LIFTING HOOKS MADE OF CARBON STEELS

Ljerka Slokar, Tanja Matković, Prosper Matković

University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Department for Physical Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia

Technical paper / Stručni rad

Abstract
Modern construction would not have been possible without steel as primary material. It has to satisfy the requirements for acceptable application under different conditions. The goal of this investigation was to examine the cause of fracture of lifting hooks made of two different plain steels (C45 and B 500B) via mechanical and microstructural properties. For that purpose mechanical tensile and hardness tests, Charpy impact test were carried out as well as light and scanning electron microscopy. Chemical composition was determined by optical emission spectrometer. The obtained results show that investigated steels have the lack of purity with respect to the inclusions, microporosity and high copper content. So the lifting hooks made of plain steels could be easily fractured. Also, galvanizing as corrosion protection is not recommended because it might lead to the harmful effect on the mechanical properties of the material.

Key words: fracture, lifting hook, carbon steel, mechanical properties, microstructure

INTRODUCTION

Modern construction would not have been possible without steel as a primary material. Significant researches were undertaken to determine the necessary mechanical and chemical properties of steels that would satisfy the requirements for acceptable application under different conditions. Reinforced concrete buildings and bridges are likely to be subjected to dynamic load in the application, so they must meet the sufficient capacity and safety, which is achieved by sufficient yield strength, tensile strength, bending strength, toughness (Charpy impact energy) [1-3].

The purpose of this investigation was to examine cause of fracture of lifting hooks made of two different plain carbon steels (steel for concrete reinforcement) via mechanical and microstructural properties.

MATERIALS AND METHODS

In this work two types of steels, C45 and B 500B, were investigated. These steels are intended for lifting concrete blocks weighing 150 tons to build seaports. Each block is lifted with four hooks. Two of them were broken and analyzed in this paper with the aim of determining the reasons for failure.

Specimens were cut out by slow-speed saw so that heating was negligible. Cut samples for examination were designated with numbers as can be seen in a Figure 1.

(a) steel hook (b) part of galvanized steel hook

Figure 1. Two types of specimens

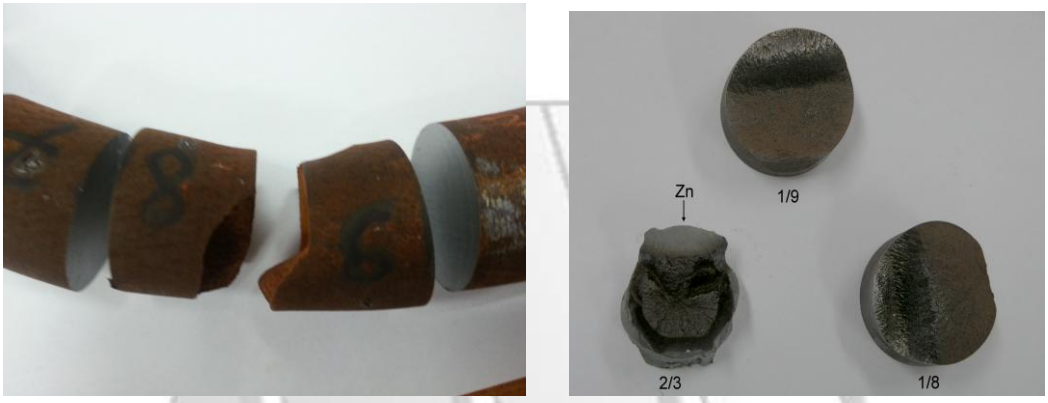
Mechanical tensile test was carried out on Zwick testing machine for samples 1/1 (hook 1/sample 1) and 2/4 (hook 2/ sample 4). For the same samples Charpy impact energy was

examined. Samples 1/3, 1/5 and 2/5 were metallographically prepared by grinding and polishing for Vickers hardness testing, light and scanning electron microscopy (SEM). Microstructural observations were carried out on a light microscope Olympus GX51 and scanning electron microscope Tescan Vega TS 5136 MM. Chemical composition was determined for specimens 1/2 and 2/2 by ARL 3460 optical emission spectrometer. On samples 1/8, 1/9, 2/3, 2/7 direct visual fracture analysis was performed. Remaining samples were previously reviewed and served as a control samples.

RESULTS AND DISCUSSION

Visual observation of fracture

Fractures of investigated samples were extremely and deeply corroded (Figures 2a, 2b).



(a) steel hook (b) galvanized steel hook

Figure 2. Corroded samples

After partially successful cleaning it can be seen that zinc penetrated into macro-crack of previously bended steel rod in sample 2/3. These cracks were formed during the rod bending. Otherwise, samples show the main characteristics of ductile fracture.

Mechanical testing

Vickers hardness (HV2) for steel hook was measured on samples 1/3 and 1/5 to determine the influence of the cold deformation in bending rods to increase hardness. Hardness for galvanized rod was measure on sample 2/5.

Results of HV measurements (Table 1) show that bending has no substantial influence on hardness, but there is a difference in hardness measured on the edge and in the middle of section bars.

Table 1. Vickers hardness for investigated samples

Sample	Hardness, HV2			
	1.measurement of the section edge	2.measurement of the section middle	3.measurement of the section edge	Average hardness, HV2
1/3	216	179	211	202
1/5	216	170	226	204
2/5	213	185	219	206

Naturally, hardness was slightly higher on the edge section of specimen due to influence of deformation when extruding rod, and its faster cooling in the production process.

Standard probes for tensile and Charpy impact test were made of samples 1/1 and 2/4. Figure 3 shows samples after tensile test.

Figure 3. Samples 1/1 and 2/4 after tensile test

Table 2 shows that these two types of steel have yield and tensile strength which are within the limits provided with their standards. Yield strength for steel C45 according to standard [4] is minimum 275 N/mm^2 and 355 N/mm^2 for B 500B. Tensile strength for C45 is minimum 560 N/mm^2 and 590-735 N/mm^2 for B 500B. Since they have also sufficient amount of elongation and contraction can be concluded that these properties do not cause fracture of the hooks.

Table 2. Results of tensile test

Sample	Diameter mm	Section, mm^2	Length, mm	Yield strength, R_e N/mm^2	Tensile strength, R_m N/mm^2	Elongation A, %	Contraction, Z, %
1/1	100	78,54	50	474	560	24,8	51
2/4	100	78,54	50	435	596	30,2	60

From Table 3 it can be seen that the sample 1/1 has satisfactory impact toughness while sample 2/4 is significantly tougher. So, even these data cannot be taken as a reason for rods breaking.

Table 3. Results of Charpy impact energy

Sample	Thickness, mm	Width, mm	Section, mm^2	Charpy impact energy, J
1/1	10,00	8,07	80,7	20
2/4	10,00	8,05	80,7	129

Examination of chemical composition

The results of chemical composition examination for samples 1/2 and 2/2 are shown in Table 4.

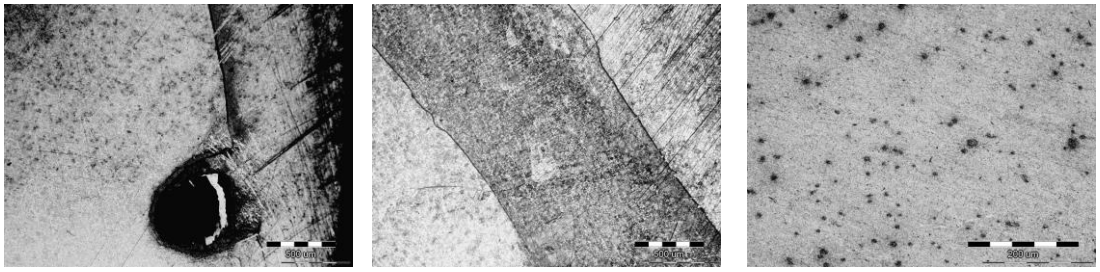
Table 4. Chemical composition of investigated samples

Element/ sample	C	Mn	P	S	Si	Cu	Mo	Al	Cr	Ni	Fe
1/2	0,412	0,630	0,016	0,018	0,237	0,244	0,013	0,031	0,032	0,090	rest
2/2	0,182	0,937	0,019	0,044	0,253	0,424	0,033	0,001	0,088	0,122	rest

Data given in this table for samples 1/2 and 2/2 show 0,244 % of copper content and 0,424 % respectively. That concentration could be harmful because copper is key element related to hot shortness caused by a loss of ductility during the hot processing. It can be seen that hot cracks begin to form at copper content above 0,2% where the crack depth is a function of copper content in steel [5]. The crack depth increases with increased copper content. That increases steel brittleness at cold deformation.

Microstructural observations

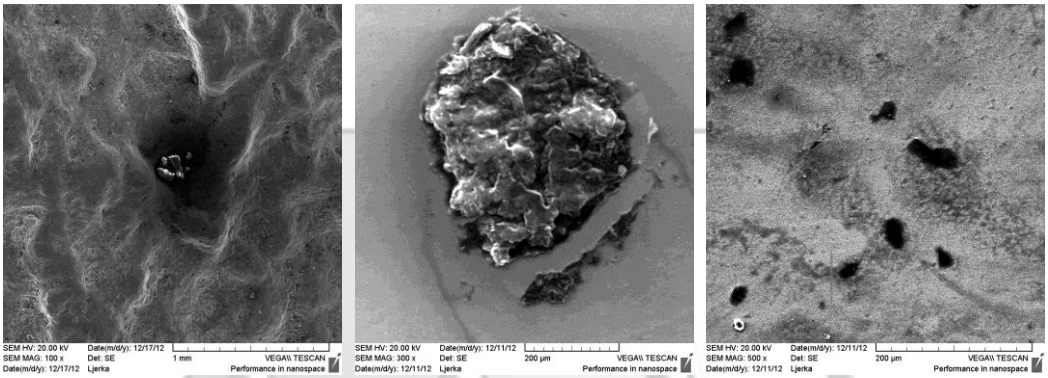
Samples 1/3 and 2/5 were metallographically prepared by grinding, polishing and finally etching in nital solution. Figures 4a-c shows the most important details in microstructure which implies on various anomalies in investigated types of steel.



(a) sample 1/3 (b) sample 1/3 (c) sample 2/5

Figure 4. Light micrographs of anomalies in two types of steel

Fractured probe 1/1 after tensile test, samples 1/3 and 2/5 were examined by scanning electron microscope. On their micrographs (Figure 5) can be seen various defects in steel.



(a) fractured sample 2/1 (b) sample 1/3 (c) sample 2/5

Figure 5. SEM micrographs of investigated steels

Often, inclusions are initial spots for micro-cracks forming. They are under the influence of external stress quickly spread and lead to fracture [6].

Galvanized steel as well as former steel does not meet its purity due to the concentration of inclusions and micro porosity. It can be clearly seen in Figure 5a.

CONCLUSIONS

The results obtained in this investigation show that analyzed steels have the lack of purity with respect to the inclusions and micro porosity as well as high copper content. Because of that, lifting hooks made from investigated plain carbon steels have considerable potential for failure. When stronger (bending) strain is applied, the formation of cracks occurs in them. At high load when lifting concrete blocks they can progress rapidly and lead to fracture. For this reason, steels with better quality (purity) must be used. Also, galvanizing as corrosion protection is not recommended, because in some cases it might lead to the harmful effect on the mechanical properties of material.

REFERENCES

[1] R. Bjorhovde, Development and use of high performance steel, Journal of Constructional Steel Research, 60 (2004) 393-400.
[2] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva I brodogradnje, Zagreb, 2002.
[3] J.A. Abdalla, R.A. Hawileh, F. Oudah, K. Abdelrahman, Energy-based prediction of low-cycle fatigue life of BS 460B and BS B500B steel bars, Materials and Design 30 (2009) 4405-4413.
[4] http://www.concretecentre.com/codes__standards/eurocodes/eurocode_2/european_concrete_standards/standards_for_reinforcement.aspx
[5] L. Savov, E. Volkova, D. Janke, Copper and Tin in Steel Scarp Recycling, RMZ – Materials and Geoenvironment, 50 (2003) 3, 627-640.
[6] http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=198

HYDROGEN PRODUCTION FROM ALUMINIUM PACKAGING

DOBIVANJE VODIKA UPORABOM ALUMINIJSKE AMBALAŽE

Ivana Smoljko, Božana Jejina, Senka Gudić, Maja Kliškić, Nenad Kuzmanić

University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Development of environmentally friendly and economical hydrogen production technologies is essential for the hydrogen economy. One of the prospective methods for hydrogen production is based on aluminium-water reaction. The objective of this work is to investigate the possibilities for production of hydrogen as energy carrier from packaging waste, i.e. aluminium food containers, using an aqueous solution of sodium hydroxide. The effect of different reaction conditions; molar relations of aluminium and sodium hydroxide (0.1, 0.15 and 0.2), and reaction temperatures between 300 and 330 K on the hydrogen yield were examined. The experimental results showed that an increase of molar relations of aluminium and sodium hydroxide and working solution temperature produced an increase of hydrogen production and hydrogen yields. Also, the experimental results obtained reveal that renewable aluminium is an interesting alternative to generate hydrogen.

Key words: hydrogen; aluminium; sodium hydroxide

Sažetak
Razvoj ekološki prihvatljivih i učinkovitih tehnologija proizvodnje vodika bitan je za napredak vodikove ekonomije. Jedna od perspektivnih metoda dobivanja vodika temelji se na reakciji aluminija s vodom. Cilj ovog rada je istražiti mogućnost dobivanja vodika kao energenta uporabom ambalažnog otpada, tj. aluminijskih posudica za prehrambene proizvode u vodenoj otopini natrijevog hidroksida. Ispitan je utjecaj omjera broja molova aluminija i natrijevog hidroksida (0,1, 0,15 i 0,2) kao i temperature reakcije u području od 27 do 57 °C na iskorištenje reakcije dobivanja vodika. Eksperimentalno dobiveni podaci su pokazali da povećanjem omjera broja molova reaktanata kao i radne temperature otopine raste volumen oslobođenog vodika, a time i iskorištenje reakcije. Ispitivanja su pokazala da je obnovljivi aluminij zanimljiva alternativa za proizvodnju vodika.

Ključne riječi: vodik, aluminij, natrijev hidroksid

UVOD

Energija je osnova današnjeg tehnički visoko razvijenog svijeta; industrijske proizvodnje, poljoprivrede, transporta i kvalitete života. Složena energetska situacija uvjetovana vrlo brzim smanjivanjem zaliha fosilnih goriva, neizvjesnostima na globalnim energetskim tržištima uz problem zagađenja okoliša i globalnih klimatskih promjena, uvjetovala je iznalaženje novog energenta. Vodik kao gorivo koje zadovoljava uvjete održivosti i koje se može proizvesti iz obnovljivih izvora energije predstavlja temelj energetske ekonomije budućnosti, tzv. vodikove ekonomije [1-5]. Većina današnjih istraživanja usmjerena je iznalaženju ekonomičnih načina proizvodnje te skladištenja vodika koji će biti tržišno konkurentni, a u skladu s trendovima u energetici koji slijede svjetska nastojanja za smanjenjem antropogenih emisija stakleničkih plinova i zaštite biosfere od zagađenja [6-11].

Posljednjih godina naglašava se potencijal uporabe aluminija i njegovih slitina kao materijala u proizvodnji vodika [12-21]. Uzimajući u obzir fizikalna svojstva aluminija, dostupnost, proizvodnju uporabom obnovljivih izvora energije, mogućnost recikliranja uporaba aluminija predstavlja učinkovit, ekološki prihvatljiv i siguran koncept proizvodnje vodika te skladištenja i konverzije energije [22-30].

Posebna pažnja pridaje se proizvodnji vodika reakcijom aluminij-voda u lužnatom mediju. Hidroksidni ioni u jako lužnatim otopinama otapaju oksidni sloj na površini aluminija pri čemu nastaju aluminatni ioni, AlO_2^-, te se aluminij i njegove slitine lako otapaju u alkalnom mediju čak i na sobnoj temperaturi uz razvijanje vodika [15]. Usporedbom različitih lužina, tj. natrijeve, kalijeve i kalcijeve lužine [16] ustanovljeno je da je vodena otopina natrijevog hidroksida najpogodniji medij, tj. najpogodniji katalizator reakcije hidrolize aluminija odnosno dobivanja vodika. Dobivanje vodika može se prikazati sljedećim reakcijama, jed. (1)-(3):

$$2Al + 6H_2O + 2NaOH \rightarrow 2NaAl(OH)_4 + 3H_2 \quad (1)$$

$$NaAl(OH)_4 \rightarrow NaOH + Al(OH)_3 \; . \quad (2)$$

Sumarna reakcija je:

$$2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2 \; . \quad (3)$$

Kinetika reakcije oksidacije aluminija u vodenoj otopini natrijeva hidroksida intenzivno je istraživana [17,28-31]. Utvrđeno je da reakcija dobivanje vodika (jed. 1) ovisi o temperaturi i koncentraciji lužine, načinu dobivanja, morfologiji te sastavu aluminija i njegovih slitina, koncentraciji aluminatnih iona kao i o procesu miješanja u reaktoru [16, 30,31].

Dosad je na osnovi navedenih reakcija razvijen velik broj različitih uređaja za generiranje vodika kao i sustava za kogeneraciju vodika i električne energije [17,28,29,32-39]. Potrebno je naglasiti da se u navedenim sustavima koristi aluminij različite čistoće i slitine aluminija različitog kemijskog sastava, ali i ambalažni otpad, tj. aluminijske limenke bezalkoholnih pića uz vrlo visok stupanj iskorištenja reakcije.
Ovim istraživanjem ispitana je mogućnost dobivanja vodika uporabom ambalažnog otpada (aluminijske posudice za prehrambene proizvode), tj. reakcijom aluminij-voda u lužnatom mediju. Proučavan je utjecaj množinskog omjera aluminija i natrijevog hidroksida kao i temperature reakcije na iskorištenje reakcije dobivanja vodika. Dobiveni rezultati su pokazali da oporaba aluminijske ambalaže u cilju dobivanja vodika predstavlja učinkovitu proizvodnju vodika.

MATERIJALI I METODE

Mjerenja su provedena uporabom Al-Mg slitine internacionalne brojčane oznake 5006-O, u obliku trake, debljine 80±4 μm, koja predstavlja osnovni materijal za izradu sterilnih mekih posudica za prehrambene proizvode. Kemijski sastav slitine 5006-O prikazan je u tablici 1.

Tablica 1. Kemijski sastav slitine 5006-O

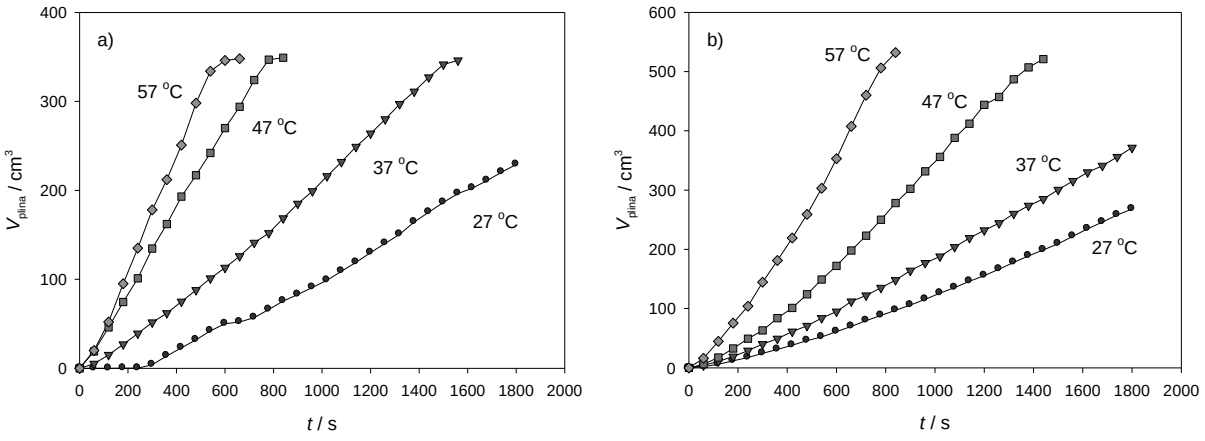
Element	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zn	Ostali (ukupno)
Sadržaj / %	96,0 – 98,8	≤0,10	≤0,10	≤0,80	0,80 – 1,30	0,40 - 0,80	≤0,40	≤0,10	≤0,25	≤0,15

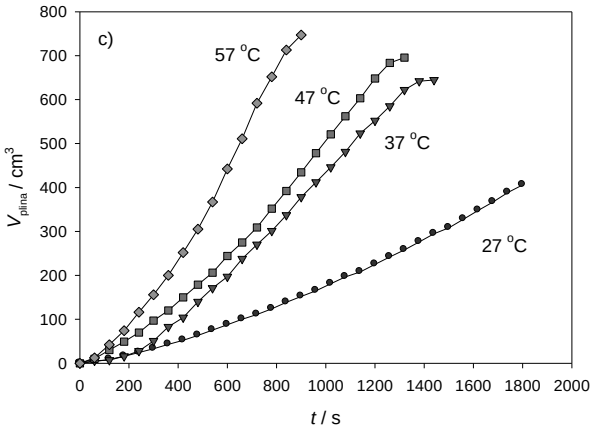
Prije svakog mjerenja uzorak aluminijske trake tretiran je uranjanjem u sumpornu kiselinu (Kemika) u svrhu uklanjanja Cr-sloja i sloja zlatnog laka, nakon čega je uzorak intenzivno ispiran redestiliranom vodom. Također, s aluminijske trake skinuta je i polipropilenska folija guljenjem, nakon što je uzorak bio uronjen u acetonu (Gram-mol) zagrijanom na temperaturu vrenja ($\vartheta_{v\ (acetona)}$= 56 °C). Uzorak je potom ispran redestiliranom vodom te je cijeli postupak pripreme ponovljen još jedan put u svrhu uklanjanja sloja ljepila. Nakon završene pripreme odvagana je određena masa aluminijske trake koja je zatim stavljena u stakleni reaktor napunjen sa 100 ml 1 mol/dm^3 vodene otopine natrijevog hidroksida. Na ovaj način, mijenjanjem mase aluminijske trake uz isti početni volumen natrijeve lužine, u sustavu je osiguravan početni množinski omjer reaktanata ($r_{Al,NaOH}$) u iznosu 0,1, 0,15 i 0,2. Za vrijeme eksperimenta temperatura reakcijske smjese bila je konstantna, tj. 27, 37, 47 i 57 ºC, a smjesa je također i miješana magnetskom miješalicom brzinom vrtnje 200 o/min.

U cilju određivanja količine vodika koja nastaje kemijskom reakcijom reaktor je bio spojen silikonskom cijevi s biretom napunjenom vodom do nazivnog volumena pri sobnoj temperaturi. Razvijeni vodik se pod djelovanjem uzgona podizao prema vrhu birete te je uslijed smanjenja podtlaka došlo do snižavanja razine vode u bireti. Promjena volumena vode u bireti odgovara volumenu plinske smjese vodika i vodene pare. Primjenom plinskih zakona izračunata je količina suhog vodika nastalog kemijskom reakcijom kroz 30 minuta.

REZULTATI I RASPRAVA

Paralelno s razvojem ambalažne industrije i sve većom zastupljenošću ambalaže u svakodnevnom životu, izraženiji postaje i problem zbrinjavanja ambalaže nakon uporabe proizvoda. Ovim istraživanjem željela se ispitati mogućnost dobivanja vodika uporabom ambalažnog otpada, tj. aluminijskih posudica za prehrambene proizvode.
U tu svrhu je ispitan utjecaj množinskih omjera Al i NaOH (0,1, 0,15 i 0,2) te temperature (27, 37, 47 i 57 °C) na reakciju razvijanja vodika.
Dobiveni rezultati pokazali su da u svim slučajevima, tj. za sve omjere množina Al i NaOH u otopini i pri svim temperaturama, vrijednost volumena nastalog plina raste s porastom vremena mjerenja (slika 1). Što je temperatura veća, veći je i volumen nastalog plina.





Slika 1. Ovisnost volumena plina nastalog reakcijom slitine aluminija s natrijevom lužinom o vremenu pri različitim temperaturama i pri različitim množinskim omjerima Al i NaOH: a) $r_{Al,NaOH}$ = 0,1, b) $r_{Al,NaOH}$ = 0,15 i c) $r_{Al,NaOH}$ = 0,2

Potrebno je naglasiti da volumen plina predstavlja volumen smjese vodika i vodene pare budući da se vodik pri mjerenju sakupljao u bireti koja je bila napunjena vodom. Množina nastalog vodika izračunata je primjenom opće plinske jednadžbe (4), uzimajući u obzir činjenicu da se vodik kod sobnog tlaka i temperature približno vlada kao idealan plin:

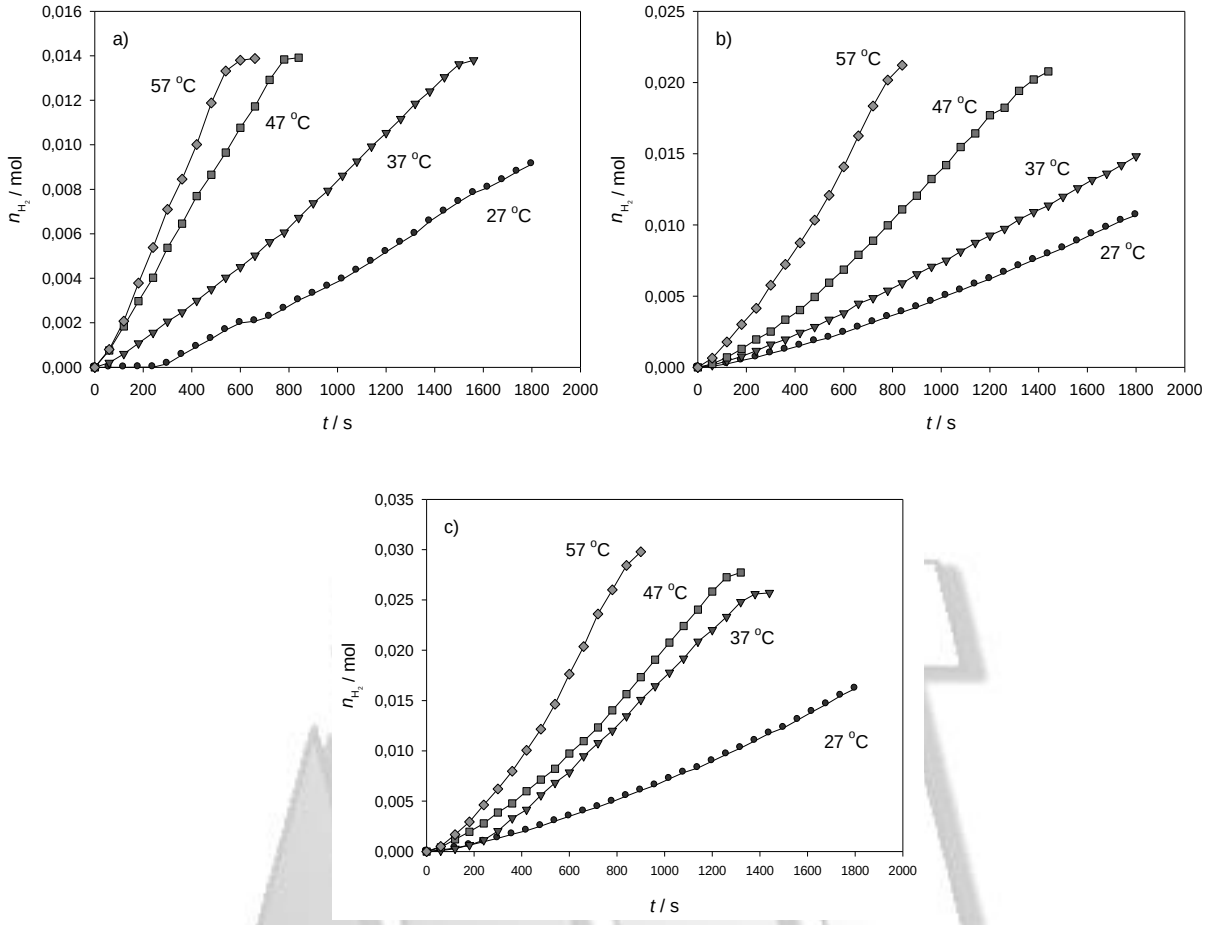
$$p_{H_2} V = nRT \tag{4}$$

U gornjoj jednadžbi p_{H_2} je parcijalni tlak vodika, V je volumen, n je množina, R je opća plinska konstanta i T je temperatura.
Parcijalni tlak vodika izračunat je primjenom Daltonovog zakona, prema izrazu:

$$p_a = p_p + p_{H_2} \tag{5}$$

gdje je p_a atmosferski tlak zraka, p_p parcijalni tlak vodene pare.

Dobivene vrijednosti množine vodika prikazani na slici 2.



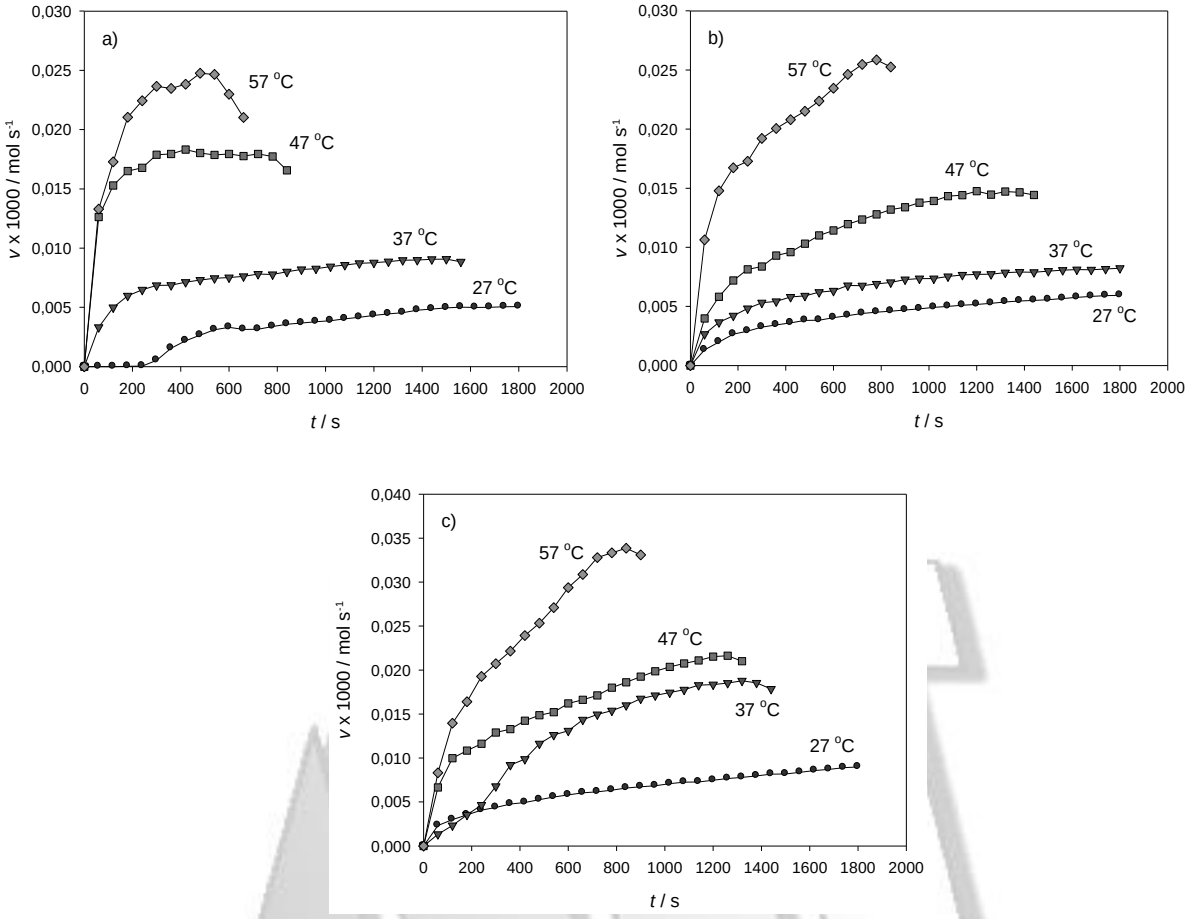
Slika 2. Ovisnost množine vodika nastalog reakcijom slitine aluminija s natrijevom lužinom o vremenu pri različitim temperaturama i pri različitim množinskim omjerima Al i NaOH: a) $r_{Al,NaOH}$ = 0,1, b) $r_{Al,NaOH}$ = 0,15 i c) $r_{Al,NaOH}$ = 0,2

Ovisnosti množine razvijenog vodika o vremenu monotono su rastuće krivulje. Pri višim temperaturama nakon početnog linearnog dijela asimptotski se približavaju maksimalnoj vrijednosti. Dobiveni rezultati razvijanja vodika prikazuju reakciju koja se odvija u heterogenom sustavu.

Iz podataka za množinu vodika (slika 2) izračunata je brzina nastajanja vodika korištenjem izraza:

$$v = \frac{n_{H_2}}{t} \tag{6}$$

a dobiveni rezultati prikazani su na slici 3. Iz ovakvog prikaza se lako uočava napredovanje reakcije razvijanja vodika (v raste), kao i kraj reakcije kada se u biti cijela masa aluminija otopila (v = konst.).



Slika 3. Ovisnost brzine razvijanja vodika reakcijom slitine aluminija s natrijevom lužinom o vremenu pri različitim temperaturama i pri različitim množinskim omjerima Al i NaOH:
a) $r_{Al,NaOH}$ = 0,1, b) $r_{Al,NaOH}$ = 0,15 i c) $r_{Al,NaOH}$ = 0,2

Kao što se može vidjeti sa slike 3, pri svim množinskim omjerima Al i NaOH, porastom temperature smanjuje se ukupno vrijeme reakcije. Tako pri množinskom omjeru reaktanata od 0,1 porastom temperature od 37 °C do 57 °C vrijeme ukupne reakcije se smanjuje s 1600 s na 620 s. Važno je napomenuti da pri 27 °C kod svih množinskih omjera reaktanata, reakcija razvijanja vodika nije završena kroz 1800 s.
Usporedbom vrijednosti brzina razvijanja vodika prikazanih na slici 3 uočava se da se porastom početnog sadržaja aluminija u otopini, tj. množinskog omjera Al i NaOH, povećava i ukupno vrijeme reakcije. Također, mogu se uočiti maksimalne vrijednosti brzine razvijanja vodika pri visokim temperaturama što je u skladu s kinetikom reakcija u heterogenim sustavima [16].
Kinetika ovih reakcija je vrlo složena kako s obzirom na samu kemijsku reakciju tako i s obzirom na fizičke procese prijenosa tvari čije se brzine obično mijenjaju za vrijeme reakcije. Pri alkalnim uvjetima dolazi najprije do otapanja oksidnog sloja na površini aluminija, a zatim i samog aluminija pri čemu nastaju aluminatni ioni i vodik (jed. 1-3). Paralelno s navedenim procesima na površini nastaje aluminijev hidroksid uz

regenereriranje NaOH (jed. 2-3) [40]. Ukupna brzina reakcije u heterogenom sustavu rezultanta je brzine kemijske reakcije na graničnoj (reakcijskoj) površini faza i brzina prijenosa tvari do reakcijske površine među- i unutarfaznom difuzijom. U literaturi se kemijska reakcija otapanja aluminija općenito smatra reakcijom prvog reda, a brzina je direktno proporcionalna koncentraciji [OH^-] [16].
Međufazna i unutarfazna difuzija temperaturno su neosjetljiviji procesi i njihove se brzine ne povećavaju eksponencijalno s porastom temperature kao što je to slučaj kod kemijske reakcije. Na visokim temperaturama međufazna difuzija obično postaje mjerodavniji proces koji određuje brzinu ukupne reakcije.
Eksperimentalni podaci (slika 3) nedvojbeno pokazuju da značajke kao što su sastav otopine, temperatura sustava i hidrodinamika utječu na brzinu prijenosa, odnosno utječu na promjenu ukupne brzine reakcije u heterogenom sustavu. Naime, što je temperatura reakcije viša, to je prijenos brži, odnosno povišenje temperature više ubrzava kemijsku reakciju nego međufaznu difuziju. Nadalje, smanjenje debljine graničnog sloja uvjetovano je hidrodinamikom, odnosno brzinom pomicanja jedne faze prema drugoj. Prema tome, intenzivno miješanje faza ili veća brzina fluida kroz sloj krutih čestica ubrzat će prijenos tvari. U oba slučaja uslijed povećanja turbulencija u blizini aluminija taloženje $Al(OH)_3$ je otežano, moguća je reakcija otapanja aluminija i razvijanja vodika [16], što za posljedicu ima smanjenje vremena ukupne reakcije.

Iskorištenje kemijske reakcije

Na osnovi jednadžbe 1 može se ustvrditi da reakcijom 2 mola aluminija nastaju 3 mola vodika. Jedan gram aluminija teorijski bi proizveo 0,05556 mola vodika. Iz prethodno navedenih podataka za eksperimentalno dobivene vrijednosti množine vodika, izračunato je iskorištenje kemijske reakcije korištenjem izraza:

$$\eta = \frac{n_{H_2,\text{dob.}}}{n_{H_2,\text{teor.}}} \tag{6}$$

gdje je $n_{H_2,\text{dob.}}$ množina vodika dobivena u kemijskoj reakciji, a $n_{H_2,\text{teor.}}$ teorijska množina vodika koju predviđa stehiometrija kemijske reakcije.

Dobivene vrijednosti iskorištenja prikazane su u tablici 2.

Tablica 2. Iskorištenje kemijske reakcije dobivanja vodika reakcijom slitine 5006-O s natrijevom lužinom

ϑ / °C	η / %		
	$r_{Al,NaOH}$ =0,1	$r_{Al,NaOH}$ =0,15	$r_{Al,NaOH}$ =0,2
27	60,87*	47,49*	53,96*
37	91,67	65,83	85,66
47	92,77	92,30	92,43
57	92,50	94,27	99,28

* Reakcija razvijanja vodika nije završena za 1800 s.

Minimalna vrijednost iskorištenja reakcije iznosi 65,83%, dok maksimalna vrijednost iznosi 99,28% i predstavlja značajan podatak koji promovira postupak oporabe aluminjskog ambalažnog otpada u cilju dobivanja vodika. Također, dobivena vrijednost vrlo je blizu 100%-tnom iskorištenju kojeg su Wang i suradnici [15] dobili uporabom super čistog aluminija.
Vrijednosti iskorištenja prikazane u tablici imaju trend rasta s porastom temperature, dok takav trend nije uočen usporedbom množinskih omjera.

LITERATURA

[1] J. O'M. Bockris, The origin of ideas on a Hydrogen Economy and its solution to the decay of the environment, Int. J. Hydrogen Energy 27 (2002) 7-8, 731-740.
[2] J. Rifkin, The hydrogen sconomy, E/The Environmental Magazine 14 (2003) 1, 26-31.
[3] W. McDowall, M. Eames, Forecasts, scenarios, visions, backcasts and roadmaps to the hydrogen economy: A review of the hydrogen futures literature, Energy Policy 34 (2006) 11, 1236-1250.
[4] F. Barbir, Vizija uloge vodika u opskrbi energijom u budućnosti, Zbornik radova 17. Forum Dan energije u Hrvatskoj, B. Jelavić (ur.), Hrvatsko energetsko društvo, 2008, Zagreb, Hrvatska, 74-76.
[5] S. Blanchette Jr., A hydrogen economy and its impact on the world as we know it, Energy Policy 36 (2008) 2, 522-530.
[6] B. Franković, C. Jedriško, K. Lenić, A. Trp, Istraživanje i razvoj tehnologije vodika, Proceedings of the International Congress Energy an the Environment 2000, Vol. II, B. Franković (ur.), Croatian Solar Energy Association, 2000, Rijeka, Hrvatska, 1-6.
[7] B. D. Solomon, A. Banerjee, A global survey of hydrogen energy research, development and policy, Energy Policy 34 (2006) 7, 781-792.
[8] B. Johnston, M. C. Mayo, A. Khare, Hydrogen: the energy source for the 21st century, Technovation 25 (2005) 6, 569-585.

[9] M. A. Brown, M. D. Levine, W. Short, J. G. Koomey, Scenarios for a clean energy future, Energy Policy 29 (2001) 14, 1179-1196.
[10] M. Ball, M. Wietschel, The future of hydrogen – opportunities and challenges, Int. J. Hydrogen Energy 34 (2009) 2, 615-627.
[11] S. A. Sherif, F. Barbir, T. N. Veziroglu, Towards a hydrogen economy, The Electricity Journal 18 (2005) 6, 62-76.
[12] A. E. Sheindlin, A. Z. Zhuk, Concept of aluminum hydrogen energy industry, Russ. J. Gen. Chem. 77 (2007) 4, 778-782.
[13] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells: principles, types, fuels and applications, Chemphyschem 1 (2000) 4, 162-193.
[14] I. Smoljko, Elektrokemijska istraživanja materijala za Al/zrak kemijske izvore struje i generiranje vodika, doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Split, 2010.
[15] H. Z. Wang, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, M. Ni, A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys, Renewable & Sustainable Energy Rev. 13 (2009) 4, 845-853.
[16] L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado, Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications, J. Power Sources 169 (2007) 1, 144-149.
[17] S. S. Martínez, W. L. Benítes, A. A. Á. Gallegos, P. J. Sebastián, Recycling of aluminum to produce green energy, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 88 (2005) 2, 237-243.
[18] O. V. Kravchenko, K. N. Semenenko, B. M. Bulychev, K. B. Kalmykov, Activation of aluminum metal and its reaction with water, J. Alloys Compd. 397 (2005) 1-2, 58-62.
[19] A. V. Parmuzina O .V. Kravchenko, Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water, Int. J. Hydrogen Energy 33 (2008) 12, 3073-3076.
[20] L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz, J. Casado, Synergistic hydrogen generation from aluminum, aluminum alloys and sodium borohydride in aqueous solutions, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 18, 4702-4710.
[21] M. Q. Fan, F. Xu, L. X. Sun, Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 14, 2809-2815.
[22] I. Smoljko, S. Gudić, N. Kuzmanić, M. Kliškić, Electrochemical properties of aluminium anodes for Al/air batteries with aqueous sodium chloride electrolyte, J. Appl. Electrochem. 42 (2012) 11, 969-977.
[23] M. Nestoridi, D. Pletcher, R. J. K. Wood, S. Wang, R. L. Jones, K. R. Stokes, I. Wilcock, The study of aluminium anodes for high power density Al/air batteries with brine electrolytes, J. Power Sources 178 (2008) 1, 445-455.
[24] S. Yang, H. Knickle, Design and analysis of aluminum/air battery system for electric vehicles, J. Power Sources 122 (2002) 1, 162-173.
[25] Q. Li, N. J. Bjerrum, Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review, J. Power Sources 110 (2002) 1, 1-10.
[26] S. Real, M. Urquidi-Macdonald, D. D. Macdonald, Evaluation of alloy anodes for aluminum-air batteries: II. Delineation of anodic and cathodic partial reactions, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 7, 1633-1636.
[27] D. D. Macdonald, S. Real, M. Urquidi-Macdonald, Evaluation of alloy as nodes for aluminum-air batteries: III. Mechanisms of activation, passivation, and hydrogen evolution, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 10, 2397-2409.

[28] F. Franzoni, M. Milani, L. Montorsi, V. Golovitchev, Combined hydrogen production and power generation from aluminum combustion with water: Analysis of the concept, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 4, 1548-1559.
[29] A. Z. Zhuk, A. E. Sheindlin, B. V. Kleymenov, E. I. Shkolnikov, M. Y. Lopatin, Use of low-cost aluminum in electric energy production, J. Power Sources 157 (2006) 2, 921-926.
[30] Y. A. Aleksandrov, E. I. Tsyganova, A. L. Pisarev, Reaction of aluminum with dilute aqueous NaOH solutions, Russ. J. Gen. Chem. 73 (2003) 5, 689-694.
[31] J. Zhang, M. Klasky, B. C. Letellier, The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions, J. Nuclear Materials 384 (2009) 2, 175-189.
[32] G. F. Brindley, Composition of matter for generating hydrogen, US Patent 909536, 1909.
[33] G. C. Gill, Hydrogen generation, US Patent 2721789, 1955.
[34] J. H. Checkettes, Hydrogen generation system and palletized fuel, US Patent 6506360, 2003.
[35] E. R. Anderson, Renewable energy carrier system and method, US Patent 2004/0018505, 2004.
[36] S. S. Martínez, L. A. Sánchez, A. A. Álvarez Gallegos, P. J. Sebastian, Coupling a PEM fuel cell and the hydrogen generation from aluminum waste cans, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 15, 3159-3162.
[37] T. Hiraki, S. Yamauchi, M. Iida, H. Uesegi, T. Akiyama, Process for recycling waste aluminum with generation of high-pressure hydrogen, Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 15, 4454-4457.
[38] T. Hiraki, S. Yamauchi, M. Hisa, T. Akiyama, Hydrogen production from waste aluminium at different temperature, Materials Transactions, 46 (2005) 5, 1052-1057.
[39] A. Maruta, N. Mizuki, Hydrogen from waste aluminum: new approach to utilize waste packaging materials into electricity, World Academy of Science, Engineering and Technology, 79 (2011) 28-31.
[40] X. Huang, T. Gao, X. Pan, D. Wei, C. Lv, L. Qin, Y. Huang, A review: Feasibility of hydrogen generation, from the reaction between aluminium and water for fuel cell applications, J. Power Sources 229 (2013) 133-140.

STRUCTURAL, MICROSTRUCTURAL AND MAGNETIC INVESTIGATIONS IN HIGH-ENERGY BALL MILLED $YMnO_3$ POWDERS

Zorica Marinković Stanojević[1], Milica Počuča-Nešić[1], Zorica Branković[1], Patricia Cotič[2], M. Sousa Góes[3], Goran Branković[1]

[1] Institute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade, Belgrade, Serbia [2] Institute of Mathematics, Physics and Mechanics, Ljubljana, Slovenia
[3] Instituto de Química, Depto. Físico-Química, Universidade Estadual Paulista-UNESP, Araraquara SP, Brazil

Abstract

Multiferroic materials simultaneously possess two or more ferroic orders, and enable a coupling interaction between them. Multiferroic yttrium manganite ($YMnO_3$) is known as a material that exhibits both antiferromagnetic and ferroelectric properties making it interesting for various technological applications. Nanocrystalline single-phased $YMnO_3$ was prepared for the first time by mechanochemical synthesis. A powder mixture of Y_2O_3 and Mn_2O_3 was mechanically treated in a planetary ball mill in air from 60 to 720 minutes. It was shown that the mechanochemical formation of $YMnO_3$ phase was initiated after 60 min and its amount increased gradually with increasing milling time. The cumulative energy introduced into the system during milling for 60 min was 86 kJ/g. After 240 min of milling time, a single-phase $YMnO_3$ could be obtained. The X-ray powder-diffraction analysis indicates that all as-prepared samples crystallize with an orthorhombic (*Pnma*) $YMnO_3$ structure. A detailed XRPD structural analysis is realized by Rietveld's structure refinement method. The resulting lattice parameters, relative phase abundances, crystallite sizes and crystal lattice microstrains were determined as a function of milling time. Particle size analysis along with SEM revealed the agglomeration of powders with prolonged milling time. However, the FE-SEM analyses prove that the primary particles (crystallites) are smaller than 100 nm. The magnetic properties of the obtained $YMnO_3$ powders were found to change as a function of the milling time in a manner consistent with the variation in the nanocomposite microstructure. In addition, small magnetic hysteresis at low temperature and a discrepancy between the ZFC and FC curves with negative paramagnetic Curie-Weiss temperature indicate that the obtained samples are basically anti-ferromagnetic with weak ferromagnetism. We have proposed that this behaviour could be associated with a modification of the magnetic interactions in the samples due to the presence of non-stoichiometry-related defects.

Key words: mechanochemistry, multiferroic materials; $YMnO_3$; microstructure; magnetic properties

EQUILIBRIUM STUDIES OF COPPER CATIONS EXCHANGE BY SYNTHETIC ZEOLITE X

Sandra Svilović, Mirka Jakovčević, Renato Stipišić, Davor Rušić

University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Teslina 10/V, Split, Croatia

Preliminary notice/ Prethodno priopćenje

Abstract
The importance of environmental protection in the last few decades, as industrial and economic growth have led to many forms of pollution threatening ecosystems, has resulted in the intensive study of zeolites as ion-exchangers. The use of this technique has dual application: for the removal of heavy metals from wastewaters and for the preparation of catalysts. For these reasons the equilibrium of sorption of copper ions from aqueous solutions using synthetic zeolite X has been studied by a batch technique. The experimental data obtained at constant temperature for different initial concentrations of copper solutions have been analyzed using six types of isotherm models: two two-parameter isotherms (Jovanovic and Halsey), two three-parameter isotherms (Radke-Prausnitz and Hill) and two four-parameter isotherms (Fritz-Schlunder and Baudu). Non-linear regression method was used in order to calculate the parameters of isotherms. According to chi-square value the most appropriate equation to describe the experimental equilibrium data was Radke-Prausnitz isotherm. This isotherm was combined with reactor model for batch reactor design.

Key words: copper, synthetic zeolite X, isotherms, reactor design

Sažetak
Važnost zaštite okoliša u zadnjih nekoliko desetljeća, s obzirom da je industrijski i ekonomski razvoj doveo do mnogih oblika zagađenja koji ugrožavaju ekosustave, rezultirala je intenzivnim istraživanjem zeolita kao ionskih izmjenjivača. Korištenje ove tehnike ima dvostruku primjenu: za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda i za pripremu katalizatora. Stoga je u radu istraživana ravnoteža sorpcije bakrovih iona iz vodene otopine primjenom sintetskog zeolita X u šaržnom reaktoru. Dobiveni eksperimentalni podaci, pri konstantnoj temperaturi za različite početne koncentracije otopine bakra, analizirani su korištenjem šest različitih modela izotermi. Dvije dvo-parametarske izoterme (Jovanovic i Halsey), dvije tro-parametarske izoterme (Radke-Prausnitz i Hill) i dvije četvero-parametarske izoterme (Fritz-Schlunder i Baudu). Parametri izotermi su izračunati korištenjem nelinearne regresijske analize. Na osnovu *chi-square* vrijednosti može se zaključiti da testirane eksperimentalne podatke najbolje opisuje Radke-Prausnitz izoterma. Stoga je ona ugrađena u reaktorski model za šaržni reaktor u cilju dizajniranja istog.

Ključne riječi: bakar, sintetički zeolit X, izoterme, konstrukcija reaktora

INTRODUCTION

Hazardous heavy metal pollution of the wastewater is one of the most important environmental problems in the world. It is evident from the literature that ion exchange is one of the most frequently studied techniques for the treatment of the wastewater [1]. Furthermore, in the manufacture of zeolite catalysts ion exchange of the heavy metals is also very important. Catalysts obtained by ion exchange, followed by a heat treatment are not only used to promote processes in the production field but also as environmental catalysts [2]. Amount of the metals that can be discharged into the watercourses is defined by the regulations, also, amount of the metal exchanged influence an activity of the catalyst. For this reasons it is important that amount of zeolite required to obtain an optimal percent of the exchange can be calculate [3, 4]. For this purpose equilibrium studies were performed, the best-fit isotherm was found and used for batch reactor design.

MATERIALS AND METHODS

Five different solutions containing copper ions were prepared by dissolving the appropriate amount of $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Kemika) in distilled water. The initial concentrations in the range from 7.864 mmol/L to 39.983 mmol/L were checked by Perkin Elmer Lambada 201 UV/VIS spectrophotometer.

The sorption was studied in 0.35 L batch reactors. Each batch reactor was filled with 0.2 L of metal solution and 1 g of synthetic zeolite X (Sigma-Aldrich). Size of zeolite particles was between 0.25 and 0.5 mm. The mixture was agitated at constant temperature of 298 K for 48 h. The samples, taken from suspension in equilibrium were filtrated and the concentration in the filtrate was also determinate by spectrophotometer.

The amount of copper retained in the zeolite phase, q_e, was calculated by eq. (1):

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \qquad (1)$$

where c_0 is the initial concentration of metal in solution (mmol/L), c_e is concentration of metal in solution at equilibrium (mmol/L), V is the volume of solution (L), and m is the mass of the synthetic zeolite X (g) [5].

RESULTS AND DISCUSSION

Equilibrium isotherm models

Sorption isotherms are widely used to characterize equilibrium data for retention of chemicals in the solid phase. The parameters of these equations often provide some insight into the sorption mechanism, the surface properties and affinity of the sorbent. In this work in order to analyze equilibrium data six less common used isotherms were tested using non-linear regression analysis.

Table 1. Adsorption isotherms [6-8]

Two-parameter isotherm models		
Jovanovic	$q_e = q_{\max}(1-e^{-k_J c_e})$	(2)
Halsey	$q_e = \left(\frac{k_H}{c_e}\right)^{1/n_H}$	(3)
Three-parameter isotherm models		
Hill	$q_e = \frac{q_{\max} c_e^n}{k_D + c_e^n}$	(4)
Radke-Prausnitz	$q_e = \frac{a_{RP} r_{RP} c_e^{\beta}}{a_{RP} + r_{RP} c_e^{\beta-1}}$	(5)
Four-parameter isotherm models		
Fritz-Schlunder	$q_e = \frac{A}{B}(c_e)^{a-b}$	(6)
Baudau	$q_e = \frac{q_{\max} b_0 (c_e)^{(1+x+y)}}{1+b_0}$	(7)

where q_{max} is maximum sorption capacity (mmol/g), k_J is Jovanovic isotherm constant, k_H and n_H are Halsey isotherm constants, k_D is Hill isotherm constant, n_H is Hill cooperativity coefficient of the binding interaction, a_{RP}, r_{RP} are Radke-Prausnitz isotherm constants, β is Radke-Prausnitz isotherm model exponent, A, B, a, b are Fritz-Schlunder isotherm parameters, b_0, x, y are Baudau isotherm parameters.

As representatives of two-parameter isotherms Jovanovic and Halsey models were chosen. According to the chi-square value (Table 1) these two isotherms show almost the same goodness of fit. Although Jovanovic's model is very similar to the Langmuir's model, considering a monolayer sorption and no lateral interactions, while Halsey's model is suitable for describing multilayer sorption on heterogeneous solids [9,10]. Though, chi-

square values obtained had low values these isotherms weren't the best fit isotherms for the presentations of the experimental equilibrium data.

Also, in the present study two three-parameter isotherms were tested: Radke-Prausnitz and Hill. The Radke-Prausnitz isotherm was found to exhibit the best fit to the experimental data among all isotherms used. At high concentrations, this isotherm becomes Freundlich isotherm while for $n_{RP} = 0$, it yields the Langmuir isotherm [11].

Among four-parameter isotherms Fritz-Schlunder and Baudau isotherms were analyzed. The results obtained, using these isotherms, showed the same goodness of fit for both isotherms with low values of χ^2 but still higher than those obtained for Radke-Prausnitz isotherm.

The values of maximum sorption capacity which can be calculated using three isotherms in the case of Jovanovic and Hill models were slightly lower than experimental value, while Baudu model gave a slightly higher value.

Table 2. Adsorption isotherms and statistical comparison values

Isotherm	Parameter	
	q_{max} exp. (mmol/g)	1.661
Jovanovic	q_{max}	1.616
	k_J	1.853
	χ^2	0.0120
Halsey	k_h	0.091
	n_h	-10.685
	χ^2	0.0118
Hill	q_{max}	1.615
	k	6.102
	n	0.033
	χ^2	0.0121
Radke-Prausnitz	r_{RP}	1.539
	k_{RP}	6.862
	n_{RP}	0.028
	χ^2	0.0012
Fritz-Schkunder	A	1.118
	B	0.893
	α	0.964
	β	0.871
	χ^2	0.0119
Baudu	q_{max}	1.698
	b	2.807
	x	-0.103
	y	-0.804
	χ^2	0.0119

Design of batch reactor using isotherm data

Mass balance in batch reactor for copper ion exchange on synthetic zeolite X can be given as [12]:

$$V(c_0 - c_t) = m(q_0 - q_t) \tag{8}$$

in equilibrium: $c_t \to c_e \qquad q_t \to q_e$

if $q_0 = 0$ and since Radke-Prausnitz isotherm showed best fit with experimental data equation (8) becomes:

$$V(c_0 - c_t) = m\frac{a_{RP} r_{RP} c_e^{\beta}}{a_{RP} + r_{RP} c_e^{\beta-1}} \tag{9}$$

that is:

$$m = V\frac{(c_0 - c_t)}{\dfrac{a_{RP} r_{RP} c_e^{\beta}}{a_{RP} + r_{RP} c_e^{\beta-1}}} \tag{10}$$

Equation (10) allows calculation of the mass of zeolite needed for the given volume of copper solution, initial concentration and percentage of copper exchange. Fig. 1. shows a series of plots for the 60, 80 and 90% of copper exchange. For example, from this figure can be seen that amount of zeolite needed for 80% exchange from 30L solution is 170.436 g.

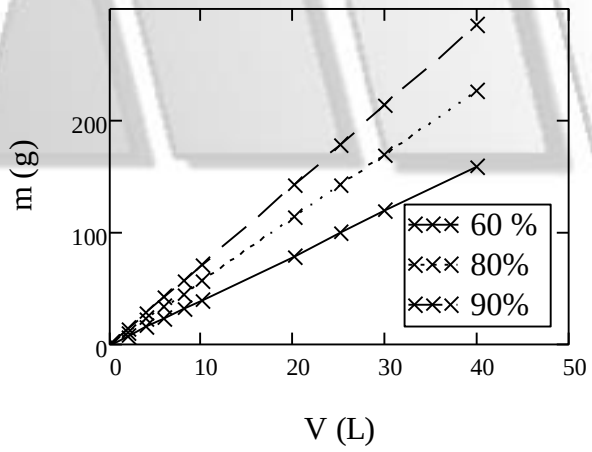


Figure 1. Mass of the zeolite against volume of the copper solution treated for different percentages of copper exchange (c_0= 10 mmol/L; T= 298 K)

To conclude, objective of this study was to test equilibrium sorption data of copper ions exchange on synthetic zeolite X in agitated and temperature controlled batch reactor. Six isotherms were applied to describe the equilibrium data. The best fit for the equilibrium data was obtained with Radke-Prausnitz isotherm. So it was used for batch reactor design.

REFERENCES

[1] F. Fenglian, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, Journal of Environmental management, 92 (2011) 407-418.
[2] V. J. Inglezakis and S. G. Poulopoulos, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Elsevier, New York, 2006.
[3] M. N. Munshieva, Propylene Dimerization Over Nickel-Ion Exchanged Zeolites in the Liquid Phase, Turkish Journal of Chemistry 25 (2001) 419-423.
[4] S. Ozturk, S. Senkan, Discovery of new fuel-lean NO reduction catalyst leads using combinatiorial methodologies, Applied Catalysis B: Envirinmental 38 (2002) 243-248.
[5] S. Svilović, D. Rušić, R. Žanetić, Thermodynamics and Adsorption Isotherms of Copper Ions Removal from Solutions Using Synthetic Zeolite X, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 22 (2008) 299-305.
[6] G. Alberti, V. Amendola, M. Pesavento, R. Biesuz, Coordination Chemistry reviews, 256 (2012) 28-45.
[7] D. Das, G. Basak, V. Lakshmi, N. Das, Kinetics and equilibrium studies on removal of zinc (II) by untreated and anionic surfctant treated dead biomass of yeast: batch and column mode, Biochemical Engineering Journal, 64 (2012) 30-47.
[8] K. Y. Foo, B. H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, Chemical Engineering Journal 156 (2010) 2-10
[9] A. M. M. Vargas, A. L. Cazetta, M. H. Kunita, T. L. Silva, V. C. Almeida, Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetics models, Chemical Engineering Journal 168 (2011) 722-730.
[10] M. R. Samarghandi, M. Hadi, S. Moayedi, F. Barjasteh Askari, Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon, Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering, 6 (2009) 285-294.
[11] D. Schimmel, K. C. Fagnani, J. B. Oliveria dos Santos, M. A. S. D. Barros, E. Antonio da Silva, Adsorption of torquoise blue QG reactive dye on commercial activated carbon in batch reactor: kinetic and equilibrium studies, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 27 (2010) 289-298.
[12] B. H. Hameed, Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste, Journal of Hazardous Materials 154 (2008)

INFLUENCE OF DEEP CRYOGENIC TREATMENT ON TOOL LIFE OF CARBIDE INSERTS

UTJECAJ DUBOKOG HLAĐENJA NA TROŠENJE REZNIH PLOČICA OD TVRDOG METALA

Sanja Šolić, Zdravko Schauperl, Branko Karalić

University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, 10000 Zagreb, I. Lučića 1

Preliminary notice/ Prethodno priopćenje

Abstract
Deep cryogenic treatment has been recognized for some time in the industry of cutting tools as a procedure that can contribute to better wear resistance of cutting tools. This paper presents the results of the investigation of the influence of deep cryogenic treatment on flank wear of commercial carbide inserts ISO P-35. In the investigation the standard machinability test was performed on the AISI D3 steel as the workpiece material. The wear of carbide inserts was determined by measuring the flank wear and the total flank wear time. The investigation showed that deep cryogenic treatment had influence on decrease of the flank wear of the ISO P-35 carbide inserts, but it also showed that AISI D3 steel with its properties is not suitable for performing the machinability tests because it does not allow the detailed tracking of the changes in flank wear of the carbide inserts.

Key words: Deep cryogenic treatment, cutting tools, carbide inserts, flank wear

Sažetak
Postupak dubokog hlađenja već dulje vrijeme je u industriji reznih alata priznat kao postupak kojim se povećava otpornost na trošenje alata. U ovom su radu prikazani rezultati istraživanja utjecaja dubokog hlađenja na trošenje stražnje površine reznih pločica ISO P-35. U radu je metodom ispitivanja obradivosti jednom oštricom na tokarskom stroju obrađivan čelik AISI D3. Trošenje reznih pločica određivano je mjerenjem trošenja stražnje površine te vremena potpunog istrošenja rezne pločice. Istraživanje je pokazalo da je duboko hlađenje utjecalo na smanjenje trošenja stražnje površine reznih pločica ISO P-35, ali i da je obrađivani čelik AISI D3 prezahtjevan za provedbu ispitivanja obradivosti te svojim svojstvima ne omogućuje detaljno praćenje utjecaja dubokog hlađenja na trošenje reznih pločica od tvrdog metala.

Ključne riječi: duboko hlađenje, rezni alati, tvrdi metal, trošenje stražnje površine

UVOD

Trajnost reznih alata ima vrlo važnu ulogu u povećanju produktivnosti te je vrlo bitan ekonomski faktor u proizvodnji. Obradu odvajanjem čestica karakteriziraju vrlo visoke temperature na mjestu kontakta alata i obratka te ukoliko rezni alati ne posjeduju visoku tvrdoću u toplom stanju i otpornost na popuštanje dolazi do vrlo brzog odstupanja dimenzija alata što će rezultirati dimenzijskom netočnošću obratka i vrlo brzim istrošenjem alata. S ciljem povećanja otpornosti na trošenje reznih alata kontinuirano se radi na istraživanju različitih postupaka i obrada koji će doprinijeti što manjem trošenju alata, a time i boljom produktivnosti i financijskoj isplativosti. U posljednje vrijeme sve se više istražuje utjecaj pothlađivanja i dubokog hlađenja na otpornost na trošenje reznih alata izrađenih od tvrdog metala. Duboko hlađenje je postupak kojim se rezni alati ohlađuju na vrlo niske temperature, ispod – 120 °C pri kojima dolazi do različitih morfoloških promjena koje kao posljedicu imaju povećanje otpornosti na trošenje i produljenje trajnosti reznih alata. Ispitivanje utjecaja dubokog hlađenja u velikoj većini se odnosi na čelike, dok je samo nekoliko znanstvenih radova objavljeno u kojima je ispitivan utjecaj dubokog hlađenja na tvrde metale [1-8]. Rezultati ispitivanja ukazuju da se može pretpostaviti kako će morfološke promjene uslijed dubokog hlađenja tvrdih metala u kombinaciji sa nanošenjem tankih tvrdih prevlaka visoke otpornosti na trošenje značajno doprinijeti produljenju trajanja reznih alata. Nekoliko istraživanja [9 - 12] pokazalo je da tvrdi metali vrlo dobro reagiraju na duboko hlađenje. Yong et. al [10] duboko su hladili rezne pločice glodala čime su ostvarili povećanje trajnosti alata od 28.9–38.6%. Utvrdili su da, za razliku od čelika, kod tvrdih metala ne postoji martenzitna faza te su stoga sva povećanja otpornosti na trošenje i produljenje trajanja alata posljedica nekih drugih mikrostrukturnih mehanizama. Rezultati istraživanja istog autora [11] pokazali su da duboko hlađenje značajno utječe na smanjenje zareznog trošenja (chipping) reznih oštrica te u znatno manjoj mjeri na smanjenje trošenja stražnje površine (flank wear). U istom istraživanju zaključeno je da će duboko hlađenje značajno utjecati na smanjenje trošenja reznih pločica od tvrdog metala pri srednjim parametrima obrade, ali da pri parametrima grube i vrlo grube obrade duboko hlađenje nema gotovo nikakav utjecaj. Seah et al. [12] su pokazali da duboko hlađenje WC- Co reznih pločica značajno utječe na trajnost i svojstva tih pločica pri velikim brzinama rezanja. U istraživanju su zaključili da duboko hlađenje volfram karbida uzrokuje povećanje karbida η-faze, a što su dokazali analizom na SEMu te su to povezali sa povećanjem otpornosti na zarezno trošenje i plastičnu deformaciju oštrice pri rezanju te sa smanjenjem žilavosti.

U ovom radu ispitivan je utjecaj dubokog hlađenja na trošenje i trajnost komercijalnih ISO P-35 reznih pločica pri uvjetima grube obrade alatnog čelika za hladni rad AISI D3.

EKSPERIMENTALNI DIO

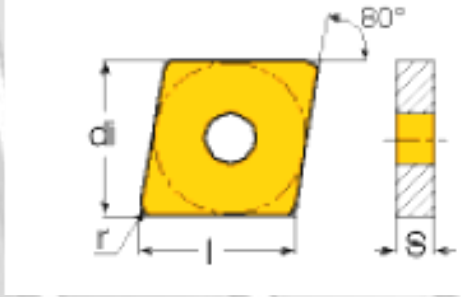
Materijal i provedene toplinske obrade

U radu su korištene rezne pločice standardne oznake ISO P-35 od tvrdog metala baziranog na volfram karbidu i kobaltu kao vezivu legiranog titan karbidom, tantal karbidom i niobij karbidom. U tablici 1 prikazan je prosječni kemijski sastav reznih pločica ISO P-35. Pločice P-35 prema svojim svojstvima predviđene su za srednju i grubu obradu čelika i čeličnih ljevova.

Tablica 1: Prosječni kemijski sastav tvrdog metala reznih pločica ISO P-35

Faze	WC	Co	TiC	TaC	NbC
vol, %	74,23	ostalo	6,39	5,75	2,26

Rezne pločice oblikom i dimenzijama odgovaraju ISO standardu CNMA 120408, slika 1 i tablica 2.



Slika 1: Pločica CNMA 120408 [13]

Tablica 2: Dimenzije reznih pločica [13]

Oznaka	***l*, mm**	***di*, mm**	***S*, mm**	***r*, mm**
CNMA 120408	12,90	12,700	4,76	0,80

Duboko hlađenje je provedeno u tekućem dušiku (- 196 °C) u trajanju od 24 h. Pločice su vrlo sporo uronjene u tekući dušik te su nakon 24 h vrlo sporo ugrijane do sobne temperature. Nakon provedenog dubokog hlađenja na obje grupe uzoraka mjerena je mikrotvrdoća. Mikrotvrdoća je izmjerena na tvrdomjeru Tukon 2100 B, Instron Wilson – Wolpert silom utiskivanja 9,81 N (HV 1).

Ispitivanje obradivosti („machinability test“)

Ispitivanje obradivosti se uobičajeno provodi kako bi se vidjelo na koji način se alat ili obradak ponašaju u približno realnim radnim uvjetima u kojima se istovremeno pojavljuje više različitih mehanizama trošenja. U tu svrhu najčešće se provodi ispitivanje trošenja jednoreznim alatom ili test tokarenja (eng. single point cutting tool machinability test, turnig test) prema ISO 3685:1993 – „Tool life testing with single point turning tools“.

U ovom istraživanju ukupno je korišteno šest reznih pločica, tri duboko hlađene i tri netretirane. Na svakoj reznoj pločici korištene su dvije rezne oštrice (od moguće četiri), čime je za duboko hlađeno i netretirano stanje dobiveno po 6 reznih oštrica.

Za materijal obratka odabran je čelik AISI D3. Obradak je u obliku trupca dimenzija Φ 200 x 500 mm, u žarenom stanju, tvrdoće do 250 HB. Kemijski sastav čelika prikazan je u tablici 3.

Tablica 3: Kemijski sastav čelika obratka AISI D3

Oznaka čelika	Kemijski sastav				
	% C	% Si	% Mn	% Cr	% Fe
AISI D3	2,00	0,25	0,35	11,50	ostalo

Materijal obratka je visokokvalitetni ledeburitni alatni čelik za hladni rad. Upotrebljava se za visokoučinske rezne alate (matrice i žigove), alate za štancanje, obradu drva, valjanje navoja, duboko vučenje itd.

Parametri obrade za probno rezanje odabrani su prema preporuci proizvođača za obradu odvajanjem čestica čelika AISI D3 tokarenjem reznim pločicama od tvrdog metala. Parametri obrade optimirani su u nekoliko koraka u probnom rezanju, a konačno odabrani prikazani su u tablici 4.

Tablica 4: Parametri obrade pri ispitivanju trošenja rezanjem jednom oštricom

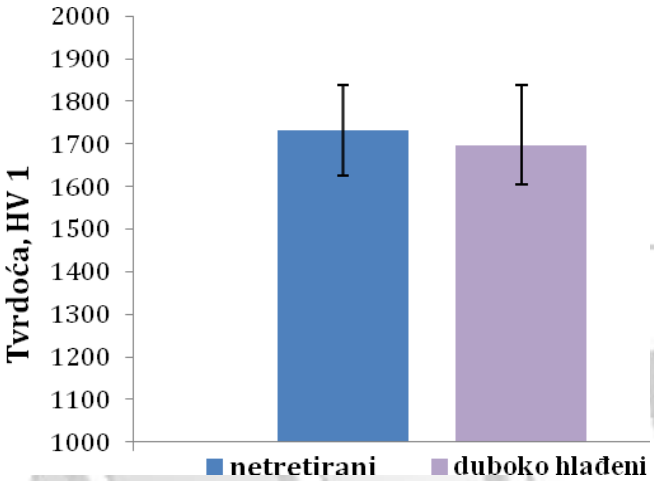
Brzina rezanja v_c, m/min	Posmak f, mm/o	Dubina rezanja a_p, mm
130	0,1	0,5

Za procjenu trošenja reznih pločica odabrana je kontinuirana obrada u trajanju od 15 min, nakon koje je mjereno trošenje stražnje površine rezne oštrice. Ukoliko je do potpunog istrošenja došlo u kraćem vremenu od predviđenog obrada je prekinuta i to vrijeme je uzeto kao konačno vrijeme trajanja oštrice. Ispitivanje je provedeno na tokarskom obradnom centru SBL 500 proizvođača Trens Trenčin u Laboratoriju za alatne strojeve

Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Odabrana je suha obrada, bez korištenja sredstava hlađenja i podmazivanja.

REZULTATI I DISKUSIJA

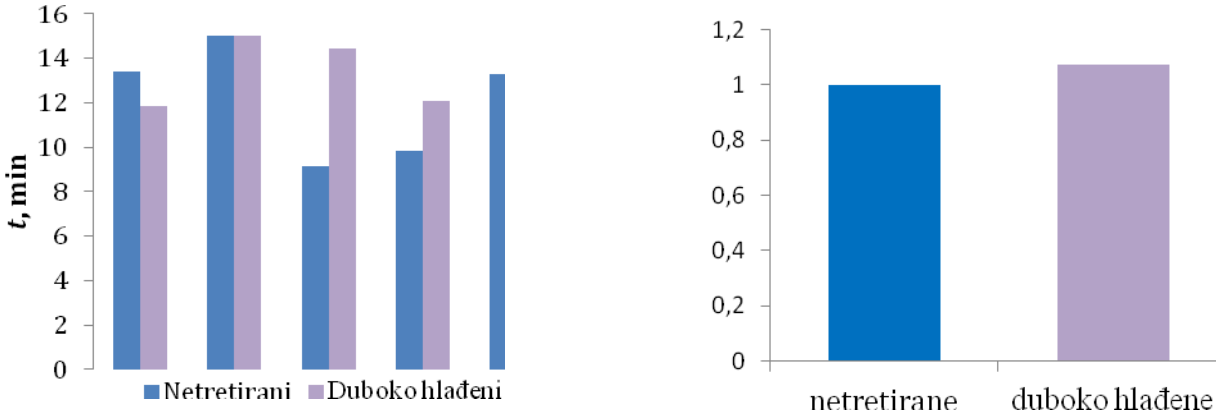
Rezultati ispitivanja tvrdoće na netretiranim i duboko hlađenim reznim pločicama ISO P-35 prikazani su na slici 2.



Slika 2: Rezultati mjerenja mikrotvrdoće HV 1

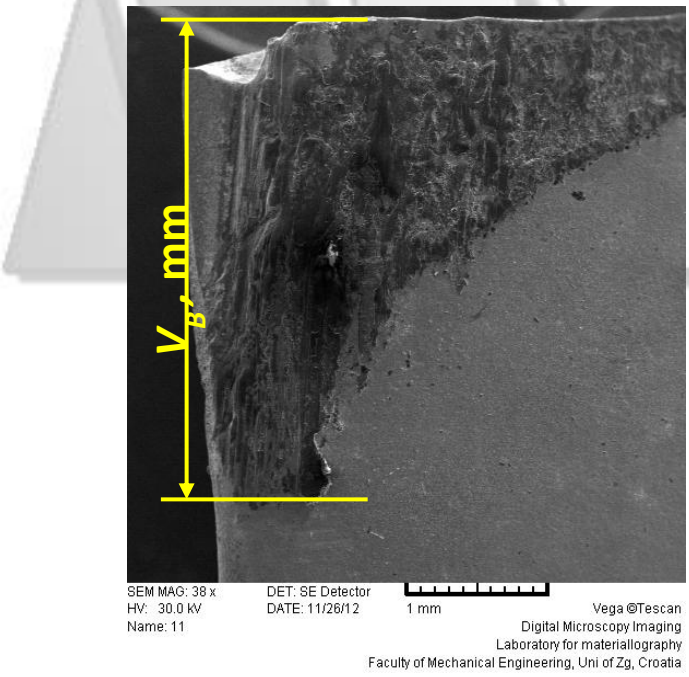
Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće pokazuju neznatno manje vrijednosti tvrdoće kod duboko hlađenih uzoraka. Razlika u tvrdoćama iznosi oko 2 % iz čega se može zaključiti da duboko hlađenje u ovom ispitivanju nije utjecalo na vrijednosti mikrotvrdoće HV 1 kod tvrdog metala ISO P-35.

Rezultati ispitivanja obradivosti pokazuju da su u prosjeku dulje vrijeme do potpunog istrošenja izdržale duboko hlađene rezne pločice. Duboko hlađene pločice su trajale prosječno 1,28 min dulje od netretiranih pločica. Na slici 3 prikazana su vremena obrade svih šest korištenih pločica te relativna duljina trajanja netretiranih pločica u odnosu na duboko hlađene.



Slika 3: Rezultati ispitivanja obradivosti, vrijeme u obradi:
a) prosječno vrijeme u obradi koje su pločice bez prevlake izdržale pri kontinuiranom rezanju u vremenu do maksimalno 15 min
b) relativna duljina trajanja netretiranih u odnosu na duboko hlađene rezne pločice

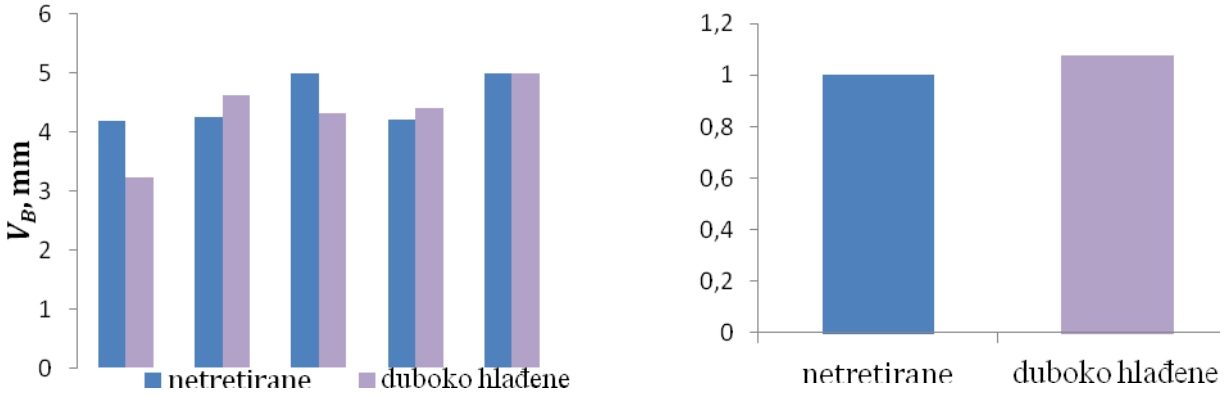
Nakon obrade pločice su analizirane na scanning elektronskom mikroskopu SEM – TESCAN VEGA TS5136LS u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Na pločicama je mjereno trošenje stražnje površine alata, V_B, mm. Na slici 4 prikazano je trošenje stražnje površine oštrice nakon tokarenja u trajanju od 15 min.



Slika 4: Rezna oštrica pločice ISO P-35 nakon kontinuirane obrade u trajanju od 15 min

Analizom istrošenih oštrica na SEM-u uočeno je intenzivno trošenje svih reznih oštrica te su gotovo sve stražnje površine potpuno istrošene. Također uočeno je i kratersko trošenje

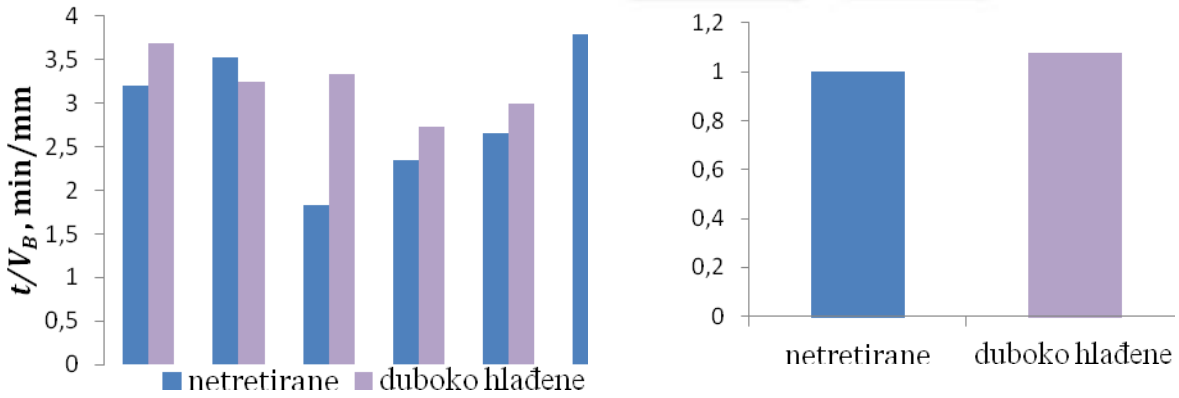
prednje površine rezne oštrice na svim pločicama. Na slici 5 prikazani su rezultati mjerenja trošenja stražnje površine reznih oštrica.



Slika 5: Rezultati mjerenja trošenja stražnje površine reznih oštrica
a) trošenje stražnje površine rezne oštrice, V_B, mm
b) relativna vrijednost trošenja stražnje površine duboko hlađenih reznih oštrica u odnosu na netretirane

Iz rezultata je vidljiva izjednačenost trošenja stražnjih površina. Razlika prosjeka trošenja manja je od 1% te je trošenje manje kod netretiranih pločica.

Budući da sve oštrice nisu bile u zahvatu jednako vrijeme napravljen je i kvalitativni prikaz s odnosom vrijednosti trošenja stražnje površine i vremena oštrice u zahvatu. Prikaz tog omjera dan je na slici 6.



Slika 6: Omjer vremena provedenog u zahvatu i trošenja stražnje površine reznih oštrica

Omjer vremena provedenog u zahvatu i trošenja stražnje površine govori u prilog duboko hlađenim reznim pločicama. Prosječni omjer vremena i trošenja za netretirane pločice

iznosi 2,9 min/mm, a za duboko hlađene 3,11 min/min. Dakle duboko hlađene pločice su u prosjeku nešto bolje, točnije za oko 7,5%.

ZAKLJUČAK

Dosadašnja istraživanja su pokazala da duboko hlađenje utječe na poboljšanje svojstava alatnih materijala. Literatura pokazuje da je duboko hlađenje uspješno primijenjeno i na rezne pločice od tvrdih metala te da doprinosi povećanju otpornosti na trošenje te na produljenje trajnosti alata. U radu je ispitan utjecaj dubokog hlađenja na rezne pločice od tvrdog metala ISO P-35. Ispitana je tvrdoća te je provedeno ispitivanje obradivosti na čeliku AISI D3 kao materijalu obratka. Dobiveni rezultati pokazali su da duboko hlađenje nije utjecalo na promjenu tvrdoće reznih pločica. Kod ispitivanja obradivosti duboko hlađene rezne pločice su u prosjeku izdržale dulje vrijeme u zahvatu od netretiranih pločica prije potpunog istrošenja, za nešto više od 10 %. Konačno istrošenje stražnje površine je približno jednako za obje grupe reznih pločica.
Iako je vrsta rezne pločice prema svojstvima namijenjena za strojnu obradu čelika AISI D3, rezultati ispitivanja pokazuju da su svojstva tog čelika (nehomogenost mikrostrukture, karbidne nakupine) ne omogućuju točno praćenje trošenja stražnje površine reznih pločica jer sve pločice nisu u zahvatima u jednakim uvjetima što kod pojedinih pločica uzrokuje znatno brže potpuno istrošenje.

LITERATURA

[1] H. Schulz, J. Dorr, I.J. Rass, M. Schulze, T. Leyendecker, G. Erkens, Performance of oxide PVD-coatings in dry cutting operations, Surf. Coat. Technol. 146–147 (2001) 480–485.

[2] P.A. Dearnley, E.M. Trent, Wear mechanisms of coated carbide tools, Met. Technol. 9 (1982) 60–75.

[3] R.F. Barron, Low temperature properties of engineering materials, Cryogenic Systems, McGraw-Hill, New York, 1996, pp. 15–23.

[4] M. Albert, Cutting tools in the deep freeze, Mod. Mach. Shop 64 (8) (1992) 55–61.

[5] T.P. Sweeny, Deep cryogenics: the great cold debate, Heat Treat. 18 (2) (1986) 28–32.

[6] M. Kosmowski, The promise of cryogenics, Carbide Tool J. (1981) 26–30. [14] D.N. Collins, Deep cryogenic treatment of tool steels, a review, Heat Treat. Met. 2 (1996) 40–42.

[7] T.V.S. Reddy, T. Sornakumar, M.V. Reddy, R. Venkataram, Machinability of C45 steel with deep cryogenic treated tungsten carbide cutting tool inserts, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 27 (2009) 181–185.

[8] S.S. Gill, J. Singh, R. Singh, H. Singh, Metallurgical principles of cryogenically treated tool steels-a review on the current state of science, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 10.1007/s00170-010-2935-5.

[9] S.S. Gill, J. Singh, H. Singh, R. Singh: Investigation on wear behaviour of cryogenically treated TiAlN coated tungsten carbide inserts in turning, Int. J. Mach. Tools & Manuf. 51 (2011) 25–33

[10] A.Y.L. Yong, K.H.W. Seah, M. Rahman, Performance of cryogenically treated tungsten carbide tools in milling operations, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 32 (2007) 638–643.

[11] A.Y.L. Yong, K.H.W. Seah, M. Rahman, Performance evaluation of cryogenically treated tungsten carbide tools in turning, Int. J. Mach. Tools Manuf. 46 (2006) 2051–2056.

[12] K.H.W. Seah, M. Rahman, K.H. Yong, Performance evaluation of cryogenically treated tungsten carbide cutting tool inserts, Proc. Inst. Mech. Eng. Part B: J. Eng. Manuf. 217 (2003) 29–43.

[13] www.iscar.com

PROPERTY CHANGES OF FISHING NETS MADE OF POLYAMIDE 6 AFTER SIMULATED AGEING

PROMJENE SVOJSTAVA RIBARSKIH MREŽA IZRAĐENIH OD POLIAMIDA 6 U UVJETIMA SIMULIRANOG STARENJA

Antoneta Tomljenović[1], Andreja Bašak[1], Kristina Rusak[1], Zorana Kovačević[1], Roshan Paul[2], Marolda Brouta-Agnésa[2]

[1] University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, Prilaz baruna Filipovića 28a, HR-10000 Zagreb, Croatia
[2] LEITAT Technological Center, C/ de la Innovació, 2, ESP-08225 Terrassa (Barcelona), Spain

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
The durability testing of fishing nets is not defined by the normative regulations, nor are the impacts of the usage conditions on their functionality fully clarified. The durability evaluation of netting yarns and knotted netting made of polyamide 6 (PA6) was carried out by investigating the influence of solar radiation and sea salt (NaCl) separately in the laboratory simulated ageing conditions; and the combined effects of sea water, solar radiation and all atmospheric influences through simulation of real application conditions. The samples were exposed to artificial light source in a Xenotest, neutral salt spray (NSS) in a salt spray cabinet for 60 hours and in natural environment at a Croatian island Lošinj during two months, where the samples were repeatedly immersed in seawater during night and during day they were exposed to direct solar radiation. The surface characterization of PA6 netting samples was carried out using SEM analysis. With the aim of determining the tensile property changes, breaking force, knot breaking force and elongation of netting yarns and mesh breaking force were examined in the dry and wet state. The results indicated that the exposure of PA6 netting materials to simulated ageing in a relatively short period of time affect the change of investigated properties.
Key words: fishing nets, polyamide 6, ageing simulation, tensile properties, SEM

Sažetak
Ispitivanje trajnosti ribarskih mreža nije definirano normativnom regulativom, a utjecaj uvjeta uporabe na njihovu funkcionalnost nije u potpunosti razjašnjen. U radu je provedeno vrednovanje trajnosti mulifilamentne i končane pređe za izradu ribarskih mreža te uzlane mreže izrađene iz poliamida 6 (PA6) ispitivanjem zasebnog utjecaja sunčeva zračenja i morske soli (NaCl) u laboratorijskim uvjetima simuliranog starenja te kombiniranog utjecaja morske vode, sunčeva zračenja i svih atmosferilija kroz simulaciju stvarnih uvjeta primjene u prirodnom okruženju. Uzorci su izlagani standardnom umjetnom svjetlu ksenonske lampe uz okišnjavanje u Xenotest-u i djelovanju 5%-tne otopine NaCl u slanoj komori u vremenu od 60 sati te starenju u prirodnim uvjetima na otoku Lošinju, gdje su dva mjeseca tijekom noći namakani u morskoj vodi, a tijekom dana izlagani djelovanju sunčeva zračenja. Karakterizacija površinskih promjena ispitivanih PA6 materijala provedena je primjenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). U svrhu definiranja promjena vlačnih svojstava ispitana je prekidna sila, prekidna sila u uzlu i istezljivost pređe te prekidna sila oka mreže u suhom i mokrom stanju. Utvrđeno je da simulirano starenje i nakon relativno kratkog vremena izlaganja utječe na promjene ispitivanih svojstava PA6 materijala namijenjenih izradi ribolovnih alata.
Ključne riječi: ribarske mreže, poliamid 6, simulacija starenja, vlačna svojstva, SEM

INTRODUCTION

Fishing net, as a textile product from the group of technical textiles made mainly from the synthetic polymers, along with other environmental pollutants of poor biodegradability (PE-LD bags, PET bottles, etc.), represents serious ecological problem. The growing environmental problem is associated with the pollution of sea water by discarded nets that are becoming a trap for sea animals [1-5]. The usual practice is to reject and replace fishing nets after two years of usage due to reduction of their quality. This paper addresses these problems, mainly because of the forthcoming Croatian accession to the European Union, but also due to the current practices of disposal of fishing nets - disposal on dry landfills and throwing into the sea.

Studies have shown that sunlight, as well as sea water, sand, lubricants for various machine parts, wear and different loads (Figure 1) affecting changes in the properties of fishing nets. Although these issues are well addressed in the literature [6-14], the durability testing of fishing nets is not defined by the normative regulations, nor the impacts of the usage conditions on their functional properties is fully clarified. The ageing is determined mainly by verifying the change of their strength.

a. b. c. d.

Figure 1. Fishing nets usage in the Croatian sea water

For these reasons, and due to the fact that in the Croatian sea water the fishing nets mostly used were made of polyamide yarns (PA6 and PA6.6), in this study the durability evaluation of netting materials (multifilament and twisted netting twines for fishing nets and knotted netting) made of polyamide 6 (PA6) was carried out. In order to predict their quality and possible damages, the aim of the paper is to investigate the influence of solar radiation and sea salt (NaCl) separately in the laboratory simulated ageing conditions, and also the determination of the combined effects of sea water, solar radiation and all atmospheric influences through simulation of real application conditions in the natural environment. In order to characterize the influence of simulated ageing, an analysis of surface changes of the tested materials and changes of tensile properties in dry and wet conditions were carried out - using standardized test methods for evaluating the quality of netting yarns and knotted nettings.

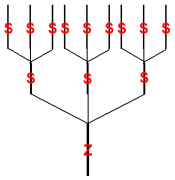
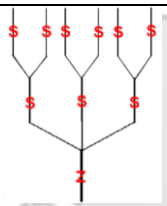
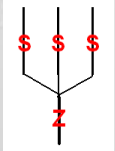
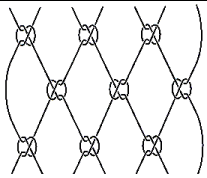
MATERIALS AND METHODS

Materials

The investigations were performed on polyamide 6 netting twines for fishing nets (A, B and C) of different construction, made of same multifilament yarn (F), and knotted netting

made of netting twine C (K), manufactured by Tvornica mreža i ambalaže d.o.o.,Biograd, Croatia. The characteristics of the tested netting materials and the labels that will be used hereinafter are shown in Table 1.

Table 1. Constructional characteristics of investigated netting yarns and knotted netting

Sample	Scheme	Characteristics
Multifilament netting twine, F		linear density: 1915 dtex; colour: white; number of single monofilaments: 280 yarn designation: 1915 dtex f 280 t0
Cabled netting twine, A		linear density: 1955,5 tex; colour: white; number of twisted multifilaments: 9 yarn designation: 191,5 tex x 3x3; R 1955,5 tex Z
Cabled netting twine, B		linear density: 1335,5 tex; colour: white; number of twisted multifilaments: 6 yarn designation: 191,5 tex x 2x3; R 1335,5 tex Z
Netting twine, C		linear density: 653,5 tex; colour: white; number of twisted multifilaments: 3 yarn designation: 191,5 tex x 3; R 653,5 tex Z
Knotted netting made of netting twine C, K		two yarn system, N direction (N-stretch) mesh size(mesh opening): 18,3 mm

Ageing simulation

With purpose of ageing simulation, and determination of separate influences of solar radiation and sea salt (NaCl) on the properties of PA6 netting materials, the samples of multifilament, netting twines and knotted netting were exposed to:

- *Artificial light source* in an Atlas Xenotest Alpha (Figure 2a.) for 60 hours according to the EN ISO 105-B04, where the samples were kept under Xenon arc lamp and water sprayed for 1 minute at each 30 minute interval. Test conditions: chamber temperature: 35 ± 2 °C, chamber humidity: 40% ± 5%, irradiance: 60 W/m² (300-400 nm), filters: Xenochrom 300. Label of samples: X.
- *Neutral salt spray (NSS)* in a salt spray cabinet (Figure 2b.), primarily intended for testing the resistance to corrosion in artificial atmosphere, where the samples were sprayed

with a standardized 5% solution of NaCl for 60 hours, in the form of skein laid at the angle of 20°, according to the EN ISO 9227. Test conditions: NaCl solution: 50 ± 5 g/l, pH: 6.5-7.2, collection solution average: 1-2 ml/hour in approx. 80 cm^2, chamber temperature: 35 ± 2 °C, humidifier temperature: 50 ± 5 °C. Label of samples: S.

a. b.

Figure 2. Simulated ageing: a. Xenotest , b. salt spray cabinet

With the aim of simulating the end use atmospheric conditions of the tested yarns and to determine their durability and resistance to impact of weather, all the samples were aged in *natural environment* at a Croatian island Lošinj (44° 32' latitude and 12° 28' longitude) during two months (1st August – 30th September 2011). With purpose of determination of the combined effects of sea water, solar radiation and all atmospheric influences, during the night the samples had been repeatedly immersed in fresh seawater of average temperature: 22 ºC (Figures 3c., 3d.), and during the day exposed to direct solar radiation according to the EN ISO 105-B03 (Figures 3a., 3b.) under the following conditions - average ambient temperature: 24.5 ºC, average relative humidity: 58.5 %, total number of sunny hours: 680.8, a total ultraviolet radiant energy (measured by 306 nm wavelength): 120610 J/m^2 and average monthly precipitation (rain): at August 15.9 mm and at September 10.5 mm per day. The samples, wound on a suitable brackets (Figures 3a., 3b.), were turned face south and were hung up on a rope with the aim of allowing their free rotation and avoiding damage under the impact of wind (average wind force: 2.4 Beaufort numbers). Label of samples: N.

a. b. c. d.

Figure 3. Ageing in natural environment: a., b. influence of solar radiation and all atmospheric agents; c., d. influence of sea water

Test methods

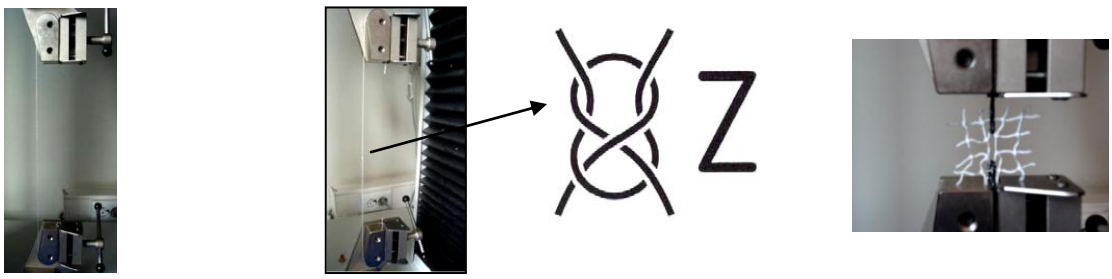
The surface characterization of the untreated and aged multifilament netting yarns samples was carried out using **SEM analysis** by Scanning Electron Microscope, FE-SEM,

MIRA, Tescan under suitable magnification. Before analysis, each sample was fixed on a standard sample holder, and coated with Au/Pd admixture to an extent of 90/10% using SC7620 Mini Sputter coater.

With purpose of determination of the **tensile properties** changes after ageing simulation, all the netting samples were examined in different ways according to the standardised methods for netting structures, in the dry and wet state:

- according to the EN ISO 1805 - breaking force of multifilament netting twine (F), using strength tester Tensolab 3000, Mesdan (Figure 4a.)., with the following requirements: number of measurements: 20, sample length: 250 mm, mean duration of the test: 20 ± 3 s
- according to the EN ISO 1805- breaking force and knot breaking force of twisted netting twines (A, B and C), using strength tester Tensolab 3000, Mesdan, with the following requirements: number of measurements: 20, sample length: 250 mm, mean duration of the test: 20 ± 3 s. Knotted netting yarns were tested with the Z weaver's knot. All four ends of the weaver's knot were fastened in the holding devices. Each holding device holds the two ends of the same yarn of the approximately the same length (Figure 4b., c.). If the sample does not break in the knot, this test shall be discarded.
- according to the ISO 3790 - elongation of twisted netting yarns (A, B and C), using strength tester Tensolab 3000, Mesdan, with the following requirements: number of measurements: 20, sample length: 250 mm, mean duration of the test: 30 ± 3 s. A prescribed length of netting yarn is extended under increasing tensile load until that load reaches half the value of the corresponding dry or wet knot breaking load.
- according to the EN ISO 1806 - mesh breaking force of netting for fishing (K), using strength tester Tensolab 3000, Mesdan, with the following requirements: number of measurements: 10, sample size of netting: 3x3 meshes (Figure 4d.), mean duration of the test: 20 ± 3 s. During the test the mesh knots must not touch the loops of strength tester. If the sample does not break at one of the knots, this test shall be discarded.

All samples tested in dry state were exposed to the standard atmosphere for testing for 24 h, and before testing in wet state the samples were immersed in distilled water with the addition of 1 g/l of a wetting agent for one hour.

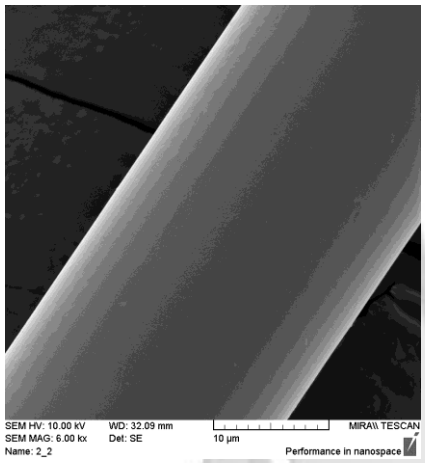


a. b. c. d.

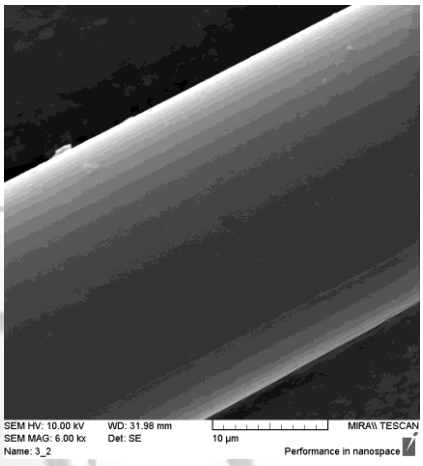
Figure 4. Testing of tensile properties: a. yarn breaking force, b., c. knot breaking force, d. mesh breaking force

RESULTS AND DISCUSSION

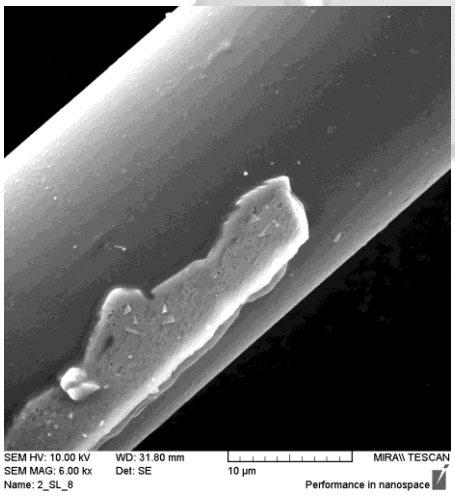
Figure 5 shows the surface appearance of monofilament fibres of the tested multifilament yarn (F) – before and after exposure to different simulated ageing conditions: salt spray chamber (S), natural environment (N) and Xenotest (X). Surface analysis was carried out with different SEM magnifications (6000x and 17000x).



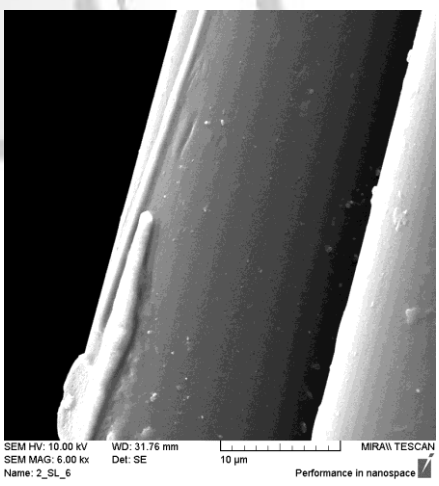
a.



b.



c.



d.

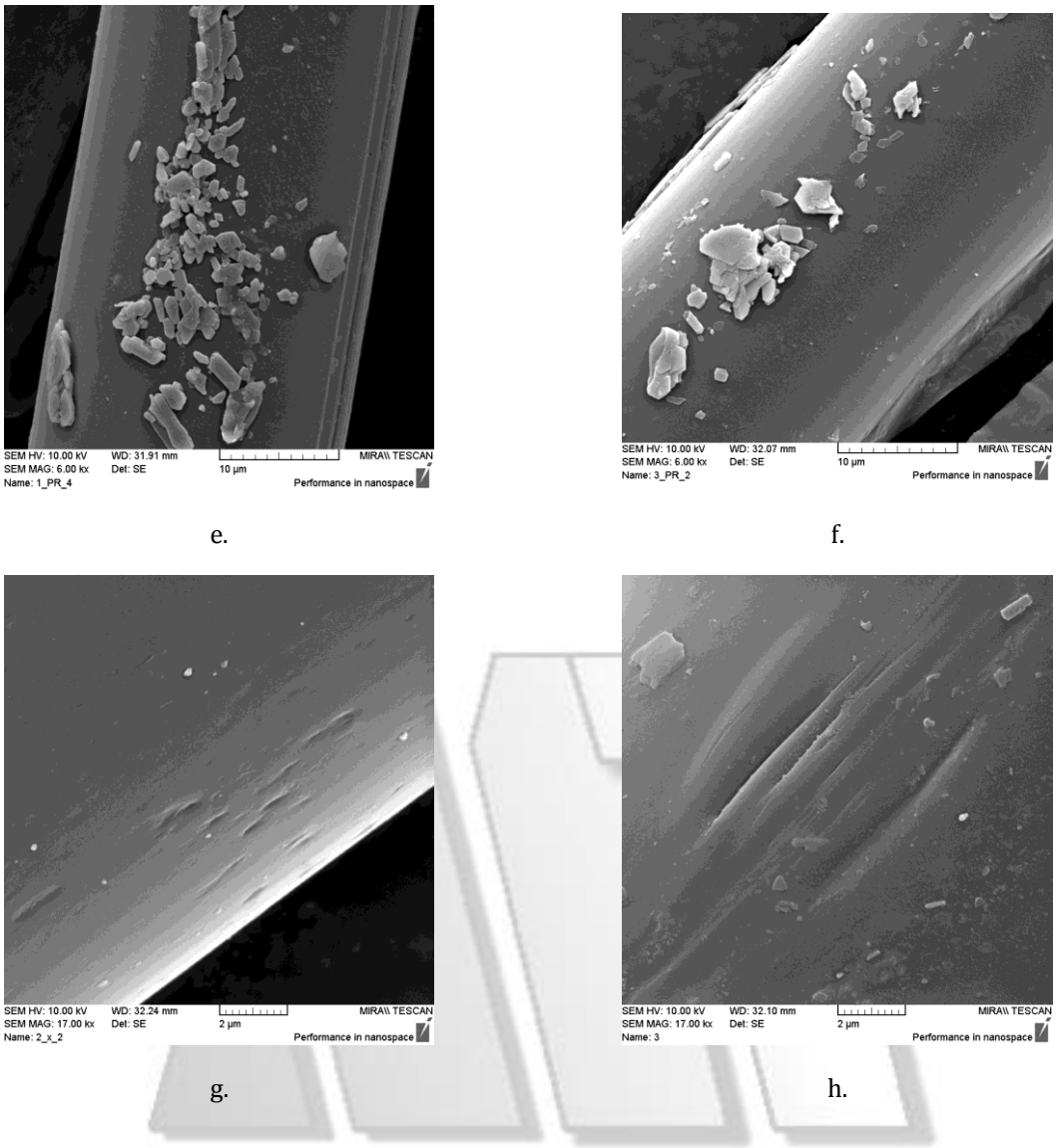


Figure 5. SEM images of PA 6 monofilament (F) surface: a., b. - untreated (magnification 6000x); c., d. – salt spray chamber (magnification 6000x); e., f. – natural environment (6000x); g., h. – Xenotest (magnification 17000x)

In the Figures (5a. and 5b.) the surface of untreated PA 6 monofilaments of circular cross section could be observed. On the surface of the fibres small irregularities are noticeable that have probably originated from impurities, incorporated additives and preparations. On the surface of the fibres from the outer part of multifilament yarn, which are exposed in the salt spray chamber, a continuous layer of salt is clearly visible (Figures 5c. and 5d.) that usually appears on the metal parts during the testing of their resistance to corrosion in artificial atmosphere. On the contrary, after the exposure of samples to natural ageing conditions (combination of sunlight and sea water) irregular aggregates of NaCl salt could be found on the fibres, irrespective of their position in the multifilament yarn (Figures 5e. and 5f.). The differences are caused by different ageing conditions and the different salt concentration (in sea water and salted water). Adriatic Sea salinity is 38‰ which is more than the world average but still less when compared to saline solution applied in the salt chamber (5% NaCl). Damages on the PA 6 monofilaments surface could be observed only in

the samples exposed to artificial UV radiation in the Xenotest (Figures 5g. and 5h.). Such damages indicate the presence of photodegradation and the beginning of the ageing process.

In Figs 6 - 10 the results of the tensile strength tests done on netting yarns and knotted netting before and after exposure to different ageing conditions: salt spray chamber (S), natural environment (N) and Xenotest (X) in dry and wet state were presented. To facilitate the comparison of results, the average values of breaking force (for all the measurements) are presented in N, and average values of elongation of netting twines at load of the 50% knot breaking force are presented in percentage.
Lower number of monofilaments in the multifilament yarn, allows a relatively good exposure of monofilaments to simulated ageing conditions. The values of breaking force after natural ageing and exposure to Xenon lamp radiation (which includes the action of UV radiation - in natural or simulated conditions) are reduced, and can be interpreted by photodegradation of the PA 6.6 polymer (Figure 6). A reduction in breaking force was more pronounced in samples exposed to simulated sunlight (Xenotest) - to approx. 50%. As the Xenon arc lamp irradiance is more intensive, it causes intensive surface changes of fibers in the outer part of the multifilament which can be correlated with the findings of SEM characterization (Figures 5g. and 5h.). It can be assumed that continuous salt layer recorded on the fibre surfaces (Figures 5c. and 5d.) affects the decrease in breaking force of multifilament exposed to salt spray. The changes determined for wet samples exhibited the same trend.

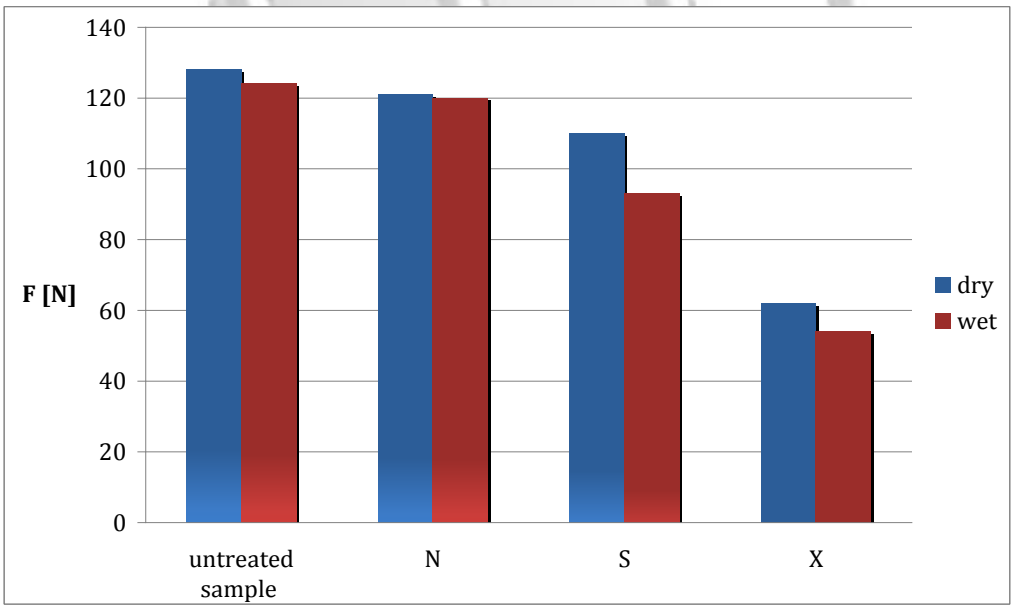


Figure 6. The results of breaking force determined on multifilament netting twine (F) according to the EN ISO 1805 before and after exposure to different simulated ageing conditions: salt spray chamber (S), natural environment (N) and Xenotest (X) in dry and wet state

Even though some of the material properties are altered by being submerged in water, they are not weakened. Synthetic materials are not at all affected by continuous immersion in water. It is only polyamide which can absorb water, and the properties of this material are thus most liable to changes depending on whether it is wet or dry [12]. The values of

tensile properties determined in the wet state are always lower than those determined on dry samples (Figure 6), which is characteristic for polyamide fibres. According to the literature data [6], the change in tensile properties after exposure to simulated conditions of use is the easiest to perceive on the basic yarn structural elements, which is confirmed by the results presented in Figures 7-10.

The results in Figure 7 shows the reduction of breaking force of all netting twine samples after exposure to simulated ageing conditions in dry state, as well as decreasing of breaking force values in tests performed on wet samples - probably caused by structural changes in the most damaged fibres of multifilaments tested. After ageing simulation, a reduction in breaking force was also more pronounced in samples exposed to simulated sunlight (Xenotest).

It is very difficult to determine the durability of synthetic material in air. Of course, many factors come into play and make the material brittle. There is, however, no doubt that the most significant factor is the effect from the ultraviolet rays of sunlight. The treated materials (by UV stabilizers) only lose 5-10% of their breaking strength, even after long-term exposure to sunlight [12]. That was confirmed for tested netting yarn samples (A, B and C) of tightly twisted complex construction after relatively short exposure.

Generally, the breaking force for a dry line is very high in the tested materials and increases in more complex structured yarns (B and A). Reducing of netting twines breaking force (Figure7) found in a wet state corresponds in larger proportion to the real conditions of use. It can be concluded that the effect of UV radiation on the tensile properties of the tested samples, after relatively short exposure, was the most significant, but also that the impact of other simulated ageing conditions was not negligible.

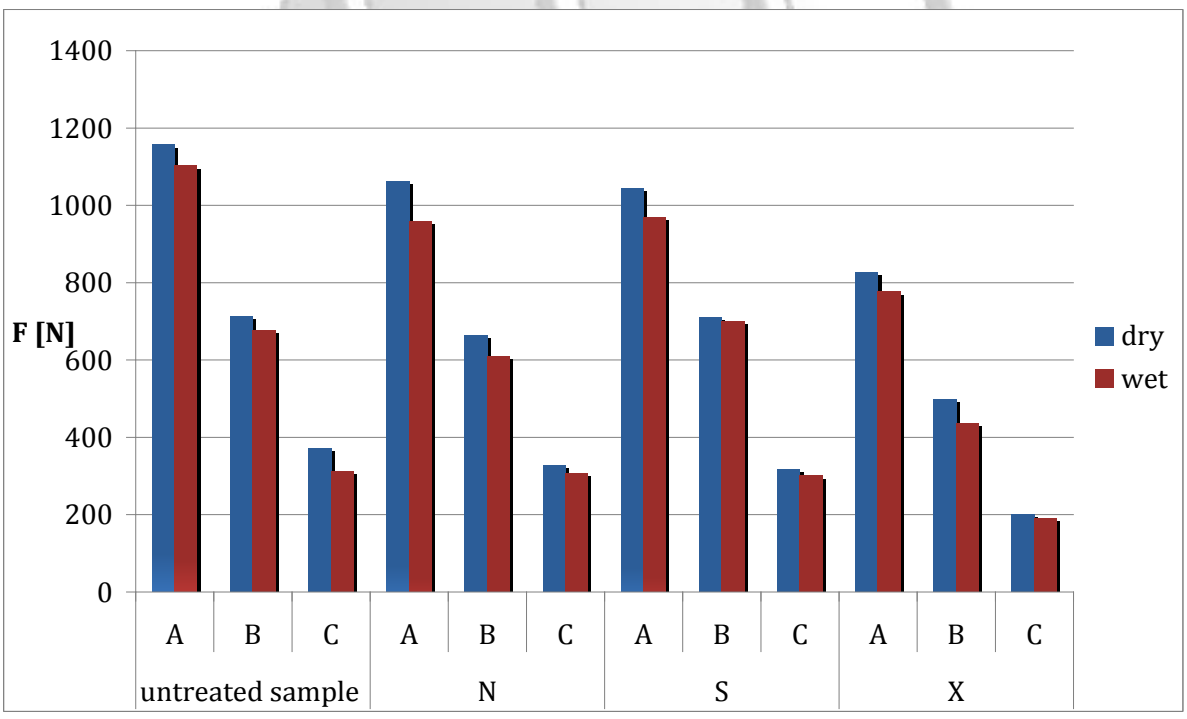


Figure 7. The results of breaking force determined on netting twines (A, B and C) according to the EN ISO 1805 before and after exposure to different simulated ageing conditions: salt spray chamber (S), natural environment (N) and Xenotest (X) in dry and wet state

The breaking strength is understandably one of the most important properties that the fishermen and the net makers must consider when selecting a material for a certain job. Most manufacturers specify the breaking force of a dry line – also in connection with nets. But this value is useless for the fisherman as he needs to know the breaking strength of wet and knotted net.
During the testing of knot breaking force of the netting twines, it was found that the break occurred in the knot, for all the tested samples. After ageing simulation, in dry and wet state, for all the samples, a reduction of breaking force was observed (Figure 8). The most apparent changes were recorded also in the samples exposed to UV radiation. As the tested netting twines are usually used directly for netting of fishing nets, these are very important facts for defining usage durability of fishing nets.

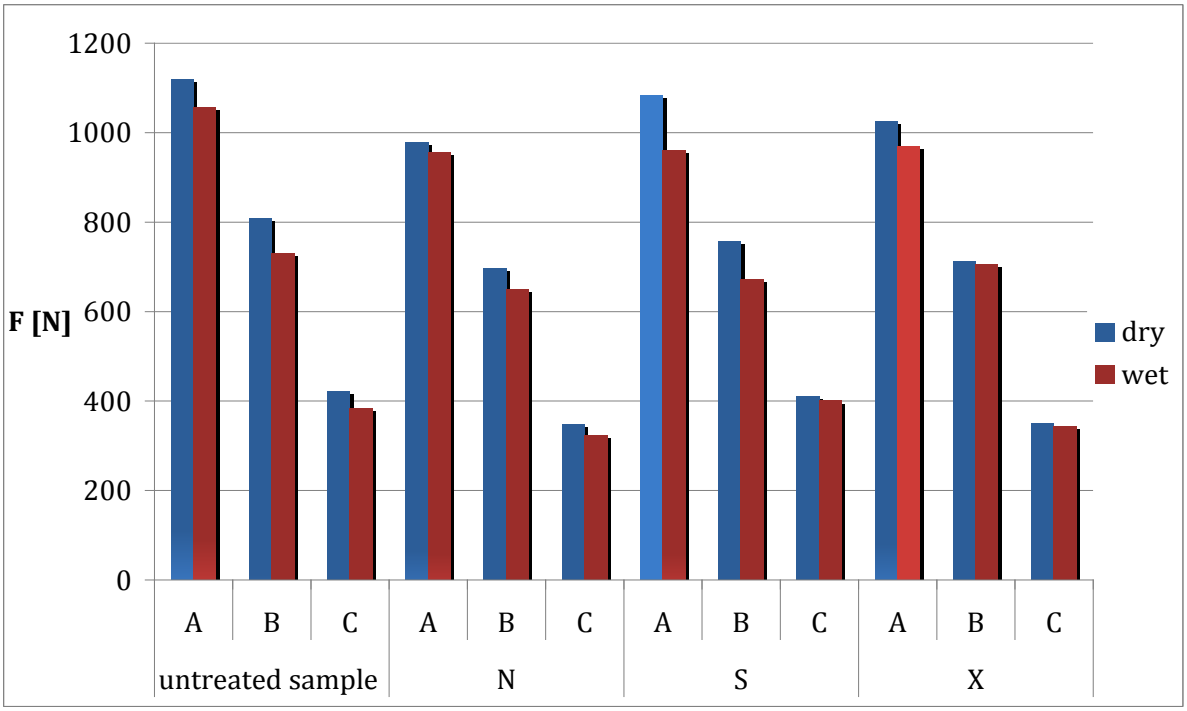


Figure 8. The results of knot breaking force determined on netting twines (A, B and C) according to the EN ISO 1805 before and after exposure to different simulated ageing conditions: salt spray chamber (S), natural environment (N) and Xenotest (X) in dry and wet state

The stretching of a material covers several different aspects: shock resistance capability, the elongation at a certain load, e.g. 50% of the knot breaking force, the reaction to long-term constant load and the ability to regain its original length following a certain amount of stress. When the material is capable of stretching when subjected to stress, it is more capable of absorbing shock effects without breaking, and it can distribute the pull more evenly in the net. The stretching of a material depends heavily on the fiber, type and the twisting of the thread. In general, the stretching is higher in nets made of polyamide than in other raw materials. At the 50 % knot breaking strength, a large scale examination of

different materials showed that the stretching in polyamide was 15-30 % [12], and in this paper for untreated samples of netting twines was 30 - 40 %.
The tested aged netting twines not only have a lower breaking force (Figures 7, 8), they also lead to increased stretching after simulation of ageing conditions (Figure 9). In the sample of cabled netting twine B was determined highest elongation before and after aging. By untreated samples in the wet state elongation is higher, while after aging all wet samples showed less elongation.

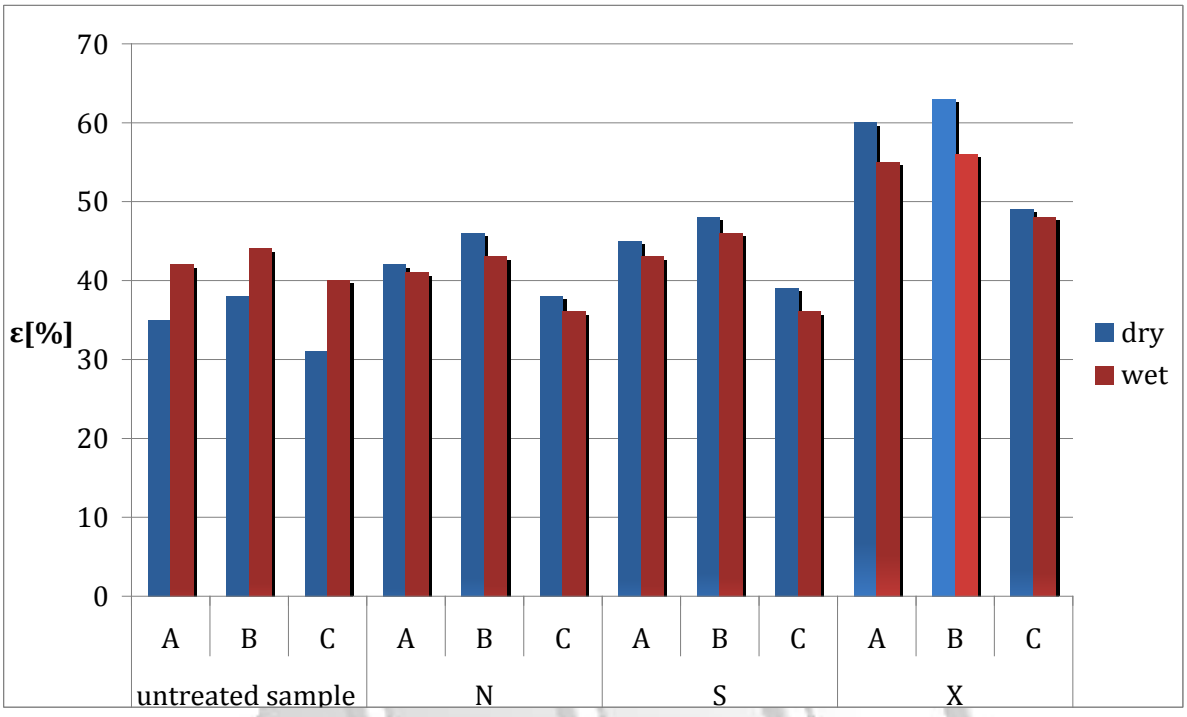


Figure 9. The results of elongation of netting twines (A, B and C) determined at a load of 50% of the knot breaking force according to the EN ISO 1805 before and after exposure to different simulated ageing conditions: salt spray chamber (S), natural environment (N) and Xenotest (X) in dry and wet state

On the most important properties associated with stretching is the ability of material to regain its original length. If the net has complete elasticity the net will not only retain its shape, but also its mesh width. However, a certain amount of sustained stress will often result in some degree permanent stretching, which is certainly higher after aging and long-term real usage.

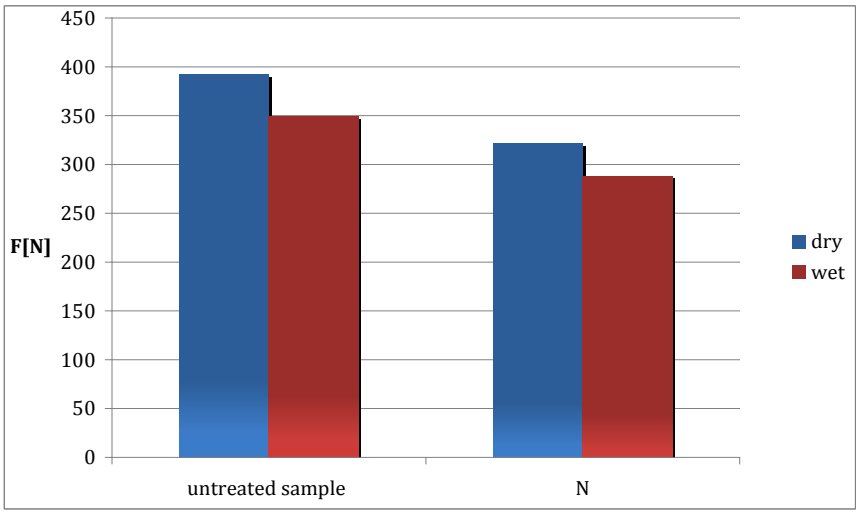


Figure 10. The results of mesh breaking force of knotted netting (K) made of netting twine C determined according to the EN ISO 1806 before and after exposure to simulated ageing in natural environment (N) in dry and wet state

The results in Figure 10 shows the reduction of mesh breaking force of knotted netting samples made of netting twine C after exposure to natural ageing conditions in dry state, as well as decreasing of breaking force values in tests performed on wet samples. In the net fishing it is also unfortunate if the mesh loses its shape due to knot sliding, which was reduced during the test by size of netting (3x3 meshes). Usually, once a knot is tied on a yarn or rope, its breaking strength will be reduced by approximately 50% in most materials [12]. In untreated netting samples tested that was not found. For netting twine C, knotted netting twine C and knotted netting K breaking force was approx. 400 N (Figures 7, 8 and 10).

CONCLUSION

To be able to select the correct material for a certain part of a tool we must know the properties of the materials. Their breaking strength, elasticity, pliability, density and a number of other properties which must be weighed up each other – and, of course, against the price. The actual raw material has a number of reasonably well-defined properties, but they can be strengthened or weakened by the way in which the yarn is twisted, braided or knotted into net or a rope and by the way that the manufacturers finish the nets in terms of stretching, treatment/heat treatment, etc. The quality assurance of the manufacturer is also a significant factor. It is therefore very difficult to provide specific information about the properties.

Results indicated that exposure of netting materials to simulated ageing in a relatively short period affected the investigated properties. It was found that the effects of UV radiation on the tensile properties of the tested samples, is the most significant, but also that the impact of other simulated conditions is not negligible. Ageing simulation provides the ability to predict the durability of the finished product, which is very important considering the environmental issues.

Acknowledgements

This work was supported by the research project 117-1171419-1393: *Multifunctional textile materials for personal protection*, Coordinator: Prof. Maja Andrassy, funded by the Ministry of Science and Technology of the Republic of Croatia. Part of this work was supported by the EU project FP7–REGPOT-2008-1: *Unlocking the Croatian Textile Research Potentials,* Coordinator: Prof. Sandra Bischof Vukušić. Acknowledgments to Tvornica mreža i ambalaže d.o.o., Biograd, Croatia for samples, Croatian Meteorological and Hydrological Service for climatologic reports and employees of LEITAT Technological Center, Terrassa, Spain for their generous help.

REFERENCES

[1] T. P. Good, J. A. June, M. A. Etnier, G. Broadhurst, Derelict fishing nets in Puget Sound and the Northwest Straits: Patterns and threats to marine fauna, Marine Pollution Bulletin, 60 (2010), pp. 39–50
[2] F. Baeta, M. J. Costa, H. Cabral, Trammel nets' ghost fishing off the Portuguese central coast, Fisheries Research, 98 (2009), pp. 33–39
[3] M.G. Pawson, The catching capacity of lost static fishing gears: introduction, Fisheries Research, 64 (2003), pp. 101–105
[4] T. Yoshikawa, K. Asoh, Entanglement of monofilament fishing lines and coral death, Biological Conservation, 117 (2004), pp. 557–560
[5] S.P.R. Greenstreet, F.B. Spence, A.M. Shanks, J. A. McMillan, Fishing effects in northeast Atlantic shelf seas: patterns in fishing effort, diversity and community structure. II. Trends in fishing effort in the North Sea by UK registered vessels landing in Scotland, Fisheries Research, 40 (1999), pp. 107-124
[6] S. N. Thomas, C. Hridayanathan, The effect of natural sunlight on the strength of polyamide 6 multifilament and monofilament fishing net materials, Fisheries Research, 81 (2006), pp. 326-330
[7] H. Al – Oufi, E. McLean, A. S. Kumar, M. Claereboudt, M. Al – Habsi, The effect of solar radiation upon breaking strength and elongation of fishing nets, Fisheries Research, 66 (2004), pp. 115-119
[8] A. Sala, A. Lucchetti, G. Buglioni: The change in physical properties of some nylon
[9] (PA) netting samples before and after use, Fisheries Research, 69 (2004), pp.181-188
[10] H. Moe, A. Olsen, O. S. Hopperstad, O. Jansen, A. Fredheim, Tensile properties for netting materials used in aquaculture net cages, Aquacultural Engineering, **37** (2007), pp. 252-265
[11] P. Cetinić, J. Swiniarski, Alati i tehnika ribolova, Logos, Split, 1985.
[12] U. Oxvig, U. J. Hansen, Fishing gears, Fiskericirklen, 2007.
[13] A. Tomljenović, A. Delalić, R. Šurina, R. Paul, M. Brouta-Agnésa, The influence of ageing simulation on polyamide 6.6 netting yarns for fishing nets, Proceedings of International Symposium of the 6th International Textile, Clothing & Design Conference - Magic World of Textiles, (Ed. Z. Dragčević), University of Zagreb Faculty of Textile Technology, 07.-10.10. 2012., Dubrovnik, Croatia, pp. 589-594
[14] K. Rusak: Quality control of polyamide materials for specific application, Proceedings of International Symposium of the 16th International Conference on Printing, Design and Graphic Communications Blaž Baromić 2012, (Ed. M. Mikota), Senj, Croatia, 26-29.09.2012, pp. 647-658

QUALITY REQUIREMENTS FOR HULL MATERIALS, CONDITION SURVEY OF PROPELLER SHAFT AND RUDDER BLADE, QUALITY REQUIREMENTS OF EXTERNAL AND INTERIOR WOODEN YACHT'S HULL STRUCTURE, FOR YACHTS OVER 24 M
Correlation between Rules for statutory certification according to Croatian Shipping Registry and Directive 94/25/EU

ZAHTJEVI ZA KVALITETOM MATERIJALA TRUPA, PREGLED STANJA VRATILA BRODSKOG VIJKA I KORMILA, TE ZAHTJEV KVALITETE VANJSKE I UNUTARNJE STRUKTURE TRUPA JAHTE DRVENE GRADNJE, VEĆE OD 24 M
Korelacija između pravila za statutarnu certifikaciju sukladno Hrvatskom registru brodova i direktive 94/25/ez (s dopunama).

Tamara Topić
University of Applied Sciences Velika Gorica, Zagrebačka cesta 5, 10400 Velika Gorica, Croatia

Rewiev paper / Pregledni rad

Abstract
Today in Croatia there are about 150 wooden yachts in charter, which are over 24 m. Crewed charter yachts make successful business, and their fleet is enlarging by approximately 10% each year. Although Croatia has a long tradition in wooden shipbuilding, expensive wages and high prices of materials for ship structure have forced entrepreneurs to build and import yachts from Turkey, where yacht building of all extent is blossoming. Croatian accession to EU changed laws in Croatia so that wooden yachts can be imported for charter purposes only if they have certificate of class, while CE certificate is allowed only for yachts for private use. The admission to class of the existing yacht from Türk Loydu (member of IACS), to Croatian Shipping Registry must be combined with normal survey requirements, where hull condition, propeller shaft, rudder blade and rudder blade shaft, as well as internal structural elements (main construction elements, gas and watertight bulkheads) must be checked. General survey determines the quality and condition of hull structure materials and construction supporting elements, especially of engine steel foundation and dimensions and distance between beams, depending on material of beams.
Special challenge in survey and achieving of quality requirements, presents the joint of iron keel and wooden hull structure, and testing of wear of joint elements and critical thickness of bolts, as well as all the joints and plugs where different materials overlap. Critical are also friction areas between wood and metal elements, areas that were in contact with corrosion, mast base structure, bollards, winches and other key elements. For yachts over 24 m in service, mandatory rules are: statutory certification of ships in service, and also where applicable (depending on size of the yacht, purpose and cruising area)- Survey of shipbuilding and general survey rules.

Key words: charter yachts, statutory certification rules, admission to class for yachts over 24 m, wooden yacht survey, yacht quality requirements, technical approval yachts, yacht hull materials

UVOD

Danas u Hrvatskoj gospodarsku djelatnost iznajmljivanja plovila vrši oko 150 jahti drvene gradnje, veličine iznad 24m. Iznajmljivanje plovila sa posadom vrlo je unosna grana gospodarstva, te se flota drvenih jedrenjaka povećava svake godine za cca.10%. Nažalost, unatoč našoj tradiciji drvene brodogradnje, skupoća ljudskog rada te posebice materijala za gradnju broda, prisilila je naše poduzetnike da brodove grade i uvoze iz Turske – gdje gradnja jahti svih struktura doživljava novi procvat. Ulaskom Hrvatske u EU, jahte drvene gradnje bez obzira na duljinu trupa, moći će se baviti gospodarskom djelatnošću jedino ako imaju certifikat klase, te se CE certifikat prihvaća samo za plovila za osobne potrebe.

Prijenos klase postojeće jahte sa Türk Loydu(IASC članica) na Hrvatski registar brodova, zahtjeva detaljan pregled stanja trupa, vratila brodskog vijka, kormila, te unutarnje strukture broda (konstrukcijski elementi, plino- i vodonepropusne pregrade) – prilikom kojeg je potrebno odrediti kvalitetu i stanje materijala trupa i konstrukcijskih nosivih dijelova broda, posebice čeličnog podnožja motora, razmaka i debljine rebara u ovisnosti o materijalu gradnje. Poseban izazov pri pregledu i uspostavi zadovoljavajuće kvalitete, predstavlja spoj željezne kobilice i drvenog trupa, provjera istrošenosti veznih elemenata i potrebne debljine svornjaka, te svi spojevi raznovrsnih konstrukcijskih materijala – posebice tarno područje između drva i metalnih dijelova, područja koja su bila u dodiru s korozijom, područje baze jarbola, bitvi, ležišta vitla, i ostalih ključnih elemenata.

Za postojeće jahte duljine trupa veće od 24 metra vrijede: Pravila za statutarnu certifikaciju pomorskih brodova, te Nadzor nad gradnjom i osnovni pregled, u opsegu koliko je primjenjivo s obzirom na namjenu jahte, njenu veličinu i područje plovidbe.

PRAVILA ZA STATUTARNU CERTIFIKACIJU POSTOJEĆIH JAHTI >24m

Pravila za statutarnu certifikaciju jahti i brodica (Narodne Novine 07/130) sukladno odredbama Pomorskog zakonika Republike Hrvatske (Narodne Novine 04/181, s dopunama) i Pravilnika o brodicama i jahtama (Narodne Novine 05/27, s dopunama) propisuju tehničke zahtjeve u svrhu utvrđivanja sposobnosti brodice i jahte za plovidbu u svezi sa:

1. Sigurnošću ljudskih života, brodice, jahte ili imovine.
2. Sprečavanjem zagađivanja pomorskog okoliša uljem, štetnim tvarima, otpadnim vodama i smećem.
3. Zaštitom morskog okoliša od štetnog djelovanja sustava protiv obraštanja trupa.
4. Zaštitom na radu, smještajem posade i putnika na jahti i brodici.
5. Sprečavanjem zagađivanja zraka.
6. Uvjetima za prijevoz putnika.
7. Sigurnošću uređaja za rukovanje teretom.

Pravila uključuju odredbe europske Direktive 94/25/EZ s dopunama koje se odnose na:

1. Temeljne zahtjeve kojima moraju udovoljavati plovila.

2. Postupke ocjene sukladnosti.
3. Postupak certifikacije (provedbu odobrenog postupka ocjene sukladnosti i izdavanje potvrde o gradnji).

PRIJENOS KLASE – OSNOVNI PREGLED JAHTE

Kod transfera broda iz upisnika strane države u hrvatski upisnik brodova prethodno izdane isprave prestaju važiti, te se nove isprave ne smiju izdati ukoliko se prethodno ne utvrdi da je brod propisno održavan, da na njemu nisu provedene neodobrene preinake strukture, strojeva, opreme i uređaja, te je u tom smislu potrebno obaviti osnovni pregled broda.
Osnovni pregled je obvezan pregled stavki kojem podliježe postojeći brod, bez obzira na njegovu veličinu ili područje plovidbe prigodom prvog upisa u odgovarajući upisnik Republike Hrvatske, prije početka stavljanja u službu kada mu se po prvi put izdaju odgovarajuće isprave.

U slučaju da se zahtijeva i izdavanje klasifikacijskih isprava potrebno je provesti postupak transfera klase. Transfer klase (TOC) je proces temeljem kojeg se brodu, trenutno klasificiranom od klasifikacijskog društva člana IACS-a, dodjeljuje klasa HRB-a.

Zahtjevi za prijenos klase

Utvrđivanje zahtjeva za prijenosom klase ovisi prvenstveno o tome da li postojeća jahta već ima certifikat klase od klasifikacijskog društva člana IACS, ili ne. Ovim člankom pokazat ćemo proceduru na primjeru broda Yasemin Sultan, Loa 29,7m, turske gradnje, koji je upravo u postupku prijenosa klase i dobivanja svih potrebnih certifikata.
Za bavljanje gospodarskom djelatnosti čartera, jahte drvene gradnje u Turskoj potrebuju jedino plovidbenu dozvolu izdanu od lokalne lučke uprave, za koju nije nužno da brod ima klasifikaciju sukladno nekom registru. Stoga velika većina jahti u tom području odsluži svoj radni vijek bez investicije u dobivanje certifikata klase.
U većini slučajeva preinake nužne za dobivanje klase rade se tek kad se za jahtu nađe zainteresirani kupac iz EU.
Radi toga se kako bi se smanjili troškovi ukupnog prijenosa broda i transfera klase, prvi pregled broda radi u suradnji sa klasifikacijskom kućom, u našem slučaju stručnjaka iz Türk Loydu.
Kako je također već uobičajena praksa de se određeni radovi moraju neminovno pokrenuti za dobivanje klase – uglavnom se prvi pregled radi dok je brod na suhom doku, a radovi su već u tijeku. Time se ubrzava proces i smanjuju troškovi – te ostvaruje dobra suradnja i koordinacija uz nadzor Türk Loydu ovlaštenog inspektora. Neki se brodograditelji i kupci odlučuju ipak za Biro Veritas, Hellenic ili Rinu – ovisno o budućoj lokaciji broda, te tradiciji povjerenja u zemlji iz koje je kupac. Logično je da će se talijanski kupac odlučiti radije za RINA-u, npr. Ponekad je odluka vezana uz samu cijenu procesa certifikacije i pregleda, gdje je Hellenic popularniji od Biro Veritasa.

Transfer klase procedura

Generalno ova se procedura može podijeliti u tri faze:

1. Predaja zahtjeva za osnovnim pregledom jahte
2. Predaja tehničke dokumentacije
3. Provođenje uspostave klase (statutarni pregledi) te sama certifikacija.

1. Predaja zahtjeva za osnovnim pregledom

U slučaju kad postoji ili je u tijeku izrada klase po registru članu IACS društva, važno je da su svi pregledi jahte koje je odradio drugi registar (Turk Loydu) izvršeni unutar dozvoljenih vremenskih granica, odnosno da nisu zastarjeli. U našem slučaju drvene gradnje – sa sigurnošću možemo ustvrditi da nema zastarjelih pregleda – jer se sam klasifikacijski pregled u pravilu radi neposredno pred primopredaju jahte, vrlo rijetko jahta već ima klasu i mora zatražiti ponovni pregled.
Klasifikacijska društva članice IACS organizacije imaju međusobnu liniju povjerenja i priznavanja pregleda, te se obavljeni pregledi od Turk Loydu više ne moraju ponavljati od strane Hrvatskog registra brodova.

2. Predaja tehničke dokumentacije (Za plovne jahte za iznajmljivanje preko 24m – a bruto tonaže manje od 200BRT)
("Pravila za statutarnu certifikaciju brodica i jahti" (N.N. 82/2010), Odj. 3., toč. 5.3, stavak drugi, treći i četvrti, toč. 5.8 i toč. 5.9) Kao preduvjet započinjanja osnovnog pregleda HRB-u, a sa ciljem dobivanja Tehničke prihvatljivosti potrebno je dostaviti slijedeće dokumente:

1. Preslika upisnog lista i plovidbene dozvole izdane od pomorske uprave čiju je zastavu jahta do sada vijala, i

2. Preslika Svjedodžbe o klasi (Certificate of class) izdane od strane priznate organizacije strane priznate organizacije izvan Republike Hrvatske (organizacijapriznata u skladu s Uredbom (EC) 391/2009 Europskog Parlamenta i Vijeća od 23. travnja 2009.

godine o zajedničkim pravilima i normama za organizacije koje obavljaju preglede i odgovarajuće aktivnosti pomorskih uprava. Dodatno gornjem

priznatom organizacijom izvan Republike Hrvatske smatra se i Turk Loydu (TL)).

Prije započinjanja osnovnog pregleda jahte potrebno je HRB-u na uvid dostaviti i slijedeću tehničku dokumentaciju na uvid:

1. Opći plan.
2. Glavno rebro.
3. Razvoj vanjske oplate, gdje je primjenjivo.
4. Uzdužni presjek s upisanim dimenzijama pojedinih elemenata strukture trupa i navedenim materijalom gradnje.
5. Linije broda.
6. Podaci o porivnim strojevima, reduktorima i spojkama.
7. Jednopolna shema el. instalacije.
8. Sheme cjevovoda kaljuže, balasta, goriva, rashladne morske i slatke vode, ulja za podmazivanje i ispušnih plinova.

Dodatno prije navedenom HRB-u je na odobrenje potrebno dostaviti sljedeću tehničku dokumentaciju:
1. Knjigu stabiliteta (uključujući i stanja korištenje jedara, gdje je primjenjivo). Ista mora biti izrađena sukladno IMO Rez. A.749(18), ili sukladno Pravilima za statutarnu certifikaciju pomorskih brodova, Dio 4. 1 Stablitet.

2. Popis i raspored opreme za spašavanje i sredstava za gašenje požara. Isti mora biti izrađen sukladno ISO 17631:2002, ili sukladno Pravilima za statutarnu certifikaciju pomorskih brodova, Dio 17. 1 Protupožarna zaštita, odnosno Dio 18. 1 Sredstva za spašavanje.

3. Popis i raspored pomagala za navigaciju i sredstava za signalizaciju.

4. Popis radiooopreme.

5. Popis i podaci o opremi za sprečavanje onečišćenja uljem, smećem i sanitarnim otpadnim vodam

3. Provođenje uspostave klase (statutarni pregledi) te sama certifikacija.

Provođenje pregleda jahte za potrebe izdavanja svjedodžbe o klasi uključuju:
- pregled trupa (pravila ovise o starosti jahte, npr. da li je jahta starija od 5 ili 10 godina, ili više).
- pregled stroja i instalacija
S obzirom na temu članka, koja je vezana za trenje i trošenje materijala – koncentraciju ćemo usmjeriti na najinteresantniji dio pregleda jahte – a to je pregled trupa. Ovaj dio je posebno važan kod drvenog broda, upravo zbog specifičnosti drva kao materijala za gradnju broda. Kod drvenog broda tradicionalne gradnje kormilo se smatra dijelom konstrukcije trupa i spada pod pregled trupa, a ne pod propulziju kao kod modernih jahti.

MATERIJALI GRADNJE

Vrste drva koje se koriste za gradnju jahti u turskim brodogradilištima su: bor, mahagonij, tik, iroko, hrast. U Turskoj je nabava drva, posebno pravog afričkog mahagonija, tikovine i ostalog kvalitetnog drva puno jeftinija nego u Europi, te se uvozi direktno iz Afrike. Također postoji i domaće (Tursko) drvo, a to je u pravilu Azijski bor – ovaj materijal je i cijenom i radi lakšeg održavanja pristupačniji hrvatskom tržištu, od trenutno najcjenjenijeg laminiranog trupa. Laminirani trup je izrađen od slojeva drva, koji je svaki obložen staklo plastikom – uglavnom ručno. Takav trup u slučaju oštećenja – vrlo je teško i skupo popraviti u Hrvatskoj. Kod drvene oplate najbolji dio priče je popravak. Drveni dijelovi koji istrunu ili se oštete, jednostavno se izrežu i zamijene novima, što vrlo kvalitetno rade sva hrvatska remontna brodogradilišta za drvene brodove.
Brod Yasemin Sultan, koji dajem za primjer izgrađen je od bora. Karakteristike bora su slijedeće:
Bor obični *(Pinus silvestris)* Stablo srednje i sjeveroistočne Europe i sjeverne Azije. Doseže 30 m visine, dugačkog debla i zaobljene krošnje. Bjeljika mu je široka crvenkasto-bijela ili žućkasta a srž je smeđe-crvenkasta. Drvo je mekano, lako se cijepa i obrađuje. Čvrsto je na

savijanje. Godovi su markantni, smolni kanali vidljivi. U brodogradnji se upotrebljava za izradu podnica, jarbola, oplate i ograda.

Bor crni *(Pinus nigra)* Crni bor je stablo južne Europe i zapadne Azije. Doseže 40 m visine. Drvo obiluje smolom, markantnih je godova i ima veliku žućkastu bjeljiku i crvenkasto-smeđu srž. Drvo je meko, teško se cijepa i vrlo je čvrsto na savijanje. U brodogradnji se upotrebljava za izradu palube, oplate, nadgrađa, podnica, pregrada, ograda i jarbola. Srednje vrijednosti svojstava drva s 15% vlage: gustoća 620 kg/m^3, modul elastičnosti 10790 N/mm^2, čvrstoća u smjeru vlakana: tlak 55 N/mm^2, savijanje 128 N/mm^2, bubrenje (utezanje) 7.7% tangencijalno i 4.3% radijalno.

Tablica 1. Karakteristike različitih vrsti brodograđevnog drva

Standardni naziv	**Ariš**	**Duglazija**	**Iroko**	**Kaja - Afrički mahagonij**	**Pravi - Američki mahagonij**	**Makore**
Botanički naziv	Larix Occidentalis Nutt	Pseudotsuga taxifolia Britt.	Chlorophora excelsa Benth. & Hook. f.	Khaya ivorensis A. Chev.	Swietenia macrophylla King	Dumoria heckelii A. Chev.
Prirodni areal	Sjeverni dio Sjv. Amerike	Zapadni dio Sjv. Amerike	Zap., srednja i istočna Afrika	Zapadna Afrika	Sr. i južna Amerika	Zapadna Afrika
Fizička svojstva						
ρ_b(kg/m^3)	420-460	320-470-730	480-600-670	420-490-570	410-550-900	510-590-680
ρ12-15 (kg/m^3)	470-500	350-510-750	500-620-690	440-510-590	440-600-940	530-620-700
ρs(kg/m^3)	560-610	480-540-600	990-1100	650-800	600-800	850-950
βl (%)	oko 0,1	0,3	0,05-0,11-0,21	0,02-0,16-0,40	0,3	0,14-0,23-0,46
βr (%)	oko 4,5	oko 4,2	2,5-3,8-5,6	2,4-3,2-4,1	3,0-3,2	3,5-4,7-6,5
βt (%)	oko 9,1	oko 7,4	4,5-5,5-9,8	5,1-5,7-6,2	4,2-5,1	4,3-6,3-9,5
βv (%)	oko 14,0	oko 11,9	7,1-9,4-15,6	7,5-9,1-10,7	7,5-8,6	7,9-11,2-16,5
Mehanička svojstva						
σsv (MPa)	45-78	68-82	70-113-158	36-87-126	65-85-130	41-98-140
σtl (MPa)	26-53	43-52	54-69,5-810	36,0-46,0-58,8	29-50-3	39,5-53,5-71
σvlp (MPa)	-----	oko 105	55-79-140	32-61-101	----------	30-77-127
σvlo (MPa)	2,3-3,0	oko 2,4	2,1-3,0	1,7-2,3	oko 2,5	1,9-2,3
σsm (MPa)	6,0-9,4	oko 7,9	oko 10	6,0-8,0-9,5	9,0-10,8	6,0-8,5-11
TBp (MPa)	-----	oko 50	53-60-65	oko 33	oko 36	40-44-47
TBo (MPa)	-----	oko 20	27-30-33	oko 14	oko 18	24-27-31
ME (GPa)	9,0-11,3	11,5-13,5	11	10	7,5-9,5	11
Prirodna trajnost						
gljive i insekti	trajno	trajno	vrlo trajno	trajno	trajno	trajno
atmosfersk i utjecaji	umjereno trajno	umjereno trajno	trajno	umjereno trajno	trajno	umjereno trajno

Tablica 2. Karakteristike različitih vrsti brodograđevnog drva

Standardni naziv	**Meranti tamno crveni**	**Moabi**	**Okume**	**Sapeli**	**Tik**
Botanički naziv	Shorea polysperma Merr.	Baillonella toxisperma Pierre	Aucoumea klaineana Pierre	Entandrophragma cylindricum Sprague	Tectona Grandis L. f.
Prirodni areal	Jugoistočna Azija	Zapadna Afrika	Zapadna Afrika	Zap., srednja i istočna Afrika	Južna i jugoist. Azija
Fizička svojstva					
ρ_0(kg/m^3)	400-500-630	700-780	310-410-570	490-620-720	440-630-820
ρ_{12-15} (kg/m^3)	500-560-700	730-830-900	320-430-590	510-650-750	480-670-860
ρ_s(kg/m^3)	800-950	950-1100	500-650	690-890-1065	850-1000
β_l (%)	0,2-0,3-0,4	----------	0,07-0,22-0,53	0,05-0,16-0,38	0,4-0,6
β_r (%)	3,4-4,1-4,6	oko 5,8	2,5-3,8-5,5	4,1-5,4-7,6	2,3-3,0
β_t (%)	7,7-9,7-11,0	6,9-7,4	4,0-5,7-7,9	4,3-7,0-9,8	4,2-5,8
β_v (%)	11,3-14,1-16,0	8,3-11-13,8	6,6-9,7-13,5	8,5-12,6-17,8	6,9-9,4
Mehanička svojstva					
σ_{sv} (MPa)	76-119-158	130-150-178	27-72-107	60-100-163	116-148-190
σ_{tl} (MPa)	52,5-63,0-73,5	58-69-86	33-39-66	3,5-60-77,5	60-72-102
σ_{vlp} (MPa)	66-146-222	----------	22-58-125	53-87-154	95-120-155
σ_{vlo} (MPa)	oko 2,7	3,2-3,7-3,4	1,5-1,8-2,1	2,15-2,87	2,3-4,2-15,5
σ_{sm} (MPa)	7,1-9,0-10,6	oko 11	3,1-6,0-8,4	5,5-8,5-12,0	8,3-9,0-9,5
TBp (MPa)	35-48-60	79	26-34	oko 44	63-71
TBo (MPa)	17-23-30	43	oko 12	23-28	oko 28
ME (GPa)	11,7-14,5-19,4	15,4	oko 3	10	10,5-13,4-15,6
Prirodna trajnost					
gljive i insekti	trajno do slabo trajno	trajno	slabo trajno	trajno	vrlo trajno
atmosferski utjecaji	umjereno trajno	trajno	slabo trajno	umjereno trajno	trajno

ρ_0 ; ρ_{12-15} ; ρ_s (kg/m^3) - gustoća drva (sadržaj vlage 0% ; 12-15% ; sirovo drvo)
β_l ; β_r ; β_t ; β_v (%) - utezanje drva: longitudinalno;radijalno; tangentno; volumno
σ_{sv} (MPa) - savojna čvrstoća
σ_{tl} (MPa) - tlačna čvrstoća
σ_{vlp} ; σ_{vlo} (MPa) - vlačna čvrstoća: paralelno; okomito s vlakancima
σ_{sm} (MPa) - čvrstoćasmicanja
TBp , TBo (MPa) - tvrdoća po Brinellu: paralelno; okomito na vlakanca
ME (GPa) - modul elastičnosti
Napomena: vrijednosti u tablici za pojedine vrste drva kreću se u širokim rasponima što je posljedica rasta drva na vrlo raznolikim prirodnim područjima.

Osnovna karakteristika drva je njegova usmjerenost. Drvo ima različite osobine u tri moguća smjera naprezanja. Najbolje osobine su povezane sa smjerom rasta drva pa je u uzdužnom smjeru čvrstoća drva najveća. Radijalni i tangencijalni smjer imaju slične mehaničke osobine ali u tangencijalnom smjeru drvo bubri više nego u radijalnom.

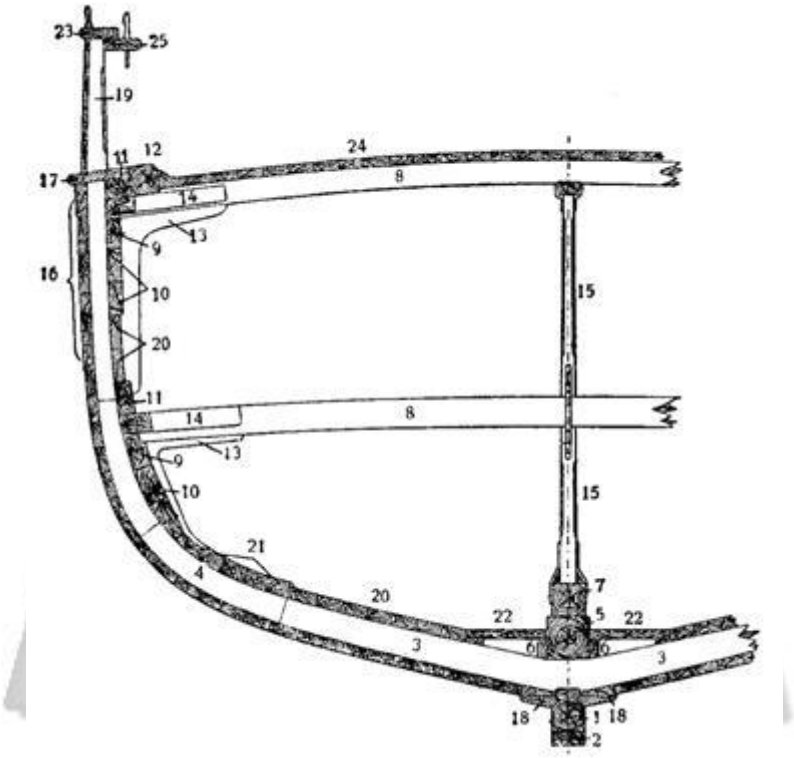
Drvo mijenja svoje dimenzije s promjenom vlage (bubri kod povećanja postotka vlage) i to različito kod raznih vrsta drva. Važna osobina drva je sposobnost držanja čavala, vijaka ili drugog spojnog sredstva i podnošenja lokalnog pritiska u raznim smjerovima opterećenja.

Osnovni problem drvene konstrukcije je spajanje pojedinih komada drva u građevni element i ukupnu konstrukciju. Spoj dvaju komada drva se može izvesti na mnogo načina:

- mehaničkim spajanjem korištenjem samo drva u spoju,

- spoja metalnim sredstvima (čavlima, zakovicama, vijcima, svornjacima),
- lijepljenje posebnim vodootpornim ljepilom

Svi ti načini spajanja opterećuju drvo i u smjeru poprijeko na vlakna pa se inherentna slabost spoja mora nadoknaditi gomilanjem materijala. Ako se radi samo o produljenju jednog elementa drugim iste vrste tada je moguće lijepljenjem izvesti spoj 100% originalne čvrstoće. U svim drugim slučajevima a naročito ako se elementi spajaju pod kutom, primjenjuju se dodatni elementi koji su spojeni i s jednim i s drugim (stične ploče, koljena, lepeze itd.)



Slika 1. Rebro drvenog broda (klasična gradnja)

Posebni izazov pričinjavaju spojevi između različitih materijala, a naročito spoj kobilice broda koja je od željeza, sa drvenim trupom. Ovaj spoj se u pravilu vrši sa svornjacima, koji moraju biti pravilno dimenzionirani. Dimenzioniranje svornjaka kod drvene gradnje u Turskoj dosta često se radi iskustveno – što je dobro ako je brod „uzor“ odnosno model bio napravljen kvalitetno, te nije dolazilo do većih promjena u konstrukciji. No ako se nakon polaganja kobilice, naknadno po želji kupca – što je čest slučaj ovih vrsnih i kreativnih tesara koji poštuju svaku pa i najmanju želju naručitelja – brod proširi, nadgrađe povisi i produlji, ukupna BRT poveća od očekivane, čime se mijenjaju cjelokupne karakteristike broda – tu može doći do pojave poddimenzioniranja svornjaka.

Uistinu do ove pojave ne dolazi zbog toga što brodogradilište štedi na materijalu (u ukupnoj cijeni broda koji može dosegnuti i više miliona eura, cijene svornjaka su

zanemarive. Problem nastaje upravo zbog toga što se često dolazi do izmjena u originalnom nacrtu broda, te ponekad i vlasnici i sami brodograditelji bez konzultacija sa ovlaštenim inženjerom brodogradnje ili registrom, mijenjaju i „nadožuntavaju“. Brodovi rastu kao neko prekrasno drveće, nakon što arhitekt obavi posao izrade nacrta (ako je ikad i bio uključen) – gradnja ima „svoj život“. No iskustvenim se načinom još uvijek postižu nevjerojatno kvalitetni rezultati.

PRVI PREGLED JAHTE

Prvi pregled jahte u smislu utvrđivanja da li je brod uopće pogodan za kupnju, važno je povesti sa sobom iskusnu osobu koja ima „dobro uho“ za drvo i stručnjaka iz registra koji će odrediti da li je moguće da brod ispuni uvjete za svjedodžbu o klasi.

Kod prvog pregleda jahte najvažnije je ustanoviti stanje trupa broda – kvalitetu drva, spojeva, a posebno pažljivo treba obaviti pregled spoja trupa i balasne kobilice s unutrašnje strane (hrptenice). Ovaj pregled je specifičan za jahte s pogonom na jedra i ugrađenom balasnom kobilicom.

Slika 3. Yasemin Sultan, Loa=29,7m, Marmaris, Turska

Slika 4. Yasemin Sultan, Loa=29,7m, Marmaris, Turska

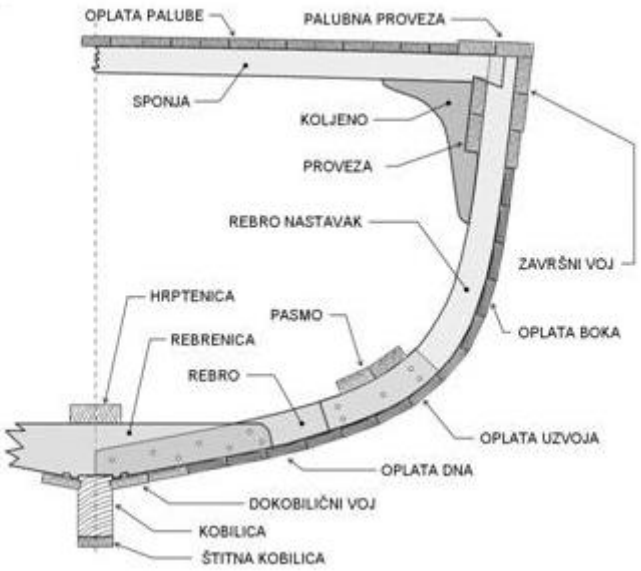
Yasemin Sultan je jahta s pogonom na jedra i ugrađenom balasnom kobilicom, na kojoj smo ovaj pregled izvršili u suradnji sa nadležnim inženjerom iz Turk Loydu. Drveni trup broda građen je po tradicionalnoj jugo-zapadnoj Anatolijskoj gradnji. Laminirana rebra povezana su sa suprotnim rebrom sa stičnim pločama, koje su učvršćena između vanjskog i unutarnjeg dijela (hrptenice) balasne kobilice sa svornjacima.

Za temeljit pregled podvodnog dijela trupa važno je da je brod na suhom vezu, te da je temeljna boja odstranjena, kako bi se vizualno vidjelo stanje drva. Pregled drva se vrši kuckanjem po drvu, te je važno ustanoviti ako postoje truli dijelovi ili pojava morskog crva.

Ispituju se prije svega sve dimenzije – da li odgovaraju nacrtima (kako je već navedeno, česta su odstupanja). Zatim se detaljno pregledava sve strukturne elemente, kobilicu, rebra – razmaci između rebara i debljine, pregrade, sponje, podovi, oplata i spojevi. Kod tradicionalne gradnje kormilo spada pod konstrukcijski element trupa, a ne pod propulziju.

Jedan od bitnih elemenata je pregled konstrukcije ležišta motora. Tradicionalna gradnja u Turskoj većinom ležište motora bazira na drvu. No kako je drvo živo (utezanje drva, faktor β kod pojedinih vrsta drva volumno je i do 14%!) i elastičan materijal, vibracije motora prenose se pojačano na ostatak konstrukcije, što vrlo loše utječe na sva mjesta na brodu koja imaju spoj drva i metala. Uslijed trenja dolazi do pojačanog trošenja drva i jačeg prodora vlage u područje trenja, što opet uzrokuje jače trošenje. Rok trajanja takvog broda je pet godina, no vlasnici i brodograditelji u Turskoj ne brinu puno o tome, jer se kroz taj period brod već uglavnom i amortizira.

Yasemin Sultan na našu je sreću imao ležište motora na metalnoj konstrukciji, koja je pričvršćena na željeznu longitudinalnu pasmu.



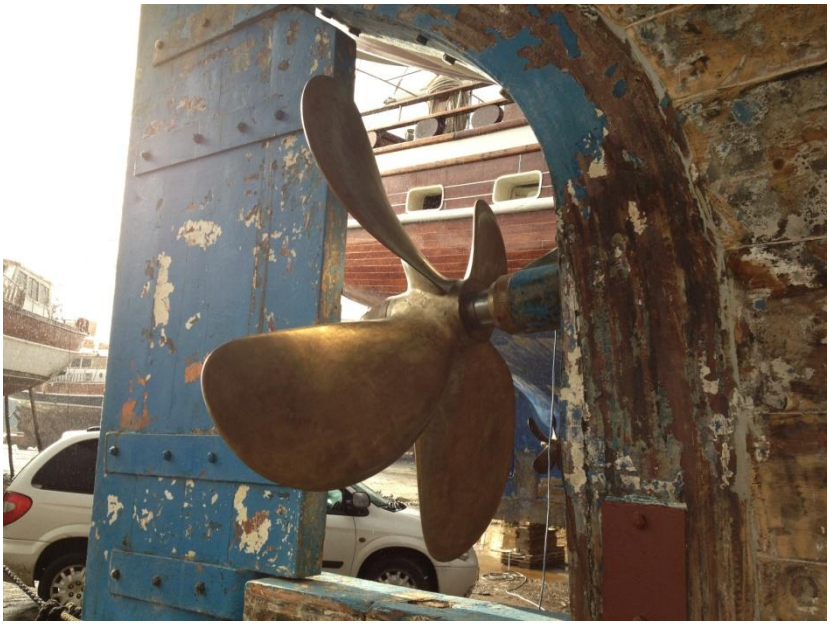
Slika 5. Konstrukcijski dijelovi tradicionalne drvene gradnje - nomenklatura

Korozija koja se vidi na slici 6. možda ne izgleda lijepo – ali nas je obradovala, jer je svakako dobar znak da je podnožje motora od metala. Preciznom izmjerom predstavnika Turk Loydu ustanovljeno je da je razmak rebara i sponja u području strojarnice sa visokim stupnjem sigurnosti, čak i na užem razmaku nego je minimalno propisano.

Slika 6. Pogled na metalno ležište motora te spoj sa drvenim rebrima

Važan dio pregleda je i pregled brodskog vijka-odnosno svih izloženih dijelova vijka.

Pregledati oblogu vratila (ako postoji) odnosno radne površine, te pregledati ležajeve statvene cijevi.



Slika 7. Brodski vijak Yasemin Sultan, Marmaris

Slika 8. Brodski vijak – pogled na ležaj i spoj sa drvenom konstrukcijom, te balasnom kobilicom

Kod prvog pregeda ne stigne se detaljno utvrditi cjelokupno stanje vijka no važno je da se izmjeri zračnost ležajeva (kao i na svakom slijedećem pregledu), a posebno da se pogledaju svi elementi osiguranja i pričvršćenja vijka za trup broda.

U članku ističem samo neke bitne elemente pregleda –niti približno sve. A cjelokupan pregled obuhvaća još i sve elemente palube, nadgrađa i jarbola, te opute jarbola.

OSNOVNI PREGLED JAHTE

Na osnovnom pregledu za dobivanje svjedodžbe klase, za jahtu veću od 24m, drvene gradnje potrebno je sukladno Pravilima za statutarnu certifikaciju brodica i jahti, poglavlje 6.4.2.4. - utvrditi slijedeće:

1 Očistiti i pregledati nadvodni dio trupa i dijelove koji su bili u dodiru s korozijom, utvrditi stanje rebara, te ako inspektor smatra potrebnim skinuti podnice i obloge, pokrov sliva uz hrptenicu, platice vanjske oplate i zaštitne limove, ukoliko postoje.

2 Pregledati debljinu platica završnog voja i,ako inspektor smatra potrebnim, ispitati ih izvlačenjem drvenih čepova ili bušenjem.

3 Pregledati glavne elemente strukture kuckanjem čekićem, izvlačenjem čepova ili bušenjem, pogotovo na mjestima gdje je slaba ventilacija.

4 Pregledati izloženu palubu, a posebno trenice u području upora, na stikovima oko

vitala, te na mjestima gdje se paluba naslanja na sponje i ostale veze. Prema potrebi potrebno je pregledati, i ukoliko inspektor smatra potrebnim, odstraniti dio zaštitnih obloga u lančaniku, te ustanoviti stanje strukture ispod njih.

5 Na elementima strukture gdje se utvrdi prisutnost morskog crva, izjedanje ili truljenje potrebno je izvršiti djelomično ili potpuno obnavljanje na zadovoljstvo inspektora. U slučaju mehaničkog oštećenja ili istrošenja, ako je trenica izgubila 25% ili više svoje debljine, s obzirom na nominalnu vrijednost, ili je istrošenje veće od 20 mm, potrebno ju je obnoviti djelomično ili po čitavoj duljini.

6. Detaljno pregledati i po potrebi obnoviti čelične spojeve kobilice s hrptenicom, spojeve pramčane statve i pramčane protustatve, krmene statve i krmene protustatve, kao i spojeve ostalih glavnih strukturnih elemenata.

7 Pregledati rašlje (zoju), pramčanu vjenčanicu, rebra, sponje (posebno na krajevima), koljena, rebra uz sidrene oči, rebra uz pramčanu statvu, krmeno zrcalo, te elemente strukture krme i pramca.

8 Ukoliko čelična koljena ne prianjaju dobro uz sponje i oplatu, moraju se po potrebi

obnoviti, što po potrebi uključuje i obnovu svornjaka.

9 Pregledati palubne ograde, potpornje ograde, razmu i sl.

10 U prostoriji strojeva pregledati stanje temelja strojeva. Čelični dijelovi temelja i

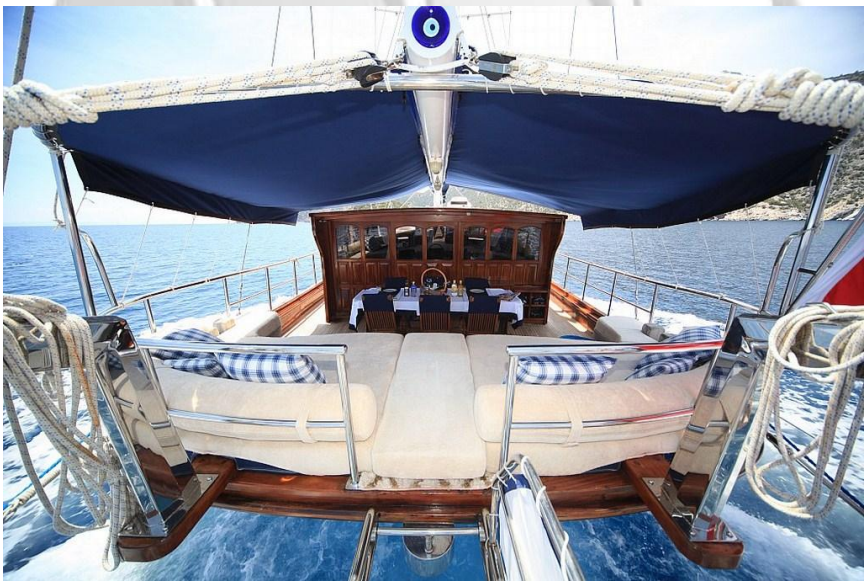
strukture, te pregrade moraju se očistiti od korozije, pregledati i konzervirati.

ZAKLJUČAK

Jahte drvene gradnje iz Turske – guleti, velik su izazov svakog novog vlasnika, te je potrebno uložiti mnogo vremena i truda da se pronađe, provjeri i izabere kvalitetan brod. Zato je najbolje angažirati stručnu osobu koja poznaje i tursko tržište i zahtjeve Hrvatskog registra brodova – obavezno inženjera brodogradnje, da napravi uži izbor isključivo prihvatljivih jahti. U zemlji gdje se godišnje izgradi sigurno oko 500-600 novih jahti drvene gradnje – za privatne i za gospodarske potrebe to nije jednostavan zadatak.

No na kraju se trud itekako isplati – jer niti jedan materijal gradnje borda ne može zamijeniti zvuk drvene lađe na laganim valovima kristalno modrog Jadrana.

Slika 9. Yasemin Sultan pod jedrima



Slika 10. Ljepotu drva ništa ne može zamijeniti

LITERATURA:

[1] Hrvatski registar brodova, Pravila za statutarnu certifikaciju brodica i jahti, odjeljak 3, 2010.
[2] I. Grubišić, Konstrukcija malih brodova, http://www.fsb.unizg.hr/kmb/, verzija: 2005-12-07
[3] Hrvatski registar brodova, Pravila za statutarnu certifikaciju brodica i jahti, odjeljak 3, 2010.
[4] Hrvatski registar brodova, Nadzor/Ocjena sukladnosti tijekom gradnje brodica i jahti, odjeljak 2, 2010.
[5] Turk Loydu, Condition survey Yasemin Sultan, 2012.

NUMERICAL MODEL FOR MULTI-ION DIFFUSION IN CEMENTITIOUS MATERIALS – *MultIDiff* CODE

Neven Ukrainczyk[1,2], Eduardus Koenders[2,3], Klaas van Breugel[2]

[1] University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 20, 10000 Zagreb, Croatia: *nukrainc@fkit.hr*
[2] Delft University of Technology, Faculty of Civil Engineering and Geosciences, Microlab, Stevinweg 1, 2628 CN Delft, The Netherlands
[3] Federal University of Rio de Janeiro, Civil Engineering Department-COPPE, 68506 Rio de Janeiro, Brazil

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Transport processes in cementitious materials play a crucial role in both the degradation process of building materials as well as in the containment of hazardous wastes. It is known that modelling of the ionic diffusion through cementitious materials by a plain (unmodified) Fick's law is inappropriate and requires a different approach. In this paper a numerical platform called *MultIDiff* (Multi-ionic Diffusion) is presented for solving a complex system of nonlinear Nernst-Planck equations for the diffusion of ions through cementitious materials that considers electrical coupling between several diffusive ions. The novelty of the *MultIDiff* approach is in its advanced numerical implementation employing Matlab's built-in solvers. The *MultIDiff* is dedicated to predict concentration profiles and fluxes for each ion and the resulting potential distribution through the cementitious material, and provides a good convergence rate. Furthermore, it is robust enough to handle non-linearity and the couplings of the equations, and presents a more reliable way to obtain long term durability predictions of cementitious materials.

Key words: numerical model, cementitious materials, durability, ionic diffusion.

Sažetak

Korozija cementnih materijala i sigurnost stabilizacije opasnih tvari ovisi o brzini prijenosa tvari kroz njihovu poroznu mikrostrukturu. Poznato je da modeliranje ionske difuzije kroz porozne reaktivne materijale primjenom osnovnog Fick-ovog zakona nije zadovoljavajuće, te da su potrebni detaljniji numerički modeli. U ovome radu, prezentirana je numerička platforma naziva *MultIDiff* (engl. Multi-Ionic Diffusion) koja rješava složeni sustav Nernst-Plansk-ovih nelinerni parcijalnih diferencijalnih jednadžbi za opis difuzije iona u cementnim materijalima, uzimajući u obzir električne interakcije između iona. Novitet *MultIDiff* pristupa je u naprednoj numeričkoj implementaciji uporabom Matlab-ovih ugrađenih funkcija. *MultIDiff* platforma predviđa koncentracijske profile i tokove tvari za svaki pojedinačni ion kao i raspodjelu potencijala po dubini cementnog materijala. Nadalje, ona je dovoljno robustna i osigurava brzu konvergenciju prilikom rješavanja ovog složenog spregnutog sustava jednadžbi s nelinearnim svojstvima, i predstavlja znanstveni pristup za predviđanje trajnosti cementnih materijala.

Ključne riječi: numeričko modeliranje, cementni materijali, trajnost, difuzija iona

INTRODUCTION

The cement industry accounts for up to 5-7 % of CO_2 emissions [1] due to the large global production of cement (2 billion tons per year) and due to the high temperatures involved in its production, along with the large quantity of calcareous materials needed per ton of cement produced. However, the cement industry has the potential to reuse vast quantities of various industrial wastes and by-products [2, 3] by their incorporation, as raw material for clinker production or by adding them during the final grinding of clinker. Calcium sulfoaluminate (CSA) cement had been recognized as a ''low CO2'' [1] and "low energy" cement due to the much lower CO_2 emissions and energy consumption during its production, and has therefore been extensively investigated in recent years [4-10]. About one million tons of CSA type cements are produced annually in China [9], where special cement standards have been issued. To manufacture CSA clinker, an appropriate starting raw mixture need to be burnt at maximum temperatures 1200-1300 °C. The reuse of such waste raw materials, principally phosphogypsum (PG), reduces both the temperature and the time of the firing process [10]. On a large-scale manufacture, the firing process can be performed in conventional rotary kilns used for PC manufacture. Throughout this paper, cement mineralogy nomenclature is used (C=CaO, A=Al2O3, S=SiO2, s=SO3, F=Fe2O3, M=MgO). Ye'elimite ($4CaO{\cdot}3Al_2O_3{\cdot}SO_3$ i.e. C4A3s in shortened cement mineralogy notation) is the principal mineral phase responsible for the early strength development during cement hydration. Ye'elimite reacts with water and dissolved gypsum added during milling of calcium sulfoaluminate clinker, giving up calcium monosulfate aluminate hydrate (Eq. 1) and ettringite (Eq. 2) together with amorphous aluminium hydroxide as main hydration products [7, 8]:

$$4CaO{\cdot}3Al_2O_3{\cdot}SO_3 + 18\ H_2O \rightarrow 4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SO_3{\cdot}12\ H_2O + 4\ Al(OH)_3 \quad (1)$$

$$4CaO{\cdot}3Al_2O_3{\cdot}SO_3 + 2\ CaSO_4{\cdot}2H_2O + 34H_2O \rightarrow 6CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3SO_3{\cdot}32H_2O + 4\ Al(OH)_3 \quad (2)$$

Potential benefits offered by CSA cement production from industrial waste materials already present in Republic of Croatia have been studied recently [4, 5]. Because of radioactivity and its harmful consequences, commercial use of PG in the world is very limited. However, our previous studies showed promising results toward sustainable reuse in calcium sulfoaluminate cement based building materials [5]. In this paper, the hydration kinetics of the prepared CSAC was investigated by further calorimetric measurements. The mineralogical composition of the samples was investigated by XRD powder diffraction.

EXPERIMENTAL

Materials

To formulate the clinkers, three industrial by-products were used as raw materials:

- electric arc furnace slag (ES), *Sisak Ironworks d.d.* (Sisak, Croatia);
- coal bottom ash (BA), *Plomin Power Plant II* (Plomin, Croatia);
- phosphogypsum (PG), *Petrokemija d.d.* – Kutina (Kutina, Croatia).

Their chemical oxide composition is shown in Table 1. To correct the bulk chemical and mineralogical composition, two additional raw materials were employed:

- Bauxite (Bx), *CALUCEM* cement plant (Pula, Croatia);
- limestone, p.a. Kemika Zagreb.

The raw materials were ground and sieved below 125 μm. They were then wet homogenized in a planetary mill (FRITSCH, Pulverisette 5, α-alumina pot and grinding balls), according to desired proportions (weighted on analytical balance, homogenized for 5 min at 250 rpm with addition of demineralized water) and then fired (sintered) in porcelain pots at 1200 °C for 1 h (above 1250 °C occurred partial melting) in an air atmosphere electric furnace (Nabertherm) with a heating rate of 10 K min^{-1} and natural cooling rate of the furnace). CSA clinker samples were milled in a ring agate mortar (very easily, i.e. with low energy requirement) and sieved below 125 μm.

Experimental plan

Three series of compositions of samples were investigated as shown in Tables 2-4. Table 2 shows the experimental plan of Series I clinker compositions (in mass %). In a Series II (Table 3) was designed to investigate clinkers with a lower content of phosphogypsum. In Series III (Table 4) the latter addition of phosphogypsum (added later after clinker milling but before cement paste mixing) on the hydration behavior is investigated. To a blended mixture different amounts of phosphogypsum are added: 10 %, 15 % and 20 %. Measurements are done with clinker samples II1 and II4 (from Series II, Table 3). The mixture labels are given in Table 4.

Table 1. Chemical composition of used raw materials in mass % (Bx-boxite, BA-bottom ash, PG-phosphogypsum, ES- slag).

material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	TiO_2	$Na_2O + K_2O$	SO_3
ES	11	2	30	33	13	6	-	-	-
BA	54	23	7	5	-	-	-	-	-
Bx	3.5	57	22.5	1	0.5	-	2.5	< 1	-
PG	-	-	-	31.6	-	-	-	-	47.7

Tablica 2. Clinker composition (mass %), Series I (Bx-boxite, BA-bottom ash, PG- phosphogypsum, ES-slag); calcium carbonate = 25 % in all samples

Series I	Notation	I1	I2	I3	I4
Bx	**a**	23	18	13	8
BA		0	0	10	10
PG		30	30	30	30
ES		22	27	22	27
Bx	**b**	23	18	13	8
BA		0	0	10	10
PG		25	25	25	25
ES		27	32	27	32
Bx	**c**	23	18	13	8
BA		0	0	10	10
PG		20	20	20	20
ES		32	37	32	37

Table 3. Clinker composition (mass %), Series II: lower PG (Bx-boxite, BA-bottom ash, PG-phosphogypsum, ES- slag, Cc - calcium carbonate)

Notation	II1	II2	II3	II4	II5	II6
Cc	31.25	29.40	27.77	31.25	29.40	27.77
Bx	16.25	15.30	14.40	10.00	9.40	8.80
BA	12.50	11.75	11.10	12.50	11.75	11.11
PG	12.50	17.65	22.20	12.50	17.65	22.22
ES	27.50	26.00	24.40	33.75	31.76	30.00

Table 4. Clinker-phosphogypsum mixtures (in mass %) for Series III

Notation	PG	Clinker II1	Clinker II4
III1a	10	90	-
III1b	15	85	-
III1c	20	80	-
III4a	10	-	90
III4b	15	-	85
III4c	20	-	80

XRD analysis

The mineralogical composition of the ground samples was investigated by XRD powder diffraction. Shimadzu XRD 6000 (Japan) diffractometer with a CuKα radiation (30 kV, 30 mA) was used.

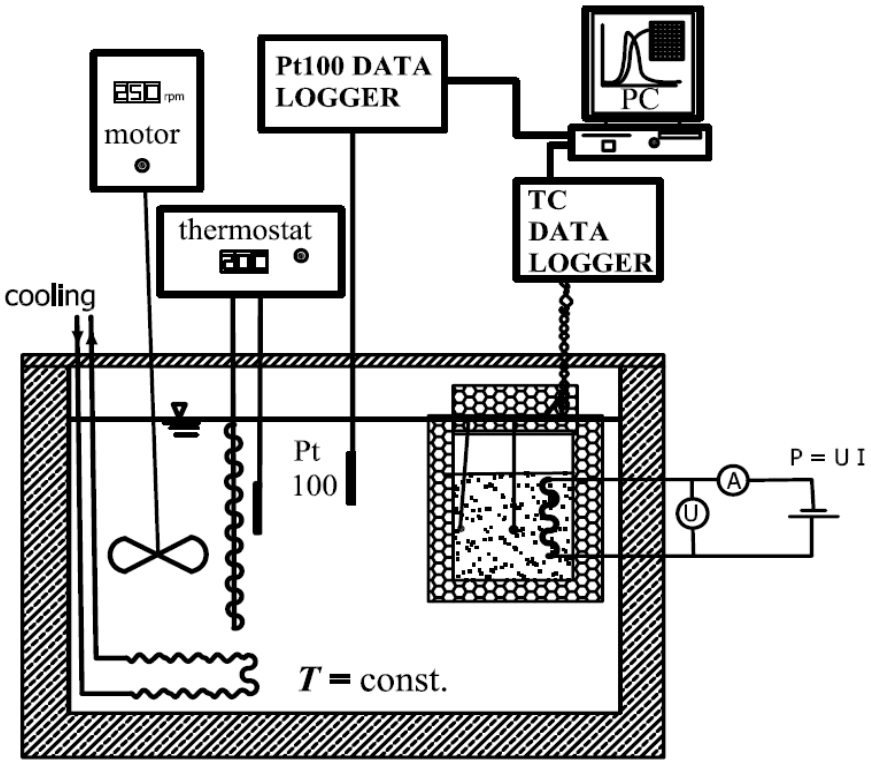


Figure 1. Scheme of the calorimetric measurement set-up.

Calorimetry

The heat of hydration evolution was measured by means of a self-adopted laboratory isoperibolic calorimeter. The employed calorimeter consists of an insulating container (composed mainly of styrofoam cups with stoppers), temperature sensor, and thermostated bath, as shown in Figure 1. The temperature change in the calorimeter is measured by K-type thermocouples (wire thicknes of 0.2 mm). Temperature is stored every 15 seconds by a data logger PICO Logger TC-08 (Pico Technology Ltd., UK: 20 bits, 8 channels, voltage resolution 1μV) connected to PC with *PicoLog for Windows* software. The thermocouples were calibrated using high accuracy Pt 100 probe. Thermocouple cold junction is held at room temperature and sensed by a precision thermistor in good thermal contact with the input connectors (on thermal block) of the measuring instrument. In order to assure good cold junction compensation, a change of its temperature is kept as low as possible.

The cement and appropriate amount of water was left to reach thermal equilibrium (overnight) before manual mixing in the calorimeter. The calorimeter (Figure 1) consists of a glass sample holder (29 mm in diameter and 50 mm in height) and surrounding insulation. Sample holder is quantitatively filled with a cement paste sample (prepared with 10 g of cement for all mixtures) and put into the insulating body which is immersed in temperature controlled water bath T = 20 °C (±0.03 °C).

The evolved heat of hydration per gram of cement (J g^{-1}) was calculated by employing the lumped-parameter heat transfer model:

$$Q(t) = \frac{C_p}{m}\left(\Delta T(t) + \beta \int_0^t \Delta T(t) \right) \tag{3}$$

where: C_p – effective heat capacity of the calorimeter, J $^oC^{-1}$
β – cooling constant of the calorimeter, h^{-1}
m – cement mass, g

The following calorimeter parameters were estimated: the heat loss constant, the cooling constant, and the effective heat capacity. The calibrations were done by applying a known voltage to a known electrical resistance (thin constantan wire) embedded in a block of hardened cement paste. The heat loss from the calorimeter to the surrounding was obtained from a steady state condition measurement (the voltage was applied until the steady state was achieved). In steady state the heat loss equals the heating power dissipating on the embedded resistance wire. The cooling constant of the calorimeter was obtained from the transient temperature response after switching off the Joules heat in the calorimeter. The cooling constant (β) was estimated by nonlinear regression of the solution of Newton's law of cooling to the transient experimental results.

RESULTS AND DISCUSSION

Figures 2 - 4 present X-ray diffraction analysis of the obtained CSA sample clinkers. The main mineral phases identified are: Ye'elimite (C_4A_3s), anhydrite ($CaSO_4$), ternesite (C_5S_2s,

also called sulfospurite), ferrite phase (C_4AF with varying amount of Al and Fe), and magnetite (Fe_3O_4).

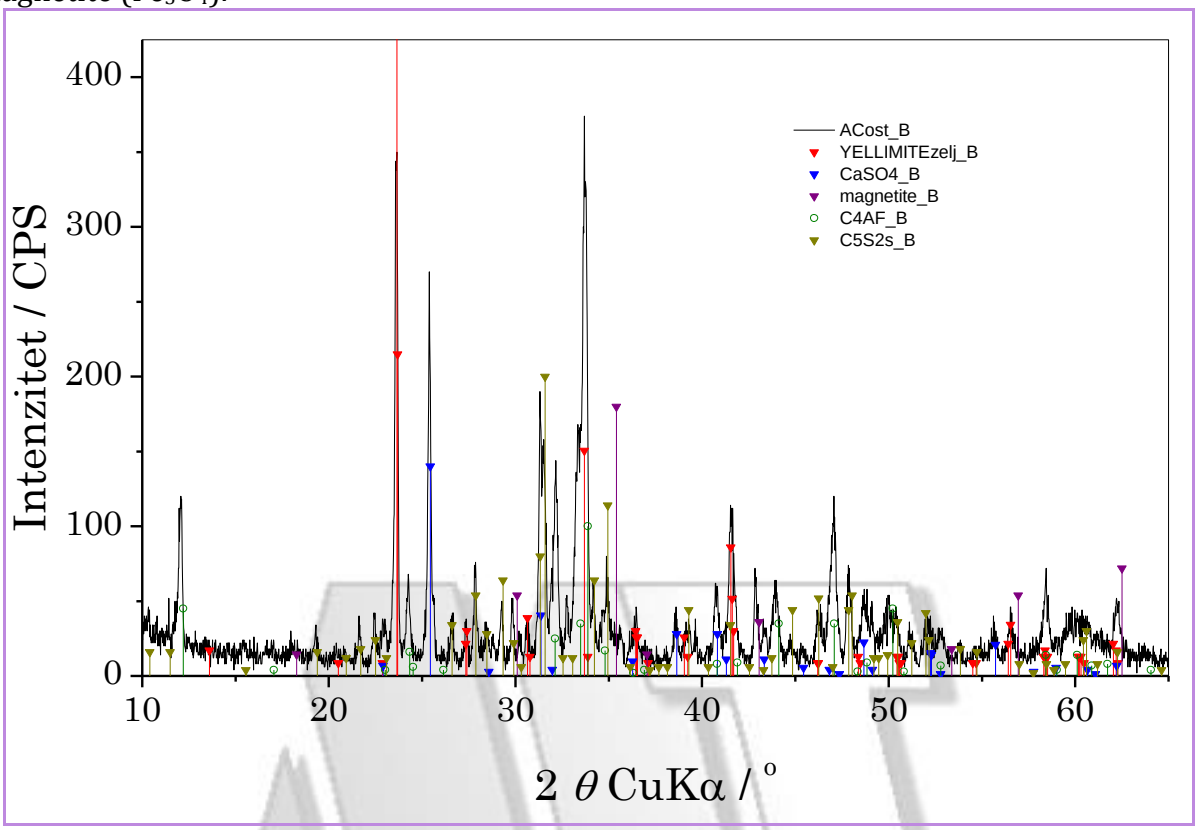


Figure 2. Diffractograms of clinker sample I1c (Table 2)

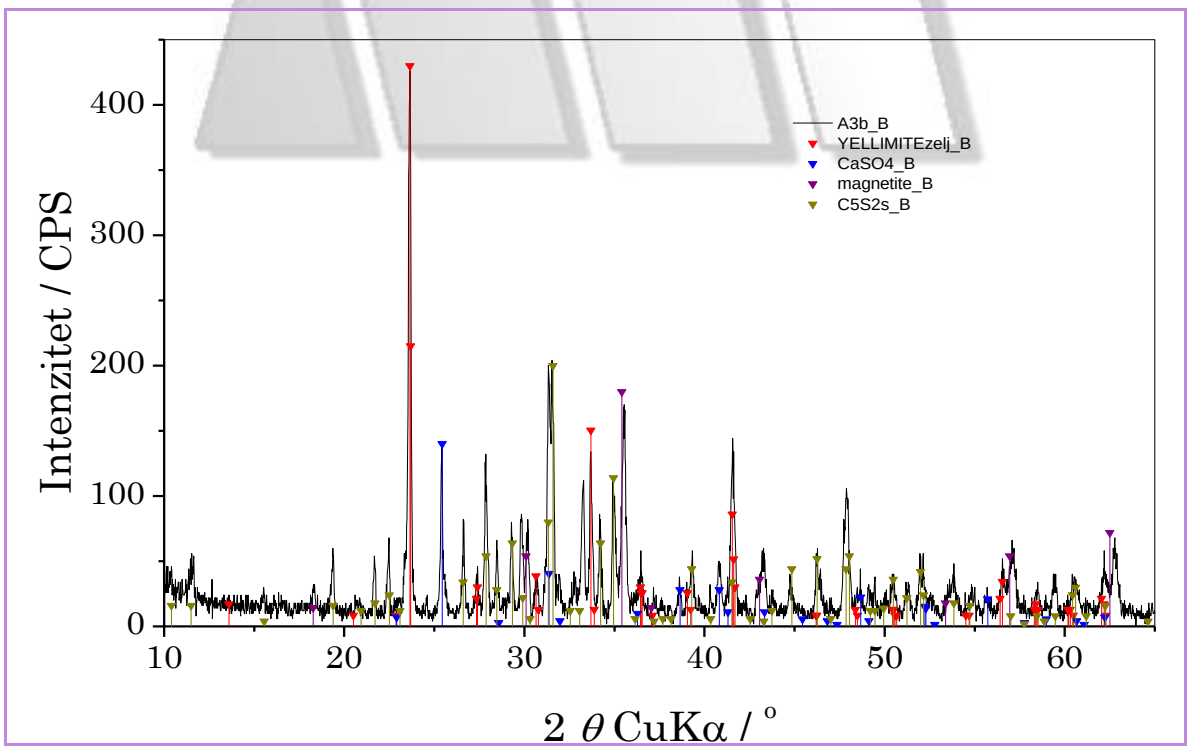


Figure 3. Diffractograms of clinker sample I3b (Table 2)

It is worth noting that hematite (Fe_2O_3) at higher temperatures (in air) is in an equilibrium with magnetite (Fe_3O_4). The magnetic behaviour, observed upon testing with a magnet, may be ascribed to the presence of magnetite (Fe_3O_4). The identified phases are present in distinct relative amounts, depending on the formulations. Ternesite (C_5S_2s, also called sulfospurrite) is formed as an intermediate phase, and is expected to decompose above 1200-1280 °C to C_2S and $CaSO_4$. As the samples fired at 1250 °C partially melted and were hard to separate from the porcelain pots, further mineralogical analysis at temperatures higher than 1200 °C were not performed. Figure 2 and 3 show diffractograms of a clinker samples from the Series I, Table 2, namely I1c and I3b, respectively. From the results presented in the Figures 2 and 3, it can be concluded that the presence of the ferrite phase excludes the formation of ternesite, and vice versa.
Diffractograms of samples II1, II5, II6 from the Series II (Table 3), designed to investigate clinkers with a lower content of phosphogypsum, are depicted in Figure 4. Comparing Figures 2 and 4 one can observe smaller diffraction intensity of $CaSO_4$ in reference to Ye'elimite phase.

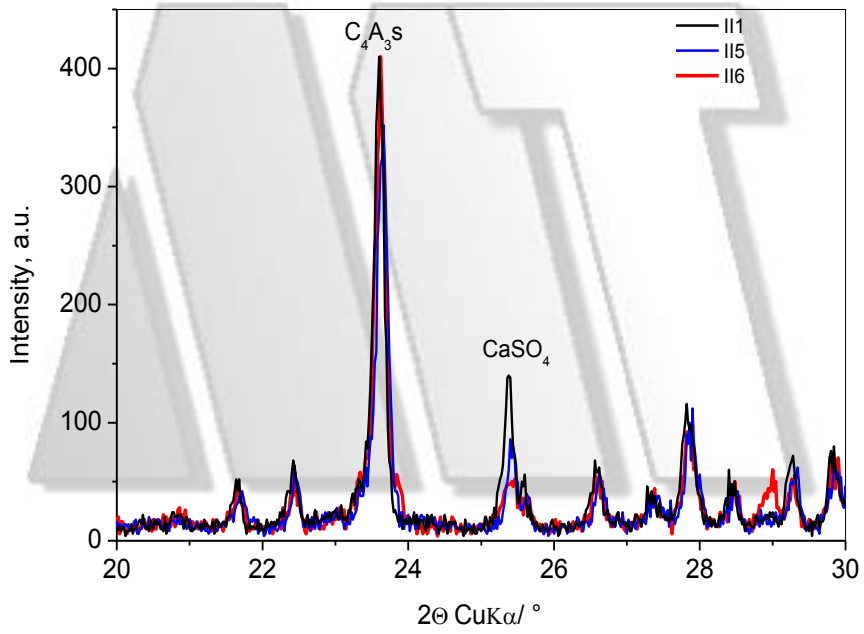


Figure 4. Diffractograms of samples II1, II5, II6 from the Series II (Table 3)

Figure 5 shows diffractograms of hydrated sample II4b (i.e. in which 15 % of phosphogypsum is added during mixing of the clinker with water, Table 4). The sample was hydrated for 14 days at 20 °C. The main hydration product indentified are ettringite, $CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3SO_3{\cdot}32H_2O$, and aluminate gel ($AH_3$). There is also a small quantity of calcium monosulfate aluminate hydrate, $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SO_3{\cdot}12\ H_2O$. The diffraction intensities of Ye'elimite (C_4A_3s) phase have almost completely disappeared, thus showing a high reactivity of this mineral.

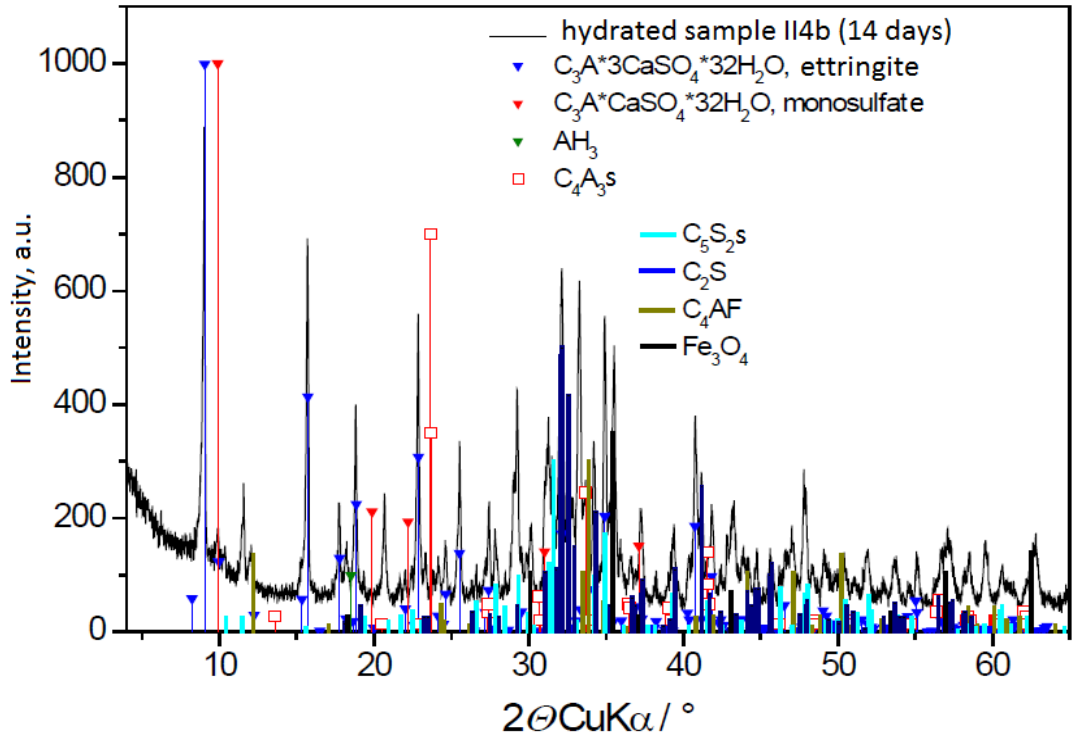


Figure 5. Diffractograms of hydrated sample II4b (Table 4)

Figure 6 shows temperature response of calorimeter during hydration of some of the samples from Series I (Table 2). The calculated cumulative heat evolved during hydration is given in Figure 7. Figure 8 shows cumulative heat evolved during hydration of samples from the Series III (Table 4). The results show that the hydration of the prepared cements is very rapid. Also it shows the complexity of the overall hydration, that is composed of many reaction processes, indicated by occurrence of multiple peaks in temperature difference response or rate of heat generation.

Furthermore, the hydration process of sulphoaluminate cement is marked by an obvious acceleration period, but the dormant period is not obvious due to overlaps of other processes (e.g. formation of gypsum from $CaSO_4$) or does not exist. During the acceleration period which lasts typically few hours, the hydration progresses rapidly. This period determines the early-age-strength development and final set of low sulphoaluminate cement. This period corresponds to the main exothermic peak in the hydration (derivative) curve.

Comparison of heating rates of samples from the Series I and III (Table 2 and 4) is given in Figure 9. The rate of heat generation on water addition are in general due to wetting, dissolution and hydration reactions of cement minerals. The observed rate of heat generation is typical of cement hydration, i.e. initial rapid heat generation is due to the initial wetting and dissolution of minerals, presumably mostly Ye'elimite and anhydrite followed by nucleation and growth of hydrate phases, mostly ettringite. The dormant period is observed in case of sample I3b, but is overlapped by other processes in case of hydration of samples III4b and III4c. The initial rate of heat evolution (first maximum) is higher for higher amounts of phosphogypsum (added later after clinker milling but before cement paste mixing).

The main maximum of rate of heat generation occurs around 2.3 h and 3.7 h for samples III4a and III4bc, respectively, followed by gradual decrease up to 20 h hydration. It is interesting to observe qualitatively similar hydration behavior of samples III4a III4b and III4c. The main hydration peak of sample I3b exhibits two exothermic processes represented by peaks at around 3.4 h and 6.4 h of hydration. Comparing the total heat evolved after about 20h of hydration (in Figure 6) it can be observed that the sample I3b has the maximal evolved heat, and that the higher is the additions of phosphogypsum (added during paste mixing) the lower is the measured cumulative heat evolved up to 20 h of hydration.

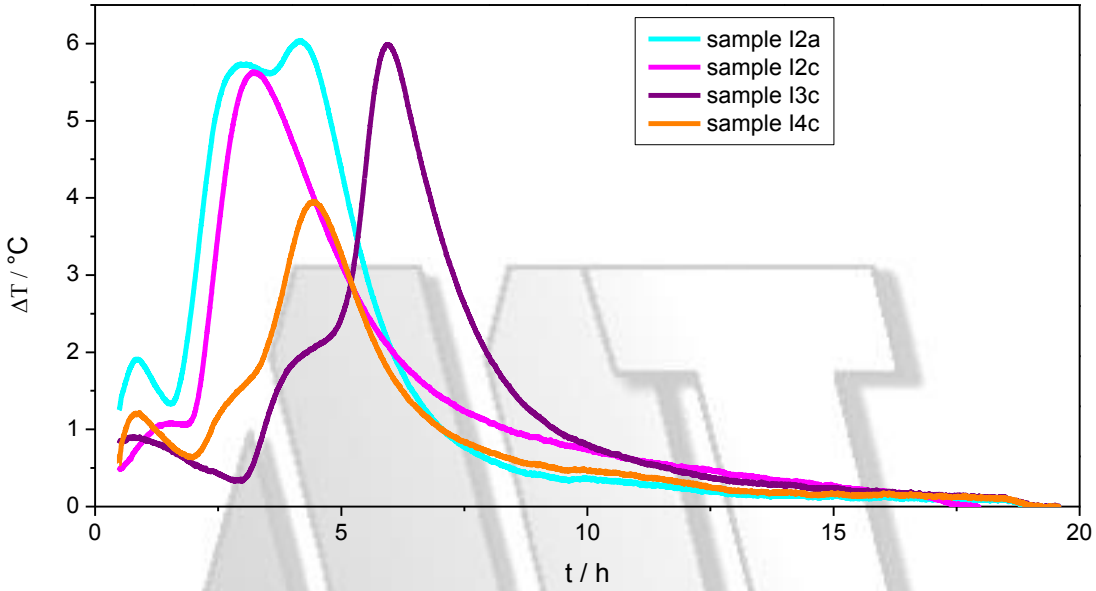


Figure 6. Temperature response of calorimeter for hydration of samples from the Series I (Table 2)

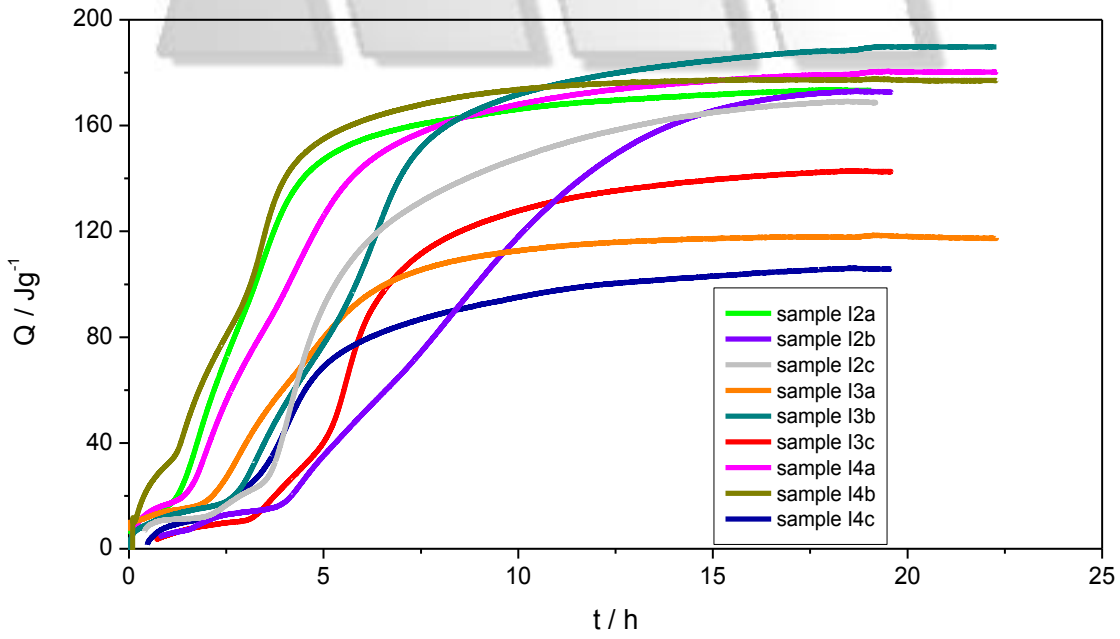


Figure 7. Cumulative heat evolved during hydration of samples from the Series I (Table 2)

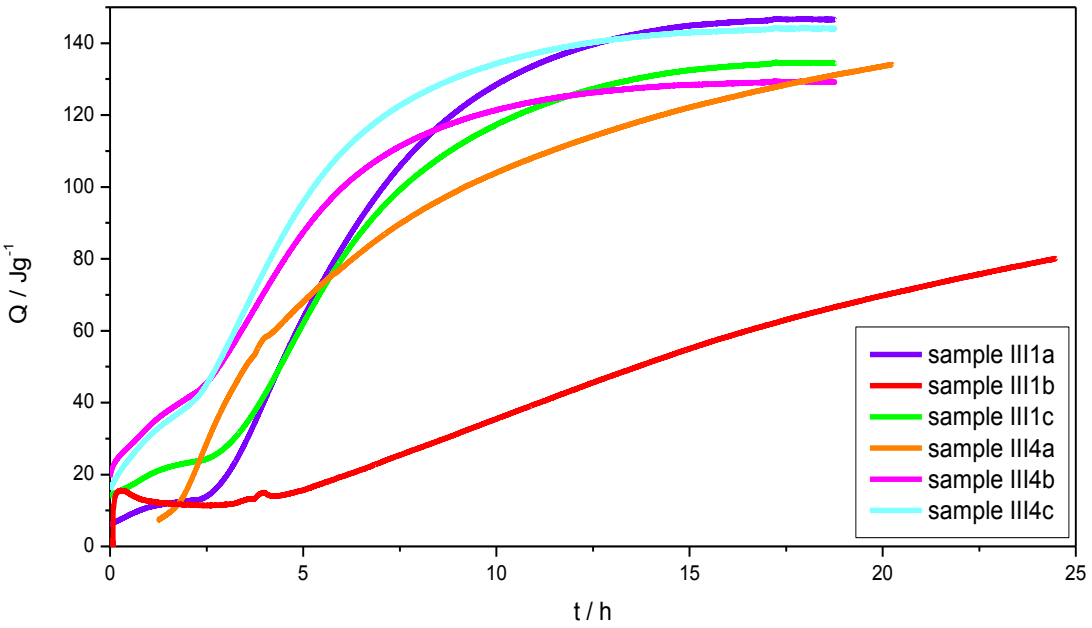


Figure 8. Cumulative heat evolved during hydration of samples from the Series III (Table 4)

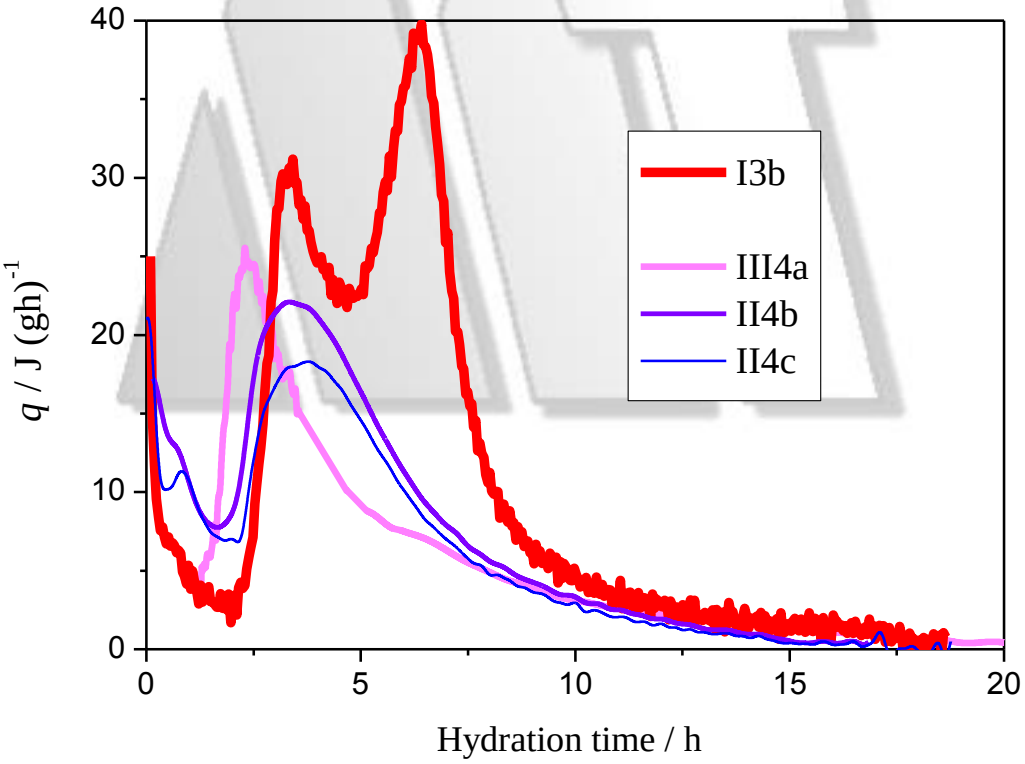


Figure 9. Comparison of heating rates of samples from the Series I and III (Table 2 and 4)

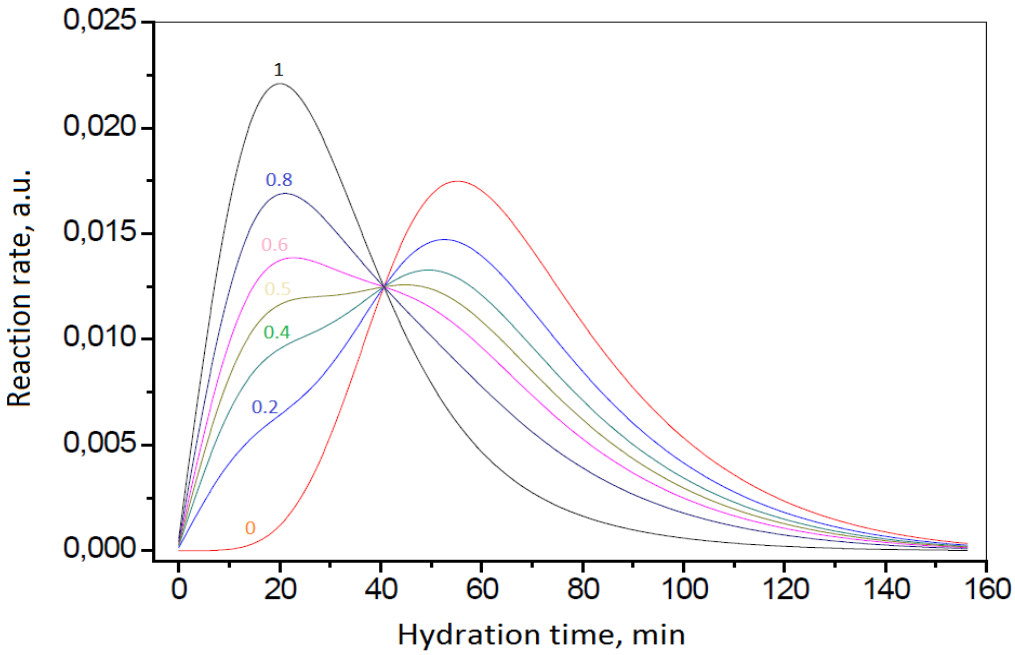


Figure 10. Numerical simulation of overall reaction rate during hydration of eq. (1) and (2) by varying the mixing fraction (i.e. their relative contributions)

The main explanation for the two exothermic processes in main hydratin peak (e.g. I3b hydration curve in Figure 9) is that under the condition of insufficient gypsum, the ettringite crystal transforms to calcium monosulphoaluminate hydrate (AFm). When there is gypsum in solution available for reaction, the main hydration reaction follows eq (1). When the gypsum is consumed, the hydration proceeds to form monosulphoaluminate hydrate as a main hydration product as well as to transform the initially precipitated ettringite. Similar results on two-stage mechanism of the overall hydration process are reported also in work of Zhou at al. [11].

Next, a numerical model for the hydration kinetics is proposed to describe the two exothermic processes (corresponding to reaction eq. 1 and 2) of the main heat generation peak. The model is based on solving a system of two differential kinetic equations, for two interdependent reactions:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha, \xi) \tag{3}$$

$$\frac{d\xi}{dt} = g(\alpha, \xi) \tag{4}$$

where the eq. (3) calculates the rate of the reaction (1), and the eq. (3) calculates the rate of the reaction (2), taking into account their mutual interdependence. The system of equations was solved by Runge-Kutta IV method. Figure 10 shows preliminary numerical simulation results. The overall reaction rate was plotted as a function of the mixing fraction (i.e. their relative contributions) of individual reactions. It can be concluded that there is a

good qualitative agreement with experimental results, when focusing only on the description of the main hydration peak. This shows a promise on improving the existing kinetic modelling of CSAC hydration [11] by introducing the analogue model for describing the hydration of the other reaction. The extended modelling approach is, thus, composed of a coupled system of two differential kinetic equations, that could describe the convolution of the two peaks into the main hydration peak.

CONCLUSION

To provide additional environmental advantages in production of calcium sulfoaluminate cement a variety of industrial wastes, namely phosphogypsum, coal bottom ash and electric arc furnace slag can be used as raw materials.

The main mineral phases identified in synthesized clinkers were: Ye'elimite (C_4A_3s), anhydrite ($CaSO_4$), ternesite (C_5S_2s,), and ferrite phase. It was observed that the presence of the ferrite phase excludes the formation of ternesite, and vice versa.

The calorimetric study shows that the initial hydration starts immediately after the sulphoaluminate cement is mixed with water, mostly due to Ye'elimite and anhydrite dissolution. The initial rate of heat evolution is higher for higher amounts of phosphogypsum added during cement paste mixing. The hydration reaction is followed by very quick nucleation and growth of hydration products, mostly ettringite. The higher is the quantity of phosphogypsum, added after clinker milling but before cement paste mixing, the lower is the measured cumulative heat evolved up to 20 h of hydration.

The main heat generation peak can exhibit two exothermic processes. A numerical model for the hydration reaction kinetics is proposed, based on solving a system of two differential kinetic equations, for two interdependent reactions. Namely, the two reactions could be an initial formation of ettringite when there is enough $CaSO_4$, and subsequent reaction to produce monosulfate.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge the support from the Croatian Ministry of Science, Education and Sports under project's no. 125-1252970-2983 "Development of hydration process model", and thank the Power Plant Plomin (Plomin, Croatia), Petrokemija d.d. – Kutina (Kutina, Croatia), and Sisak Ironworks d.d. (Sisak, Croatia), for providing their industrial by-products, the CALUCEM cement plant (Pula, Croatia) for providing bauxite raw material, as well as Mateja Šnajdar, Ana Čale, Tamara Hruška, and Lucija Samac for assistance with part of the experimental work.

REFERENCES

[1] E. Gartner, Industrially interesting approaches to "low-CO2" cements, Cement and Concrete Research, 34(2004)9, 1489-1498.
[2] M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, H. Bolio, Sustainable cement production—present and future, Cement and Concrete Research, 41(2011)7 642–650.
[3] B. Lothenbach, K. Scrivener, R. D. Hooton, Supplementary cementitious materials, Cement and Concrete Research, 41(2011)12, 1244-1256.
[4] N. Ukrainczyk, N. Franković-Mihelj and J. Šipušić, Calcium Sulfoaluminate Eco-Cement from Industrial Waste, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 27(2013)1 83–93.
[5] N. Franković Mihelj, N. Ukrainczyk, S. Leaković, and J. Šipušić, Waste Phosphogypsum – Toward Sustainable Reuse in Calcium Sulfoaluminate Cement Based Building Materials, accepted for publication in Chemical and Biochemical Engineering Quarterly 27 (2013) 2.
[6] I. Odler, Special Inorganic Cements (Edition 1), Vol. 1, pp 416, E&FN Spon, New York, 2000.
[7] G. Bernardo, A. Telesca, G.L. Valenti, A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages, Cement and Concrete Research, 36(2006)6, 1042-1047.
[8] F. Winnefeld, B. Lothenbach, Hydration of calcium sulfoaluminate cements — Experimental findings and thermodynamic modelling, Cement and Concrete Research, 40(2010)8 1239–1247.
[9] L. Zhang, M. Su, and Y. Wang, Developement of the use of sulfo- and feroaluminate cements in China, Advances in Cement Research, 11(1999) 15-21.
[10] J. Beretka, B. de Vito, L. Santoro, N. Sherman, G.L. Valenti, Hydraulic behaviour of calcium sulfoaluminate-based cements derived from industrial process waste, Cement and Concrete Research, 23(1993)5 1205-1214.
[11] H. Zhou, J. Liu, J. Liu, C. Li, Hydration kinetics process of low alkalinity sulphoaluminate cement and its thermodynamical properties, 2011 Chinese materials Conference, Procedia Engineering, 27(2012) 323 – 331.

NUMERICAL MODEL FOR MULTI-ION DIFFUSION IN CEMENTITIOUS MATERIALS – *MultIDiff* CODE

Neven Ukrainczyk[1,2], Eduardus Koenders[2,3], Klaas van Breugel[2]

[1] University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 20, 10000 Zagreb, Croatia: *nukrainc@fkit.hr*
[2] Delft University of Technology, Faculty of Civil Engineering and Geosciences, Microlab, Stevinweg 1, 2628 CN Delft, The Netherlands
[3] Federal University of Rio de Janeiro, Civil Engineering Department-COPPE, 68506 Rio de Janeiro, Brazil

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Transport processes in cementitious materials play a crucial role in both the degradation process of building materials as well as in the containment of hazardous wastes. It is known that modelling of the ionic diffusion through cementitious materials by a plain (unmodified) Fick's law is inappropriate and requires a different approach. In this paper a numerical platform called *MultIDiff* (Multi-ionic Diffusion) is presented for solving a complex system of nonlinear Nernst-Planck equations for the diffusion of ions through cementitious materials that considers electrical coupling between several diffusive ions. The novelty of the *MultIDiff* approach is in its advanced numerical implementation employing Matlab's built-in solvers. The *MultIDiff* is dedicated to predict concentration profiles and fluxes for each ion and the resulting potential distribution through the cementitious material, and provides a good convergence rate. Furthermore, it is robust enough to handle non-linearity and the couplings of the equations, and presents a more reliable way to obtain long term durability predictions of cementitious materials.

Key words: numerical model, cementitious materials, durability, ionic diffusion.

Sažetak

Korozija cementnih materijala i sigurnost stabilizacije opasnih tvari ovisi o brzini prijenosa tvari kroz njihovu poroznu mikrostrukturu. Poznato je da modeliranje ionske difuzije kroz porozne reaktivne materijale primjenom osnovnog Fick-ovog zakona nije zadovoljavajuće, te da su potrebni detaljniji numerički modeli. U ovome radu, prezentirana je numerička platforma naziva *MultIDiff* (engl. Multi-Ionic Diffusion) koja rješava složeni sustav Nernst-Plansk-ovih nelinerni parcijalnih diferencijalnih jednadžbi za opis difuzije iona u cementnim materijalima, uzimajući u obzir električne interakcije između iona. Novitet *MultIDiff* pristupa je u naprednoj numeričkoj implementaciji uporabom Matlab-ovih ugrađenih funkcija. *MultIDiff* platforma predviđa koncentracijske profile i tokove tvari za svaki pojedinačni ion kao i raspodjelu potencijala po dubini cementnog materijala. Nadalje, ona je dovoljno robustna i osigurava brzu konvergenciju prilikom rješavanja ovog složenog spregnutog sustava jednadžbi s nelinearnim svojstvima, i predstavlja znanstveni pristup za predviđanje trajnosti cementnih materijala.

Ključne riječi: numeričko modeliranje, cementni materijali, trajnost, difuzija iona

INTRODUCTION

The cement industry accounts for up to 5-7 % of CO_2 emissions [1] due to the large global production of cement (2 billion tons per year) and due to the high temperatures involved in its production, along with the large quantity of calcareous materials needed per ton of cement produced. However, the cement industry has the potential to reuse vast quantities of various industrial wastes and by-products [2, 3] by their incorporation, as raw material for clinker production or by adding them during the final grinding of clinker. Calcium sulfoaluminate (CSA) cement had been recognized as a ''low CO2'' [1] and "low energy" cement due to the much lower CO_2 emissions and energy consumption during its production, and has therefore been extensively investigated in recent years [4-10]. About one million tons of CSA type cements are produced annually in China [9], where special cement standards have been issued. To manufacture CSA clinker, an appropriate starting raw mixture need to be burnt at maximum temperatures 1200-1300 °C. The reuse of such waste raw materials, principally phosphogypsum (PG), reduces both the temperature and the time of the firing process [10]. On a large-scale manufacture, the firing process can be performed in conventional rotary kilns used for PC manufacture. Throughout this paper, cement mineralogy nomenclature is used (C=CaO, A=Al2O3, S=SiO2, s=SO3, F=Fe2O3, M=MgO). Ye'elimite ($4CaO{\cdot}3Al_2O_3{\cdot}SO_3$ i.e. C4A3s in shortened cement mineralogy notation) is the principal mineral phase responsible for the early strength development during cement hydration. Ye'elimite reacts with water and dissolved gypsum added during milling of calcium sulfoaluminate clinker, giving up calcium monosulfate aluminate hydrate (Eq. 1) and ettringite (Eq. 2) together with amorphous aluminium hydroxide as main hydration products [7, 8]:

$$4CaO{\cdot}3Al_2O_3{\cdot}SO_3 + 18\ H_2O \rightarrow 4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SO_3{\cdot}12\ H_2O + 4\ Al(OH)_3 \quad (1)$$

$$4CaO{\cdot}3Al_2O_3{\cdot}SO_3 + 2\ CaSO_4{\cdot}2H_2O + 34H_2O \rightarrow 6CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3SO_3{\cdot}32H_2O + 4\ Al(OH)_3 \quad (2)$$

Potential benefits offered by CSA cement production from industrial waste materials already present in Republic of Croatia have been studied recently [4, 5]. Because of radioactivity and its harmful consequences, commercial use of PG in the world is very limited. However, our previous studies showed promising results toward sustainable reuse in calcium sulfoaluminate cement based building materials [5]. In this paper, the hydration kinetics of the prepared CSAC was investigated by further calorimetric measurements. The mineralogical composition of the samples was investigated by XRD powder diffraction.

EXPERIMENTAL

Materials

To formulate the clinkers, three industrial by-products were used as raw materials:

- electric arc furnace slag (ES), *Sisak Ironworks d.d.* (Sisak, Croatia);
- coal bottom ash (BA), *Plomin Power Plant II* (Plomin, Croatia);
- phosphogypsum (PG), *Petrokemija d.d.* – Kutina (Kutina, Croatia).

Their chemical oxide composition is shown in Table 1. To correct the bulk chemical and mineralogical composition, two additional raw materials were employed:

- Bauxite (Bx), *CALUCEM* cement plant (Pula, Croatia);
- limestone, p.a. Kemika Zagreb.

The raw materials were ground and sieved below 125 μm. They were then wet homogenized in a planetary mill (FRITSCH, Pulverisette 5, α-alumina pot and grinding balls), according to desired proportions (weighted on analytical balance, homogenized for 5 min at 250 rpm with addition of demineralized water) and then fired (sintered) in porcelain pots at 1200 °C for 1 h (above 1250 °C occurred partial melting) in an air atmosphere electric furnace (Nabertherm) with a heating rate of 10 K min^{-1} and natural cooling rate of the furnace). CSA clinker samples were milled in a ring agate mortar (very easily, i.e. with low energy requirement) and sieved below 125 μm.

Experimental plan

Three series of compositions of samples were investigated as shown in Tables 2-4. Table 2 shows the experimental plan of Series I clinker compositions (in mass %). In a Series II (Table 3) was designed to investigate clinkers with a lower content of phosphogypsum. In Series III (Table 4) the latter addition of phosphogypsum (added later after clinker milling but before cement paste mixing) on the hydration behavior is investigated. To a blended mixture different amounts of phosphogypsum are added: 10 %, 15 % and 20 %. Measurements are done with clinker samples II1 and II4 (from Series II, Table 3). The mixture labels are given in Table 4.

Table 1. Chemical composition of used raw materials in mass % (Bx-boxite, BA-bottom ash, PG-phosphogypsum, ES- slag).

material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	TiO_2	$Na_2O + K_2O$	SO_3
ES	11	2	30	33	13	6	-	-	-
BA	54	23	7	5	-	-	-	-	-
Bx	3.5	57	22.5	1	0.5	-	2.5	< 1	-
PG	-	-	-	31.6	-	-	-	-	47.7

Tablica 2. Clinker composition (mass %), Series I (Bx-boxite, BA-bottom ash, PG- phosphogypsum, ES-slag); calcium carbonate = 25 % in all samples

Series I	Notation	I1	I2	I3	I4
Bx	**a**	23	18	13	8
BA		0	0	10	10
PG		30	30	30	30
ES		22	27	22	27
Bx	**b**	23	18	13	8
BA		0	0	10	10
PG		25	25	25	25
ES		27	32	27	32
Bx	**c**	23	18	13	8
BA		0	0	10	10
PG		20	20	20	20
ES		32	37	32	37

Table 3. Clinker composition (mass %), Series II: lower PG (Bx-boxite, BA-bottom ash, PG-phosphogypsum, ES- slag, Cc - calcium carbonate)

Notation	II1	II2	II3	II4	II5	II6
Cc	31.25	29.40	27.77	31.25	29.40	27.77
Bx	16.25	15.30	14.40	10.00	9.40	8.80
BA	12.50	11.75	11.10	12.50	11.75	11.11
PG	12.50	17.65	22.20	12.50	17.65	22.22
ES	27.50	26.00	24.40	33.75	31.76	30.00

Table 4. Clinker-phosphogypsum mixtures (in mass %) for Series III

Notation	PG	Clinker II1	Clinker II4
III1a	10	90	-
III1b	15	85	-
III1c	20	80	-
III4a	10	-	90
III4b	15	-	85
III4c	20	-	80

XRD analysis

The mineralogical composition of the ground samples was investigated by XRD powder diffraction. Shimadzu XRD 6000 (Japan) diffractometer with a CuKα radiation (30 kV, 30 mA) was used.

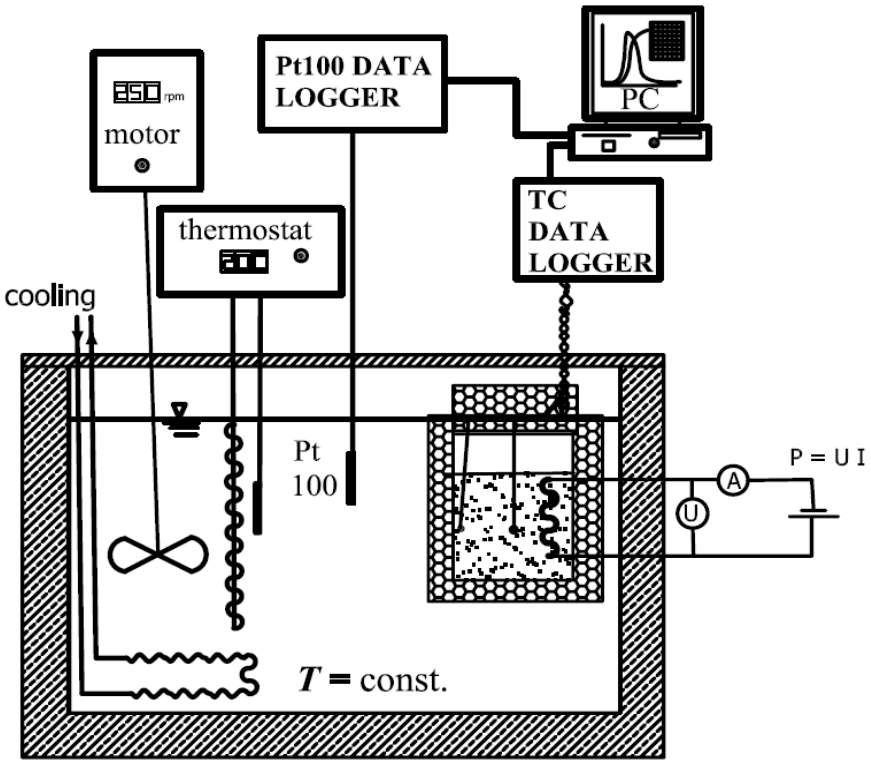


Figure 1. Scheme of the calorimetric measurement set-up.

Calorimetry

The heat of hydration evolution was measured by means of a self-adopted laboratory isoperibolic calorimeter. The employed calorimeter consists of an insulating container (composed mainly of styrofoam cups with stoppers), temperature sensor, and thermostated bath, as shown in Figure 1. The temperature change in the calorimeter is measured by K-type thermocouples (wire thicknes of 0.2 mm). Temperature is stored every 15 seconds by a data logger PICO Logger TC-08 (Pico Technology Ltd., UK: 20 bits, 8 channels, voltage resolution 1μV) connected to PC with *PicoLog for Windows* software. The thermocouples were calibrated using high accuracy Pt 100 probe. Thermocouple cold junction is held at room temperature and sensed by a precision thermistor in good thermal contact with the input connectors (on thermal block) of the measuring instrument. In order to assure good cold junction compensation, a change of its temperature is kept as low as possible.

The cement and appropriate amount of water was left to reach thermal equilibrium (overnight) before manual mixing in the calorimeter. The calorimeter (Figure 1) consists of a glass sample holder (29 mm in diameter and 50 mm in height) and surrounding insulation. Sample holder is quantitatively filled with a cement paste sample (prepared with 10 g of cement for all mixtures) and put into the insulating body which is immersed in temperature controlled water bath T = 20 °C (±0.03 °C).

The evolved heat of hydration per gram of cement (J g^{-1}) was calculated by employing the lumped-parameter heat transfer model:

$$Q(t) = \frac{C_p}{m}\left(\Delta T(t) + \beta \int_0^t \Delta T(t) \right) \tag{3}$$

where: C_p – effective heat capacity of the calorimeter, J $^oC^{-1}$
β – cooling constant of the calorimeter, h^{-1}
m – cement mass, g

The following calorimeter parameters were estimated: the heat loss constant, the cooling constant, and the effective heat capacity. The calibrations were done by applying a known voltage to a known electrical resistance (thin constantan wire) embedded in a block of hardened cement paste. The heat loss from the calorimeter to the surrounding was obtained from a steady state condition measurement (the voltage was applied until the steady state was achieved). In steady state the heat loss equals the heating power dissipating on the embedded resistance wire. The cooling constant of the calorimeter was obtained from the transient temperature response after switching off the Joules heat in the calorimeter. The cooling constant (β) was estimated by nonlinear regression of the solution of Newton's law of cooling to the transient experimental results.

RESULTS AND DISCUSSION

Figures 2 - 4 present X-ray diffraction analysis of the obtained CSA sample clinkers. The main mineral phases identified are: Ye'elimite (C_4A_3s), anhydrite ($CaSO_4$), ternesite (C_5S_2s,

also called sulfospurite), ferrite phase (C_4AF with varying amount of Al and Fe), and magnetite (Fe_3O_4).

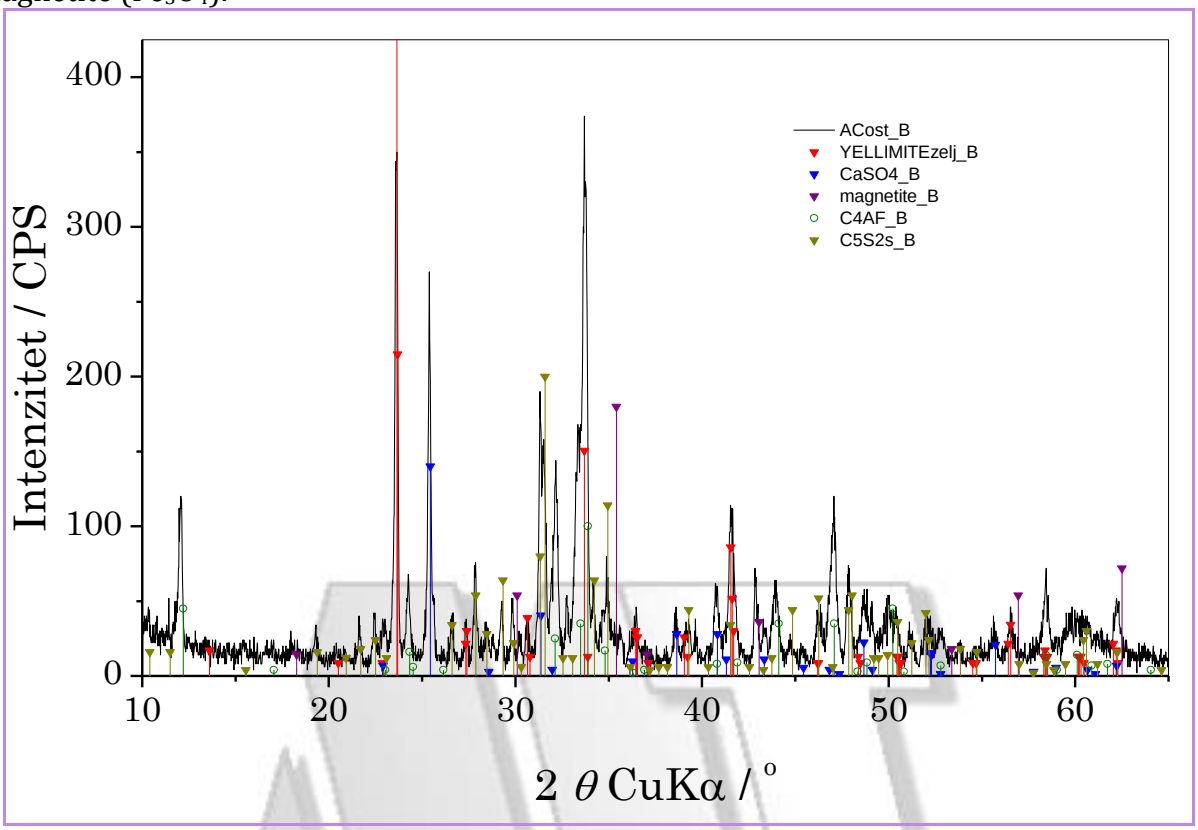


Figure 2. Diffractograms of clinker sample I1c (Table 2)

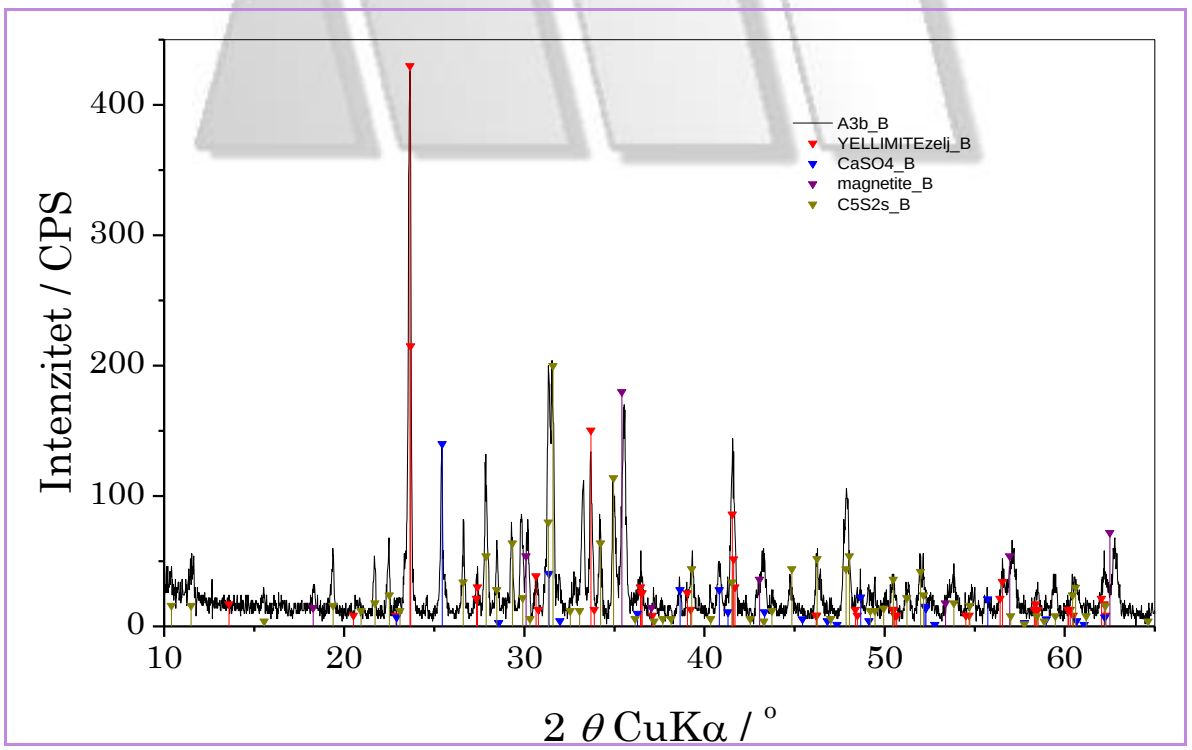


Figure 3. Diffractograms of clinker sample I3b (Table 2)

It is worth noting that hematite (Fe_2O_3) at higher temperatures (in air) is in an equilibrium with magnetite (Fe_3O_4). The magnetic behaviour, observed upon testing with a magnet, may be ascribed to the presence of magnetite (Fe_3O_4). The identified phases are present in distinct relative amounts, depending on the formulations. Ternesite (C_5S_2s, also called sulfospurrite) is formed as an intermediate phase, and is expected to decompose above 1200-1280 °C to C_2S and $CaSO_4$. As the samples fired at 1250 °C partially melted and were hard to separate from the porcelain pots, further mineralogical analysis at temperatures higher than 1200 °C were not performed. Figure 2 and 3 show diffractograms of a clinker samples from the Series I, Table 2, namely I1c and I3b, respectively. From the results presented in the Figures 2 and 3, it can be concluded that the presence of the ferrite phase excludes the formation of ternesite, and vice versa.
Diffractograms of samples II1, II5, II6 from the Series II (Table 3), designed to investigate clinkers with a lower content of phosphogypsum, are depicted in Figure 4. Comparing Figures 2 and 4 one can observe smaller diffraction intensity of $CaSO_4$ in reference to Ye'elimite phase.

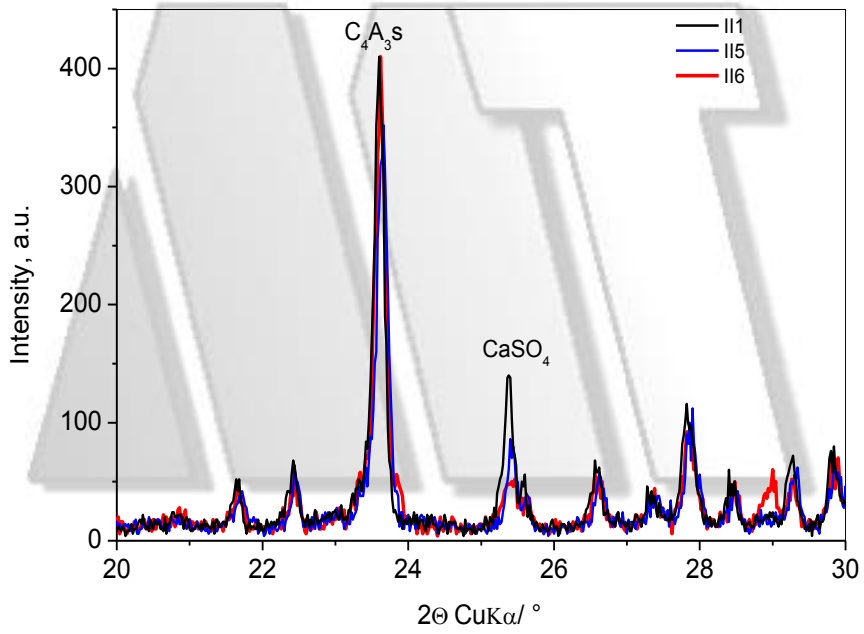


Figure 4. Diffractograms of samples II1, II5, II6 from the Series II (Table 3)

Figure 5 shows diffractograms of hydrated sample II4b (i.e. in which 15 % of phosphogypsum is added during mixing of the clinker with water, Table 4). The sample was hydrated for 14 days at 20 °C. The main hydration product indentified are ettringite, $CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3SO_3{\cdot}32H_2O$, and aluminate gel ($AH_3$). There is also a small quantity of calcium monosulfate aluminate hydrate, $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SO_3{\cdot}12\ H_2O$. The diffraction intensities of Ye'elimite (C_4A_3s) phase have almost completely disappeared, thus showing a high reactivity of this mineral.

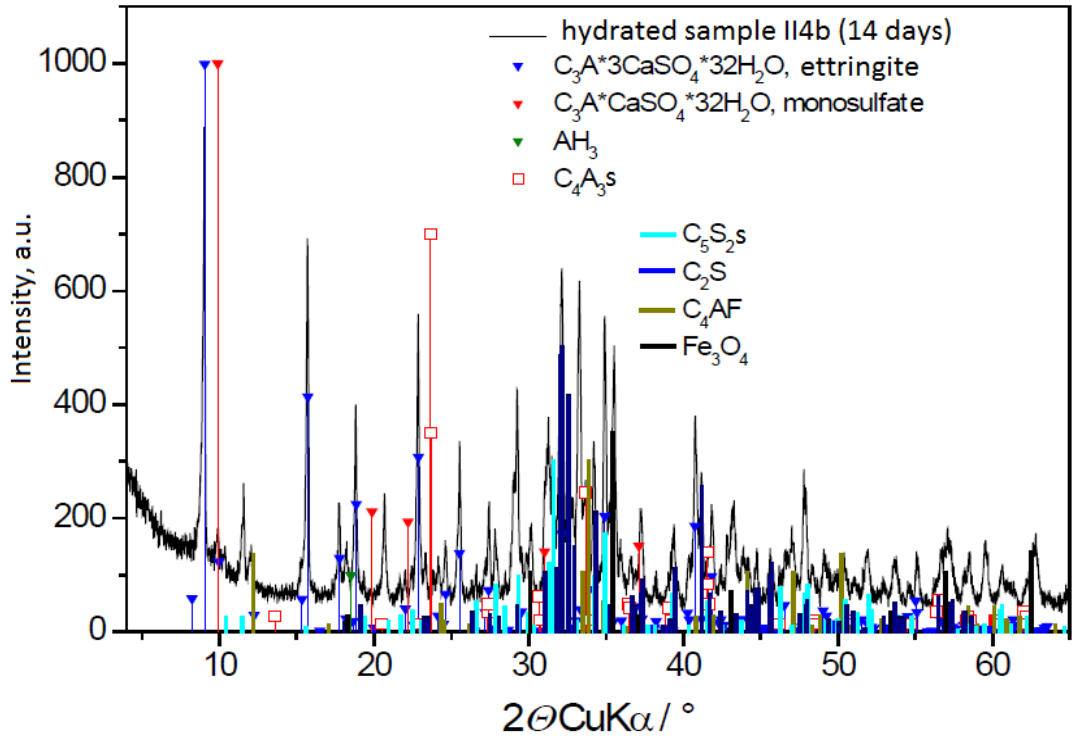


Figure 5. Diffractograms of hydrated sample II4b (Table 4)

Figure 6 shows temperature response of calorimeter during hydration of some of the samples from Series I (Table 2). The calculated cumulative heat evolved during hydration is given in Figure 7. Figure 8 shows cumulative heat evolved during hydration of samples from the Series III (Table 4). The results show that the hydration of the prepared cements is very rapid. Also it shows the complexity of the overall hydration, that is composed of many reaction processes, indicated by occurrence of multiple peaks in temperature difference response or rate of heat generation.

Furthermore, the hydration process of sulphoaluminate cement is marked by an obvious acceleration period, but the dormant period is not obvious due to overlaps of other processes (e.g. formation of gypsum from $CaSO_4$) or does not exist. During the acceleration period which lasts typically few hours, the hydration progresses rapidly. This period determines the early-age-strength development and final set of low sulphoaluminate cement. This period corresponds to the main exothermic peak in the hydration (derivative) curve.

Comparison of heating rates of samples from the Series I and III (Table 2 and 4) is given in Figure 9. The rate of heat generation on water addition are in general due to wetting, dissolution and hydration reactions of cement minerals. The observed rate of heat generation is typical of cement hydration, i.e. initial rapid heat generation is due to the initial wetting and dissolution of minerals, presumably mostly Ye'elimite and anhydrite followed by nucleation and growth of hydrate phases, mostly ettringite. The dormant period is observed in case of sample I3b, but is overlapped by other processes in case of hydration of samples III4b and III4c. The initial rate of heat evolution (first maximum) is higher for higher amounts of phosphogypsum (added later after clinker milling but before cement paste mixing).

The main maximum of rate of heat generation occurs around 2.3 h and 3.7 h for samples III4a and III4bc, respectively, followed by gradual decrease up to 20 h hydration. It is interesting to observe qualitatively similar hydration behavior of samples III4a III4b and III4c. The main hydration peak of sample I3b exhibits two exothermic processes represented by peaks at around 3.4 h and 6.4 h of hydration. Comparing the total heat evolved after about 20h of hydration (in Figure 6) it can be observed that the sample I3b has the maximal evolved heat, and that the higher is the additions of phosphogypsum (added during paste mixing) the lower is the measured cumulative heat evolved up to 20 h of hydration.

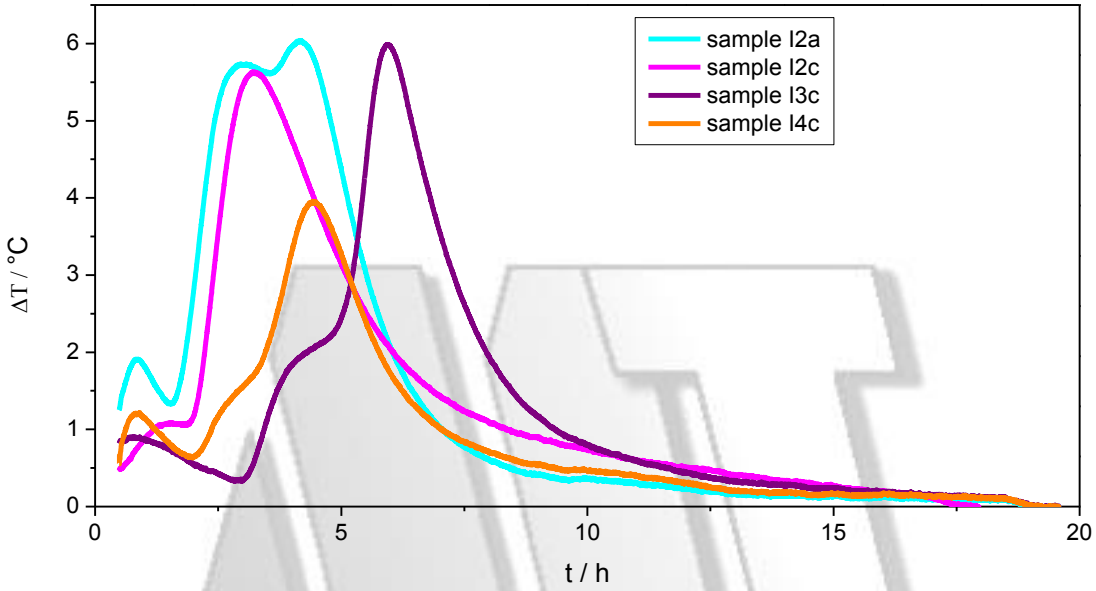


Figure 6. Temperature response of calorimeter for hydration of samples from the Series I (Table 2)

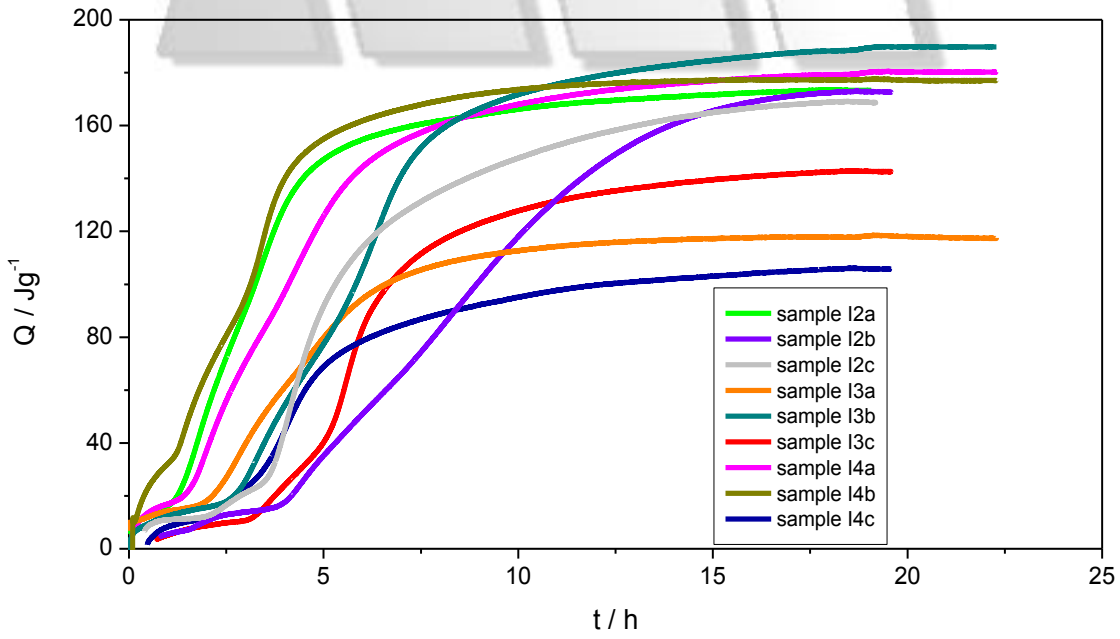


Figure 7. Cumulative heat evolved during hydration of samples from the Series I (Table 2)

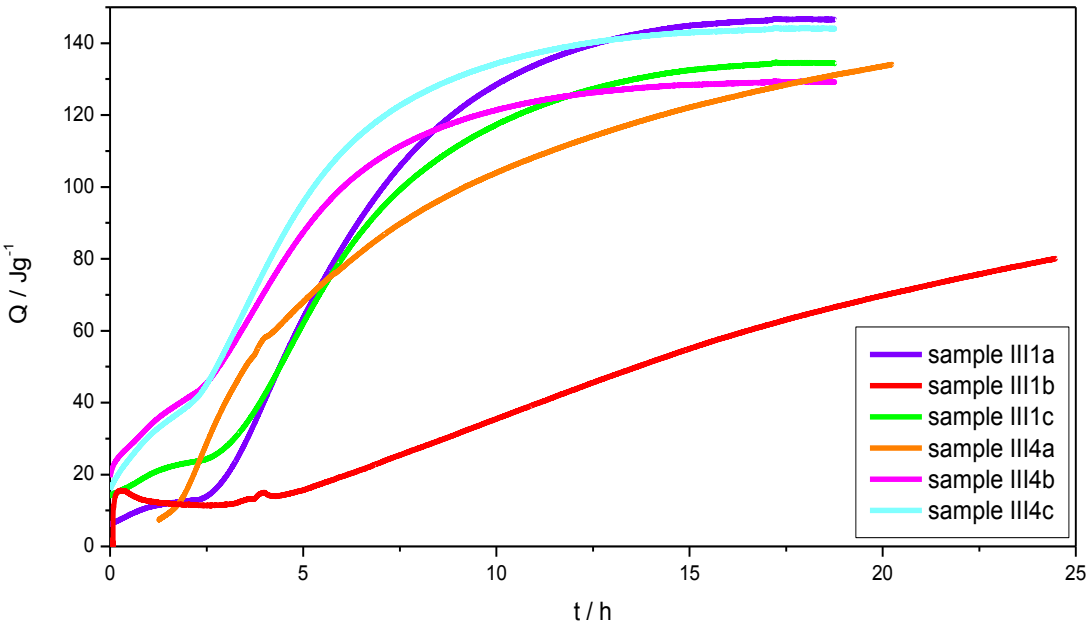


Figure 8. Cumulative heat evolved during hydration of samples from the Series III (Table 4)

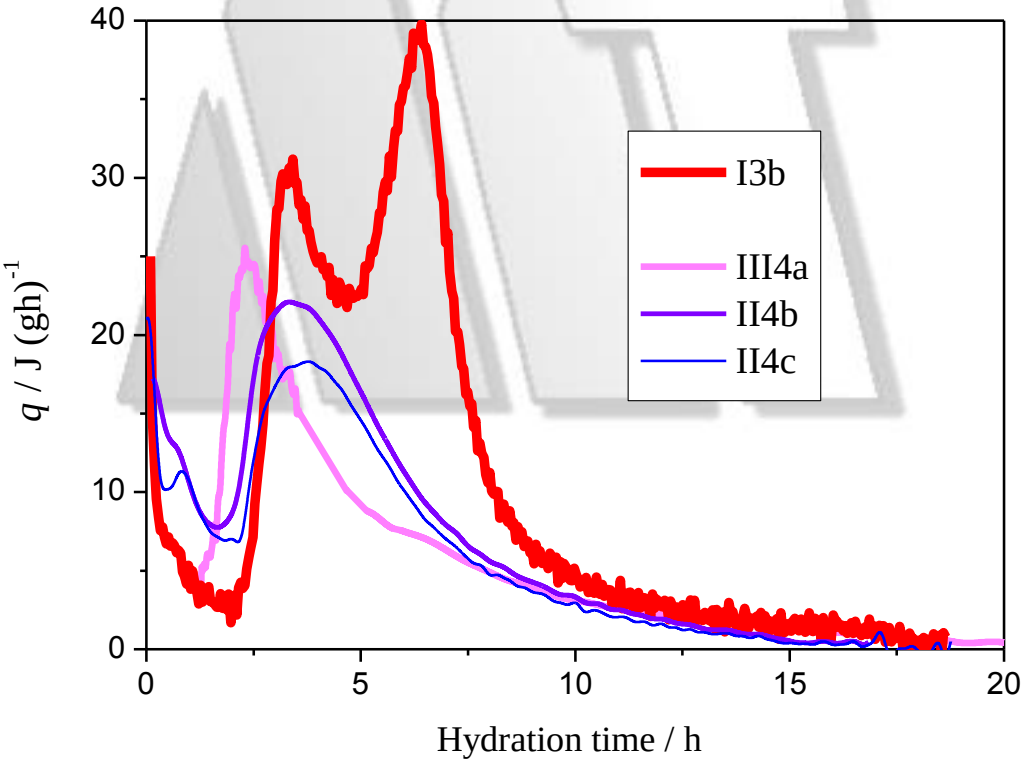


Figure 9. Comparison of heating rates of samples from the Series I and III (Table 2 and 4)

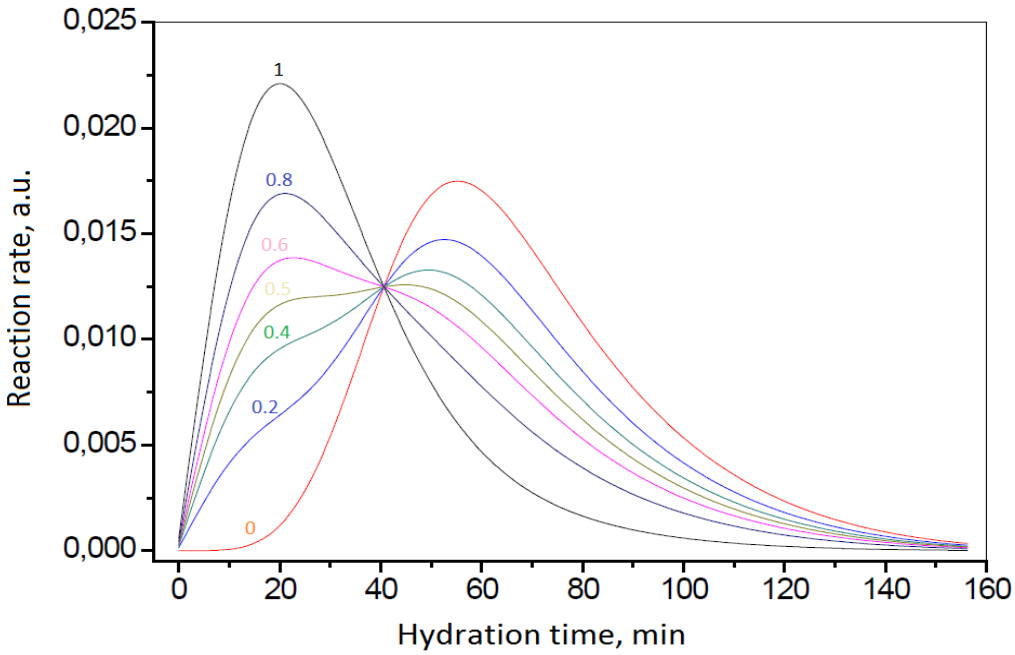


Figure 10. Numerical simulation of overall reaction rate during hydration of eq. (1) and (2) by varying the mixing fraction (i.e. their relative contributions)

The main explanation for the two exothermic processes in main hydratin peak (e.g. I3b hydration curve in Figure 9) is that under the condition of insufficient gypsum, the ettringite crystal transforms to calcium monosulphoaluminate hydrate (AFm). When there is gypsum in solution available for reaction, the main hydration reaction follows eq (1). When the gypsum is consumed, the hydration proceeds to form monosulphoaluminate hydrate as a main hydration product as well as to transform the initially precipitated ettringite. Similar results on two-stage mechanism of the overall hydration process are reported also in work of Zhou at al. [11].

Next, a numerical model for the hydration kinetics is proposed to describe the two exothermic processes (corresponding to reaction eq. 1 and 2) of the main heat generation peak. The model is based on solving a system of two differential kinetic equations, for two interdependent reactions:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha, \xi) \tag{3}$$

$$\frac{d\xi}{dt} = g(\alpha, \xi) \tag{4}$$

where the eq. (3) calculates the rate of the reaction (1), and the eq. (3) calculates the rate of the reaction (2), taking into account their mutual interdependence. The system of equations was solved by Runge-Kutta IV method. Figure 10 shows preliminary numerical simulation results. The overall reaction rate was plotted as a function of the mixing fraction (i.e. their relative contributions) of individual reactions. It can be concluded that there is a

good qualitative agreement with experimental results, when focusing only on the description of the main hydration peak. This shows a promise on improving the existing kinetic modelling of CSAC hydration [11] by introducing the analogue model for describing the hydration of the other reaction. The extended modelling approach is, thus, composed of a coupled system of two differential kinetic equations, that could describe the convolution of the two peaks into the main hydration peak.

CONCLUSION

To provide additional environmental advantages in production of calcium sulfoaluminate cement a variety of industrial wastes, namely phosphogypsum, coal bottom ash and electric arc furnace slag can be used as raw materials.

The main mineral phases identified in synthesized clinkers were: Ye'elimite (C_4A_3s), anhydrite ($CaSO_4$), ternesite (C_5S_2s,), and ferrite phase. It was observed that the presence of the ferrite phase excludes the formation of ternesite, and vice versa.

The calorimetric study shows that the initial hydration starts immediately after the sulphoaluminate cement is mixed with water, mostly due to Ye'elimite and anhydrite dissolution. The initial rate of heat evolution is higher for higher amounts of phosphogypsum added during cement paste mixing. The hydration reaction is followed by very quick nucleation and growth of hydration products, mostly ettringite. The higher is the quantity of phosphogypsum, added after clinker milling but before cement paste mixing, the lower is the measured cumulative heat evolved up to 20 h of hydration.

The main heat generation peak can exhibit two exothermic processes. A numerical model for the hydration reaction kinetics is proposed, based on solving a system of two differential kinetic equations, for two interdependent reactions. Namely, the two reactions could be an initial formation of ettringite when there is enough $CaSO_4$, and subsequent reaction to produce monosulfate.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge the support from the Croatian Ministry of Science, Education and Sports under project's no. 125-1252970-2983 "Development of hydration process model", and thank the Power Plant Plomin (Plomin, Croatia), Petrokemija d.d. – Kutina (Kutina, Croatia), and Sisak Ironworks d.d. (Sisak, Croatia), for providing their industrial by-products, the CALUCEM cement plant (Pula, Croatia) for providing bauxite raw material, as well as Mateja Šnajdar, Ana Čale, Tamara Hruška, and Lucija Samac for assistance with part of the experimental work.

REFERENCES

[1] E. Gartner, Industrially interesting approaches to "low-CO2" cements, Cement and Concrete Research, 34(2004)9, 1489-1498.
[2] M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, H. Bolio, Sustainable cement production—present and future, Cement and Concrete Research, 41(2011)7 642–650.
[3] B. Lothenbach, K. Scrivener, R. D. Hooton, Supplementary cementitious materials, Cement and Concrete Research, 41(2011)12, 1244-1256.
[4] N. Ukrainczyk, N. Franković-Mihelj and J. Šipušić, Calcium Sulfoaluminate Eco-Cement from Industrial Waste, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 27(2013)1 83–93.
[5] N. Franković Mihelj, N. Ukrainczyk, S. Leaković, and J. Šipušić, Waste Phosphogypsum – Toward Sustainable Reuse in Calcium Sulfoaluminate Cement Based Building Materials, accepted for publication in Chemical and Biochemical Engineering Quarterly 27 (2013) 2.
[6] I. Odler, Special Inorganic Cements (Edition 1), Vol. 1, pp 416, E&FN Spon, New York, 2000.
[7] G. Bernardo, A. Telesca, G.L. Valenti, A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages, Cement and Concrete Research, 36(2006)6, 1042-1047.
[8] F. Winnefeld, B. Lothenbach, Hydration of calcium sulfoaluminate cements — Experimental findings and thermodynamic modelling, Cement and Concrete Research, 40(2010)8 1239–1247.
[9] L. Zhang, M. Su, and Y. Wang, Developement of the use of sulfo- and feroaluminate cements in China, Advances in Cement Research, 11(1999) 15-21.
[10] J. Beretka, B. de Vito, L. Santoro, N. Sherman, G.L. Valenti, Hydraulic behaviour of calcium sulfoaluminate-based cements derived from industrial process waste, Cement and Concrete Research, 23(1993)5 1205-1214.
[11] H. Zhou, J. Liu, J. Liu, C. Li, Hydration kinetics process of low alkalinity sulphoaluminate cement and its thermodynamical properties, 2011 Chinese materials Conference, Procedia Engineering, 27(2012) 323 – 331.

PREPARATION OF FLAX FIBRES FOR COMPOSITE MATERIALS REINFORCEMENTS

PRIPREMA LANENIH VLAKNA ZA OJAČALA U KOMPOZITNIM MATERIJALIMA

Ida Vojnović[1], Ružica Šurina[2], Ivana Gudlin Schwarz[2], Željko Knezić[2], Gojko Marić[1], Antoneta Tomljenović[2]

[1] University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Croatia
[2] University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
In addition to the conventional application of linen for the apparel, more recently, technical flax fibres have been highly valued raw material in the production of technical textiles, especially bio-composite materials. Technical flax fibre is recyclable, biodegradable and highly resistant to tensile loads. The paper presents the fabrication and characterization of two woven reinforcements made of flax fibres, intended for making composite materials with polyester resins. Technical fibres of cultivar Viola planted 2011 at the location Križevci, Croatia, of defined length, fineness, breaking force, elongation and the breaking strength were used for woven reinforcements. Due to the limited length of the fibres, and with the aim of obtaining highly oriented parallel ribbon-shaped yarns with no twist – *roving yarns*, slivers of fibres of equal mass were sized using a pre-wet process. Linear density, breaking force, breaking elongation and breaking strength of flax roving were determined. Following the examples of standard reinforcements made of glass fibres, two reinforcements in plane wave (2D and UD 0°) of defined thickness, mass and the number of threads per cm were woven on the weaving loom.

Key words: technical flax fibres, flax roving, woven reinforcements, property characterization, composite materials

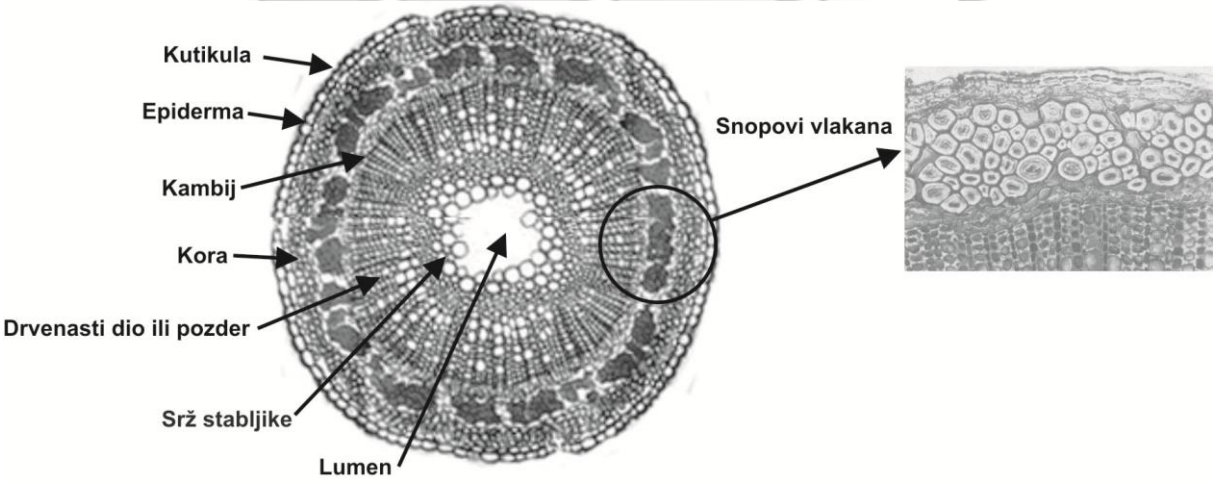
Sažetak
Pored uobičajene primjene lana u odjevne svrhe, u novije vrijeme tehnička lanena vlakna su veoma cijenjena sirovina u području proizvodnje tehničkog tekstila, a posebice bio-kompozitnih materijala. Tehničko laneno vlakno je oporabljivo, biorazgradivo i iznimno otporno na vlačna opterećenja. U radu je prikazana izrada i karakterizacija svojstava dva tkana ojačala od lanenih vlakana namijenjena izradi kompozitnih materijala s poliesterskom matricom. Za izradu tkanih ojačala primijenjena su tehnička vlakna iz kultivara Viola zasijanog 2011. godine na lokaciji Križevci, definirane duljine, finoće, prekidne sile i istezljivosti te pripadajuće čvrstoće. S obzirom na ograničenu duljinu vlakana, a sa svrhom priprave visoko orijentirane neuvijene pređe iz paraleliziranih vlakana - *roving pređe*, provedeno je škrobljenje snopića vlakana jednake mase s prednamakanjem. Utvrđena je finoća, prekidna sila i istezljivost te čvrstoća dobivene lanene roving pređe, a po uzoru na standardna ojačala iz staklenih vlakna, na tkalačkom stanu su ručno otkana dva ojačala u platnenom vezu (2D i UD 0°), definirane debljine, plošne mase i broja niti na jediničnoj duljini.

Ključne riječi: tehnička lanena vlakna, lanena roving pređa, tkana ojačala, karakterizacija svojstava, kompozitni materijali

UVOD

Lan se ubraja među najstarije biljke na svijetu, a u Europi se uzgajao u daleko predkršćansko doba. Značenje lanenog vlakna kao tekstilne sirovine bilo je veliko i tijekom novije povijesti sve do konca Drugog svjetskog rata. Od tog vremena proizvodnja lanenih vlakana diljem svijeta znatno opada i danas iznosi svega 600 000 t, što daje učešće od oko 2,3 % u skupini prirodnih vlakana, odn. oko 1,12 % u ukupnoj proizvodnji vlakana. U novije vrijeme u svijetu su očita nastojanja za revitalizacijom uzgoja lana u svrhu dobivanja vlakana. Danas se na najvećim površinama uzgaja lan na području bivšeg SSSR-a (oko 80 % svjetske proizvodnje). Oko 8,6 % površina pod lanom nalazi se u Zapadnoj Europi (Francuska, Belgija), a ostatak otpada na druge zemlje svijeta [1]. Popularnost lana kao tekstilne sirovine u novije vrijeme se povećava te pored uobičajene primjene lana u odjevne svrhe, u novije vrijeme tehnička lanena vlakna postaju veoma cijenjena sirovina u području proizvodnje tehničkog tekstila, a posebice bio-kompozitnih materijala. Laneno vlakno je oporabljivo, biorazgradivo, iznimno otporno na vlačna opterećenja, a zbog relativno male specifične gustoće (1,43 g/cm^3) ima manji utjecaj na povećanje mase gotovih kompozita [2-4].

Lanena vlakna pripadaju skupini prirodnih celuloznih vlakana, a dobivaju se iz stabljike jednogodišnje biljke običnog ili plavog lana, *Linum usitatissimum*. Za dobivanje vlakana najznačajnija je tehnička duljina stabljike, koja s obzirom na različite uzgojne uvjete može iznositi 30 - 90 cm. Cijenjene su nerazgranate stabljike što oskudnijeg cvata kakve se dobivaju gustim sijanjem jer je tada tehnička duljina biljke veća, a time i veća duljina vlakana. Parametri koji utječu na kvalitetu biljke, a time i na kvalitetu vlakana su: kultivar i agrotehničke mjere poput - plodosmjena, obrade i pripreme tla, gnojidbe, sjetve, mjere njege i zaštite usjeva te berba [1, 5-7].



Slika 1. Poprečni presjek stabljike lana [1]

U stabljici su vlakna smještena u kori u snopićima, više ili manje pravilno prstenasto ovisno o vrsti biljke. Po poprečnom presjeku kore nalazi se jednoliko raspoređeno oko 40 snopića vlakana, koja se poput vrpca protežu duž cijele stabljike, a pektinom su čvrsto vezani uz *koru* (slika 1). S vanjske strane kore nalazi se *epiderma* na čijoj je vanjskoj površini *kutikula* i sloj voska. Kutikula ima fine otvore, *puči*, koji omogućavaju prodiranje bakterija pri močenju biljke u svrhu dobivanja vlakna. Ispod kore je *kambij* (sadrži tvari potrebne za rast

biljke, dijeli koru od drveta), a ispod kambija se nalazi drvenasti sloj - *pozder*. U središtu se nalazi *srž* [1, 8-10].
Tehničko laneno vlakno sastavljeno je od velikog broja elementarnih vlakana (i preko 20000) koja su međusobno slijepljena unutarnjim pektinom. Visoko orijentirana fibrilarna struktura i sređenost elementarnih vlakna ih čini iznimno otpornim na vlačna opterećenja, pa se ova vlakna ubrajaju u najjača prirodna vlakna [1].

Nakon dozrijevanja biljke, stabljike se čupaju, slažu u snopove, odstranjuje im se korijen i dio stabljike sa sjemenkama. Tehničko vlakno izolira se iz stabljike postupkom *močenja* (biološkim ili kemijskim) ili *maceracije* sa svrhom razgradnje vanjskog pektina. Biološko močenje se sastoji od niza biokemijskih procesa koji izazivaju bakterije i gljivice koje izazivaju pektinsko vrenje. Provodi se u vodi ili na rosi. Pektini nisu topljivi u vodi, ali močenjem dolazi do njihova izlučivanja iz stabljika čime se u vodi pojavljuju tvari koje stimulativno djeluju na razvoj mikroorganizama koji razvijaju enzime koji razgrađuju pektin. Nakon močenja stabljike se ispiru i suše. Suhe stabljike se podvrgavaju mehaničkim obradama - *stupanju, trlenju i grebenanju*, pri čemu se primjenom stupa (slika 2) najprije lomi odrvenjeli dio stabljike (*pozder i inkrusti*), potom se primjenom trlice vlakna čiste od ostataka drvenastih dijelova te grebenanjem odvajaju vlakna. Grebenanjem i češljanjem dugačka vlakna se paraleliziraju i izdvajaju u *povjesmo*, a kratka otpadna vlakna ostaju zamršena i nazivaju se *kučina* [1, 11, 12].

Slika 2. Stupanje lana na stupi [12]

U radu je prikazana priprema tehničkih lanenih vlakana za izradu dva tkana ojačala, izrađena po uzoru na standardna ojačala iz staklenih vlakna, a namijenjena izradi kompozitnih materijala s poliesterskom matricom.

MATERIJALI I METODE

Temeljem opsežnih preliminarnih istraživanja vezanih uz revitalizaciju uzgoja i proizvodnje lana u Hrvatskoj, za izradu tkanih ojačala primijenjena su tehnička vlakna iz kultivara Viola (Van de Bilt Zaden, Nizozemska) zasijanog 2011. godine na lokaciji Križevci (slika 3). Odabran je jedan od vodećih europskih kultivara predivog lana s najvećom mogućnosti prilagodbe klimatskim uvjetima Hrvatske, otporan na polijeganje i bolesti (npr. fuzarioza), visokim prinosom vlakana po stabljici i po hektaru zasijane površine.

a. b. c.

Slika 3. Lanena vlakna kultivara Viola: a. uzorak tehničkih vlakana, b. uzgoj lana, c. stupanje lana

Uzgoj predivog lana (slika 3b.) i prerada stabljike do vlakana (slika 3c.) provedeni su na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, na lokaciji Visokog gospodarskog učilišta u Križevcima na pseudogleju. Prije sijanja predivog lana provedeni su osnovni agrotehnički zahvati - obrada i gnojidba tla. Gnojidba fosforom i kalijem provedena je s ca 100 kg fosfora i 150 kg kalija po ha. Gustoća sjetve iznosila je 2500 klijavih sjemenki/m^2, a dubina sjetve od 1 do 2 cm. Predivi lan je bran (ručno počupan) u fazi rane žute zriobe krajem lipnja, ovisno o ulasku kultivara u fazu rane žute zriobe.

Tehničkim vlaknima utvrđena je duljina, finoća i vlačna svojstva (tablica 1) na uzorku od 100 vlakana:

- *duljina* metodom pojedinačnog mjerenja prema HRN ISO 6989:2003,
- *finoća titrajnom* metodom prema HRN EN ISO 1973:2008 na instrumentu Vibroscop 400 tt. Lenzing i
- *vlačna svojstva* prema HRN EN ISO 5079:2003 utvrđivanjem prekidne sile i prekidnog istezanja pojedinačnih tehničkih lanenih vlakana na trgalici za vlakna Vibrodyn 400 tt. Lenzing.

Istraženi su radni parametri instrumenata i prilagođeni ispitivanju finoće i vlačnih svojstava tehničkih lanenih vlakana. U tu su svrhu na standardne stezaljke postavljeni čelični dodaci s zupcima, a ispitivanje je provedeno uz sljedeće uvjete: brzina istezanja 3 mm/min, duljina ispitivanog uzorka 5 mm.

Tablica 1. Karakterizacija svojstava tehničkih lanenih vlakana kultivara Viola

duljina	$\bar{x}$ [cm]	41,0
	V [%]	17,2
finoća	$\bar{x}$ [dtex]	33,78
	V [%]	29,24
prekidna sila	$\bar{x}$ [cN]	248,04
	V [%]	34,24
specifična čvrstoća	$\bar{x}$ [cN/tex]	74,32
	V [%]	26,03
prekidno istezanje	$\bar{x}$ [%]	4,00
	V [%]	20,91
broj mjerenja	100	

$\bar{x}$ - aritmetička sredina, V – koeficijent varijacije

REZULTATI I RASPRAVA

S obzirom na ograničenu duljinu vlakana, a sa svrhom priprave visoko orijentirane neuvijene pređe iz paraleliziranih vlakana - *roving pređe*, provedeno je škrobljenje snopića vlakana jednake mase s prednamakanjem. Utvrđena je finoća, prekidna sila i istezljivost dobivene lanene roving pređe, a po uzoru na standardna ojačala iz staklenih vlakna, na tkalačkom stanu su ručno otkana dva ojačala u platnenom vezu (2D i UD 0°), definirane debljine, plošne mase i broja niti na jediničnoj duljini.

Priprava i karakterizacija lanene roving pređe

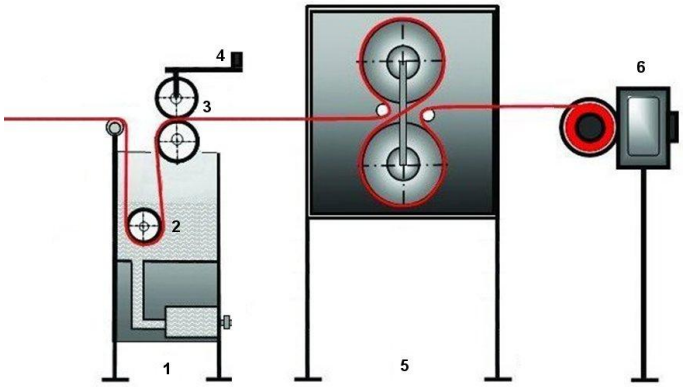
Iz uzorka tehničkih vlakna su ponajprije uklonjene nečistoće odn. ostaci stabljike, dodatnim češljanjem (slika 4a.), a zatim odvojeni snopovi vlakana mase od 0,4 - 0,5 g i duljine 50 do 60 cm (slika 4b.). Zbog velike nejednolikosti i neravnomjerne raspoređenosti vlakana u snopićima (posebice na rubnim dijelovima), spajana su dva snopa vlakana u jedan čime je osigurana veća jednolikost (brojnost) vlakana po poprečnom presjeku snopa, ali i kasnija veća duljina pređe. Radi lakšeg rukovanja, ali i provedbe postupka škrobljenja dobiveni snopovi lanenih vlakana podvrgnuti su *prednamakanju* u vodi (slike 4c. i 4d.).

a. b. c. d.

Slika 4. Priprema tehničkih lanenih vlakna za izradu roving pređe: a. očišćena i paralelizirana vlakna, b. priređeni snopići vlakna, c. i d. prednamakanje snopića vlakana i njihovo spajanje

Škrobljenje je jedna od najsloženijih faza u izradi tkanina, a provodi se s ciljem poboljšanja fizikalno-mehaničkih parametara predene pređe u svrhu postizanja minimalnog broja prekida osnovinih niti u procesu tkanja i izdržavanja određenih dinamičkih naprezanja tijekom tkanja [11]. U ovom radu je provedeno sa svrhom priprave što kompaktnije visoko orijentirane neuvijene pređe iz paraleliziranih vlakna odn. njihova povezivanja.

Škrobljenje je provedeno na laboratorijskom škrobljarskom uređaju (slike 5 i 6) uz uvjete navedene u tablici 2. Škrobljenje je proces koji se sastoji od tri faze: namakanje pređe u škrobnu masu, cijeđenje i sušenje. Škrobom impregnirana pređa prelazi preko grijanih cilindra obloženih Teflonom (kako ne bi došlo do lijepljenja mokre škrobljene niti i cilindra) te se pod utjecajem topline suši.

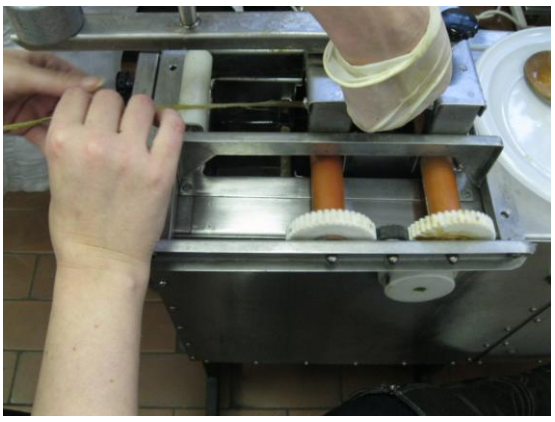


Slika 5. Laboratorijski škrobljarski uređaj [13]:
1 - korito za škrobljenje, 2 - valjci za uranjanje u škrobnu masu, 3 - valjci za istiskivanje viška škrobne mase, 4 - regulacija pritiska gornjeg zadnjeg valjka za istiskivanje, 5 - kontaktni sušionik, 6 - vitlo za namatanje škrobljene pređe

S obzirom na sirovinu i željeni ishod provedbe procesa korišteno je sintetsko škrobno sredstvo na osnovi polivinilalkohola, naziva TUBOFLEX PVA 80 tt. Bezema. Škrobna masa je pripremljena prema razvijenoj recepturi uz 2,5 % koncentraciju škrobnog sredstva, a u skladu s preporukom proizvođača.

Tablica 2. Uvjeti škrobljenja

Uvjeti	
napetost niti pri ulasku u škrobljarsko korito	40 cN
temperatura škroba u škrobljarskom koritu	70 °C
brzina škrobljenja	3 m/min
temperatura na cilindrima kontaktnog sušionika	100 °C
izlazna vlaga	6,0 - 6,5 %



a. b.

Slika 6. Proces škrobljenja (a.), lanena roving pređa nakon škrobljenja (b.)

Pripravljenoj visoko orijentiranoj neuvijenoj pređi iz paraleliziranih lanenih vlakana (roving pređi) te predenoj pređi korištenoj pri tkanju UD 0° ojačala, utvrđene su finoća i vlačna svojstva (tablica 3):

- *finoća (duljinska masa)* prema HRN EN ISO 2060:2008 i
- *vlačna svojstva* prema HRN EN ISO 2062:2008 utvrđivanjem prekidne sile i prekidnog istezanja metodom pojedinačnog mjerenja na trgalici Tensolab 300 tt. Mesdan uz 20 mjerenja, duljinu ispitivanog uzorka od 100 mm i brzinu istezanja od 500 mm/min.

Tablica 3. Karakterizacija svojstava lanene pređe

pređa	finoća [tex]	prekidna sila		prekidno istezanje	
roving pređa	140	$\overline{x}$ [N]	17,28	$\overline{x}$ [%]	5,28
		V [%]	17,18	V [%]	18,79
predena pređa	1450	$\overline{x}$ [N]	142,48	$\overline{x}$ [%]	2,43
		V [%]	33,08	V [%]	36,03

$\overline{x}$ - aritmetička sredina, V – koeficijent varijacije

Izrada i karakterizacija tkanih ojačala

Po uzoru na standardna ojačala iz staklenih vlakna, *ručno su otkana* dva ojačala u platnenom vezu - prvo kod kojeg su osnova i potka iz lanene roving pređe naziva 2D; i drugo kod kojeg je kao osnova uvedena predena lanena pređa sa svrhom povezivanja lanene roving pređe u potci, naziva UD 0°, definirane debljine, plošne mase i broja niti na jediničnoj duljini.

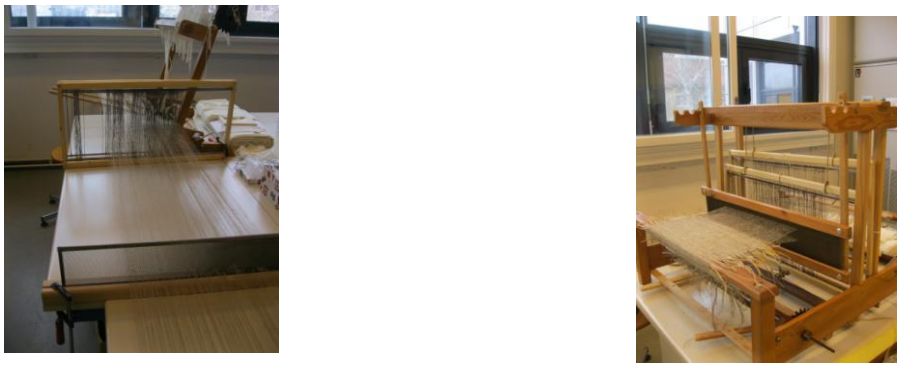
Tkane strukture se sastoje od dva sustava niti koji se međusobno isprepliću pod pravim kutom, gdje se osnovom naziva uzdužni sustav niti, a potkom poprečni sustav. U platnenom vezu naizmjence se isprepliću osnovine i potkine niti, a kako je to vez s najvećim brojem veznih točaka njime se postižu i najveće čvrstoće tkanih struktura [14].

Tkano ojačalo 2D otkano je na okviru za tkanje [15], u koji su uvedene osnovine niti lanene roving pređe i utkane istim potkinim nitima (slike 7a. i 7b.) uz gustoću od dvije niti/cm.

a. b.

Slika 7. Tkanje ojačala 2D: a. uvedene osnovine niti na okviru za tkanje , b. ispreplitanje osnovinih i potkinih niti roving pređe

Tkano ojačalo UD 0° ručno je otkano na horizontalnom tkalačkom stanu s dva lista [15], u koji je bilo potrebno uvesti predenu lanenu pređu kao osnovu. Kako bi se osigurale 4 niti osnove/cm, osnova se u brdo (gustoće 60 uzubina/dm) uvodila na način da se u dvije susjedne uzubine uvela po jedna nit, dok je sljedeća ostala prazna i tako redom (slika 8a.). Na slici 8b. prikazano je tkanje ojačala, kod kojeg je kao potka uvedena lanena roving pređa uz gustoću od 2 niti/cm, a na slici 9 izgled tkanih ojačala.



a. b.

Slika 8. Tkanje ojačala UD 0°: a. uvođenje osnove, b. tkanje na tkalačkom stanu

a. b.

Slika9. Tkano ojačalo: a. 2D, b. UD 0°

Debljina, plošna masa i broj niti na jediničnoj duljini tkanih ojačala utvrđeni su:

- *debljina* na debljinomjeru uz pritisak od 1kPa i 10 ponovljenih mjerenja prema HRN EN ISO 5084:2003,
- *plošna masa* prema HRN ISO 3801:2003,
- *broj niti osnove i potke/cm* prema HRN EN 1049-2:2003,

a rezultati prikazani u tablici 4.

Tablica 4. Karakterizacija svojstava tkanih ojačala

tkano ojačalo	plošna masa [g/m²]	debljina [mm]	broj niti /cm	
			osnova	potka
2D	1100	1,82	2	2
UD 0°	900	1,67	4	2

ZAKLJUČAK

U radu je prikazana priprema tehničkih lanenih vlakana za izradu dva tkana ojačala, izrađena po uzoru na standardna ojačala iz staklenih vlakna, a namijenjena izradi kompozitnih materijala s poliesterskom matricom.
Iako se tehnička lanena vlakna odlikuju visokom čvrstoćom, na svojstva vlakana znatno utječe visok stupanj neujednačenosti njihove morfologije. Nejednolikost vlakana utječe na nejednolikost svojstava roving pređe, ali i na od nje izrađena tkana ojačala. U budućem radu će se usavršavanjem i modifikacijom procesa njihova dobivanja pokušati dobiti strukture čim veće jednolikosti. Dodatno će se istražiti svojstva kompozitnih materijala ojačanih dobivenim tkanim lanenim ojačalima.

LITERATURA

[1] R. Čunko, M. Andrassy, Vlakna, Zrinski d.d., Čakovec, 2005.
[2] …, Flax & hemp fibres, a solution for the composite industry, Jec Composites Magazine, 79 (2013) 3, pp. 81-84
[3] M. Audenaert, S. Boutjer, E. Philippe, Technical flax now conforms to industrial realities, Jec Composites Magazine, 79 (2013) 3, pp. 77-80
[4] M. Bhowmick, S. Mukhopadhyay,R. Alagirusamy, Mechanical properties of natural fibre-reinforced composites, Textile Progress, 44 (2012) 2, pp. 85-140
[5] F. Pasković, Predivo bilje I dio. Konoplja, lan i pamuk. Poglavlje Lan, Nakladni zavod Znanje, Zagreb, 1966.
[6] J. Butorac, Predivo bilje. Poglavlje Lan, Kugler, Zagreb, 2009.
[7] R. Šurina, M. Andrassy, E. Vujasinović, Lan – biljka i vlakno kroz stoljeća, Tekstil 58 (2009.) 12, str. 625-639
[8] Salmon-Minotte J. and Franck R.R., Flax, in Bast and other plant fibre, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2005
[9] J. P. R. E. Dimmock, S. J. Bennett, D. Wright, G. Edwards-Jones, I. M. Harris, Agronomic evaluation and performance of flax varieties for industrial fiber production, Journal of Agriculture Science, 143 (2005)4, pp. 299 - 309
[10] H.S.S. Sharma, C.F. Van Sumere, The Biology and Processing of Flax, M Publications, Belfast, Northern Ireland, 1992
[11] S. Kovačević, Ručno tkanje, Prometej, Zagreb, 2003.
[12] Ž. Knezić, S. Kovačević, A. Saraf, Prilog očuvanju tradicije ručnog tkanja u dijelu Sisačko-moslavačke županije, 5. Međunarodno znanstveno-stručno savjetovanje tekstilna znanost i gospodarstvo, Ž. Penava, D. Ujević (Ur.), Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, 26.01.2012., Zagreb, Hrvatska, str. 95-98

[13] I. Gudlin Schwarz, S. Kovačević, K. Dimitrovski, Comparative Analysis of the Standard Sizing Process and the Pre-wet Sizing Process, Fibres & Textiles in Eastern Europe 19 (2011), 4, pp. 131-137
[14] R. Čunko, E. Pezelj, Tekstilni materijali, Zrinski d.d., Čakovec, 2002.
[15] Ž. Knezić, S. Kovačević, A. Knezić, Revitalizacija tradicijskog ručnog tkanja u Republici Hrvatskoj, Tekstil, 61 (2012) 7-12, str. 352-355

INFLUENCE OF CITRIC ACID ON PROPERTIES OF CALCIUM ALUMINATE CEMENT BASED MATERIALS

Nevenka Vrbos[1], Neven Ukrainczyk[1,2], Juraj Šipušić[1]

[1] University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 20, 10000 Zagreb, Croatia. *nukrainc@fkit.hr*
[2] Delft University of Technology, Faculty of Civil Engineering and Geosciences, Microlab, Stevinweg 1, 2628 CN Delft, The Netherlands

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
The duration of suitable workability of cement-based materials during placement is defined by the setting time and has great practical and financial interest. Calcium aluminate cement (CAC) is a versatile special cement used for specific applications in corrosive environment or high-temperature resistant applications. In this paper, the influence of the citric acid monohydrate ($C_6H_8O_7*H_2O$) on the setting time, flexural and compressive strength of the hydrated commercial calcium aluminate cement has been studied. The setting time of the prepared materials was determined by standard Vicat needle test. Hydration products were characterized by X-ray powder diffraction. Citric acid acts as a retarder of calcium aluminate hydration reactions and does not impair later strength of the prepared material.

Key words: calcium aluminate cement, citric acid, hydration, mechanical properties, setting time

Sažetak
Tijekom ugradnje, vrijeme obradivosti cementnih materijala je određeno vremenom vezanja, koje je stoga od velike praktične vrijednost. Aluminatni cement je specijalni cement koji se koristi za posebne namjene u uvjetima korozivnog djelovanja ili pri visokim temperaturama. U ovome je radu istraživan utjecaj djelovanja limunske kiseline monohidrata ($C_6H_8O_7*H_2O$) na vrijeme početka vezanja, tlačnu i savojnu čvrstoću hidratiziranog komercijalnog aluminatnog cementa. Vrijeme početka vezanja određeno je standardnim Vicat-ovim testom. Produkti hidratacije karakterizirani su metodom rendgenske difrakcije praha. Ustanovljeno je da limunska kiselina djeluje kao usporivač reakcije hidratacije aluminatnog cementa te ne smanjuje čvrstoću pripravljenih cementnih materijala.

Ključne riječi: aluminatni cement, limunska kiselina, hidratacija, mehanička svojstva, vrijeme vezanja

INTRODUCTION

Duration of suitable workability of cement based materials during placement is defined by setting time. The use of adequate set regulators for each application is subject of great practical and financial interest. From the practice, it is known that even a small amount of different organic and inorganic compounds show pronounced influence on setting time of cement materials.
In comparison to PC, calcium aluminate cements (CAC) show relatively slow setting but rapid hardening characteristics. The set of CAC may be considerably influenced by temperature, as well as addition of small quantities of additives [1]. These additions can interfere with hydration of cement in a variety of ways. A number of different mechanisms have been suggested [1-4] to explain the action of set regulators on CAC, mainly with respect to the dissolution of anhydrous cement, and the nucleation and precipitation processes for the main hydration products.
The beginning of setting corresponds to the end of the induction period when massive precipitation of hydration products starts. The mechanism of cement setting is considered to be an effect of increasing volume of the crystalloid hydration products created in the process, which in turn decreases the space between individual particles up to the point of contact and, accordingly, leads to the loss of the fluidity of the paste. This implies that setting is an effect of both chemical and physical processes (flocculation). As a result of the solid volume increase and creation of interconnected products of hydration the initial fluid-plastic cement paste transforms into a mainly solid state. The end of setting is observed somewhat later than the mid of the accelerated hydration period.
Research on CAC, as a special cement, is far more scarce than on conventional Portland cement, and the effect of organic additives on CAC hydration is particularly scarce [1]. Recently, the effect of organic compounds (triethanolamine, glucose and citric acid) on the setting time and compressive strength of commercial calcium aluminate cement (CAC) has been investigated [3]. It was found that at the lowest concentration examined, the organic additives act as retarders of the aluminate cement setting, whereas at higher concentrations they accelerate the process.
In this contribution, more results are presented on the influence of citric acid monohydrate ($C_6H_8O_7*H_2O$) on the setting time, flexural and compressive strength of hydrated commercial calcium aluminate cement. Particularly, the research was focused on lower concentrations of additions that result in retardation.

MATERIALS AND METHODS

Calcium aluminate cement

ISTRA 40, an aluminate cement made by Cement International from Pula (part of CALUCEM group), Croatia was used. The cement has the oxide mass fraction composition listed in Table 1. Physical properties of used cement are given in Table 2.

Table 1. Chemical composition of investigated CAC (second raw introduces cement chemistry notation)

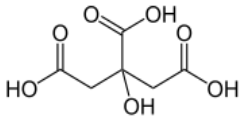
CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	TiO_2	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Sum
C	A	F	f	S	T	N	s	N	K	Σ
39.12	37.78	13.17	2.46	4.42	1.80	0.91	0.30	0.18	0.17	100.3

Table 2. Physical properties of investigated CAC

>90 µm, %	Blaine, cm^2/g	Specific gravity, g/cm^3	Setting time, min		Standard consistency, %	Bulk density, kg/m^3	
			initial	final		Loose	Compacted
3.71	3563	3.20	216	246	25.0	950	1776

Citric acid

$C_6H_8O_7$ is a tri-basic organic acid present in a variety of fruits (makes up to 5 – 6% of lemon juice), with a chemical formula:



(1)

It is a white crystal acid-tasting substance, easily soluble in water. It is industrially derived from lemon (mostly in Southern Italy and California) or from sugar via mold-assisted fermentation (mold used is *Aspergillus niger)*. It is used for the production of non-alcoholic beverages and for medical purposes. Its salts are called citrates. Other uses include the production of sparkling tablets and vitamin beverages, as well as frozen fruits' juices.

To prepare the samples of pastes the additives were weighed into deionized water (according to a specified molar addition of 0; 0.01; 0.03; 0.05; and 0.10 mmol/g of CAC) and then hand mixed with cement. In this paper, the amount of added citric acid is expressed in mmol per gram of CAC, that is equivalent to mol/kg. From our previous work on influence of additives on hydration and setting of CAC, it was shown that this units are the only consistent way of expressing and comparing the results, e.g. for additions of salts with common anions but different metal cations (that are within the same group of periodic system of elements) [1]. Taking into account the molar mass of the citric acid ($C_6H_8O_7*H_2O$) of 210.13 g/mol, the citric acid was added by up to 21 mg per g of CAC (i.e. 21g/kg CAC), which is around 2.1%. It is worth noting that in 1 kg of water added to 4kg of cement for hydration (water to cement ratio of 0.25) there is up to 84 g of citric acid added (monohydrate salt), i.e. concentration of about 0.4 mol/dm^3.

Preparation of the cement paste in the mixer

Aluminate cement is placed inside the laboratory mixer. Demineralized water is added, as per the quantity determined by the water-cement ratio. Once the mixer is activated, it should mix for 60 second in the first gear (140 turnaround/min), followed by 120 s in the second gear (285 turnaround/min). In the first 15 s of mixing, the residual water is added. The paste prepared is put into the cone ring of the Vicat test, ensuring the top is flattened. The thin layer of oil ensures the paste does not stick to the glass.

X-ray diffraction

The composition of cement and hydrates formed was investigated by X-ray diffraction (XRD). Shimadzu XRD6000 diffractometer with Cu Kα radiation was used, two theta range 2-60^0, step increment 0.02^0, and time per step of 0.6 s. The hydration was blocked and free water removed by addition of acetone (2-propanon). This was done by grinding and mudding the sample in three doses with acetone in agate mortar.

Mechanical properties

Both flexural and compressive strengths are an important feature of any cement type, as they serve to group cements into classes. The bending strength of a cement is defined as the break effort, determined by standard sample standard bending tests. The standard samples are made at certain age and wet cured up to the testing day. The compressive strength of a cement, at certain age of standard mort is defined as the effort at breaking, defined by standardized testing. Cement paste specimens (40 x 40 x 160 mm) were prepared according to ASTM C 109 (with a standard consistency). Bending and compression tests at different ages were done according to EN 1015-11. Three specimens were tested for each age.

Determining the setting time of the aluminate cement paste

The setting time is defined as the time needed for the paste to reach the desired level of hardening at the temperature of 20 ± 2 ^{o}C and relative air humidity of at least 50%, measured from the moment water is added to the paste. Setting time is determined using the Vicat test (Figure 4.). Standard/normal consistency pastes are used. Both the beginning and the end of setting are determined with the same paste that was used for determining the standard consistency.

RESULTS AND DISCUSSION

The setting time of the calcium aluminate cement is 3h 31min, whereas the addition of citric acid retards the setting time by up to around 5h (Figure 1). Therefore, it was confirmed that the citric acid acts as a retarder of calcium aluminate cement setting at lower concentrations, which is in accordance with earlier studies [3, 5]. However, previous studies showed that accelerating and retarding admixtures result in impairing of mechanical properties [1, 2] in comparison to reference (admixture free) samples. Based on the results of compressive and flexural strength, shown in Figures 2 and 3, respectively, it turns out that citric acid does not impair later strength development (after 3 days of hydration). At 1 day there the retarding effect of citric acid on hydration kinetics also slows down the evolution of mechanical properties.

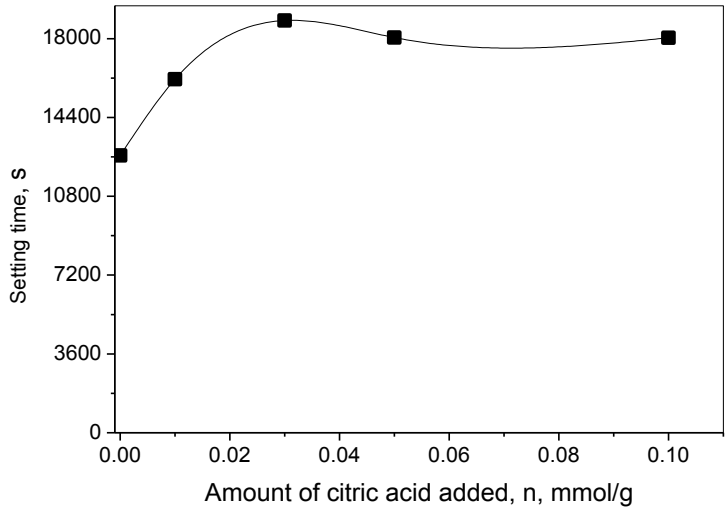


Figure 1. Setting times of aluminate cement hydrated with different amounts of added citric acid

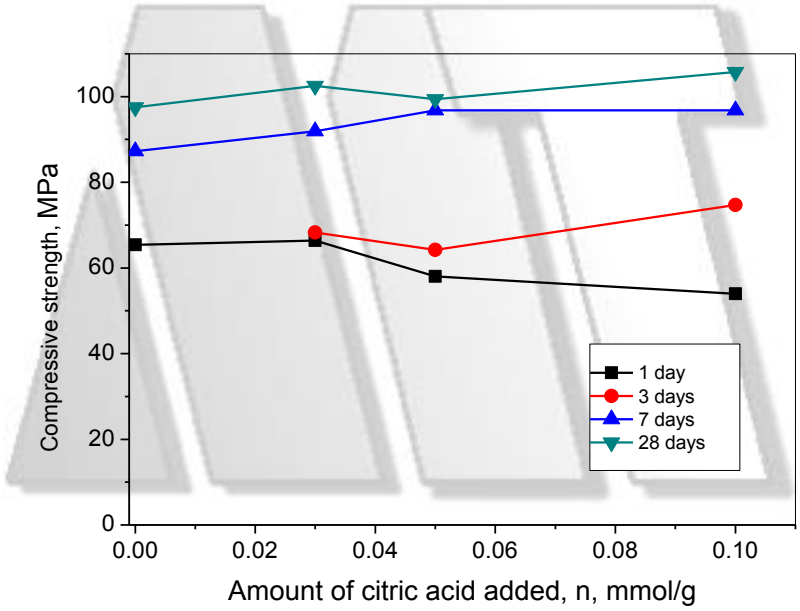


Figure 2. Compressive strength of aluminate cement hydrated with different amounts of added citric acid for different times

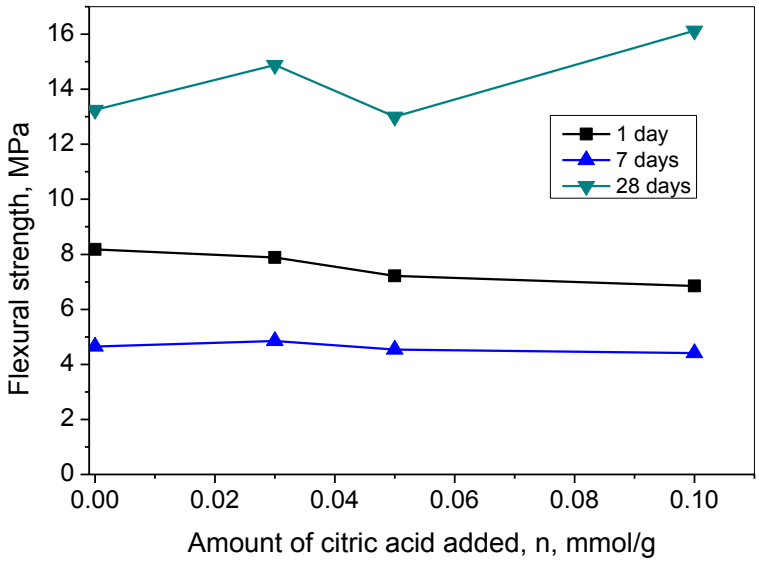


Figure 3. Flexural strength of aluminate cement hydrated with different amounts of added citric acid for 1, 7 and 28 days

The ratio of compressive and flexural strength is around from 1:6 to 1:8, which is in expected range for cementitious materials. Compressive strength at 28 days are very high, around 100 MPa, which is 2 to 3 times higher than the compressive strengths of conventional cementitious materials in common use.

The results on characterisation of hydration products in view of investigating the effect of citric acid effect are discussed next. Hydraulic hardening of CAC is primarily due to the hydration reactions of CA (cement chemistry notation is used throughout the paper, Table 1; H – H_2O). At 20 ^{0}C the hydration products are CAH_{10} i C_2AH_8, Figure 4. The hydration of CAC is highly temperature dependent, yielding morphologically different hydration products at different temperatures of hydration. At ambient temperature metastabile hydration products, CAH_{10} and C_2AH_8 (Ukrainczyk et al., 2007) transform to the more stable C_3AH_6 and AH_3 with consequent increase in material porosity, permeability and loss of strength. The transformation is accelerated by temperature and moisture availability for the dissolution and re-precipitation processes to take place [1]. Results of XRD analysis of samples taken immediately after the setting time was measured (Figure 5) show close similarities for all concentrations of additions, except for the 0.05 mmol/g. The difference could be attributed to the poor removal of free water during acetone drying treatment, that caused further hydration, as indicated by lower intensitiy of CA phase (main diffraction peak at $2\Theta \sim 30^0$) and higher intensities of hydration products. The surprising observation is the formation of C_3AH_6 i AH_3 (Figures 5-8) at early ages of hydration, which could result from subsequent transformation of the primarily formed metastabile hydration products after sample preparation (acetone drying) and before XRD analysis (diffractograms of the samples were obtained after about 28 days). Difractograms also revel that the carbonation of the samples (Figures 7-9) due to the atmospheric CO_2 dissolution and carbonation reactions within the wet samples. Carbonation reactions formed $C_3A{\cdot}CaCO_3{\cdot}11H_2O$ (main diffraction peak at $2\Theta = 11.9°$).

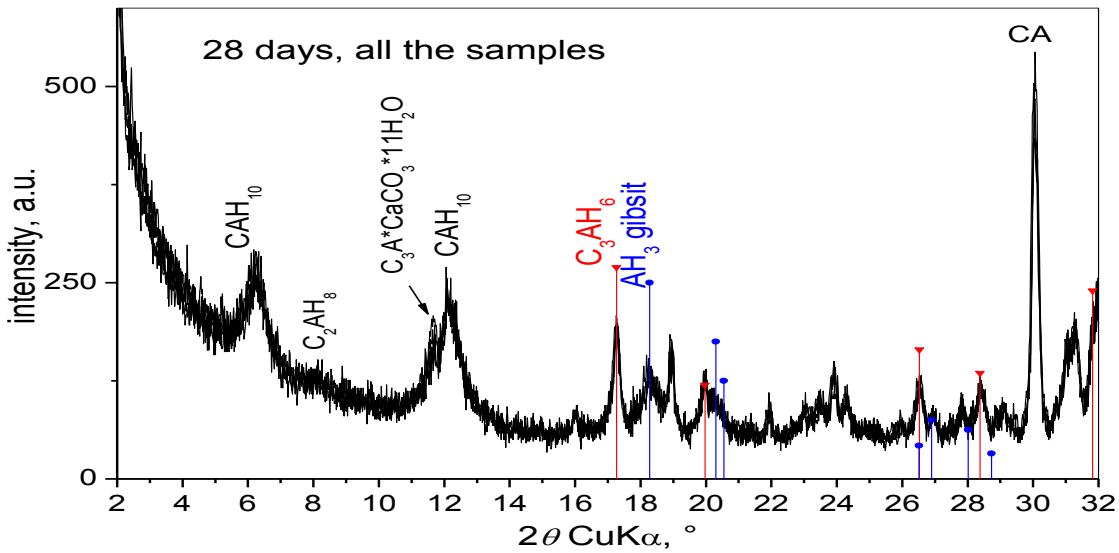


Figure 4. XRD analysis of all the samples after 28 days of hydration

In order to confirm which hydration product forms initially with the addition of citric acid, the hydration with 0.10 mmol citric acid per g of CAC is stopped again immediately after the setting (5 h of hydration) but this time performing immediately the XRD measurement. Figure 8 indicates that the addition of citric acid results in a direct precipitation of C_3AH_6 and AH_3 in the earliest period of the hydration (i.e. immediately after the dormant-nucleating period is finished), this time with greater confidence since the subsequent transformation reactions are excluded in the repeated experiment. However, it must be noted that the overlapping of the diffraction peaks of ferrite-phase with C_3AH_6, as well as $C_{12}A_7$ with AH_3 makes the interpretation of the result less confidence.

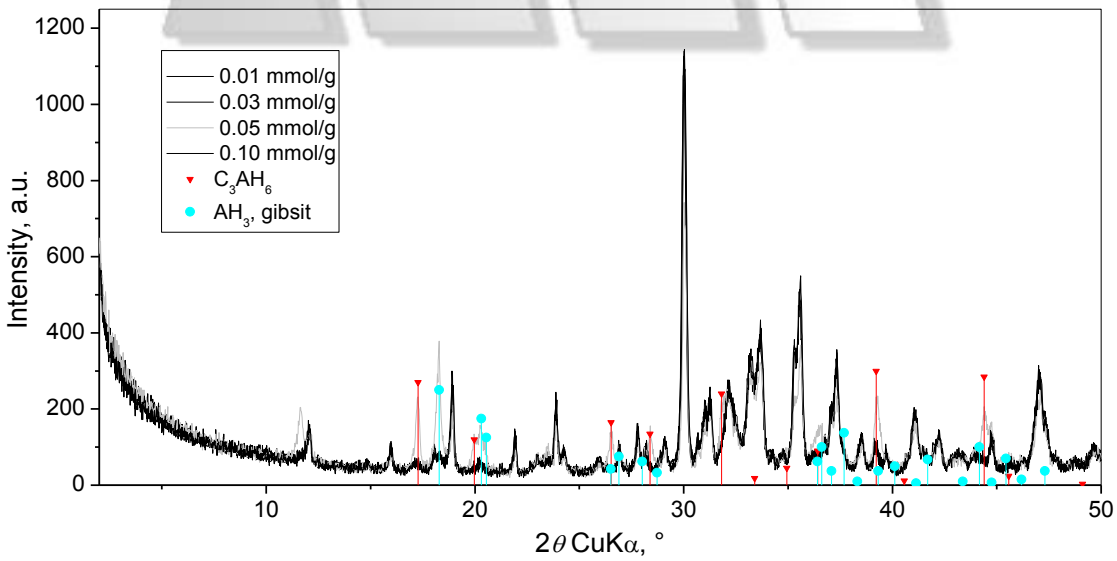


Figure 5. XRD analysis of aluminate cement hydrated with different amounts of added citric acid (the samples are taken immediately after setting)

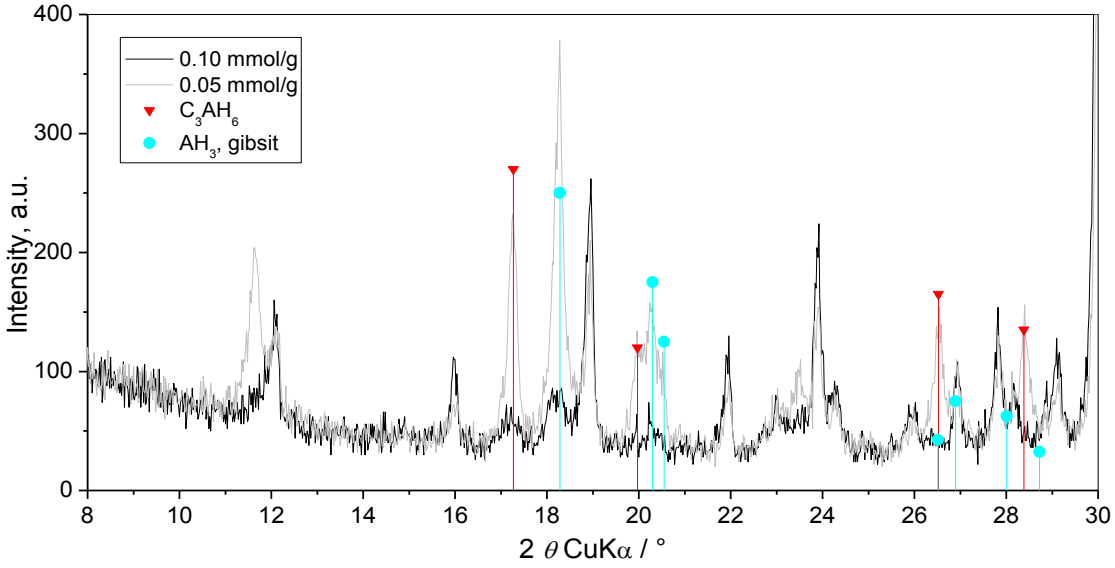


Figure 6. XRD analysis of aluminate cement hydrated with different amounts of added citric acid (detail of Figure 5)

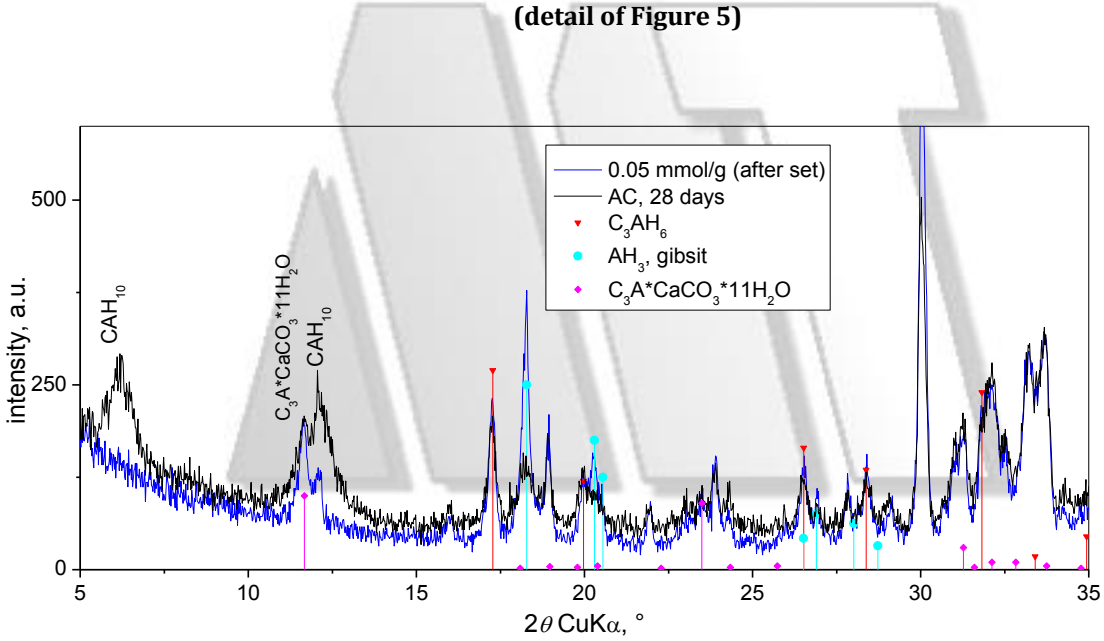


Figure 7. Comparison of diffractograms of hydrated aluminate cement hydrated with and without citric acid (taken after set and 28 days, respectively)

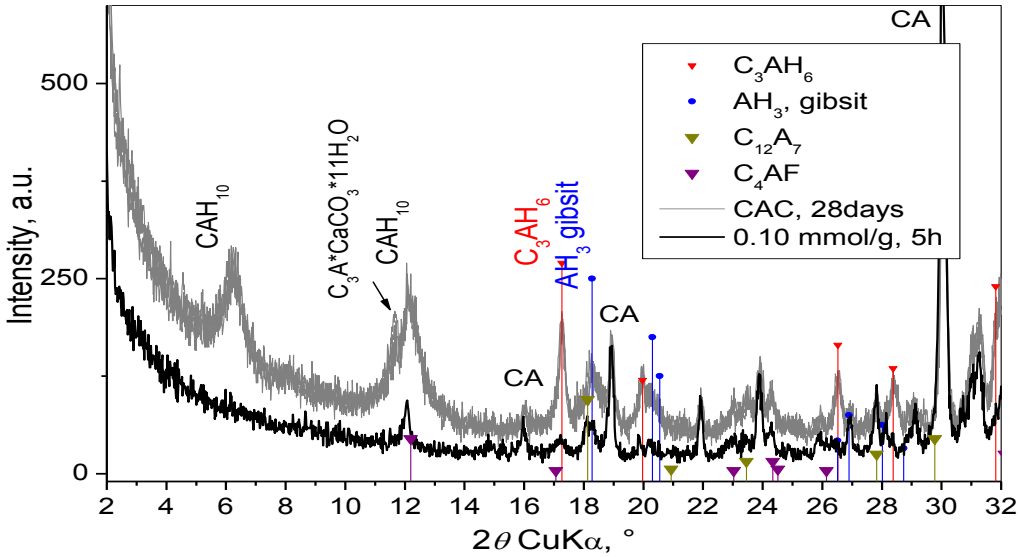


Figure 8. Comparison of diffractograms of samples hydrated for 28 days against the sample hydrated with 0.10 mmol citric acid for 5h

In future work, chemical analysis of the (extracted or filtered) pore water will be studied to determine the concentration of calcium, aluminium and citric-anion, in order to further confirm the finding. During CAC hydration there is an increase in pH of pore solution, as well as increase in concentration of calcium, aluminium over 20 mmol/L, resulting in over-saturation of the pore solution. Additives interact with the hydration process, i.e. effect the dissolution, nucleation and precipitation (crystallization) mechanisms, by forming a complexation species that could interact with the surface of minerals and change the amount or sign of the surface charge).

Therefore, based on the stability constant data of some complex species of citric acid with calcium [6] and citric acid with aluminium [7, 8], it can be argued/speculated that due to preferd complexation of aluminium, its concentration in pore solution is very low, and the calcium over aluminium ratio is thus very high. Available literature data on stability constant data of some complex species of citric acid with calcium and aluminium indicate that aluminium forms a series of relatively stable complexation species with citric acid ligand (Table 3). Which of these species is dominating is determined by pH of the system, as depicted in Figure 9. The pH of the pore solution during early age hydration of CAC is around 9-11. The condition of higher Ca/Al ratio favour the formation of the thermodynamically stable hydration products, together with easier nucleation of AH_3. At relatively higher pH (as is the case in pore solution during CAC hydration), there is probably not only one complexation species of aluminium and citric acid, but most likely the dominant one could be $[Al(citrate\text{-}anion)_2H_{-2}]^{5-}$, Figure 10 [9].

Table 3. Stability constant of some complex species of citric acid with calcium or aluminium

Complex specie	Stability constant	Reference
$[CaCitrate]^-$	$7*10^4$ L/mol	R.P. Singh et. al. [6]
$[AlCitrate]^-$	$1*10^{20}$ L/mol	M. Rietjens [7]
$[Al(Citrate)_2]^{3-}$	pK = 14.98	M. Dietzel and G. Böhme [8]
$[Al(Citrate)]^0$	pK = 9.72	M. Dietzel and G. Böhme [8]

$[AlOH(Citrate)]^{-}$	pK = 6.66	M. Dietzel and G. Böhme [8]
$[AlOH(Citrate)_2]^{4-}$	pK = 8.49	M. Dietzel and G. Böhme [8]

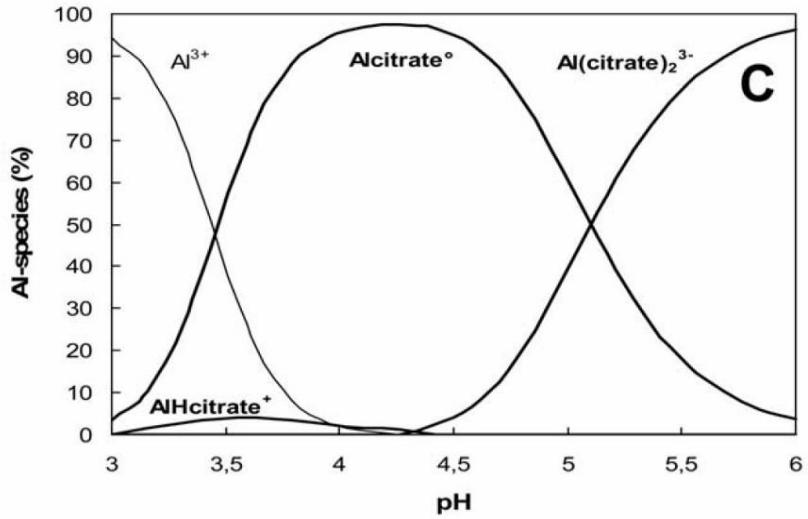


Figure 9. Fraction of aluminium species comprising citric acid (*c*=10mmol/dm³, *T*=20°C)

To complexate the total amount of the added citric acid, 0.4 mol of cation is required (according to the last sentence in chapter citric acid), which corresponds to only 0.2 mol of CA (i.e. $CaAl_2O_4$) following the assumption that the aluminium is fully complexated, and calcium is not at all. This represents 31.6 g of CA, i.e. less than 1% of CAC. Further research is under way to explain the effect of citric acid on hydration reactions of CAC at relatively high pH, to discern which species are forming and how they interact with nucleation and growth of hydration products.

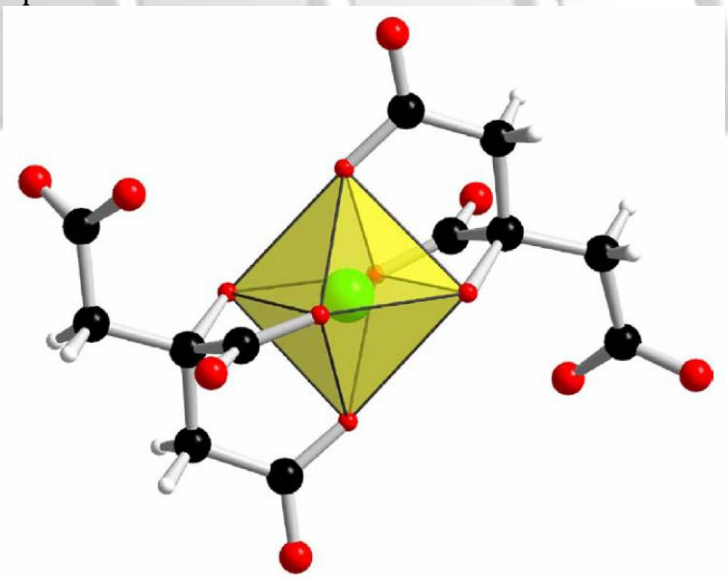


Figure 10. Complexion of aluminium by molecules of citric acid (the compound is synthesised at pH=8.2) [9]

CONCLUSION

The setting time of the investigated calcium aluminate cement was 3h 31min, whereas the addition of citric acid prolonged the setting time by up to around 5h. This confirmed earlier studies that the citric acid acts as a retarder of calcium aluminate cement setting at lower concentrations.
Mechanical testings showed that citric acid does not impair later strength development, after 3 days of hydration. Compressive strength at 28 days are around 100 MPa, which is 2 to 3 times higher than the compressive strengths of conventional cementitious materials in common use.
The addition of citric acid results in a direct precipitation of C_3AH_6 and AH_3 in the earliest period of the hydration i.e. immediately after the dormant-nucleating period is finished. This finding was explained by the condition of a higher Ca/Al ratio, in case of citric acid addition, that favours the formation of the thermodynamically stable hydration products, together with easier nucleation of AH_3. Higher Ca/Al ratio is speculated to be attributed to complexation species of aluminium and citric acid, most likely the $[Al(citrate\text{-}anion)_2H_{-2}]^{5-}$. Further research is needed to explain the effect of citric acid on hydration reactions of CAC at relatively high pH, to discern which species are forming and how they interact with nucleation and growth of hydration products.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge support from the Croatian Ministry of Science, Education and Sports under project's no. 125-1252970-2983 "Development of Hydration Process Model".

REFERENCES

[1] N. Ukrainczyk, N. Vrbos, J. Šipušić: Influence of metal chloride salts on calcium aluminate cement hydration, Advances in Cement Research, 24(2012)5, 249–262.
[2] T. Matusinović, N. Vrbos, D. Čurlin: Lithium salts in rapid setting high alumina cement materials, Ind. Eng. Chem. Res., 33 (1994) 2795-2800.
[3] N. Vrbos, N. Ukrainczyk, J. Šipušić, Effect of Organic Additives on Hydration of Aluminate Cement, Proceedings of International conference on materials, tribology, recycling MATRIB 2011, (Editor Schauperl Z.; Šolić S.), Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 29.6.-1.7., 2011., Vela Luka, Croatia, 536-548.
[4] T. Matusinović, N. Vrbos, J. Šipušić, Rapid setting and hardening calcium aluminate cement materials, Zement-Kalk-Gips International, 5(2005), 72-79.
[5] I.R. de Oliveira, A.R. Studart, F.A.O. Valenzuela, V.C. Pandolfelli: Setting behavior of ultra-low cement refractory castables in the presence of citrate and polymethacrylate salts, Journal of the European Ceramic Society, 23(2003), 2225–2235.
[6] R.P. Singh, Y.D. Yeboah, E.R. Pambid, P. Debayle: Stability constant of calcium-citrate ion pair complex, J. Chem. Eng. Data, 36(1991), 52-54.

[7] M. Rietjens: Decomplexation of aluminium-fluoride complexes by citrate-based buffers as a function of pH, aluminium and fluoride concentrations, Analytica Chimica Acta, 368(1998), 265-273.
[8] M. Dietzel, G. Böhme: The dissolution rates of gibbsite in the presence of chloride, nitrate, silica, sulfate, and citrate in open and closed systems at 20°C, Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(2005)5, 1199–1211.
[9] O. Happel, A. Seubert: Characterization of stable aluminium-citrate species as reference substances for aluminium speciation by ion chromatography, Journal of Chromatography A, 1108(2006) 68–75.