ZBORNIK RADOVA
PROCEEDINGS

MATRIB 2014

Vela Luka
Otok / Island of Korčula, Hrvatska / Croatia
26. – 28. lipnja/ June 2014

ORGANIZATORI / ORGANIZED BY:

CROATIAN SOCIETY FOR MATERIALS AND TRIBOLOGY, Croatia

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

DUBLIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Ireland

UNIVERSITY NORTH, Croatia

SPONZORI / SPONSORS:

MINISTRY OF SCIENCE, EDUCATION AND SPORT

Anton Paar® GmbH

OPREMA UREĐAJI d.d.

IDEF – INDUSTRIJSKA DEFEKTOSKOPIJA, d.o.o.

HDMT Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju

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.hdmt.hr/

UREDNICI / EDITORS: Sanja Šolić / Mateja Šnajdar Musa

ISSN 1848 - 5340



Naslovnica / Cover: dr. sc. Sanja Šolić
(HSS 10-2-5-8 / FE-SEM JEOL JSM6500F / IMT, Ljubljana)

NAKLADA / ISSUE: 100 kom

PROGRAMSKI ODBOR / PROGRAMME COMMITTEE:

Gojko Marić (Zagreb) – predsjednik / president
Vesna Alar (Zagreb)
Željko Alar (Zagreb)
Natalija Dolić (Sisak)
Matjaž Godec (Ljubljana)
Maurice Grech (Malta)
Krešimir Grilec (Zagreb)
Hrvoje Ivanković (Zagreb)
Vinko Ivušić (Zagreb)
Suzana Jakovljević (Zagreb)
Jaroslav Jerz (Slovak Republic)
David Kennedy (Dublin, Ireland)
Frankica Kapor (Zagreb)
Zoran Kožuh (Zagreb)
Jan Meneve (Mol, Belgium)
Marin Milković (Varaždin)
Bojan Podgornik (Ljubljana)
Zdravko Schauperl (Zagreb)
František Simančik (Bratislava, Slovak Republic)
Sanja Šolić (Zagreb)
Ivo Štepanek (Czech Republic)
Damir Vusić (Varaždin)

ORGANIZACIJSKI ODBOR / ORGANIZING COMMITTEE:

Sanja Šolić (Zagreb)–predsjednica/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)
Gojko Marić (Zagreb)
Željko Maričić (Vela Luka)
Gorki Miletić (Vela Luka)
Želimir Oršanić (Zagreb)
Dinko Prižmić (Vela Luka)
Denis Prusac (Zadar)
Zdravko Schauperl (Zagreb)
Mateja Šnajdar Musa (Zagreb)
Danko Žuvela (Vela Luka)
Krešo Žuvela (Vela Luka)

RECENZENTSKI ODBOR / REVIEW COMMITTEE:

Vesna Alar

Željko Alar

Branko Bauer

Zdenka Zovko Brodarac

Natalija Dolić

Danko Ćorić

Frankica Kapor

Zoran Kožuh

Krešimir Grilec

Tatjana Haramina

Vinko Ivušić

Suzana Jakovljević

Davor Ljubas

Igor Majnarić

Gojko Marić

Miroslav Mikota

Nikola Mrvac

Biserka Runje

Zdravko Schauperl

Ivo Stojanović

Marko Tomiša

Antoneta Tomljenović

Sanja Šolić

Damir Vusić

Igor Zjakić

SADRŽAJ / CONTENTS

Irena Banovac, Nataša Stipanelov Vrandečić , Luka Čurković
THE INFLUENCE OF $CaSO_4$ AND $CaCO_3$ ON THERMAL DEGRADATION KINETICS OF PVC 9

Miloš Banjac, Aleksandar Vencl
THERMODYNAMIC ANALYSIS OF FRICTION AND WEAR PROCESS ...20

Damir Barbir, Pero Dabić, Ana Lisica, Danijela Barbir
RECYCLING AND REUSE OF WASTE BUILDING BRICK IN CEMENT COMPOSITES ...30

Anita Begić Hadžipašić, Jadranka Malina, Dalibor Petrović
THE APPLICATION OF ALOE VERA AS „GREEN" INHIBITOR IN CORROSION PROTECTION OF STRUCTURAL STEEL ...40

Siniša Bogdanović, Ivana Pavlović
APPROACHES TO THE DESIGN OF WEB SITE INTERFACES ...52

Nikolina Bolčević, Damir Modrić, Snježana Ivančić Valenko, Damira Keček
ANALYSIS OF THE PRINT WITH THE TONING PHENOMENON ON DIFFERENT SUBSTRATES ...60

Danko Ćorić
SMART MATERIALS ...68

Tomáš Dvorák, Andrea Adamčíková
NON-DESTRUCTION TESTING OF CONDENSER PIPES USING X-RAY MICROTOMOGRAPHY ...85

Sanja Ercegović Ražić, Lorenzo Bautista
SURFACE MODIFICATION OF CELLULOSE FABRIC USING LOW-TEMPERATURE PLASMA SYSTEM ...94

Gorazd Fajdiga, Matjaž Šraml
COMPUTATIONAL APPROACH TO ROLLING CONTACT FATIGUE AND DAMAGE ANALYSIS OF MECHANICAL ELEMENTS ..105

Sandra Flinčec Grgac, Andrea Katović, Drago Katović
STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF CELLULOSE – ALUMINOSILICATE COMPOSITE MATERIALS ..118

Eduard Galić, Sanja Mahović Poljaček, Tomislav Cigula
THE SIMULATION OF THE GRAPHIC REPRODUCTION ENVIRONMENT IN LABORATORY SURROUNDINGS ..127

Zoran Glavaš, Anita Štrkalj, Tomislav Rupčić
ANALYSIS OF THE MACROSTRUCTURE AND MICROSTRUCTURE OF CONTINUOUSLY CAST STEEL ROUNDS ..138

Matjaž Godec, Bojan Podgornik, Črtomir Donik, David Nolan
STUDY OF GRAIN GROWTH AND TEXTURE IN LASER REMELTED Al-Zn-Mg-Si COATING ..154

M. Gojo, G. Baršić, V. Grekulović, M. Rajčić-Vujasinović, V. Stanković
NICKEL-TiO_2 COMPOSITE COATINGS – SURFACE CHARACTERIZATION ..155

Mirko Jakopčić, Ivan Sedak-Benčić
INVESTIGATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION INFLUENCE ON STRUCTURE AND HARDNESS OF SMALL ARMS BARREL MATERIALS **..164**

Suzana Jakovljević
THE LABORATORY TEST METHOD OF SLIDING AND ABRASION WEAR OF MATERIALS **..171**

Jaroslav Jerz, František Simančík, Ľubomír Orovčík, Roman Florek
ENERGY EFFICIENCY WITH REGARD TO RECENT BREAKTHROUGHS IN THE FIELD OF MATERIALS SCIENCE **..189**

Mara Kandeva, Boryana Ivanova, Emilia Assenova, Aleksandar Vencl
INFLUENCE OF ADDITIVES AND SELECTIVE TRANSFER ON WEAR REDUCTION IN THE LUBRICATED CONTACT **..197**

Frankica Kapor, Jadranka Malina, Predrag Kvasnička i Gordana Pustaj
THE DURABILITY OF GROUND ANCHORS **..207**

John Kijak, David Kennedy
DEVELOPMENT OF A MOBILE HIGH SHEAR COLLOIDAL GROUT PUMP FOR THE CONSTRUCTION INDUSTRY **..215**

Kladarić, Ivica Kladarić, Slavica Klarić, Štefanija
THE INFLUENCE OF CARBON CONTENT ON DILATOGRAM OF CARBON STEELS **..227**

Marin Kovačić, Danijela Ašperger, Lidija Ćurković
3IN1 - PHOTOCOLORIMETER, TURBIDIMETER AND NEPHELOMETER (3in1 - PTN) **..236**

Janez Kramberger, Srečko Glodež, Matjaž Šraml
POROUS MATERIAL: A REVIEW OF FATIGUE BEHAVIOUR OF METAL FOAMS **..245**

Lucija Kurte, Vedranka Bobić, Ivka Klarić
MICROBIOLOGICAL TESTING OF DIESEL AND BIODIESEL FUELS IN ORDER TO PRODUCT AND MATERIALS QUALITY PROTECTION **..255**

Miroslav Labor, Ivana Bajić, Jelena Jakić, Vanja Martinac
RINSING THE MAGNESIUM HYDROXIDE PRECIPITATE OBTAINED FROM SEAWATER **..271**

Miloš Lozo, Zlatko Vrljičak
TENSILE PROPERTIS OF FINE WOMEN`S PANTYHOSE **..279**

Davor Ljubas, Hrvoje Turčić, Maja Zebić Avdičević **..295**
DEGRADATION OF AZO-DYE AQUEOUS SOLUTION USING TiO2 NANOPARTICLES IRRADIATED WITH NATURAL SOLAR AND ARTIFICIAL SOLAR-LIKE RADIATION

Petar Ljumović, Dražen Živković, Zvonimir Dadić, Igor Gabrić
MATERIAL SELECTION FOR DIE CASTING MOLDS **..306**

Majnarić Igor, Gorazd Golob
INKJET PRINTING AND POSSIBILITY COATING ON VARIOUS MATERIALS **..318**

Gojko Marić, Ida Vojnović, Antoneta Tomljenović
REPLACEMENT OF E-GLASS FIBRES WITH FLAX FIBRES IN UNSATURATED POLYESTER RESIN BASED COMPOSITES: COMPARISON OF MECHANICAL PROPERTIES **..331**

Mile Matijević, Jelena Rebernjak, Miroslav Mikota
IMPACT OF LIGHTNESS CONTRAST AND ASSIMILATION ON THE HIRTH DESIGN WITHOUT T-JUNCTIONS **..343**

Miroslav Mikota, Željko Bosančić, Ivana Pavlović
IMPACT OF IMAGE INTELLIGENCE CORRECTIONS ON THE CHARACTERISTICS OF BIOMETRIC PORTRAITS REALIZED ON PHOTOGRAPHIC PAPERS WITH VARIOUS SURFACE FINISHING **..352**

Dajana Milovac
BIOMIMETIC APPROACH IN BONE TISSUE ENGINEERING **..364**

Petar Miljković, Dean Valdec
COMPUTER MODELING AND SIMULATION OF PRODUCTION RESOURCES IN GRAPHIC INDUSTRY **..380**

Damir Modrić, Robert Geček, Damir Vusić
***QUANTUM DOTS* – INOVATIVNA TEHNOLOGIJA SIGURNOSNOG SUSTAVA ZAŠTITE OD KRIVOTVORENJA** **..388**

Nikola Mrvac, Korina Petrić, Mile Matijević
THE INFLUENCE OF COLOR ON THE OPTICAL WEIGHT OF PORTRAIT PHOTOGRAPHY **..389**

Vedran Mudronja, Sanjin Mahović, Gorana Baršić, Marko Katić, Vedran Šimunović
EXAMPLE OF STATISTICAL TOLERANCES **..403**

Štefan Nagy, Martin Nosko, Tomáš Dvorák, Ľubomír Orovčík, Karol Iždinský, Roman Florek
MICROSTRUCTURAL STUDY OF PARTICLE REINFORCED COMPOSITE PREPARED BY MASTER ALLOY DISSOLUTION **..414**

Vjera Novosel – Radović, Stoja Rešković, Nikol Radović, Franjo Šafar
THE QUALITY OF WELD HIGH FREQUENCY WELDED TUBES **..420**

Mirna Nožić, Himzo Đukić
EXPERIMENTAL VERIFICATION OF THE ANALYTICAL MODELS FOR CALCULATION OF DEFORMATION FORCE ATMULTI STAGE DRAWING **..426**

Vesna Ocelić Bulatović*, Emi Govorčin Bajsić, Veljko Filipan, Igor Sutlović, Josipa Galović
THERMAL DEGRADATION OF PCL AND PCL/ MICRO AND NANO COMPOSITES **..435**

Ľubomír Orovčík, Roman Florek, Martin Nosko, František Simančík, Jaroslav Jerz
THE EFFECT OF HEAT TRETMENT ON THE COMPRESSION STRENGTH AND DEFORMATION BEHAVIOR OF ALUMINIUM ALLOY FOAMS **..444**

Željko Penava, Diana Šimić Penava, Marija Nakić
SHEAR PROPERTIES DETERMINATION OF E-GLASS WOVEN FABRICS BY RHOMBUS FRAME EXPERIMENT **..454**

Željko Penava, Diana Šimić Penava, Zlatko Vrljičak
YARN COUNT IMPACT ON TENSILE PROPERTIES OF WEFT RIB KNITTED FABRICS **..464**

Antun Pintarić, Tomislav Mrčela, Goran Rozing
ACTIVE DISASSEMBLY USING SMART MATERIALS ..476

Bojan Podgornik, Vojteh Leskovšek, Matjaž Godec
EFFECT OF COMPOSITION AND HEAT TREATMENT ON PROPERTIES OF H11 TOOL STEEL ..484

Biserka Runje, Vesna Alar, Željko Alar, Ivan Stojanović, Marija Marković,
THE REPRODUCIBILITY OF COATING THICKNESS MEASUREMENT RESULTS ..494

Matija Sakoman, Krešimir Grilec, Lidija Ćurković, Marijana Majić Renjo, Milan Sladojević
EROSION MECHANISMS OF SLIP CAST COMPOSITE AL_2O_3-ZrO_2 CERAMICS ..503

Ljerka Slokar, Mihael Šipuš, Tanja Matković, Prosper Matković
MICROSTRUCTURE AND HARDNESS OF TI-CR-CO BIOMEDICAL ALLOYS AFTER COMPRESSIVE TEST ..509

Matej Štěpánek, Martin Balog, Miroslav Čavojský, Peter Krížik, František Simančík
HITEMAL® COMPOSITE MATERIAL FOR PISTONS OF INTERNAL COMBUSTION ENGINE ..519

Snežana Šerbula, Natalija Dolić, Srećko Manasijević, Tanja Kalinović, Milena Ljubomirović
ATMOSPHERIC DEPOSITION IN THE SURROUNDINGS OF OPEN PITS AND FLOTATION TAILINGS ..526

Katica Šimunović, Tomislav Šarić, Goran Šimunović
MICROSTRUCTURAL INVESTIGATIONS OF NiCrBSi ALLOY COATINGS ..542

Mateja Šnajdar Musa, Zdravko Schauperl
UTILIZING EQUAL CHANNEL ANGUAR PRESSING FOR TITANIUM POWDER CONSOLIDATATION ..553

Sanja Šolić, Zdravko Schauperl, Tihomir Papa
INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF MOLD MATERIALS FOR GLASS INDUTRY ..559

Matjaž Šraml, Grega Oder, Iztok Potrč, Miha Pevec
LOW CYCLE FATIGUE MATERIAL PARAMETERS OF GREY CAST IRON AT ELEVATED TEMPERATURES ..569

Anita Štrkalj, Zoran Glavaš, Krešimir Maldini, Damir Hršak, Ivica Šipuš
MODELING OF STATIC ADSORPTION SYSTEM METALLURGY WASTE/Cu^{2+} IONS ..579

Antoneta Tomljenović, Vedrana Šehagić, Slavenka Petrak
QUALITY EVALUATION OF MATERIALS FOR THE PURPOSE OF THE CLOTHING FIT ASSESSMENT ..586

Antoneta Tomljenović, Željko Knezić, Ružica Brunšek, Kristina Rusak, Morana Krstić
DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF PRODUCTION OF FLAX FIBER REINFORCEMENTS FOR BIOCOMPOSITE MATERIALS ..597

Aleksandar Vencl, Ilija Bobić, Filip Vučetić, Biljana Bobić, Mara Kandeva
THE INFLUENCE OF STRONTIUM ADDITION ON THE TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF Zn25Al3Si ALLOY IN BOUNDARY LUBRICATED CONDITION ..609

Ivana Vrca, Ivka Klarić
CHANGING THE CHARACTERISTICS OF LUBRICATING OILS DURING 476 **..617**

Sanja Zlatar, Kristijan Golubović, Dražen Kirša
CERAMIC PACKAGING AS A PART OF CROATIAN VISUAL IDENTITY **..628**

Zdenka Zovko Brodarac, Davor Stanić
CHARACTERIZATION OF NOVEL MULTICOMPONENT AlSi9MgMn ALLOY AT LOW COOLING RATE **..637**

PRILOG I – STUDENTSKI RADOVI **..647**

THE INFLUENCE OF $CaSO_4$ AND $CaCO_3$ ON THERMAL DEGRADATION KINETICS OF PVC

UTJECAJ $CaSO_4$ I $CaCO_3$ NA KINETIKU TOPLINSKE RAZGRADNJE PVC-a

Irena Banovac, Nataša Stipanelov Vrandečić , Luka Čurković

University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia, ibanovac@ktf-split.hr

Techical paper / Stručni rad

Abstract
Poly(vinyl chloride) (PVC) is an important commercial thermoplastic, which is widely used in many industrial fields. Due to its disadvantages such as brittleness and low thermal stability PVC always requires modification by the incorporation of additives such as heat and UV stabilizers, lubricants, plasticizers, impact modifiers, fillers, flame retardants, etc. The primary purpose of adding inorganic fillers is cost reduction but the use of fillers has been also a common practice to enhance the mechanical properties. The effect of fillers on mechanical and other properties of PVC depends strongly on filler origin, particle shape and size, the fraction of fillers, surface characteristics and degree of dispersion. It is known that for high reinforcing efficiency the filler should have high aspect ratio and it should preferably have fibrous morphology. Such morphology is readily obtained in calcium sulphate ($CaSO_4$). Calcium sulphate has a lower cost than a calcium carbonate ($CaCO_3$) which is the common filler for PVC. Besides that, owing to its high brightness the $CaSO_4$ can be used as a partial replacement for titanium dioxide.
Therefore, in this work the influence of $CaSO_4$ and $CaCO_3$ as fillers on the thermal stability of PVC was compared. The samples were prepared with 1, 3 and 5 wt. % of the filler. Thermal degradation was investigated by dynamic thermogravimetry performed in temperature range 50 - 650˚C at three different heating rates. The characteristics of thermogravimetric curves were used as criterion for the evaluation of the thermal stability of investigated samples. By using multiple heating rate kinetics the activation energies of the PVC/$CaSO_4$ and PVC/$CaCO_3$ thermal degradation were calculated by isoconversional integral Flynn-Wall-Ozawa and differential Friedman method. According to dependence of activation energy on degree of conversion the complexity of degradation processes was determined.
Keywords: $CaCO_3$, $CaSO_4$, kinetic analysis, poly(vinyl chloride), thermal stability

Sažetak
Poli(vinil-klorid) (PVC) jedan je od najvažnijih plastomera i ima vrlo široku primjenu u mnogim granama ljudske djelatnosti. Zbog nekih nedostataka kao što je njegova krtost i loša toplinska stabilnost potrebno ga je modificirati različitim aditivima poput toplinskih i UV stabilizatora, maziva, omekšavala, modifikatora žilavosti, punila, usporivača gorenja itd. Anorganska punila dodaju se u prvom redu da bi se smanjila cijena, ali isto tako i u svrhu poboljšavanja mehaničkih svojstava polimera. Utjecaj punila na mehanička i druga svojstva polimera ovisi o vrsti punila, obliku i veličini čestica, udjelu punila, karakteristikama površine i stupnju dispergiranosti. Veća efikasnost ojačavanja postiže se kod punila koji imaju veliki omjer duljine i promjera čestice i vlaknastu strukturu. Takvu morfologiju ima kalcijev sulfat ($CaSO_4$). Budući da ima nižu cijenu od kalcijeva karbonata ($CaCO_3$), koji se najviše koristi kao punilo za PVC, od interesa je istražiti njegov utjecaj na svojstva PVC-a. Pored toga, zbog svojih optičkih svojstava $CaSO_4$ može se upotrijebiti kao djelomična zamjena za titanov dioksid.
Stoga je u ovom radu istraživan utjecaj dvaju punila, kalcijeva sulfata i kalcijeva karbonata na proces toplinske razgradnje poli(vinil-klorida). U tu svrhu pripremljeni su uzorci sa 1, 3 i 5 % punila. Toplinska razgradnja istraživana je dinamičkom termogravimetrijom u temperaturnom području 50 - 650˚C pri tri različite brzine zagrijavanja. Iz termogravimetrijskih krivulja određene su značajke koje su poslužile kao kriterij za procjenu toplinske stabilnosti istraživanih uzoraka. Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje PVC-a modificiranog $CaSO_4$ i $CaCO_3$ provedena je izokonverzijskom integralnom Flynn-Wall-Ozawa i diferencijalnom Friedmanovom metodom. Na osnovu ovisnosti aktivacijske energije o konverziji utvrđena je kompleksnost procesa toplinske razgradnje modificiranog PVC-a.
Ključne riječi: $CaCO_3$, $CaSO_4$, kinetička analiza, poli(vinil-klorid), toplinska postojanost

UVOD

Polimerni kompoziti predstavljaju važnu skupinu inženjerskih materijala. Uvođenje anorganskih punila u plastomere je široko primjenjivan postupak u industriji za poboljšanje određenih svojstava i smanjenje cijene proizvoda. Utjecaj punila na mehanička i ostala svojstva kompozita uvelike ovisi o vrsti punila, veličini i obliku čestica, udjelu punila, stupnju dispergiranost i karakeristikama površine. PVC kao jedan od najvažnijih plastomera zbog svojih svojstava i niske cijene je jedan od najčešće istraživanih polimera u literaturi koji primjenu pronalazi u različitim industrijskim područjima. Ipak, nedostatci kao što su slaba toplinska postojanost polimera i krtost ograničavaju primjenu PVC-a zbog čega je potrebno uvoditi dodatke kao što su omekšavala, toplinski stabilizatori, poboljšavala preradljivosti, te punila. Toplinska postojanost PVC-a predmet je istraživanja velikog broja radova [1-3], te je ustanovljeno da se njegova toplinska razgradnja odvija kroz dva temeljna razgradna stupnja. U prvom razgradnom stupnju do 400°C odvijaju se reakcije dehidrokloriranja, umreženja i cijepanja dehidrokloriranih lanaca pri čemu nastaje uglavnom klorovodik, te 1 - 3 % benzena. Pri temperaturama iznad 400°C u drugom razgradnom stupnju nastaju uglavnom kondenzirani aromati i alkilirani aromati [4-5]. Ova relativno slaba toplinska stabilnost PVC-a pripisuje se postojanju termolabilnih strukturnih segmenata ili strukturnih defekata poput grananja, klorova atoma vezanog na tercijarnom ugljiku, nezasićenih krajnjih skupina, skupina koje sadrže kisik i "glava-glava" struktura. Punila i ojačala su anorganski ili organski neutralni dodatci, fino dispergirani praškasti ili vlaknasti materijal, u polimernoj matrici s vrlo slabim međumolekulskim djelovanjem. Kao punila i ojačala za PVC najčešće se koristi kalcijev karbonat ($CaCO_3$), titanov dioksid (TiO_2) i kalcinirane gline. Kalcijev karbonat najčešće se koristi kao punilo u širokom rasponu veličina čestica [6]. Titanov dioksid služi kao bijeli pigment i UV stabilizator. Kalcinirane gline poboljšavaju električna svojstva PVC-a. Kalcijev karbonat povoljno djeluje na elastična svojstva PVC-a, aktivira Ca/Zn toplinske stabilizatore i djeluje inhibitorski na proces dehidrokloriranja na način da reagira s nastalim klorovodikom i sprječava njegovo katalitičko djelovanje. Također $CaCO_3$ smanjuje cijenu PVC-a pa se dodaje u relativno velikim količinama [7]. Kalcijev sulfat ($CaSO_4$) bijel je kristaličan prah gotovo netopljiv u vodi. Javlja se u nekoliko oblika koji se kao minerali nalaze u prirodi. Ima vlaknastu strukturu (veća specifična površina), relativno je jeftin i dostupan, a zbog svojih optičkih svojstava može se upotrijebiti kao djelomična zamjena za titanov dioksid. Stoga je od interesa istražiti njegov utjecaj na svojstva PVC-a.

Kinetička analiza

Cilj kinetičke analize je ispravno i potpuno kinetički opisati tijek kemijske reakcije bez obzira na reakcijske uvjete i složenost reakcijskog sustava. Kinetički parametri mogu se izračunati na osnovi nekoliko eksperimentanih termogravimetrijskih (TG) krivulja snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja. Izokonverzijske metode smatraju se najpouzdanijim metodama za izračunavanje aktivacijske energije, E_a toplinski aktiviranih procesa i njene ovisnosti o konverziji α jer ne zahtijevaju poznavanje f(α) [8-9]. Omogućuju određivanje funkcijske ovisnosti E_a o α te time daju uvid u kompleksnost procesa. Prema Vyazovkinu i Lesnikovichu oblik ovisnosti E_a nasuprot α izračunat izokonverzijskim

metodama može se povezati s kinetičkom shemom ispitivanog procesa prema predloženom algoritmu za njenu identifikaciju [10].
Ukoliko se E_a ne mijenja s α proces je jednostavan i može se opisati jedinstvenim vrijednostima kinetičkog modela f(α), te predeksponencijalnog faktora (A). Ako se E_a mijenja s α, proces je kompleksan, a oblik krivulje ovisnosti energije aktivacije o stupnju konverzije ukazuje na mogući reakcijski mehanizam. Najpoznatije izokonverzijske metode su Friedmanova metoda, Kissinger-Akahira-Sunoseova metoda i Flynn-Wall-Ozawa metoda [11].
Friedmanova (FR) linearna diferencijalna izokonverzijska metoda temelji se na jednadžbi:

$$\ln\left[\beta\frac{d\alpha}{dT}\right] = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E_{FR}}{RT} \tag{1}$$

gdje je β brzina zagrijavanja, R opća plinska konstanta, T apsolutna temperatura, A predeksponencijalni faktor, f(α) kinetički model i α je konverzija definirana kao udio ukupnog gubitka mase u procesu:

$$\alpha = \frac{(m_0 - m)}{(m_0 - m_f)} \tag{2}$$

gdje su m_0, m, m_f su početna, trenutna i ostatna masa analiziranog uzorka. Crtanjem ovisnosti $\ln(\beta d\alpha/dT)$ nasuprot $1/T$ za svaki α=konst. i primjenom linearne regresijske analize dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih nagiba se odredi aktivacijska energija, E_{FR} za određenu konverziju.
Flynn-Wall-Ozawa (FWO) linearna integralna izokonverzijska metoda osniva se na jednadžbi:

$$\log\beta = \log\frac{AE_{FWO}}{Rg(\alpha)} - 2{,}314 - 0{,}4567\frac{E_{FWO}}{RT} \tag{3}$$

gdje β, R, T , A i α imaju isto značenje kao u jednadžbi (1), a $g(\alpha)$ je integralni oblik kinetičkog modela. Crtanjem ovisnosti log β nasuprot $1/T$ za svaki α=konst. i primjenom linearne regresijske analize dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih nagiba se odredi aktivacijska energija, E_{FWO} za određenu konverziju.
Većina kinetičkih studija za analizu toplinskog dehidrokloriranja PVC-a pretpostavlja n-ti stupanj reakcije čime je pretpostavljeno da je stupanj reakcije proporcionalan reagiranom udjelu potenciranom vrijednošću n, gdje n predstavlja red reakcije. Daljnjim istraživanjima kinetike toplinskog dehidrokloriranja PVC-a [12-13] zaključeno je da ovaj proces ne može biti opisan n-tim kinetičkim redom reakcije već mehanizmom nukleacije i rastom nukleusa. Ipak ni ovaj model ne zadovoljava jer su uočene devijacije aktivacijske energije i Arrheniusovog predeksponencijalnog faktora za vrijednosti α>0,7. Sanchez-Jimenez i suradnici [14] su pokazali da je toplinsko dehidrokloriranje PVC-a kompleksan proces i uključuje dva različita procesa. Ovaj model uključuje nukleaciju i rast te difuzijom kontrolirani mehanizam.

U ovom radu je istraživan utjecaj dvaju punila, kalcijeva sulfata i kalcijeva karbonata na proces toplinske razgradnje poli(vinil-klorida). Kinetička analiza primijenjena je na prvi stupanj dinamičke toplinske razgradnje PVC-a modificiranog punilima u kojem prevladavaju reakcije dehidrokloriranja PVC-a.

MATERIJALI I METODE

Za pripremu uzoraka upotrijebljeni su prah poli(vinil-klorida) (PVC) (ONGROVIL® S-5258, BorsodChem, Mađarska), Ca/Zn toplinski stabilizator (REAPAK B-NT/7060, Reagens, Italija), omekšavalo dioktilftalat (DOP, Vestinol AH, Chemische Werke Hüls AG, Njemačka), kalcijev karbonat (Kemika, Hrvatska) i kalcijev sulfat (MODELL GIPS, Super G, Hrvatska).
Pripremljene su dvije serije polimernih kompozita. Svim uzorcima je u svrhu bolje homogenizacije komponenata i lakše preradljivosti dodano 20% DOP-a, a za sprečavanje toplinske razgradnje dodano je 2% Ca/Zn toplinskog stabilizatora u odnosu na masu PVC-a. Za pripravu prve serije uzoraka kao punilo dodan je kalcijev karbonat, a za drugu seriju kalcijev sulfat masenih udjela 1, 3 i 5 % u odnosu na masu PVC-a. Također je pripremljen i uzorak PVC-a bez punila. Uzorci su homogenizirani na hladno u tarioniku, te ekstrudirani na laboratorijskom jednopužnom ekstruderu Dynisco LME 230 pri temperaturi 180 °C i 150 okr/min.

Termogravimetrijska analiza (TGA)

Neizotermna termogravimetrijska analiza (TGA) kompozita provedena je u temperaturnom području od 50 do 650 °C u struji dušika (20 mL min^{-1}) pri brzinama zagrijavanja 5, 10 i 20 °C min^{-1} pomoću aparature za termogravimetrijsku analizu Perkin Elmer Pyris 1 TGA. Iz TG krivulja određene su sljedeće značajke: temperatura početka razgradnje ($T°$), temperatura pri kojoj se razgradilo 5 % uzorka ($T_{5\%}$), temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}), maksimalna brzina razgradnje (R_{max}), konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje (α_{max}), gubitci mase na kraju prvog i drugog razgradnog stupnja (Δm_1 i Δm_2) i ostatna masa uzorka (m_f).

REZULTATI I RASPRAVA

Termogravimetrijska analiza

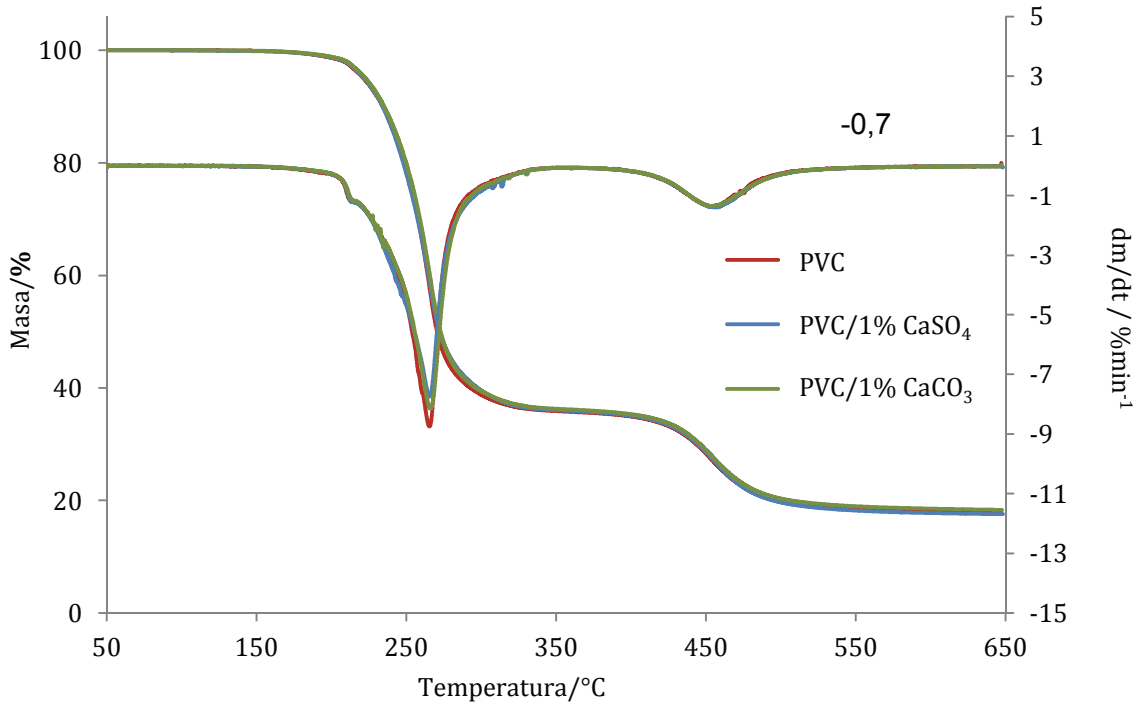
Neizotermna toplinska razgradnja PVC-a i PVC kompozita s različitim masenim udjelima $CaSO_4$ i $CaCO_3$ odvija se kroz dva razgradna stupnja (Slika 1). Prvi stupanj razgradnje se odvija u temperaturnom području od 230 do 360 ˚C, a drugi od 400-550˚C.

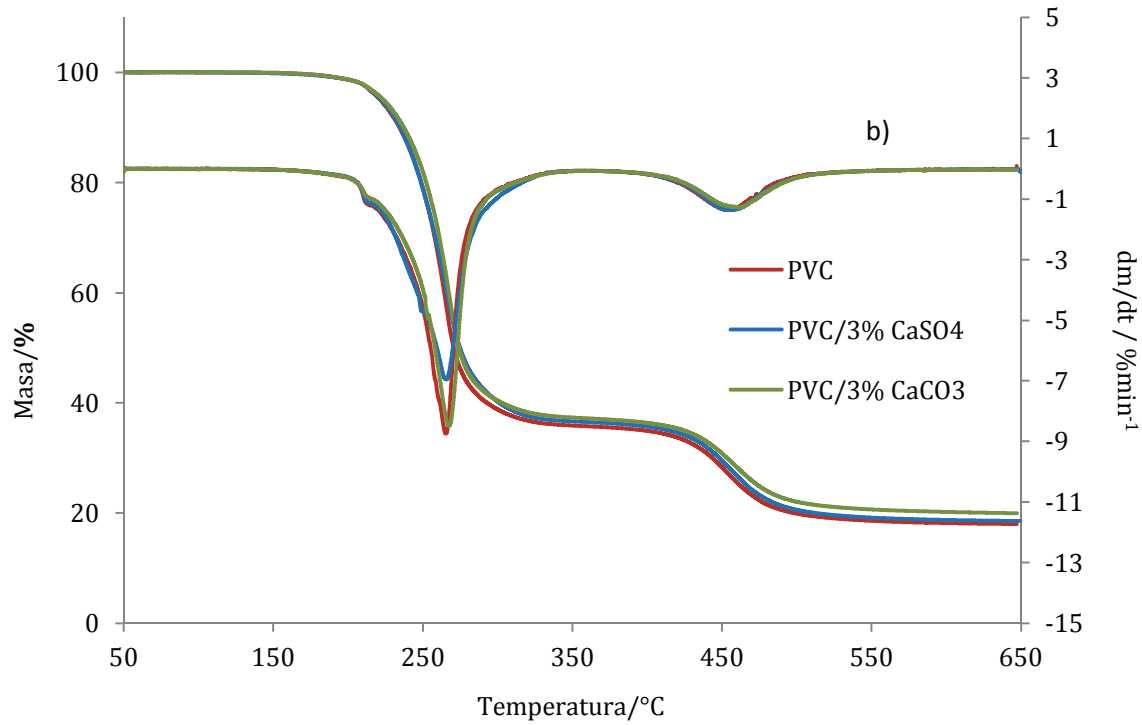
Budući da je predmet interesa ovog rada istražiti utjecaj punila na dehidrokloriranje PVC-a u tablici 1 prikazane su karakteristike samo prvog razgradnog stupnja, dok su za drugi razgradni stupanj određeni samo gubitci mase.

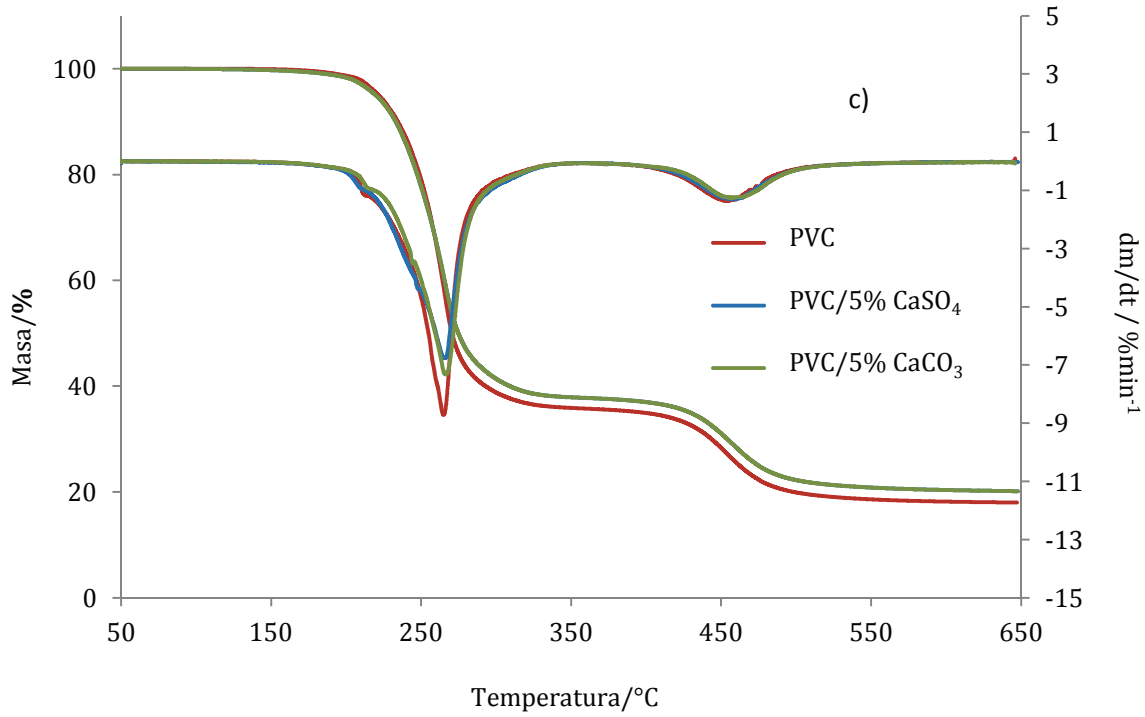
Tablica 1. **Značajke TG krivulja za prvi razgradni stupanj neizotermne toplinske razgradnje uzoraka PVC-a, PVC/$CaSO_4$ i PVC/$CaCO_3$ kompozita pri brzini zagrijavanja 5˚C min^{-1}**

Uzorak	T_1°/°C	$T_{5\%}$/°C	T_{max}/°C	R_{max}/%min^1	α_{max}	Δm_1/%	Δm_2/%	m_f/%
PVC	**238**	**222**	**266**	**8,78**	**0,50**	**63,9**	**18,2**	**18,0**
PVC/1% $CaSO_4$	**235**	**222**	**266**	**7,78**	**0,49**	**64,1**	**18,4**	**18,0**
PVC/3% $CaSO_4$	**231**	**222**	**266**	**6,98**	**0,47**	**63,4**	**18,1**	**18,6**
PVC/5% $CaSO_4$	**232**	**220**	**267**	**6,90**	**0,52**	**62,2**	**17,7**	**20,1**
PVC/1% $CaCO_3$	**237**	**223**	**266**	**8,17**	**0,49**	**63,4**	**18,3**	**18,3**
PVC/3% $CaCO_3$	**239**	**224**	**267**	**8,52**	**0,49**	**62,7**	**17,3**	**20,0**
PVC/5% $CaCO_3$	**237**	**225**	**267**	**7,34**	**0,47**	**59,9**	**16,6**	**23,5**

Temperatura početka razgradnje, T_1° (tablica 1) za PVC bez punila, kao i za PVC/$CaCO_3$ iznosi oko 238 °C, dok je za PVC/$CaSO_4$ do 3 % udjela punila nešto niža i iznosi 231°C, odnosno za uzorak s 5 % punila 232°C. Temperatura pri kojoj se razgradilo 5 % uzorka lagano i linearno raste porastom udjela $CaCO_3$, te je ukupno za 3 °C viša. Dodatak $CaSO_4$ do 3% ne utječe na $T_{5\%}$, a dodatak 5 % punila snizi temperaturu za 2°C. Maksimalna brzina razgradnje uzoraka do 3 % $CaCO_3$ postiže se pri višim temperaturama, T_{max} u odnosu na uzorke s $CaSO_4$. Međutim, uzorci s 5 % punila imaju istu vrijednost T_{max}.
Maksimalna brzina razgradnje smanjuje se povećanjem udjela punila u uzorku. PVC s $CaSO_4$ razgrađuje se sporije u odnosu na onaj s $CaCO_3$. Slično ponašanje pokazivali su uzorci snimljeni pri ostalim brzinama.
Konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje α_{max}, gubitak mase u prvom i drugom razgradnom stupnju, Δm_1 i Δm_2, i masa na kraju razgradnje m_f, gotovo su konstantni i ne ovise o vrsti i količini punila, niti o brzini zagrijavanja.
PVC u prvom razgradnom stupnju izgubi prosječno 62 % mase, tj. nešto više od stehiometrijske količine klora sadržane u PVC-u (cca. 56 %) što znači da se osim HCl-a razgradnjom izdvajaju još neki hlapljivi produkti. Pri temperaturama do 400°C pored dehidrokloriranja, kao osnovnog razgradnog procesa, odvija se i niz paralelnih reakcija (ciklizacija poliena, umreženje i nastajanje benzena). Drugi razgradni stupanj s gubitkom mase prosječno 17 % predstavlja razgradnju polienskih sekvencija nastalih u prvom razgradnom stupnju.


-0,7
PVC
PVC/1% CaSO4
PVC/1% CaCO3
Masa/%
dm/dt / %min-1
Temperatura/°C


b)
PVC
PVC/3% CaSO4
PVC/3% CaCO3
Masa/%
dm/dt / %min-1
Temperatura/°C

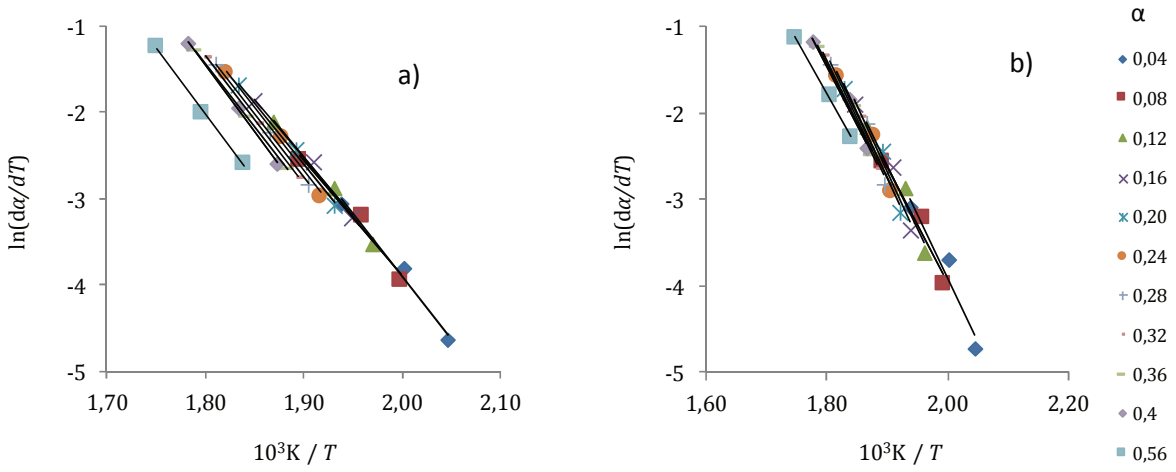


Slika 1. TG i DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje: a) PVC-a, PVC/1%$CaSO_4$ i PVC/1%$CaCO_3$ kompozita, b) PVC-a, PVC/3%$CaSO_4$ i PVC/3%$CaCO_3$ kompozita, c) PVC-a, PVC/5%$CaSO_4$ i PVC/5%$CaCO_3$ kompozita pri brzini zagrijavanja 5°C min^{-1}

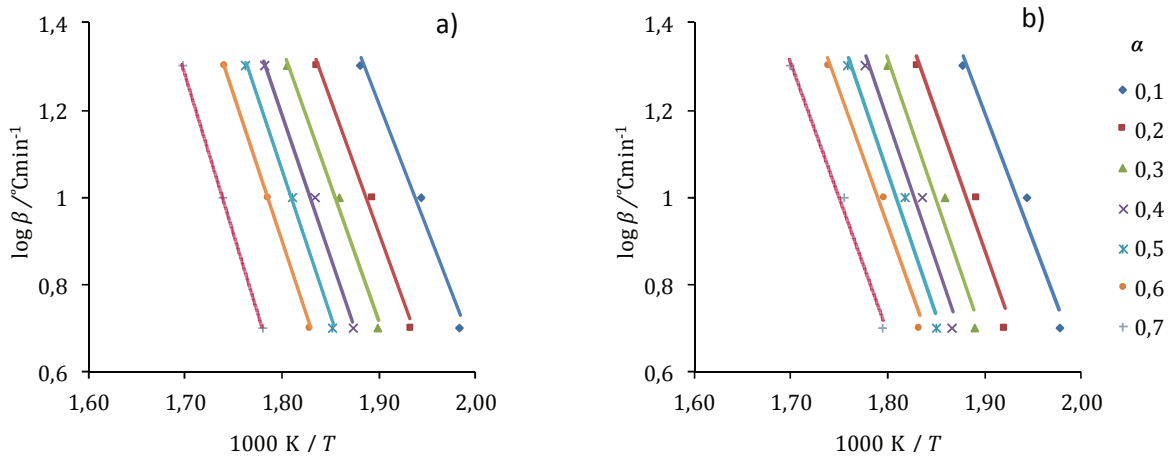
Kinetička analiza

Aktivacijska energija (E_a) procesa toplinske razgradnje svih uzoraka za prvi stupanj razgradnje uzoraka određena je primjenom Friedmanove (FR) i Flynn-Wall-Ozawa (FWO) metode. Termogravimetrija mjeri ukupni gubitak mase i nije kemijski specifična jer ne može mjeriti brzinu elementarnog stupnja, već samo ukupnu brzinu procesa. Stoga E_a izračunata iz TG podataka je ukupna (prividna) aktivacijska energija i može biti sasvim različita od one minimalne koju je potrebno dovesti sustavu da bi došlo do kemijske reakcije.

Određivanje aktivacijske energije za sve analizirane uzorke provedeno je Friedmanovom i Flynn-Wall-Ozawa izokonverzijskom metodom primjenom jednadžbe ((1) odnosno jednadžbe (3) koristeći odgovarajuće α-T vrijednosti. Na slici 2 prikazani su odabrani izokonverzijski pravci za uzorak PVC/3% $CaSO_4$ i PVC/3 % $CaCO_3$ dobiveni Friedmanovom metodom, a na slici 3 izokonverzijski pravci za iste uzorke dobivene Flynn-Wall-Ozawa metodom.

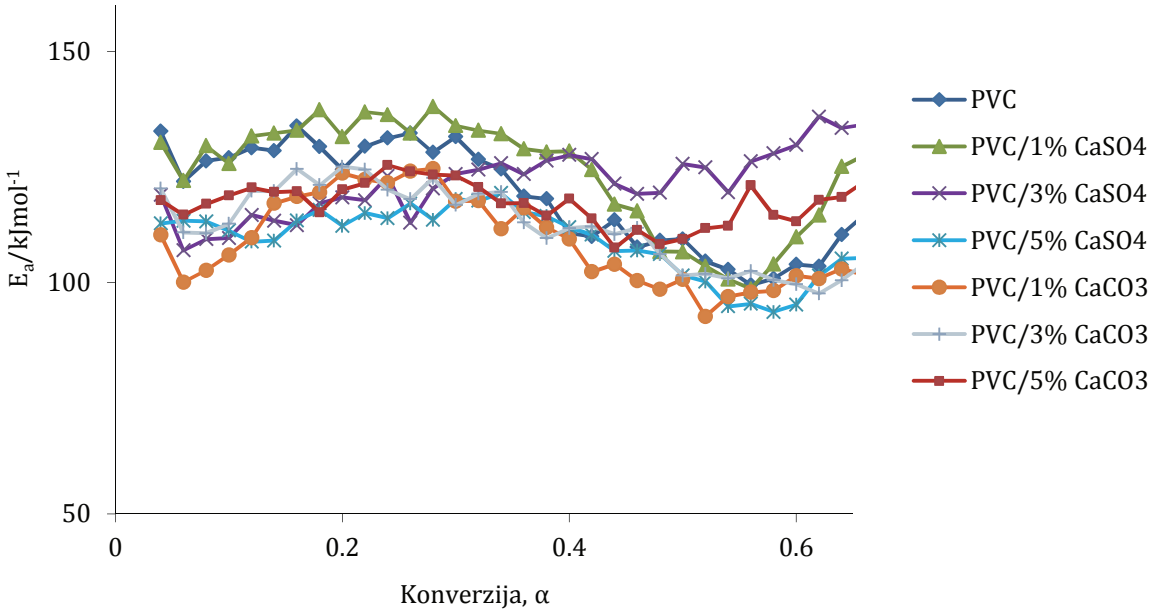


Slika 2. Izokonverzijski pravci dobiveni primjenom Friedmanove metode na razgradnju PVC-a s: a) 3 % $CaSO_4$ i b) 3 % $CaCO_3$

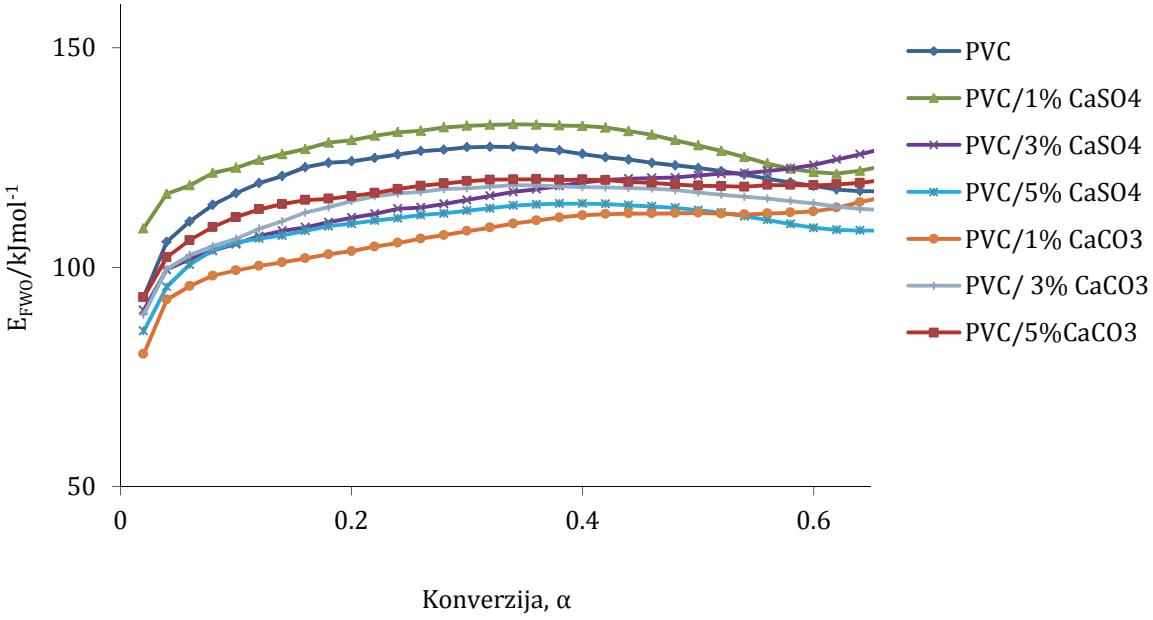


Slika 3. Izokonverzijski pravci dobiveni primjenom Flynn-Wall-Ozawa metode na razgradnju PVC-a s: a) 3 % $CaSO_4$ i b) 3 % $CaCO_3$

Ovisnost E_{FR} o α dobivena primjenom Friedmanove metode za analizirane uzorke u području konverzija od 0,02-0,64 prikazana je na slici 4, dok je na slici 5 ovisnost E_{FWO} o α dobivena primjenom Flynn-Wall-Ozawa metode. Vrijednosti pri vrlo niskim konverzijama (α<0,02) smatraju se nepouzdanima pa za njih nije provedena kinetička analiza, a pri konverzijama iznad 0,64 počinje drugi razgradni stupanj.



Slika 4. Ovisnost aktivacijske energije procesa dinamičke toplinske razgradnje PVC-a, PVC/$CaSO_4$ i PVC/$CaCO_3$ kompozita o konverziji izračunata Friedmanovom metodom



Slika 5. Ovisnost aktivacijske energije procesa dinamičke toplinske razgradnje PVC-a, PVC/$CaSO_4$ i PVC/$CaCO_3$ kompozita o konverziji izračunata Flynn-Wall-Ozawa metodom

Oblik krivulje ovisnosti aktivacijske energije PVC-a o konverziji ukazuje na kompleksnost razgradnog procesa. Vrijednost energije aktivacije raste i pri konverziji 0,3 pokazuje najveću vrijednost za sve uzorke. Pri konverziji 0,3 za PVC bez punila vrijednost E_{FWO} iznosi 128 kJ mol^{-1}, odnosno E_{FR} 131 kJ mol^{-1}. Povećanje aktivacijske energije povećanjem konverzije karakteristično je za paralelne reakcije, mada i neke sljedbene reakcije pokazuju takvu ovisnost. Može biti protumačen natjecanjem između reakcija razgradnje pojedinih molekula i intermolekularnog povezivanja što je mehanizam karakterističan za linearne polimere. Dodatkom punila uglavnom se ne mijenja oblik krivulja. Izuzetak su krivulje koje sadrže 3 % $CaSO_4$ kod kojih E_a raste u cijelom području konverzija. Dodatak punila snižava E_a toplinske razgradnje PVC-a osim kod uzorka koji sadrži 1 % $CaSO_4$. Povećanjem udjela $CaSO_4$ od 1- 5 % vrijednosti E_a se snižavaju, dok $CaCO_3$ pokazuje suprotan efekt.

ZAKLJUČAK

Termogravimetrijom u struji dušika utvrđeno je da se toplinska razgradnja PVC bez punila i s dodatkom $CaSO_4$ ili $CaCO_3$ odvija u dva osnovna razgradna stupnja.
Na osnovi toplinskih karakteristika TG krivulja može se zaključiti da dodatkom $CaCO_3$ razgradnja počinje pri nešto višim temperaturama u odnosu na PVC s $CaSO_4$. Međutim, $CaSO_4$ smanjuje brzinu razgradnje. Na ostale karakteristike TG krivulja ne utječu ni vrsta niti količina punila u uzorku.
Ovisnost aktivacijske energije o konverziji, izračunata Friedmanovom i Flynn-Wall-Ozawa metodom, pokazala je da je toplinska razgradnja PVC-a proces koji se odvija složenim mehanizmom. Dodatak punila ne mijenja znatno oblik krivulja, iz čega se može zaključiti da se ne mijenja ni mehanizam procesa.

LITERATURA

[1] M. Fisch, R. Bacaloglu, Kinetics and Mechanism of the Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride), 53rd Annual technical conference (1995)3, 4166-4170

[2] G. Martinez, J.M. Gómez-Elvira, J. Millán, Influence of tacticity on the thermal degradation of PVC. Part 7—Further approaches to the conformational mechanism through a temperature effect study, 40(1993)1, 1-8

[3] K. Patel, A. Velazquez, H. S. Calderon, G. R. Brown, Studies of the solid-state thermal degradation of PVC. I. Autocatalysis by hydrogen chloride 46(1992)1,179–187

[4] I. C. McNeill, L. Memetea, W. J. Cole, A study of the products of PVC thermal degradation, Polymer Degradation and Stability, 49(1995)1, 181–191

[5] C. Huggett, B. C. Levin, Toxicity of the Pyrolysis and Combustion Products of Poly (Vinyl Chlorides): A Literature Assessment, Fire and Materials, 11(1987)3, 135-138

[6] H. Wiebking, Fillers in PVC A review of the basics, Specialty Minerals Inc., (1998)

[7] B. Andričić, T. Kovačić, I. Klarić, Properties of recycled material containing poly(vinyl chloride), polypropylene, and calcium carbonate nanofiller, Polymer engineering and Science, 48(2008)3, 572-577

[8] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, Thermochimica Acta 520 (2011)1-2, 1-19

[9] H. L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-foaming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic resin, J. Polym. Sci. 6C (1963) 183-195

[10] S. V. Vyazovkin, A. I. Lesnikovich, An approach to the solution of the inverse kinetic problem in the case of complex processes: Part 1. Methods employing a series of thermoanalytical curves Thermochimica Acta 165 (1990) 2, 273-280

[11] M.J. Starink, The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, Thermochimica Acta, 404 (2003)1-2, 163-176

[12] P. Budrugeac, E. Segal, L.A. Perez -Maqueda, J.M. Criado, The use of the IKP method for discerning the kinetic parameters and the conversion function of the thermal dehydroclorination of PVC from non-isothermal data. Polymer Degradation and stability, 84(2004)2, 311-320

[13] P.N. Simoes, J.F.J. Coelho, P. Gonçalves, M.H. Gil, Comparative non-isothermal kinetic analysis of thermal degradation of poly(vinyl chloride) prepared by living and conventional free radical polymerization methods, European Polymer Journal, 45(2009) 7,1949-1959

[14] P.E. Sanchez-Jimenez, A. Pejerón, J. M. Criado, M.J. Diάnez, L. A. Perez –Maqueda, Kinetic model for thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride), Polymer 51 (2010)17, 3998-4007

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF FRICTION AND WEAR PROCESS

TERMODINAMIČKA ANALIZA PROCESA TRENJA I TROŠENJA

Miloš Banjac[1], Aleksandar Vencl[1]

[1] Univerzitet u Beogradu – Mašinski fakultet, Kraljice Marije 16, 11120 Beograd 35, Srbija; mbanjac@mas.bg.ac.rs; avencl@mas.bg.ac.rs

Rewiev paper / Pregledni rad

Abstract

Tribology, as the science and engineering discipline of mechanical engineering, study phenomena and processes on the interacting surfaces in relative motion. It includes the study and application of the principles of friction, wear and lubrication, as well as, phenomena connected with these processes. Given that a process involving friction is always accompanied by transformation of energy, more precisely an energy dissipation process which generate entropy, the concept of the thermodynamic entropy production analysis represent one of appropriate tool for studying and analysing the complex behaviour of this process. This paper presents a review of published works in which the thermodynamic approach was used in analysing the friction and wear processes in tribosystems.

Keywords: friction, wear, energy dissipation, entropy production, non-equilibrium thermodynamics.

Sažetak

Tribologija, kao znanstveno-stručna disciplina unutar strojarstva, izučava pojave i procese na površinama u međusobnom djelovanju, izravnom ili neizravnom dodiru i relativnom kretanju. Drugim riječima tribologija izučava složene probleme trenja, trošenja i podmazivanja, kao i fenomene vezane za ove procese. S obzirom da je proces trenja uvijek praćen procesima transformacije energije, odnosno procesima disipacije energije koji uzrokuju stvaranje entropije, termodinamički pristup analize stvaranja entropije predstavlja jedno od prikladnih sredstava za proučavanje ponašanja kompleksnih procesa trenja i trošenja. Ovaj rad predstavlja pregled objavljenih radova u kojima je termodinamički pristup korišten u analizi procesa trenja i trošenja u tribološkim sustavima.

Ključne reči: trenje, trošenje, disipacija energije, stvaranje entropije, termodinamika neravnotežnih stanja.

UVOD

Pregledom literature, može da se konstatuje da se u najvećem broju radova koji se bave istraživanjima procesa trenja i habanja koristi heuristički pristup, koji je tako postao ne izuzetak, već pravilo za izučavanje ovih procesa [1]. Istovremeno, iako predstavljaju različite pojavne manifestacije istih fizičkih procesa, zbog svoje istorijske razdvojenosti pri proučavanju, modeli razvijeni da opišu procese trenja i habanja uglavnom ostaju bez jasno definisanih korelacija, odnosno definisanih međusobnih zavisnosti [2,3]. Na osnovu ovoga može da se zaključi da, bez obzira na veliki broj predloženih i u literaturi dostupnih modela kojima se opisuju ovi procesi, njihova primenjivost je i dalje, u znatnoj meri, ograničena i nema željenu opštost.

Sa druge starne, iako je nesporno da procesi trenja i habanja po svojoj suštini predstavljaju tipične energetske procese, termodinamičke analize ovih procesa su veoma malo prisutne u tribološkoj literaturi [4]. Tokom ovih procesa dolazi do pretvaranja mehaničkog rada ili kinetičke energije u druge vidove radova, energija i toplotu, kao što su rad trenja, rad plastičnih i/ili elastičnih deformacija, rad habanja, odnosno pretvaranje radova u unutrašnju (termičku), hemijsku, potencijalnu i druge oblike energija. Zbog toga može da se kaže da analiza ovih procesa nikako ne može da se smatra potpunom ukoliko se ona ne izvrši i sa aspekta zakona o održanju energije, odnosno Prvog zakona termodinamike.

Pored svog energetskog karaktera, ovi procesi se dešavaju i uz izraženu disipaciju energije, kao i pri temperaturnoj i hemijskoj neravnoteži, uz neretko ostvarivanje hemijskih reakcija. Zbog toga se ovi procesi neizostavno moraju da se svrstaju i u grupu termodinamički nepovratnih procesa. Otuda je jasno da je radi dobijanja kompletne slike o ovom procesima, njihovu analizu neophodno izvršiti i preko Drugog zakona termodinamike, tj. pomoću bilansa entropije – veličine stanja kojom se opisuje stepen nepovratnosti svih fizičkih procesa.

Zbog svega prethodno navedenog, u ovom radu je prikazan pokušaj da se kroz tipičan termodinamički pristup izvrši opisivanje procesa trenja i habanja. Zbog svoje prirode i potrebe da se opisom obuhvate i procesi razmene materije između kontaktnih površina, odnosno gubitka materije u vidu produkata habanja, tribološki sistem, koji obuhvata oba tela u kontaktu i kontaktnu površinu, tretiran je kao otvoreni termodinamički sistem. Zbog toga je njegovo opisivanje izvršeno kroz tri osnovna zakona definisana za otvorene termodinamičke sisteme: zakona održanja mase (jednačine kontinuiteta), te Prvog i Drugog zakona termodinamike. Za razliku od do sada korišćenog pristupa [4-8] po kome se ovi bilansi definišu u obliku zasnovanom na Prigožinovoj teoriji nepovratnih procesa i Gibsovoj relaciji [9,10], koja kombinuje Prvi i Drugi zakon termodinamike, u ovom radu korišćeni su oblici koji se koriste u klasičnoj tehničkoj termodinamici. Ovo je učinjeno pre svega zbog uočenih nedostataka pri definisanju bilansa prema Prigožinovoj teoriji nepovratnih procesa. Naime, ovako definisani bilansi ne prepoznaju ili suviše komplikovano obuhvataju energetske i entropijske uticaje razmene materije između površina u kontaktu.

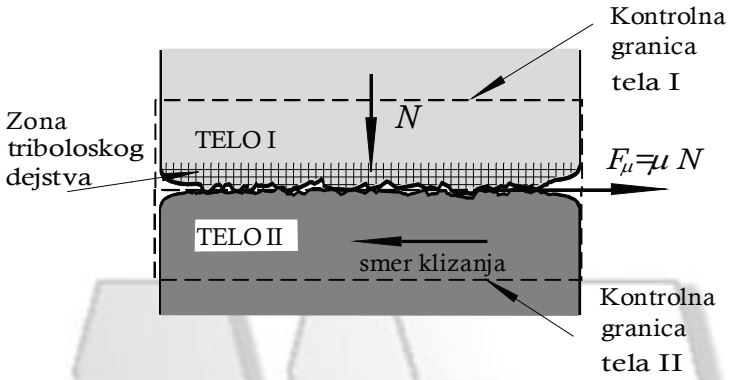
MODEL

Fizički model

Habanje se definiše kao proces nepoželjnog i progresivnog odstranjivanja materijala sa površina čvrstih tela tokom njihovog međusobnog delovanja u relativnom kretanju, dok se pod pojmom trenja podrazumeva pojava koja se manifestuje kao otpor kretanju dva tela u kontaktu ili čestica

unutar čvrstih materija, tečnosti i gasova. Pri tome, trenje koje se javlja na dodirnoj površini, kada se jedno telo kreće ili teži da se kreće po površini drugog, označava se kao spoljašnje trenje i upravo ova vrsta trenja, odnosno habanje koja nastaje u ovom slučaju biće premet ove analize.

Dakle, razmatrani fizički model sastoji se od dva čvrsta tela u direktnom ili indirektnom kontaktu pri njihovom relativnom kretanju. Svako od tela, posmatrano sa termodinamičkog aspekta, predstavlja jedan otvoreni termodinamički sistem, pri čemu granice svakog od ovih podsistema obuhvataju spoljašnje konture odgovarajućeg tela i prolaze kroz njihovu dodirnu površinu. Razmena materije između ovih tela, a koja se odvija preko površine kontakta, je upravo razlog da ovi sistemi moraju da se tretiraju kao otvoreni (slika 1).



Slika 1. Fizički model tribološkog sistema i zone kontakta (stvarna površina dodira)

Termodinamički model

Sa prethodno definisanim uslovima, bilans mase za podsistem koji čini telo I (slika 2a), tj. ukupnu promenu mase prvog tela, moguće je definisati sa izrazom:

$$\mathrm{d}m_{\mathrm{in}} = \mathrm{d}(m_{\mathrm{I}})_{\mathrm{cv}} + \mathrm{d}m_{\mathrm{out}} \qquad (1)$$

gde je: $\mathrm{d}(m_{\mathrm{I}})_{\mathrm{cv}}$ promena mase tela I u diferencijalno malom trenutku vremena dt, dm_{in} masa materijala koju se sa tela II prenese na telo I i dm_{out} masa materijala tela I koja se habanjem odvoji od tela I (produkti habanja), takođe u diferencijalno malom trenutku vremena dt.

Druga osnovna bilansna jednačina za kontrolnu zapreminu tela I, predstavlja bilans energije ili Prvi zakon termodinamike. Za ovako definisanu kontrolnu zapreminu (slika 2b), ovaj bilans u diferencijalnom obliku, tj. za diferencijalno mali trenutak vremena dt, glasi:

$$\delta Q + \sum_{j=1}^{m} \delta W_j + u_{\mathrm{in}}\mathrm{d}m_{\mathrm{in}} = \mathrm{d}(U)_{\mathrm{cv}} - \sum_{i=1}^{n} \mu_i \mathrm{d}n_i + \sum_{k=1}^{r} \mathrm{d}E_k + u_{\mathrm{out}}\mathrm{d}m_{\mathrm{out}} \qquad (2)$$

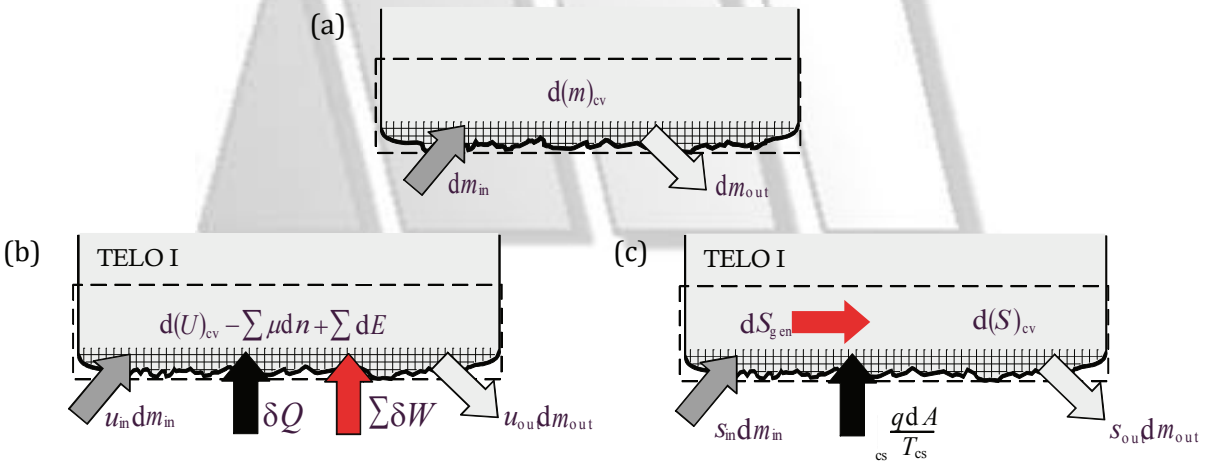
gde je: δQ elementarna količina toplote koja se u diferencijalno malom trenutku vremena preda telu I, δW_j izvršeni j-ti elementaran rad nad telom I (rad za savladavanje sila adhezije i rad za stvaranje deformacija), dU promena unutrašnje (termičke) energije tela I, $\mu_i \mathrm{d}n_i$ elementarna energija hemijske reakcije i-te komponente, μ_i hemijski potencijal reakcije i-te komponente, dn_i promena količine (broja molova) i-te komponente usled hemijskih reakcija koje se dešavaju unutar kontrolne zapremine tela I i dE_k elementarna promena ostalih oblika njegove unutrašnje energije npr. elektrohemijske, fotohemijske itd. Za razliku od, u uvodnom delu navedenog, pristupa u skladu sa Prigožinovom teorijom nepovratnih procesa i Gibsovom relacijom, u izrazu (2) pojavljuju se i članovi $u_{\mathrm{in}}\mathrm{d}m_{\mathrm{in}}$ i $u_{\mathrm{out}}\mathrm{d}m_{\mathrm{out}}$, koji predstavljaju energiju koja biva dovedena u kontrolnu zapreminu

tela I masom materijala dm_{in}, odnosno odvedena masom materijala dm_{out} koja usled habanja napusti telo I. Pri tome su sa u_{in} i u_{out} označene specifične unutrašnje energije dovedenog, odnosno odvedenog materijala.

Konačno, treća osnovna bilansna jednačina za kontrolnu zapreminu tela I predstavlja bilans entropije ili Drugi zakon termodinamike (slika 2c). Ovaj zakon u diferencijalnom obliku, tj. za diferencijalno mali trenutak vremena dt glasi:

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{gen}} + \int_{\mathrm{cs}} \frac{q\mathrm{d}A}{T_{\mathrm{cs}}} + s_{\mathrm{in}}\mathrm{d}m_{\mathrm{in}} = \mathrm{d}(S)_{\mathrm{cv}} + s_{\mathrm{out}}\mathrm{d}m_{\mathrm{out}} \qquad (3)$$

gde je sa dS_{gen} označeno nastajanje entropije u kontrolnoj zapremini tela I, prouzrokovano nepovratnim procesima koji se dešavaju unutar kontrolne zapremine (procesi disipacije mehaničkog rada, hemijske reakcije, neravnotežni procesi provođenja toplote i materije itd.). U istom izrazu sa $\int_{\mathrm{cs}} q\mathrm{d}A/T_{\mathrm{cs}}$ je definisan priraštaj entropije tela nastao predajom toplote telu, gde je sa q obeležen površinski toplotni protok, dA elementarna površina kontrolne površi, a sa T_{cs} temperatura te elementarne površi. Slično kao i u bilansu energije, i u izrazu (3) članovi s_{in}dm_{in} i s_{out}dm_{out} predstavljaju entropiju koja biva dovedena u kontrolnu zapreminu tela I, masom materijala dm_{in} odnosno iz njega odvedena masom materijala dm_{out} koja usled habanja napusti telo I. Pri tome su sa s_{in} i s_{out} označene specifične entropije dovedenog, odnosno odvedenog materijala. Konačno, članom d$(S)_{cv}$ označena je ukupna promena entropije u kontrolnoj zapremini tela I. Ovaj član je jednak nuli ukoliko postoji jednakost između nastale, dovedene i odvedene entropije u kontrolnu zapreminu.



Slika 2. Šematski prikaz bilansa mase, energije i entropije tribološkog sistema

UZROCI NASTAJANJA ENTROPIJE

Bez obzira na svoju univerzalnost, ovako napisani bilansi su suviše opšteg karaktera i nažalost nemaju praktičnu primenu. Baš zbog toga, svi pokušaji [5,6,11-14] da se slično definisani zakone termodinamike iskoriste za definisanje rada modela tribloških sistema su imali veoma ograničen uspeh. Takođe, dosadašnji pokušaji teorijske razrade pojedinih izraza, zbog ekstremne kompleksnosti dobijenih jednačina i prateće težine njihovog rešavanja nisu doveli do željenog cilja.

Zbog toga su ovde, u cilju praktične upotrebe bilansnih jednačina, iskorišćene postojeće fenomenološke (empirijske) relacije koje definišu pojedine procese koji se dešavaju tokom trenja i habanja. Budući da ove procese povezuju isti uzroci nepovratnosti, kao i da su Klamecki [5], a zatim i Brajant [8] predložili njihovu sistematizaciju, delom će biti iskorišćene u njihovim radovima predložene matematičke relacije.

Među identifikovanim uzrocima nepovratnosti, ovi autori navode: disipaciju rada pri savladaju sila adhezije, disipaciju rada usled plastičnih deformacija i abrazije površine, disipaciju rada pri stvaranje pukotina i naprslina, procese promene agregatnog stanja, hemijske reakcije, provođenje toplote i procese difuzije. U nastavku teksta biće detaljnije obrazloženi svaki od ovih uzroka povećanja entropije.

Disipacija mehaničkog rada pri savladavanju sila adhezije

Disipacija mehaničkog rada pri savladavanju sila adhezije predstavlja rad koji se troši na savladavanje elektromagnetnih međumolekularnih sila privlačenja čvrstih tela na malim rastojanjima. Ova mala rastojanja nastaju između kontaktnih površina elemenata tribološkog sistema tokom procesa trenja i habanja. Tokom ovih procesa rad disipira i pretvara se u druge vidove, najpre toplotnu, a potom i unutrašnju (termičku) energiju.

Budući da se ovaj rad definiše kao proizvod površinske energije γ (u slučaju fluida, površinskog napona fluida) i površine novonastale površi $\mathrm{d}A_\mathrm{s}$ njegova energetska vrednost može da se definiše kao:

$$\delta W_\mathrm{ad} = \gamma \mathrm{d}A_\mathrm{s} \tag{4}$$

Korišćenjem opšteg izraza koji povezuje predatu količinu toplote δQ, promenu entropije materije i njenu temperaturu T:

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} \tag{5}$$

pod pretpostavkom potpune dispacije mehaničkog rada pri savladaju sila adhezije, može se definisati promena entropije izazvana ovim nepovratnim procesom kao:

$$\mathrm{d}S_\mathrm{gen,ad} = \frac{\delta W_\mathrm{ad}}{T_\mathrm{m}} = \frac{\gamma}{T_\mathrm{m}} \mathrm{d}A_\mathrm{s} \tag{6}$$

gde je sa T_m označena lokana temperatura tela.

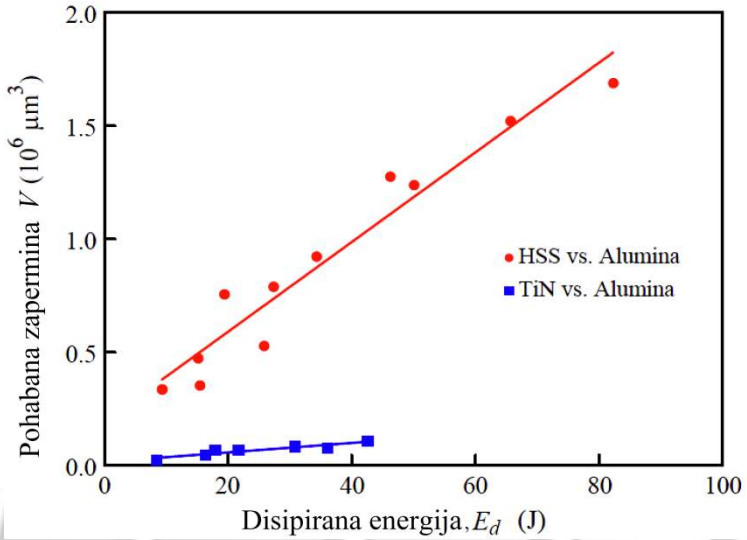
Važno je napomenuti da pod dejstvom ove vrste elektromagnetnih međumolekularih sila dolazi i do adhezionog habanja materijala. Ovo habanje materijala manifestuje se preraspodelom materijala sa jedne na drugu kontaktnu površinu, kao i stvaranjem produkata habanja. Deo energije, ali i entropije koja se na taj način razmeni između kontrolnih zapremina tela, obuhvaćena je članovima $u_\mathrm{in}\mathrm{d}m_\mathrm{in}$ i $u_\mathrm{out}\mathrm{d}m_\mathrm{out}$, odnosno $s_\mathrm{in}\mathrm{d}m_\mathrm{in}$ i $s_\mathrm{out}\mathrm{d}m_\mathrm{out}$ koji figurišu u jednačinama (2) i (3). Dakle, ovi članovi $s_\mathrm{in}\mathrm{d}m_\mathrm{in}$ i $s_\mathrm{out}\mathrm{d}m_\mathrm{out}$ ne predstavljaju deo generisane entropije, već entropije koja se razmeni zajedno sa razmenom materije.

Disipaciju rada usled plastičnih deformacija i abrazije površine

Proces abrazije materijala, koji nastaje pri njihovom međusobnom kretanju, kao posledica prodiranja vrhova tvrđeg materijala u površinske slojeve mekšeg materijala je praćen brazdanjem, odnosno plastičnim deformacijama obe kontaktne površi. Zbog toga rad kojim se izvrši plastična deformacija i abrazija površine tela, može da se definiše kao proizvod rada plastične deformacije svedenog na jedinicu zapremine w_{pl} i elementarne promene zapremine tela dV:

$$\delta W_{\mathrm{pl}} = w_{\mathrm{pl}} \mathrm{d}V \qquad (7)$$

Opsežne studije o odnosu abrazije, odnosno plastične deformacije površine i disipacije energije sproveo je Fouvry sa saradnicima [15-17]. Oni su ustanovili da postoji linearna funkcija između zapremine pohabanog materijala i disipirane energije utrošene pri ovom procesu. Za veliki broj ispitanih materijala oni su ovu linearnu vezu predstavili definišući odgovarajuće koeficijente. Jedan od analiziranih slučajeva, sa jasno izraženom linearnom zavisnošću, prikazan je na slici 3.



Slika 3. Linearna zavisnost između disipirane energije prilikom procesa freting habanja (vibracionog habanje) i pohabane zapremine [15]

Stvaranje entropije izazvano nepovratnim procesom abrazije i plastične deformacije materijala, u skladu sa izrazom (5) može da se odredi kao:

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{gen,pl}} = \frac{\delta W_{\mathrm{pl}}}{T_{\mathrm{m}}} = \frac{w_{\mathrm{pl}}}{T_{\mathrm{m}}} \mathrm{d}V \qquad (8)$$

gde je sa T_{m} označena lokalna temperatura tela.

Disipacija mehaničkog rada pri stvaranju pukotina ili naprslina

Rad kojim se vrši stvaranje pukotina ili naprslina na površini, odnosno frakture površine tela i procesi povezani sa pitingom (habanjem usled površinskog zamora materijala) i donekle erozionim habanjem, definišu se pomoću empirijskog izraza:

$$\delta W_{\mathrm{cr}} = (G - 2\gamma)\mathrm{d}A_{\mathrm{cr}} \qquad (9)$$

gde je sa G označena brzina oslobađanja energije pri nastajanju pukotine svedena na jedinicu površine pukotine, sa γ površinska energija i sa A_{cr} površina pukotine. Pri tome, sama brzina oslobađanja energije se definiše kao:

$$G = -\frac{\partial U_{cr}}{\partial A_{cr}} \tag{10}$$

gde je sa U_{cr} označena unutrašnja energija rasta pukotine.

Na osnovu prethodno iznetog, nastajanje entropije izazvano ovim nepovratnim procesom, a u skladu sa izrazom (5) može da se odredi kao:

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{gen,cr}} = \frac{\delta W_{cr}}{T_{cr}} = \frac{(G-2\gamma)}{T_{cr}}\mathrm{d}A_{cr} \tag{11}$$

gde je sa T_{cr} označena lokalna temperatura materijala na mestu pukotine.

Disipacija energije pri procesu promene agregatnog stanja

Energija potrebna za promenu agregatnog stanja, koja se troši prilikom procesa topljenja i kasnije rekristalizacije površine metala, može da se odredi kao proizvod specifične toplote promene tečnog u čvrsto agregatno stanje r_{sol} i mase rastopljenog metala m_{liq}:

$$\mathrm{d}E_{\mathrm{phase}} = r_{\mathrm{sol}}\mathrm{d}m_{\mathrm{liq}} \tag{12}$$

U skladu sa izrazom (5), i u slučaju disipacije ove energije, nastajanje entropije izazvano ovim nepovratnim procesom može da se odredi iz[8]:

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{gen,phase}} = \frac{\mathrm{d}E_{\mathrm{sol}}}{T_{\mathrm{phase}}} = \frac{r_{\mathrm{sol}}}{T_{\mathrm{phase}}}\mathrm{d}m_{\mathrm{liq}} \tag{13}$$

gde je sa T_{phase} označena lokalna temperatura materijala na mestu promene agregatnog stanja.

Stvaranje entropije usled hemijske reakcije

Energija hemijskih reakcija u energetskom bilansu zbog posebnog značaja izdvojena je od ostalih energetskih dejstava i u jednačini (2) predstavljena izrazom:

$$\mathrm{d}E_{\mathrm{hem}} = \sum_{i=1}^{n}\mu_i\mathrm{d}n_i \tag{14}$$

Odgovarajuće nastajanje entropije uzrokovano dejstvom hemijskih reakcija, u skladu sa izrazom (5) može da se definiše kao:

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{gen,ch}} = \frac{\sum_{i=1}^{n}\mu_i\mathrm{d}n_i}{T_{\mathrm{ch}}} \tag{15}$$

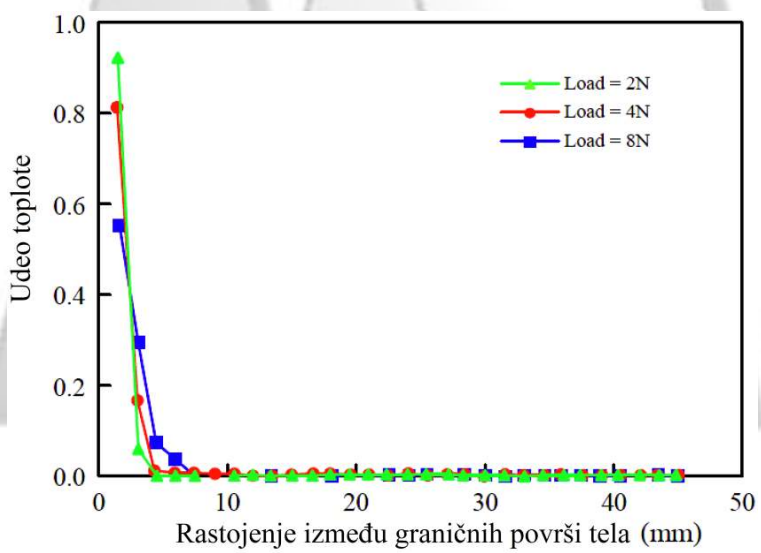
gde je sa T_{ch} označena lokalna temperatura na mestu hemijske reakcije.

Stvaranje entropije usled procesa toplotnog provođenja

Posebno, a važi za sve procese tokom kojih dođe do promene temperature granične površi, dolazi i do procesa provođenja oslobođene količine toplote δQ. Budući da se ovaj proces provođenja toplote kroz materijal ostvaruje u temperaturnoj neravnoteži između temperature na graničnoj površi T_s i temperature tela T_{body}, ovaj proces neizostavno izaziva i stvaranje entropije. Stvaranje entropije izazvano ovim nepovratnim procesom moguće je definisati izrazom [9]:

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{gen,Q}} = \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_{body}} \right) \delta Q \qquad (16)$$

Pri razmatranju oslobođene količine toplote δQ, treba imati u vidu da ona predstavlja samo deo ove ukupne disipirane mehaničke energije. Kao što je navedeno, jedan deo te energije utroši se na plastične deformacije i procese abrazije, nastajanje mikro pukotina, adheziono habanje itd. Određivanjem raspodele mehaničke energije i udela njenog pretvaranja u toplotnu bavili su se Čen i Li [18,19] i Elalem sa saradnicima [20]. Na slici 4 prikazana je raspodela udela disipirane mehaničke energije u toplotu, pri različitim opterećenjima, a u funkciji međusobnog rastojanja površi.



Slika 4. Udeo toplote u ukupno disipiranoj energiji u zavisnosti od rastojanja kontaktnih površina [18]

Stvaranje entropije usled procesa difuzije

Iako u pretpostavljenom fizičkom modelu, nije predviđeno treće telo (fluid koji ima ulogu maziva), u slučaju da ono postoji, potrebno je, kao izvor povećanja entropije tela, uzeti i mogućnost njegovog mešanja u strukturu tela, odnosno njegove difuzije u materijal tela.

ZAKLJUČAK

Iako termodinamički pristup pruža mogućnost sistematične analize ponašanja triboloških sistema, on još uvek nije dovoljno razvijen da bi mogao da ima praktičnu vrednost. Da bi to postao, neophodno ga je obogatiti i dopuniti odgovarajućim konstitutivnim jednačinama koje će povezati osnovne fizičke procese sa njihovim energetskim i entropijskim dejstvima. Za njihovo formiranje

svakako će biti potrebno da se izvrše dopunska, namenska eksperimentalna istraživanja pojedinih procesa. Ipak, bez obzira na svoje nedostatke, ovakav pristup, da se kroz osnovne zakone fizike: bilans mase, bilans energije i bilans enropije dođe do jednog univerzalnog tribološkog modela, zbog svoje metodičnosti u pristupu ostaje i dalje veoma perspektivan.

ZAHVALNOST

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije koje je finansijski podržalo ovaj rad kroz projekte TR 33018, TR 34028 i TR 35021.

LITERATURA

[1] K.C. Ludema, The state of modeling in friction and wear and a proposal for improving that state, Journal of Korean Society of Tribologist and Lubrication Engineers, 11 (1995) 5, 10-14.
[2] I.V. Kragelskii, *Friction and Wear*, Butterworth and Co., Bath (UK), 1965.
[3] E. Rabinowicz, *Friction and Wear of Materials*, John Wiley and Sons, New York (USA), 1965.
[4] M. Amiri, M.M. Khonsari, On the thermodynamics of friction and wear – A review, Entropy, 12 (2010) 5, 1021-1049.
[5] B.E. Klamecki, Wear – An entropy production model, Wear, 58 (1980) 2, 325-330.
[6] B.E. Klamecki, A thermodynamic model of friction, Wear, 63 (1980) 1, 113-120.
[7] M.D. Bryant, M.M. Khonsari, F.F. Ling, On the thermodynamics of degradation, Proceedings of the Royal Society A, 464 (2008) 2096, 2001-2014.
[8] M.D. Bryant, Entropy and dissipative processes of friction and wear, FME Transactions, 37 (2009) 2, 55-60.
[9] I. Prigogine, *Etude Thermodynamique des Processus Irreversible*, Desoer, Liege (Belgium), 1967.
[10] D. Kondepudi, I. Prigogine, *Modern Thermodynamics from Heat Engines to Dissipative Structures*, John Wiley & Sons, Inc., New York (USA), 1998.
[11] B.E. Klamecki, An entropy-based model of plastic deformation energy dissipation in sliding, Wear, 96 (1984) 3, 319-329.
[12] A. Zmitrowicz, A thermodynamical model of contact, friction and wear: I governing equations, Wear, 114 (1987) 2, 135-168.
[13] A. Zmitrowicz, A thermodynamical model of contact, friction and wear: II constitutive equations for materials and linearized theories, Wear, 114 (1987) 2, 169-197.
[14] A. Zmitrowicz, A thermodynamical model of contact, friction and wear: III Constitutive equations for friction, wear and frictional heat, Wear, 114 (1987) 2, 199-221.
[15] S. Fouvry, P. Kapsa, H. Zahouani, L. Vincent, Wear analysis in fretting of hard coatings through a dissipated energy concept, Wear, 203-204 (1997), 393-403.
[16] S. Fouvry, T. Liskiewicz, Ph. Kapsa, S. Hannel, E. Sauger, An energy description of wear mechanisms and its applications to oscillating sliding contacts, Wear, 255 (2003) 1-6, 287-298.

[17] S. Fouvry, C. Paulin, T. Liskiewicz, Application of an energy wear approach to quantify fretting contact durability: Introduction of a wear energy capacity concept, Tribology International, 40 (2007) 10-12, 1428-1440.
[18] Q. Chen, D.Y. Li, A computational study of frictional heating and energy conversion during sliding processes, Wear, 259 (2005) 7-12, 1382-1391.
[19] Q. Chen, D.Y. Li, Computer simulation of solid-particle erosion of composite materials, Wear, 255 (2003) 1-6, 78-84.
[20] K. Elalem, D.Y. Li, M.J. Anderson, S. Chiovelli, Modeling abrasive wear of homogeneous and heterogeneous materials, ASTM STP 1339, 2001, 90-104.

RECYCLING AND REUSE OF WASTE BUILDING BRICK IN CEMENT COMPOSITES

Damir Barbir, Pero Dabić, Ana Lisica, Danijela Barbir

University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Teslina 10, 21000 Split, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Construction waste is generated daily and in relatively large quantities and should be adequately cared for, which including the processing (recycling) and reuse. One way of disposing of waste materials is the addition to the cement. This paper investigates the use of waste building brick as partial replacement for Portland cement type CEM II. Cement was replaced by waste brick in different proportions (0, 5, 10, 15, 20, 25 and 30 wt. %). Samples were prepared with defined water/solid ratio W/S = 0,5 and cured for 1, 2, 7, 14 and 28 days of hydration in thermostat at a constant temperature of 20 ^{o}C. The chemical composition and spectra of cement composites at anhydrous and hydrated state was studied by EDXRF device. Results show that incorporation of the pozzolanic addition (waste brick) in Portland cement changes the chemical composition of cement matrix. Further, it increases the content of silicon, aluminum and iron oxides but decreases the content of calcium oxide. Also, increasing the addition of waste brick affects the intensity XRF spectra.

Keywords: waste building brick, Portland cement, hydration, EDXRF, XRF spectra

INTRODUCTION

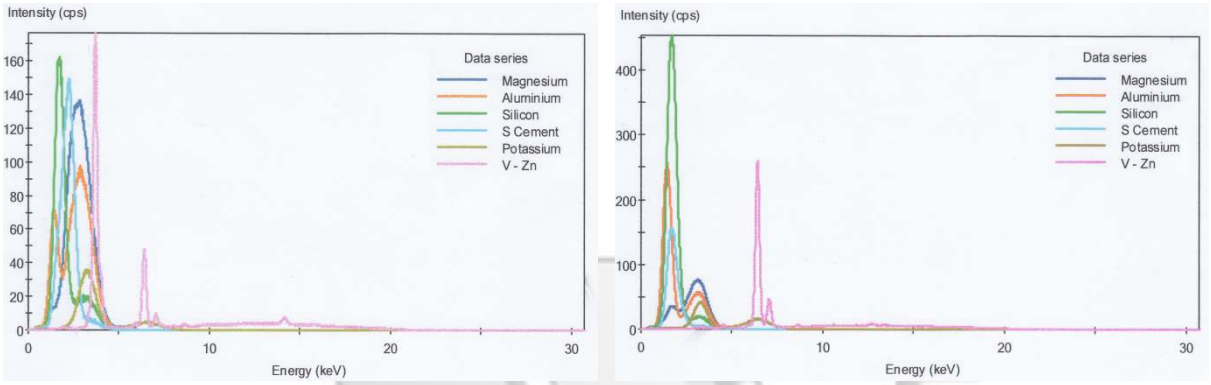
Over the last few years, increased industrial activity and urbanization have led to increased amounts of construction waste in the world. Currently, most of the construction waste was used as fill material or uncontrollably disposed in wild landfills. Sustainable management of such waste materials leads to a significant reduction of its negative impact on the environment [1]. Basic principles of quality waste management are reducing the mass production of the new waste, finding stable levels of recycling and reuse performance, use of existing and safely and economically acceptable disposal of unusable waste. Recycling clay brick is an environmentally acceptable manner of its disposal. One of the ways to reuse is to use as recycled aggregates obtained by crushing the brick masonry buildings caused by demolition. The thus obtained recycled aggregate can be used in the production of new cement composites [2]. Moreover, partial replacement of regular Portland cement with lower CO_2 impact supplementary material gaining importance especially in reducing the impact of the construction industry on the environment [3,4]. These supplementary material have pozzolanic properties and can react with Portlandite generated at the hydration of Portland cement, thus contribute to the development of additional CSH and CAH phases which are important for the cement hardening [5].
In the past few years, many researchers have investigated the possibility of adding the waste clay brick as aggregate to cement. Cachim shows that addition up to 15 % of crushed brick there are no negative impact on concrete strength, while substitution of 30 % of natural aggregate with waste brick reduce strength up to 20 % [6]. Cabral et al. modeled compressive strength and elastic modulus of concrete as function of water/cement ratio, type and quantity of recycled aggregate. They concluded that addition of fine crushed red ceramic increases strength of concrete [7]. Pacheco-Torgal and Jalali show that concrete with ceramic waste has good durability properties [8]. The aim of this paper was to assess the impact of the waste brick as supplementary material on chemical composition of Portland cement. The chemical composition and spectra of cement composites at anhydrous and hydrated state was studied by EDXRF device.

MATERIALS AND METHODS

The binding material in cement composites was Portland cement CEM II/B-M (S-LL) 42.5 N according to EN 197-1. Portland cement is a commercial product from CEMEX Croatia cement plant from Kaštel Sućurac, Croatia. This cement is characterized by a high final strength, slower decline in consistency, maintaining adequate workability, excellent rheological properties of mortar and concrete, reduced tendency to shrink and brighter color suitable for combination with pigments [9].
As a supplementary material to cement waste fired clay brick was used. The brick is crushed, milled, dried and sieved through a standard sieve of 4900 mesh/cm^2. Table 1 shows chemical composition of Portland cement and waste brick. XRF spectra of anhydrous Portland cement and waste brick were presented in Figure 1.

Table 1. Chemical composition of Portland cement and waste brick

Chem. composition, %	CEM II	Waste brick
SiO_2	22.66	63.42
Al_2O_3	5.46	15.36
Fe_2O_3	2.43	6.18
K_2O	1.70	3.03
CaO	63.99	6.60
MgO	2.08	2.99



a) **b)**

Figure 1 XRF spectra of anhydrous Portland cement (a)) and waste clay brick (b))

Cement composites were prepared by the partial replacement of Portland cement (C) with the amount of 0, 5, 10, 15, 20, 25 and 30 wt. % of waste brick (B). Samples were mixed with constant water/solid ratio W/S = 0.5 and cured for 1, 2, 7, 14 and 28 days of hydration in thermostat at a constant temperature of 20 ^{o}C.
The chemical composition and spectra of cement composites at anhydrous and hydrated state was studied by EDXRF Twin-X device, Oxford Instruments.

RESULTS AND DISCUSSION

Changes in the chemical composition and XRF spectra of anhydrous cement composites with the different addition of waste brick were shown in Table 2 and Figure 2.

Table 2. Chemical composition of anhydrous cement composites with different addition of waste clay brick

Chem. composition, %	C5B	C10B	C15B	C20B	C25B	C30B
SiO_2	24.70	28.88	31.24	34.41	36.67	39.83
Al_2O_3	5.95	6.83	7.45	8.24	8.80	9.68
Fe_2O_3	2.61	3.10	3.52	4.03	4.30	4.84
K_2O	1.77	1.92	2.02	2.09	2.16	2.24
CaO	58.94	58.77	56.38	53.60	52.27	49.49
MgO	1.93	2.27	2.25	2.29	2.39	2.43

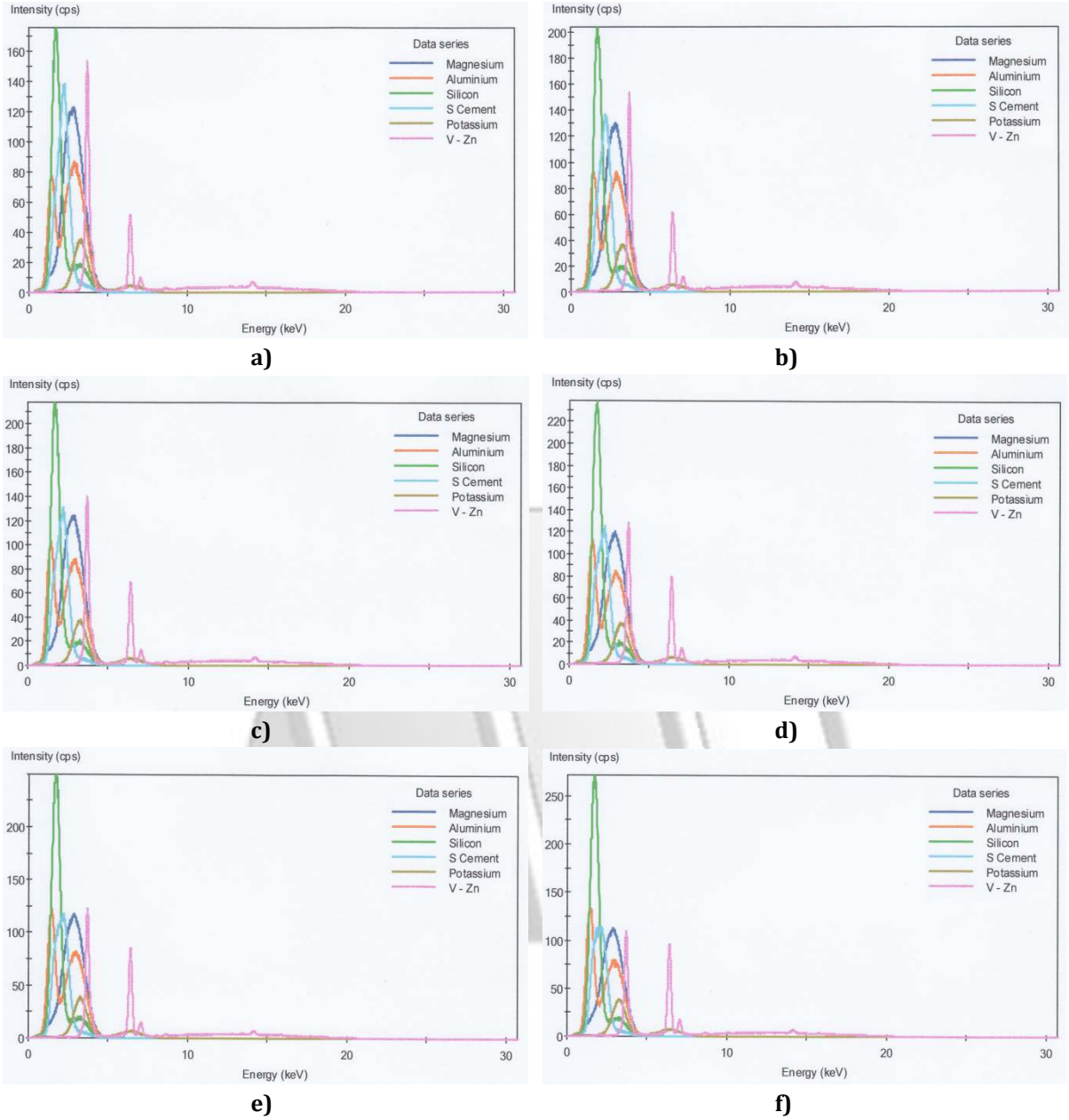


Figure 2 XRF spectra of anhydrous cement composites with addition of 5 (a)), 10 (b)), 15 (c)), 20 (d)), 25 (e)) and 30 (f)) wt. % of waste brick

The results show that with the addition of waste brick decreases content of calcium oxide, with a simultaneous increases in the content of silicon, aluminum and iron oxides. This is expected, since the higher content of these elements was in the waste brick, exept calcium. The same behavior showed XRF spectra. Increasing content of waste bricks led to a lowering of the intensity of calcium spectra, with a simultaneous increase in the intensity of silicon, aluminum and iron spectra.

Table 3, 4, 5, 6 and 7 show chemical composition of hydrated cement composites with different addition of waste clay brick after 1, 2, 7, 14 and 28 days of hydration. Figure 3 presents XRF spectra of hydrated cement composites with different additions of waste brick after 28 days of hydration

Table 3. Chemical composition of hydrated cement composites with different addition of waste clay brick after 1 day of hydration

Chem. composition, %	C5B	C10B	C15B	C20B	C25B	C30B
SiO_2	23.54	26.51	28.17	31.04	33.21	35.19
Al_2O_3	5.10	5.57	5.98	6.57	7.14	7.62
Fe_2O_3	2.80	3.11	3.37	3.71	4.01	4.42
K_2O	2.09	2.09	2.32	2.34	2.34	2.63
CaO	58.46	56.49	54.78	53.02	51.30	49.19
MgO	1.53	1.61	1.71	1.84	1.89	1.92

Table 4. Chemical composition of hydrated cement composites with different addition of waste clay brick after 2 days of hydration

Chem. composition, %	C5B	C10B	C15B	C20B	C25B	C30B
SiO_2	24.43	26.61	28.97	31.13	32.98	35.44
Al_2O_3	5.02	5.49	5.94	6.46	7.13	7.58
Fe_2O_3	2.76	3.04	3.38	3.72	4.04	4.48
K_2O	2.41	2.14	2.29	2.40	2.53	2.66
CaO	58.48	56.76	54.91	53.04	51.52	49.30
MgO	1.57	1.64	1.75	1.85	2.23	1.97

Table 5. Chemical composition of hydrated cement composites with different addition of waste clay brick after 7 days of hydration

Chem. composition, %	C5B	C10B	C15B	C20B	C25B	C30B
SiO_2	24.98	26.95	28.87	31.04	32.51	34.98
Al_2O_3	5.22	5.65	6.08	6.54	6.93	7.56
Fe_2O_3	2.83	3.10	3.36	3.70	4.05	4.33
K_2O	1.95	2.00	2.07	2.18	2.21	2.35
CaO	58.09	56.19	54.45	52.76	51.09	49.41
MgO	1.62	1.71	1.80	1.87	1.84	2.01

Table 6. Chemical composition of hydrated cement composites with different addition of waste clay brick after 14 days of hydration

Chem. composition, %	C5B	C10B	C15B	C20B	C25B	C30B
SiO_2	24.23	26.25	28.76	30.63	32.65	34.16
Al_2O_3	5.09	5.48	6.07	6.57	6.96	7.33
Fe_2O_3	2.82	3.05	3.38	3.69	4.01	4.30
K_2O	1.94	2.35	3.76	2.58	3.00	3.41
CaO	58.03	55.58	54.73	52.57	50.56	48.81
MgO	1.51	1.61	1.70	1.85	1.93	1.95

Table 7. Chemical composition of hydrated cement composites with different addition of waste clay brick after 28 days of hydration

Chem. composition, %	C5B	C10B	C15B	C20B	C25B	C30B
SiO_2	24.89	27.19	29.06	31.05	32.86	34.37
Al_2O_3	5.25	5.65	6.21	6.58	7.02	7.43
Fe_2O_3	2.82	3.13	3.38	3.70	4.01	4.29
K_2O	2.20	2.04	2.07	2.08	2.28	2.62
CaO	58.03	56.41	54.84	53.09	51.18	49.32
MgO	1.63	1.98	2.18	1.93	1.98	1.99

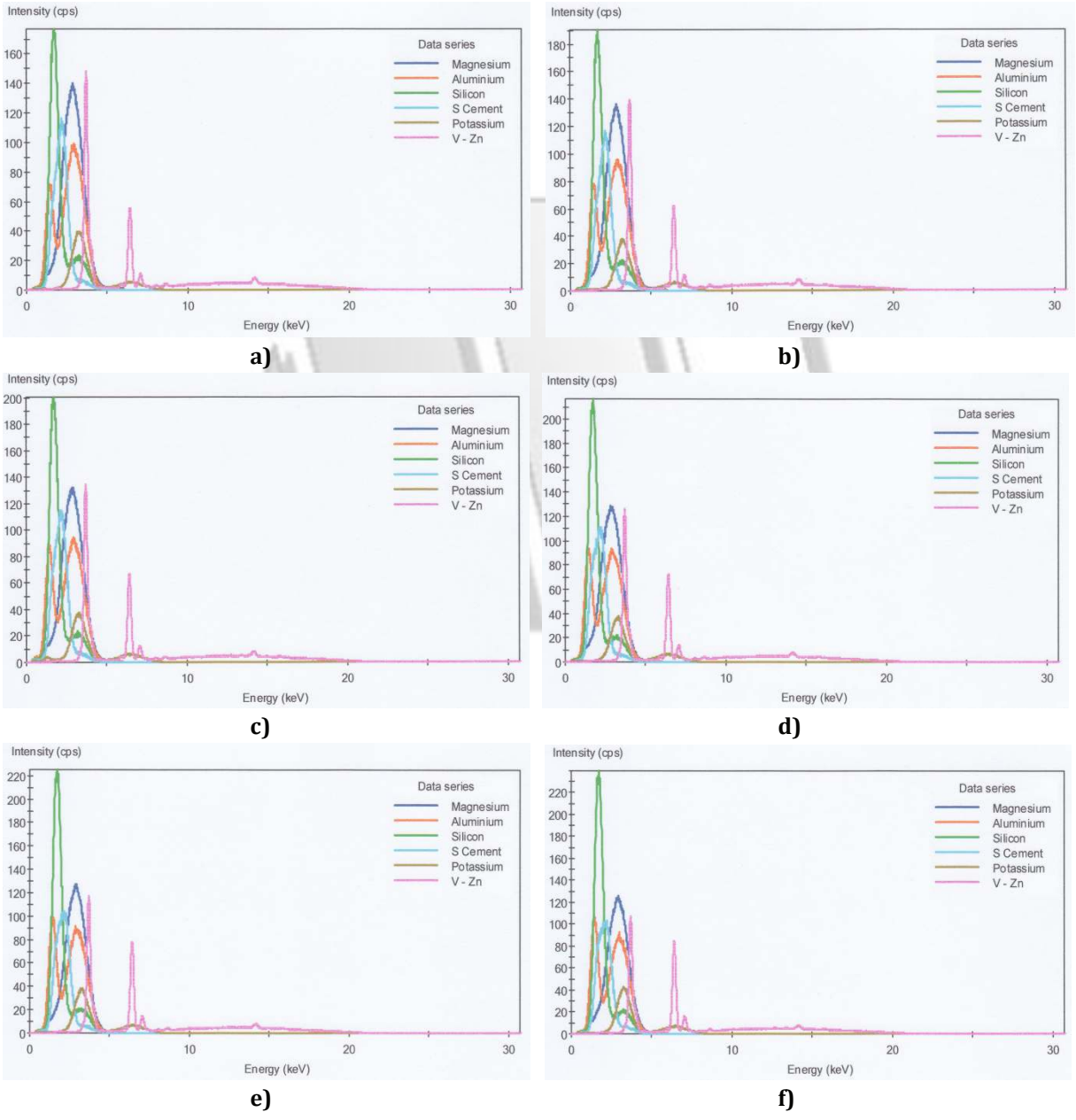


Figure 3 XRF spectra of hydrated cement composites with addition of 5 (a)), 10 (b)), 15 (c)), 20 (d)), 25 (e)) and 30 (f)) wt. % of waste brick after 28 days of hydration

The chemical composition of hydrated composites shows that with the addition of waste brick increases content of silicon, aluminum and iron oxides, with simultaneous decreases content of calcium oxide as in the case of anhydrous samples. Changing the composition of individual oxides reflects on the intensity changes of XRF spectra. After hydration process, the samples showed a slightly changes in the composition of the examined oxides with longer time of hydration. Pozzolanic addition (waste clay brick) when used in Portland cement system, react with calcium hydroxide (Portlandite) which is hydration product, and form additional calcium-silicate-hydrate (C-S-H) gel. C-S-H gel is the main product of hydration, which provides strength to the resulting cement composites. Additional CSH gel formed during the pozzolanic reaction fills the remaining pores and increases the strength and durability of the new composites. The dominant mechanism of this reaction is probably based on binding the alkalis in hydration products formed by pozzolans. Data on Ca/Si ratio represent a valuable basis for the mechanism of early hydration of calcium silicates. Ca/Si ratio of the C-S-H product depends on the conditions of its formation and changes during hydration. Various authors determined the Ca/Si ratio in the hydration of C_3S and cement pastes and binding this data with physico-chemical changes that occur during hydration: hydration heat, changes of conductivity and pH, setting and the development of mechanical properties. Analyzing the values of Ca/Si ratio in relation to the resulting calcium hydroxide they concluded that there are two degrees of kinetic precipitation of C-S-H phases with different types of C-S-H which depends on the concentration of calcium hydroxide in the individual times of hydration [10, 11]. These data are consistent with Taylor's research and contribute to the overall knowledge of the mechanism of hydration of calcium silicates and formation of CSH [12]. The Ca/Si ratio in Portland cement type CEM II was 2.82. Adding waste brick as pozzolan material, Ca/Si ratio was reduced (Table 8 and Figure 4).

Table 8 Ca/Si ratio of cement composites with different addition of waste brick and different hydration time

	Ca/Si ratio					
Time of hydration	C5B	C10B	C15B	C20B	C25B	C30B
anhydrous	2.39	2.03	1.80	1.56	1.43	1.24
1 day	2.48	2.13	1.94	1.71	1.54	1.40
2 days	2.39	2.13	1.90	1.70	1.56	1.39
7 days	2.33	2.08	1.89	1.70	1.57	1.41
14 days	2.39	2.12	1.90	1.72	1.55	1.43
28 days	2.33	2.07	1.89	1.71	1.56	1.43

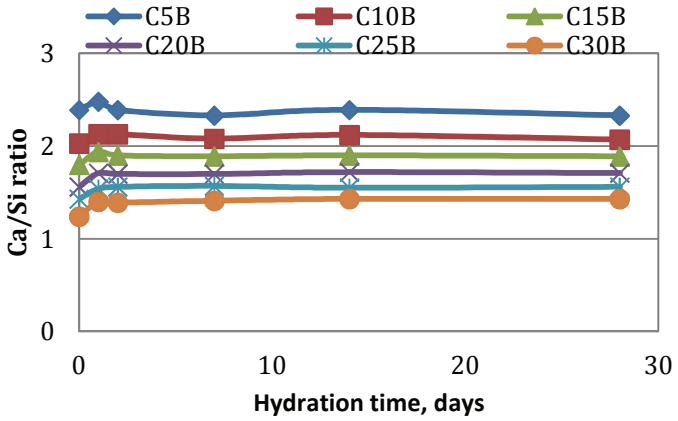


Figure 4 Ca/Si ratio of cement samples with addition of waste brick in different hydration time

The surface charge of C-S-H particles depends of Ca/Si ratio. When Ca/Si ratio is high, the surface charge is positive and anions are adsorbed on surface. When Ca/Si ratio is lower than 1.2, the surface charge becomes negative and cations are bonded on C-S-H surface [13]. Bhatty concluded that addition of pozzolanic materials lead to lower Ca/Si ratio by an increase in the amount of silica in the C-S-H gel [14].

From the results of the determination of the Ca/Si ratio, the mathematical model is determined by which it is possible to predict the average Ca/Si ratio for any addition of waste bricks up to 30 wt. % (Figure 5).

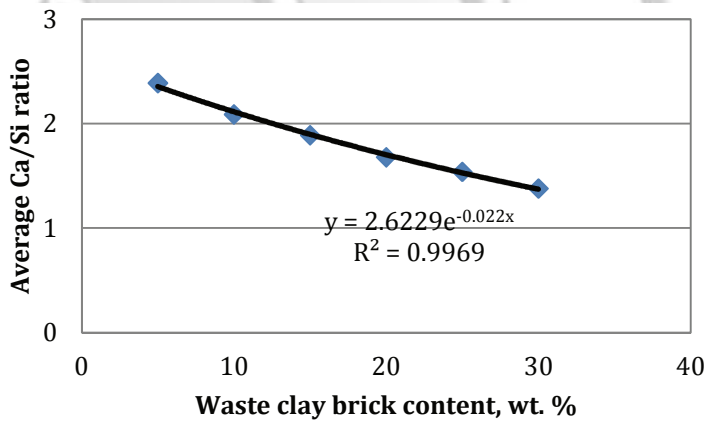


Figure 5 Mathematical model for average Ca/Si ratio determination for any addition of waste clay brick up to 30 wt. %

For example, it is necessary to determine the average Ca/Si ratio for the addition of waste bricks of 18 wt. %:

$$y = 2.6229 \cdot e^{-0.022 \cdot x} \qquad (1)$$

where y is average Ca/Si ratio and x is content of waste clay brick, wt. %.

$$y = 2.6229 \cdot e^{-0.022 \cdot 18}$$

$$y = 1.77$$

The average Ca/Si ratio for the addition of 18 wt. % of waste brick in cement composite is 1.77.

CONCLUSIONS

Incorporation of the pozzolanic addition (waste clay brick) in Portland cement changes the chemical composition of cement matrix. It increases the content of silicon, aluminum and iron oxides but decreases the content of calcium oxide. Also, increasing the addition of waste brick affects the intensity XRF spectra. It reduces the intensity of calcium spectra, with a simultaneous increasing the intensity of silicon, aluminum and iron spectra.
The chemical composition of hydrated composites shows that with the addition of waste brick increases content of silicon, aluminum and iron oxides, with simultaneous decreasing content of calcium oxide as in the case of anhydrous samples. Changing the composition of individual oxides reflects on the intensity changes of XRF spectra. After hydration process, the samples show a slightly changes in the composition of the examined oxides with longer time of hydration. The Ca/Si ratio in Portland cement type CEM II was 2.82. Adding waste brick as pozzolan material, Ca/Si ratio was reduced.
The mathematical model is determined by which it is possible to predict the average Ca/Si ratio for any addition of waste brick up to 30 wt. %.

REFERENCES

[1] M. Batayneh, I. Marie, I. Asi, Use of selected waste materials in concrete mixes, Waste Management 27 (2007) 1870-1876.
[2] I. Kesegić, D. Bjegović, I. Netinger, Upotreba reciklirane opeke kao agregata za beton, Građevinar 61 (2009) (1) 15-22.
[3] A. Naceri, M. Chikouche Hamina, Use of waste brick as a partial replacement of cement in mortar, Waste Management 29 (2009) 2378-2384.
[4] E. A. B. Koenders, M. Pepe, E. Martinelli, Compressive strength and hydration processes of concrete with recycled aggregates, Cement and Concrete Research 56 (2014) 203-212.
[5] V. Tydlitat, T. Matas, R. Černy, Effect of w/c and temperature on the early-stage hydration heat development in Portland-limestone cement, Construction and Building Materials 50 (2014) 140-147.
[6] P. B. Cachim, Mechanical properties of brick aggregate concrete, Construction and Building Materials 23 (2009) 1292-1297.
[7] A. E. B. Cabral, V. Schalch, D. C. C. D. Molin, J. L. D. Ribeiro, Mechanical properties modeling of recycled aggregate concrete, Construction and Building Materials 24 (2010) 421-430.
[8] F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, Reusing ceramic wastes in concrete, Construction and Building Materials 24 (2010) 832-838.
[9] Technical sheet from CEMEX Croatia website for Portland cement CEM II, 09.04.2014.
[10] D. Damidot, A. Nonat, Investigations of the C_3S hydrations process during the first hours of hydration, Hydration and Setting of Cements, Proceedings of International conference RILEM 1992 (ed. A. Nonat, J. C. Mutin) E&FN Spon, (1992), London, England, 23-35.
[11] A. Nonat, Interactions between chemical evolution (hydration) and physical evolution (setting) in the case of tricalcium silicate, Materials and Structures 27 (1994) 187-195.

[12] H. F. W. Taylor, Cement Chemistry, 2. ed., Thompson Telford Publishing, London, 1998.
[13] P. J. M. Monteiro, K. Wang, G. Sposito, M. C. dos Santos, W. P. de Andrade, Influence of admixtures on the alkali-aggregate reaction, Cement and Concrete Research 27 (1997) (12) 1899-1909.
[14] M. S. Y. Bhatty, Mechanism of pozzolanic reactions and control of alkali-aggregate expansion, Cement, Concrete, and Aggregate 7 (1985) (2) 69-77.

THE APPLICATION OF *ALOE VERA* AS „GREEN“ INHIBITOR IN CORROSION PROTECTION OF STRUCTURAL STEEL

PRIMJENA *ALOE VERE* KAO „ZELENOG“ INHIBITORA U ZAŠTITI KONSTRUKCIJSKOG ČELIKA OD KOROZIJE

Anita Begić Hadžipašić, Jadranka Malina, Dalibor Petrović

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

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
In this paper corrosion resistance of structural steel in medium of 0.5 M H_2SO_4 using *Aloe vera* as green inhibitor and thiourea as ecologically unacceptable inhibitor was examined. Electrochemical measurements have shown that with addition of applied inhibitors corrosion rate decreases which means that they showed an inhibitory effect on the corrosion rate of the tested structural steel. Also, it was found that *Aloe vera* showed better inhibitory effect than thiourea. Metallographic tests proved that the addition of *Aloe vera* to acidic medium promotes the evolution of the protective layer on the surface of the examined structural steel, which then represents a very good barrier to aggressive ions, while in the presence of thiourea the creation of a protective layer was not observed.

Key words: corrosion resistance, structural steel, *Aloe vera*, green inhibitor, thiourea, microstructure.

Sažetak
U ovom radu ispitana je korozijska otpornost konstrukcijskog čelika u mediju 0,5 M H_2SO_4 primjenom *Aloe vere* kao „zelenog“ inhibitora i tiouree kao ekološki neprihvatljivog inhibitora. Elektrokemijska mjerenja su pokazala da dodatkom primjenjenih inhibitora opada brzina korozije, što znači da oni pokazuju inhibirajuće djelovanje na brzinu korozije ispitanog konstrukcijskog čelika. Također je ustanovljeno da *Aloe vera* pokazuje bolje inhibicijsko djelovanje od tiouree. Metalografskim ispitivanjima je dokazano da se dodatkom *Aloe vere* u kiselom mediju stvara zaštitni sloj na površini ispitanog konstrukcijskog čelika, koji onda predstavlja izuzetno dobru barijeru agresivnim ionima, dok u prisustvu tiouree nije primijećeno stvaranje zaštitnog sloja.

Ključne riječi: korozijska otpornost, konstrukcijski čelik, *Aloe vera*, zeleni inhibitor, tiourea, mikrostruktura.

UVOD

Korozija je proces koji je prisutan svuda u industrijskim postrojenjima i objektima izgrađenim od klasičnih čeličnih materijala i nikada se ne može zaustaviti. Unatoč velikoj neotpornosti prema koroziji, ugljični čelik je značajan konstrukcijski materijal. U velikim količinama upotrebljava se u pomorstvu, nuklearnim elektranama, petrokemijskoj proizvodnji i rafinaciji, cjevovodima, kemijskoj industriji, rudarstvu, te opremi za građevinarstvo i obradu metala. Iako ima mnogo korozijski otpornih legura, ugljični čelik je najisplativiji te je 3 do 5 puta jeftiniji od nehrđajućih čelika [1].

Metal se može zaštititi od korozije različitim metodama, a najčešći načini zaštite su elektrokemijska zaštita (katodna i anodna zaštita), zaštita obradom korozijske sredine (inhibitori i sl.), zaštitnim prevlakama, zaštita konstrukcijskim metodama i odabirom konstrukcijskih materijala otpornih na koroziju [2-6]. Između svih nabrojenih metoda, danas se za prevenciju i kontrolu korozije sve više upotrebljavaju inhibitori [5, 7].

Primjena inhibitora se afirmirala na mnogim tehničkim područjima, gdje se druge metode zaštite od korozije (npr., prevlačenje) nisu pokazale uspješnim. Oni se koriste u sustavima za grijanje i hlađenje, u parnim kotlovima, pri dobivanju i preradi nafte i plina, u kemijskoj industriji, pri hlađenju i podmazivanju tijekom obrade rezanjem, pri kiselinskom nagrizanju metalnih predmeta, za zaštitu čelične armature u betonu itd., čime se postižu značajne uštede i omogućuje kvalitetniji rad. Inhibitori služe i za sprječavanje pukotina zbog napetosne korozije, vodikove bolesti metala i korozijskog umora, a naročito su prikladni za zaštitu od korozije unutrašnjosti cijevi i drugih šupljih predmeta [4] u vrijeme njihova rada ili skladištenja. Također, zaštita od korozije inhibitorima u vojsci sve je učestalija i danas se primjenjuje za dugoročnu konzervaciju pješačkoga i topničkog oružja, oklopnih vozila, pričuvnih motora za oklopna vozila te zaštitu borbenih letjelica i plovila [7, 8].

Mnogi inhibitori koji su se uspješno koristili dugi niz godina su anorganske soli ili organski spojevi s toksičnim svojstvima i ograničenom primjenom. Primjer jednog sintetičkog organskog inhibitora je tiourea, koja se adsorbira na površinu metala i djeluje kao anodni pasivator, a dodana u malim količinama može smanjiti polarizaciju katodne reakcije (djeluje kao katodni depolarizator). S druge strane, organski spojevi pokazali su se kao najčešće primjenjivani zbog toga što sadrže polarne grupe, koje djeluju kao centri za uspostavljanje adsorpcijskog procesa. Zbog toga se tiourea nalazi u širokoj primjeni, ali zbog negativnog djelovanja na okoliš i zdravlje ljudi se sve više kao i ostali inhibitori ove vrste povlači iz upotrebe i nastoji zamijeniti s ekološki prihvatljivijim inhibitorima.

Ovi prirodni organski spojevi mogu biti sintetizirani ili prirodno dobiveni ekstrakcijom iz aromatičnog i ljekovitog bilja ili začina. Tako se u današnjoj primjeni većinom nalaze samo inhibitori prihvatljivi za okoliš kao što su tanini, prirodni polimeri i ekstrakti biljaka [9,10]. Biljni ekstrakti su se pokazali bogatim izvorom prirodno sintetiziranih spojeva koji se mogu jednostavno i jeftino dobiti ekstrakcijom, a k tome su još i biorazgradivi. Ekstrakti lišća, sjemena i korijena različitih biljaka te voća pokazali su se učinkovitim korozijskim inhibitorima u različitim agresivnim medijima [11]. Većinom su ti agresivni mediji sulfatna i kloridna kiselina, koje se upotrebljavaju u procesima čišćenja i nagrizanja metala [12].

Zbog toga je u ovom radu proučavano djelovanje *Aloe vere* i tiouree na brzinu korozije i mikrostrukturu konstrukcijskog čelika u kiselom mediju. Također, proučavano je da li se s pomoću *Aloe vere* kao ekološki prihvatljivog inhibitora mogu postići jednaki, ako ne i bolji rezultati pri usporavanju brzine korozije u odnosu na tioureu.

MATERIJALI I METODE

Uzorak

Uzorak za ispitivanje korozijske otpornosti dobiven je rezanjem iz valjane trake za šavne cijevi konstrukcijskog čelika oznake St 52.3 U prema DIN-u 17100, odnosno S 355 JO prema EN-u 10027-2. Kemijski sastav i mehanička svojstva konstrukcijskog čelika navedeni su u tablicama 1. i 2. [13].

Tablica 1. Kemijski sastav ispitanog konstrukcijskog čelika [13]

C	Mn	P	S	Si	Cu	Mo	Cr	N
mas. %								ppm
0,16	1,11	0,015	0,010	0,40	0,20	0,01	0,10	125

Tablica 2. Mehanička svojstva ispitanog konstrukcijskog čelika [13]

R_e	R_m	A	Z
MPa	**MPa**	**%**	**%**
411	574	34,9	69,3

Iz tablice 1. je vidljivo da se radi o niskougljičnom konstrukcijskom čeliku s niskim sadržajem sumpora i fosfora, čime se postiže smanjenje mogućnosti stvaranja uključaka i osigurava povećana čistoća i kvaliteta materijala. Nadalje, prema podacima iz tablice 2. ovaj čelik se svrstava u visokočvrste konstrukcijske čelike, budući mu vlačna čvrstoća R_m iznosi između 270 i 700 MPa [13]. To je klasični konstrukcijski čelik proizveden klasičnim načinom, gdje je visoka čvrstoća postignuta toplinskom obradom (kaljenje + popuštanje).

Inhibitori

U svrhu ispitivanja uzorak čelika je uranjan u otopinu 0,5 M H_2SO_4 bez i s dodatkom inhibitora.
500 ml otopine 0,5 M H_2SO_4 je pripremljeno tako da se 13,89 ml koncentrirane H_2SO_4 dodalo u 486,11 ml destilirane vode.
30 % otopina *Aloe vere* se pripremila tako da je u 350 ml otopine 0,5 M H_2SO_4 dodano 150 ml čistog soka od *Aloe vere* „*Aloe vera* ESI“ proizvođača ESI spa, Italija.
Otopina 1 g/L tiouree je pripremljena tako da je u 500 ml otopine 0,5 M H_2SO_4 dodano 0,5 g praška tiouree proizvođača Kemika, Zagreb.

Metode ispitivanja

U svrhu elektrokemijskih ispitivanja korozijskog ponašanja konstrukcijskog čelika, napravljena je elektroda od uzorka oblika pločice površine 0,4 cm^2 koji je učvršćen u staklenoj cjevčici pomoću dvokomponentne epoksidne smole (EPOCON VEZA SN KGK, Karlovac). Prije svake serije elektrokemijskih mjerenja uzorak je strojno izbrušen (gradacije brusnog papira No. 100, 220, 320, 400, 600 i 800) i ispoliran (suspenzija Al_2O_3 u vodi) na automatskom uređaju za brušenje i poliranje («Buehler») te ispran u destiliranoj vodi i odmašćen u etanolu.

Uzorak je kao radna elektroda uronjen u radni medij u troelektrodnoj staklenoj ćeliji u kojoj su se nalazile zasićena kalomel elektroda-SCE (referentna elektroda) i Pt-elektroda (protuelektroda), slika 1. Kontakt uzorka s mjernim instrumentom ostvaren je preko bakrenog vodiča zalemljenog s gornje strane elektrode. Na početku elektrokemijskih mjerenja pokrenuta je stabilizacija potencijala kod otvorenog strujnog kruga E_{ocp}, pomoću računalom upravljanog potenciostata/galvanostata («Parstat 2273»), pri sobnoj temperaturi T = (19 ± 2) °C i trajanju od 15 minuta. Nakon stabilizacije E_{ocp} izvedena je potenciodinamička polarizacija u užem području potencijala od -250 mV do +250 mV vs E_{corr}, uz brzinu promjene potencijala od 5 mV/s. Korozijski parametri određeni su primjenom Tafelove metode ekstrapolacije, dok je brzina korozije v_{corr} određena pomoću gustoće korozijske struje I_{corr} primjenom Faradayevih zakona. Korozijska otpornost je ispitana u tri medija: 0,5 M H_2SO_4; 0,5 M H_2SO_4 s 30 % *Aloe vere* i 0,5 M H_2SO_4 s 1g/L tiouree. Otopina *Aloe vere* pripremljena je iz komercijalnog 100 %-tnog soka *Aloe vere*, dobivenog hladnim prešanjem listova biljke.

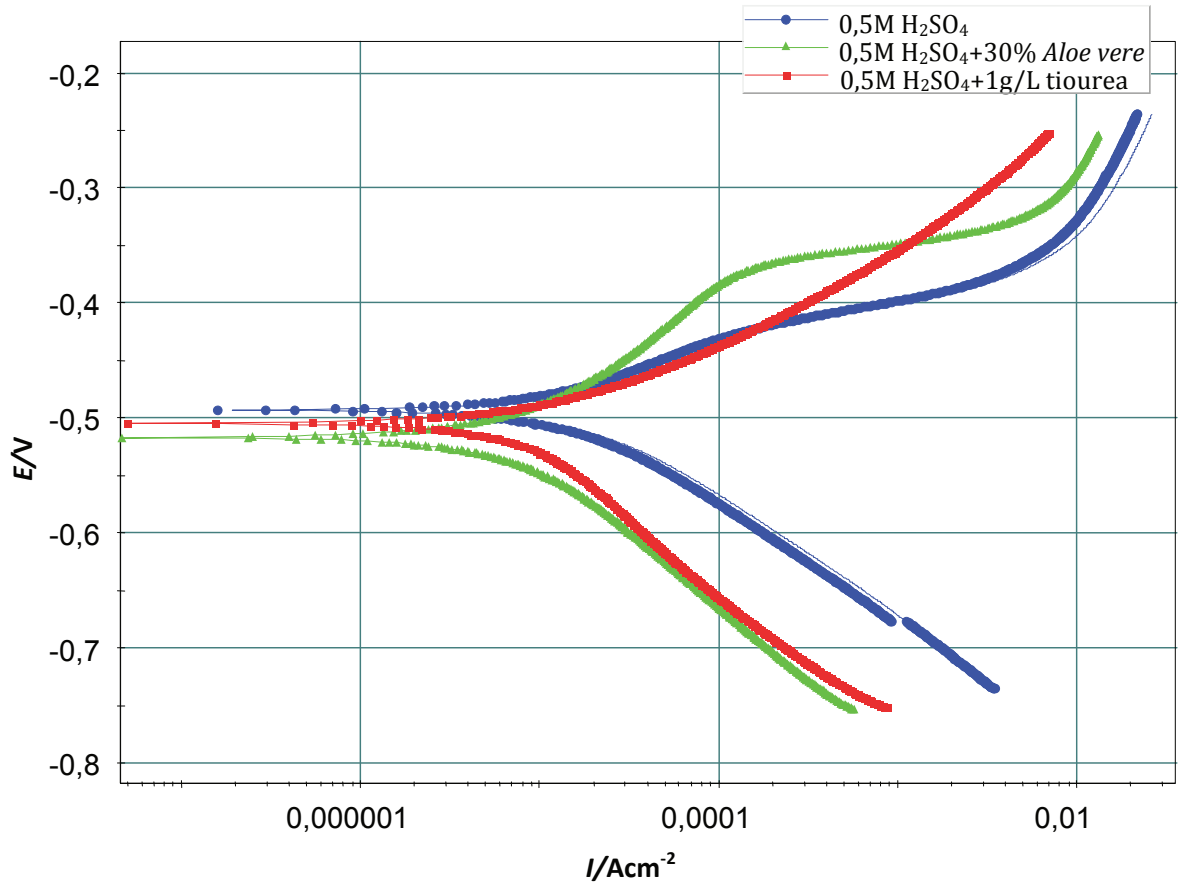


Slika 1. Aparatura za provođenje elektrokemijskih mjerenja

Nakon provedene serije elektrokemijskih mjerenja, promatrana je mikrostruktura uzorka konstrukcijskog čelika nakon korozije na optičkom mikroskopu s digitalnom kamerom («Olympus GX 51») i sustavom za automatsku obradu slike («AnalySIS® Materials Research Lab»).
U svrhu metalografskih ispitivanja mikrostrukturnih značajki konstrukcijskog čelika, izrezan je uzorak uzdužno na smjer valjanja te sprešan u konduktivnu masu pomoću uređaja za vruće prešanje uzoraka («SimpliMet® 1000»). Nakon toga, uzorak je strojno izbrušen (gradacije brusnog papira No. 100, 220, 320, 400, 600 i 800) i ispoliran (suspenzija Al_2O_3 u vodi) na automatskom uređaju za brušenje i poliranje. Tako pripremljen uzorak promatran je na optičkom mikroskopu s digitalnom kamerom i sustavom za automatsku obradu slike u svrhu pronalaženja uključaka. Nakon mikrografije uključaka, uzorak je nagrižen u nitalu (5 %-tna HNO_3 u etanolu) te je snimljena njegova mikrostruktura.

REZULTATI I RASPRAVA

Nakon mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ocp} izvedena je potenciodinamička polarizacija u području potencijala od −250 mV do +250 mV vs. E_{corr} u svrhu određivanja sljedećih korozijskih parametara: korozijskog potencijala E_{corr}, gustoće struje korozije I_{corr}, anodnog nagiba b_a, katodnog nagiba b_c, brzine korozije v_{corr} i djelotvornosti inhibitora z. Polarizacijske krivulje ispitanog konstrukcijskog čelika u različitim medijima prikazane su na slici 2, a korozijski parametri određeni iz polarizacijskih krivulja navedeni su u tablici 3.



Slika 2. Polarizacijska krivulja ispitanog konstrukcijskog čelika u različitim medijima

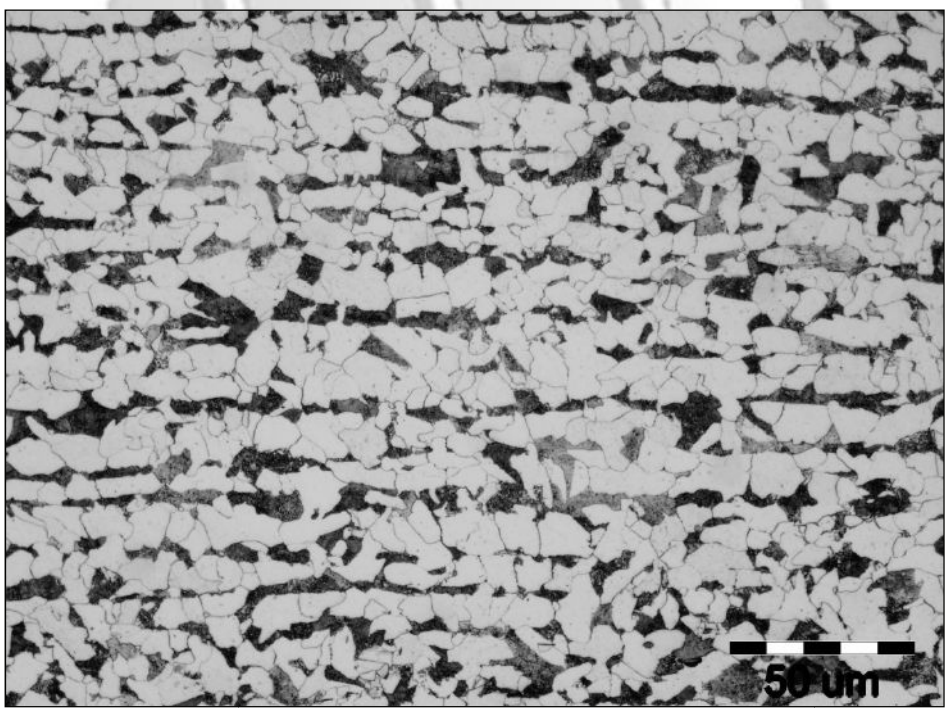
Tablica 3. Korozijski parametri ispitanog konstrukcijskog čelika u različitim medijima

Medij	E_{corr} vs. SCE	b_a	b_c	I_{corr}	v_{corr}	z
	mV	mV/dec	mV/dec	Acm^{-2}	mm god^{-1}	%
0,5 M H_2SO_4	-493	76,6	107,5	1,78 × 10^{-5}	0,61	0
0,5 M H_2SO_4 + 1g/L tiourea	-504	84,8	158,2	1,26 × 10^{-5}	0,41	29,2
0,5 M H_2SO_4 + 30 % *Aloe vera*	-517	98,6	123,6	0,63 × 10^{-5}	0,23	64,6

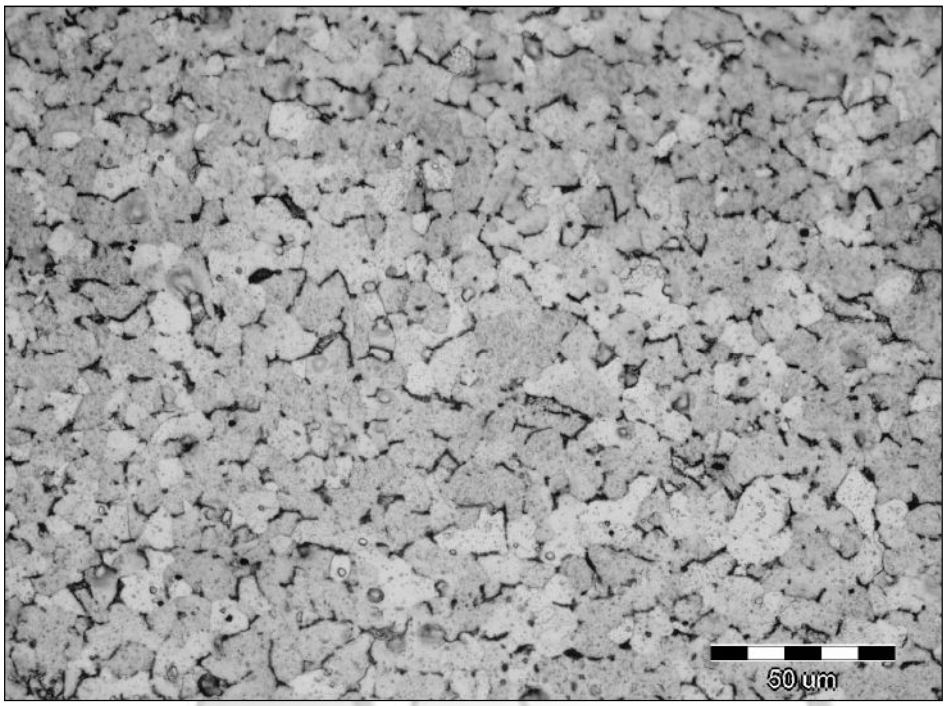
Iz slike 2 i podataka u tablici 3 vidljivo je da dodatkom inhibitora u kiselom mediju dolazi do opadanja gustoće struje korozije i brzine korozije što znači da oba inhibitora usporavaju proces korozije ispitanog konstrukcijskog čelika. Međutim, učinkovitijim se pokazao dodatak *Aloe vere* kiselom mediju o čemu svjedoči i veći iznos za djelotvornost inhibitora *z*.
Djelotvornost inhibitora *z* računa se pomoću sljedeće jednadžbe [7,14]:

$$z = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{inh}}{I_{corr}} \cdot 100 \qquad [\%] \qquad (1)$$

gdje je I_{corr} gustoća struje korozije bez inhibitora, a I_{corr}^{inh} gustoća struje korozije s inhibitorom.
Uzrok ovakvom korozijskom ponašanju konstrukcijskog čelika može se pronaći u mikrostrukturi ispitanog konstrukcijskog čelika. Mikrostruktura ispitanog čelika dobivena nagrizanjem u nitalu i u samoj 0,5 M H_2SO_4 prikazana je na slici 3 i 4.

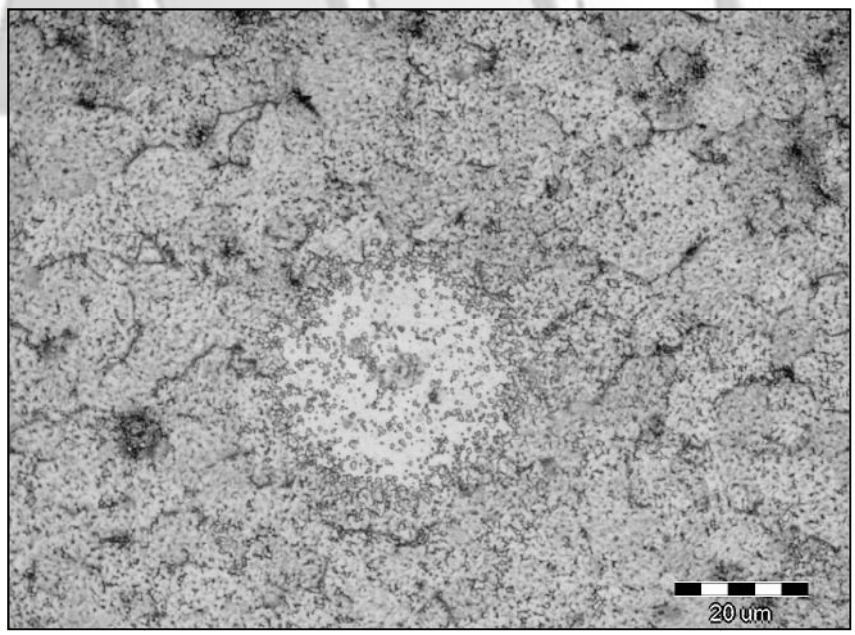


Slika 3. Mikrostruktura konstrukcijskog čelika dobivena nagrizanjem u nitalu

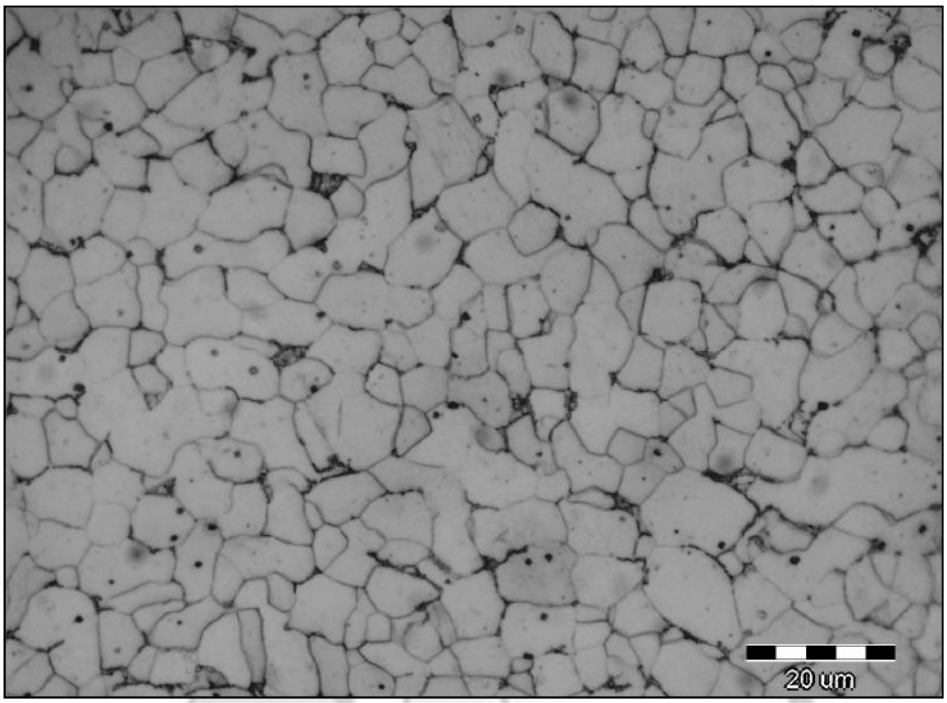


Slika 4. Mikrostruktura konstrukcijskog čelika dobivena nakon korozije u 0,5 M H_2SO_4

Iz slike 3 vidljivo je da se radi o konstrukcijskom čeliku trakaste feritno-perlitne mikrostrukture s veličinom zrna No. 9 [13]. Zbog svoje grubozrnate mikrostrukture više su mu izražene granice zrna, koje služe kao idealna mjesta za nakupljanje H^+-iona iz otopine. Nakon korozije u ispitanim medijima, mikrostruktura konstrukcijskog čelika poprima nešto drugačiji izgled (slika 4-6).

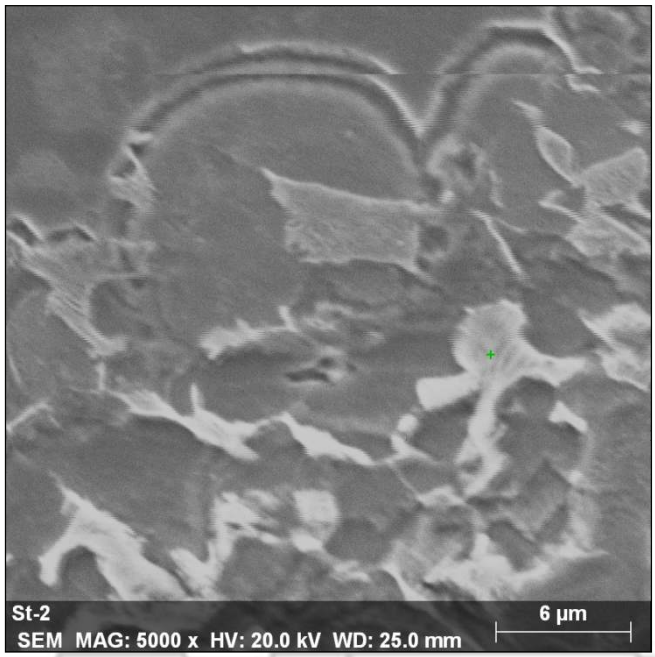


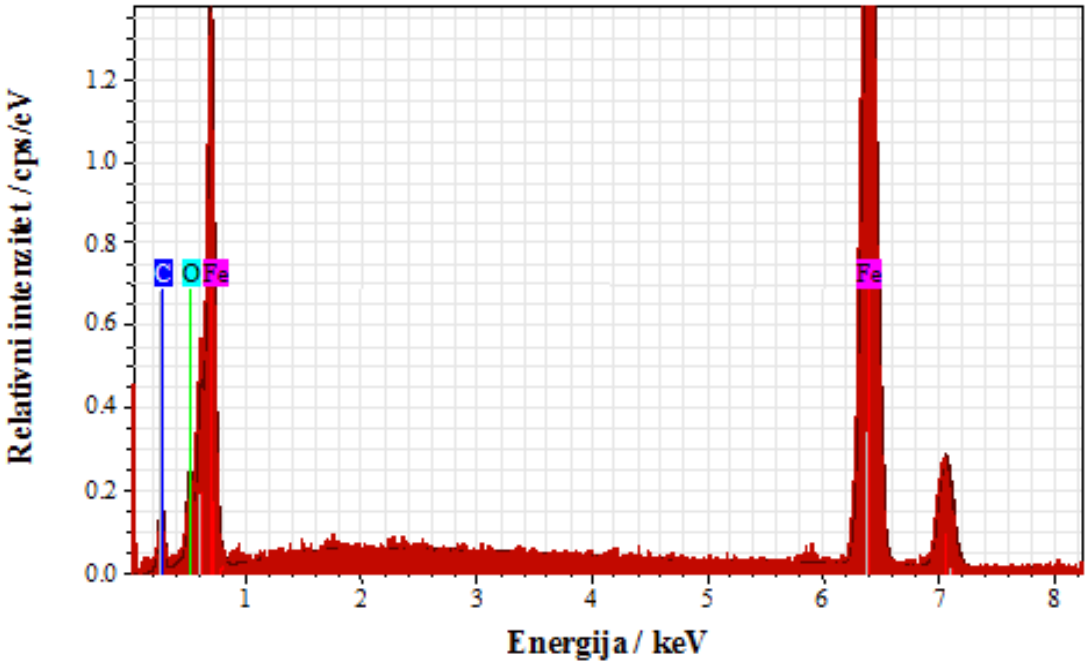
Slika 5. Mikrostruktura konstrukcijskog čelika nakon korozije u mediju 0,5 M H_2SO_4 + 30 % *Aloe vere*



Slika 6. Mikrostruktura konstrukcijskog čelika nakon korozije u mediju 0,5 M H_2SO_4 + 1g/L tiouree

Iz slike 5 vidljivo je da se dodatkom *Aloe vere* na površini ispitanog čelika adsorbiraju nakupine bijele boje, koje predstavljaju izuzetno dobru barijeru agresivnim ionima u ispitani materijal. EDS analizom uočenih nakupina na površini konstrukcijskog čelika dokazano je da se radi o spojevima na bazi željeza, kisika i ugljika, budući je registrirana povećana koncentracija željeza, kisika i ugljika, slika 7.
Kod tiouree nisu vidljive slične nakupine (slika 6) pa se iz toga da zaključiti da su iste kod *Aloe vere* odgovorne za bolje inhibirajuće djelovanje.

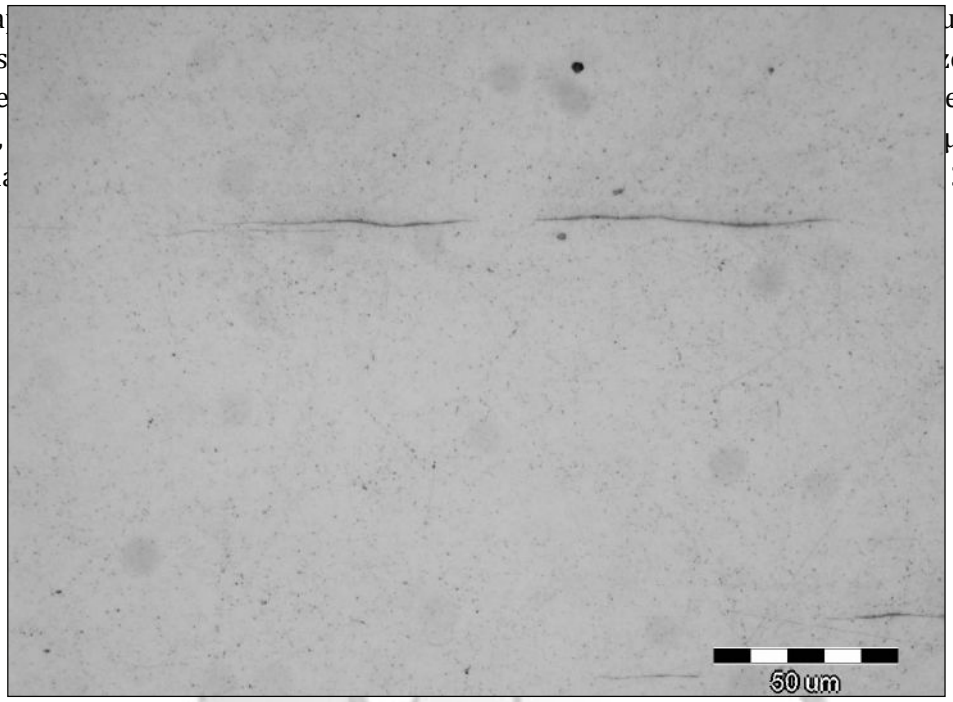




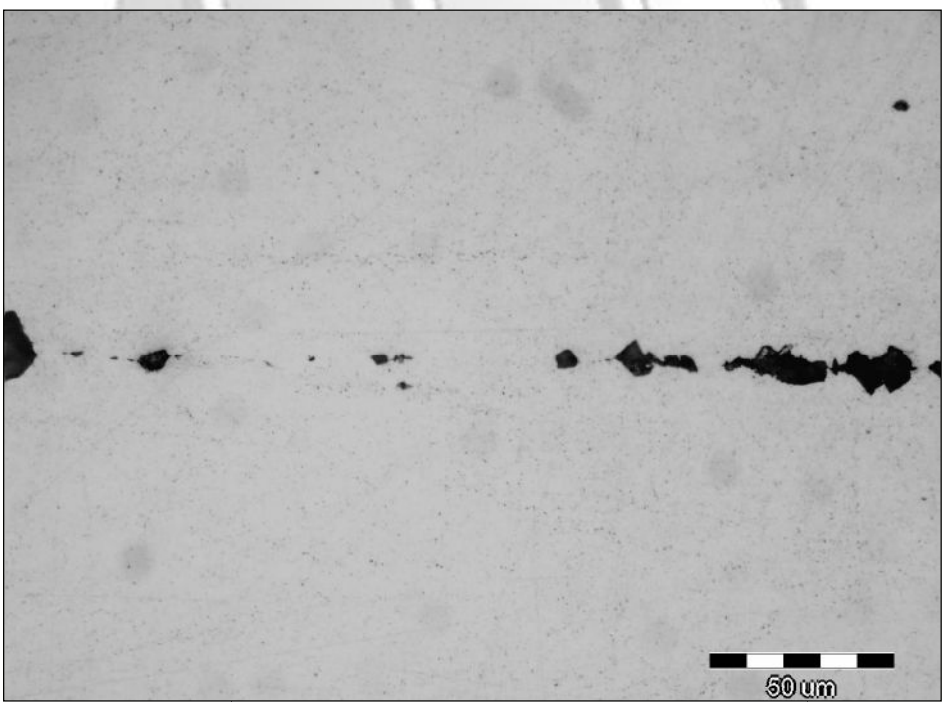
Element	Fe	C	O
At. %	75,62	12,41	11,97

Slika 7. SEM/EDS analiza nakupine na konstrukcijskom čeliku nakon korozije u mediju 0,5 M H_2SO_4 + 30 % *Aloe Vere*

Također, za učaka i
nepravilnos om
ispitanog če e duljine od
50-100 μm, μm (slika 8.)
te samo jed 350 μm
(slika 9.).



Slika 8. Metalografski prikaz oksidnih globularnih i izduženih mangan-sulfidnih uključaka registriranih na ispitanom konstrukcijskom čeliku



Slika 9. Metalografski prikaz razmrvljenog izduženog uključka kalcijevog aluminata crne boje registriranog na ispitanom konstrukcijskom čeliku

Pojava većeg broja mangan-sulfidnih uključaka je bila i za očekivati, budući da ovaj klasični visokočvrsti konstrukcijski čelik sadrži više sumpora u svom kemijskom sastavu za razliku od nekih modernih visokočvrstih čelika [13,14]. Ti izduženi uključci su zamijećeni naročito po sredini valjane trake ispitanog klasičnog konstrukcijskog čelika, budući se valjanjem sve nečistoće koncentriraju upravo u središtu valjane trake.

Iz svega navedenog može se zaključiti da su uzrok tako dobroj adsorpcijskoj sposobnosti *Aloe vere* upravo njezini organski spojevi, koji posjeduju veliku molarnu masu i višeatomarne i π centre u svojoj molekularnoj strukturi [15-17]. Ti organski spojevi pokazuju inhibicijsko djelovanje na brzinu korozije jer se adsorbiraju na površinu konstrukcijskog čelika te tako smanjuju površinu dostupnu agresivnim ionima iz otopine.

ZAKLJUČCI

1. Elektrokemijskim ispitivanjima te metalografskom i SEM/EDS analizom proučavana je korozijska otpornost klasičnog konstrukcijskog čelika u mediju 0,5 M H_2SO_4 dodatkom *Aloe vere i tiouree.*

2. Metodom potenciodinamičke polarizacije je ustanovljeno da oba inhibitora usporavaju proces korozije ispitanog čelika o čemu svjedoče mali iznosi za brzinu korozije. Pri tome se učinkovitijim pokazao dodatak *Aloe vere* kiselom mediju što je vidljivo iz većeg iznosa za djelotvornost inhibitora *z*.

3. Metalografskim i SEM/EDS ispitivanjima mikrostrukture površine konstrukcijskog čelika nakon korozije u kiselom mediju s 30 % *Aloe vere* uočene su bijele nakupine, koje se najčešće formiraju oko uključaka u ispitanom materijalu, te tako predstavljaju izuzetno dobru barijeru agresivnim ionima.

4. Sumarno promatrajući dobivene rezultate može se konstatirati da se dodatkom *Aloe vere* kiselom mediju ostvaruje bolje inhibirajuće djelovanje nego dodatkom tiouree. Na temelju toga se može zaključiti da se upotrebom organskih inhibitora koji su ekološki prihvatljivi mogu ostvariti bolji rezultati u zaštiti od korozije, nego s ekološki neprihvatljivim inhibitorima koji su u širokoj upotrebi.

ZAHVALA

Ovaj je rad izrađen u okviru projekta 124-1241565-1524: „Okolišem potpomognuta degradacija metala i adsorpcija na otpadnim C-materijalima (financiranog sredstvima Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske) i potpore istraživanjima 1: „Dizajn i karakterizacija inovativnih inženjerskih legura" (financiranog sredstvima Sveučilišta u Zagrebu).

LITERATURA

[1] V. Alar, I. Juraga, F. Kapor, V. Rede, Djelovanje ekoloških inhibitora na brzinu korozije ugljičnog čelika u morskoj vodi, Zbornik radova 11. Savjetovanja o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju, (Grilec K.), Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 22.06.-24.06., 2006, Vela Luka, Korčula, Hrvatska, str. 333-337.
[2] M. Gojić, Površinska obradba materijala, Denona d.o.o., Zagreb, 2010.
[3] Ema Stupnišek-Lisac: "Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala", Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
[4] I. Esih: Osnove površinske zaštite, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
[5] I. Esih: Teorija zaštite od korozije i njena primjena s posebnim osvrtom na inhibitore, Seminar: Primjena inhibitora korozije u zaštiti inženjerskih konstrukcija, HDZaMa, Zagreb, 2001.
[6] P. R. Roberge: "Handbook of corrosion engineering", McGraw Hill, 1999.

[7] I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji, SORTA, Opatija, 2006., str. 1-16.
[8] T. Mađar: Učinkovitost primjene hlapljivih inhibitora korozije u zaštiti pješačkog naoružanja, Magistarski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2005.
[9] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, I. M. Sidahmed, A. M. El-Zayady, M. Saadawy, Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media, Corrosion Science, 48 (2006), pp. 2765-2779.
[10] M. A. Quraishi, A. Singha, V. K. Singha, D. K. Yadavb, A. K. Singhb, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solution by the extract of Murraya koenigii leaves, Materials Chemistry and Physics, 122 (2010), pp. 114–122.
[11] O. K. Abiola, A. O. James, The effects of *Aloe vera* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution, Corrosion Science, 52 (2010), pp. 661-664.
[12] L. R. Chauhan, G. Gunasekaran, Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, Corrosion Science, 49 (2007), pp. 1143-1161.
[13] J. Malina, A. Begić Hadžipašić, M. Malina, Utjecaj mikrostrukture na difuzijska svojstva vodika u niskolegiranim čelicima, Zbornik radova 11. Savjetovanja o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju, (Grilec K.), Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 22.06.-24.06., 2006, Vela Luka, Korčula, Hrvatska, str. 113-122.
[14] A. Begić Hadžipašić, H. Hadžipašić, S. Vrbanjac, Utjecaj medija i mikrostrukture na korozijsko ponašanje dvofaznih čelika, Zbornik radova Međunarodnog savjetovanja o materijalima, tribologiji, recikliranju, (Schauperl Z., Šolić S.), Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 29.06.-01.07., 2011., Vela Luka, Korčula, Hrvatska, str. 11-22.
[15] N. O. Eddy, S. A. Odoemelam, Inhibition of the corrosion of mild steel in H_2SO_4 by ethanol extract of *Aloe vera,* Resin&Pigment Technology, 38 (2009)2, pp. 111-115.
[16] E. E. Oguzie, Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel, Corrosion Science, 50 (2008), pp. 2993-2998.
[17] E. E. Oguzie, Corrosion inhibitive effect and adsorption behaviour of Hibiscus Sabdariffa Extract on mild steel in acidic media, Portugaliae Electrochimica Acta, 26 (2008), pp. 303-314.

APPROACHES TO THE DESIGN OF WEB SITE INTERFACES

PRISTUPI OBLIKOVANJA SUČELJA WEB STRANICA

Siniša Bogdanović[1], Ivana Pavlović[2]

[1]Visoka škola tržišnih komunikacija Agora, Zagreb, Trnjanska cesta 114, Croatia
[2]University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Zagreb, Getaldićeva 2, Croatia

Preliminary notice / Prethodno priopćenje

Abstract
The Internet as a medium represents today the most spread form of communication between various users. In the last decade the Internet has changed the way in which the users communicate through full interaction.
Today the users themselves set which content they want to research and they themselves have the possibility to design the content. Such situation had in its time caused the appearance of the huge amount of content that was not designed according to the standards that normally exist in printed issues, and due to the change in the paradigm the content placed on the Internet was not understood. Today two main approaches to the content design exist: visual-artistic and technically oriented approach. The visual approach refers to the emphasis of the visual effects and the overall impression, while the technical refers to programming, producing codes and user interface.
This paper deals with the comparison of the two approaches and their influence on the user, acknowledging the six most common types of approaches to web site design. Furthermore, the following factors have been included in the research: title, logotype, usability, readability and connectivity.

Keywords: web site design, user interface, web-page interface

Sažetak
Internet kao medij, danas predstavlja najraširenij oblik komunikacije između različitih korisnika. U posljednjem desetljeću, internet je promijenio način na koji korisnici komuniciraju potpunom interakcijom. Korisnici danas sami određuju koji sadržaj žele istražiti i sami imaju mogućnost oblikovanja sadržaja.
Takovo stanje je svojevremeno uzrokovalo veliki broj sadržaja koji nije bio oblikovan prema standardima kakvi inače postoje u tiskanim izdanjima, a zbog promjene paradigme došlo je do nerazumijevanja plasiranog sadržaja na internetu. Danas postoje dva glavna pristupa oblikovanja sadržaja: vizualno-umjetnički i tehnički orijentirani pristup. Umjetnički pristup podrazumijeva naglašavanje vizualnih efekata i sveukupan dojam, dok tehnički podrazumijeva programiranje, izradu koda i korisničko sučelje.
Ovaj rad se bavi usporedbom dvaju pristupa i njihovim utjecajem na korisnika, uvažavajući šest najčešćih tipova pristupa oblikovanja web stranica. Nadalje, u istraživanje su uključeni sljedeći faktori: naslov, logotip, upotrebljivost, čitljivost i povezivost.

Ključne riječi: dizajn web stranice, korisničko sučelje, web-page sučelje

UVOD

Trenutna situacija različitih web stranica, koje, sukladno branši, imaju različit sadržaj, načine na kojie opisuju, različitu količinu (težinu) sadržaja i samu funkcionalnost imaju naposlijetku velike sličnosti. Razlog tome svakako leži u internet pretraživačima koji pomoću istih ili sličnih metoda pretražuju internet. Za pretraživanje Interneta od naročite su važnosti tzv. vršne internetske domene "*top-level domain"*. Ime svake domene sadrži sufiks koji ukazuje na vršnu internetsku domenu kojoj pripada, to su slova koja slijede nakon posljednje točke u bilo kojem URL-u web stranice. Metoda pretraživanja ključnih riječi koda se koristi je proces "Web crawling". Kako bi informacija od miliona dostupnih web stranica bila pronađena, pretraživači koriste specijalne "Spider-e" koji grade liste riječi pronađene na web stranicama. Nadalje, pronađene riječi se indeksiraju kao i mjesto pronalaska i omogućava se dodatna pretraga kombinacija riječi koje su indeksirane. Najpoznatiji pretraživači su, Bing i Yahoo.

Nadalje, za razliku od tiskanih medija, gdje dizajner može birati različite formate papira i same materijale na koji će tiskati sadržaj, kod web stranica postoje ograničenja u obliku veličine samog ekrana i razlučivosti ekrana. Zbog toga, osoba koja stvara web stranicu mora pristupiti drugačije u odnosu za klasični tiskani dizajn. Prvi primjer ključne razlike je nesumljivo interakcija (poveznice, formulari, padajući meniji i sl.) Nadalje, tu su još razlike u korištenju web animacija ili specijalnih efekata (npr. izmjena boja).

(1-3) Za potrebe istraživanja pristup web oblikovanju možemo podijeliti prema: a) upotrebljivosti/tehnički pristup i b) kreaciji/umjetnički pristup. Tehnički pristup podrazumijeva naglasak na samu čistoću programskog jezika (koda) i načina na koji je kod napisan. Nadalje, problem postavljanja strukure elemenata unutar web stranice i tvz. site map. Umjetnički pristup s druge strane naglašava kreaciju vizualnih efekata i elemenata i sveobuhvatni emocionalni dojam web stranice. Ono što treba i dodatno naglasiti odnosi se na samu prirodu kreativnosti a to je težnja ka neponovljivosti rješenja, ka originalnosti, u najmanju ruku ka inovativnosti.

Istraživanje pristupa oblikovanja web stranice postavlja dva temeljna pitanja: prvo, koji su to faktori što određuju korisničko sučelje i, drugo, na koji način web stilovi utječu na korisnički doživljaj?

MATERIJALI I METODE U ISTRAŽIVANJIMA

Neka od istraživanja ukazala su na neke specifičnosti ljudskog doživljaja web stranica. (4) Tu najprije treba naglasiti fokus na interakciju između čovjeka i računala naglašavajući učinkovitost, korisnost, funkcionalnost, sam izgled i formu korisničkog sučelja daje pozitivne rezultate na korisnički doživljaj. Tako na primjeru web stranice koja prodaje neki proizvod prvi korisnikov doticaj u kojemu vidi vizualnu ljepotu daje bolji ukupan dojam o stranici tim prije ako je naglasak na kreativnom izričaju. Da se zaključiti da je korisnički doživljaj nedvojbeno veći nego sama upotrebljivost. Kako bi potvrdili učinak vizualne ljepote studija je istražila utjecaje na korisničku

doživljaj ako vizualno kreativni aspekti nisu uopće bili prijmjenjeni. U tom slučaju rezultati korsiničkog doživljaja bili su - negativni.

(5) Naredno istraživanje pokazuje da različito dizajnirane stranice proizvedene s pomoću različitih informacijskih pristupa snažnije utječu na doživljaj i uzrokuju različite emocionalne reakcije, pa samim time ljudi prirodno proizvode drugačije poglede na stvari. Rezultati ovoga istraživanja nedvojbeno pokazuju da nije samo bitno naglasiti funkcionalnost i upotrebljivost web stranice nego i primjenu kreacije, odnosno osloniti se i na umjetnički pristup.

(6) Još jedno istraživanje koristilo je metode koje su prepoznale 6 osnovnih tipova stilova web stranica prema kojima je današnji, suvremeni web oblikovan. To su:

1) Tekstualni stil,

2) Stil okvira i boja,

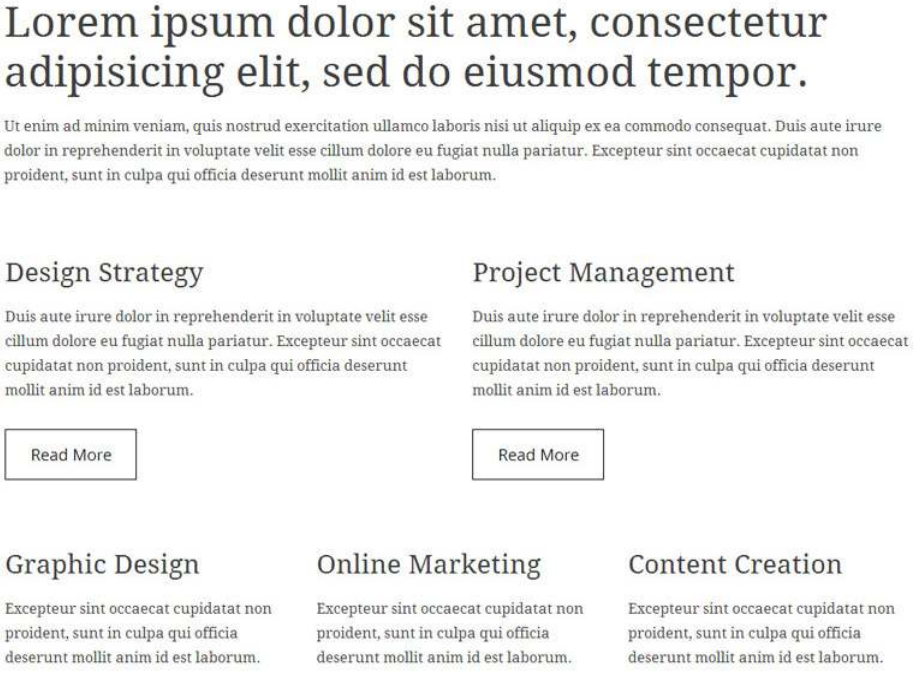
3) Organizirani layout stil,

4) Umjetnički organizirani stil,

5) Stil fotografije punog ekrana i

6) Crtani stil.

Tekstualni stil



Stil okvira i boja



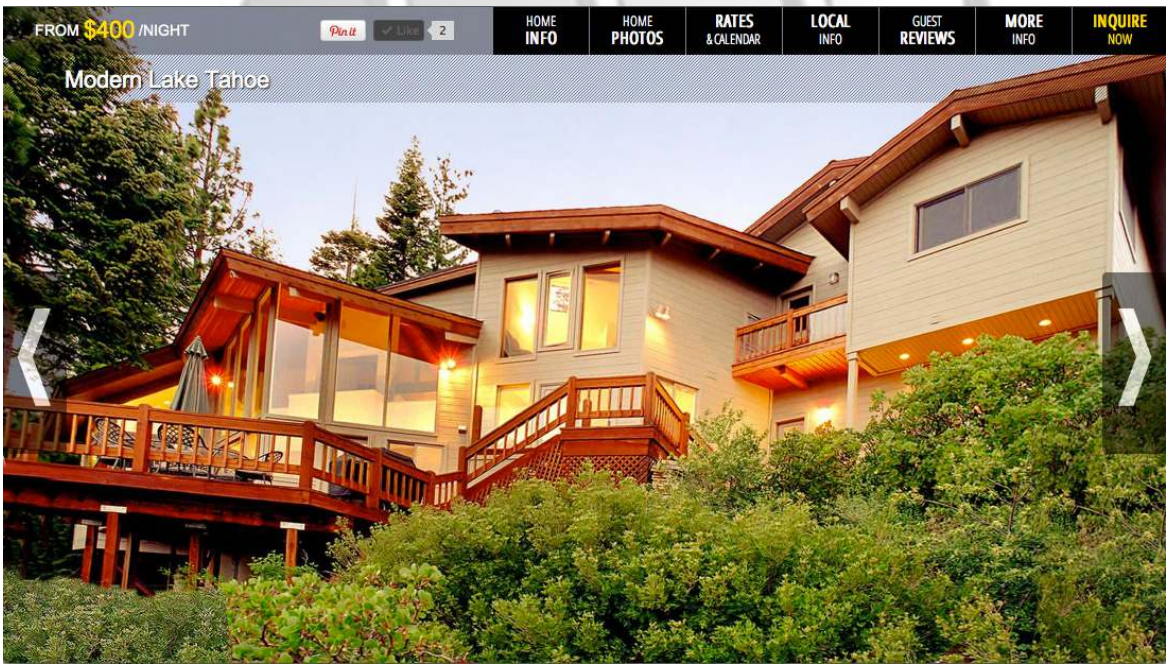
Organizirani layout stil



Umjetnički organizirani stil



Stil fotografije punog ekrana



Crtani stil



Tablica 1. Prepoznavanje faktora i ukupno vrednovanje

	Tekstualni stil	Stil okvira i boja	Organizirani layout stil	Umjetnički organizirian stil	Stil foto punog ekrana	Crtani stil
Čitvljivost		+		+	+	+
Sturktura		-	+	+	-	-
Poveznice	-			+	-	-
Brand	-		+	+	+	
Boje	-	+	-	+	+	+
Layout	-			+	+	
Privlačnost	-			+		

Izvor: Vlastito istraživanje provedeno na bazi uzorka 18 studenata

Kako bi vrednovanje karakteristika šest tipova web stranica bilo definirano, korišteno je "+" za dobro, " " za osrednje i "-" za loše. Iz tablice je vidljivo da je tekstualni web stil vrednovan najslabije u dominantnoj većini faktora. Stilovi okvira i boja i organizirani layout stil su vrednovani osrednje prama faktorima čitljvisti i struktura te, branda i boje.

Umjetnički organizirani stil prolazi najbolje prema svim faktorima, dok stil fotografije punog formata vrlo dobro prolazi prema svim umjetničkim elementima ali loše je vrednovan prema strukturi i poveznicama. Crtani stil je sveukupno osrednje ocijenjen.

Tablica 2. Razdioba šest tipova web stranica

Funkcijski						
Umjetnički						

Izvor: (7) Studija vizualnih elemenata i stilova web dizajna

ZAKLJUČAK

Ovim radom je pokazano kako vizualna učinkovitost nije samo u direktnoj vezi sa korisnikom web stranice nego je i komunikacijski kanal. Prema tome, sveobuhvatna interakcija ili iskustvo postaje za korisnika važna pretpostavka za korisnikove preference i potrebe kako bi nastavio pregledavati ili ponovno posjećivati web stranicu. Glavna svrha je bila pronaći kriterije evaluiranja i razlučiti web stilove koji se koriste, no svakako da se za buduća istraživanja može koristiti podloga ovdje navedena. U sedam glavnih faktora evaluiranja, uključeno je 18 ispitanika koji su svojim doprinosom pomogli da rad pokaže neke korisničke preferencije.

Nadlje, pokazano je kako šest glavnih stilova web stranica utječu na faktore funkiconalnosti ili umjetničkog dojma. Svakako će web dizajneri sada biti u mogućnosti pronaći dobar odnos performansi pojedinog web stila.

LITERATURA

[1] B. Shneiderman: Designing the User Interface: Strategies for Effective Human-Computer Interaction, Addison-Wesley Publishing Company, 2009.

[2] J. Nielsen: Designing Web Usability: The Practice of Simplicity, New Riders Publishing, 1999.

[3] Kerstin Matausch, Birgit Peböck, Franz Pühretmair: Accessible Web Content: A Noble Desire or A Need?, 5th International Conference on Software Development and Technologies for Enhancing Accessibility and Fighting Info-exclusion, DSAI 2013.

[4] Diane McKerlie: User Centred Design for the Mobile Web, The 8th International Conference on Mobile Web Information Systems, MobiWIS, 2011.

[5] J. Veen: The Art & Science of Web Design, New Riders, Indianapolis, 2000.

[6] Curt Cloninger: Fresher Styles for Web Designers, Peachpit, Pearson education, 2009.

[7] C. Hsu: A study of the Visual elements and styles of web design, 6th design conference, Chinese Institute of Kaohsiung, 2001.

ANALYSIS OF THE PRINT WITH THE TONING PHENOMENON ON DIFFERENT SUBSTRATES

ANALIZA OTISAKA KOD POJAVE TONIRANJA NA RAZLIČITIM TISKOVNIM PODLOGAMA

Nikolina Bolčević[1], Damir Modrić[2], Snježana Ivančić Valenko[1], Damira Keček[1]

[1] Sveučilište Sjever, 104. brigade 3, 42 000 Varaždin, Hrvatska
[2] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Preliminary notice / Prethodno priopćenje

Abstract
Toning is a phenomenon that usually occurs due to the press with insufficient amount of wetting solution causing a complete coloration of print and non-print elements. The resulting coloration gradually spreads and can eventually lead to a complete overlay of the print. Toning can also occur due to improper chemical composition of the wetting solution, or if the wetting solution has incorrect acidity, total hardness and conductivity. Improperly developed print form and irregular viscosity of ink can also cause this phenomenon.
This article analyses the appearance of toning in print with basic colours in relation to different substrates. Since the surface of the paper has a great impact on the quality of the print the research was carried out on coated and uncoated paper. We examined whether the phenomenon can be detected earlier with certain types of paper and the impact that the printing substrate has on the occurrence of toning. The tested samples were scanning and digitized, and the obtained digital data were analysed using ImageJ.

Keywords: toning, basic colours, substrate, detection, ImageJ

Sažetak
Toniranje je pojava koja najčešće nastaje uslijed tiska s premalom količinom otopine za vlaženje uslijed čega dolazi do potpunog obojenja tiskovnih i netiskovnih elemenata. Nastalo obojenje se postepeno širi i na kraju može dovesti do potpunog prekrivanja otiska. Toniranje također može nastati uslijed nepravilnog kemijskog sastava otopine za vlaženje, odnosno ukoliko otopina za vlaženje ima nepravilnu kiselost, ukupnu tvrdoću i vodljivost. Nepravilno razvijena tiskovna forma te nepravilna viskoznost bojila također mogu uzrokovati navedenu pojavu.
U ovome radu analizirana je pojava toniranja kod tiska s osnovnim bojama u odnosu na različite tiskovne podloge. Površina papira ima velik utjecaj na kvalitetu otiska te je istraživanje obavljeno na premazanim i nepremazanim papirima. Ispitivano je da li je pojavu kod nekih vrsta papira moguće detektirati ranije odnosno kakav utjecaj ima tiskovna podloga na pojavu toniranja. Ispitivani otisci su digitalizirani skeniranjem, a na dobivenim digitalnim zapisima obavila se analiza pomoću programa ImageJ.

Ključne riječi: toniranje, osnovne boje, tiskovna podloga, detekcija, ImageJ

UVOD

Pojava toniranja se na otisku uočava bez tehničkih pomagala i mjernih metoda, a pogreška se očituje tako da se na nekoj zoni tiska pojavljuje obojenje paralelno s osi cilindra. Nastalo obojenje se s vremenom širi u smjeru tiska i postaje sve punije te tako na kraju prekriva cijeli otisak. Toniranje uglavnom nastaje uslijed premale količine otopine za vlaženje, ali i ako otopina za vlaženje ima nepravilnu ukupnu tvrdoću, kiselost i vodljivost. Pojava toniranja može se u tisku dogoditi i ako na tiskovnoj formi ostane dio zaostataka kopirnog sloja nakon razvijanja tiskovnih formi. Ovakva pojava može se dogoditi ako se razvijanje tiskovnih formi radi ručno i ako ispiranje kopirnog sloja nije potpuno. [1]

TEORETSKI DIO

Kvaliteta otiska uvelike ovisi o svojstvima tiskarske podloge i bojila. Površina papira ima velik utjecaj na kvalitetu gotovog grafičkog proizvoda. Ovisno o vrsti celulozne sirovine i njezinom načinu razvlaknjivanja, proizvode se papiri različitih mehaničkih i kemijskih svojstava. Površina papira se dodatno oplemenjuje raznim doradnim procesima (premazivanjem, impregniranjem, pergamentiranjem, laminiranjem i najčešćim postupkom papirne dorade – premazivanjem). Prema tome papire dijelimo na nepremazane (naravne) i premazane papire.

Nepremazani papiri

Nepremazani papiri su bezdrvani papiri te papiri proizvedeni na bazi drvenjače i starog papira. Na nepremazane papire se obično tiska obostrano te je pored ravnomjernog primanja i sušenja boje vrlo važna njihova dimenzionalna stabilnost, odgovarajući opacitet i glatkoća, čvrstoća i odgovarajuća krutost. Prema načinu izrade dijelimo ih na: jednostrano glatke, obostrano glatke, jedostrano satinirane i obostrano satinirane. U skupinu nepremazanih papira spadaju: ofsetni papir, listovni papir, knjižni papir, reciklirani papir, papir za elektrofotografiju te papir za ink-jet.

Premazani papiri

Površina premazanih papira je oplemenjena premazom s nekoliko slojeva, a na papir se može nanijeti jednostrano ili obostrano. Premazani papiri mogu imati niski nanos premazne mase (3-14g/m^2) i kao takvi koriste se za manje zahtjevne tiskanice (reklamni letci, brošure) ili kod visokokvalitetnih papira visoki nanos premazne mase (20-40 g/m^2) te se kao takvi koriste za tiskanje ilustriranih knjiga, kalendara i sl. Premazani papiri mogu apsorbirati manje vlage te se i tiskarsko bojilo slabije upija u papir, odnosno više ostaje na površini i zbog toga se bojilo na takvim papirima sporije suši. Tisak na ovakvoj vrsti papira je vrlo sjajan, odličan je izbor za tisak slika i fotografija, a negativna mu je strana da može utjecati na čitljivost teksta. Zbog toga se novine, knjige i ostali mediji na kojima ima dosta teksta ne otiskuju na premazanim papirima.

EKSPERIMENTALNI DIO

Metodologija

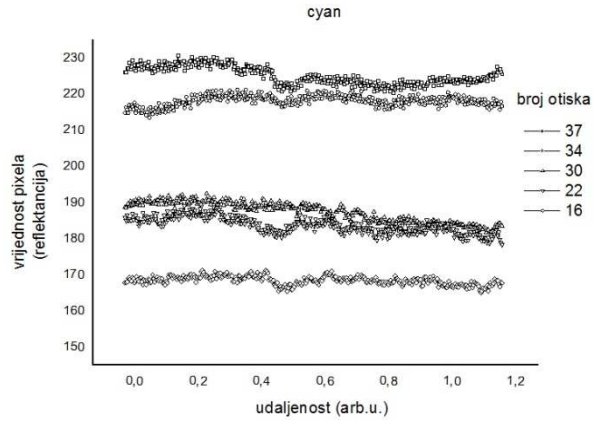
Otisci korišteni za potrebe ovog rada otisnuti su na peterobojnom ofsetnom tiskarskom stroju Heidelberg Speedmaster 102 F, a tiskovne forme su osvijetljene na CTP uređaju Creo Lotem 800 V. Kao tiskovne podloge korišteni su: obostrano premazani 250 g/m^2 papir Incada te nepremazani 90 g/m^2 ofsetni papir.
Za eksperimentalni dio rada nasumično je odabrano 20 uzoraka. 10 uzoraka sa toniranjem na premazanom papiru, od kojih je 5 uzoraka toniranje žute, a 5 uzoraka toniranje crne boje te 10 uzoraka sa toniranjem na nepremazanom papiru, od kojih je 5 uzoraka toniranje cyana, a 5 uzoraka toniranje magente.

Digitalizacija

Sa otisnutih araka izrezani su uzorci veličine 170x60 cm prikladni za digitalizaciju. Digitalizacija se provodi skeniranjem u plošnom skeneru HP Scanjet G4010, pri rezoluciji od 300 dpi. Dobiveni zapisi spremljeni su u TIFF format kojim će se na slikama nakon skeniranja najviše sačuvati njihova kvaliteta budući da navedeni format prilikom kompresije podržava sažimanje podataka bez gubitaka. Na digitaliziranim uzorcima se korištenjem softvera ImageJ radi slikovna analiza te je na temelju dobivenih grafičkih plot prikaza vršena vizualna analiza procjene kvalitete otisaka na različitim tiskovnim podlogama. Za statističku obradu podataka i grafički prikaz istih korišten je alat Origin 8.5.

REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1 dan je grafički prikaz vrijednosti pixela nasumično odabranih uzoraka otisaka za cyan. Pixel (eng. picture element) je osnovni element digitalne slike. Da bi se slika zapisala potrebno joj je dodijeliti najmanju i najveću vrijednost te se tako koristi raspon vrijednosti od 0 do 255 gdje se natamnijem elementu pripisuje vrijednost 0, a najsvijetlijem vrijednost 255. [2]

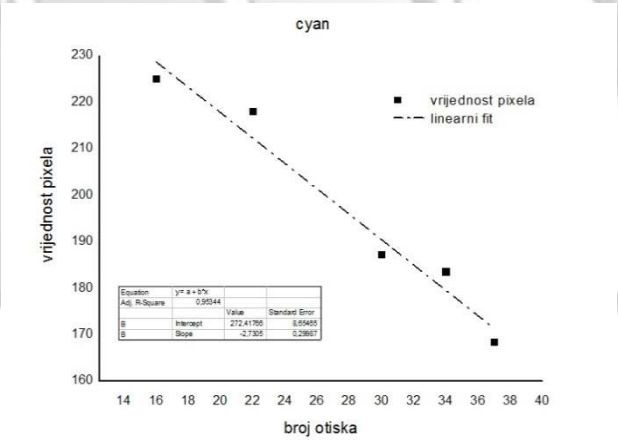


Slika 1. Vrijednosti pixela za nasumično odabrane uzorke otisaka za cyan

Za kreiranje modela koji odgovara vrijednostima pixela za promatrane uzorke otisaka na kojima se pojavljuje toniranje cyan boje, promatrane su srednje vrijednosti pixela za određeni otisak. Ideja je

da se promatrani uzorci otisaka za cyan približno opišu odgovarajućom, relativno jednostavnom funkcijom. Za srednje vrijednosti pixela otisaka na slikama 2, 4, 7 i 9 koje su prikazane kvadratićima, odnosno kružićima nameće se razmišljanje da se iste mogu aproksimirati linearnom funkcijom. Postavlja se, dakle, pitanje je li moguće kroz te podatke povući pravac koji „najbolje odgovara", tj. onaj pravac koji prolazi kroz maksimalni broj podataka i nije previše udaljen od onih kroz koje ne prolazi. Odgovor na postavljeno pitanje daje linearna regresija, a sam postupak određivanja pravca naziva se metoda najmanjih kvadrata. Matematički opis linearne regresije dan je jednadžbom pravca $y = a + b * x$ koji se naziva regresijski pravac, a određuje se metodom najmanjih kvadrata, odnosno minimaliziranjem funkcije $Q(a, b) = \sum_{i=1}^{n}(y_i - a - bx_i)^2$. Za detalji vidi u [3].

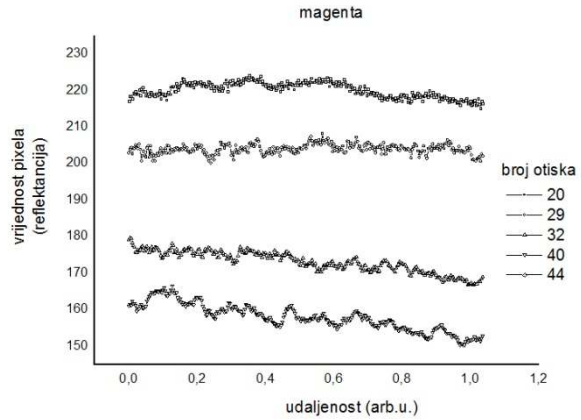
Određivanje regresijskog pravca analitički za veliki broj podataka dugotrajan je i iscrpan posao. Stoga se za pojednostavljenje tog procesa predlaže primjena softvera za analizu podataka pa je tu korišten alat Origin 8.5.
Odabirom opcije Linear fit iz izbornika Analysis unutar alata Origin na srednje vrijednosti pixela za određeni otisak određene boje dobivamo grafički prikaz linearne funkcije, regresijski pravac. Origin daje vrijednosti koeficijenata funkcije, te između ostalog i vrijednost prilagođenog R-kvadrata (eng. Adjusted R-Square). Prilagođeni R-kvadrat ukazuje na uspješnost prilagodbe modela. Može poprimiti vrijednost manju ili jednaku 1. Vrijednost prilagođenog R-kvadrata bliža 1 ukazuje na bolji fit podacima.



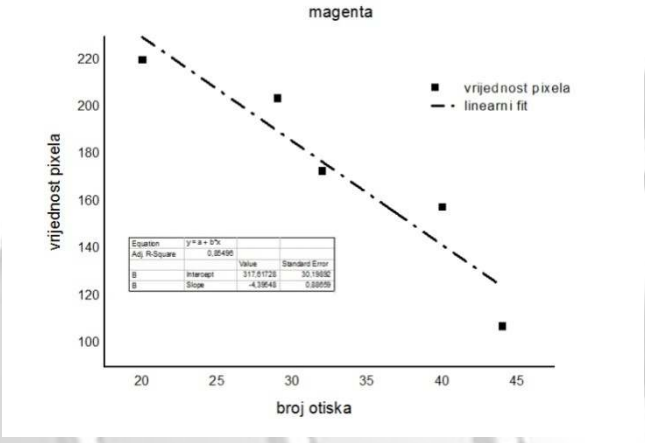
Slika 2. Regresijski pravac dobiven alatom Origin za cyan

Na slici 2 dan je grafički prikaz regresijskog pravca srednjih vrijednosti pixela izabranih uzoraka otisaka. Vrijednost prilagođenog R-kvadrata Adj. R-Square=0,95344 što ukazuje na to da promatrane vrijednosti dobro opisuje linearna funkcija.

Na slici 4 dan je grafički prikaz vrijednosti pixela nasumično odabranih uzoraka otisaka za magentu.

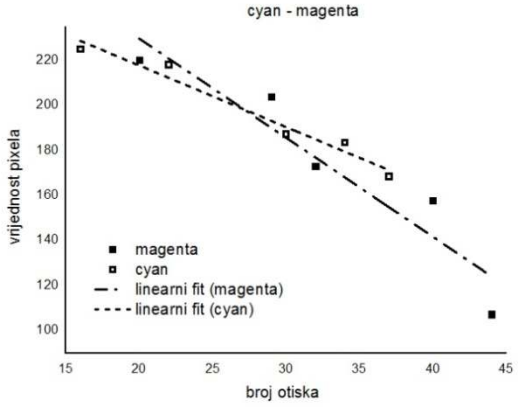


Slika 3. Vrijednosti pixela za nasumično odabrane uzorke otisaka za magentu



Slika 4. Regresijski pravac dobiven alatom Origin za magentu

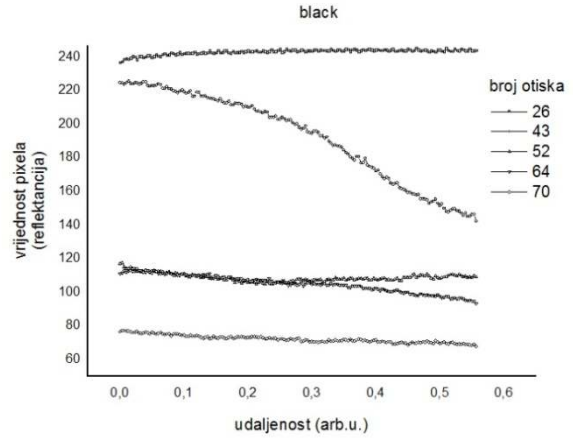
Sa svrhom traženja krivulje koja dobro odgovara podacima za magentu testirana je također linearna funkcija. Grafički prikaz te funkcije dan je na slici 4. Prema vrijednosti Adj. R-Square=0,85496 za magentu, koja je nešto manja od Adj. R-Square vrijednosti za cyan, može se zaključiti da podatke dobro aproksimira linearna funkcija.



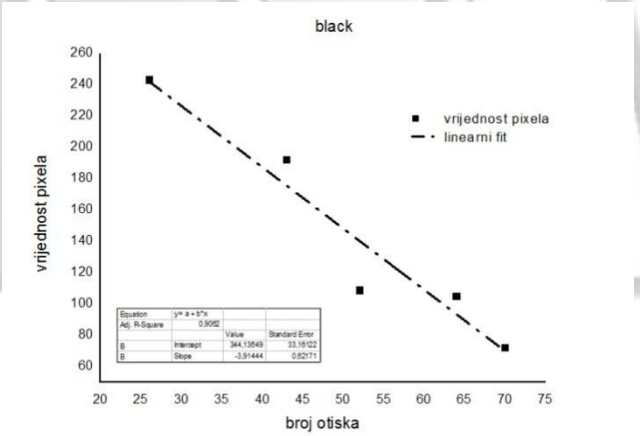
Slika 5. Usporedni graf cyan-magenta za nepremazani papir

Na slici 5 prikazane su funkcije linearnog fita za cyan i magentu. Može se primijetiti da se za obje boje s povećanjem broja otisaka smanjuje vrijednost pixela (koeficijent smjera pravca je u oba slučaja negativan). Ako usporedimo što se događa nakon 27-og otiska primjećujemo da vrijednost pixela za za magentu brže opada od vrijednosti pixela za cyan.

Na slici 6 dan je grafički prikaz vrijednosti pixela nasumično odabranih uzoraka otisaka za crnu.



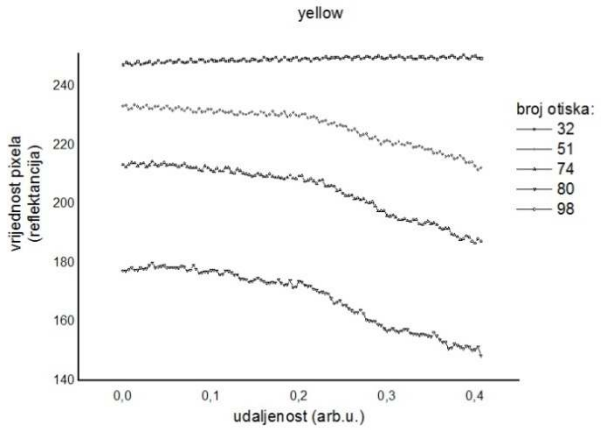
Slika 6. Vrijednosti pixela za nasumično odabrane uzorke otisaka za crnu



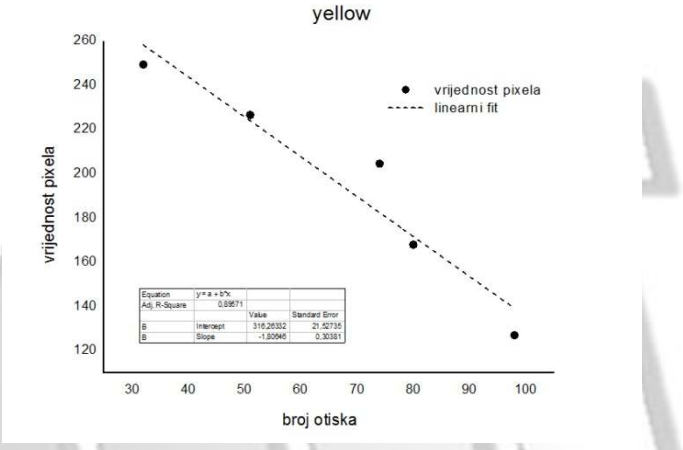
Slika 7. Regresijski pravac dobiven alatom Origin za crnu

Na slici 7 prikazana je funkcija fita na podatke otisaka za crnu boju zajedno sa vrijednostima parametara te funkcije danih u tablici. Dobivena linearna funkcija „odgovara“ danim podacima što se može vidjeti na temelju grafa same funkcije i na temelju vrijednosti Adj. R-Square=0,9062.

Na slici 8 dan je grafički prikaz vrijednosti pixela nasumično odabranih uzoraka otisaka za žutu.

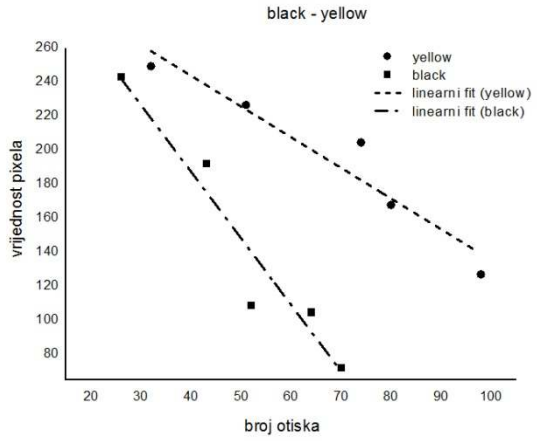


Slika 8. Vrijednosti pixela za nasumično odabrane uzorke otisaka za žutu



Slika 9. Regresijski pravac dobiven alatom Origin za žutu

Srednje vrijednosti pixela otisaka za žutu boju aproksimirane su linearnom funkcijom čiji su koeficijenti dani u tablici na slici 9, kao i vrijednost Adj. R-Square=0,89571 koja upućuje na dobar fit podacima.



Slika 10. Usporedni graf crna-žuta za premazani papir

Promatrajući grafove funkcija linearnog fita za crnu i žutu boju (slika 10) očito je da se s povećanjem broja otisaka smanjuje reflektancija u oba slučaja.

ZAKLJUČAK

Ovim istraživanjem pokušavalo se na digitaliziranim otiscima pomoću slikovne analize doći do značajnih podataka te ih kao takve analizirati korištenjem alata Origin 8.5. Promatrajući toniranje na premazanom papiru možemo vidjeti da vrijednost pixela za crnu boju s povećanjem broja otisaka znatno brže pada nego za žutu, što znači da toniranje crne boje puno jače i intenzivnije raste nego toniranje žute boje.
Na nepremazanom papiru vrijednost pixela za magentu brže pada od vrijednosti pixela za cyan, što znači da je toniranje magente brže i jače od toniranja cyan boje.
Rezultati ovog istaživanja doveli su do smjernica za daljnja ispitivanja, odnosno analizu toniranja istih boja za lakšu usporedbu kod premazanih i nepremazanih papira.

LITERATURA

[1] Zjakić I.; Upravljanje kvalitetom ofsetnog tiska, Hrvatska Sveučilišna naklada, Zagreb, 2007
[2] http://www2.grafika.ntf.uni-lj.si/uploads/media/Davor_Donevski.pdf
[3] Keček D., Modrić D. Stojić M., Vjerojatnost i statistika, Veleučilište u Varaždinu, Varaždin, 2012.
[4] Bolčević, N., Modrić, D., Ivančić Valenko S.; Ispitivanje vremenske dinamike pojave toniranja slikovnom analizom; Međunarodni znanstveni skup Tiskarstvo i dizajn 2014.
[5] Korelić O.,, Kemigrafija, Viša grafička škola, Zagreb, 1986.
[6] http://link.springer.com/article/10.1007/s11249-009-9538-z#page-1
[7] http://maconprinting.com/coated-and-uncoated-paper
[8]http://tisak.grf.unizg.hr/media/download_gallery/MR%20rad%20Igor%20Majnaric.pdf
[9]http://papersave.wordpress.com/2013/02/19/what-is-the-difference-between-coated-and-uncoated-paper/

SMART MATERIALS

PAMETNI MATERIJALI

Danko Ćorić

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

Rewiev paper / Pregledni rad

Abstract
Shape memory alloys (SMA), some feromagnetic (FM) materials, feroelectric (FE) and piezoelectric ceramics show anomalous dimensional changes known as shape memory effect, magneto-striction, electro-striction and piezoelectric effect. However, there are remarkable difference in respect to maximum strain: up to 10% for shape memory alloys and two orders of magnitude less for feromagnetic and feroelectric materials. The advantages are that their dimensions can be modified not only by stress and temperature (SMA), but also by magnetic (FM) and electric (FE, PE) field. This results in competition, but also in distinctly different fields of application. In the countries with high level of technological development (USA, Japan, Germany) these materials are commercially applied in many fields, particularly in medicine and technic where they are used as sensors and actuators.
Keywords: shape memory, magneto-striction, electro-striction, piezoelectric effect

Sažetak
Slitine s efektom prisjetljivosti oblika (SEPO), neki feromagnetni (FM) materijali te feroelektrične (FE) i piezoelektrične (PE) keramike pokazuju specifične promjene dimenzija poznate kao efekt prisjetljivosti oblika, magnetostrikcija, elektrostrikcija odnosno piezoelektrični efekt. Međutim postoji značajna razlika s obzirom na iznos maksimalne deformacije: sve do 10% kod slitina s efektom prisjetljivosti oblika odnosno dva reda veličine manje kod feromagnetnih i feroelektričnih materijala. Prednosti su ovih materijala da se njihove dimenzije mogu modificirati ne samo naprezanjem i temperaturom (SEPO) već također i magnetskim (FM) ili električnim poljem (FE, PE). To rezultira njihovom međusobnom konkurencijom, ali također i bitno različitim područjima primjene. U zemljama s visokim stupnjem tehnološkog razvoja (SAD, Japan, Njemačka) ovi materijali nalaze komercijalnu primjenu na mnogim područjima posebice medicini i tehnici gdje se rabe kao osjetnici (senzori) i pokretači (aktuatori).
Ključne riječi: prisjetljivost oblika, magnetostrikcija, elektrostrikcija, piezoelektrični efekt

1. UVOD

Područje znanosti i inženjerstva materijala započinje razvoj prije nekoliko desetljeća s naglaskom na konstrukcijskim materijalima. Budući da je razvoj ovih materijala danas već prilično iscrpljen, a istovremeno se intenziviraju potrebe za novim materijalima funkcionalnih svojstava težište znanosti i inženjerstva materijala pomiče se s konstrukcijskih na funkcionalne materijale.

Jednu od skupina funkcionalnih materijala čine pametni materijali koji imaju sposobnost osjeta određenog podražaja i posljedičnog odgovora na podražaj na točno određen način. Funkcija osjetnika (senzora) zahtijeva se kod različitih primjena kao primjerice u kontroli vibracija (osjetljivost na naprezanje ili deformaciju), kontroli vijeka trajanja konstrukcije (osjetljivost na pojavu oštećenja), regulaciji temperature (toplinska osjetljivost) te u različitim zaštitnim i sigurnosnim primjenama (kemijska osjetljivost). Osjetnici naprezanja/deformacije/oštećenja mogu djelovati na električnom principu (piezootpornost), dielektričnom principu (piezoelektričan efekt) i optičkom principu (optičko vlakno). Kontrola temperature ostvariva je električnom metodom (Seebeckov efekt), dielektričnom metodom (piroelektrični efekt) i optičkom metodom (optičko vlakno). Kemijska osjetljivost postiže se elektrokemijskim i optičkim postupcima. Da bi pametni materijali mogli reagirati na ono što osjete oni moraju obavljati aktuatorsku (pokretačku) funkciju. Aktiviranje se odnosi na djelovanje naprezanja, deformacije, temperature, električnog ili magnetskog polja na aktuatorski element pri čemu on izvodi određeno gibanje ili generira naprezanje.

Postoji nekoliko skupina materijala koji djeluju kao senzori i/ili aktuatori koji pod utjecajem vanjskih podražaja mijenjaju oblik i dimenzije kao što su feromagnetni (FM) i feroelektrični (FE) materijali, piezolektrici (PE) te slitine s efektom prisjetljivosti oblika (SEPO), tablica 1.

Tablica 1. Pametni materijali i njihove značajke [1]

	Feromagnetni materijali	Feroelektrični materijali	Piezoelektrični materijali	Slitine s efektom prisjetljivosti oblika
Efekt	magnetostrikcija	elektrostrikcija	piezoelektrični efekt	pseudoelastičnost, jednosmjerni/ dvosmjerni efekt
Vrsta materijala	keramike, metali	keramike	keramike, polimeri	metali (neke keramike)
Iznos promjene oblika	~ 0,1%	< 0,1%	< 1%	< 10%
Inicijacija	magnetsko polje	električno polje	električno polje	temperatura, naprezanje, deformacija
Fazna transformacija	+	+	-	+
Histereza	uska	uska	uska	široka
Primjeri materijala	$TbFe_2$	$Pb_3MgNb_2O_9$, $BaTiO_3$	$Pb(Zr, Ti)O_3$, PVDF	NiTi, CuZn, CuAl

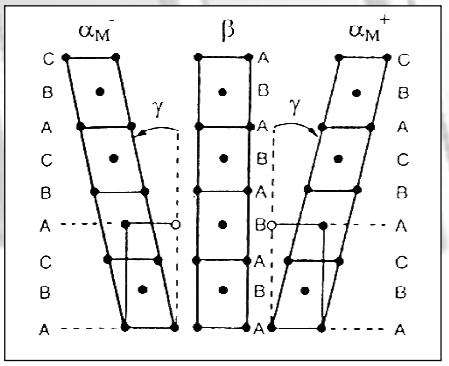
Feromagnetni materijali mijenjaju oblik pod utjecajem vanjskog magnetskog polja, feroelektrični i piezolektrični djelovanjem električnog polja, dok je kod slitina s efektom prisjetljivosti oblika promjena inducirana naprezanjem, deformacijom i/ili temperaturom. Nastupajući efekti redom su poznati kao magnetostrikcija, elektrostrikcija, piezoelektričnost te jednosmjerni efekt (pseudoplastičnost), dvosmjerni efekt i pseudoelastičnost.

2. SLITINE S EFEKTOM PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

Slitine s efektom prisjetljivosti oblika (skraćeno SEPO) predstavljaju relativno nove materijale koji se odlikuju specifičnim svojstvima kao rezultat sustavnih znanstvenih istraživanja. Već 1956. godine opisana su neka posebna svojstva β-CuZn slitine, a 1969. godine i β-NiTi slitine. Proizvodnja i primjena ovih slitina započela je 1975. godine.

Osnovni preduvjet za prisutnost efekta prisjetljivosti oblika je bezdifuzijska reverzibilna fazna pretvorba (transformacija) poznata pod imenom martenzitna pretvorba. Budući da je ova pretvorba osnovni mehanizam kaljenja čelika, čovjek je koristi već više od 3500 godina. Međutim, prvi put je znanstveno opisana prije cca. 100 godina u znanstvenom radu Adolfa Martensa (1850.- 1914.) po komu je i dobila ime.

Transformacija austenita (visokotemperaturne faze) s oznakom β(γ) u martenzit (niskotemperaturnu fazu) s oznakom α_M i obrnuto odvija se bez prisutnosti difuzijskih procesa te se promjena kristalne strukture ostvaruje istovremenim premještanjem svih atoma putem homogenog smicanja, slika 1.

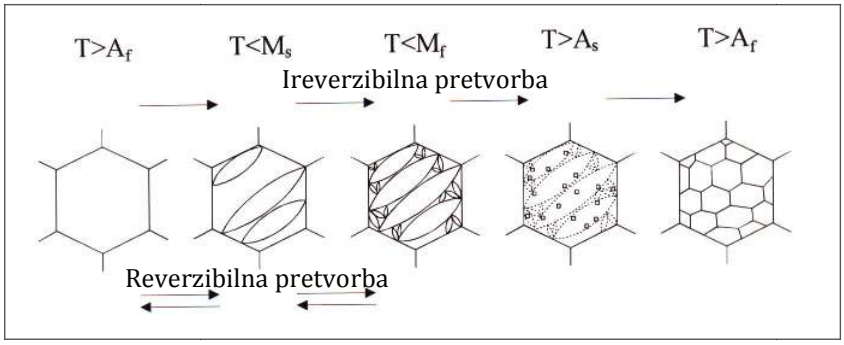


Slika 1. Martenzitna pretvorba smicanjem rešetke za smični kut γ [2]

Da bi se ostvarila promjena kristalne strukture potrebna je velika smična deformacije rešetke ("lattice variant" deformacija). Smicanjem rešetke odnosno istovremenim pomakom svih atoma dolazi do promjene u načinu njihova slaganja. Ovisno o smjeru smicanja formiraju se različito usmjereni martenzitni kristali (α_M^-, α_M^+).

Bitna značajka martenzitne pretvorbe je njena kristalografska reverzibilnost, što znači da se povratnom pretvorbom, $\alpha_M \Rightarrow \beta(\gamma)$, bez pogreške obnavlja izvorni austenitni kristal. U slučaju reverzibilne pretvorbe povratna reakcija tijekom zagrijavanja odvija se smičnom deformacijom suprotnog smjera čime se uklanjaju martenzitni kristali slijedom suprotnim onomu kod formiranja. Nije potrebna nova nukleacija β-faze kao u slučaju ireverzibilne pretvorbe, slika 2. Temperature M_s

i M_f označavaju početak i kraj martenzitne pretvorbe, a A_s i A_f početak i završetak austenitne transformacije.



Slika 2. Shematski prikaz reverzibilne i ireverzibilne martenzitne pretvorbe [3]

Poznato je niz fizikalnih čimbenika koji potpomažu reverzibilnost martenzitne reakcije, a time i prisjetljivosti oblika:

1) odsutnost difuzijskih procesa u temperaturnom području pretvorbe: $\Delta T=A_f-M_f$;
2) minimalna promjena volumena (ΔV) tijekom $\beta \Leftrightarrow \alpha_M$ pretvorbe;
3) velika smična deformacija rešetke γ;
4) kristalografska uređenost β-faze;
5) unutarnja plastična deformacija α_M-kristala bez promjene kristalne rešetke;
6) odsutnost magnetne pretvorbe tijekom strukturne transformacije.

U tablici 2 prikazani su neki legirni sustavi s prisjetljivošću oblika.

Tablica 2. Legirni sustavi s efektom prisjetljivosti oblika [4]

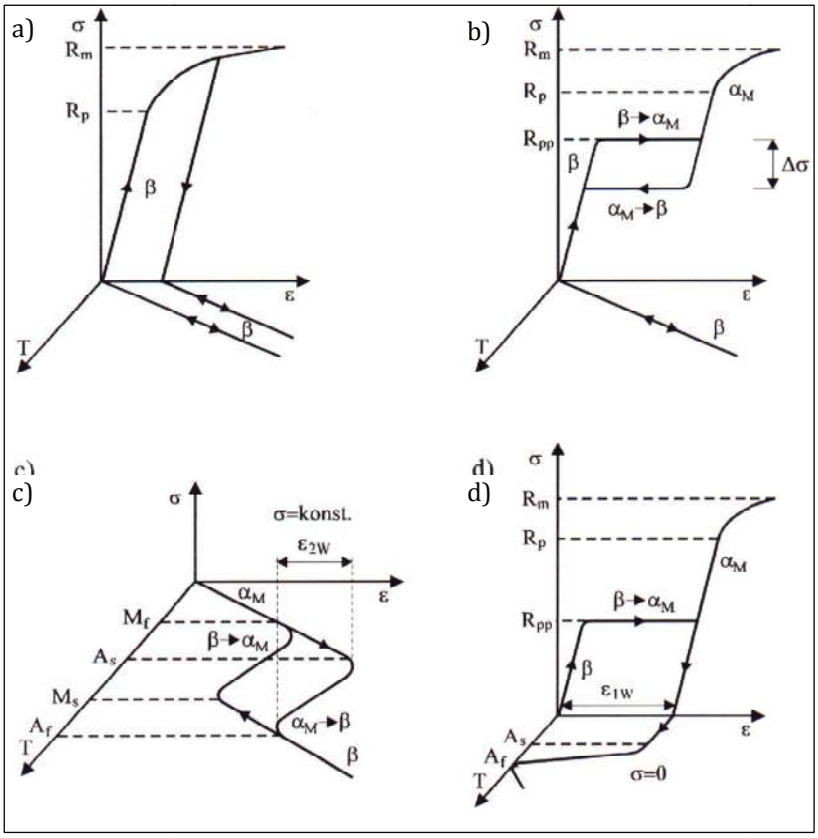
Visokotemperaturna faza	Kristalna pretvorba $\beta(\gamma) \Leftrightarrow \alpha_M$	ΔV	Magnetna stanja $\beta(\gamma) \Leftrightarrow \alpha_M$
β-CuZnX	BCC $\Leftrightarrow$ gusto slagana rešetka	≈0	p $\Leftrightarrow$ p
β-NiTiX	BCC $\Leftrightarrow$ gusto slagana rešetka	≈0	p $\Leftrightarrow$ p
γ-FeNiX	FCC $\Leftrightarrow$ BCC, BCT	+0,03	p $\Leftrightarrow$ f
γ-FeNiCoX	FCC $\Leftrightarrow$ BCC, BCT	< +0,02	f $\Leftrightarrow$ f
γ-FeMnX	FCC $\Leftrightarrow$ HCP	-0,01	p $\Leftrightarrow$ af

Što se tiče Fe-slitina one danas još nisu dovoljno istražene pa je i njihova primjena relativno skromna. NiTi slitine, poznate kao nitinol, često se koriste u medicini zbog dobre biokompatibilnosti, ali su vrlo skup materijal s cijenom nekoliko puta višom od Cu-slitina pa se danas intenzivno razvijaju upravo slitine na bazi Cu koje predstavljaju ekonomičniju alternativu u mnogobrojnim primjenama. Postojeće Cu-slitine s prisjetljivošću oblika razvijene su iz tri binarna legirna sustava: CuZn, CuAl i CuSn. Danas se u primjeni nalaze

uglavnom dvije vrste trokomponentnih slitina: CuZnAl i CuAlNi.

Slitine s prisjetljivošću oblika posjeduju sposobnost relativno velike reverzibilne deformacije ukoliko su izložene djelovanju naprezanja, plastične deformacije i/ili temperature. Dijagram na slici 3a) opisuje poznato ponašanje uobičajenog konstrukcijskog materijala (čelik, Al-slitina i sl.) koji se pod djelovanjem naprezanja deformira prvo elastično, a potom i plastično. Kod rasterećenja iščezava elastična deformacija, dok u materijalu trajno ostaje prisutna plastična deformacija.

Pseudoelastični materijal deformira se pod djelovanjem naprezanja prvo čisto elastično, a potom i pseudoelastično zbog mehanički inducirane $\beta \Rightarrow \alpha_M$ pretvorbe, slika 3b). Uvedena pseudoelastična deformacija razgrađuje se rasterećenjem uz histerezu naprezanja $\Delta\sigma$.



Slika 3. Ponašanje SEPO materijala u uvjetima naprezanja, deformacije i temperature [2]
a) ponašanje konvencionalnog materijala; b) pseudoelastičnost;
c) dvosmjerni efekt; d) jednosmjerni efekt (pseudoplastičnost)

Dvosmjerni efekt (slika 3c) ima za posljedicu reverzibilnu deformaciju iniciranu isključivo promjenom temperature. Promjena oblika nastupa hlađenjem između M_s i M_f temperature, a prvotni oblik uspostavlja se zagrijavanjem iznad A_f temperature. Da bi slitina pokazala dvosmjerni efekt potrebna je vježba ("training") koja omogućuje da se promjena oblika odvija bez djelovanja naprezanja, isključivo promjenom temperature.

Karakteristika jednosmjernog efekta (1W) ili pseudoplastičnosti (slika 3d) jest prividna plastična deformacija ε_{1W} koja se javlja pri naprezanju R_{pp} (pseudo-granica razvlačenja) kao posljedica

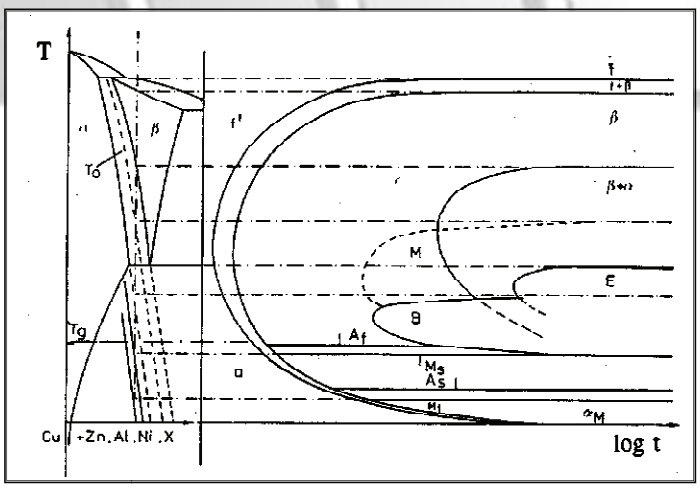
mehanički inducirane $\beta \Rightarrow \alpha_M$ pretvorbe. Ova pseudo-deformacija iščezava zagrijavanjem u austenitno područje kada dolazi do povratne $\alpha_M \Rightarrow \beta$ transformacije.

Slitine s efektom prisjetljivosti oblika zahtjevaju precizno podešen kemijski sastav jer su pretvorbene temperature koje imaju signifikantan utjecaj na eksploatacijske karakteristike slitine vrlo osjetljive na već male promjene sastava. Stoga je potrebna točnost legiranja veća od 0,1 %, a atomi legirnih elemenata moraju biti jednoliko raspoređeni u osnovnoj rešetki bez prisustva segregacija. Mikrostruktura SEPO materijala u principu mora biti monofazna: austenitna ili martenzitna. U lijevanom stanju SEPO materijali često su heterogeni (slika 4) te ih treba prikladnom toplinskom obradom dovesti u monofazno austenitno područje.



Slika 4. Mikrostruktura lijevane CuZnAl slitine [5]

Postupak zagrijavanja SEPO materijala u područje austenitne strukture (β) naziva se betatizacija. Kod binarnih NiTi-slitina betatizacija nije problem budući da je austenitna faza stabilna i kristalografski uređena sve do temperature tališta. Kod CuZn-slitina parametri toplinske ili termomehaničke obrade odabiru se iz dijagrama stanja i TTT dijagram za ove slitine, slika 5.

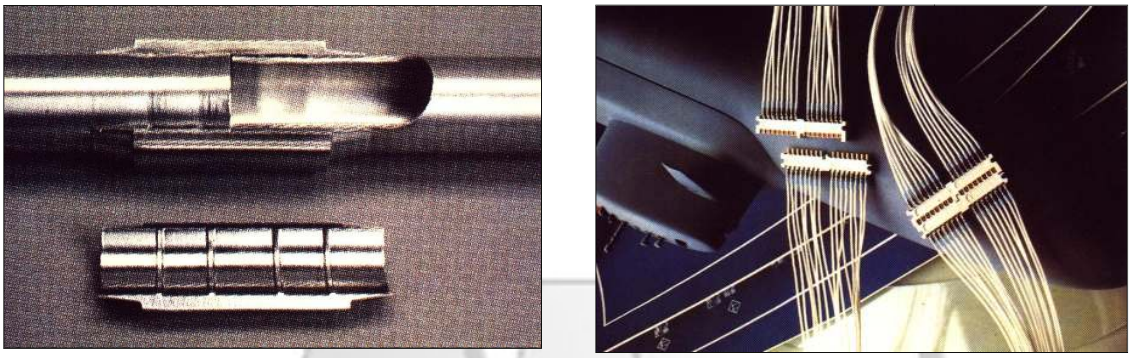


Slika 5. Dijagram stanja i TTT dijagram za CuZnX-slitine **[6]**

Slitina se mora toplinski obraditi pri visokoj temperaturi u području gdje se javlja neuređena, reverzibilno transformabilna visokotemperaturna austenitna struktura nakon čega slijedi gašenje kojim se onemogućuju nepoželjne reakcije čvrstog stanja u obliku "masivne" (M), bainitne (B) i

eutektoidne (E) reakcije te precipitacije. Na taj se način postiže monofazna austenitna struktura sposobna za reverzibilnu transformaciju.

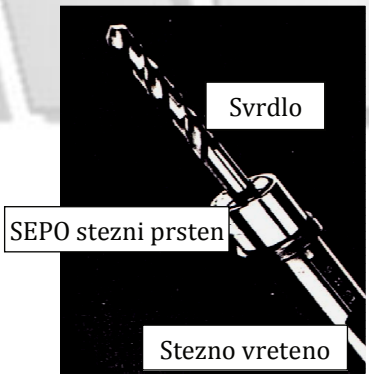
SEPO materijali posjeduju široko područje primjene, posebice u tehnici i medicini. Najpoznatiji primjer jednosmjernog efekta jest spajanje cijevi, slika 6a). Spojnica od SEPO materijala pothlađuje se ispod M_f temperature (100% martenzit), proširuje i natakne na cijevi koje treba spojiti. Zagrijavanjem na radnu temperaturu $T>A_f$ (100% austenit) spojnica se "prisjeća" početnog oblika i stezanjem ostvaruje čvrsti mehanički spoj. Na istovjetan način, uz pomoć jednosmjernog efekta, mogu se ostvariti i drugi mehanički ili električni spojevi u elektronici, slika 6b).



a) b)

Slika 6. Primjena jednosmjernog efekta [2]
a) spajanje cijevi; b) spajanje električnih kontakata

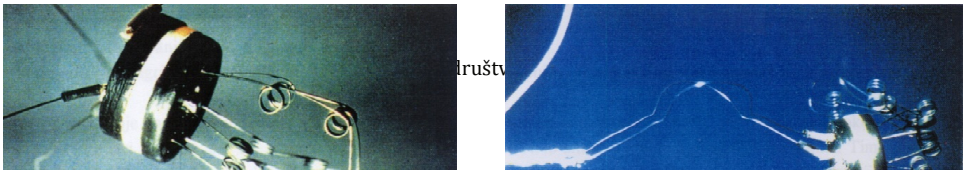
Slika 7 prikazuje rastavljivi spoj svrdla i steznog vretena koji funkcionira putem dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika.



Slika 7. Rastavljivi spoj svrdla i steznog vretena [7]

Za ovu primjenu prsten od SEPO materijala hladi se u tekućem dušiku ($T<M_f$) i pseudoplastično deformira te tako raširen navlači preko prorezanog steznog vretena. Zagrijavanjem na A_f temperaturu prsten se prisjeća izvornog oblika i steže svrdlo dovoljnom silom. Nakon istrošenja svrdla čitav alat se rashlađuje i prsten širi putem dvosmjernog efekta.

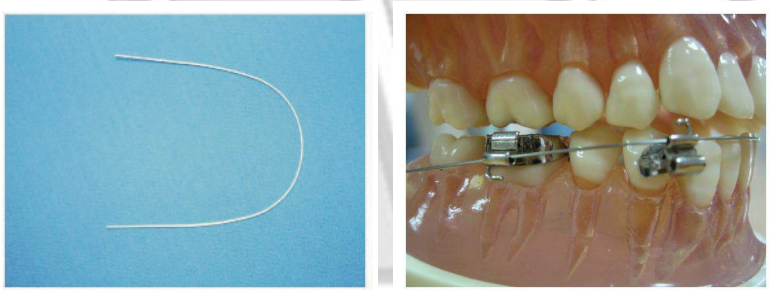
Od ovih se slitina uspješno može načiniti robot koji izvodi pokrete bez ikakvih elektromotornih ili pneumatskih pogona, slika 8.



Slika 8. Hvataljke robota dvosmjerne prisjetljivosti [2]

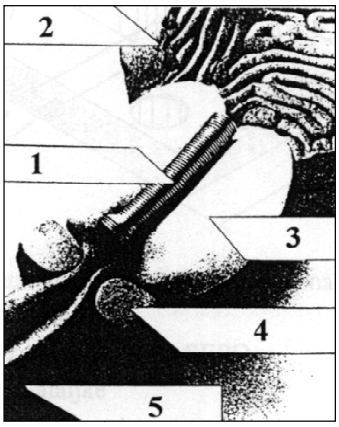
Hvataljke robota ostvaruju ciljano gibanje koristeći dvosmjerni efekt iniciran grijanjem (elektro otporno zagrijavanje) odnosno hlađenjem. Time se smanjuje potreba za konstrukcijskim elementima kakvi su uobičajeni u robotici što značajno doprinosi sigurnosti, smanjenju dimenzija i težine te potrošnji energije. Među ostalim eliminira se i potreba za podmazivanjem što je posebno važno u svemirskoj tehnologiji gdje konvencionalni mehanizmi podmazivanja kakvi su poznati na Zemlji često zakazuju.

NiTi-slitine s uspjehom se koriste u ortodonciji za ispravljanje nepravilnih zubiju, slika 9. Kada se pseudoelastično deformirana spojnica navuče na zube više nisu potrebna dotezanja kao kod klasičnih spojnica jer je sila tijekom ispravljanja zubiju uvijek ista.



Slika 9. Pseudoelastične zubne spojnice [8]

Široku primjenu ove slitine nalaze i u medicini. Kao primjer često se navodi potporanj za prostatu (slika 10) koji se koristi u slučaju njenog povećanja i otežanog mokrenja.



1-NiTi potporanj
2-Mokraćni mjehur

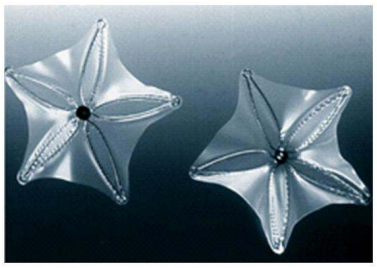
3-Prostata

4-Mišić
5-Mokraćna cijev

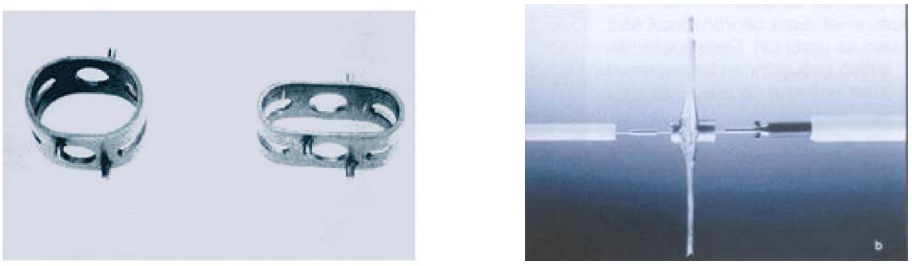
Slika 10. Potporanj za prostatu [7]

Potporanj (spiralna opruga) se uvodi u prostatu kroz mokraćnu cijev pri temperaturi $T<M_f$. Proširenje opruge ostvaruje se austenitnom pretvorbom malo iznad temperature ljudskog tijela (A_s=45 °C). Stoga se opruga ispire tekućinom zagrijanom na 50 °C, uslijed čega se širi i proširuje otvor mokraćnog mjehura. Ako je u bilo kojem trenutku potporanj potrebno izvaditi dovoljno je ispiranje hladnom otopinom kuhinjske soli (~10°C) kada se martenzitnom pretvorbom potporanj (opruga) stišće.

Od NiTi slitina uspješno se izrađuju i drugi elementi poput razmaknice kralježaka (slika 11) ili kišobrana koji proširuju krvnu žilu na mjestu suženja te zatvaraju oštećena područja tkiva, slika 12.



Slika 11. Razmaknica kralježaka [8]



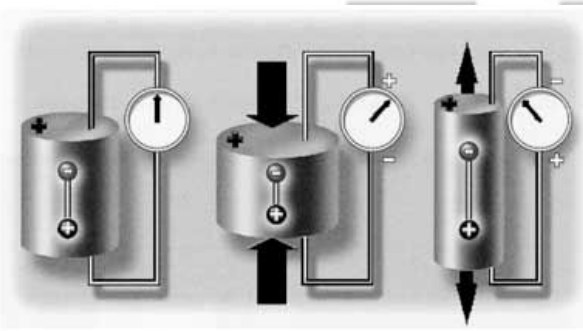
Slika 12. Kišobrani za proširenje krvnih žila i zatvaranje oštećenih područja tkiva [8]

3. PIEZOELEKTRIČNI I FEROELEKTRIČNI MATERIJALI

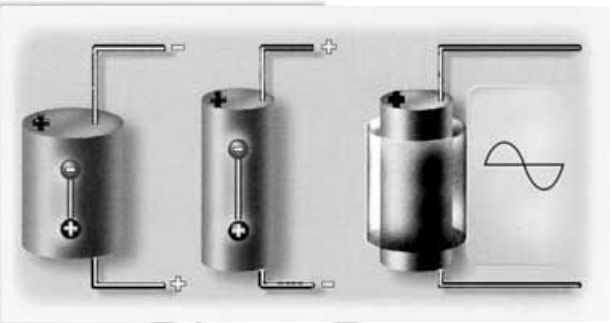
Piezoelektričnost i feroelektričnost su pojave karakteristične za dielektrične materijale. Dielektrični materijal je loš vodič elektriciteta tako da može podnijeti znatan električni napon pri čemu primijenjeno električno polje uzrokuje samo pomak naboja ali ne i njegov tok. Suprotno tomu, dobri električni vodiči poput bakra i aluminija, ne mogu podnijeti visoko električno polje, a da njime ne potekne struja.

3.1 PIEZOELEKTRIČNI EFEKT

Djelovanjem električnog polja na dielektrični materijal dolazi do električne polarizacije tj. odvajanja centra pozitivnog i negativnog naboja. Polarizacija uzrokuje korisno ponašanje kao što je pretvorba mehaničke energije u električnu (direktni piezoelektrični efekt) koja se temelji na promjeni polarizacije dielektričnog materijala pod djelovanjem naprezanja, slika 13, dok mehanizam pretvorbe električne energije u mehaničku (inverzni piezoelektrični efekt) uključuje interakciju između primijenjenog električnog polja i dielektričnog materijala iz čega proizlazi promjena dimenzija, slika14.



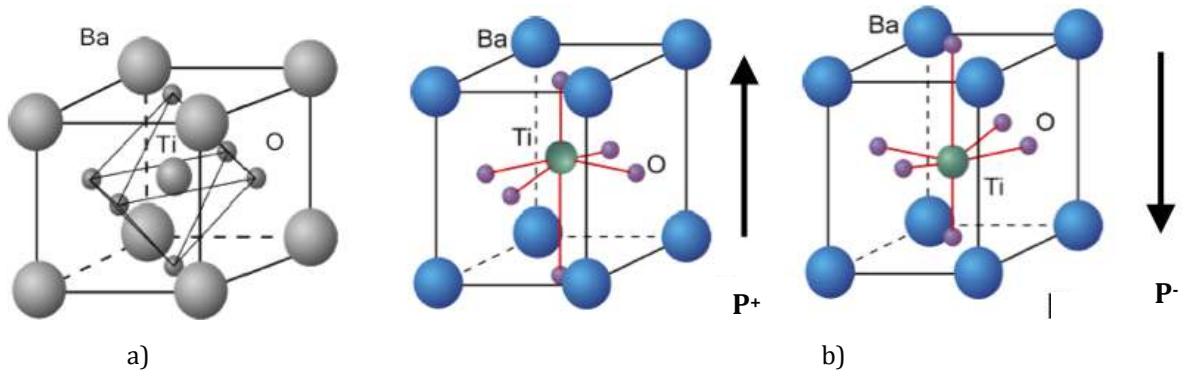
Slika 13. Direktni piezoelektrični efekt [9]



Slika 14. Inverzni piezoelektrični efekt [9]

Direktni piezoelektrični efekt koji generira napon koristi se za osjetnike deformacije/naprezanja dok se inverzni piezoelektrični efekt rabi za pokretače (aktuatore) koji ostvaruju ciljano gibanje ili generiraju naprezanje.

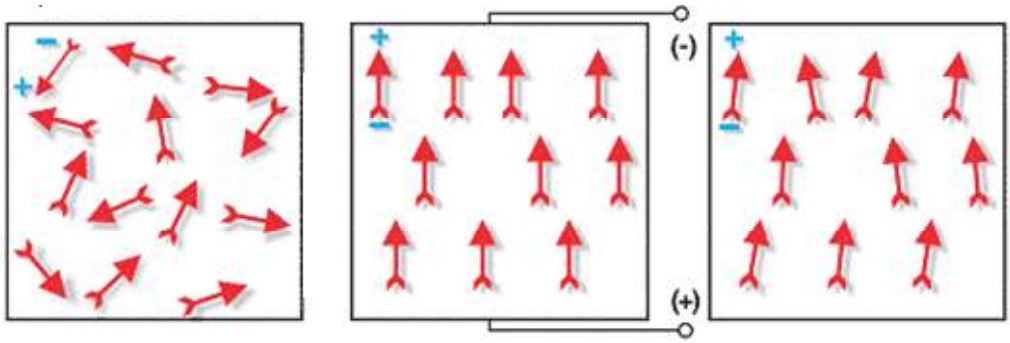
Piezoelektrični efekt je dobro poznat kod keramičkih materijala koji posjeduju neuređenu perovskitnu strukturu. Primjer perovskitne keramike je barijev titanat ($BaTiO_3$) koji ima nedeformiranu kubičnu strukturu perovskita iznad 120 °C i blago deformiranu tetragonalnu strukturu ispod 120 °C. Deformiranje strukture povezano je s polarizacijom zbog nesimetrije i posljedičnog odvajanja centara pozitivnog i negativnog naboja u jediničnoj ćeliji. Tetragonalna struktura $BaTiO_3$ je feroelektrična što znači da se formiraju spontano polarizirani električni dipoli koji se mogu okrenuti pod utjecajem vanjskog električnog polja, slika 15.



a) b)

Slika 15. Kristalna struktura barijeva titanata: a) kubična; b) tetragonalna [10]

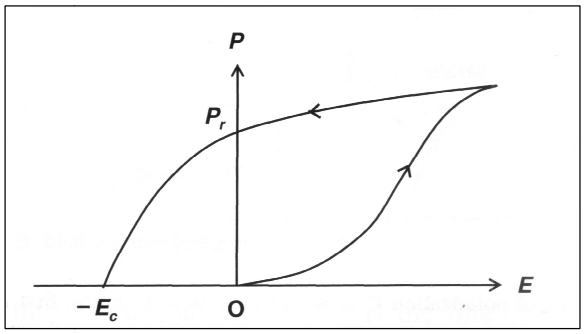
Ovakva polarizacija rezultira formiranjem domena čiji su krajevi svih električnih dipola okrenuti u istom smjeru, slika 16.



a) b) c)

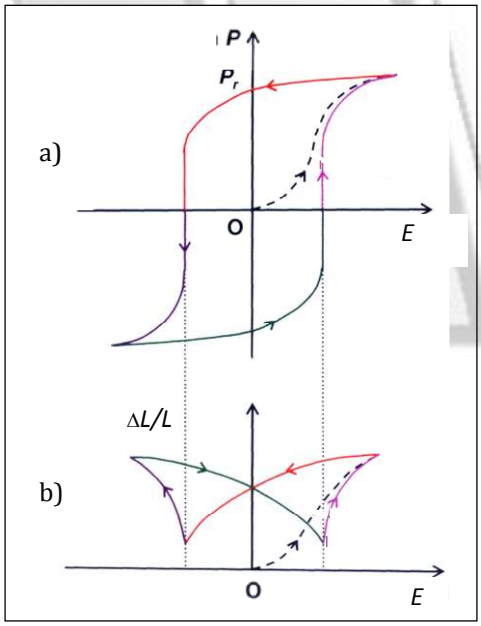
Slika 16. Električni dipoli domena [11]
a) slučajno orijentirane domene; b) usmjeravanje domena pod djelovanjem vanjskog električnog polja; c) zaostala orijentacija nakon uklanjanja električnog polja

Djelovanjem vanjskog električnog polja dolazi do gibanja granica domena pri čemu one povoljno orijentirane rastu, dok se druge smanjuju. Nakon što se sve domene poravnaju u smjeru električnog polja (E) i polarizacija (P) dosegne svoj maksimum (polarizacijsko zasićenje) smanjivanjem električnog polja ponovo se pojavljuju domene s dipolnim momentima koji nisu u smjeru E i one rastu. U isto vrijeme, skupljaju se domene s dipolnim momentima u smjeru E. Usprkos ovoj tendenciji, polarizacija neće u potpunosti iščeznuti uklanjanjem električnog polja već se javlja zaostala polarizacija P_r, slika 17. Da bi se polarizacija vratila na 0 mora se primijeniti električno polje suprotnog smjera. Ovo polje naziva se prisilno ili koercitivno polje (E_c).



Slika 17. Promjena polarizacije *P* s električnim poljem *E* [12]

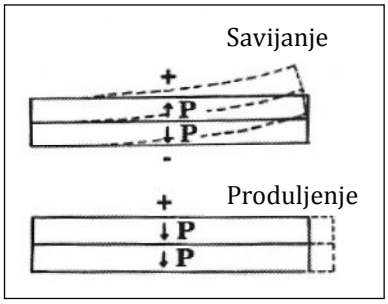
Kada je električno polje negativnije od -E_c, domene se počinju poravnavati u suprotnom smjeru dok polarizacija dostiže zasićenje u obrnutom smjeru. Ovo je poznato kao inverzna polarizacija. Za povratak inverzne polarizacije na nulu potrebno je pozitivno električno polje. Na taj način, cikličke promjene električnog polja rezultiraju zatvorenom petljom histereze, slika 18a). Promjena polarizacije uzrokuje promjenu deformaciju $\Delta L/L$ poznatu kao leptir krivulja, slika 18b).



Slika 18. (a) Krivulja polarizacije (*P*) u ovisnosti o električnom polju (*E*) kod prve primijene *E* (crtkana linija) i tijekom cikličkih promjena *E* (puna linija različitih boja) [12]

Materijali koji pokazuju ovakvo ponašanje su već spomenuti barijev titanat ($BaTiO_3$), ali i olovni titanat ($PbTiO_3$) i čvrste otopine kao olovni cirkonat-titanat ($PbZrO_3$-$PbTiO_3$, skraćeno PZT) i (Pb,La)-(Ti,Zr)O_3 (skraćeno PLZT).

Piezoelektrični elementi mogu sadržati jedan sloj piezokeramike (jednoslojna tehnologija) ili više aktivnih piezokeramičkih slojeva (višeslojna tehnologija). Za velike pomake koriste se višeslojni aktuatori koji mogu generirati i velike sile. Jedna od izvedbi je i bimorfna konfiguracija prikazana na slici 19 koja se sastoji od dvije trake piezoelektričnog materijala spojene na vrhu (bimorfna struktura) dok je drugi kraj konzolno učvršćen. Polarizacijom traka u suprotnim smjerovima jedna traka se produljuje a druga skraćuje čime dolazi do savijanja bimorfnog aktuatora dok trake polarizirane u istom smjeru rezultiraju produljenjem aktuatora.

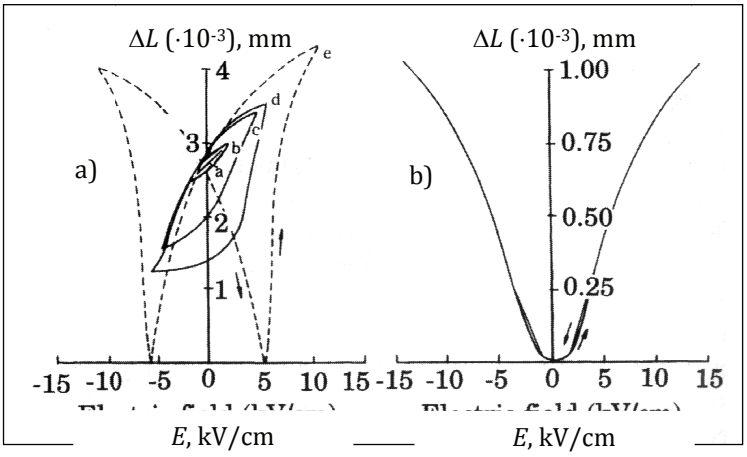


Slika 19. Bimorfna konfiguracija aktuatora sa dvije piezoelektrične komponente[12]

3.2 ELEKTROSTRIKCIJA

Za razliku od piezoelektričnih materijala koji pod djelovanjem električnog polja pokazuju usmjerenu promjenu dimenzija elektrostrikcija pretpostavlja dimenzijske promjene u svim smjerovima. Zato elektrostrikcija opisuje promjenu oblika dielektričnog materijala pod utjecajem vanjskog električnog polja. Također, za razliku od piezoelektričnog efekta elektrostrikcija ne rezultira nikakvim naponom ili strujom tj. primijenjeno naprezanje ne izaziva električno polje tako da se elektrostrikcija može koristiti u aktuatorske, ali ne i senzorske svrhe.

Deformacija uslijed elektrostrikcije je mala u poredbi s piezoelektričnom. Međutim elektrostrikcijski materijal ne pokazuje histerezu *P*–*E* krivulje i nelinearnost deformacije s promjenom električnog polja kao što je to slučaj s piezoelektričnim materijalom, slika 20.

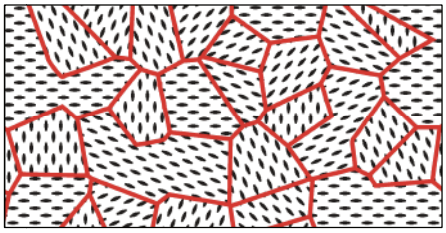


Slika 20. Usporedba inverznog piezoelektričnog ponašanja (a) i elektrostrikcijskog ponašanja (b) [12]

Najvažniji elektrostrikcijski materijali su perovskitne keramike na bazi $Pb_3MgNb_2O_9$ (skraćeno PMN) koje pokazuju deformaciju do 0,1% (tj. 10 μm po cm).

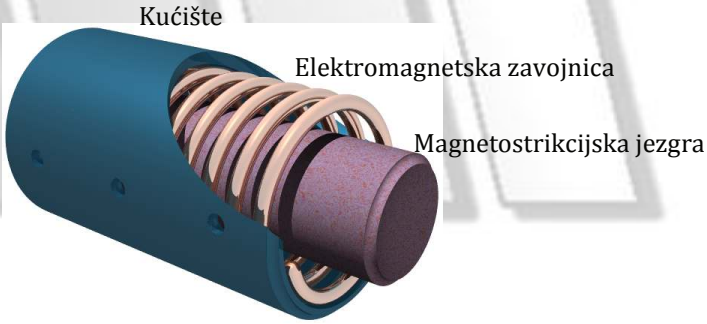
4. FEROMAGNETNI MATERIJALI

Feromagnetni materijali imaju magnetne momente atoma ili iona orijentirane u istom smjeru. Područje u kojem svi atomi (ioni) imaju magnetni moment u istom smjeru naziva se feromagnetna domena, slika 21. Primjeri feromagnetnih materijala su željezo (Fe), kobalt (Co), nikal (Ni) i gadolinij (Gd).



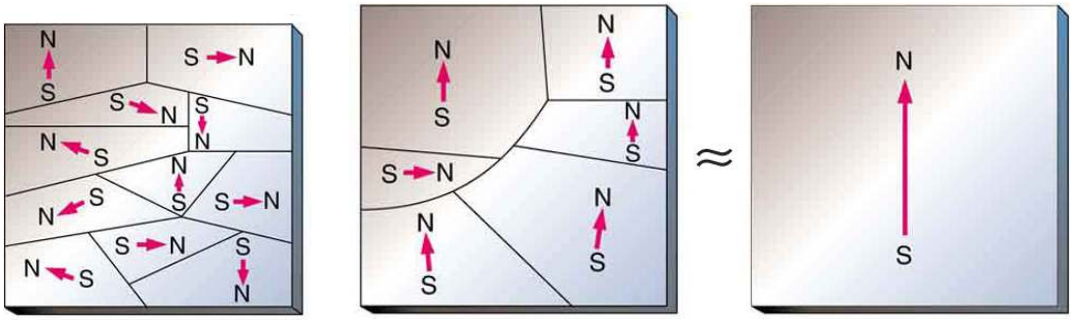
Slika 21. Feromagnetne domene s jednako usmjerenim magnetnim momentima susjednih atoma ili iona [13]

Jedno od specifičnih ponašanja feromagnetnih materijala je pojava magnetostrikcije. Magnetostrikcija se odnosi na promjenu dimenzija fermomagnetnog materijala pod djelovanjem vanjskog magnetskog polja. Na taj način magnetska se energija pretvara u mehaničku što omogućuje funkciju aktuatora (pokretača), slika 22.



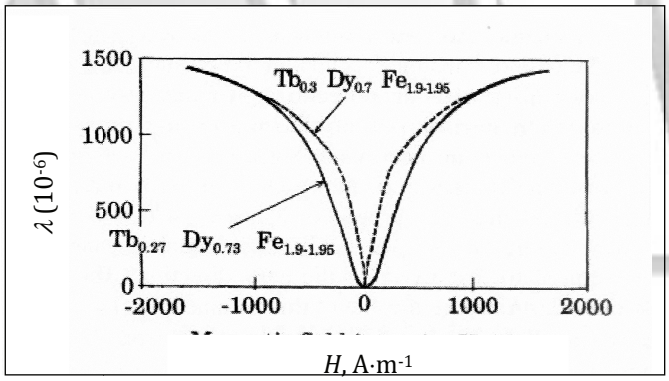
Slika 22. Elektromagnetski pretvornik [14]

Kada na feromagnetni materijal ne djeluje vanjsko magnetsko polje magnetski momenti različitih domena međusobno se poništavaju, slika 23a). U prisutnosti magnetskog polja domene se usmjeravaju odnosno rastu domene s magnetskim momentima u smjeru polja, a one druge iščezavaju što rezultira promjenom dimenzija, slika 23b).



Slika 23: a) Nemagnetizirani feromagnetni materijal sa slučajno orijentiranim domenama; b) Usmjeravanje domena djelovanjem vanjskog magnetskog polja (S-južni pol, N-sjeverni pol) [15]

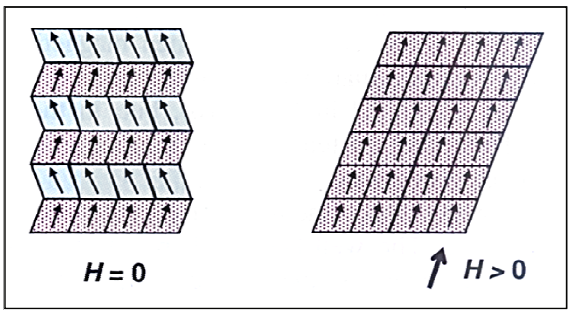
Male magnetostrikcijske deformacije koje se javljaju kod prijelaznih metala (Fe, Co, Ni) nisu prikladne za pokretače (aktuatore). Veće magnetostrikcijske deformacije pokazuju elementi rijetkih zemlja kao samarij (Sm), terbij (Tb) i disprozij (Dy). S druge strane oni imaju nisku Curievu temperaturu (< 240 K) tako da su na sobnoj temperaturi paramagnetni bez sposobnosti magnetostrikcije. Niska Curieva temepratura ovih elemenata može se ublažiti legiranjem s prijelaznim metalom čime nastaje intermentalni spoj. Takvi intermetalni spojevi su primjerice: $SmFe_2$ (samfenol), $TbFe_2$ (terfenol) i $DyFe_2$. Ternarna legura sastava $Tb_XDy_{1-X}Fe_2$ poznata još i kao Terfenol-D pokazuje najveću magnetostrikcijsku deformaciju među svim komercijalno razvijenih materijala, slika 24.



Slika 24. Ovisnost magnetostrikcijske deformacije (λ) o magnetskom polju (H) [12]

4.1 FEROMAGNETNA PRISJETLJIVOST OBLIKA

Feromagnetna prisjetljivost oblika (skraćeno FSM efekt) karakteristična je za materijale koji pokazuju reverzibilnu magnetostrikcijsku promjenu dimenzija. Ovaj se efekt najčešće odnosi na deformaciju martenzitne faze pod djelovanjem magnetskog polja. Polje uzrokuje usmjeravanje magnetnih momenata kristala dvojnika tako da područja s magnetskim momentima u smjeru polja rastu sve dok ne postanu dominantna, slika 25.



Slika 25. Efekt feromagnetne prisjetljivosti oblika [12]

Usmjeravanjem magnetnih momenata dolazi do promjene dimenzija poznate kao magnetoelastična deformacija. Kako se radi o reverzibilnom efektu deformacija iščezava prestankom djelovanja magnetskog polja i materijal se vraća u početni oblik. Feromagnetna prisjetljivost oblika može se koristiti za pokretače (aktuatore) upravljane magnetskim poljem. Primjeri legura feromagnetne prisjetljivosti su Ni_2MnGa, FePd i Fe_3Pt.

LITERATURA

[1] E. Hornbogen: Dimensional Changes Due to Phase Transformations: A Comparison of Shape Memory Alloys, Ferro-Electric and Ferro-Magnetic Materials, Bulletin Croatian Academie of Sciences and Arts, 4 (2) 2001, pp. 7-22
[2] E. Hornbogen: Legierungen mit Formgedächtnis, Westdeutscher Verlag, Opladen, 1991
[3] E. Hornbogen, N. Jost: Alloys of Iron and Reversibility of Martensitic Transformations, European Symposium on Martensitic Transformation and Shape Memory Properties, Journal de Physique IV (2001) 1, str. C4-199 do C4-210
[4] E. Hornbogen: Reversibility and Hysteresis of Martensitic Transformations, Phys. Stat. Sol. (b) 172 (1992), pp. 161-172
[5] D. Ćorić, M. Franz: Properties of Thermally Treated CuZn27Al3 Shape Memory Alloy, Strojniški vestnik - Journal of Mechanical Engineering 55 (2009) 10, , pp. 623-632
[6] M. Franz, E. Hornbogen: Ausforming of a β-CuZn24Al9 Shape Memory Alloy, Zeitschrift für Metallkunde 86, München, pp. 31-34.
[7] G. Kubla, M. Mertmann, D. Treppmann: Legierungen mit Formgedächtnis-Entwicklungsstand und Perspektiven in Deutschland, Metall – 49 Jahrgang, Nr. 3, pp. 180-186
[8] L. Petrini, F. Migliavacca: Biomedical Applications of Shape Memory Alloys, Journal of Metallurgy, Volume 2011 (2011)
[9] ….Verband der Keramischen Industrie e.V. Brevier Technische Keramik, Informationszentrum Technische Keramik (IZTK) u suradnji s Technischen Kommission der Fachgruppe Technische Keramik, Selb, Deutschland, 2003.
[10] http://en.wikipedia.org/wiki/Poling_(piezoelectricity)#Mechanism
[11] http://www.intechopen.com/source/html/19252/media/image4.png

[12] Deborah D. L. Chung: Engineering Materials for Technological Needs – Vol. 2: Functional Materials – Electrical, Dielectric, Electromagnetic, Optical and Magnetic Applications, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2010.
[13] http://physbin.com/portfolio/imgs2/imgs_topic-051mag-g-elecdyn/magnetic%20domains.gif
[14] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/4b/Magnetostrictive_transducer.PNG
[15] http://cnx.org/content/m42368/latest/Figure_23_02_02a.jpg

NON-DESTRUCTION TESTING OF CONDENSER PIPES USING X-RAY MICROTOMOGRAPHY

Tomáš Dvorák, Andrea Adamčíková

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

Rewiev paper / Pregledni rad

Abstract

In this paper, there is described X-ray microtomogaphy technique as a technique suitable for nondestructive characterization of material such as detection and vizualization of defects in material. Main aim of the work is to introduce possibilities of using the X-ray microtomography in testing of the condenser pipes of nuclear reactor, which are susceptible to pitting corrosion on the outer side. Moreover, the pipes are sensitive to wall corrosion from inner side. Defect controlling of condenser pipes is currently performed via eddy current method. But, this method has some limitations and therefore, it is appropriate to integrate other non-destructive methods e.g. X-ray microtomogaphy technique.

Key words: nondestructive characterization, X-ray microtomography

1. Introduction

Reliability of energy facilities is long term and conceptually evaluated using modern equipment and approved procedures. Testing using non-destructive methods (NDT) is important to ensuring the reliability and safety of nuclear power. Condenser at nuclear power plant is the specific device in the secondary cooling circuit, which leads away useless water in the steam cycle. The main part of the capacitor consists of about 360 000 meters of the pipes made of copper alloy. Limiting feature of this device is its resistance to the influence of corrosive environments.
Factors affecting the corrosion resistance can be divided into:

- internal (thermodynamic stability, surface character, structure, composition)
- external (product temperature, aggressive media, the flow rate, composition of medium, etc.)

The chemical resistance of the material depends on not only the properties of the medium and its chemical composition, but on the microstructure and physical properties of the material and the conditions of the process of corrosion. The pipe of the condenser in terms of durability and resistance to surface fouling sensitive to the quality of the cooling water, which has to be constantly adjusted, not to endanger the service life of the pipes and to prevent corrosion, and deposits that have formed, which would reduce cooling efficiency. The main degradation mechanism of condenser pipes is pitting (pitting corrosion) or multiple pitting axial deployment on the outside of the tubes. Recently, however, were also identified indications of the inner wall of corrosion. Condenser pipes used to been regularly inspected and unfit tubes are blinded. Currently to control of condenser tubes is used eddy currents (eddy current), which is the smaller wall thickness changes very complicated because of the low resolution and time-consuming. Therefore, it would be appropriate to this method complemented by other NDT methods.

2. Background

2.1 Pitting corrosion of copper

Pitting corrosion is characterized as an extremely localized attack on the metal surface resulting in a small cavities or holes [1], [2] and is one of the most damaging forms of corrosion [3]. Copper is assumed to be immune to corrosion by water itself. Copper corrosion in water is based on an interpretation of conventional potential-pH diagrams where the copper immunity range extends well above the hydrogen electrode potential. Thus the copper corrosion in aqueous solutions has been found to involve electron or charge-transfer between (1) copper dissolution and (2) and (3) dissolved oxygen reduction reactions, which may be separated into partial or half-cell electrochemical reactions [4], [5],

Oxidation: $\mathbf{Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-}$ (1)

and

Reduction: $\mathbf{O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O}$ (2)
$\mathbf{O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-}$ (3)

representing equivalent reduction reactions in (2) acid and (3) neutral or alkaline solutions, respectively.

Pitting corrosion of copper tubes can be classified into several types according to the morphology, corrosion products and water in which it occurs. The main factors influencing the development of pitting corrosion are: quality of water, temperature, particles, high chloride residuals, alum coagulation, water softeners and other.

2.2 NDT – eddy current

The eddy-current method is widely used for the non-destructive testing of pipes because of its attractive features, such as very high detectabillity, high scanning speeds and no coupling medium with test specimens [6], [7].

Eddy currents are created through a process called electromagnetic induction. When alternating current is applied to the conductor, such as copper wire, a magnetic field develops in and around the conductor. This magnetic field expands as the alternating current rises to maximum and collapses as the current is reduced to zero. If another electrical conductor is brought into the close proximity to this changing magnetic field, current will be induced in this second conductor. Eddy currents are induced electrical currents that flow in a circular path. They get their name from “eddies” that are formed when a liquid or gas flows in a circular path around obstacles when conditions are right [8]. Advantages of the eddy-currents method are:

- sentive of a smal crack and other defect
- detects surface and near surface defects
- test probe does not need to contact the part
- inspection gives immediate results
- inspects complex shapes and sizes of conductive materials

Disadvantages of the eddy-current method are:

- only conductive materials can be inspected
- surface must be accessible to the probe

- reference standards needed for setup
- depth of penetration is limited

2.3 NDT - X-ray microtomography

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

X-ray microtomography measurement is composed of two basic steps – acquisition of projection and volume reconstruction. First step – acquisition of projections is illustrated in Fig. 1. In this phase the object under test is stepwise turned around the rotation axis at a small selected angle (e. g. 15´) and so called X – ray projections are measured. Projections are X-ray absorption images, which are created on two-dimensional detector after transition of beams through the object. The object is totally rotated at 360° at standard measurement conditions. During this one turn the selected number of projections is captured. In the case when the angle of rotation is 15´ (12´), the number of projections is 1440 (1800). During the acquisition it is important to ensure high mechanical stability of the object –dimensional stability and position of the object in a coordinate system of the microtomograph are important. In the case of small changes of a position or size of the object (often due to temperature drift), they can be corrected using special software, whereas in the case of major changes it is necessary to repeat the acquisition. After the acquisition is finished, the second step takes place - volume image reconstruction. It is a set of mathematical operations that are based on the so called inverse Radon transformation, when from the group of measured projections the 3D image of an object is reconstructed.

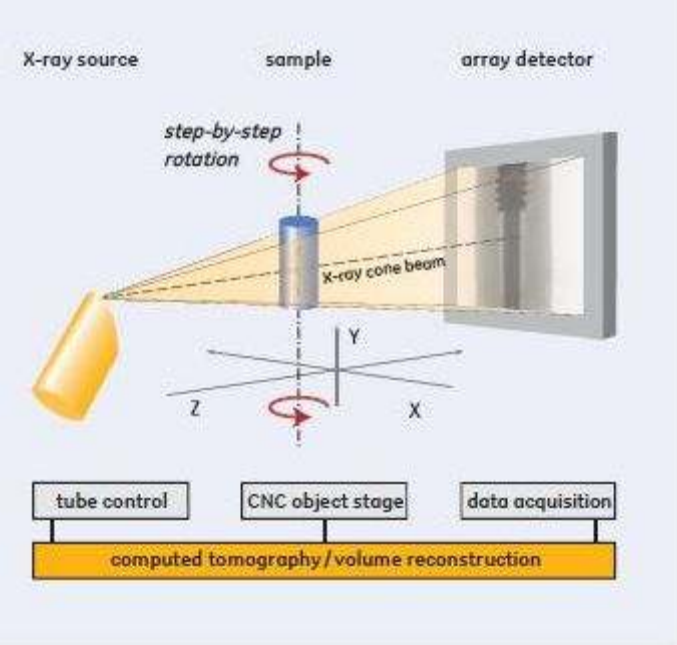


Fig. 1 Acquisition of projection – first step of microtomographic measurement [9]

3. Experimental and results

X-ray micro-tomography measurement device Nanotom 180 equipped with nano-focusing X-ray tube and maximal accelerating voltage 180kV [10] was used for non-destructive testing of the condenser pipes of nuclear reactor type VVER 440 made from copper alloy [11]. Dimensions of sample were: length 125 mm, outer diameter 22 mm and wall thickness 1 mm. Pitting corrosion on the inner wall of condenser pipe is showed in Fig. 2.

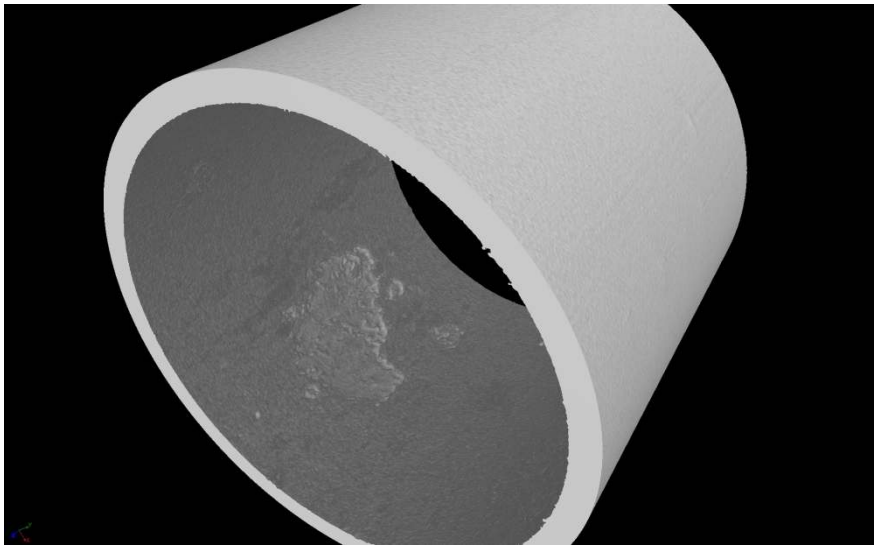
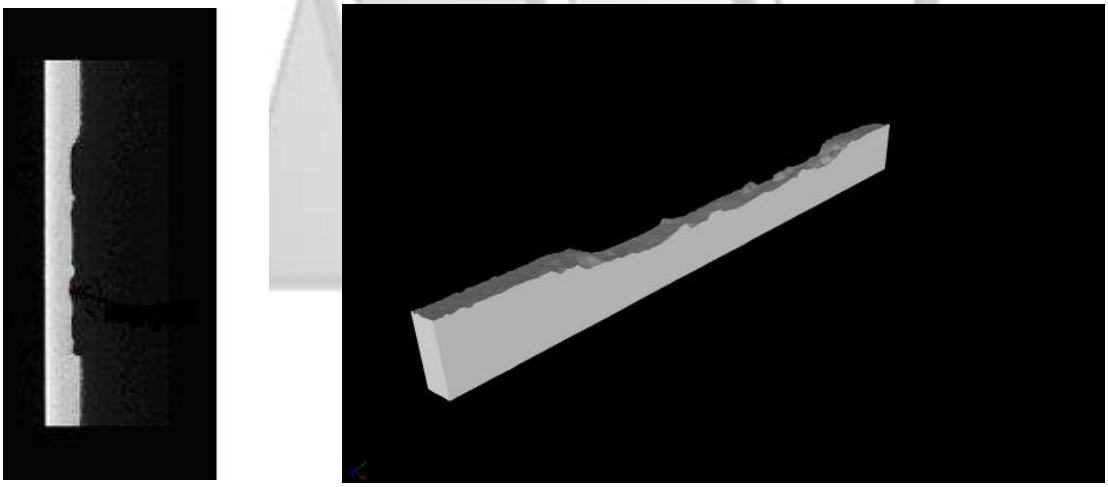


Fig. 2 Pitting corrosion on the inner wall of the pipe



a) *b)*

Fig 3 Detail of pitting corrosion on the inner wall of condenser pipe (wall thickness 1mm)

a) change of wall thickness in the longitudinal direction ,b) change of the wall thickness in the longitudinal direction in 3D

Fig. 3 shows the change of wall thickness in the longitudinal direction. Medium flowing through the condenser pipe caused the damage, which is a substantial change of the wall thickness from 1 mm to 0.6 mm.

This type of corrosion can be seen more often when the shape of the pit is narrow and deep, elliptically or wide and shallow. Pitting corrosion, when the shape of pit is elliptically, is presented in Fig. 4 - 5.

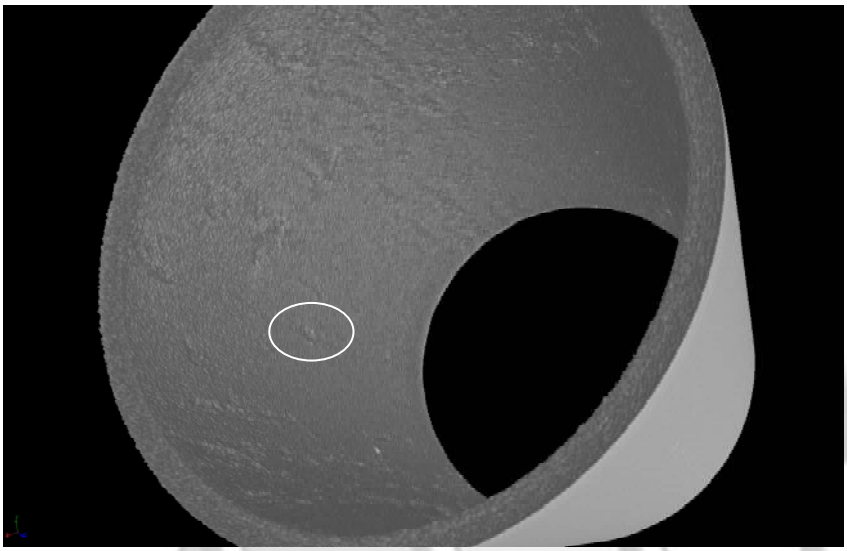
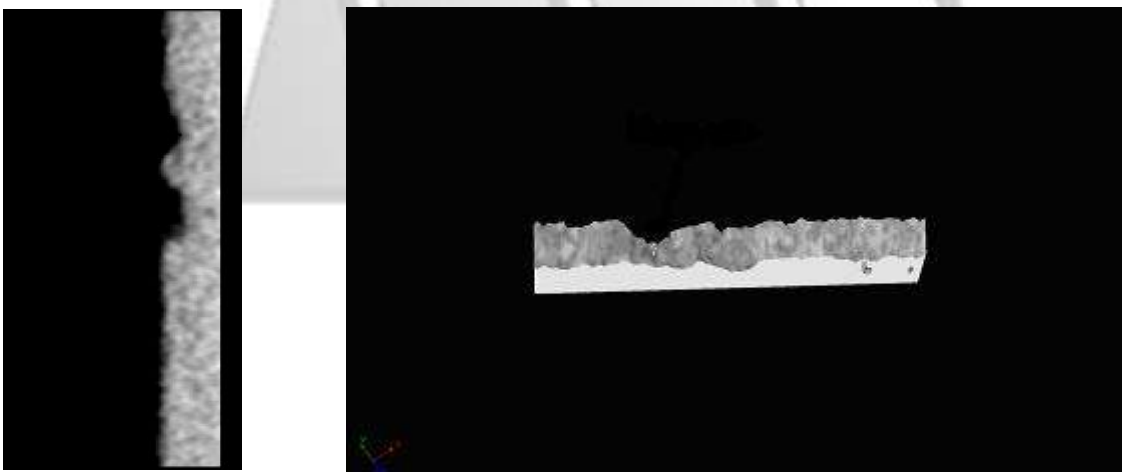


Fig. 4 Pitting corrosion on the inner wall of the pipe



a) *b)*

Fig. 5 Detail of pitting corrosion on the inner wall of condenser pipe (wall thickness 1mm)

a) change of wall thickness in the transversal direction , b) change of the wall thickness in the transversal direction in 3D

Fig. 3a and Fig. 5a shows changes in pipe wall thickness caused by the flowing medium. Wall thickness has changed by 0.4 mm, which corresponds to 40% reduction of the wall thickness. In those cases, when the change of wall thickness is clear, these pipes are removed.

4. Conclusions

Non-destructive testing of condenser pipes was made using X-ray microtomography. Achieved results show that this method of testing can be used to evaluate the damage to the pipes, but as a post process for a more detailed view of defects in laboratory conditions and to create graphical output. It can also be used to set other measuring devices for accurate detection of defects. Initial identification of defects condenser tubes must be done in other ways (eg by eddy currents).

Acknowledgements

This work was financially supported by the Agency of the Ministry of Education, Science, Research and Sport of the Slovak Republic for the Structural Funds of EU under the contract of Operational Programme Research and Development: ITMS project code: 26240220081, project name: Industrial Research Centre for operating lifetime of selected components of power plants, 5/2012 – 10/2014.

References

[1] S. V. Datla, M. I. Jyrkama, M. D. Pandey, Probabilistic modeling of steam generator tube pitting corrosion. In Nuclear Engineering and Design 2008; pp. 1771-1778.
[2] D. H. Hur, et al., Pitting corrosion and its Countermeasures for pressiruzed water reactor steam generator tubes. In Corrosion 2006; pp. 905-910.
[3] http://www.corrosionclinic.com/types_of_corrosion/pitting_corrosion.htm.
[4] M. Edwards, J.F. Ferguson, S.H. Reiber, The pitting corrosion of copper, AWWA 1997, pp. 74-90.
[5] S-H Lee et al., Investigation of pitting corrosion of a copper tube in a heating system. In Engineering Failure Analysis 2010; pp. 1424-1435.

[6] F. Forster, Sensitive eddy-current testing of tubes for defects on inner and outer surface. In Non-Destructive Testing 1974; pp. 28-36
[7] H. Fukutomi et al., Fast inversion method for crack identification in eddy current testing. In Inverse Problens in Engineering Mechanics 1998;
pp. 101-108
[8] http://www.ndted.org/EducationResources/CommunityCollege /EddyCurrents/Introduction/IntroductiontoET.htm
[9] http://www.ge-mcs.com/download/x-ray/phoenix-x-ray/GEIT-31105_EN_ Precision%20Comparison_CT_KMM%2009_10_low.pdf
[10] http://www.ge-mcs.com/en/radiography-x-ray/ct-computedtomography/ nanotom-s.html
[11] M. Hain, M. Nosko, F. Simancik, T. Dvorak, R. Florek, Proceedings of the Conference Measurement 2011, Smolenice, 27–30 April, 2011

SURFACE MODIFICATION OF CELLULOSE FABRIC USING LOW-TEMPERATURE PLASMA SYSTEM

MODIFIKACIJA POVRŠINE CELULOZNE TKANINE OBRADAMA NISKOTEMPERATURNOM PLAZMOM

Sanja Ercegović Ražić[1], Lorenzo Bautista[2]

[1] University of Zagreb Faculty of Textile Technology, Prilaz baruna Filipovića 28a, HR-10000 Zagreb

[2] Centre of Technological Innovation Leitat, Surface Treatments Unit, Terrassa (Barcelona) Spain

Rewiev paper / Pregledni rad

Abstract

Research related to the plasmas application are particularly actual in the development of ecological processing of textile materials with the purpose of obtaining materials required functional properties. The targeted was achieved by modification of surface properties of textile materials change, due to the different physical and chemical processes occurring in the interaction plasma and textile surfaces. More recent research application of plasma in the area of textile materials are focused on the development plasma as the physical medium for the direct application of various agents and particles for the modification the properties of the treated surface of the textile material. A particular challenge is achieving of multifunctional protective properties with the more economical and environmentally friendly processes conducted directly in plasma. This paper will present some results of surface modification of lyocell fabric after pretreatment plasma with oxygen and argon, and after treatment using the carboxylic acid (acrylic acid) and silver chloride processes in the plasma, analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Effect of plasma treatment on the chemical properties of the textile substrate using XPS and FTIR-ATR techniques were analyzed. All treatments were conducted on cellulose lyocell fabric of defined structural characteristics, using the low-pressure plasma LF-40kHz, under optimized process parameters.

Results indicate to plasma acting on the surface of the tested fabric, creating morphological changes into the form of light etching which becomes accessible for better binding of various chemicals and achieve the targeted modifications. Particularly significant is oxygen plasma treatments, which chemically and physically change the surface properties of the fabric, and enables a better binding of carboxylic acids deposited by PE-CVD process. XPS analysis results confirm such findings. It should be emphasized that such actions do not disturb the bulk properties of the fabric, and the procedures are carried out in dry, closed and environmentally reliable systems.

Keywords: low-temeprature plasma, cellulosic fabric, surface modification, SEM analysis, chemical properties –XPS analysis.

Sažetak

Istraživanja vezana uz primjenu plazme posebno su aktualna u razvoju ekoloških obrada tekstilnih materijala sa svrhom dobivanja materijala potrebnih funkcionalnih svojstava. Pritom se ciljanim modifikacijama površine postižu promjene svojstava tekstilnih materijala, zahvaljujući različitim fizikalno-kemijskim procesima koji se zbivaju u interakciji plazme i tekstilne površine. Novija istraživanja primjene plazme u području tekstilnih materijala usmjerena su na razvoj plazme kao fizikalnog medija za izravno nanošenje različitih sredstava i čestica za modifikaciju svojstava obrađene površine tekstilnog materijala. Poseban izazov je postizanje multifunkcionalnih zaštitnih svojstava uz što ekonomičnije i ekološki prihvatljivije procese provedene direktno u plazmi. U radu će biti prikazan dio rezultata modifikacije površine liocelne tkanine nakon predobrade plazmom uz kisik i argon, te nakon obrada karboksilnom kislinom (akrilnom kiselinom) i srebrovim kloridom postupcima u plazmi, analiziranih pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Utjecaj obrada plazmom na kemijska svojstva tekstilnog supstrata analiziran je primjenom XPS i FTIR-ATR tehnike. Sve obrade su provedene na celuloznoj liocelnoj tkanini definiranih konstrukcijskih karakteristika, primjenom niskotlačne plazme LF-40kHz, u optimiranim parametrima procesa.

Rezultati pokazuju da plazma djeluje na površinu ispitivane tkanine, stvarajući morfološke promjene u vidu laganog nagrizanja koja postaje dostupnija za bolje vezanje različitih kemijskih sredstava i postizanje ciljanih modifikacija. Posebno je značajna obrada kisikovom plazmom koja kemijski i fizikalno mijenja površinska svojstva tkanine, te tako omogućava bolje vezanje karboksilne kiseline nanešene PE-CVD postupkom. Rezultati XPS analize to i potvrđuju. Potrebno je naglasiti da se ovakvim postupcima ne narušavaju osnovna svojstva tkanine, a postupci se provode u suhim, zatvorenim i ekološki pouzdanim sustavima

Ključne riječi: niskotemperaturna plazma, celulozna tkanina, modifikacija površine, SEM analiza, kemijska svojstva –XPS analiza

INTRODUCTION

In recent years the interest of researchers have focused on the processes development of plasma as a medium for the direct deposition of particles, process of polymerization and creating centers for grafting modifiers on the textile surface [1-3]. A particular challenge is to achieve multifunctional protective fabrics using economically and environmentally acceptable processes.
The application of low-pressure plasma in order to improve the modification of properties of cellulose textiles by surface functionalization of textile materials and by deposition metal compounds was studied [4]. Changes in physical-mechanical and chemical properties of materials were determined using reliable standardized methods, changes in morphological characteristics using SEM microscopy, and changes in chemistry using FTIR-ATR and XPS elemental analysis.
The focus is on the application of plasma and its possible dual role: on the one hand, it is the surface functionalization of the cellulose substrate, and on the other hand, plasma should serve as a medium for the application of antimicrobial agents. Based on the results of the own previous studies [5, 6], it was assumed that the oxygen plasma pretreatment would cause the necessary physical-chemical activation of the surface layer of cellulose fibers and allow the sufficient deposition of the antibacterial agent on the substrate surface, without the application of other chemical auxiliaries.
The growing environmental and energy-saving conditions will also lead to the gradual replacement of many traditional wet chemistry-based textile processing, using large amounts of water, energy and effluents, by various forms of low-liquor and dry-finishing processes. Plasma technology, when developed at a commercially viable level, has strong potential to offer in an attractive way achievement of new functionalities in textiles [7].
In investigations of the effect of different pretreatments on the effects of treating cellulose fabrics with plasma and silver compounds organic acid pretreatment was also carried out, using the acrylic acid. Carboxylic acids are polar compounds and in favorable conditions they can form hydrogen and covalent bonds with cellulose, creating active centers, and this is the reason why they are used in this study too. In addition, under certain conditions plasma can initiate the polymerization of the surface layer and the formation of the polymer film, all of which can affect the binding of metal ions of antimicrobial agents [8].

MATERIALS AND METHODS

Materials

Plain weave lyocell fabric approximately the same structure and fineness of yarns (warp 31.3/weft 25.0 tex) was industrially prepared (desized and scoured). Fabrics in plain weave were produced on the weaving pneumatic machine Picanol omni+800 of national textile company Čateks. Some physical characteristics of tested sample are presented in the Table 1.

Table 1 Characteristic of the lyocell fabric used

Tested properties	Num. of threads (warp/weft) [cm^{-1}]	Thickness [mm]	Mass per unit area [g/m^2]	Fabric porosity [%]
Lyocell (CLY) fabric	21/19	0.293	120.1	73.1

Treatments were done using of the Low-pressure Plasma Systems type Tetra 30 PC LF-40kHz and type Nano LF-40kHz, both of Diener Electronic company. Oxygen (purity 99.99%) as non-polymerizing gas was used in experiments for surface activation of the samples. Acrylic acid (99.5%, extra pure) as a polymerizing vapour using *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*

process (PE-CVD) was applied. Dispersion with active component of AgCl (concentration of 4%) as commercial product named *Silpure FBR-5* was applied to the textile material using *Direct Plasma Deposition Process using argon* as carier gas (Ar-DPDP) for achieving of protective - antibacterial properties.

Plasma Treatments

Plasma surface activation was made on woven lyocell fabrics with low-pressure (LP) - plasma TETRA 30 PC LF laboratory system. Plasma system consist of square vacuum chamber volume of 34 L with four trays arranged symmetrically inside the chamber between five planar electrodes located at a constant distance and capacitively coupled through a matching network to a 40 kHz LF-generator (1.0 kW capacity). The standard part of plasma system is standard rotary vane pump; suction power of 16m^3/hour (from Leybold). All process parameters are fully PC controlled.

Surface Activation by Oxygen (O_2) Gas

Dried fabric samples (200 mm x 200 mm) were put on four symmetrically separated trays and subjected to oxygen plasma treatment for 5 minutes. During treatment flow rate was kept constant at 40 sccm. Working pressure was fixed at 0.4 mbar. Operating power was kept constant at 300 W.

PE-CVD Process using Acrylic Acid (AAc) as Monomer

Plasma polymerization processes using vapours of acrylic acid as precursor (monomer) were carried out. The vapours of pure acrylic acid monomer were introduced into the vacuum chamber at a working pressure of 0.3 mbar and constant flow rate at 40 sccm. An operating power was kept constant at 100 W. Treatment times of 10 and 30 minutes have been studied. At the end of low-pressure plasma treatments an air-flushing for 10 s followed by venting of the vacuum chamber for 60s have been done for each experiment.

Treatment with Silver-chloride Dispersion by Ar-DPDP Process

A dispersion of AgCl as commercial reagent was applied to the textile material using Ar-DPDP process. Application of silver ions using previously mentioned process in the low-pressure (LP) - plasma NANO LF laboratory system was performed under the following conditions: working pressure of 0.26 mbar, at operating power 150 W, working frequency of 40 kHz and process duration of 20 min. At the end of treatments venting of the vacuum chamber have been done.

Methods of analysis

Scanning electron microscopy (SEM)

The morphological changes of untreated, acrylic acid treated and with silver-chloride dispersion treated cellulosic fabric surfaces were investigated using JEOL 6060LV Scanning Electron Microscopy (SEM) technique. According to the technical specification of the equipment, the magnification range of the specimen is from 8x to 300 000x, which allows the study of the morphology of fibres in a wide range of possible changes, including a reliable determination of changes caused by plasma, for example. In all samples the surface was steamed using a mixture of 90% Au/Pd 10% to obtain a conductive fibres surface and allow its scanning. Testing of morphological changes for the purposes of this study was done with different magnifications, ranging from 2000x to 4000x.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

Photoelectron spectroscopy using X-ray (XPS or ESCA, electron spectroscopy for chemical analysis) is quantitative spectroscopic technique for determination of elementary chemical analysis, empirical formula of pure materials, chemical and electronic state of the elements that are found in material. Using this technique the chemical surface composition of the plasma treated cellulose fabrics was investigated. The measurements were performed with an PHI ESCA-5500 spectrometer under ultra high vacuum (UHV). Results of analysis of samples are presented as a general XPS spectra and C1s high-resolution spectra and allow identification of ratio of O/C content per sample.
XPS spectra obtained by irradiation of the lyocell sample with X-ray beams, whereby at the same time, kinetic energy and the number of electrons at a distance up to 10 nm from the analyzed material surface are measured. XPS detect all elements with an atomic number (Z) of 3 or more. Hydrogen (Z=1) or helium (Z=2) could not be detected due to the lower atomic number. Typical XPS spectra are the sum of the number of detected electrons (Y-axis) relative to the binding energy of detected electrons (X-axis). Each element gives characteristic peaks at characteristic binding energies, through which directly identifies each element within or on the surface of such materials, schematic presented at Figure 2.
In order to find out which functional groups were generated onto the lyocell fabric surfaces after plasma treatments, deconvolution analysis of C1s spectrum was performed. Each peak corresponds to the energies of the bonds between carbon atoms and oxygen C-C/C-H bond at 285.0 eV, C-O bond at 286.6 eV, O-C-O, C=O at 288.1 eV and OC=O at 289.5 eV. With a graphical representation of the XPS spectra, relative ratio of certain chemical groups were presented in Table3.

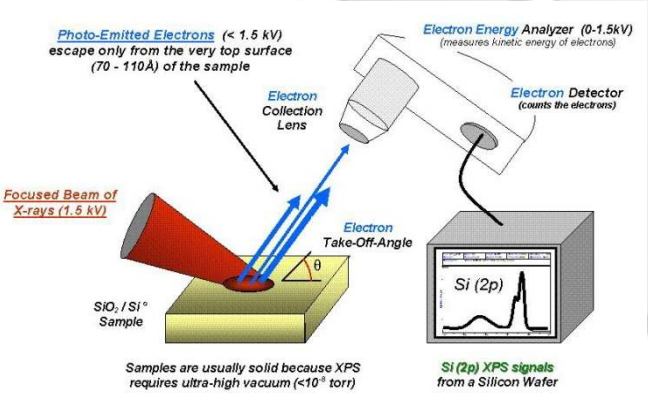


Figure 2 Representation of the monochromatic XPS system

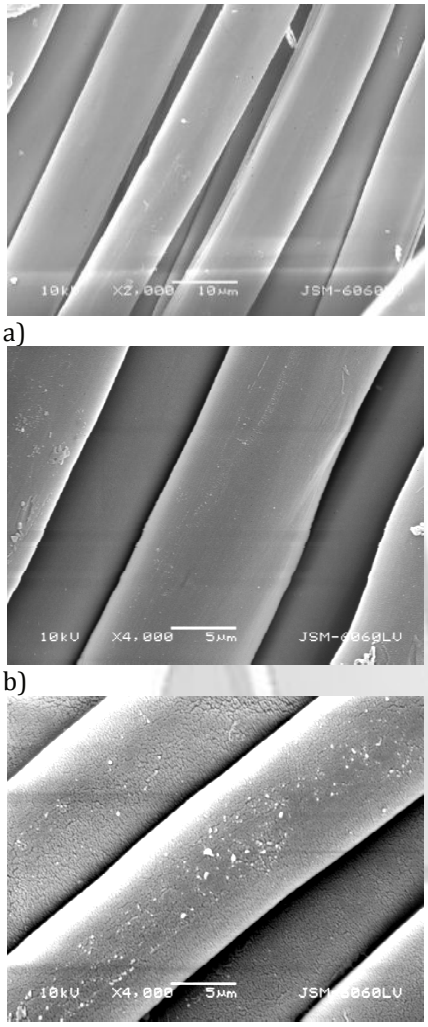
FTIR-ATR spectrophotometer

Since it is assumed that a successful pretreatment of samples with oxygen plasma and organic acids could result in forming new functional groups on the surface of cellulose fibers, a large number of spectral analyses of the samples using FTIR-ATR (*Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) carried out. The Spectrum GX Spectrometer made by the Perkin Elmer (installed at the University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Textiles) was used for investigations. Spectra of untreated samples and samples treated by different treatment processes were recorded in the range of wave numbers from 4000 to 500 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} and per 32 scans.

RESULTS AND DISCUSSION

Surface Analysis of tested samples by SEM technique

Micro-morphological analysis of untreated and plasma treated surface lyocell fibres using SEM microscopy was presented in the Figure 3 using magnification of 2000x and 4000x.



a)

b)

c)

Figure 3 SEM images of lyocell fibres, magnification 2000x and 4000x; a- untreated fibres; b- treatment using O_2 plasma; b- treatment by AAc and AgCl plasma processes (O_2/AAc/AgCl)

At the Figures 3 the appearance of lyocell fiber surfaces of fabric samples treated with a commercial antibacterial silver-chloride based agent, but after the pretreatment of samples using oxygen plasma followed by acrylic acid treatment (Figure 3c) in comparison with untreated samples (Figure 3a) or samples pretreated using oxygen plasma (Figure 3b) were presented. In comparison with untreated fibres surfaces, the surface of oxygen treated fibres is clean without surface organic or inorganic impurities. Such treated surfaces with oxygen in plasma are chemical and physical activated for next processes using plasma or some conventional technique. At the SEM images in c-variant the presence of silver particles on the fiber surface is clearly visible. At the same image of activated lyocell fibers (Figures 3c) made after oxygen plasma treatment in combination with acrylic acid and commercial AgCl-based

agent could be noticed that after such plasma treatment, lyocell fiber surface becomes coarser and rougher, and partially it looks like a cracked polymer film in which are silver particles incorporated.

XPS Analysis of surface chemical composition of lyocell fabrics

XPS analysis for detection of elemental chemical composition of tested samples are presented as a general XPS spectra in Figures 4-6 and as C1s high-resolution spectra in Figures 7-9. Results of C/O elements determined by electron emission (discharge) from the surface of the untreated lyocell fibers and after oxygen plasma and acrylic acid treatments are presented in the Tables 2 and 3.

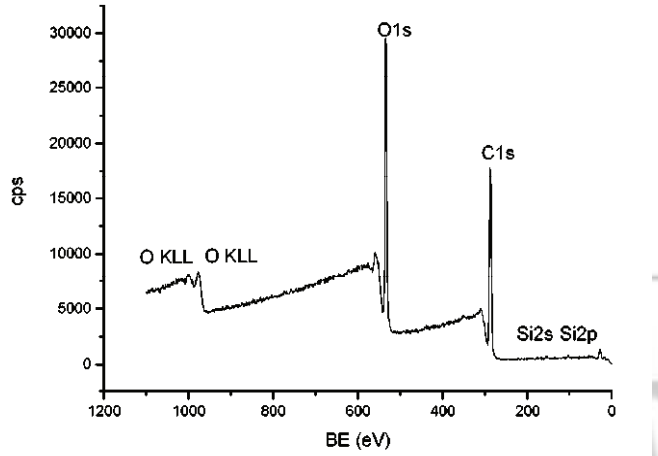


Figure 4 General spectra of untreated lyocell sample

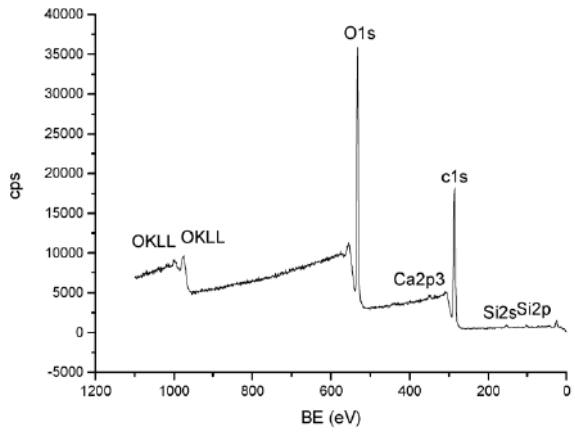


Figure 5 General spectra of oxygen pretreated lyocell sample

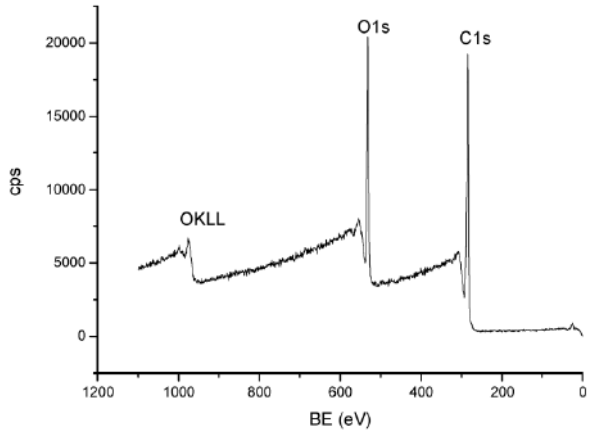


Figure 6 General spectra of treated lyocell sample using acrylic acid with PE-CVD process

Table 2 XPS data of general spectra of tested lyocell sample

Sample	**% C1s**	**% O1s**	**% Si2p**	**% Ca2p**
$CLY_{untreated}$	63.01	36.06	0.92	0
$CLY_{oxygen\ plasma,\ 5',\ 0.4\ mbar}$	58.99	39.62	0.95	0.44
$CLY_{oxygen\ plasma/acrylic\ acid,\ 30',\ 0.3\ mbar}$	74.23	25.77	0	0

According to XPS data in Table 2 it is visible that the oxygen plasma generate polar groups on the lyocell fiber surfaces, which was confirmed with decreased of C1s content while the content of O1s was increased. Contrary, the sample treated with acrylic acid after activation using oxygen plasma O/C ratio on the surface of the treated lyocell sample was decreased compared to the activated sample with oxygen plasma. It is confirmed with increased of C1s content for 15.24% while the content of O1s was decreased for 13.85%. PE-CVD processes using acrylic acid (AAc) considerably increase the carbon content on the surface of lyocell fibers regarding the composition of the fibres previously activated by oxygen LPP. The composition of acrylic-based polymer deposited by plasma on the surface of lyocell on the surface present a lower atomic concentration of oxygen (25.77 % O1s for lyocell) than the pure acrylate monomer (theoretically 40% O1s). Such results with great confidence could confirm the forming the polymer nanolayer of applied acrylic monomer onto the lyocell fabric surface using PE-CVD plasma process. In general, the superficial content of silicon and calcium is significantly lower than those for oxygen and carbon, which suggest that those compounds are present as superficial natural or synthetic impurities or as contamination of the samples during manufacturing or handling.

At the Figures 7-9 C1s spectra of high resolution of samples treated with acrylic acid were presented. The graphs are consisting of the general curve with appropriate peak (red curve marked at the graphs) and of individual curves with the corresponding peaks (green curves marked at each graphs). With a graphical representation of the XPS spectra are listed and percentages of certain chemical groups, presented in Table 3.

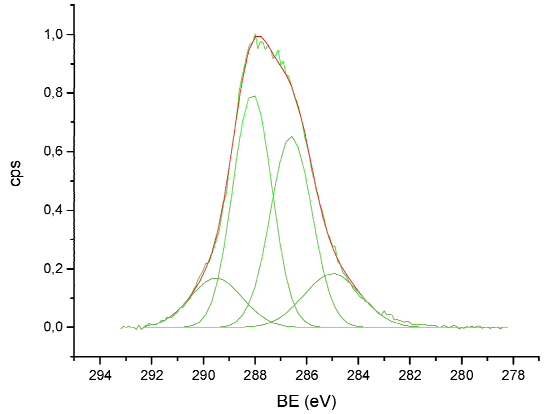


Figure 7 XPS C 1s high resolution spectra of untreated lyocell fabric

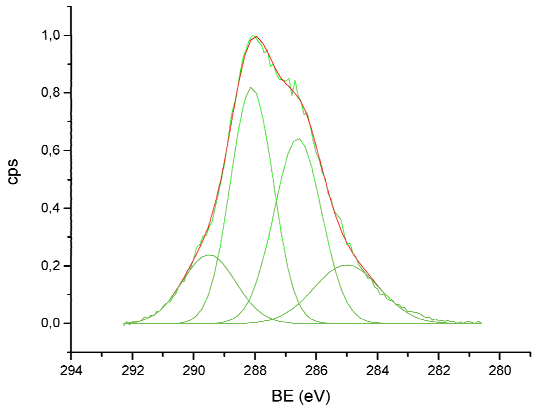


Figure 8 XPS C 1s high resolution spectra of lyocell fabric pretreated with oxygen plasma

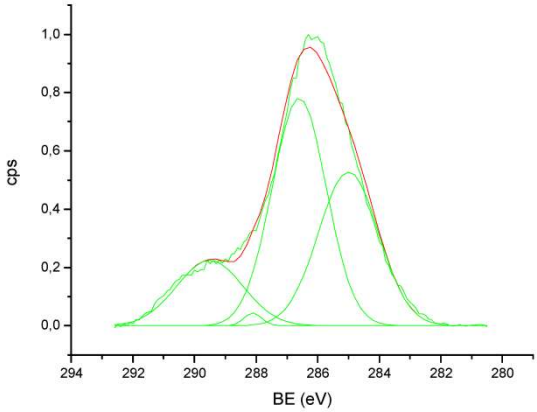


Figure 9 XPS C 1s high resolution spectra of lyocell fabric treated with oxygen plasma and acrylic acid by PE-CVD process

Table 3 XPS data of high resolution C1s spectra for tested lyocell sample

Sample	% C-C/C-H	% C-O	% C=O/O-C-O	% O-C=O
CLY$_{untreated}$	13.6	34.9	40.0	11.5
CLY$_{oxygen\ plasma,\ 5',\ 0.4\ mbar}$	14.6	33.4	37.9	14.1
CLY$_{oxygen\ plasma/acrylic\ acid,\ 30',\ 0.3\ mbar}$	35.3	47.3	0.9	16.6

PE-CVD processes using acrylic acid (AAc) considerably increase the C-C/C-H content and O-C=O content on the surface of lyocell fibers (Table 3), which confirms the deposition of a superficial layer based on the AAc monomer polymerized by PE-CVD processes on the fibers. A considerable high increase of the C-O functional groups from 33.4% to 47.3 % and high decrease of the content of C=O/O-C-O (from 37.9% to 0.9%) on the surface has been observed after PECVD processes using AAc, which suggests that the AAc-based monomer has polymerized on the surface of the fibers hiding the cellulose compounds and generating a high quantity of hydroxyl components.

FTIR-ATR Analysis of lyocell fabrics

Spectra of untreated lyocell samples and plasma treated samples were recorded in spectral region between 4000-500 cm^{-1}, with a resolution of 4 cm^{-1} and per 32 scans. The spectra were normalized to the absorption band at the wave number of 1314 cm^{-1}.

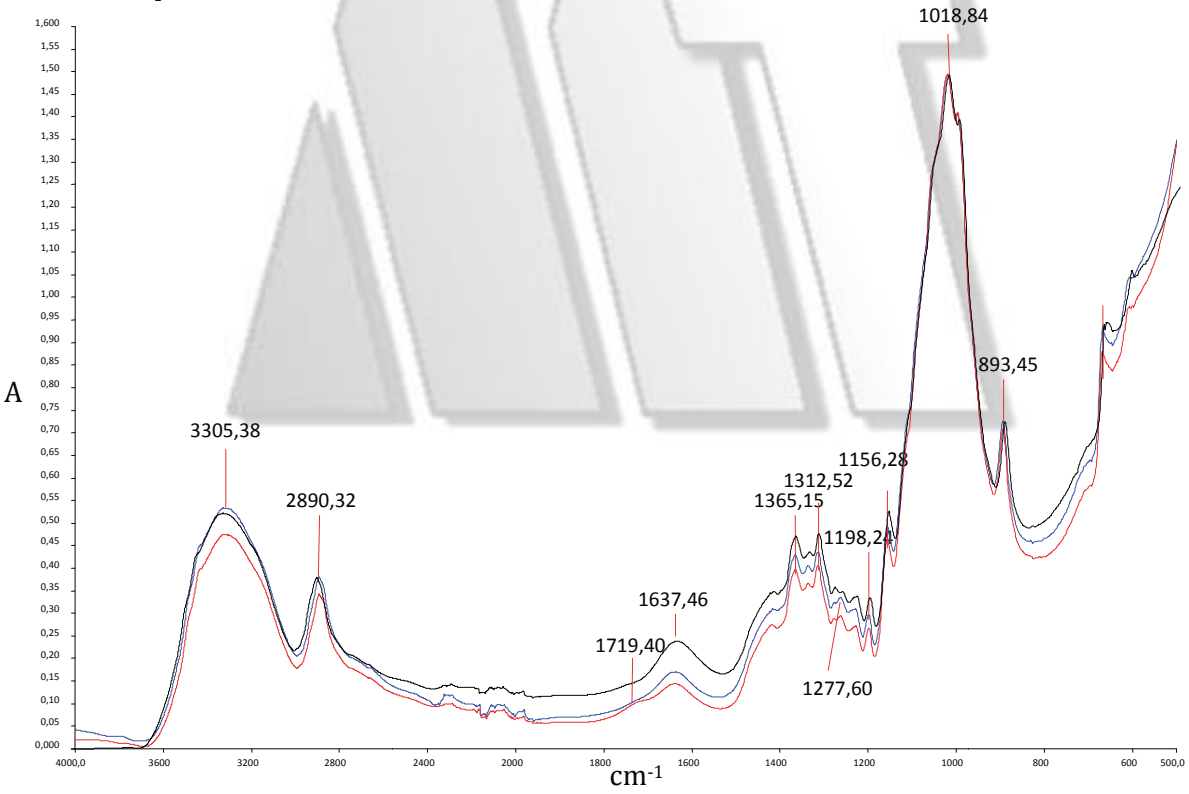


Figure 10 FTIR-ATR spectra of lyocell samples after treatment processes; each curve was marked: black line (---) for CLY I O_2, blue line (---) for CLY I O_2/AAc and red line (---) for CLY I O_2 /AAc/AgCl

At the Figure 10 absorption bands (peaks) in the area of so-called *cellulose finger print* spectral region between 1800-1500 cm^{-1}with characteristic wave numbers are marked at the spectra and identified as: absorption band at 1189 cm^{-1} is attributed to -OH group, at 1156 cm^{-1} to vibration of

C-C links, at 1018 cm^{-1} to C-OH secondary alcohol group; 1025 cm^{-1} to C-OH of the primary alcohol group; and at 895 cm^{-1} C(1)-O-C(4) symmetrical links in cellulose. According to results finger print of cellulose in defined spectral region was unchanged after processes with the plasma, but some changes at absorption band at 1637 cm^{-1} (is attributed to deformation of O-H-O molecules) and at band at 1719 cm^{-1} (attributed to the carbonyl group) implies on some changes occurred after acrylic acid plasma treatments but this technique could not detect the forming of AAc monomer polymerized nanolayer at the fibres surface, as well as XPS analysis.

CONCLUSIONS

According presented results it could be concluded that the plasma certainly acting on the surface of the lyocell fabric, creating morphological changes into the form of surface etching, which becomes more accessible for better binding of various chemicals and achieve of the targeted modifications.

Particularly significant is oxygen plasma treatments, which chemically and physically change the surface properties of the fabric, and enables a better binding of carboxylic acids deposited by PE-CVD process, as well as antibacterial agent by Ar-DPDP process. Beside activation of the fibres surface using oxygen plasma, the treated fibres surface was cleaned from impurities.

XPS analysis results confirmed such findings. It should be emphasized that such actions do not disturb the bulk properties of the fabric, and the procedures are carried out in dry, closed and environmentally reliable systems.

Generally, it could be remarked that the plasma technology and processes using plasma as physical medium represent a significant progress in process of functionalization and surface property modifications of treated materials, because the treatments are ecological acceptable, processes are certain without production of waste products, treatment were occurred at near ambient temperature, and with use of small amounts of chemical reagents for achievements of protective (antibacterial) properties for example.

REFERENCES

a. D. Hegemann, M. Mokbul Hossain, D. J. Balazs.: Nanostructured plasma coatings to obtain multifunctional textile surfaces, Progress in Organic Coatings, 58 (2007) 237-240.

[2] L. Bautista, et al.: Development of multifunctional textile surfaces by polysiloxane films using PECVD technique, Revista de Quimica Textil, 191 (2009) 12-20.

[3] Q. Wei et al.: Functionalization of Textile Materials by Plasma Enchanced Modification, Journal of Industrial textiles, 36 (2007) 4, 301-308.

[5] Ercegović Ražić S. et al.: Hydrophilicity Improvement of Cellulose Based Materials by Plasma, Proceedings of International Symposium of *the 41st International Symposium on Novelties in Textiles* (Simončić B. et al.) 27-29 May 2010, Ljubljana, Slovenia, 344-350.

[6] Ercegović Ražić S. et al.: Ageing Effect on Wettability Properties of Low-Pressure Plasma-Treated Cellulosic Fabrics, Proceedings of International Symposium of *the 5th International*

Textile, Clothing & Design Conference - Magic World of Textiles, (Dragčević Z.), Faculty of Textile Technology, 03-06 October 2010, Dubrovnik, Croatia, 570-575.

[7] G. Buyle: Nanoscale finishing of textiles via plasma treatment, Materials Technology, 24 (2009) 1, 46-51.

[8] D. E. Weibel et al.: Surface modification of polyurethane membranes using acrylic acid vapour plasma and its effects on the pervaporation processes, Journal of Material Science, 293 (2007) 124-132.

ACKNOWLEDGEMENT

We would like to express our appreciation to the University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Textiles, for scientific cooperation and the support in work with SEM technique and FTIR-ATR spectrophotometer.

This work was supported by the research related to „Development of high performance bio-composites reinforced with cellulose fibres from domestic sources", coordinator: Assoc. Prof. A. Tomljenović, Ph.D., funded by University of Zagreb.

COMPUTATIONAL APPROACH TO ROLLING CONTACT FATIGUE AND DAMAGE ANALYSIS OF MECHANICAL ELEMENTS

Gorazd Fajdiga[1] and Matjaž Šraml[2]

[1] University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, Slovenia
[2] University of Maribor, Faculty of Civil Engineering, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Contact fatigue is extremely important for all engineering applications involving localized contacts, such as gears, brakes, clutches, rolling bearings, wheels, rails, screw and riveted joints. In this paper a computational model for rolling contact fatigue damage analysis of gears is presented. The model considers the conditions required for the surface fatigue crack initiation and then allows for proper simulation of the fatigue crack propagation that leads to the appearance of small pits (pitting) on the contact surface. The model for prediction of identification of critical material areas and the number of loading cycles, required for the initial fatigue crack to appear, is based on Coffin-Manson relations between deformations and loading cycles, and comprises characteristic material fatigue parameters. The computational approach is based on continuum mechanics, where a homogenous and elastic material model is assumed and results of cyclic loading conditions are obtained using the finite element method analysis. The fracture mechanics approach together with the finite element method is then used for simulation of the fatigue crack growth. The virtual crack extension method, implemented in the finite element method, is used for simulating the fatigue crack growth from the initial crack up to the formation of the surface pit. Based on the computational results and considering some particular material parameters, the service life of gear flanks can then be determined from crack initiation and a crack propagation period.

Keywords: contact fatigue, crack initiation, crack propagation, numerical modelling.

INTRODUCTION

Mechanical behaviour of various machine elements, such as gears, brakes, clutches, rolling bearings, wheels, rails, and screw and riveted joints, are influenced by interaction between contact elements and surfaces. Surfaces in rolling and/or sliding contact are exposed to material contact fatigue. Contact fatigue can be defined as a kind of damage caused by changes in the material microstructure which results in crack initiation followed by crack propagation, under the influence of time-dependent rolling and/or sliding contact loads. The contact fatigue process can in general be divided into two main parts:

- initiation of micro-cracks due to local accumulation of dislocations, high stresses at local points, plastic deformation around inhomogeneous inclusions or other imperfections in or under the contact surface and
- crack propagation, which causes permanent damage to a mechanical element.

In this paper the pitting phenomenon of gears is addressed and the developed numerical model is used for determination of pitting resistance. The number of stress cycles N required for pitting of a gear teeth flank to occur can be determined from the number of stress cycles N_i required for the appearance of the initial crack in the material and the number of stress cycles N_p required for a crack to propagate from the initial to the critical crack length, when the final failure can be expected to occur.

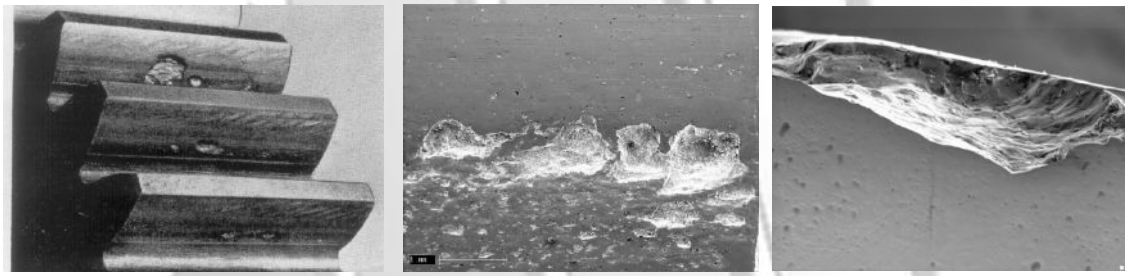


Figure 1. Typical surface pits on gear tooth flank [1].

SIMULATION OF CONTACT PROBLEMS

Initial surface cracks leading to pitting of gears are generally observed to appear in the contact area where high normal contact pressure is combined with significant sliding velocity, which results in additional frictional loading of the surface layer. The most critical contact loading conditions for initial crack formation and propagation are identified for rolling contact with sliding, where contact sliding and with that the effect of friction, is opposite to the direction of the rolling contact motion. The worst contact loading conditions appear when the gears teeth are in contact at the inner point of single teeth pair engagement (point B, Figure 2), where the surface-breaking initial cracks are expected to develop first [1]. This is also the case considered in all computations reported in this study. For computational simulations of surface pitting it is advantageous to use an equivalent

model of two contacting cylinders instead of simulating the actual contact of mechanical elements, Figure 2.

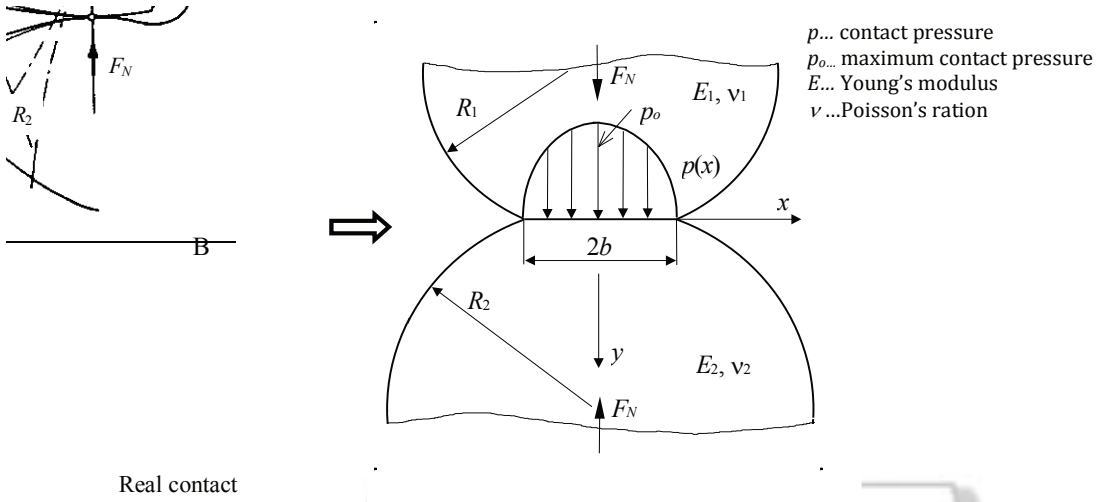


Figure 2. Idealisation of the contact problem

For the general case of elastic contact between two deformable bodies in a standing contact situation, the analytical solutions are well known. However, using general Hertzian equations [2], it is hard to provide the loading cycle history and/or simulation of a contact pressure distribution of the moving contact in the analytical manner. Therefore, the finite element method is used for simulating two-dimensional friction contact loading in this case and the same procedure is usually used when dealing with complex contact loading conditions (e.g. in case of gears analysis).

FATIGUE CRACK INITIATION ANALYSIS

The initiation of fatigue cracks represents one of the most important stages in the fatigue process. The position and mode of the fatigue crack initiation depends on the microstructure of a material, the type of the applied stress and micro- and macro-geometry of the specimen. The model for the fatigue crack initiation presented in this study is based on the continuum mechanics approach, where it is assumed that the material is homogeneous and isotropic, i.e. without imperfections or damage. A comprehensive model for the contact fatigue life prediction of mechanical elements should consider the time history of applied contact loads, regarding their range of variation. The rolling-sliding contact loads, typical of mechanical elements such as gears, wheels and rails, rolling bearings etc., are generally stochastic in a certain range. For the description of a general case of contact loading, one has to estimate the average normal and tangential contact forces for computational determination of surface and subsurface contact stresses. Normal contact forces can be appropriately determined by the Hertzian contact theory [2], while the tangential frictional forces can be considered using the Coulomb friction law. By applying these contact loading

conditions in a moving fashion along the contact area of the computational model (simulation of gear meshing), one can computationally determine the stress loading cycle for each observed material point (x_i, y_i) on or under the contact surface (Figure 3). The stress analysis of the generalised contact model is performed in the framework of the finite element method. An appropriate stress state for each observed material point is computed for each position of the moving contact loading (Figure 3). This procedure results in the generation of real stress loading cycles of material points in one pass of the rolling-sliding contact, which are necessary for the following contact fatigue analysis.

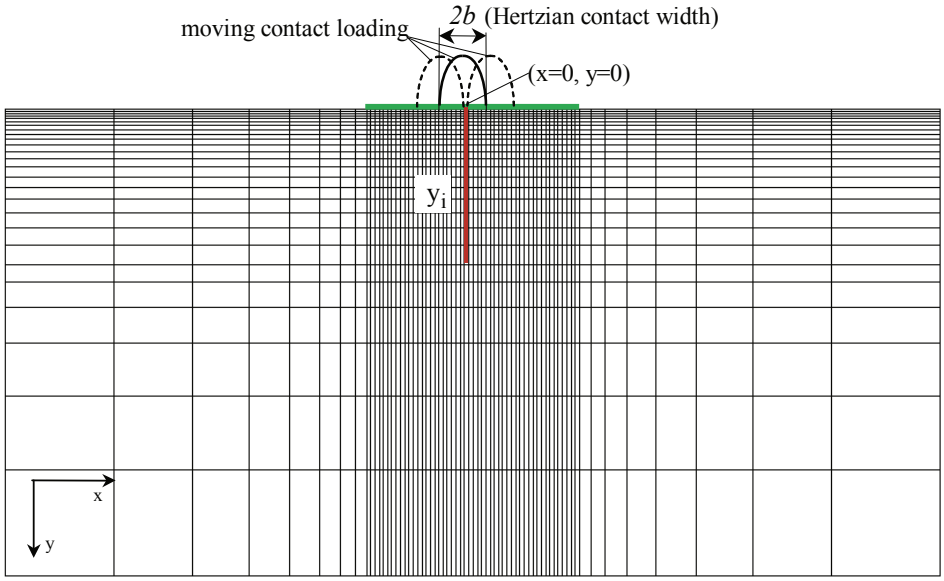


Figure 3. Finite element model for determination of contact loading cycles

In case the stress loading cycles are determined, the fatigue analysis for each observed material point could be performed. The methods for fatigue analysis are most frequently based on relation between deformations, stresses and number of loading cycles and are usually modified to fit the nature of the stress cycle, e.g. a repeated or reversed stress cycle [3-7]. The number of stress cycles required for a fatigue crack to appear can be determined iteratively with the strain-life method ε-N, where the relationship between the specific deformation increment Δε and the number of loading cycles N_f is fully characterized by the following equation [3-8]

$$\frac{\Delta\varepsilon}{2} = \frac{\sigma_a}{E} + \frac{\Delta\varepsilon_p}{2} = \frac{\sigma'_f}{E}\left(2N_f\right)^b + \varepsilon'_f\left(2N_f\right)^c, \tag{1}$$

Where σ_a is the stress amplitude, ε_p is the plastic deformation, b is the strength exponent, ε_f' the fatigue ductility coefficient, σ_f' the fatigue strength coefficient and c the fatigue ductility exponent. The following modified approaches of the strain-life method are most often used for fatigue calculations: Coffin-Manson's hypothesis (ε-N method), Morrow's analysis, and Smith-Watson-Topper (SWT) method [3-7]. The material curve (Figure 4) can be fully characterized by knowing some previously described material parameters and depends on which method of analysis is used. This curve is divided into an elastic component and a plastic component, which can also be plotted

separately. The transition point T (Figure 4) defines the difference between the high cycle fatigue (HCF) and low cycle fatigue (LCF) regimes.

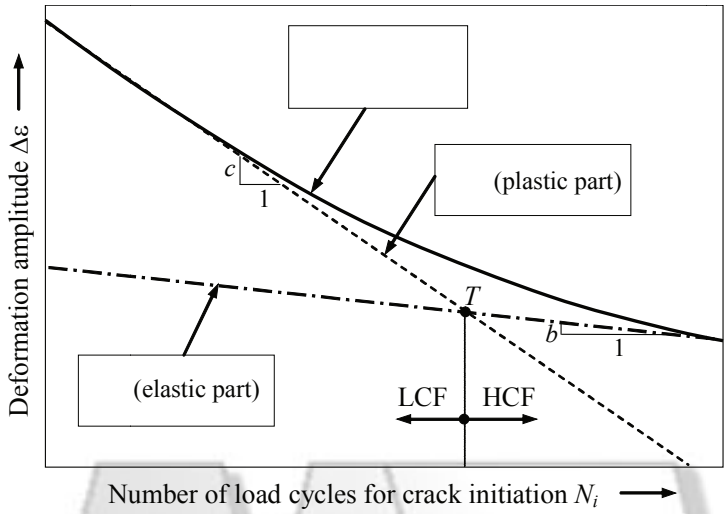


Figure 4. Strain-life method for the fatigue crack initiation

FATIGUE CRACK PROPAGATION ANALYSIS

Taking into account initiation of small crack lengths in the contact area of the meshing gears, the short crack theory can be used for describing crack propagation from the initial to the critical crack length (pits occurrence on the surface). The short crack growth is characterized by a successive blocking of persistent slip bands (PSB) with grain boundaries, which implies the discontinuous character of the crack growth process. Navarro and Rios [9] and Sun *et al.* [10] proposed the model where the crack growth rate da/dN is assumed to be proportional to the crack tip plastic displacement $\Delta\delta_{pl}$

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}N} = C_o\left(\delta_{pl}\right)^{m_o}, \tag{2}$$

where C_o and m_o are material constants that are determined experimentally [11]. In view of the numerical simulation, it is beneficial to express the crack tip plastic displacement δ_{pl} in terms of the stress intensity range ΔK. This relationship has been provided in the form [9]

$$\Delta\delta_{pl} = \frac{2\kappa}{G\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{1-n^2}}{n} \Delta K\sqrt{a}, \tag{3}$$

where G is the shear modulus, and κ=1 or 1−ν depending on whether screw or edge dislocations are being considered, with ν being Poisson's ratio. Parameter n describes the relative position of the

crack tip to the grain boundary (see Figure 5). The number of stress cycles required for a crack to propagate through each crystal grain is obtained with integration of Equation 2

$$N_j = \int_{a_{j-1}}^{a_j} \frac{da}{C_o\left(\delta_{pl}\right)^{m_o}}; \quad j = 1, 2, 3, \ldots, z \quad , \tag{4}$$

in which z is the number of grains transverse by the crack ($z=a/D$).

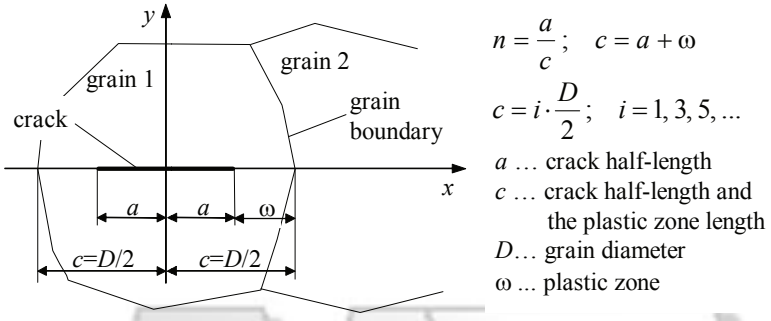


Figure 5. Schematic representation of the short crack growth

Integration limits a_{j-1} and a_j in Equation 4 are in each grain determined in relation to the critical value of parameter n. When n reaches the critical value $n=n_c$, the slip band extends to the next grain. The critical parameter n_c is given by [9]

$$n_c = \cos\left[\frac{K}{2R_e}\sqrt{\frac{\pi}{c \cdot n_c}}\left(1 - \frac{K_{th}}{K}\sqrt{n_c}\right)\right], \tag{5}$$

where R_e is the yield stress and K_{th} is the threshold stress intensity factor. This equation can be solved iteratively by Newton's method in three or four iterations by taking $n_c=1$ as the initial value. The total number of stress cycles N required for a short crack to propagate from the initial crack length a_o to any crack length a can then be determined as

$$N = \sum_{j=1}^{z} N_j \ . \tag{6}$$

As the crack extends through ten or more grains, the influence of the material structure on the crack growth becomes negligible and linear elastic fracture mechanic theory can be applied thereafter [11]. In the framework of the LEFM the propagation rate of long cracks can be described by the Paris' equation [12]

$$\frac{da}{dN} = C \cdot (\Delta K)^m, \tag{7}$$

where C and m are experimentally determined material parameters. However, this equation holds only before the crack reaches some critical crack length, when the crack growth rapidly increases until it becomes uncontrollable.

Expressing the plastic displacement $\Delta\delta_{pl}$ in Equation 3 in terms of the stress intensity range ΔK enables treatment of short and long cracks in a similar fashion. If the relationship between the stress intensity range and the crack length $\Delta K=f(a)$ can be derived in some way, the remaining service life of a mechanical element with the crack can be estimated with appropriate integration of rate Equation 2 (see [13]). Considering small crack lengths observed during pitting in the contact area of mechanical elements, only the theory of short cracks is usually needed for describing crack propagation from the initial to the critical crack length. For simple cases, the relationship between the stress intensity factor and the crack length $K=f(a)$ is available in the technical literature in analytical form [14]. However, for cases with complicated geometry and boundary conditions, it is necessary to use alternative methods for its determination. Here, the numerical procedure based on the Virtual Crack Extension Method in the framework of the finite element analysis is used for that purpose [15, 16].
For a more realistic simulation of fatigue crack growth, it is necessary to consider the influence of moving contact in the vicinity of initial crack as well as the influence of the lubricant on crack propagation. The moving contact can be simulated with different loading configurations (Figure 6). The influence of the lubricant on crack propagation is simulated with hydraulic pressure mechanism, where the lubricant pressure inside the crack is simply approximated with a uniform pressure distribution along the crack faces [15, 17], (Figure 6).

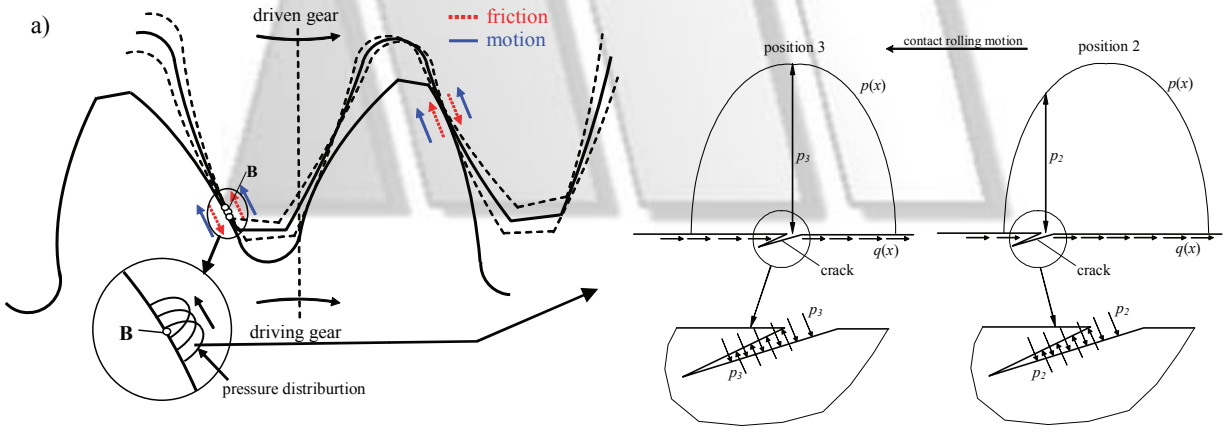


Figure 6. Meshing of gear pair a) and moving contact loading configurations in respect to the initial crack position b)

RESULTS AND DISCUSSION

The developed model has been used for the simulation of crack initiation and crack growth on a spur gear pair. The gear pair is made of high strength alloy steel 42CrMo4 with Young's modulus $E=2.1\cdot10^5$ N/mm^2 and Poisson ratio $\nu=0.3$. The maximum contact pressure $p_0=1550$ N/mm^2 acts at the inner point of single teeth pair engagement (point B,

see Figure 2 and 6), with the equivalent radius of gear teeth flanks R^*=10 mm. By using the Hertzian theory, the half-length of the contact area equal to b=0.274 mm and the Hertzian normal loading distribution $p(x)$ along the entire contact width of the gear flanks has then been determined. For all computations, the coefficient of friction μ=0.04 has been used, which is the average value for well-lubricated gears [18]. Therefore, the tangential loading $q(x)$ has been determined.

Fatigue crack initiation

The contact loading cycles have been determined using a substitutional finite element model (Figure 3). The determination of contact loading cycles is presented, and then further calculations of critical loading cycles for crack initiation are provided. The equivalent contact model is spatially discretised in the region of interest, where finer mesh is used around material points (x_i, y_i) on and under the contact region. The computational model for evaluating contact stresses is two-dimensional rectangle, with assumed plain strain conditions (Figure 3). The loading boundary conditions comprise the Hertzian normal contact loading distribution and tangential contact loading due to frictional forcers in the contact. The loading is moving along the contact surface of the generalised computational model (Figure 3 and 6). The stress analysis of the generalised contact model is performed in the framework of the finite element method. Appropriate stress state for each observed material point is computed for each position of the moving contact loading (Figure 3). This procedure results in generation of real stress loading cycles of material points in one pass of the rolling-sliding contact, which are necessary for the following contact fatigue analysis.

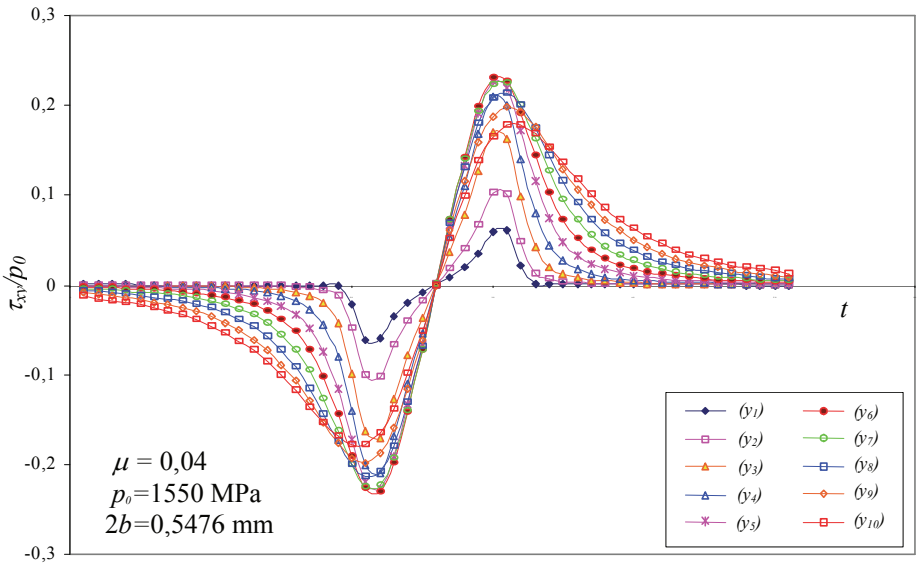


Figure 7. Course of normalised contact loading cycle, shear stress τ_{XY} based

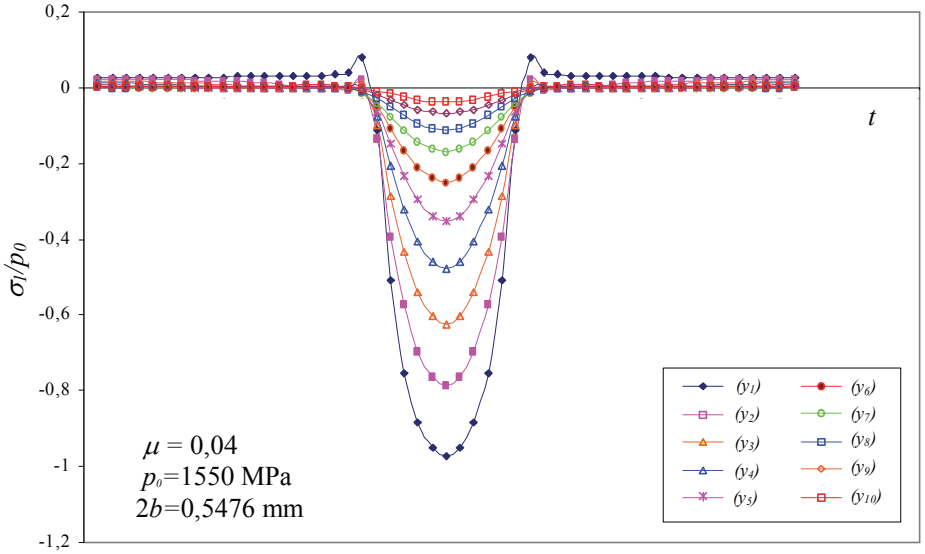


Figure 8. Course of normalised contact loading cycle, maximum principal stress σ_1 based

Shear stress and maximum principal stress based loading cycles are presented in Figure 7 and 8, where the material point B (on y_1 and under $y_2 \div y_{10}$ the surface) is considered, where y_i represents coordinate component of material point in vertical direction (i.e. depth under the surface), and y_1 represents material point on the surface, respectively. Those cycles are further used for the fatigue analysis of damage initiation. The influence of position (on and under the observed inner point of single teeth pair engagement - point *B*, see Figure 2, 3 and 6) on the course of loading cycles was examined. The values of normalised stress cycles are higher under the contact surface, which is influenced particularly with such a low coefficient of friction.

The strain-life method (ε-N_i) and its modified forms [19], have been used to determine the number of stress cycles N_i required for the fatigue crack initiation, in the framework of the FEM program package MSC/FATIGUE [20]. The material parameters have been taken from the material 42CrMo4 database available in [20]. Results of the number of loading cycles for crack initiation are presented in Figure 9 and 10.

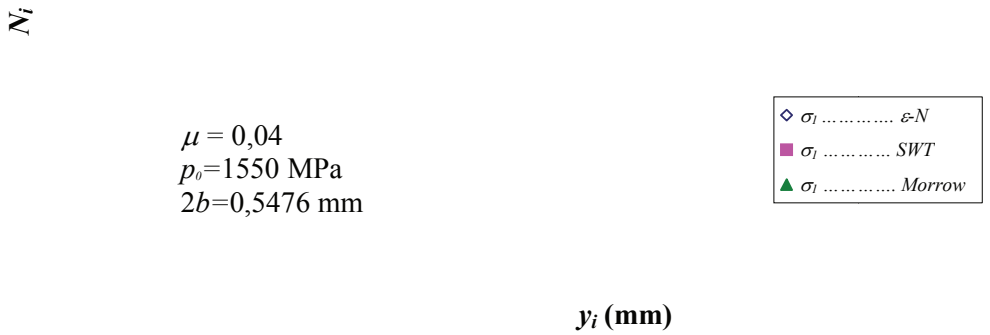


Figure 9. Number of loading cycles for crack initiation using different *ε-N* initiation models (*ε-N*, *SWT* and *Morrow)*, maximum principal stress σ_1 based

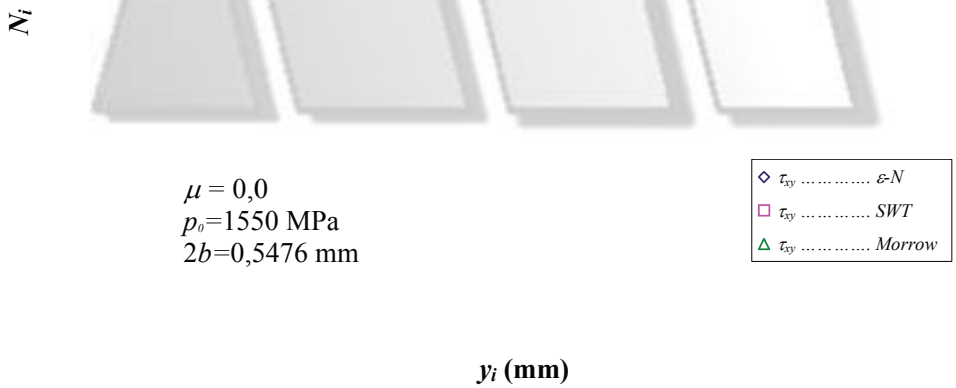


Figure 10. Number of loading cycles for crack initiation using different *ε-N* initiation models (*ε-N*, *SWT* and *Morrow)*, shear stress τ_{xy} based

Considering maximum principal stress σ_1 based loading cycles, initial damage appears at (2.3÷9.77 $\cdot 10^4$) loading cycles on the contact surface (Figure 9); while considering shear stress τ_{xy} based loading cycles (Figure 10), initial damage appears at (5524÷6457) loading cycles under the contact surface (at approximately 0.12 mm under the observed inner point of single teeth pair engagement

- point *B*). The determination of fatigue crack initiation is, in this case, defined by the continuum mechanics approach and results are valid for approximately determined fatigue damage initiation.

Fatigue crack propagation

For the configuration of the initial crack on the surface, located at point B, it was assumed that the initial length of the crack is equal to a_o=15 μm, with the initial inclination angle towards the contact surface equal to α_o = 22° (Figure 11). It is recognised, that the predicted crack growth heavily depends on the size and orientation of the initial crack. However, the used configuration follows from metallographic investigations of initial cracks appearing on similar gears [1, 15].

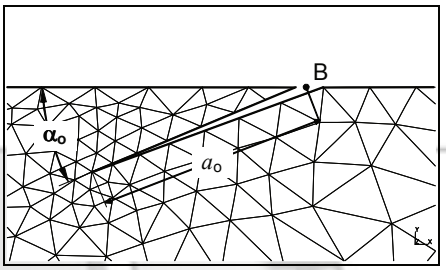


Figure 11. FE discretisation and configuration of the initial crack

In this study, the FE analysis program BERSAFE [21], based on VCE method, has been used for computational estimation of the stress intensity factor *K* and subsequent incremental crack growth simulation. In numerical computations, the crack increment was of size Δa = 1.5 μm. The stress intensity factor *K* was estimated in each crack increment for 30 different virtual crack tip extensions [21]. Five different loading configurations have been considered in each computation for the purpose of simulating the effect of the moving contact of the gear flanks (see Figure 6). For each crack increment, the crack was actually extended in the direction of the recorded K_{max} from all calculated load cases. Figure 12 shows the relationship between stress intensity factor *K* and the crack length *a*, and also the shape and magnitude of the surface pit. It can be seen that the computed stress intensity factor *K* is very small at the beginning, but later increases as the crack propagates towards the contact surface. Numerical simulations have shown that at the moment when the crack reaches the vicinity of the contact surface, the stress intensity factor is extremely high. At that moment it can be expected that the material surface layer breaks away and the pit occurs on the surface. Because of the very small dimensions of surface pits, they can be termed "micro-pitting". Micro pitting is not the final and most critical surface failure. Further operation of the gear pair results in the formation of larger pits, and consequently progressive pitting. In this respect, similar numerical simulations to those described above have been continued for two more steps, as shown in Figure 12. In these calculations, it was assumed that the initial crack of length a_o=7.5 μm started from the bottom of the existing surface pit. For all numerical computations, the crack increment was of size Δa = 2 μm.

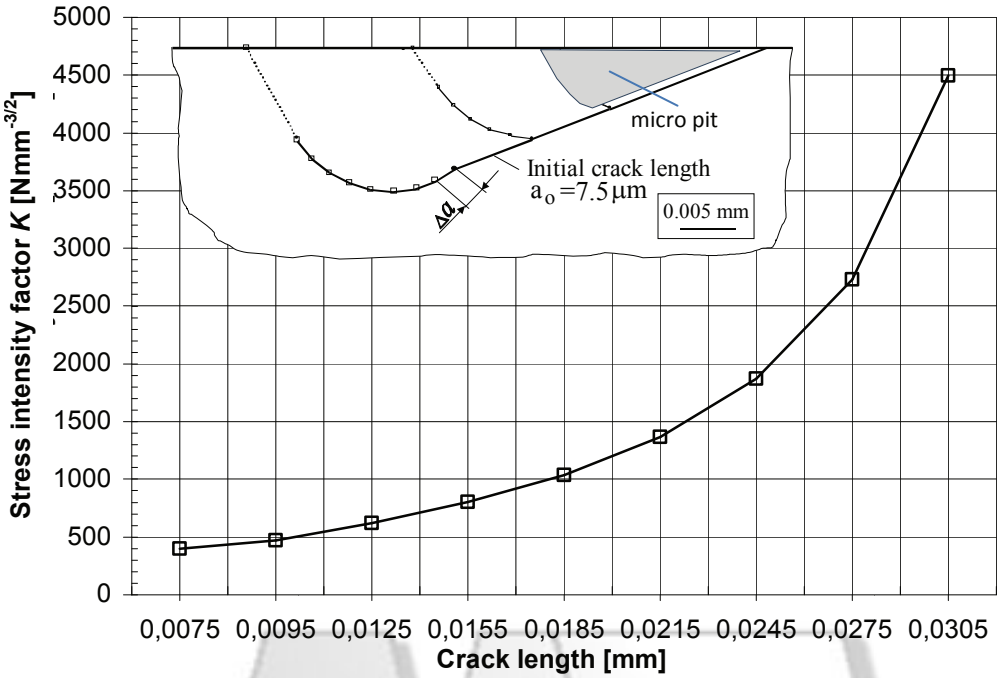


Figure 12. Stress intensity factor for crack propagation from the existing micro pit

Following the above procedure, one can numerically determine the functional relationship $K=f(a)$, which is needed for determining the required number of loading cycles N_p for a crack propagating from the initial to the critical length. Figure 13 shows that the shape and magnitude of the numerically determined pits correspond well with available experimental data, as determined by experimental testing of a spur gear pair using the FZG- pitting test machine according to DIN 51354 standard [22]. The tested gears have been subjected to the same operating conditions and loading parameters as used in the numerical computations.

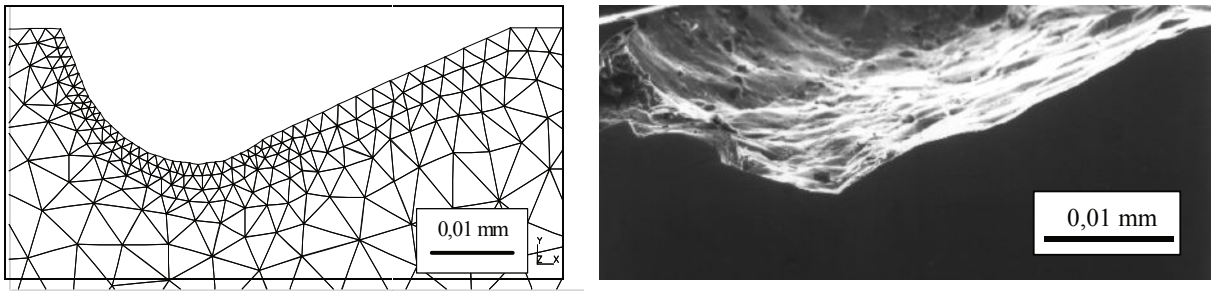


Figure 13. Numerically (left) and experimentally (right) determined pit shapes

Based on the computational results and with consideration of some particular material parameters, the service life N of the gear flanks can then be determined from the number of stress cycles N_i required for crack initiation, and stress cycles N_p required for crack propagation from the initial to the critical crack length, when surface pitting can be expected. Although some influences (non-

homogeneous material, travelling of dislocations, residual stresses etc.) were not taken into account in the computational simulations, the presented model seems to be very suitable for determining the service life of gears.

REFERENCES

[1] Knauer G. Zur Grübchentragfähigkeit einsatzgehärteter Zahnräder, Ph.D. thesis, TU Munich, 1988.
[2] Johnson K. L., Contact mechanics, Cambridge University press, 1985.
[3] Smith K.N., Watson P. and Topper T.H., A stress-strain function for the fatigue of metals. Journal of Materials, JMLSA, 1970, **5**, 767-778.
[4] Morrow J.D., Cyclic plastic strain energy and fatigue of metals. In: Internal friction, damping, and cyclic plasticity. ASTM; 1965. pp. 45-86.
[5] Basquin O.H., The exponential law of endurance tests. Am Soc Test mater Proc 1910; 10: 625-30.
[6] Coffin L.F., A study of the effect of cyclic thermal stresses on a ductile metals. Trans ASME 1954; 76:931-50.
[7] Manson S.S., Fatigue: a complex subject-some simple approximation. Exp. Mech. 1965; 5: 193-226.
[8] Šraml M., Flašker J., Potrč I. Numerical procedure for predicting the rolling contact fatigue crack initiation. Int. j. fatigue, 25, 585-595, 2003.
[9] Navarro A. and Rios E.R. Short and long fatigue crack growth- a unified model, Philosophical Magazine, 57, 15-36, 1988.
[10] Sun Z., Rios E.R. and Miller K.J. Modelling small fatigue cracks interacting with grain boundaries, Fatigue Fract. Engng Meter, 14, 277-291, 1991.
[11] Glodež S. The fracture mechanics model of gear flanks fatigue, PhD thesis, Faculty of Mechanical Engineering, University of Maribor (in Slovenian), 1995.
[12] Ewalds H.L. and Wanhill R.J.H. Fracture Mechanics, Delftse U.M., Co-publication of Edward Arnold, Delft, 1991.
[13] Flašker J., Glodež S. and Pehan S. Influence of Contact Area on Service Life of Gears with Crack in Tooth Root, Communications in Numerical Methods in Engineering, 11, 49, 1995.
[14] *ASTM E* 399-83, Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials, 1983.
[15] Fajdiga G. Analysis of the surface fatigue crack growth on gear teeth flanks under EHD lubrication conditions, Ph.D. thesis, University of Maribor, (in Slovenian), 2001.
[16] Hellen T.K. On the method of virtual crack extensions, International Journal for Numerical Methods in Engineering, 9, 187-207, 1975.
[17] Fajdiga G., and Šraml M. Fatigue crack initiation and propagation under cyclic contact loading, Engineering fracture mechanics, 76, 1320-1335, 2009.
[18] Winter H., Knauer G. Einfluss von Schmierstoff und Betriebstemperatur auf die Grübchentragfähigkeit einsatzgehärteter Zahnräder, Antriebstechnik 29, 65-84, 1990.
[19] NAFEMS. Finite element based fatigue calculations. The International Association for the Engineering Analysis Community, Authors: Bishop N, Sherratt F, Farnham, 2000.
[20] Msc/Corporation. MSC/FATIGUE Quick Start Guide, Version 8, The MacNeal-Schwendler Corporation, Los Angeles, 1999.
[21] *BERSAFE* ;Users's Guides, 1988.
[22] Elstorpff Marc-G. Einflüsse auf die Grübchentragfähigkeit, Ph.D., thesis, TU Munich, 1993.

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF CELLULOSE – ALUMINOSILICATE COMPOSITE MATERIALS

Sandra Flinčec Grgac[1], Andrea Katović[2], Drago Katović[1]

[1]Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb, sflincec@ttf.hr, dkatovic@ttf.hr
[2] University of Calabria, Faculty of Engineering, Italy, andrea.katovic@unical.it

Preliminary notice / Prethodono priopćenje

Abstract

The recent revival of research interest in the hydrothermal synthesis applied in the field of advanced materials has various causes. The expanding membership of the advanced material family and the increasing number of the preparation methods that result less harmful for the environment make this class of materials if obtained by hydrothermal way commercially interesting.
Cellulose materials, used in this paper as the basic material, constitute a very important and promising research area for the development of higher value-added composite products due to the availability of this low-cost natural raw material. In the chemical modification of cellulose materials the main factors are hydroxyl groups which provide the crosslinking with the material that is used as a strengthened. The properties of the basic material usually determine the properties of the obtained composite materials as well as their advantages and limitations in application. This paper investigates the morphological characteristics of the surface of newly synthesized cellulose-aluminosilicate composite materials using FE-SEM, tensile strength and air permeability measurements according to the standardized methods.

Keywords: cellulose-aluminosilicate composite materials, FE-SEM, tensile strength, air permeability

INTRODUCTION

The recent revival of research interest in the hydrothermal synthesis applied in the field of advanced materials has various causes. The expanding membership of the advanced material family and the increasing number of the preparation methods that result less harmful for the environment make this class of materials if obtained by hydrothermal way commercially interesting.
Cellulose materials, used in this paper as the basic material, constitute a very important and promising research area for the development of higher value-added composite products due to the availability of this low-cost natural raw material. In the chemical modification of cellulose materials the main factors are hydroxyl groups which provide the crosslinking with the material that is used as a strengthened. The properties of the basic material usually determine the properties of the obtained composite materials as well as their advantages and limitations in application.

Zeolites have been intensively studied in the last half Century due to their physico-chemical and mechanical properties. They are very interesting for use in various fields of ecological research and the development of new materials. Zeolites, a family of aluminosilicates containing pores and cavities in the range of 4-18 Å, are well-known sorbents, catalysts, molecular sieves and ion exchange. Structure of zeolites consists of three-dimensional network $(AlO_4)^{5-}$ / $(SiO_4)^{4-}$ polyhedra connected with oxygen atoms [1]. In fig.1 is presented chemical structure of zelite.

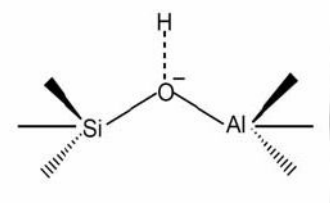


Figure 1. Chemical structure of zeolite [2]

The process of hydrothermal synthesis was investigated and used for the purpose of developing and studying the possibility of creating new materials with precisely defined properties. This was why the knowledge of the empirical formula of zeolite was of key importance.

The empirical formula of a zeolite is:

$$M_2/nO \;\; Al_2O_3 \;\; x \;\; SiO_2 \;\; y \; H_2O \qquad (1)$$

where M represents the exchangeable cation of the valence n [3].

It was also necessary to define the concentration of the solution or gel, crystallisation temperature, time required for creating a product of the desired properties, bearing in mind the entire process that could be conducted under certain pressure, resulting from heating, or a clearly defined pressure could be set, a pressure which was suitable to obtain the desired product.

In our investigations, aluminosilicate compounds were synthesised in order to obtain desired properties, observing the possibility of isomorphous replacement of Al and/or Si atoms within the zeolite structure with Cu. Ion exchange and hydrothermal synthesis were used in composite preparation. Aluminosilicate microporous materials were prepared employing convection hydrothermal synthesis and applying microwave energy. Sodium hydroxide was used for alkaline pretreatment of the cellulose. Dilute sodium hydroxide causes swelling of cellulose and breaks its crystalline structure [4]. The stability of the so observed cellulose composite material to washing was determined. The selection and modification of deposition procedures of the zeolite on cellulosic material was also carried out.

This paper investigates the morphological characteristics of the surface of newly synthesized cellulose-aluminosilicate composite materials using FE-SEM, tensile strength and air permeability measurements according to the standardized methods.

MATERIALS AND METHODS (Cambria, BOLD, 12)

The desized, scoured, bleached and optically brightened 100% cotton printcloth weighing 170 g/m^2 was used in the study.

Cellulose materials in a stretched state were subject to the alkaline process or semi-mercerisation [5]. It is already known that treating cellulose material with water NaOH solution has a significant effect on morphological, molecular and supramolecular cellulose properties, causing changes in crystallinity, pore structure, access to reactive areas, solidity, unit cell structure and orientation of fibrils inside the fibres. This property was used so that the stretched cellulose material was subject to pre-treatment in an 18% sodium hydroxide solution for one minute at 25 ±2 °C to simplify the penetration of prepared gels inside the cellulose material. Sodium solution stimulated swelling of cellulose I, creating Na-cellulose I, which is much more reactive than cellulose I. In this way more space was created for growing and bonding of the aluminosilicate microporous bonds [6].

Hydrogel, having a bulk molar composition 6 M Na_2O ~ 10 M SiO_2 ~ 0.5M AI_2O_3 ~0.15 $CuSO_4$ ~ 240M H_2O, was prepared in a beaker under intensive stirring. Aluminium sulphate, sodium hydroxide, copper (II) sulphate and phosphoric acid were dissolved in distilled water. Eventually, sodium silicate solution was added into the prepared solution and the obtained gel was vigorously stirred for one hour. The pH value of the bath was 13.7.

Subsequently, the cellulose samples were coated with the prepared hydrogel using a laboratory Benz padder (Zürich, Switzerland). Syntheses were performed under hydrothermal conditions, using a microwave or a convection oven Instrumentaria ST-01/02.

Cellulose samples impregnated with aluminosilicate gels were subject to hydrothermal synthesis in:

1) an oven at 85 ± 3 °C for 24 hours
2) a microwave oven at 900 W for 15 minutes, cooled every 2.5 minutes by leaving the microwave opened for 60 seconds. The temperature of the reaction compound in the reaction tub was measured every 5 minutes and it was 100 ± 3 °C.

All measurements are carried out on the conditioned samples before and after washing. The home laundering wash/dry process was performed at 40 °C according to ISO EN 6330: 2000 with standard detergent Ece (B) Reference Detergent without optical brightener.

The physical properties of the cotton and new composite materials, including tensile strengths and air permeability were measured.

The tensile strength was measured using an universal material testing machine (MESDAN-LAB Strength Tester) according to EN ISO 13934-1:1999 Textiles - Tensile properties of fabrics – Part 1: Determination of maximum force and elongation at maximum force using the strip method.

To have a better insight of the damage percentage for the composite materials resulting from the hydrothermal *in situ* synthesis, mechanical damage (Um) was calculated from the obtained values for breaking forces, according to the following equation:

$$U_m = \frac{F_0 - F}{F_0} \cdot 100 \qquad (2)$$

U_m – mechanical damage (corresponds to breaking force decrease), %

F_0 - breaking force of the undamaged initial fabric, N

F - breaking force of the modified fabric, N

Air permeability is a very important property that is used to the characterization of the effectiveness and functionality of many textile materials. It is particularly important property for materials used for clothing, materials for parachutes, fabrics for airbags and fabrics for industrial filters [7]. Fabric's air permeability was determined using M021S Air Permeability Tester, SDL according to ISO 9237:1995 Determination of the Permeability of Fabrics to Air. Sample size was 5.00 mm^2 ±1 mm^2, at a pressure of 100 Pa. Rezults are shown in [mm s^{-1}]

For each sample, ten measurements have been made on the ten different places, and the result is expressed as the average value.

Air flow rate determines the air permeability of each sample and after completion of the test the air permeability values calculated according to the following equation:

$$R = \frac{\bar{q}_v}{A} x 167 \qquad (3)$$

R = air permeability (mm/s)

$\bar{q}_v$ = air flow arithmetic mean (L/min)

A = surface (cm^2)

167 – Correction factor

Field emission scanning electron microscopy (EE_SEM, Tescan, MIRA\\LMU, Czech Republic) was used to characterize the surface morphology and confirm bonding of zeolite particles to cellulose fibers. For SEM study, the samples were mounted on stubs and coated with Au/Pd in a sputter coater.

RESULTS AND DISCUSSION (Cambria, BOLD, 12)

The values obtained during the standardised method of measuring the untreated cellulose fabric tensile strength and elongation, compared to the newly formed composite materials, showed the slight decrease in composites fabric tensile strength (Table1 and 2).

Table 1. Breaking force (F_o) and elongation (ε_o) in the direction of warp yarns for the cellulose fabric and newly formed composite materials, as well as breaking time

Sample	Fo , N			εo, %			t, s	Um, %
	$\bar{x}$	s	CV [%]	$\bar{x}$	s	CV [%]		
Cel	701	75	10,665	25,381	0,954	3,760	15,3	/
Cel- AlSi 1 K	645	27	4,198	20,193	1,993	9,870	12,2	7,99
Cel- AlSi 1 K_1xw	621	18	2,838	21,113	0,952	4,511	13,7	11,41
Cel- AlSi 1 M	651	158	24,337	19,138	0,320	1,672	11,6	7,13
Cel- AlSi 1 M_1xw	615	32	5,136	20,406	0,454	2,225	12,3	12,27

Cel-cellulose, Cel-AlSi 1 K- composite material cellulose-aluminosilicate prepared in conventional oven, Cel-AlSi 1 K_1xw- composite material cellulose-aluminosilicate prepared in conventional oven after 1 cycle of washing, Cel-AlSi 1 M- composite material cellulose-aluminosilicate prepared in microwave oven, Cel-AlSi 1 M_1xw - composite material cellulose-aluminosilicate prepared in microwave oven after 1 cycle of washing

The measurement results of breaking force and elongations in the direction of the warp (Table 1) showed that the samples Cel-AlSi1_K and Cel-AlSi1 M before and after washing decrease only slightly in strength and elongation compared to the cellulose material. Cel-SiAl1 sample showed a 7.99% mechanical damage in the direction of warp yarns, in the case of a convection in situ synthesis and 7.13% in the case of a microwave synthesis. Clearly, mechanical damage in the warp direction was not affected by the heating method applied.

Table 2. Breaking force (F_o) and elongation (ε_o) in the direction of weft yarns for the cellulose fabric and newly formed composite materials, as well as breaking time

Sample	Fo , N			εo, %			t, s	Um, %
	$\bar{x}$	s	CV [%]	$\bar{x}$	s	CV [%]		
Cel	650	92	14,169	24,490	1,184	4,833	14,9	/
Cel- AlSi 1 K	626	73	11,602	28,014	2,082	7,432	17,0	3,69
Cel- AlSi 1 K_1xw	601	26,4	4,396	25,502	0,664	2,603	17,3	7,54
Cel- AlSi 1 M	613	63	10,197	26,539	0,973	3,668	16,1	5,69
Cel- AlSi 1 M_1xw	588	23,2	3,945	24,400	0,291	1,193	17,0	9,54

From the results of the breaking forces and elongations in the direction of weft yarns, shown in Table 2, insignificant decrease in strength and increase in elongation can be observed.

Tensile strength decreased in the direction of warp and weft yarns, which could be caused by high pH value or an extremely alkaline medium that could damage the cellulose at higher temperatures over a longer period of time. When cellulose is treated with NaOH, the hydrogen bonds between the cellulose chains break and the material becomes mechanically weaker. However, considering the growth of the aluminosilicate structures on the surface and inside the fibres, tensile strength decrease is low. Given data in the direction of warp and weft yarns demonstrate that the strength loss of the washed composite samples is negligible. Higher mechanical damage in the weft direction occurred in the samples whose in situ synthesis was conducted in a microwave oven and it totalled 5.69%, compared with the conventionally heated sample during the in situ synthesis, where damage totalled 3.69%.

The composite material synthesised in a microwave oven suffered more mechanical damage, compared to the material synthesised by the convection heating method. The reasons for this were faster heating and the lack of stirring inside the reactor, causing the formation of hot spots that cause mechanical damages.

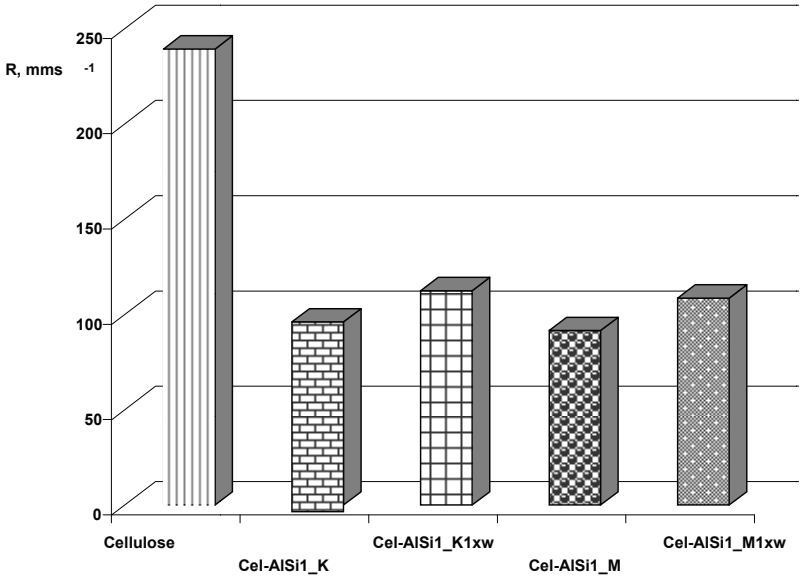


Figure 2. Histograms of air permeability values measured

Measuring air permeability, as shown in Figure 2, showed that air permeability of the composite materials decreased compared to the untreated fabric. This result was expected, considering the increased thickness of the fabric and the creation of the microporous aluminosilicate crystals on the surface of the fabric.

It became visible, after one washing cycle, that air permeability increased. However, the value was still low, compared to the untreated cellulose fabric.

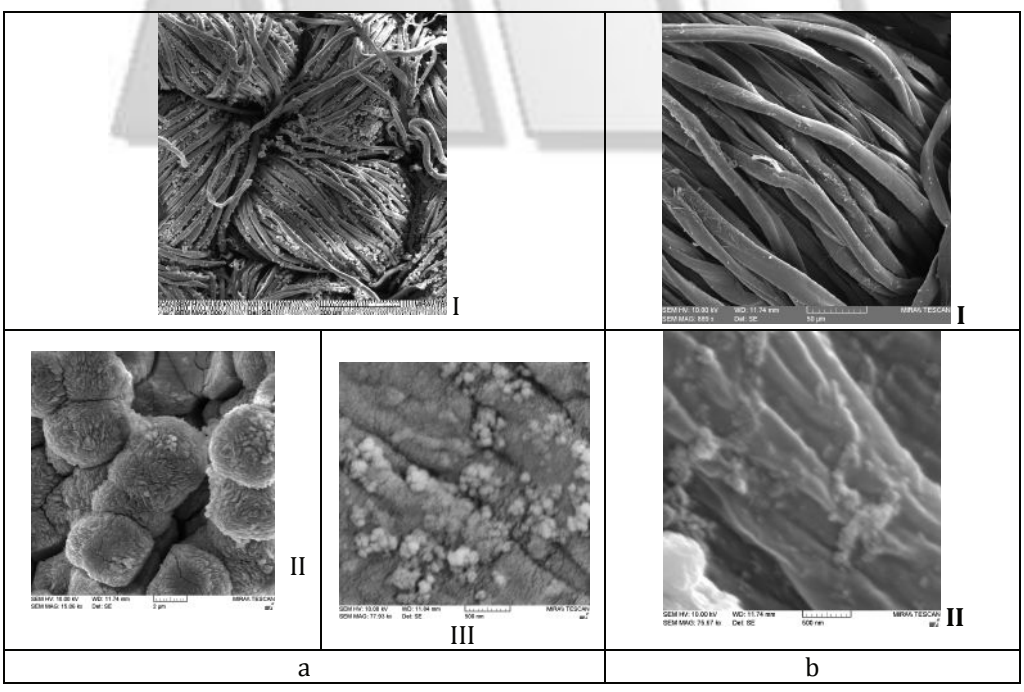


Fig. 3 SEM images of the sample synthesised by convection heating methods: a) composite material Cel-AlSi1_K at different magnifications: I) 300kx, II) 15.00 kx, III) 77.93 kx, b) after one washing cycle at different magnifications: I) 889x, II) 75.67 kx

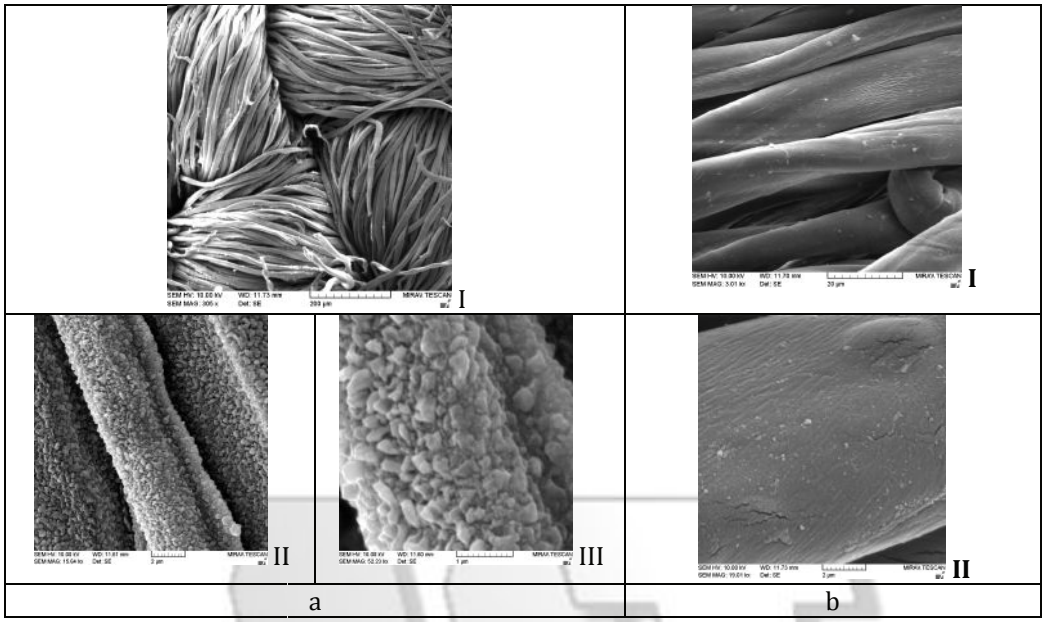


Figure 4 SEM images of the sample synthesized by microwave heating methods: a) composite Cel-AlSi1_M at different magnifications: I) 305 x II) 14.08 kx, III) 52 kx, b) after one washing cycle at different magnifications: I) 3.01kx, II) 19.0 kx

A morphological characterisation of cellulose- aluminosilicate composite materials (whose images are shown in Figure 3 and Figure 4) was conducted by FE-SEM.

Figure 3 shows the images of the composite samples obtained by in situ synthesis with convection heating at different magnifications: I, II, III. Spherical aluminosilicate crystals on cellulose material that went into the structure of cellulosic materials itself (Figure3 a III) can also be seen.

Figure 4a shows Cel-AlSi1_M at different magnifications, which were obtained after in situ synthesis in a microwave oven, exhibiting the covering of the entire surface of the fibre with zeolite and bonding of the formed aluminosilicate structures on the surface of the cellulose. The image clearly shows the appearance of the crystal as well as the amorphous phase. The size of the crystals varied from approximately 150 nm to 290 nm. Given the morphological characterisation of nano-composite materials Cel-AlSi1_K and Cel-AlSi1_M obtained from FE-SEM, it can be concluded that the crystals were very small.

In order to prove the stability of the binding of aluminosilicate structures to the cellulose material, the samples were washed in accordance with ISO EN 6330: 2000 and were morphologically characterized by SEM.

Figures 3b and 4b shows the presence of aluminosilicate particles in the structure of cellulosic materials after washing. A larger amount of residual particles was present on the sample Cel-AlSi1_K, synthesized by a convection heating method.

CONCLUSION

The strength of the obtained materials decreased slightly in certain samples, compared to cellulose. The overall damages did not cause any serious material degradation. Air permeability of both samples decreased compared to cellulose, which was expected, having in mind the presence of aluminosilicates and dimensional changes caused by the treatment in an alkaline medium. The obtained values of air permeability and FE-SEM pictures indicated that the newly formed composite materials possessed completely new constructional properties, compared to the unprocessed cellulose material.

FE SEM morphological characterisation of the samples in both composites clearly showed the presence of crystal phases the morphology of which changed, depending on heating method and type in the course of hydrothermal synthesis. Furthermore, after washing procedure both samples clearly showed the presence of aluminosilicate materials in the cellulose structure, confirming the two components cross-linked.

The obtained composite materials will be further tested for different safety uses and as economically potentially acceptable technological solutions in the area of environmental protection.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was performed within the framework Support 1 for research: Functionalisation of textile materials for achieving protective properties (5.12.1.2), financed by the University of Zagreb.

REFERENCES

[1] Y. Deng and Y. Wang, The kinetics of cellulose dissolution in sodium hydroxide solution at low temperatures, Biotechnology and Bioengineering, 102 (2009) 5, pp 1398–1405.
[2] D. Georgiev, B. Bogdanov, K. Angelova, I. Markovska, Y. Hristov, Synthetic zeolites - structure, clasification, current trends in zeolite synthesis review, International Science conference"Economics and Society development on the Base of Knowledge",, 4th - 5th June, 2009, Stara Zagora, BULGARIA,pp 1-7.
[3] J.R. Ugal, K.H. Hassan, I.H. Ali, Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 9 (2010), pp 1-8.
[4] S.Y. Oh, D.I. Yoo, Y. Shin, H.C. Kim, H.Y. Kim, Y.S. Chung, W.H. Park, J..H Jouk, Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy, Carbohydr Res., 340 (2005) 15, pp 2376-2391.
[5] I. Soljačić, A. M. Grancarić, Exercises from textile finishing processes, Zagreb, 1995.
[6] P. Goswami, R.S. Blackburn, J. Taylor, P. White, Sorption of dyes on cellulose II: effect of alkali treatment of fibre and dye structure, Cellulose 18 (2011), pp 1063–1072.
[7] R. T Ogulata, Air Permaeability of Woven Fabrics, Journal of Textile and Apparel, Technology and Management 5 (2006) 2.

.

THE SIMULATION OF THE GRAPHIC REPRODUCTION ENVIRONMENT IN LABORATORY SURROUNDINGS

PROCJENA SIMULACIJE REALNIH UVJETA GRAFIČKE REPRODUKCIJE U LABORATORIJSKOM OKRUŽENJU

Eduard Galić[1], Sanja Mahović Poljaček[2], Tomislav Cigula[2]

[1] Stega tisak d.o.o., Heinzelova 60/1, Zagreb, Croatia
[1] University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Devices which can in a laboratory environment simulate the real reproduction conditions have been developed in order to indicate the quality of the finished product in advance, prior the real reproduction. In this paper, by using a laboratory offset device the real reproduction environment will be simulated. Evaluation and comparison of printed sheets made in laboratory and real production conditions will define the possibility of the usage of the laboratory equipment for testing the relevant parameters in real offset process. In the first stage, CtP printing forms with characteristic wedge will be made in order to measure the quality of the printing forms. For a characterization of reproduction possibilities, various screening methods will be used, including two frequencies. In the second stage, prints will be made in the real graphic production environment and by using a laboratory device. Moreover, coated and uncoated papers, two most common types of printing substrate in real offset environment will be used.
Based on the results, the possibility of simulation of the real production environment in laboratory conditions will be presented. The tone reproduction curve will be made in order to define the amount of dot gain in the laboratory and real conditions. It will ensure the possibility of finding a functional dependence between results measured on printed sheets obtained in real and simulated printing conditions. Moreover, results will show the applicability of the laboratory simulation reproduction process. Additionally, the obtained results will be used as a reference for dot gain compensation plate curve calculation in the CtP system. By defining the compensation curve in a laboratory environment, the cost of its evaluation in the real reproduction process will be significantly reduced, which would increase the total efficiency of the printing system.

Key words: printing forms, offset lithography, simulation, real reproduction conditions, laboratory conditions

INTRODUCTION

In order to continuously improve the graphic reproduction process, standardization of the procedures is essential. Offset lithography, one of the most commonly used printing technique, is a very complex printing process that had been extensively investigated in recent years. That resulted with a set of procedures which makes process standardization easier to implement. Increase of the customer needs, development of new graphic materials and higher competition on the printing market have put the printing houses in front of two challenges: to increase the quality level and to decrease the turnaround time, from the order to the dispatch. Furthermore, in this demanding and economically challenging time, printing houses do not have the time and most often funds to make tests about usability of newly developed materials (printing plates, inks and substrates) in their production line. These facts make development of laboratory environment printing simulation, which will enable testing of materials and procedures outside the production line, highly important. Therefore, usability of a laboratory printing unit to simulate real production environment was investigated in this paper.

BACKGROUND

As most of the printing techniques make the prints of only one tonal values, reproduction of continuous tone images is done by converting them into a halftone image [1]. Digital halftoning is a method for converting digital image files into an array of binary level values that represent dots (image elements, halftone dots) in the printing reproduction process [2]. In this process a digital halftoning algorithms compute the positions where dots will be printed, arranged on a grid. Screening, therefore, converts continuous tone originals into black and white information (image elements, halftone dots) that is suitable for further reproducing (printing plate). Different shades of gray are simulated by adjusting the dot size and the density of the grid accordingly to the used screening system. Today, there are many different screening methods suitable to the certain reproduction system. In amplitude modulated screening (AM), the individual dots are of different sizes according to tone value, but at the constant distance from one another (or different areas, depending on the dot shape) [3]. The screen ruling value is important parameter of the AM screening method. The value of screen ruling is often given as lines per inch (lpi) which means number of dots (dot centres) in an inch. Higher screen ruling makes human eye harder to spot halftone elements when print is viewed from the optimal distance [4]. But, on the other hand, higher screen ruling usually causes higher dot gain, so it has to be harmonized with the printing product purpose. In contrast to the amplitude modulated, frequency modulated screening method (FM), places identical size dots in a random pattern to simulate a continuous tone reproduction image. While AM uses a straightforward, deterministic translation scheme (each input level of gray matches a corresponding dot size and position), FM employs mathematical uncertainties. Depending on the type of stochastic screening used, dots of ink can vary in size, frequency, or even shape. Dots are spaced irregularly at a frequency that depends on the image gray value. The FM is determined by the size of the screening element. Size of the halftone dot is defined in microns (μm)

[4]. To achieve high quality graphic reproduction one should have in mind all the process parameters, such as the screening method, printing forms, printing inks, printing substrate, etc.

During the reproduction chain, every image element's (halftone dots) transfer (from digital file to the printing plate, from the printing plate to the offset cylinder and further to the printing substrate) causes some deformation. Although, depending on the plate making process, the dot size on the plate could be smaller or larger in comparison to the one defined in a digital file, in the ink transfer on the printing press there is always an increase of the halftone dot size, that phenomenon is called dot gain [5]. Dot gain is dependent on the reproduction process and if not taken into account could diminish the quality of the printed product.

MATERIALS AND METHODS

In this paper, by using a laboratory offset device the real reproduction environment was simulated. Evaluation and comparison of printed sheets made in laboratory and real production conditions was made in order to define the possibility of the usage of the laboratory equipment for testing the relevant parameters in real offset process. For that purpose, printing was performed on two types of printing substrates, coated and uncoated papers, which are mostly used in the offset printing. The characteristics of the used printing substrates are shown in Table 1 and Table 2.

Table 1: Technical characteristics of uncoated paper

Characteristics	Standard	Measure	Value
Basis weight	ISO 536	g/m2	90
Thickness	ISO 534	µm	114
Brightness D65	ISO 2470-2	%	103
CIE Whiteness		%	150
Opacity	ISO 2471	%	93
Delta Brightness	D65 – UV cut	%	86
Roughness Bendtsen	ISO 8791-2	ml/min	250

Table 2: Technical characteristics of coated paper

Characteristics	Standard	Measure	Value
Grammage	ISO 536	g/m2	135
Brightness D65	ISO 2470-2	%	96
CIE Whiteness		%	127
Gloss Lehmann	Hunter	%	77
Smoothness	PPS my		0,85
Opacity	ISO 2471	%	97

Characteristics of the used printing plates are shown in the Table 3.

Table 3: Technical characteristics of printing plate

Characteristics	Description
Plate type	Positive working, thermal
Substrate	Electro chemically grained & anodized aluminum
Alloy	Standard 1050 alloy
Plate surface	Violet Blue in colour, surface is non-matted
Spectral Sensitivity	800 – 850nm, peaks at 830nm
Digital Energy (Exposure)	110 – 140 mj/cm^2 depending on spectral fit
Run Length	Approx 500,000 impressions post baked
Line & Dot Resolution	1 – 99% at 250lpi
Processing temperature	21-25 °C

For the experiment commercial printing ink, Sunchemical Sunlit Express Exp 46 Process Black was used in laboratory surroundings and Kingswood Inks Speedy-ISO type Black in real printing conditions. The offset blanket on the laboratory printing unit was provided by the unit producer, it is a compressible blanket type. The blanket on offset cylinder on the printing press was from the manufacturer Savatech Advantage Plus.

The printing forms and prints were characterized by measurement of the coverage values. The measurements were conducted using Techkon Spectro Plate All-Vision. This is fully automated, hand held optical instrument which records an area on the sample in the greyscale, converts it in the black and white picture to calculate area fraction which is covered with photoactive layer on the printing form or printing ink on the prints (the coverage value). Although this instrument is designed to measure screen elements on the printing form, with pre-set measurements parameters (light source, algorithm for the image transformation) it could be used on the paper as well.

EXPERIMENTAL

Evaluation and comparison of printed sheets made in laboratory and real production conditions will define the possibility of the usage of the laboratory equipment for testing the relevant parameters in real offset process. In the first stage, seven CtP printing forms with characteristic wedge were made in order to measure the quality of the printing forms. For a characterization of reproduction possibilities, various screening methods were used, AM screening with various dot shapes (Elliptical, Round Square, Square) and FM screening (Hybrid Staccato), including two frequencies in the AM screening (175 lpi and 200 lpi). In the second stage, prints were made in the real graphic production environment and then in laboratory surroundings. Figure 1 presents images of prints reproduced on coated paper by the usage of different screening methods: AM

Elliptical, AM Round Square, AM Square and FM Hybrid Staccato at frequencies of 175 lpi in real reproduction environment (Figure 1.a) and in laboratory surroundings (Figure 1.b).

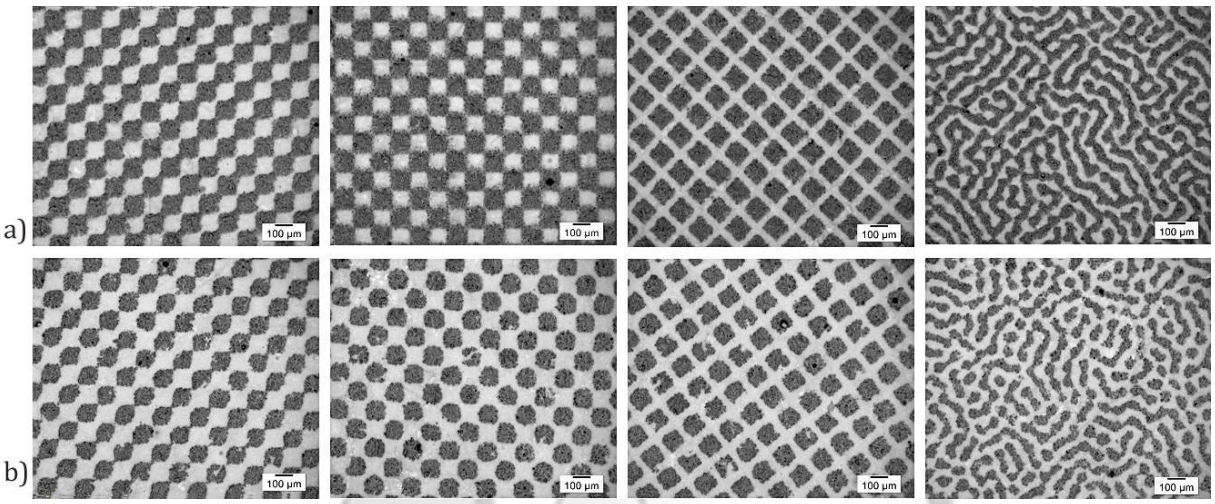


Figure 1. Images of prints reproduced by usage of different screening methods: from left side AM Elliptical, AM Round Square, AM Square and FM Hybrid Staccato a) real reproduction environment; b) laboratory surroundings

The exposure of the printing plates was performed by Creo Trendsetter 800 Quantum platesetter and afterwards developed in the developer unit. The plate making process for all prepared printing plate samples was conducted in controlled conditions according to the producer's recommendations. The printing process in the real production was performed using Heidelberg GTO printing press. Prints made in the laboratory environment were made using Pruefbau MZ-II Multipurpose Printability Testing System equipped with the offset attachment to enable offset printing simulation. Using laboratory unit it is possible to make prints with same printing parameters (printing speed, printing pressure, amount of fountain solution, and amount of printing ink). For the purpose of this experiment the printing speed was 1 ms^{-2}, printing pressure was 150 Ncm^{-2}, and commercial alcohol free fountain solution made of demineralised water in the amount of fountain solution was 4 µl.

The prints were labelled by: first letter, which describes dot shape (E- Elliptical, RS – Round Square, S – Square and FM – Hybrid Staccato), number, which means screening frequency in the AM screening method (175 – 175 lpi and 200 – 200 lpi), second letter to describe printing process, R – real surrounding, L – laboratory surrounding and third letter to distinguish paper type, U – uncoated paper and C- coated paper (example E175-R-C means print made in real surroundings on coated paper using AM screening method with Elliptical screening elements and with screening frequency of 175 lpi). The same labelling was applied on the printing plate samples as well.

RESULTS AND DISCOUSSION

Figure 2 shows coverage values measured on the printing plates made with different screening methods. One could see that coverage values on all plates made with AM screening method have almost the same coverage values in the whole coverage values spectra while coverage values on the printing plate with FM screening are higher in the mid tonal range (10 – 80 % coverage value).

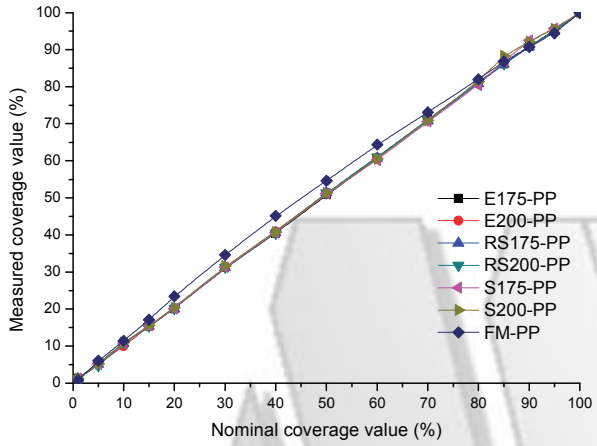
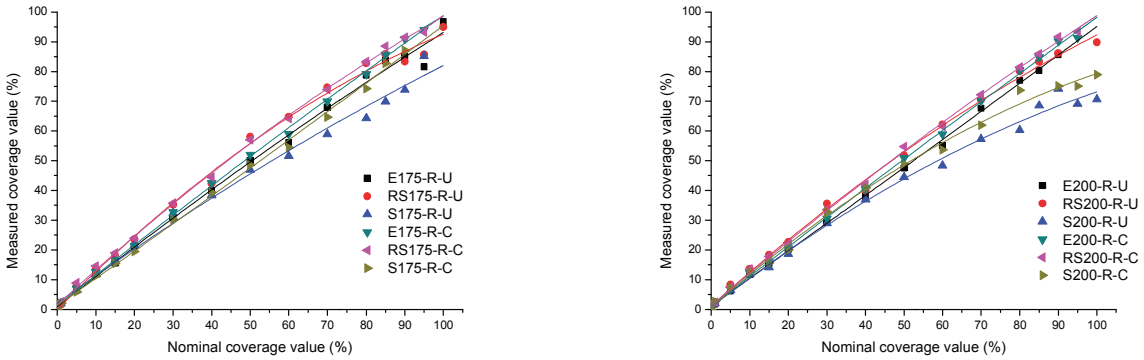


Figure 2. Coverage values on the printing plates made by alternating screening method

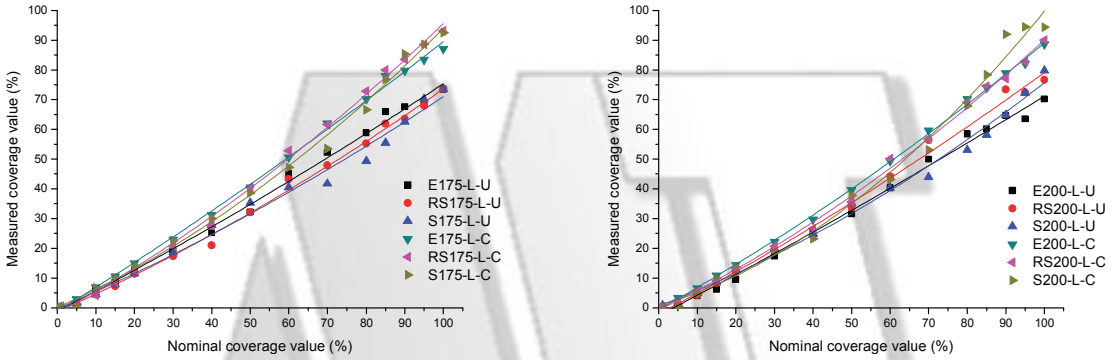
These results were not expected as FM screening method usually causes higher dot gain on the prints [6] and therefore it should be compensated by lowering coverage values on the printing plate. Nevertheless, the printing house which prepared printing plates for this experiment usually uses AM screening in their everyday production and that could be the reason for not having the FM correction curve.
The optical density (D) of the full tone on prints were measured and the results have shown that D(R-C) =1,28, D(R-U)=0,87, D(L-C)=0,99, D(L-U)=0,68.

In Figure 3 and Figure 4 one could see the influence of the printing substrate type on the reproduction of coverage values.



a) b)

Figure 3. Coverage values on the prints made by alternating printing substrate in real production environment: a) screen ruling 175 lpi, b) screen ruling 200 lpi



a) b)

Figure 4. Coverage values on the prints made by alternating printing substrate in laboratory environment: a) screen ruling 175 lpi, b) screen ruling 200 lpi

It could be seen in Figure 3 that in the real production environment printing substrate does not significantly influence the coverage value, but the differences on the prints are higher in the middle and high tonal value (coverage values over 50%). On the both investigated screening rulings, lowest values were printed on the uncoated paper using printing plate made with Square dot shape. On the other hand, in the laboratory environment higher coverage values are measured on the coated paper for both screen rulings (Figure 4). The difference in the coverage values between coated and uncoated paper are increasing with the increase of the nominal coverage value. Differences in the dot shape are not as visible as in the real production environment. The higher coverage values on the coated paper could be the consequence of higher optical density of the ink film [7]. The uncoated paper has more porous surface and therefore absorbs more printing ink in the drying process. Almost the same tonal values on both substrates in the real production environment could be the consequence of printer's compensation. Usually, printers increase printing pressure and/or enlarging ink film thickness on the printing plate which was not made in the laboratory environment.

Figures 5 and Figure 6 show comparison of the coverage values measured on the prints made in real and laboratory environment by alternating dot shape in the AM screening method for both investigated screen ruling.

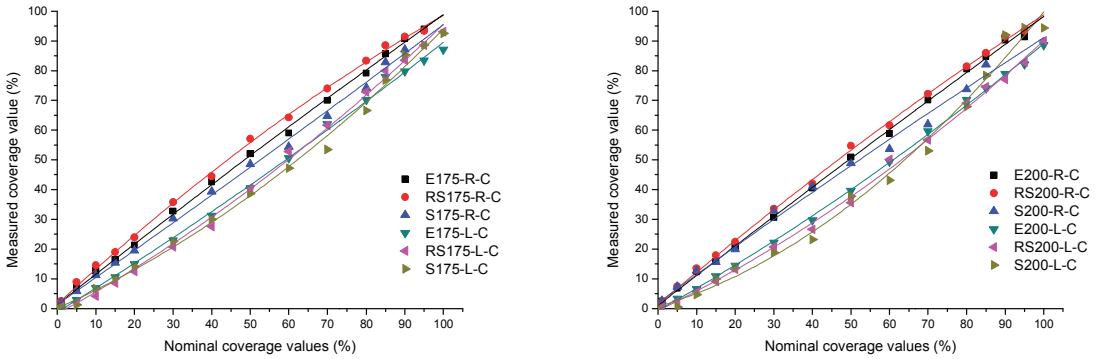


Figure 5. Coverage values on the prints on coated paper made by alternating dot shape in real and laboratory environment: left screen ruling 175 lpi, right screen ruling 200 lpi

It could be seen that in the laboratory environment highest coverage values are measured on the prints made with elliptical dots, then round square and lowest on the square dots, regardless of substrate and screen ruling (Figure 5 and 6). In real production conditions the difference between coverage values on prints made with different dot shape are larger especially when using uncoated paper.

One could see that in real production environment highest coverage values are measured on prints made using round square dots, but lowest coverage values are, as on the prints made in the laboratory environment, on the print made using square dot shape.

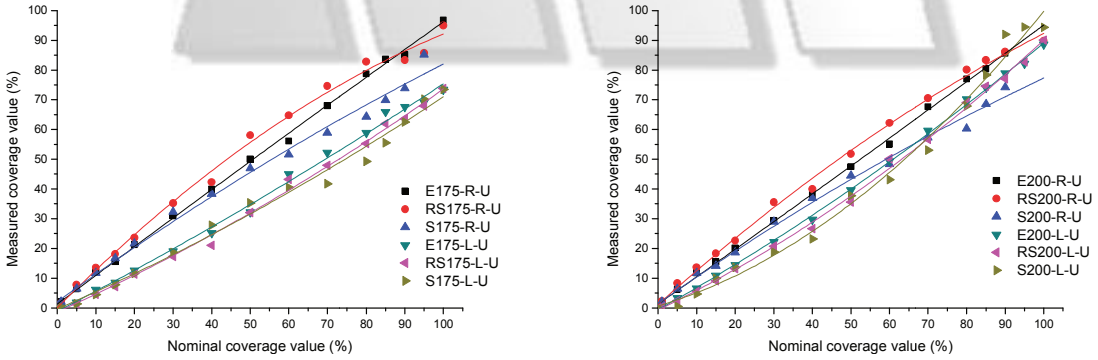


Figure 6. Coverage values on the prints on uncoated paper made by alternating dot shape in real and laboratory environment: left screen ruling 175 lpi, right screen ruling 200 lpi

FM screening method is not affected by screening element shape and therefore in Figure 7 one could see the comparison of the coverage values between prints made in real and laboratory printing environment.

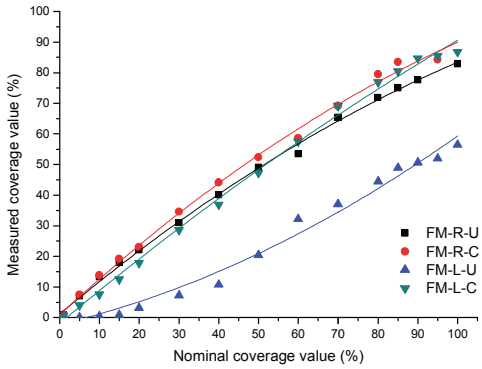


Figure 7. Coverage values on the prints made with usage of FM screening method in real and laboratory environment

In both printing environments coverage values are higher on the coated paper then on the uncoated paper. The high difference of the coverage values on the uncoated paper printed in the laboratory environment is probably consequence of the lowest ink density which could be also seen in Figure 1.

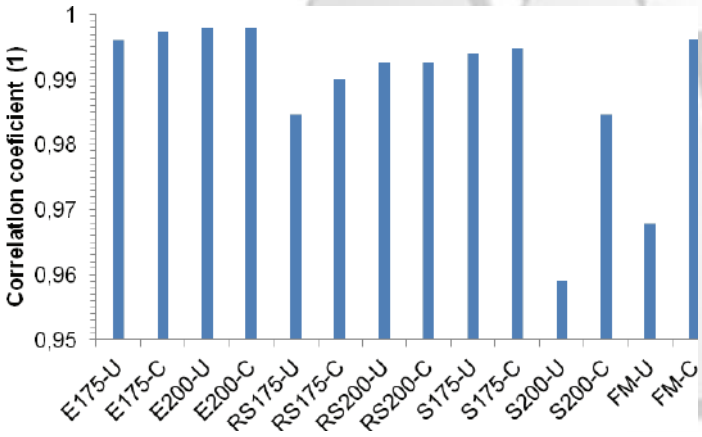


Figure 8. Correlation coefficient between coverage values on the prints made in real and the ones made in laboratory environment

Figure 8 shows values of the correlation coefficient calculated according to Pearson [8]. The correlation coefficients between coverage values measured on the prints made in real production and laboratory environment are very high meaning there is linear dependency between two value sets. It is visible that highest correlation coefficient is achieved when using the AM screening with Elliptical dot shape, and lowest on the uncoated paper printing with AM screening with Square dot shape.

CONCLUSIONS

This investigation was made by the presumption that one could simulate real production environment in a laboratory using printability testing device. For that purpose a set of printing plates with a control wedge were made using various screening methods, AM with

different screening element shape and screen ruling and FM with one dot size. The printing plates were then used to make prints in real production environment, using sheetfed offset press and in the laboratory environment, using printability testing unit. To investigate influence of the printing substrate, printing was conducted using coated and uncoated paper. The prepared printing plates and prints were then analysed by measurement of coverage values on them.

The results have shown that coverage values on the printing plate are equal regardless of the screen ruling or the screen element shape, but are higher on the plate made using FM screening method. The printing substrate and screening element shape have significant influence on the coverage values on the print. The coverage values on the uncoated paper are lower than on the coated paper. The lowest coverage values are achieved by using square dots in the AM screening. Comparing two printing methods, results show that coverage values on the prints made in the laboratory environment are lower compared to the ones on the prints made in real production surroundings. On the other side, coverage values on the prints made in laboratory environment are less sensitive to the change of the screening parameters. In addition, there is high linear dependency between coverage values on the prints made by compared printing environment for all investigated screening methods and paper substrates.

To conclude, this paper has proven that laboratory printing process could be conducted in more controlled and precisely adjusted printing parameters. Secondly, it is possible to use laboratory printing equipment for simulating printing process in real production, but to achieve equal results one should better harmonize printing process in real production and the laboratory printing process.

Future research is planned to explore and define laboratory printing conditions for producing standardized prints with chosen materials (printing plate, printing ink, fountain solution and printing substrate). Transferring these data to the real production would enable changing and testing different materials with smaller cost while maintaining reproduction quality level.

REFERENCES

[1] H. Kipphan, Handbook of Print Media: technologies and production methods, Springer, Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Hongkong; London; Milan; Paris; Singapore; Tokyo, 2001.

[1] B. A. Wandell, L. D. Silverstein, The Science of Color, 2nd edition, Optical Society of America, 2003 Elsevier .

[2] S. Mahovic, L. Mandic, D. Agic, M. Gojo, A contribution to the AM and the FM screening in the graphic reproduction process, Proceedings of 15th International DAAAM Symposium(ed. B. Katalinic), DAAAM International, November 2004, Vienna, Austria, 265-266.

[3] I. Zjakić, Upravljanje kvalitetom ofsetnog tiska, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb, 2007.

[4] D. Valdec, I. Zjakić, I. Klopotan, Utjecaj linijature rastera na prirast rastertonskih vrijednosti u flekotisku, Tehnički glasnik, Vol.4, No.1-2, December 2010.

[5] http://www.upm.com/EN/ABOUT-UPM/Downloads/Paper/Documents/UPM_Printing_Guidelines_en.pdf

[6] http://www.xrite.com/documents/literature/en/L7-093_Understand_Dens_en.pdf
[7] A. K. Sharma, Text Book of Correlations and Regression, Discovery Publishing Pvt.Ltd, New Delhi, 2005.

MATRIB 2014
International conference on materials, tribology, recycling
Vela Luka, 26 - 28 June 2014

ANALYSIS OF THE MACROSTRUCTURE AND MICROSTRUCTURE OF CONTINUOUSLY CAST STEEL ROUNDS

ANALIZA MAKROSTRUKTURE I MIKROSTRUKTURE KONTINUIRANO LIJEVANIH ČELIČNIH OKRUGLICA

Zoran Glavaš [1)*], Anita Štrkalj[1)], Tomislav Rupčić[2)]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Hrvatska

[2] Felis Produkti d.o.o., Božidara Adžije 19, 44000 Sisak, Hrvatska

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

In this paper was analyzed the macrostructure and microstructure of continuously cast rounds 410 mm in diameter which were casted from steel grade K55 (according to API specification 5CT) and used for the production of seamless pipes for the petroleum industry. Macrostructure analysis shows that the segregations of sulfur are uniformly distributed on the cross-sections of the rounds. The results show that in the macrostructure there are no coarse inclusions or cracks. The analyzed rounds have wide equiaxed zone, which is primarily a result of the electromagnetic stirring of the melt in the mold.

The microstructure of the rounds consists of Widmanstätten ferrite (α_W) and pearlite. In the microstructure of the rounds, from the surface to the center, there are indigenous and exogenous non-metallic inclusions (oxides, sulfides and oxysulfides). Proportion of non-metallic inclusions is relatively low. The oxide inclusion consists of aluminum and oxygen. They are the product of deoxidation or reoxidation of liquid steel. Sulfide inclusions are predominant, consisting of the manganese and sulfur. They are the result of the reaction of manganese with sulfur in the melt. Oxysulfides inclusions mainly contain aluminum, oxygen, sulfur and manganese. They are probably formed by nucleation of sulfides at existing oxides in the melt due to the increase in the sulfur content in the melt and decrease its solubility during cooling and solidification of steel.

Based on the obtained results, it can be concluded that the analyzed rounds have satisfactory quality for the production of seamless tubes. However, it is necessary to further improve their quality (decrease proportion of non-metallic inclusions).

Keywords: steel, continuous casting of steel, macrostructure, microstructure, inclusions

Sažetak

U radu je analizirana makrostruktura i mikrostruktura kontinuirano lijevanih okruglica promjera 410 mm koje su odlivene od čelika kvalitete K55 (prema specifikaciji API 5CT), a namijenjene su za proizvodnju bešavnih cijevi za naftnu industriju.

Analizom makrostrukture ustanovljeno je da su segregacije sumpora ravnomjerno raspoređene na poprečnim presjecima okruglica. Rezultati pokazuju da u makrostrukturi okruglica nema grubih nečistoća niti pukotina. Analizirane okruglice imaju široku zonu istoosnih kristala, što je prije svega rezultat elektromagnetskog miješanja taline u kristalizatoru.

Mikrostruktura okruglica sastoji se od Widmannstätten-ovog ferita (α_W) i perlita. U mikrostrukturi okruglica, od površine do centra, prisutni su endogeni i egzogeni nemetalni uključci (oksidi, sulfidi i oksisulfidi). Udio nemetalnih uključaka je relativno nizak. Oksidni uključci uglavnom se sastoje od aluminija i kisika. Produkt su dezoksidacije ili reoksidacije tekućeg čelika. Najviše su zastupljeni sulfidni uključci, a sastoje se od mangana i sumpora. Rezultat su reakcije mangana sa sumporom u talini. Oksisulfidni uključci uglavnom sadrže aluminij, kisik, mangan i sumpor. Vjerojatno su nastali nukleacijom sulfida na postojećim oksidima u talini zbog povećanja udjela sumpora u talini i smanjenja njegove topljivosti tijekom hlađenja i skrućivanja čelika.

Na osnovi rezultata može se zaključiti da analizirane okruglice zadovoljavaju kvalitetom za proizvodnju bešavnih cijevi. Međutim, trebalo bi raditi na daljnjem kontinuiranom poboljšanju njihove kvalitete, prvenstveno na smanjenju udjela nemetalnih uključaka.

Ključne riječi: čelik, kontinuirano lijevanje čelika, makrostruktura, mikrostruktura, uključci

UVOD

Čelici su kompleksni i široko upotrebljavani inženjerski materijali zbog izrazito širokog spektra svojstava koja se postižu promjenom kemijskog sastava i prilagodbom mikrostrukture toplinskom obradom. Svjetska proizvodnja čelika u 2012. godini iznosila je 1,548 Mt, što je za 1,2 % više nego u 2011. godini [1]. Većina svjetske proizvodnje čelika danas se odvija u kisikovim konvertorima ili elektrolučnim pećima [2].

Lijevanje je završna faza u procesu proizvodnje čelika u čeličanama kojom se čelik iz tekućeg prevodi u kruto stanje. Danas se > 95,0 % svjetske proizvodnje čelika lijeva procesom kontinuiranog lijevanja s intencijom daljnjeg porasta [3]. Tim procesom lijevanja čelik se iz lonca preko razdjelnika lijeva u jedan ili više vodom hlađenih kristalizatora s pomičnim dnom, čime se dobiva jedna ili više neprekidnih tzv. žila koje se potom režu na određene dužine ovisno o daljnjoj plastičnoj preradi. Kontinuiranim lijevanjem postiže se veće iskorištenje čelika u odnosu na klasično lijevanje u metalne kalupe (kokile) [4, 5].

Tijekom kontinuiranog lijevanja veliki broj parametara utječe na konačnu strukturu čeličnih poluproizvoda, te nastanak grešaka u i na njima (npr. temperatura taline, brzina lijevanja, intenzitet hlađenja itd.). Makrostruktura, mikrostruktura i prisutne greške utječu na kvalitetu gotovih proizvoda. Greške se sa kontinuirano lijevanih poluproizvoda prenose na gotov proizvod, npr. nemetalni uključci mogu negativno utjecati na svojstva čelika tijekom plastične prerade i mogu dovesti do grešaka na gotovim proizvodima. Segregacije sumpora mogu rezultirati stvaranjem pukotina tijekom skrućivanja kontinuirano lijevanih poluproizvoda. Zbog toga treba poznavati procese koji se odvijaju tijekom svake faze kontinuiranog lijevanja i pažljivo kontrolirati procesne parametre.

Na poprečnom presjeku kontinuirano lijevanih poluproizvoda razlikuju se tri strukturne zone: zona zamrznutih kristala, zona štapićastih kristala i zona istoosnih kristala [6, 7 – 10]. Primjenom elektromagnetskih mješača u kokili i izvan nje može se postići široka zona istoosnih kristala i uža zona štapićastih kristala, što je povoljno za daljnju plastičnu preradu [6, 9, 10]. Sve tri spomenute strukturne zone ne moraju biti uvijek prisutne u kontinuirano lijevanom poluproizvodu. Ako je temperatura lijevanja visoka, neće doći do stvaranja zone istoosnih kristala [11]. Ta pojava se naziva transkristalizacija. Temperatura taline i parametri lijevanja moraju biti tako podešeni da se izbjegne pojava transkristalizacije. U odsustvu zone istoosnih kristala, kontinuirano lijevani poluproizvod u potpunosti će se sastojati od zone štapićastih kristala, što nije najpovoljnije za daljnju plastičnu preradu. Osim toga veća je opasnost od stvaranja pukotina tijekom skrućivanja [6].

Segregacije predstavljaju nejednakosti kemijskog sastava i česta su pojava tijekom skrućivanja čelika [12]. Otopljeni elementi raspodjeljuju se između krute i tekuće faze zbog različite topljivosti u tim fazama. Postoje mnogi tipovi segregacija. Međutim, svi su oni rezultat odbacivanja otopljenih elemenata od krute faze u talinu na graničnoj površini kruto-tekuće [6, 12]. Najveću sklonost ka segregaciji imaju sumpor i kisik, dok ugljik i fosfor također pokazuju značajne segregacije [12]. Povećanje udjela otopljenih elemenata u talini zbog segregacija može rezultirati sekundarnim reakcijama u talini, kao što je nastajanje oksida, sulfida, oksisulfida i nitrida tijekom skrućivanja [12].

Nemetalni uključci u čeliku su kemijski spojevi metala (npr. željeza, mangana, aluminija itd.) i nemetala (npr. kisika, sumpora, dušika, ugljika itd.), kao i same nemetalne faze. Oni stvaraju zasebne faze u mikrostrukturi čelika. Ako uključak sadrži više od jednog spoja (npr. različite okside,

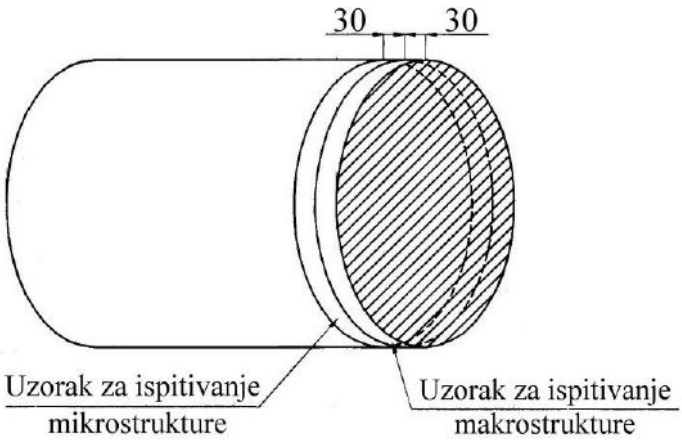
okside i sulfide) naziva se kompleksnim uključkom (silikati, oksisulfidi, karbonitridi itd.). Zahtjevi za povećanje čistoće čelika povećavaju se iz godine u godinu, jer mehanička svojstva čelika u velikoj mjeri ovise o volumnom udjelu, veličini, raspodjeli, sastavu i morfologiji uključaka [13 - 15]. Većina nemetalnih uključaka u čeliku su oksidi i sulfidi. Oksidi potječu od dezoksidacije ili nastaju tijekom skrućivanja [2]. Osim toga, mogu nastati i reoksidacijom. Sulfidi se izlučuju tijekom skrućivanja po granicama zrna, jer je topljivost sumpora u krutom čeliku niža nego u tekućem čeliku.
Ovisno o izvoru iz kojeg potječu, nemetalni uključci mogu se klasificirati u dvije skupine: endogeni i egzogeni [3, 13, 15]. Endogeni uključci su produkti dezoksidacije ili uključci izlučeni tijekom hlađenja i skrućivanja čelika, a nastaju zbog kemijskih reakcija [13, 15]. Dezoksidacijski produkti, kao što su Al_2O_3 i SiO_2 rezultat su reakcije između dodanog aluminija ili silicija i otopljenog kisika u talini čelika. Endogeni uključci su malih dimenzija (< 10 μm) [13]. Ne mogu se potpuno eliminirati iz čelika, ali treba smanjiti njihov volumni udio i prosječnu veličinu. Egzogeni uključci potječu od reoksidacije čelika, zahvaćanja nemetala ili kemijskih reakcija [13, 15]. Obično su većih dimenzija, složenog sastava, nepravilnog oblika, malobrojni su u odnosu na male uključke, sporadične su distribucije, odnosno nisu dobro raspršeni kao mali uključci i znatno štetnije utječu na svojstva čelika od malih uključaka zbog velike dimenzije [13].

U okviru ovog rada analizirana je makrostruktura i mikrostruktura kontinuirano lijevanih čeličnih okruglica promjera 410 mm odlivenih od čelika kvalitete K55 (prema normi API 5CT – *Specification for Casing and Tubing*) [16] koje su namijenjene za proizvodnju bešavnih cijevi za naftnu industriju. Analizirana je makrostruktura na osnovi Baumannovih otisaka i nagrizanja u amonij-persulfatu, a zatim mikrostruktura na osnovi rezultata metalografskih ispitivanja svjetlosnim i pretražnim elektronskim mikroskopom.

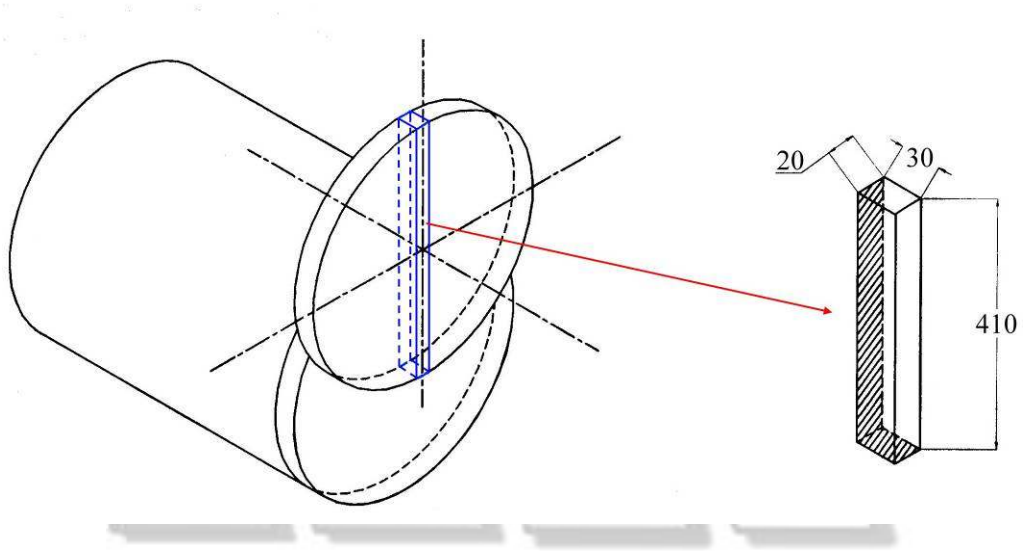
MATERIJALI I METODE

Taljenje uložnih materijala za proizvodnju taline čelika kvalitete K55 provedeno je u elektrolučnoj peći. Metalni uložak sastojao se od čeličnog otpada. Pored metalnog uloška, u peć je dodan koks radi naugljičenja taline i vapno radi formiranja troske. Nakon što je postignut ciljani udio ugljika i fosfora, talina čelika je izlivena iz elektrolučne peći u lonac u koji su dodane ferolegure, sintetska troska i sredstva za dezoksidaciju taline. Daljnja obrada taline u loncu (rafinacija i legiranje) provedena je na lonac-peći. Lijevanje čelika provedeno je na radijalnom tipu uređaja za kontinuirano lijevanje u tri žile promjera Ø 410 mm.
Od jedne okruglice sa svake žile odrezani su segmenti debljine ~ 30,0 mm po čitavom presjeku za ispitivanje makrostrukture i mikrostrukture (slika 1).

Ispitivanje makrostrukture provedeno je na sve tri žile izradom Baumannovih otisaka i nagrizanjem u amonijevom-persulfatu. Analiza mikrostrukture provedena je na segmentu koji je odrezan od okruglice sa žile br. 1, a koji nije nagrizan amonijevim-persulfatom, niti je upotrijebljen za izradu Baumannovog otiska. Za ispitivanje mikrostrukture izrezan je uzorak (štap) iz segmenata okruglice sa slike 1, kako je shematski prikazano na slici 2.



Slika 1. Shematski prikaz uzimanja segmenata (uzoraka) okruglica za ispitivanje makrostrukture i mikrostrukture



Slika 2. Shematski prikaz izrezivanja uzorka za ispitivanje mikrostrukture iz segmenta okruglice

Ispitivanje mikrostrukture provedeno je na jednoj polovici štapa izrezanog iz segmenata okruglice. Ta polovica je podijeljena na 10 jednakih dijelova, pri čemu uzorak broj 1 predstavlja površinu okruglice, a uzorak broj 10 sredinu okruglice.

Priprema uzoraka za metalografsku analizu sastojala se od brušenja i poliranja. Mikrostruktura kontinuirano lijevanih okruglica najprije je analizirana na metalografskom mikroskopu s digitalnom kamerom i sustavom za automatsku obradu slike. Svih 10 uzoraka analizirano je najprije u nenagrizenom stanju da bi se utvrdila prisutnost nemetalnih uključaka, pukotina i poroznosti. Nakon toga uzorci su nagrizeni u 5,0 %-tnom nitalu radi analize metalne osnove. Da bi se dobilo više informacija o nemetalnim uključcima prisutnim u mikrostrukturi, provedena je analiza pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa sa energetsko-disperzivnim spektrometrom. Analizirana su tri uzorka u nenagrizenom stanju (uzorci broj 1, 5 i 10).

REZULTATI I DISKUSIJA

Kemijski sastav ispitivanih čeličnih okruglica

U tablici 1 prikazan je kemijski sastav taline od koje su odlivene ispitivane okruglice.

Tablica 1. Kemijski sastav taline čelika kvalitete K55

Talina čelika	Kemijski sastav, mas. %											
	C	Mn	P	S	Si	Cu	V	Mo	Al	Cr	Ni	Sn
Ostvareno	0,34	1,27	0,006	0,014	0,30	0,21	0,100	0,020	0,022	0,08	0,07	0,014
Propisano	0,32 – 0,34	1,20 – 1,35	0,000 – 0,015	0,000 – 0,015	0,15 – 0,30	0,00 – 0,30	0,080 – 0,120	0,00 – 0,08	0,020 - 0,035	0,00 - 0,30	0,00 - 0,30	0,000 – 0,030

Iz tablice 1 može se vidjeti da je ostvaren propisani kemijski sastav čelika. Udjeli sumpora i fosfora su niži od normom API 5CT maksimalno dozvoljenih 0,030 mas. %. Navedeni elementi vrlo nepovoljno utječu na svojstva čelika za bešavne cijevi.
Udio ugljika je na gornjoj granici. Porast udjela ugljika do eutektoidnog udjela rezultira porastom vlačne čvrstoće, granice razvlačenja i tvrdoće [9, 17]. Međutim, istovremeno se smanjuju istezljivost i žilavost [9, 17].
Udio mangana nalazi se u sredini propisanog intervala. Porastom udjela mangana povećava se vlačna čvrstoća, granica razvlačenja i tvrdoća čelika, a povoljno djeluje i na žilavost [9, 18]. Osim toga, mangan ima povišen afinitet prema kisiku i sumporu. Zbog toga neutralizira štetno djelovanje sumpora jer dolazi do stvaranja MnS umjesto FeS.
Dezoksidacija taline provedena je dodatkom silicija i aluminija. Ostvareni udjeli silicija i aluminija, s obzirom na udio ugljika i mangana, dovoljni su za potpunu dezoksidaciju čelika.
Iz tablice 1 može se vidjeti da je ispitivani čelik niskolegiran vanadijem. Dodatkom vanadija nastojalo se postići usitnjavanje zrna, a time i poboljšati vlačna svojstva i otpornost na stvaranje pukotina.

Udjeli posebno štetnih oligoelemenata, odnosno bakra i kositra, u propisanim su granicama, premda bi bilo poželjno da su još niži. Ako su udjeli tih elemenata u čeliku povišeni, tijekom vruće plastične prerade može doći do površinske krhkosti u toplom stanju [19].

Makrostruktura ispitivanih čeličnih okruglica

Na slikama 3 i 4 prikazani su Baumannovi otisci i segmenti okruglica nakon nagrizanja u amonijevom-persulfatu.



a) b) c)

Slika 3. Makrostruktura ispitivanih okruglica (Baumannovi otisci): a) žila br. 1, b) žila br. 2, c) žila br. 3



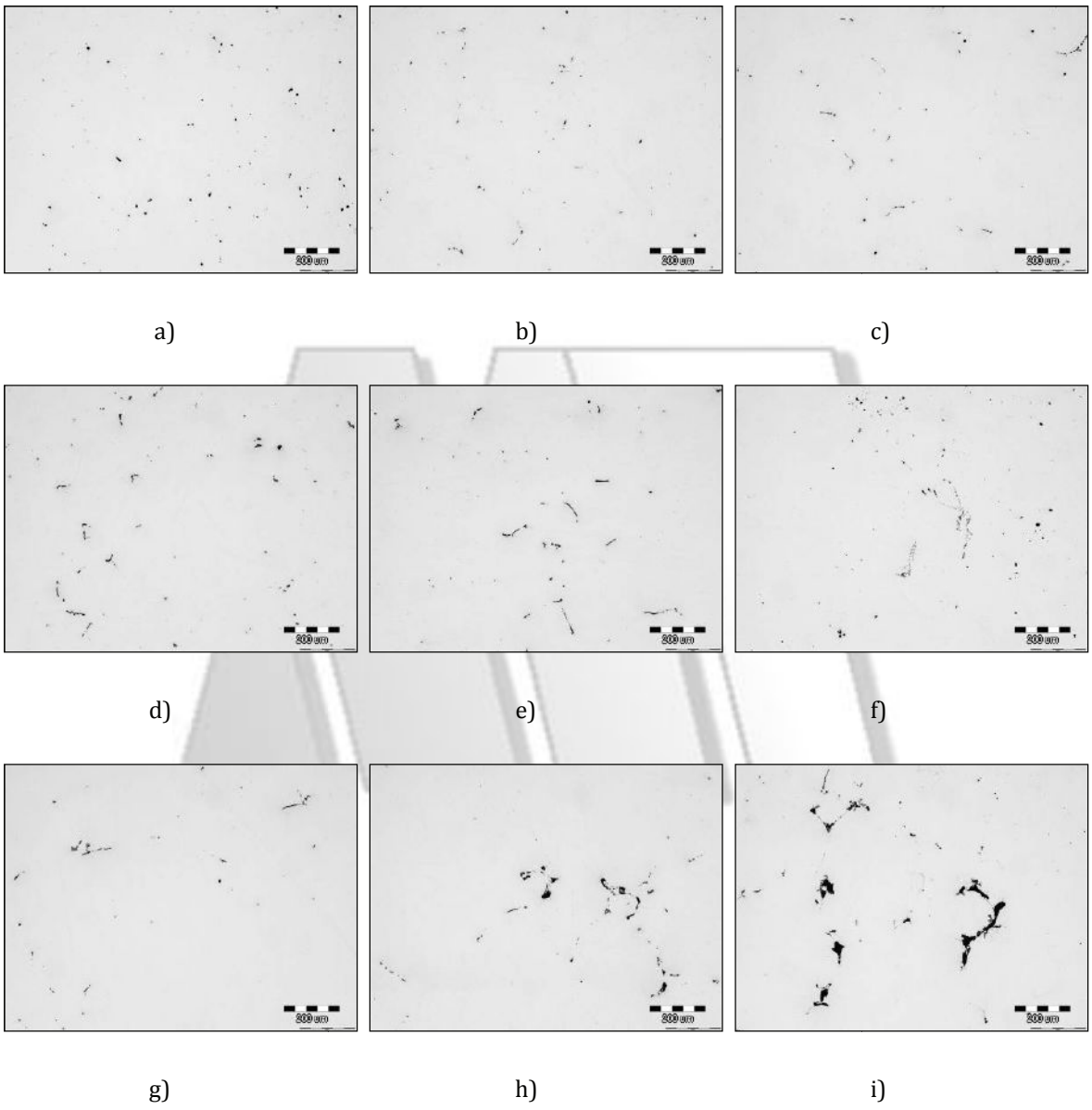
a) b) c)

Slika 4. Makrostruktura ispitivanih okruglica (nagrizanje amonijevim-persulfatom): a) žila br. 1, b) žila br. 2, c) žila br. 3

Na slikama 3 i 4 može se vidjeti da analizirane okruglice imaju široku zonu istoosnih kristala, što je rezultat elektromagnetskog miješanja taline u kokili, pravilno podešenih parametara lijevanja (brzina lijevanja, primarno i sekundarno hlađenje), te niskih temperatura lijevanja. Osim toga, može se vidjeti da nema grubih nečistoća po presjeku okruglica, te da nisu prisutne pukotine u rubnom, intermedijalnom i centralnom dijelu. Baumannovi otisci pokazuju da nisu prisutne segregacije sumpora na ispitivanim poprečnim presjecima okruglica.
U uskom centralnom području svih analiziranih okruglica prisutna je raspršena poroznost karakteristična za zonu istoosnih kristala. Ona nastaje zbog nekompenziranog volumnog stezanja koje se odvija tijekom prijelaza zadnjih količina taline u krutu fazu, a koja se nalazila u uskim kanalima između istoosnih zrna. S obzirom da je poroznost prisutna samo u uskom centralnom dijelu i nije praćena povišenim udjelom nečistoća i segregacijama, ne predstavlja problem za daljnju plastičnu preradu okruglica (izradu bešavnih cijevi).

Mikrostruktura ispitivanih čeličnih okruglica

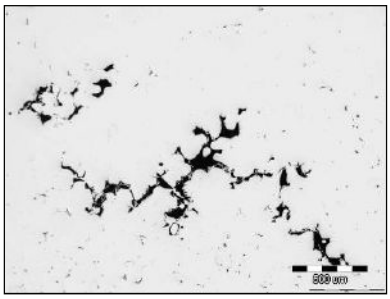
Na slikama 5 i 6 prikazane su metalografske snimke mikrostrukture analizirane okruglice sa žile br. 1 od površine (uzorak broj 1) do sredine (uzorak broj 10).



a) b) c)

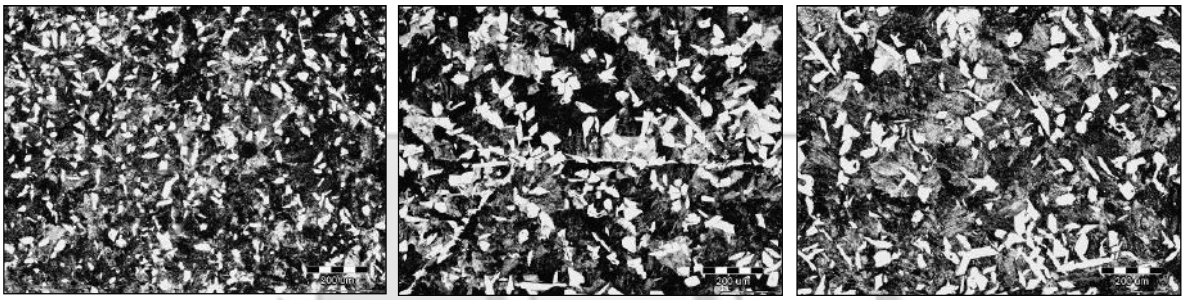
d) e) f)

g) h) i)



j)

Slika 5. Metalografske snimke okruglice sa žile br. 1 u nenagrizenom stanju: a) uzorak br. 1, b) uzorak br. 2, c) uzorak br. 3, d) uzorak br. 4, e) uzorak br. 5, f) uzorak br. 6, g) uzorak br. 7, h) uzorak br. 8, i) uzorak br. 9, j) uzorak br. 10



a) b) c)



d) e) f)



g) h) i)

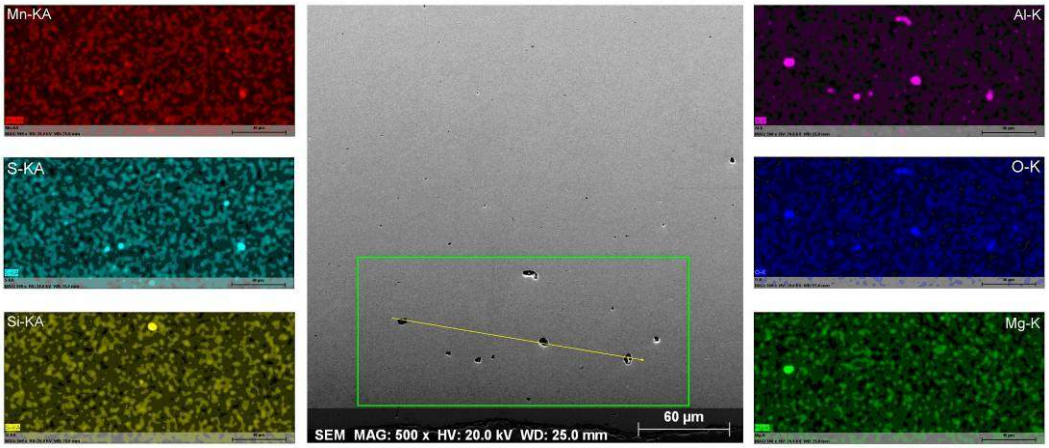


j)

Slika 6. Metalografske snimke okruglice sa žile br. 1 u nagrizenom stanju: a) uzorak br. 1, b) uzorak br. 2, c) uzorak br. 3, d) uzorak br. 4, e) uzorak br. 5, f) uzorak br. 6, g) uzorak br. 7, h) uzorak br. 8, i) uzorak br. 9, j) uzorak br. 10

Na slici 5 može se vidjeti da su u mikrostrukturi okruglice prisutni nemetalni uključci. Pored toga, može se vidjeti da nije prisutno povećanje ukupnog udjela uključaka u centralnom dijelu u odnosu na ostala područja u okruglici i da se sa udaljavanjem od površine smanjuje udio uključaka približno sferičnog oblika, a raste udio štapićastih uključaka. Sitni tamni uključci približno sferičnog oblika koji su neravnomjerno raspoređeni vjerojatno su oksidi, a sivi štapićasti uključci koji su izlučeni po granicama zrna najvjerojatnije su sulfidi. Točnije informacije o tipu i sastavu uključaka pružit će analiza pretražnim elektronskim mikroskopom s energetsko- disperzivnim spektrometrom.
Raspršena poroznost u centralnom dijelu okruglice, koja je također uočena nakon nagrizanja u amonijevom-persulfatu, može se jasnije vidjeti na metalografskim snimkama. Ona je prisutna u uzorku br. 8 (slika 5 h)), uzorku br. 9 (slika 5 i)) i uzorku br. 10 (slika 5 j)). Poroznost je najmanja u uzorku br. 8, a najveća u uzorku br. 10. U područjima gdje postoji poroznost prisutni su i nemetalni uključci. Kao što je već rečeno, raspršena poroznost je posljedica nekompenziranog volumnog stezanja koje nastaje tijekom prijelaza zaostale taline u uskim kanalima između istoosnih zrna u krutu fazu.
Na slici 6 može se vidjeti da se mikrostruktura okruglice sastoji od Widmanstätten-ovog ferita (α_W) i perlita. Widmanstätten-ov ferit je nastao zbog velikih primarnih austenitnih zrna i povišene brzine hlađenja, odnosno skrućivanja. U tom slučaju po dostizanju Ar_3 temperature predeutektoidni ferit se izlučuje unutar grubih austenitnih zrna u obliku iglica ili pločica, a ne po granicama austenitnih zrna, kao što je to slučaj kod finih austenitnih zrna [20 - 22]. Razmak lamela cementita u perlitu je vrlo mali, što je također rezultat povišene brzine hlađenja. U površinskom sloju zrna su vrlo sitna zbog veće brzine hlađenja, a sa udaljavanjem od površine zrna postaju veća, odnosno grublja. Istovremeno se s povećanjem udaljenosti od površine povećava udio Widmanstätten-ovog ferita, a smanjuje udio perlita u mikrostrukturi zbog sporijeg hlađenja. Widmanstätten-ov ferit u centralnom dijelu okruglice znatno je grublji i izduljeniji od onoga u površinskom dijelu.

Rezultati analize nemetalnih uključaka u uzorku br. 1, tj. uzorku iz površinskog dijela okruglice sa žile br. 1 prikazani su na slikama 7 i 8.



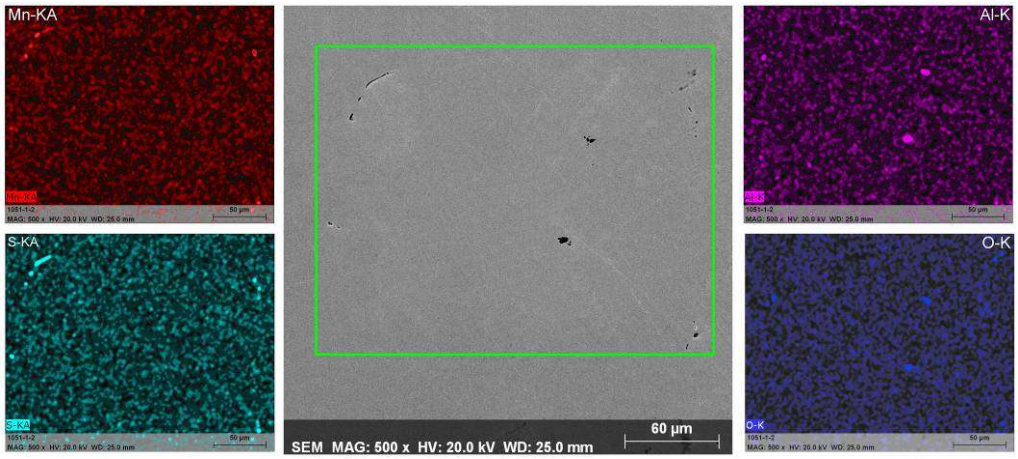
Slika 7. Rezultati točkaste analize nemetalnih uključaka u površinskom dijelu uzorka br. 1 iz okruglice sa žile br. 1 dobiveni pretražnim elektronskim mikroskopom s energijsko-disperzivnim spektrometrom

Rezultati analize prisutnih elemenata u nemetalnim uključcima koji se nalaze u površinskom dijelu uzorka br. 1 iz okruglice sa žile br. 1 (slika 7) pokazuju da se radi o oksidnim, sulfidnim i kompleksnim oksisulfidnim uključcima, koji su ujedno i najviše zastupljeni. U oksidnim uključcima dominantni elementi su aluminij i kisik, dok su silicij i magnezij manje zastupljeni. Mangan i sumpor prisutni su u sulfidnim uključcima, a oksisulfidni uključci sastoje se od aluminija, silicija, kisika, mangana i sumpora.

Uključi Al_2O_3 i SiO_2 mogu biti rezultat reakcije otopljenog kisika i dodanog aluminija, odnosno silicija, kao dezoksidanta. To su tipični produkti dezoksidacije, odnosno endogeni uključci. Osim toga, Al_2O_3 i SiO_2 uključci mogu potjecati od reoksidacije, odnosno kontakta tekućeg čelika sa zrakom. Pored toga, aluminij u tekućem čeliku može se oksidirati pomoću FeO, MnO, SiO_2, MgO i ostalih oksida iz troske, livnog praha i vatrostalne obloge. Nepovoljna strana Al_2O_3 uključaka je svakako njihova tendencija ka stvaranju oksidnih klastera [13]. Osim toga, oksidni uključci mogu biti tvrđi od čelika i tijekom vruće plastične prerade može doći do njihovog lomljenja, odnosno raspadanja u izdužene klastere čestica [13, 20]. Također, može se dogoditi da se tvrde oksidne čestice ne deformiraju tijekom vruće plastične prerade, zbog čega mogu nastati pukotine na granicama uključak-čelik [20].

Uključci MnS prisutni u površinskom dijelu uzorka br. 1 iz okruglice sa žile br. 1 su vrlo sitni i globularnog su oblika, odnosno radi se o tipu I MnS uključaka. Sferičan oblik tipa I MnS uključaka i oksisulfida je rezultat njihovog izlučivanja u obliku tekućih globula tijekom skrućivanja čelika. Niskotaljivi oksisulfidni uključci su posebno nepovoljni, jer slabe povezanost zrna, posebice kod povišenih temperatura.

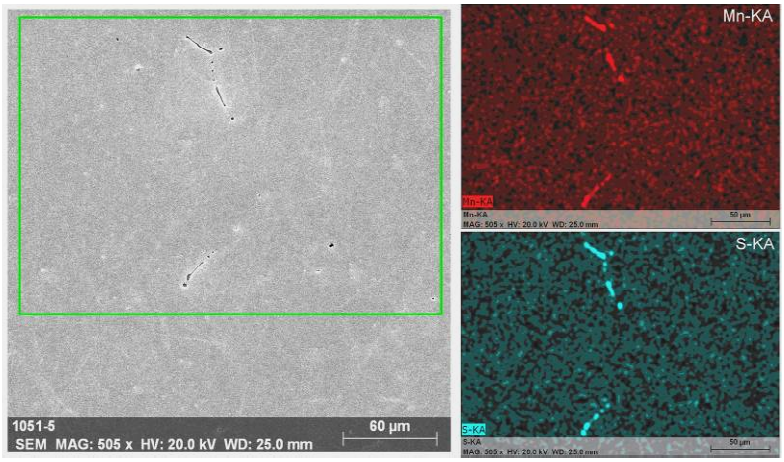
Magnezij je prisutan samo u oksidnim uključcima (slika 7) i potječe iz vanjskog izvora. Vatrostalna obloga lonca i razdjelnika sadrži visok udio MgO. Pored toga livni prah i izolacijski prah u razdjelniku također sadrže MgO. Kada je tekući čelik koji je dezoksidiran aluminijem u kontaktu s materijalima koji sadrže MgO, moguća je odvijanje reakcije između MgO i aluminija otopljenog u tekućem čeliku kojom nastaje spoj $MgO{\cdot}Al_2O_3$ [3]. Navedeni spoj je vrlo nepovoljan jer nije deformabilan, u krutom je stanju na temperaturi proizvodnje čelika i stvara klastere sa ostalim uključcima [3].



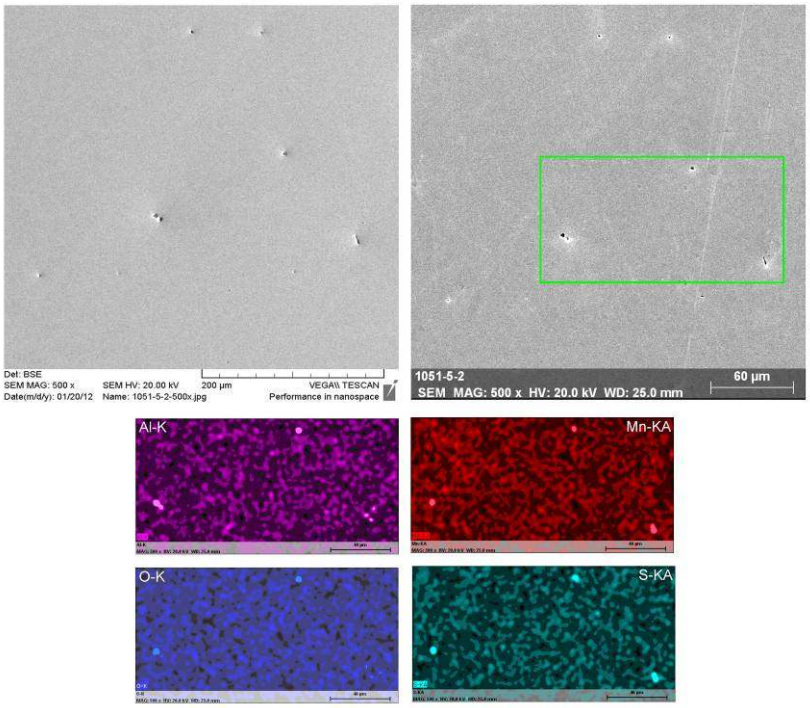
Slika 8. Rezultati točkaste analize nemetalnih uključaka u unutrašnjem dijelu uzorka br. 1 iz okruglice sa žile br. 1 dobiveni pretražnim elektronskim mikroskopom s energijsko-disperzivnim spektrometrom

U nemetalnim uključcima koji se nalaze u unutrašnjosti uzorka br. 1 iz okruglice sa žile br. 1 prisutni su oksidni i sulfidni uključci (slika 8). Oksidni uključci su nepravilnog oblika, a sastoje se od aluminija i kisika. Sulfidni uključci štapićastog su oblika, a sastoje se od mangana i sumpora. Uključci Al_2O_3 najvjerojatnije potječu od dezoksidacije ili reoksidacije čelika. Uključci MnS štapićastog su oblika i raspoređeni su po granicama zrna, odnosno radi se tipu II MnS uključaka. To su endogeni uključci koji nastaju reakcijom mangana sa sumporom u talini. Stvaranjem MnS uključaka sprječava se stvaranje FeS uključaka, koji zbog niske temperature taljenja značajno ograničavaju toplu plastičnu preradu čelika [20]. Međutim, prisutnost MnS uključaka ima i niz negativnih strana. Prije svega, MnS uključci raspoređeni po granicama zrna slabe vezu između kristalnih zrna. Poznato je da MnS čestice imaju visoku plastičnost, zbog čega se izdužuju tijekom tople plastične prerade. To u konačnici rezultira anizotropijom mehaničkih svojstava čelika [20]. Izduženi MnS uključci predstavljaju mjesta na kojima dolazi do zarobljavanja i akumuliranja vodika, što može rezultirati nastajanjem vodikom induciranog raspucavanja i sulfidnog naponskog raspucavanja čeličnih proizvoda.

Rezultati analize nemetalnih uključaka u uzorku br. 5, tj. uzorku koji se nalazi na polovici udaljenosti od površine do sredine okruglice sa žile br. 1 prikazani su na slikama 9 i 10.



Slika 9. Rezultati točkaste analize nemetalnih uključaka u uzorku br. 5 iz okruglice sa žile br. 1 dobiveni pretražnim elektronskim mikroskopom sa energijsko-disperzivnim spektrometrom (mjesto 1)



Slika 10. Rezultati točkaste analize nemetalnih uključaka u uzorku br. 5 iz okruglice sa žile br. 1 dobiveni pretražnim elektronskim mikroskopom sa energijsko-disperzivnim spektrometrom (mjesto 2)

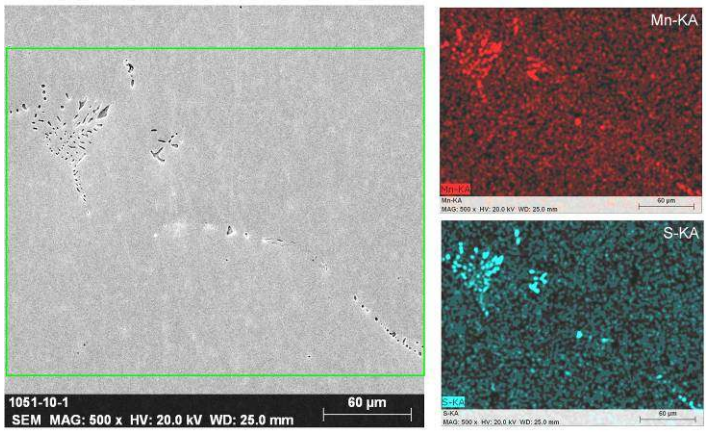
Na slikama 9 i 10 može se vidjeti da se u uzorku br. 5 iz okruglice sa žile br. 1 nalaze sulfidni i oksisulfidni uključci. Sulfidni uključci sastoje se od mangana i sumpora, a oksisulfidni uključci sastoje se od aluminija, kisika, mangana i sumpora.

Uključci MnS štapićastog oblika (tip II) raspoređeni su po granicama zrna (slika 9). Radi se o endogenim uključcima koji su produkti reakcije mangana sa sumporom u talini.

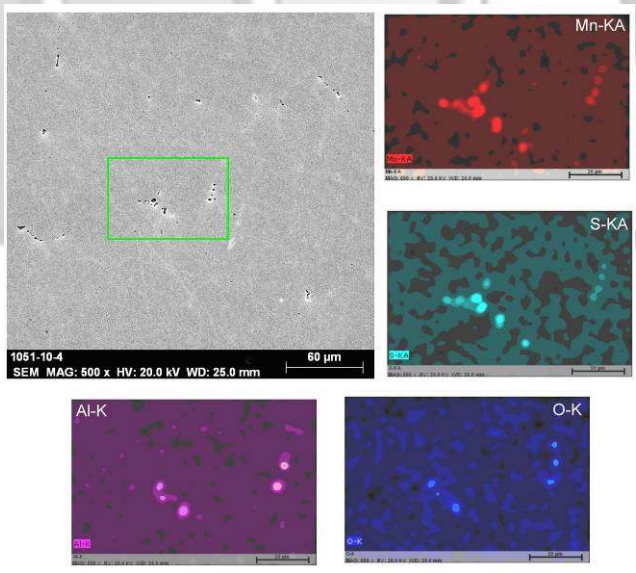
Oksisulfidni uključci su vrlo sitni i neravnomjerno su raspoređeni u uzorku (slika 10). S obzirom da imaju globularan oblik i da su male veličine, najvjerojatnije su nastali tijekom skrućivanja čelika

nukleacijom sitnih sulfida na oksidima koji su već postojali u talini, a koji su produkti dezoksidacije. Uzrok nastanka vrlo sitnih sulfida je povećanje udjela sumpora u talini tijekom hlađenja i skrućivanja, uz istovremeno smanjenje njegove topljivosti.

Rezultati analize nemetalnih uključaka u uzorku br. 10, tj. uzorku koji se nalazi u sredini okruglice sa žile br. 1 prikazani su na slikama 11 i 12.



Slika 11. Rezultati točkaste analize nemetalnih uključaka u uzorku br. 10 iz okruglice sa žile br. 1 dobiveni pretražnim elektronskim mikroskopom sa energijsko-disperzivnim spektrometrom (mjesto 1)



Slika 12. Rezultati točkaste analize nemetalnih uključaka u uzorku br. 10 iz okruglice sa žile br. 1 dobiveni pretražnim elektronskim mikroskopom sa energijsko-disperzivnim spektrometrom (mjesto 2)

Na slici 11 može se vidjeti da se štapićasti nemetalni uključci, te nemetalni uključci nepravilnog oblika sastoje od mangana i sumpora. To su endogeni MnS uključi tipa II (štapićasti oblik) i tipa III (nepravilan oblik), a nastali su reakcijom mangana sa sumporom u talini.

Rezultati analize nakupine sitnih globularnih uključaka u uzorku br. 10 pokazuju da se radi o oksisulfidnim i sulfidnim uključcima (slika 12). Udio oksisulfidnih uključaka je veći od udjela oksidnih uključaka. Njihov sferičan oblik i mala veličina sugeriraju da se radi o endogenim uključcima koji se izlučuju tijekom skrućivanja u obliku tekućih globula. Kao i u prethodnim uzorcima, nastajanje oksisulfida najvjerojatnije je rezultat izlučivanja sitnih sulfida na postojećim sitnim oksidima u talini koji su produkti dezoksidacije. Do izlučivanja sitnih sulfida tijekom skrućivanja dolazi zbog povećanja udjela sumpora u talini tijekom hlađenja i skrućivanja čelika, uz istovremeno smanjenje njegove topljivosti. Također, zbog smanjenja topljivosti kisika tijekom hlađenja i skrućivanja čelika može doći do izlučivanja sitnih oksida.

ZAKLJUČAK

Na osnovi analize makrostrukture i mikrostrukture kontinuirano lijevanih čeličnih okruglica promjera 410 mm koje su odlivene od čelika kvalitete K55 može se zaključiti sljedeće:

- Kemijski sastav čelika kvalitete K55 od kojeg su odlivene analizirane okruglice u propisanim je granicama. Udjeli fosfora, sumpora i oligoelemenata su niski.
- Analizirane okruglice imaju široku zonu istoosnih kristala, što je prije svega rezultat elektromagnetskog miješanja taline u kristalizatoru.
- U makrostrukturi okruglica nema grubih nečistoća niti pukotina.
- Raspršena poroznost u centralnom dijelu okruglica nije jače izražena i u okviru je dozvoljenih granica.
- Baumannovi otisci pokazuju da je sumpor ravnomjerno raspoređen na poprečnim presjecima okruglica.
- U mikrostrukturi okruglice sa žile br. 1, od površine do centra, prisutni su nemetalni uključci. Udio nemetalnih uključaka je relativno nizak i ne varira značajnije od površine do sredine okruglica.
- Mikrostruktura okruglice sa žile br. 1 sastoji od Widmanstätten-ovog ferita (α_W) i perlita. S povećanjem udaljenosti od površine povećava se udio Widmanstätten-ovog ferita, a smanjuje udio perlita u mikrostrukturi okruglice zbog sporijeg hlađenja.
- Analiza prisutnih elemenata u nemetalnim uključcima pokazala je da su u okruglici sa žile br. 1 prisutni oksidni, sulfidni i oksisulfidni endogeni i egzogeni nemetalni uključci.
- Oksidni uključci uglavnom se sastoje od aluminija i kisika i produkt su dezoksidacije ili reoksidacije tekućeg čelika. Imaju sferičan ili nepravilan oblik i manjih su dimenzija. Nisu poželjni zbog velike tvrdoće i nedeformabilnosti.
- Sulfidni uključci najviše su zastupljeni uključci u mikrostrukturi analizirane okruglice sa žile br. 1. Sastoje se od mangana i sumpora, a rezultat se reakcije mangana sa sumporom u talini. Dominiraju endogeni MnS uključci tipa II koji su raspoređeni po granicama kristalnih zrna. Premda su plastični, slabe vezu između kristalnih zrna.
- Oksisulfidni uključci uglavnom sadrže aluminij, kisik, mangan i sumpor, a u nekim uključcima utvrđena je i prisutnost magnezija. Imaju sferičan ili nepravilan oblik i manjih su dimenzija. Vjerojatno su nastali nukleacijom sulfida na postojećim oksidima u talini zbog povećanja udjela sumpora u talini i smanjenja njegove topljivosti tijekom hlađenja i skrućivanja čelika. Njihova prisutnost nije poželjna jer slabe vezu između kristalnih zrna, posebno kod povišenih temperatura.
- Pojedini oksidni (ali i oksisulfidni) uključci sadrže manji udio magnezija. Njegova prisutnost u uključcima najvjerojatnije je rezultat reakcije između MgO iz vatrostalne obloge ili livnog

praha i aluminija otopljenog u tekućem čeliku. Pri tome nastaje nepovoljni kruti, nedeformabilni spoj $MgO \cdot Al_2O_3$.

- Na površini analiziranih okruglica nisu prisutne pukotine. Oscilacijske linije su sitne i ravnomjerno raspoređene.
- Na osnovi rezultata provedenih analiza može se zaključiti da analizirane okruglice promjera 410 mm koje su odlivene od čelika kvalitete K55 udovoljavaju po pitanju kvalitete za proizvodnju bešavnih cijevi. Međutim, trebalo bi raditi na daljnjem kontinuiranom poboljšanju njihove kvalitete, prvenstveno na smanjenju udjela nemetalnih uključaka.

LITERATURA

[1] http://www.worldsteel.org
[2] G. Stolte, Secondary Metallurgy, Fundamentals, Processes, Applications, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 2002.
[3] Y. Sahai, T. Emi, Tundish Technology for Clean Steel Production, World Scientific, Singapore, 2008.
[4] Z. Pašalić, Metalurgija čelika, Fakultet za metalurgiju i materijale, Zenica, 2002.
[5] A. Mahmutović, Kontinuirano livenje čelika, Fakultet za metalurgiju i materijale, Zenica, 2010.
[6] …, The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003.
[7] M. C. Flemings, Solidification Processing, McGraw-Hill, New York, 1974.
[8] D. A. Porter, K. E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys, Second Edition, Chapman & Hall, London, 1992.
[9] A. K. Sinha, Physical Metallurgy Handbook, McGraw-Hill, New York, 2003.
[10] R. W. Cahn, P. Haasen, Physical Metallurgy, Volume 1, Elsevier Science, Netherlands, 1996.
[11] W. Kurz, D.J. Fisher, Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications, Switzerland, 1986.
[12] A. Ghosh, Segregation in cast products, Sãdhanã 26(2001) 1 – 2, 5 – 24.
[13] L. Zhang, B. G. Thomas, Inclusions in Continuous Casting of Steel, Proceedings of XXIV National Steelmaking Symposium, editors: Morelia, Mich, Mexico, 26 – 28 November 2003., 138 – 183.
[14] L. Zhang, B. G. Thomas, State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness, ISIJ International 43(2003) 3, 271 – 291.
[15] C. Mapelli, Non-metallic Inclusions and Clean Steel, La metallurgia italiana (2008) 6, 43 – 52.
[16] …, Specification for Casing and Tubing, API Specification 5CT, Ninth Edition, American Petroleum Institute, July 2011.
[17] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
[18] Lj. Ivanić, Livarstvo, Tehnički fakultet u Boru, Bor, 2000.
[19] B. Perović, M. Đurović, Oligoelementi u čeliku, utjecaj na preradu i osobine, Institut za crnu metalurgiju AD- Nikšić, Nikšić, 2007.
[20] G. Krauss, Steels, Processing, Structure and Performance, ASM International, Materijals Park, Ohio, 2006.

[21] A. Schrader, A. Rose, De Ferri Metallographia, Volume II, Structure of Steels, Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf, 1966.
[22] H. Schumann, Metalografija, prevod sa njemačkog jezika 9. izdanja, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1981.

STUDY OF GRAIN GROWTH AND TEXTURE IN LASER REMELTED Al-Zn-Mg-Si COATING

Matjaž Godec[1], Bojan Podgornik[1], Črtomir Donik[1] and David Nolan[2]

[1]Institute of Metals and Technology, Ljubljana, Slovenia
[2]Bluescope Steel, Wollongong, Australia

Abstract

Hot-dip galvanizing is very effective and common process of steel sheets coatings against the environmental corrosion. Zinc coatings provide an effective and economical way of protecting steel against corrosion. Recently, different Zn-based coatings were developed, for example Zn-Al-Mg, Al-Zn-Si, Zn-Mg and Al-Zn-Mg-Si to enhance the corrosion resistance of Zn coatings. However, different alloying elements can easily cause localised corrosion due to formation of galvanic cells. Nevertheless, Mg role is to form special corrosion products and improve corrosion resistance. On the other hand, wide beam laser remelting of Al-Zn-Mg-Si layer is a very promising industrial treatment of coated steel, due to ideal microstructure formation in the sense of equal elemental distribution. However, before the introduction of the laser process in the industry, the problems of cracks formation in the layer will have to be solved.

The aim of research work was to study grain growth and texture development of Al-Zn-Mg-Si hot dip galvanized coting before and after laser treatment. The solidification of Al-Zn-Mg-Si alloy is noticeably dendritic and the coatings tend to segregate Using wide laser beam the coating was remelted, what produces very fine microstructure with enhanced corrosion properties. Due to rapid solidification of coated layer during laser treatment the grain size is in the range of few tenth of nm and the microstructure is extremely homogeneous. But on some regions, due to locally different conditions in connection with heat transfer, the grains are much larger. It was also noticed that laser treatment can cause cracks in the layer.

Microstructural morphology and crystallographic orientation aspects of protective Al-Zn-Mg-Si layer on the steel sheets were investigated by means of electron backscatter diffraction (EBSD). Some details in microstructures especially interphase of substrate and coating are best revealed by cross-section polisher. Some typical examples, such as the identification of grains and subgrains, grain size distribution, deformation fields and the texture components as well as misorientaion are given in the study.

Keywords: Al-Zn-Mg-Si layer, laser, EBSD, sample preparation, corrosion protection films

NICKEL-TiO_2 COMPOSITE COATINGS – SURFACE CHARACTERIZATION

M. Gojo[1], G. Baršić[2], V. Grekulović[3], M. Rajčić-Vujasinović[3] and V. Stanković[3]

[1]University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Croatia
[2]University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Croatia
[3]University of Belgrade, Technical Faculty Bor, Serbia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Nickel coatings onto brass substrate were produced from conventional suspensions consisted from a conventional nickel sulphate bath and fine TiO_2 particles (d_p < 1μm) kept in suspension by magnetic stirrer. Composite coatings were obtained at different current densities and different concentrations of particles in suspensions for a constant process time and constant temperature.
Composite coatings were characterised by means of optical and SEM micrographs, by XRD analysis as well as by determining surface roughness parameters. Metallographic analysis has also been done. Coatings obtained from the pure electrolyte under the same other experimental conditions served as an standard for comparison.
It was found that the presence of TiO_2 particles in the electrolyte cause an embedment of particles into deposited metal, changing physical characteristics of produced composite. Particles were embedded as smaller or bigger agglomerates at the surface rather than individual ones. Current density and particles concentration in electrolyte both determine the amount of embedded particles into the coating thus affecting the surface quality. Certain irregularities appear on the surface in the form of whiskers and nodules at higher particles concentration as well as at higher current density. Also, under these conditions, a certain rugosity of the surface was remarked as a reflection to the electrolyte streamlines that exist due to the suspension stirring. Metallographic analysis showed uniform distribution of particles through the coating.
Surface roughness analysis has revealed trends in the measured values of amplitude roughness parameters. In the group of samples with composite coatings obtained at different current densities highest values of measured roughness parameters were recorded at 6 A dm^{-2} and lowest values at 10 A dm^{-2}. As for group of samples with coatings obtained at different concentrations of TiO_2 particles higher values of measured roughness parameters were observed at lower values of TiO_2 concentrations. However, relation between the geometry of the profiles and different current densities i.e. concentrations of particles has not been noted.

Key words: nickel; composite coatings; titania (TiO_2) particles; surface roughness; optical and SEM analysis;

INTRODUCTION

Composite electrolytic coatings comprise a metal matrix into which fine inert, semi-conductive or conductive particles are incorporated from a plating bath containing corresponding metal ions and fine particles suspended in. Particles incorporated into metal matrix change the coating properties depending on the particles nature and on their concentration embedded into the coating. So, hard particles will contribute to a coating hardness and wear resistance, while soft particles will give less hard – "softer" coating. Inert particles will improve corrosion resistance, while particles having catalytic properties will give a catalytic effect to the composite coating. Independently of the particles nature composite coatings have as a rule an increased surface roughness.
In the recent time an enlarged attention has been paid to the electrochemically produced composite coatings, from different electroplating baths, with different nanoparticles incorporated in a various metal matrixes in order to achieve a beneficial either mechanical, electrical, magnetic, catalytic, anti-corrosive or optical features [1 - 5]. Nickel composite coatings, electroless or electroplated, in combination with different kind of nanoparticles, have particularly attracted researchers attention because of nickel is used long time ago for plating of various metallic products used widely in household and construction. Beside protective as well as aesthetic properties of such coatings, nickel coatings are resistant against corrosion, but also have certain catalytic properties, particularly in hydrogen production technology, as it is Raney nickel. For these reasons nickel electroless or electrolytic composite coatings were the most frequently studied. Different combinations of fine particles and nickel served as a model-system in these studies, as: Ni-Al_2O_3; Ni-SiC; Ni-SiO_2,Ni-C (graphite); Ni-MoO_2; Ni-MoS_2; Ni-organic compounds either polymer particles or fine droplets of lubricants. Recently, an increased attention has been devoted in producing and further characterization of nickel composite coatings with titania. Investigations had both fundamental as well as applicative goals, particularly for the application in photo-electrochemistry as well as at higher temperatures [6 - 8 and references cited therein]. Simultaneous embedment of TiO_2 and RuO_2 as well as Fe_2O_3 and TiO_2 into nickel matrix and the catalytic effect of such composite coatings on water electrolysis and hydrogen production has also been a subject of the recent investigations [9, 10].
The aim of this study was to investigate the production of nickel-titania (TiO_2) nanoparticles composite coatings and the main parameters affecting the process. Particular attention should be emphasized to the surface quality and how the particles concentration in the bath, current density and other experimental conditions influence on the amount of embedded particles and consequently on the coating morphology, grain size and their orientation and the other parameters affecting the mechanical and structural properties of such coatings.

MATERIALS AND METHODS

Experiments of nickel composite coatings have been performed in a laboratory cell (volume 600 cm^3), equipped with magnetic stirrer and heater. The electrodeposition were performed by using a commercial bath for nickeling (producer's mark Ni-EX), provided by Metal Salt Factory, RTB Bor, Serbia. The bath was ready to use, meaning that beside nickelsulphate solution of a given concentration of Ni^{2+} ions, it contains all the additives for producing bright and ductile nickel electrocoatings. Solutions for surface degreasing as well as for deoxidizing were both supplied by the same supplier.

Titania nanoparticles, producer mark: RC8/1, No 145, was supplied by Cinkarna Celje, Slovenia. The size of particles was in a range of 200 to 350 nm. Having a tendency towards agglomeration, a small fraction of aggregates are usually formed, with a size < 1 μm. This fact, associated with titania wettability, needs to be stirred a bit longer in order to produce as much as possible homogeneous suspension with a minimum agglomerates in.
Electrodeposition of composite coatings was performed onto brass plates (1.5 x 1.7 cm), as cathodes, placed among two anodes made from pure, rolled nickel, forming a side-by-side configuration. As a DC current supplier Amel potentiostat-galvanostat, 555B was used. Operating current and cell voltage were monitored by ampermeter and voltmeter while pH by pH-meter.

Experimental procedure

Prior the coating, the brass cathode was firstly degreased and deoxidized by using corresponding solutions for degreasing and deoxidizing and according to the instruction for use given by the supplier. After each of these preparative operations, the electrode was rinsed thoroughly with distilled water. The electrolyte was prepared by adding in the nickel bath a corresponding amount of titania nanoparticles while stirring at 600 rpm in order to form a suspension and to keep all the particles in suspension. Prior the electroplating, suspension was warmed up in order to achieve an operating temperature of 55 ^{0}C. When suspension was ready, prepared cathode was immersed into the suspension among the anodes and fixed to keep the same and stable distance between them. Electrodes were connected with the DC supplier; the operating current was chosen and adjusted to correspond to a desired current density; the cell and chronometer were both switched on at the same time and the electroplating process started. Electrodeposition time kept constant in all experiments and was 70 minutes. Suspension concentration and current density were the operating variables. In order to compare a difference between composite and conventional coatings, a series of electroplated brass plates were prepared from an empty electrolyte but keeping the same other experimental conditions.
When the electrodeposition was completed, the cell was switched off; the cathode was removed from the electrolyte; rinsed several times with distilled water and then with ethanol, dried and stored. The electroplated electrode was cut in smaller peaces to be used for further characterization.
Measurement of surface roughness was performed using stylus instrument Perthometer S8P Mahr GmbH that enables two-dimensional tracing of a surface. Traceability of used measuring instrument is assured using certificated calibration artefacts, i.e. Croatian national roughness standards.
Determination of amplitude roughness parameters *Ra* and *Rz* used in this study is compliant to the geometric product specification standards [11, 12]. Traced profiles of the real surface were acquired by means of a stylus instrument with a diamond stylus of 5 μm radius. During the measurement the stylus was moved at a constant speed across the samples with a measuring force of 1.3 mN. Measurements were performed using Gaussian filter with cut-off λc = 0.25 mm and the evaluation length ln = 1.25 mm [13]. The stylus is traversed normal to the surface at constant speed.

REZULTS AND DISCUSSION

Surface roughness analysis

On each sample roughness parameters were measured on three profiles. Obtained measurement results are given in Tables 1 and 2 were $\overline{Ra}$ and $\overline{Rz}$ are arithmetic means of the three repeated measurement, and *s* is standard deviation of these results.

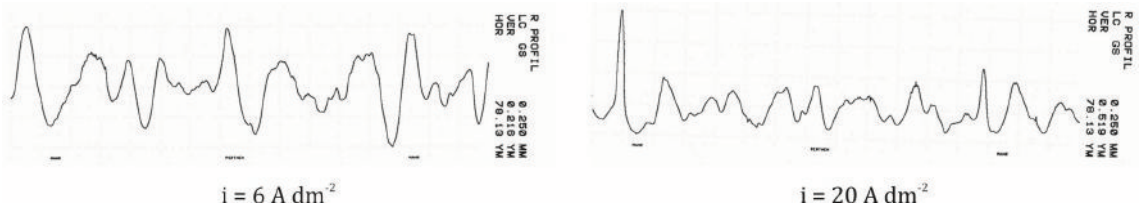
Table 1. Results of measured roughness parameters (constant TiO_2 concentration)

TiO_2 concentration = 10 g dm^{-3}				
Current densities A/dm^2	$\overline{Ra}$, µm	*s*, µm	$\overline{Rz}$, µm	*s*, µm
2	0.376	0.093	1.841	0.236
4	0.367	0.063	1.746	0.342
6	0.162	0.020	0.716	0.028
10	0.619	0.100	3.662	0.708
20	0.203	0.042	1.103	0.151

Table 2. Results of measured roughness parameters (constant current density)

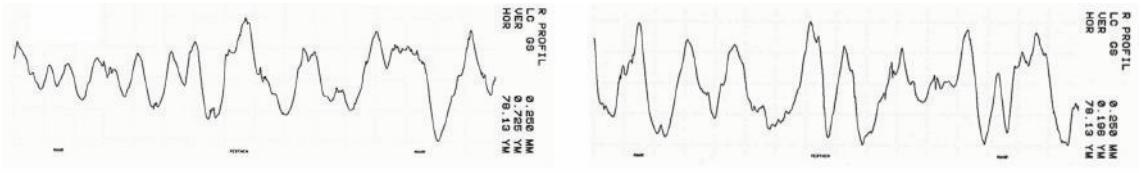
current density = 10 A dm^{-2}				
TiO_2 concentrations g/dm^3	$\overline{Ra}$, µm	*s*, µm	$\overline{Rz}$, µm	*s*, µm
10	0.315	0.055	1.515	0.056
20	0.440	0.047	1.911	0.146
40	0.160	0.005	0.863	0.014
80	0.165	0.005	0.810	0.113

Recorded roughness profiles did not reveal any characteristic or common geometry within a group of samples with constant current densities i.e. concentrations of particles, as well as between those two groups of samples, (Fig. 1 and 2).



i = 6 A dm^{-2} i = 20 A dm^{-2}

Fig. 1. Profilograms across the composite coatings surface: TiO_2 concentration = 10 g dm^{-3}



C (TiO_2) = 20 g dm^{-3} C (TiO_2) = 80 g dm^{-3}

Fig. 2. Profilograms across the composite coatings surface: current density = 10 A dm^{-2}

Surface roughness analysis has revealed trends in the measured values of amplitude roughness parameters. In the group of samples with composite coatings obtained at different current densities lowest values of measured roughness parameters were recorded at 6 A dm^{-2} and highest values at 10 A dm^{-2}, figures 3 and 4.

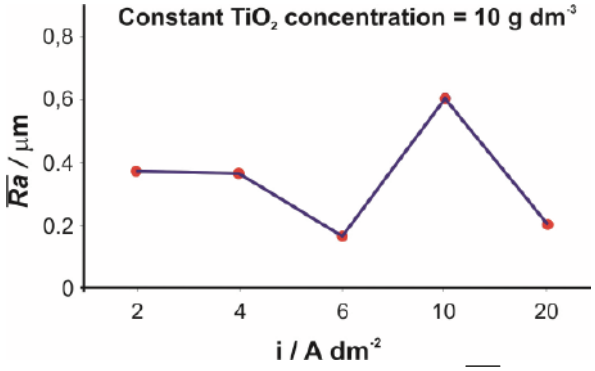


Fig. 3. Roughness parameter $\overline{Ra}$

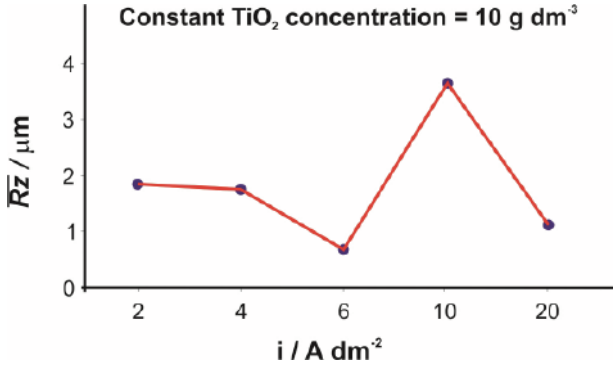


Fig. 4. Roughness parameter $\overline{Rz}$

As for group of samples with coatings obtained at different concentrations of TiO_2 particles higher values of measured roughness parameters were observed at lower values of TiO_2 concentrations, figures 5 and 6.

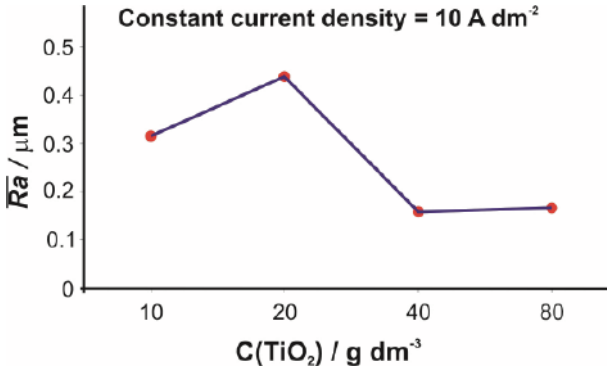


Fig. 5. Roughness parameter $\overline{Ra}$

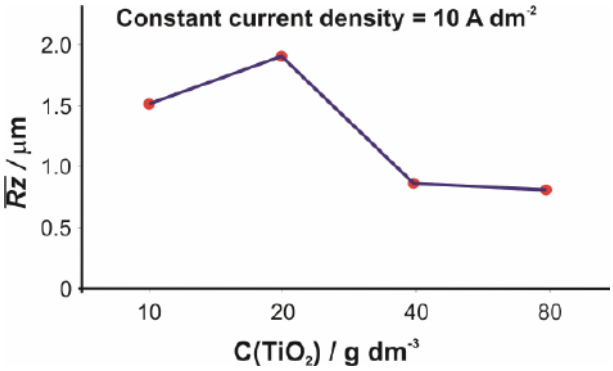


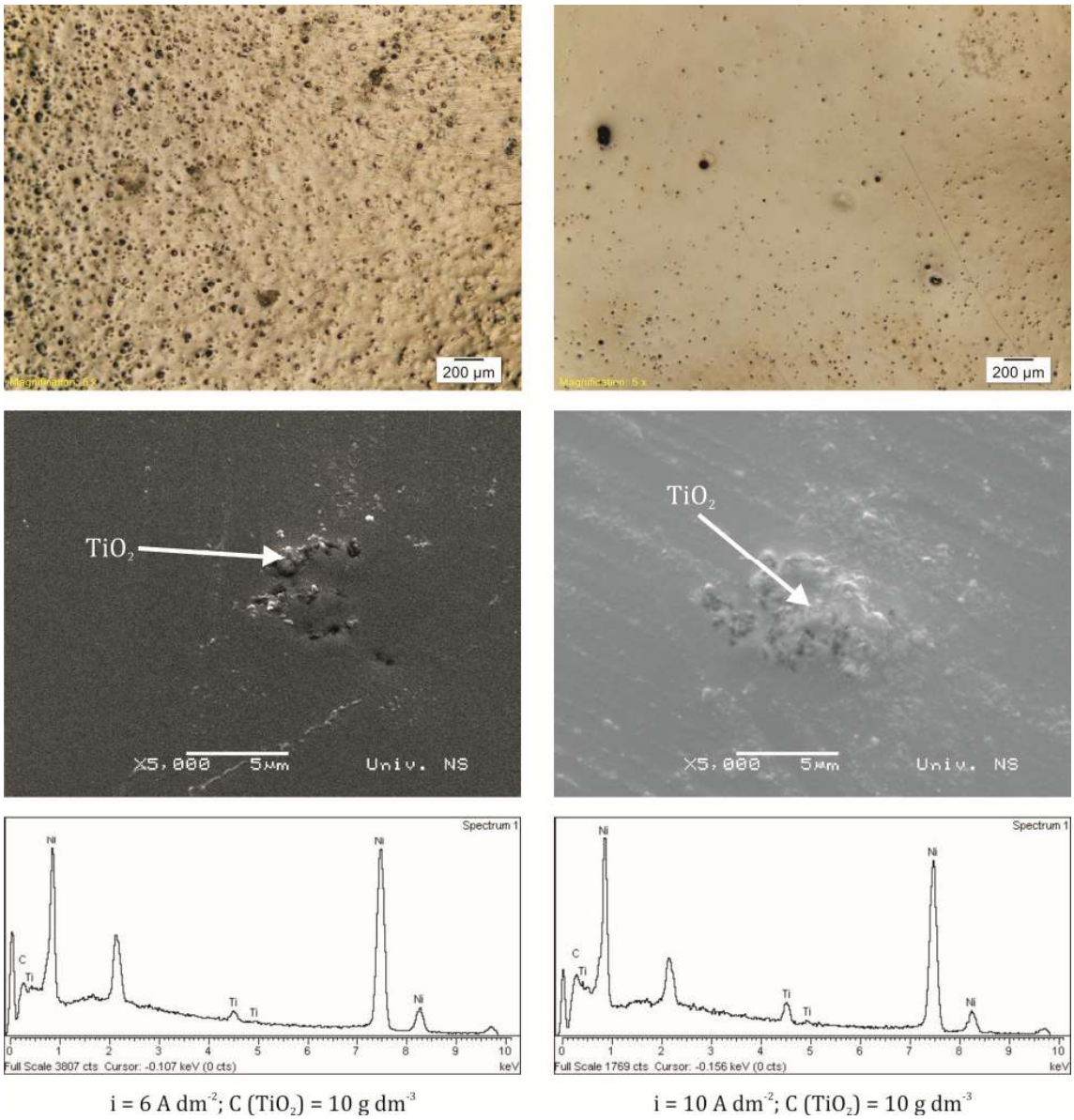
Fig. 6. Roughness parameter $\overline{Rz}$

Optical, SEM and EDS analysis

Effect of current density

Optical and SEM images, as well as the corresponding EDS spectra of the samples of nickel composite coatings are presented in Fig. 7, for the samples obtained at constant TiO_2 concentration but for different current densities and in Fig. 9, for the samples produced at constant current density but at different TiO_2 concentrations. It is visible in Fig. 7 that higher current densities corresponds smoother and more uniform coatings. Besides single TiO_2 particles, bigger and smaller agglomerates of titania, in the form of nodules, are detectable onto the coating surface. These observations about surface smoothness and titania uniformity across the surface are in accordance with the recorded profilograms and data evaluated from them (Fig. 3 and 4). Considering the contribution of current density on the surface quality it could be concluded that more nodules were formed at lower as well as at

higher current densities. Minimum agglomerates of titania at the surface was achieved at 6 A dm^{-2}.



i = 6 A dm^{-2}; C (TiO_2) = 10 g dm^{-3} i = 10 A dm^{-2}; C (TiO_2) = 10 g dm^{-3}

Fig. 7 Optical and SEM images and EDS spectrograms

Inclusions that appear in the composites were analysed by means of EDS and corresponding spectra are presented in Fig. 7, detecting only nickel and titanium as elements consisting the coating. Moreover, plotting the at %. of included Ti against the current density, as it is given in Fig. 8, the fraction of TiO_2 in the composite coating could be computed. Obviously that higher current densities (higher electrode potentials), means an increase in number of

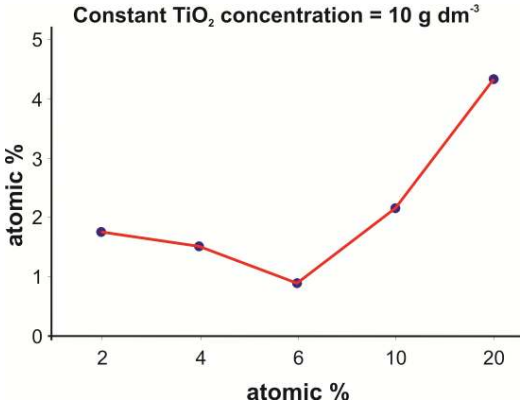
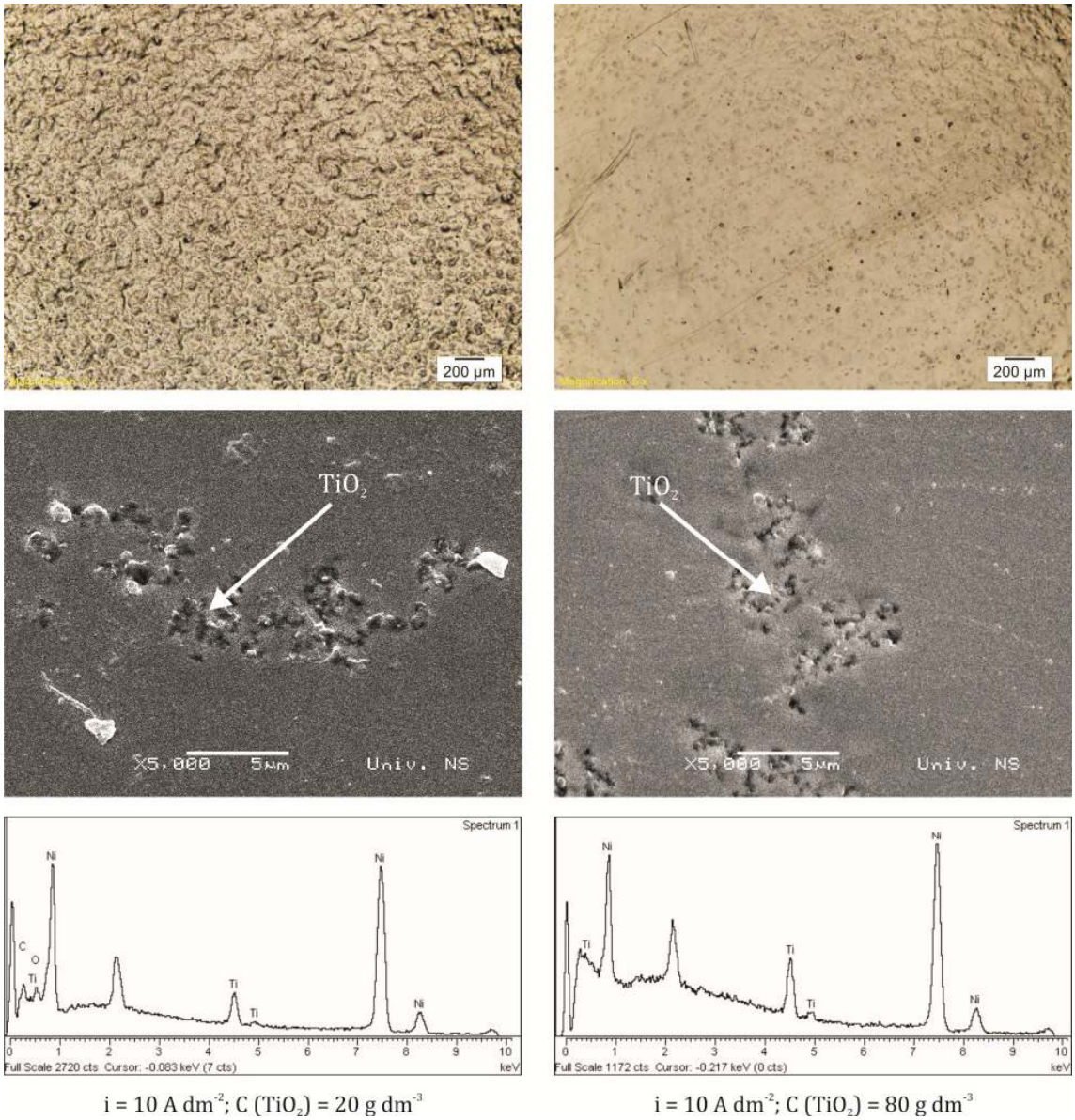


Fig. 8. EDS analysis – at % of embedded TiO_2 against current density

titania particles that would be attracted to the electrode to be occluded onto the surface alone or forming agglomerates. Dramatic increase in the Ti at %. onto the surface occurs at current densities ≥ 6 A dm^{-2}. One time more it is confirmed that titania nodules cause the surface roughness.

Effect of particles concentration in the bath

Keeping the current density at 10 A dm^{-2} and changing the concentration of titania in suspension, a series of coatings were produced the surface quality of which was analysed in the same way as previously. The results are presented in Fig. 9. and 10. Optical images show that higher concentration of titania in the bath leads to a smoother surface.



i = 10 A dm^{-2}; C (TiO_2) = 20 g dm^{-3} i = 10 A dm^{-2}; C (TiO_2) = 80 g dm^{-3}

Fig. 9. Optical and SEM images and EDS spectrograms

SEM photos discovered the existence of rare nodules as a group of islands onto the surface. By them, nodules are smaller at the concentration of 80 g dm^{-3} in the suspen-sion. That could be attributed to an attrition effect of the suspension against to the electrode. Higher concentration of particles in suspension has a polishing effect leading to a smoother and brighter composite coating.

EDS analysis and the fraction of titanium in the coating plotted against the partic concentration in the suspension (Fig. 1 showed that there is no significant diffe-rer in the titanium percentage built into t composite produced in the bath con-taini the lowest and the highest concen-tration particles.

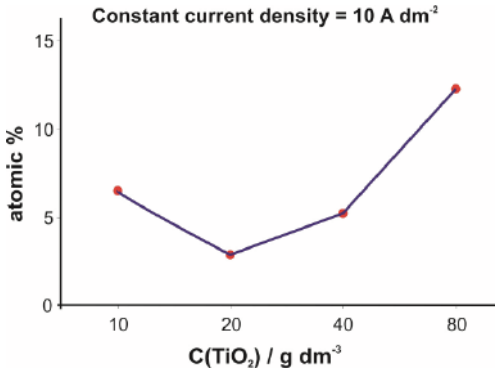


Fig. 10. EDS analysis – detected at % of Ti in coatings against TiO_2 concentration

The difference is in the surface quality. It cou mean that the composites deposited fr more concentrated suspensions con-tain t same amount of included titania as tho produced from 8 times lower con-centration

In the second case, embedded titania is in the form of bigger or smaller nodule rather than to be in the form of single particles homogeneously distributed through and across the coating. The question only is what kind of the surface quality we need - to be smoother or rougher.

Conclusion

Composite coatings of nickel and titania were produced by electrodeposition of nickel from bath in which titania nanoparticles were suspended. During the electroplating, titania particles were attracted to the electrode surface and are being captured and incorporated into metal matrix. The amount of, in such a way, embedded particles strongly depends on the applied current density and the particles concentration in the bath. In both cases the dependences are complex. Titania particles, included in the metal matric cause an increased surface roughness due to a formation of small nodules on the coating consisting from smaller or bigger aggregation of titania formed onto the surface. Nodules are more expressed at lower current densities and particularly at lower titania concentrations in the suspension. At higher concentrations the surface are smoother, with no nodules despite an increase in the amount of embedded particles in the coating. No nodules were observed and single titania particles are detected by SEM images. EDS analyses showed that, at current densities higher than 6 Am^{-2}, the amount of particles built in the metal matrix increases rapidly.

REFERENCES

1. V.D. Stanković, M. Gojo, *"Electrodeposited composite coatings of copper with inert, semiconductive and conductive particles",* Surf. Coat. Technol., 81, (1996), 225-232.
2. V. Medeliene, V. Stankovic, G. Bikulcius, "*The influence of artificial diamond additions on the formation and properties of an electroplated copper metal matrix coating*", Surf. Coat. Technol. 168, (2003), 161-168.
3. A. Roldan, E. Gomez, S. Pane, E. Valles, *"Electrodeposition of copper–magnetite magnetic composite films"*, J. Applied Electrochem.; 37, (2007), 575-582.
4. Y.J. Xue, D. Zhu and F. Zhao, *"Electrodeposition and mechanical properties of Ni-La_2O_3 nanocomposites"*, J. Mater. Sci. 39, (2004), 4063-4066.
5. S. Tao D. Y. Li, "Tribological, mechanical and electrochemical properties of nano-crystalline copper deposits produced by pulse electrodeposition", Nanotechnology 17, (2006), 65-68.
6. D. Thiemig and A Bund; *"Characterization of electrodeposited Ni-TiO_2 nanocomposite coatings",* Surface and Coating Technol. 202, (2008), 2976-2984.
7. E. M. Moustafa, A. Dietz, T. Hochsattel, *"Manufacturing of nickel/nanocontainer composite coatings",* Surface and Coating Technol., 216, (2013) 93-99.
8. S. Spanou, E. A. Povlatou and N. Spirellis; *"Ni/nano-TiO_2 composite electrodeposits: Textural and structural modifications"*, Electrochim. Acta 54, (2009), 2547-2555.
9. S. M. A. Shilbi, V. S. Dilinon, "*Development of TiO_2-supported nano-RuO_2-incor porated catalytic nickel coating for hydrogen evolution reaction*", Int. J. of Hydrogen Production; 33, (2007), 1104-1111.
10. J. M. Sebeelamol, *"Development of Fe_2O_3–TiO_2 mixed oxide incorporated Ni–P coating for electrocatalytic hydrogen evolution reaction"*, Int. J. of Hydrogen Production; 38, (2013), 2271-2282.
11. ISO 4287:1997 Geometric Product Specification (GPS) — Surface texture: profile method—terms, definitions and surface texture parameters
12. ISO 4288:1996 Geometric Product Specification (GPS) — Surface texture: profile method—rules and procedures for the assessment of surface texture
13. ISO 3274:1996 Geometrical Product Specifications (GPS) — Surface texture: Profile method — Nominal characteristics of contact (stylus) instruments

Acknowledgement: The authors want to express their sincere thanks to the Metal Salt Factory, RTB Bor, Serbia for providing us the chemicals used in the experiments as well as to the titania producer Cinkarna Celje, Slovenia, for providing us the titania samples. The authors also thank to Mr Miloš Bokorov Faculty of Science, **Department of Biology and Ecology**, University of Novi Sad, Serbia, at the SEM and EDS analysis.

INVESTIGATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION INFLUENCE ON STRUCTURE AND HARDNESS OF SMALL ARMS BARREL MATERIALS

ISTRAŽIVANJE UTJECAJA KEMIJSKOG SASTAVA NA STRUKTURU I TVRDOĆU MATERIJALA CIJEVI PJEŠAČKOG ORUŽJA

Mirko Jakopčić[1], Ivan Sedak-Benčić[2]

[1]Hrvatsko vojno učilište ''Petar Zrinski'', Ilica 256b, 10000 Zagreb
[2]Student diplomskog studija, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, 1000 Zagreb

Prethodono priopćenje / Preliminary notice

Abstract
This paper shows the material analysis results of the test samples of used gun barrels. The samples are used of the following small arms barrels: assault rifle M-70 (7.62 mm), light heavyweight "M2 Browning" machine gun (12.7 mm) and heavy machine-gun " KPVT 14.5 mm ". A chemical analysis of material was performed and the metallographic recording of samples, as well the hardness measurement on the cross-section surface of the samples were done to. It was found that a sample was quenched and tempered and it has homogeneous microstructure and very low percentages of non-metallic inclusions. The results are essential for further investigation of tribological properties of the barrel material, as at normal temperature and in a state of high degree of heat in the barrel to which comes due long continuous action with an intense regime of weapons fire.
Key words: weapon barrel, chemical analysis, metallographic analysis, hardness

Sažetak
U radu su prikazani rezultati analize materijala uzoraka rabljenih cijevi odabranog pješačkog oružja: jurišne puške M-70 (7,62 mm), poluteške strojnice ''Browning M2'' (12,7 mm) i teške strojnice ''KPVT 14,5 mm''. Provedena je kemijska analiza materijala cijevi, zatim je provedeno metalografsko snimanje ispitnih uzoraka, te je izmjerena tvrdoća po poprečnom presjeku uzoraka. Utvrđeno je da se radi o čelicima za poboljšavanje, s homogenom mikrostrukturom i vrlo niskim udjelima nemetalnih uključaka. Dobiveni rezultati neophodni su za daljnje ispitivanje triboloških svojstava materijala cijevi, kako pri normalnoj temperaturi, tako i u stanju visokog stupnja zagrijanosti cijevi do kojega dolazi uslijed dogotrajnijeg neprekidnog djelovanja oružja s intenzivnim režimom paljbe.
Ključne riječi: cijev oružja, kemijska analiza, metalografska analiza, tvrdoća

UVOD

Dvije osnovne skupine ručnog vatrenog oružja jesu: oružja s kratkom i oružja s dugom cijevi, tj. pištolji i puške. Pištolji se dijele na: poluatomatske, automatske i revolvere, a puške na: jednometke, poluatomatske i automatske. U radu će se obrađivati automatsko oružje s dugom cijevi: jurišna puška M-70 .30 cal, poluteška strojnica Browning M2 .50 cal i teška strojnica KPVT 14,5 mm. Pod automatskim oružjem podrazumijeva se oružje kod kojega se rad nastalih barutnih plinova prilikom opaljenja koristi za potiskivanje zrna iz cijevi, te za kretanje pokretnih dijelova oružja. Sva automatska oružja za svoj rad koriste sjedinjeni metak koji je razvijen pred kraj 19. st., čime je naposljetku i omogućen nastanak takvog oružja. Energija potrebna za rad automatskog oružja dobiva se izgaranjem bezdimnog baruta prilikom opaljenja. Kemijska energija baruta najprije se pretvara u toplinsku, a zatim u kinetičku energiju zrna i pokretnih dijelova oružja[1]. Automatska oružja imaju veliku vatrenu moć i gustoću paljbe, te zbog toga omogućuju vrlo brzo i učinkovito djelovanje, pa je težnja da svaki vojnik današnjice bude naoružan takvim oružjem.

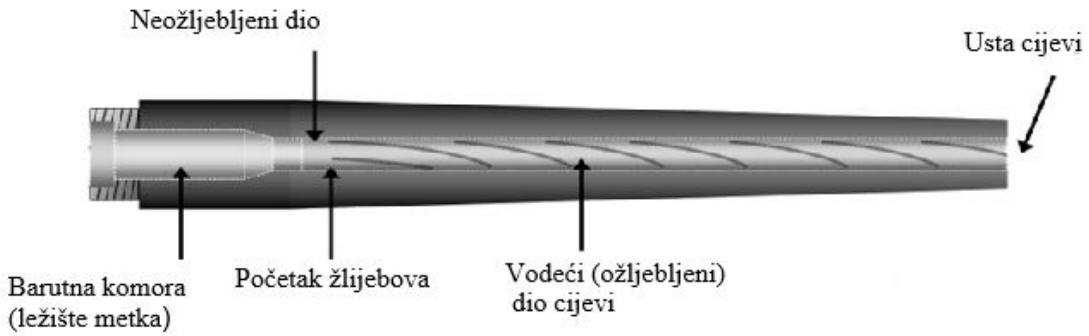
NAMJENA I GLAVNI DIJELOVI CIJEVI RUČNOGA VATRENOG ORUŽJA

Cijev vatrenog oružja najvažniji je dio klasičnog ili raketnog oružja. Svojim karakteristikama, a to su: kalibar i duljina cijevi, materijal cijevi, obrada vodećeg dijela (ožljebljenje) i sl. određuje bitne taktičko-tehničke parametre oružja kao što su: početna brzina zrna, domet, pouzdanost pri radu, preciznost, točnost i drugo.
Namjena cijevi je sljedeća:

- u cijevi se odvija proces opaljenja,
- zrno ili projektil dobiva početnu brzinu i rotaciju,
- cijev usmjerava zrno ili projektil prema cilju [2].

Glavni dijelovi cijevi ručnog vatrenog oružja su sljedeći:

- **barutna komora** (ležište metka),
- **vodeći dio cijevi** (sl. 2).



Slika 1. Glavni djelovi cijevi klasičnog oružja

Barutna komora namijenjena je za smještaj čahure u kojoj se nalazi barutno punjenje. Ovisno o potrebnoj brzini zrna, tj. namjeni, koriste se različite mase i vrste baruta. Kod pješačkog oružja, vanjski promjer čahure je obično za 0,2 mm manji od promjera barutne komore[3].

Vodeći dio cijevi je ožljebljen kada se kao projektil koristi pojedinačno zrno. Žljebljenjem se postiže rotacija zrna oko vlastite osi i dobiva učinak žiroskopa, tj. stabilnost zrna u letu. Ako se kao projektil koristi sačma, vodeći dio je gladak. Kod automatskog oružja, a takvo će se u ovome radu obrađivati, vodeći dio uvijek je ožljebljen.

KONSTRUKCIJSKE ZNAČAJKE AUTOMATSKOG ORUŽJA I ISPITIVANIH CIJEVI

Za razliku od topničkog oružja, pješačko oružje ima jednodjelne cijevi. Razlog tome je što tlak u cijevi topničkog oružja može biti više nego 10 puta veći u odnosu na pješačko oružje. Jednodjelne cijevi mogu biti neojačane i ojačane (samoojačane), a proces samoojačanja najčešće se provodi pomoću visokog hidrauličkog tlaka (autofretaža) [1]. Što se tiče konstrukcijskih značajki oružja, one najčešće ovise o korištenom streljivu, tj. o veličini nastaloga tlaka u cijevi. Značajke oružja čije su cijevi ispitivane prikazane su tablicom 1, a na slici 2 prikazana su navedena automatska oružja.

Tablica 1. Konstrukcijske značajke odabranoga automatskoga oružja

Oružje	Kalibar	Ukupna dužina	Dužina cijevi	Brzina zrna	Masa oružja	Broj isp. zrna u minuti	Tlak u cijevi	Efikasan domet
M-70	7,62x39 mm	960 mm	415 mm	725 m/s	4,04 k g	650 m/min	350 MPa	400 m
Browning M2	12,7x99 mm	1654 mm	1143 mm	890 m/s	38 k g	635 m/min	378 MPa	1800 m
KPVT	14,5x114 mm	1980 mm	1346 mm	1005 m/s	49 k g	600 m/min	360 MPa	3000 m



Slika 2. Ispitivano automatsko oružje

a) "Zastava M-70", b) "Browning M2", c) "KPVT"

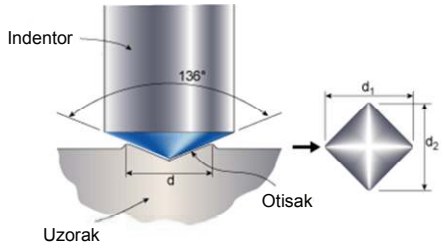
KEMIJSKA ANALIZA I ISPITIVANJE TVRDOĆE UZORAKA

Kemijski sastav uzoraka cijevi dobiven je pomoću metode optičke emisijske spektrometrije, na uređaju spektrometar GDS 850 Leco. Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Rezultati kemijske analize materijala cijevi

Oznaka uzorka	%									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V
14,5 mm	0,32	0,44	0,46	0,004	0,005	0,80	2,08	0,27	0,21	0,16
12,7 mm	0,40	0,29	0,90	0,009	0,016	1,10	0,12	0,65	0,22	0,26
7,62 mm	0,65	0,42	0,60	0,028	0,031	0,74	0,13	0,03	0,19	0,20

Mjerena je tvrdoća uzoraka Vickersovom metodom (slika 3). Djelovanjem utega mase 200 g (HV0,2) u uzorak se utiskuje indentor u obliku piramide. Na temelju duljine dijagonale prizmatičnog oblika određuje se tvrdoća materijala.



Slika 3. Mjerenje tvrdoće Vickersovom metodom

U nastavku su u tablici 4 prikazani rezultati mjerenja tvrdoće. Tvrdoća je mjerena po presjeku površine uzorka, te je na temelju mjerenja data prosječna tvrdoća svakoga uzorka.

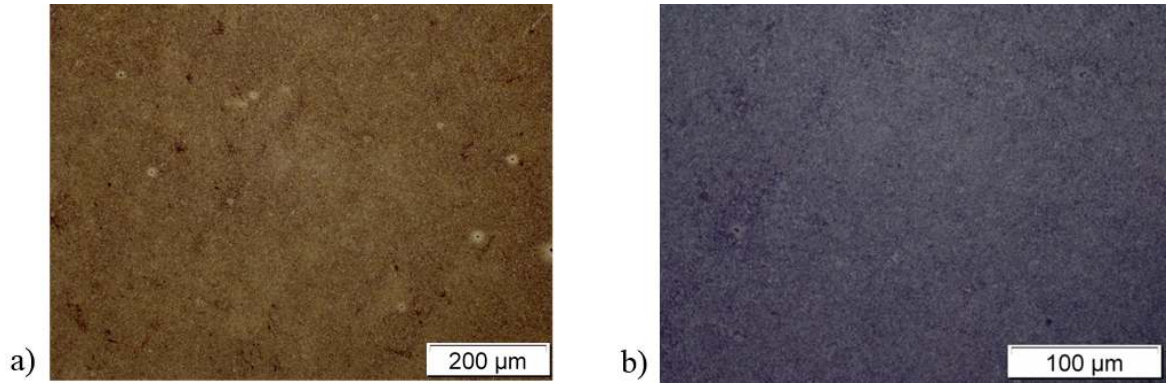
Tablica 3. Rezultati mjerenja tvrdoće uzoraka

Tvrdoća HV0,2			
Broj mjerenja	Uzorak		
	7,62 mm	**12,7 mm**	**14,5 mm**
1	349	383	451
2	342	369	451
3	342	349	460
4	336	383	415
5	324	369	460
6	336	362	423
Prosječna tvrdoća	**338**	**371**	**443**

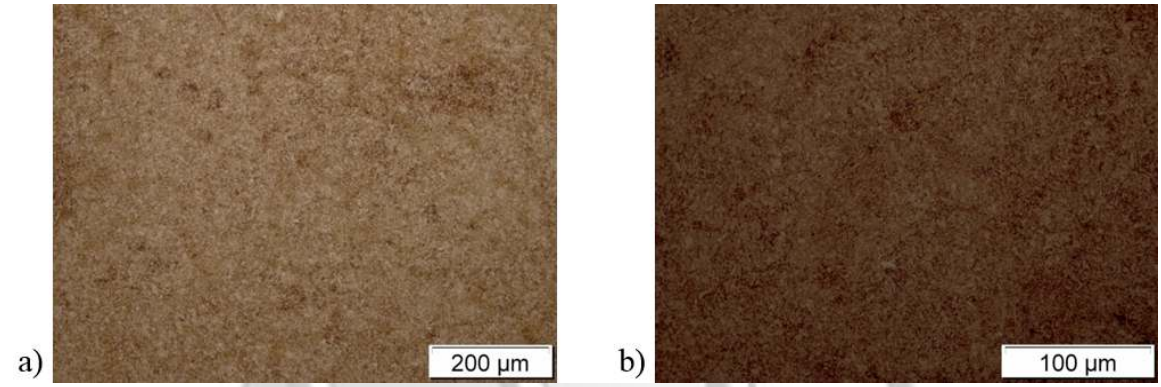
Tvrdoća se razlikuje kod pojedinih uzoraka, a razlog tome su različiti kemijski sastavi materijala, te različite temperature kaljenja i popuštanja pojedinih cijevi.

METALOGRAFSKO SNIMANJE UZORAKA

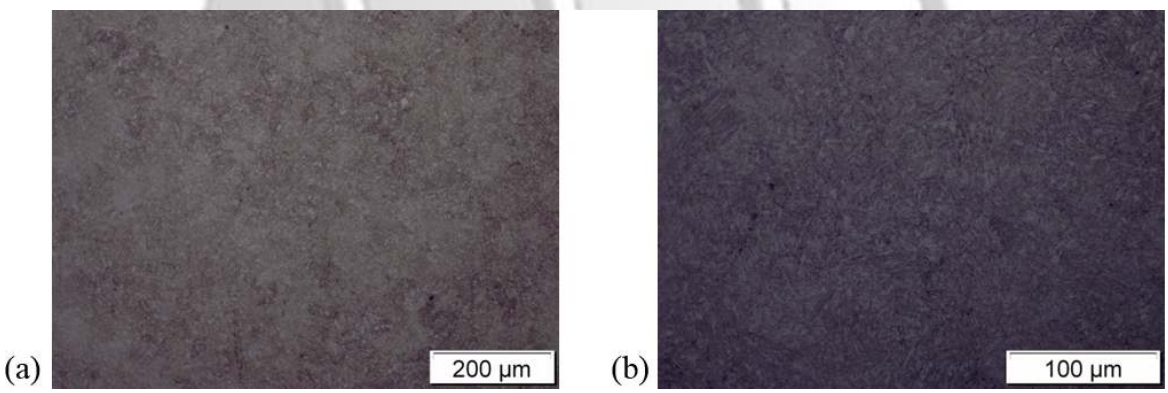
Metalografska analiza vršena je pomoću svjetlosnog mikroskopa tipa OLYMPUS BH-2 u laboratoriju za metalografsku analizu fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Prilikom snimanja uzoraka korištena su povećanja od 200 i 500 puta. U nastavku su na slikama 4, 5 i 6 prikazane metalografske snimke cijevi svih triju kalibara.



Slika 4. Metalografska snimka uzorka cijevi kalibra 7,62 mm
a) povećanje 200 puta, b) povećanje 500 puta



Slika 5. Metalografska snimka uzorka cijevi kalibra 12,7 mm
a) povećanje 200 puta, b) povećanje 500 puta



Slika 6. Metalografska snimka uzorka cijevi kalibra 14,5 mm
a) povećanje 200 puta, b) povećanje 500 puta

Na svim metalografskim snimkama vidljiva je struktura popuštenog martenzita. Takva struktura postiže se kaljenjem, te popuštanjem čelika. Da se radi o popuštenom martenzitu, pokazuju i rezultati mjerenja tvrdoće prikazani u tablici 3.

ANALIZA DOBIVENIH REZULTATA

Nakon provedenog ispitivanja koje se sastojalo od mjerenja tvrdoće, određivanja kemijskog sastava, te metalografskog snimanja mikrostrukture na tri različita uzorka može se zaključiti sljedeće:

Uzorak 7,62 mm prema prosječnoj tvrdoći od 338 HV0,2, kemijskom sastavu, te strukturi popuštenog martenzita spada u skupinu čelika za poboljšavanje, kaljen je i visokotemperaturno popušten. Po kemijskom sastavu, uzorak 7,62 mm najsličniji je čeliku **40ChFA**.

Uzorak 12,7 mm uz prosječnu tvrdoću od 371 HV0,2, kemijski sastav i strukturu popuštenog martenzita također spada u skupinu čelika za poboljšavanje, kaljen je i visokotemperaturno popušten. Po kemijskom sastavu, uzorak 12,7 mm najsličniji je čeliku **42CrMo4**.

Uzorak 14,5 mm prema prosječnoj tvrdoći od 443 HV0,2, kemijskom sastavu, te strukturi popuštenog martenzita isto tako spada u skupinu čelika za poboljšavanje, kaljen je i visokotemperaturno popušten. Po kemijskom sastavu, uzorak 14,5 mm najsličniji je čeliku **30ChN2MFA**.

ZAKLJUČAK

Ispitivanjem uzoraka utvrđeno je da se radi o čelicima za poboljšavanje, što se i očekivalo. Prema kemijskom sastavu čelici za poboljšavanje pripadaju kvalitetnim i plemenitim čelicima. Mikrostruktura se odlikuje homogenošću i vrlo niskim udjelima nemetalnih uključaka. Čelici za poboljšavanje podvrgavaju se postupku poboljšavanja (kaljenje i visokoteperaturno popuštanje) u cilju postizanja visoke granice razvlačenja i vlačne čvrstoće, uz visoku žilavost i dinamičku izdržljivost [4]. Zbog toga se primjenjuju za dinamički visoko opterećene dijelove strojeva i uređaja, između ostalog i za cijevi vatrenog oružja.

Slijedeći korak u ispitivanju mogao bi biti utvrđivanje triboloških svojstava cijevi. Prilikom kretanja zrna kroz cijev dolazi do trenja pri čemu se javlja adhezijsko i abrazijsko trošenje unutarnje stijenke cijevi. Također zbog djelovanja barutnih plinova dolazi do erozijskog trošenja koje je još izraženije od prethodna dva.

Rezultati koji se dobivaju ispitivanjem materijala cijevi vatrenog oružja neophodni su za određivanje pravilnog režima paljbenog djelovanja oružja, kao i za njegovo pravilno održavanje.

LITERATURA

[1] R. Abduli, M. Cvetković, I. Kravos, N. Kršić, *Osnovi klasičnog naoružanja,* Zagreb 1983.

[2] M. Jakopčić , *Osnove topničkog naoružanja*, Zagreb, 1996.

[3] V.Pavelić, *Specifične tehnologije u proizvodnji oružja, Zagreb 1995.*

[4] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, *Svojstva i primjena materijala*, Zagreb, 2011.

THE LABORATORY TEST METHOD OF SLIDING AND ABRASION WEAR OF MATERIALS

LABORATORIJSKE METODE ISPITIVANJA KLIZNOG I ABRAZIJSKOG TROŠENJA MATERIJALA

Suzana Jakovljević

Rewiev paper / Pregledni rad

Faculty of mechanical engeenering and naval architecure, I. Lučića 1,10000 Zagreb, Croatia

Abstract
Sliding wear occurs when two materials slide onto each other and cause loss of material. Abrasive wear is displacemet of material caused by abrasive particles. The distinction between sliding and abrasive wear is not sharp. Both are part of a wear spectrum ranging from pure cutting to plowing-type deformation without formation of cutting chips. In this paper is given a description of the laboratory test method of sliding and abrasion wear of materials.

Key words: sliding wear, abrasion wear, laboratory methods

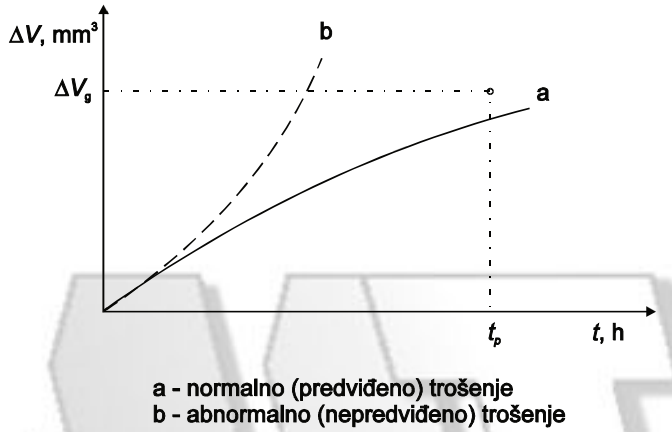
Sažetak
Klizno trošenje se javlja kod dva materijala koja klize jedan po drugom i uzrokuju gubitak materijala. Abrazijsko trošenje je trošenje istiskivanjem materijala uz prisustvo abrazivnih čestica. Ne može se definirati oštra granica između kliznog i abrazijskog trošenja. Oba trošenja su dio spektra trošenja koji se kreće od jasnog rezanja (istiskivanja) materijala do brazdanja bez oblikovanja čestica trošenja. U ovom radu dan je opis laboratorijskih metoda ispitivanja kliznog i abrazijskog trošenja materijala.

Ključne riječi: klizno trošenje, abrazijsko trošenje, labiratorijska ispitivanja

1. Uvod

Pojam tribologija označava znanost i tehnologiju površina koja su u relativnom gibanju jedan spram drugog. Tribologija obuhvaća trenje, podmazivanje i trošenje. Svaki proces trošenja sastoji se od dva ili više mehanizma trošenja, koji djeluju istodobno ili u vremenskom slijedu, ovisno o vrsti tribosustava, relativnom gibanju i radnim uvjetima. Mehanizmi trošenja su: abrazijsko, adhezijsko. umor površine i tribokorozija.

Cilj tribologije: primjenom odgovarajućih triboloških mjera postići da određeni tribosustav funkcionira pretežno u režimu tzv. normalnog trošenja, slika 1.



Slika 1. - Opći oblik procesa trošenja [1]

Potrebu provjere teorijskih postavki procesa trošenja kao i utvrđivanja specifičnih svojstava tribosustava rezultirala je i razvojem eksperimentalnih metoda za ispitivanje triboloških karakteristika materijala. Prema vrsti opreme dijele se na laboratorijska, modelska i eksploatacijska ispitivanja.

Eksploatacijska ispitivanja – najskuplja i najkompliciranija ali uz odgovarajuću pripremu sveukupnog tribosustava i koncepcijski cjelovito definiranog pristupa, u praksi su izvediva i daju konkretne rezultate. Ti su rezultati mjerljivi ne samo kroz otpornost trošenju (vijek trajanja) nego i kroz indirektne tribološke stavke (efikasnost rada, potrošnja energenata i smanjenje neplaniranih zastoja).

Modelska ispitivanja. Pri ovim se ispitivanjima nastoje simulirati uvjeti rada koji se očekuju u eksploataciji. Kod toga su u cilju skraćenja vremenskog trajanja moguća dva pristupa:

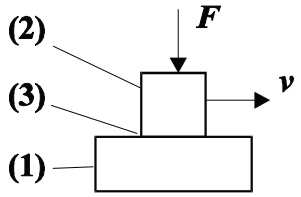
- simuliranje najtežih uvjeta koji se javljaju u radu,
- pooštravanje uvjeta ispitivanja, npr. povećanjem pritiska i/ili brzine, te udjela abraziva.

Laboratorijska ispitivanja. Ova se ispitivanja uvjetno mogu nazvati i razvojnim jer se provode i u cilju razvoja kompatibilnih triboloških parova materijala. Primjenjivost rezultata ovih ispitivanja, kao i modelskih ispitivanja, direktno je ovisna o korelaciji parametara i uvjeta sa stvarnim koji vladaju u pogonu, a to je u praksi teško postići. Stoga rezultate laboratorijskih ispitivanja – pokusa treba dodatno provjeriti prije donošenja odluke o konačnom rješenju.

Prema vrsti elemenata tribosustava, vrsti dodira, načinu opterećenja i obliku relativnog gibanja razlikujemo sljedeće slučajeve trošenja [1]: klizno trošenje, kotrljajuće trošenje, udarno, freting, abrazijsko trošenje, erozija česticama, erozija kapljevinom, kavitacija.

2. Klizno trošenje

Klizno trošenje se javlja kod dva funkcionalna dijela koja su u relativnom gibanju jedan spram drugog. Relativno gibanje se može opisati kao klizanje. Shema tribosustava kod kliznog trošenja prikazana je na slici 2.



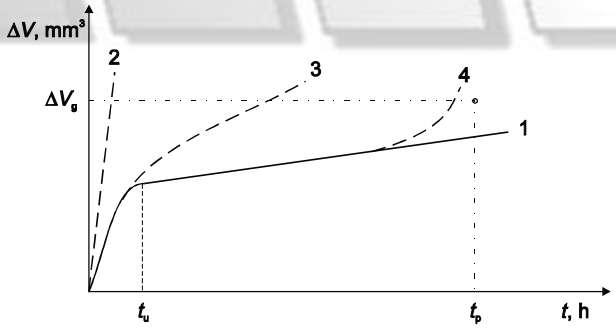
Slika 2 – Shema tribosustava kod kliznog trošenja: (1) - funkcionalni dio; (2) - funkcionalni dio; (3) - međusredstvo (mazivo); *F* – sila, N; *v* – brzina, m/s.

Stupnjevi opasnosti od mehanizma trošenja (stupnjevi od najnižeg do jako visokog) [1]:

- Adhezija – jako visoki
- Umor površine – srednji
- Abrazija - niski
- Tribokorozija – najniži.

Pokazatelj otpornosti trošenju je tribološka kompatibilnost materijala, odnosno prikladnost za rad u kliznom paru. Karakteristični primjeri kliznih parova: klizni ležaji, klizne vodilice, vreteno/matica, stap/košiljica, zglobovi

Moguće promjene iznosa trošenja kliznih elemenata tijekom rada prikazane su na slici 3.



Slika 3 - Procesi trošenja kliznih elemenata [1]

Na slici 3 oznake su:

t_u - vrijeme uhodavanja; t_p - projektirana trajnost; ΔV_g - granično istrošenje

Krivulja 1 - zadovoljavajući proces trošenja

Krivulja 2 - neuspješno uhodavanje

Krivulja 3 - brzina trošenja nedopustivo visoka

Krivulja 4 - slučaj preranog umora površine

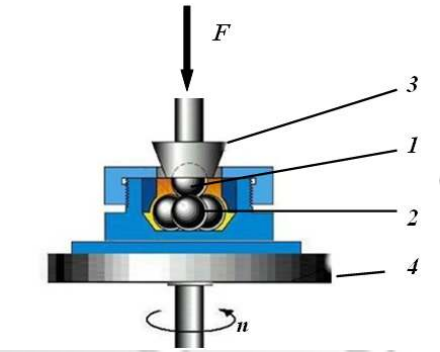
Tribološke mjere za izbjegavanje procesa opisanih krivuljama 2, 3 i 4 na slici 3. kod kliznih triboelemenata su:

- izbor kompatibilnih materijala površina u dodiru,
- potpomaganje uhodavanja,
- odgovarajuće podmazivanje.

2.1. Eksperimentalno određivanje kompatibilnosti materijala za rad u kliznom paru

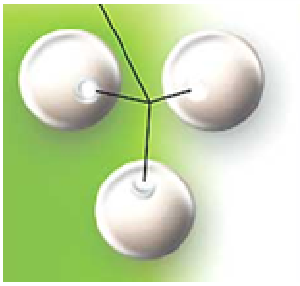
Klizno ispitivanje "četiri kuglice"

Uređaj "četiri kuglice" (engl. *"four ball"*) za klizno ispitivanje (IP 239 – u originalu se primjenjuje za ispitivanje karakteristika maziva). Shema metode prikazana je na slici 4.



Slika 4 – Shema uređaj "4 kuglice" za klizno ispitivanje [2]

Tribosustav se sastoji od tri stacionarne kuglice (2) učvršćene u držaču (4) koje opterećuju definiranom silom *F* gornju kuglicu (1). Gornja kuglica je učvršćena u valjkastom držaču kuglice (3) i rotira definiranim brojem okretaja n. Sila *F* može biti konstanta ili kontinuirano rastuća. Ispitivanje se automatski prekida kad se postignu zadani parametri (definirano vrijeme ispitivanja ili postignuti iznos sile) ili dok ne dođe do međusobnog zavarivanja (welding point).



Slika 5 – Tragovi trošenja na donjim kuglicama [3]

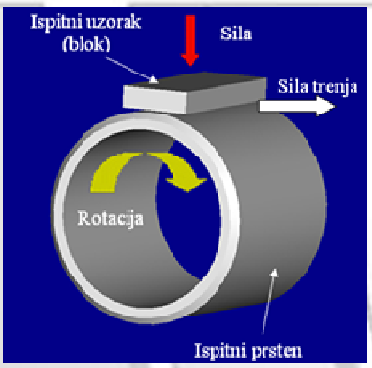
Trag trošenja na donjim kuglicama, slika 5, mjeri se mikroskopom, a noviji uređaji imaju mogućnost fotografiranja traga trošenja digitalnom kamerom te njegovog mjerenja koristeći program za analizu traga trošenja. Postoji i modifikacija ovog ispitivanja pod nazivom "tri valjčića/stožac". Tijekom ispitivanja metodom četiri kuglice mjeri se koeficijent trenja, normalna sila, temperatura maziva, brzina rotacije, trag trošenja na kuglicama (na dvije međusobno okomite duljine), vrijeme trajanja ispitivanja.

Uvjeti ispitivanja:

- promjer kuglice: 12,7 mm,
- brzina rotacije : do 1800 okr/min,
- opterećenje: do 7848 N,
- brzina prirasta sile: 409 N/s.

Ispitivanje "prizma po prstenu"

Ispitivanjem prizma po prstenu (engl *"block on ring",* ASTM G 77) određuje se otpornost materijala na klizno trošenje. Sustav se sastoji od stacionarnog ispitnog uzorka (bloka), napravljenog od ispitnog materijala, opterećenog zadanom silom na rotirajući ispitni prsten. Trag trošenja je linijski na ispitnom prstenu. Rezultati se prikazuju kao gubitak volumena u mm3 i za ispitni uzorak i za ispitni prsten. Materijali većeg otpora trošenju imat će manji gubitak volumena. Ako se ispituju maziva tada se temperatura ispitnog uzorka može mjeriti koristeći termopar postavljen u posebnu udubinu u ispitnom uzorku. [4] Ispitivanje se automatski zaustavlja kad se postigne zadano ispitno vrijeme ili zadani broj okretaja ispitnog prstena.



Slika 6 – Shema ispitivanja "prizma po prstenu" [5]

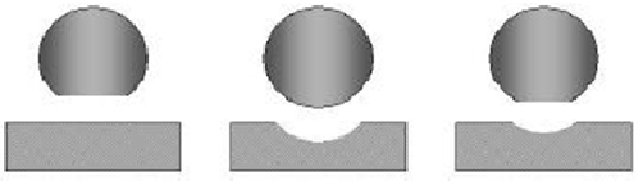
Uvjeti ispitivanja:

- promjer prstena: 35 mm,
- širina ispitnog bloka: 6,35 mm,
- brzina klizanja: 5,5 m/s,
- opterećenje: do 3150 N,
- uzorak može biti suh ili uronjen u ulje ili neku drugu tekućinu
- temperatura maziva do 150ºC.

Ispitivanjem prizme po prstenu mjeri se: gubitak mase ispitne prizme, širina traga trošenja, gubitak mase prstena, sila trenja, izdržljivost mazivog filma.

Klizna ispitivanja s kuglicom

Tribopar koji se ispituje određuje značajniji potrošak ili kuglice, ili uzorka, ili kuglice i uzorka. Primjeri tih slučajeva prikazani su na slici 7.



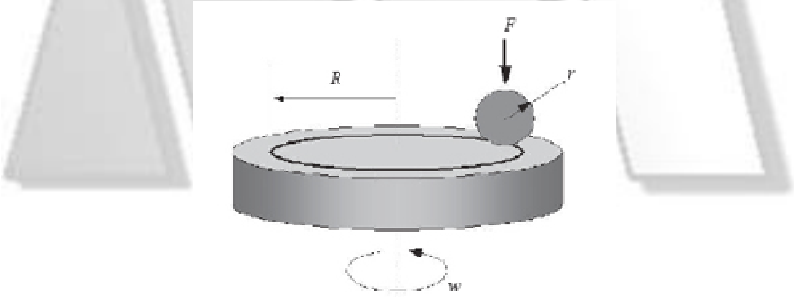
a) b) c)

Slika 7 - Tri moguća slučaja trošenja tribopara, [6]:
a) trošenje kuglice; b) trošenje uzorka; c) trošenje i kuglice i uzorka

Umjesto kuglice u nosač može se postaviti valjčić, disk ili prsten kao dio tribopara koji se ispituje. Kod simulacije uvjeta fretinga (proces trošenja koji nastaje između dviju, prividno čvrsto spojenih, površina zbog vibracijskog relativnog gibanja s amplitudama manjim od 100μm [1]), vibracija se može narinuti u rotirajućem gibanju, a na tribometru mogu se ispitati gibanja prema naprijed i prema nazad.

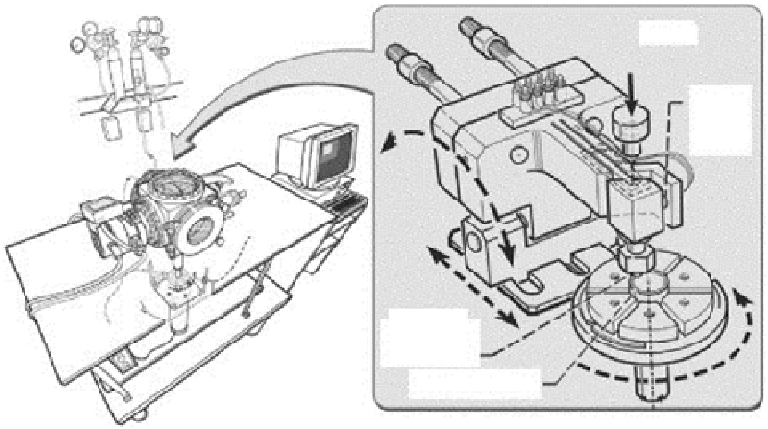
Ispitivanje "kuglica po disku" (engl. *"Ball on disc" test*)

Za ispitivanje trenja i trošenja u uvjetima klizanja koriste se razne vrste tribometra. Ispitivanja se mogu odvijati pri visokim ili niskim temperaturama (od -40 do 800°C), u kontroliranoj atmosferi, s kontroliranom vlagom u zraku ili s podmazivanjem uzorka [7]. Pri ovakvom ispitivanju može se postići sila opterećenja i do 1000 N, maksimalna brzina klizanja (kuglice po uzorku) 14 m/s, a materijal kuglice može biti metal ili keramika.
Kod ispitivanja "kuglice po disku", disk na kojem je učvršćen uzorak okreće se određenom, zadanom brzinom, dok kuglica *r* koja se nalazi u nosaču pritišće uzorak poznatom silom *F*. Takav način ispitivanja ostavlja kružni trag na disku (uzorku) te se radijus *R* dodira može mijenjati, slika 8.



Slika 8 – Kružni trag trošenja na uzorku [8]

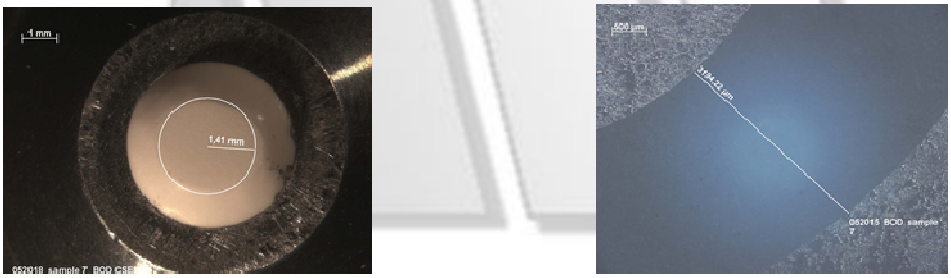
Na slici 9. shematski je prikazan "kuglica po disku" tribometar.



Slika 9 - Shematski prikaz "kuglica po disku" tribometra, [9]

Trenje se mjeri kontinuirano u tijeku ispitivanja, dok se trošenje određuje analizom mikrostrukture i ispitivanjem profilometrije. Igla profilometra često se koristi za mjerenje površine poprečnog presjeka traga trošenja na nekoliko mjesta po opsegu traga. Ovim se načinom osigurava točnije određivanje gubitka volumena uzorka jer se množi s duljinom traga.

Trošenje kuglice izračunava se na osnovi traga trošenja na mjestu kontaktne površine. Trošenje kuglice, W_k, (slika 10.- a) i trošenje površine uzorka, W_u (slika 10. - b) izražava se tzv. faktorom trošenja. Faktor trošenja je standardizirani omjer volumena trošenja (mm^3) prema putu klizanja (m) i sili (N). Što je manji faktor trošenja, veća je otpornost trošenju.



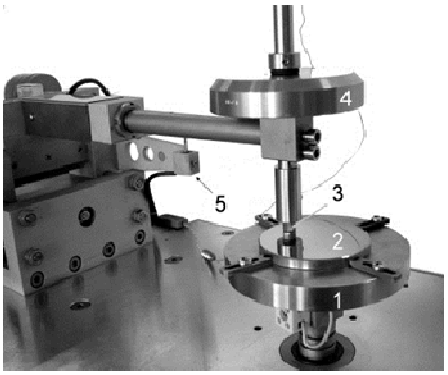
a) b)

Slika 10 Trag trošenja na kuglici (a) i trag trošenja na površini uzorka (b)

Nakon svakog ispitivanja mjeri se trag trošenja na kuglici (mikroskopom, slika 10.), a profilometrijom se mjeri površina poprečnog presjeka traga trošenja (npr. u četiri smjera - dva u smjeru osi x i dva u smjeru osi y).

Ispitivanje "valjčić po disku" (engl. *"pin on disc"*, ASTM G 99)

Princip rada ispitivanja je jednak kao i kod "kuglice po disku"samo što je umjesto kuglice valjčić.



Slika 11 - Shema ispitivanja "valjčić po disku" [10]

Uređaj se sastoji od: 1- diska koji se okreće (rotira) zadanom brzinom,
2- uzorka pričvršćenog na disku,
3- nosača valjčića (pina),
4- utega kojim se ostvaruje normalna sila i
5- elektroničkog senzora za mjerenje sile trenja i računalnog programa za očitavanje parametara, ispisivanje ili pohranjivanje podataka za analizu.

Ispitivanje traje dok se ne postigne zadano vrijeme ili zadani broj okretaja diska. Modificirani oblik ovog ispitivanja je kad je ispitni uzorak prevlaka na valjčiću (umjesto na disku), a abraziv je podloga na disku.
Uvjeti ispitivanja:

- promjer valjčića: 3-12 mm
- rotacija diska: 200-2000 okretaja/minuti
- sila opterećenja: do 200N
- maksimalna brzina klizanja (valjčića po uzorku): 10 m/s
- materijal ispitnog uzorka: metal, keramika, meke i tvrde prevlake, polimeri i kompoziti
- suho ili podmazivajuće (slika 12.) okruženje



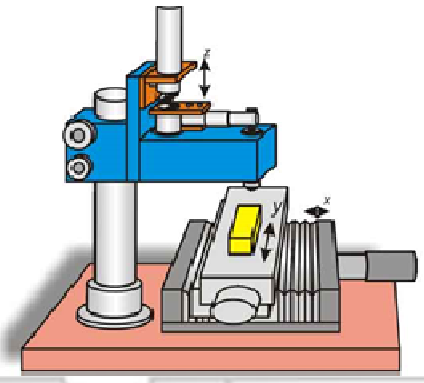
Slika 12 – Ispitivanje uz prisutstvo maziva [11]

Ispitivanjem "valjčića po disku" mjeri se: broj okretaja diska, trošenje ispitnog uzorka i abraziva, koeficijent trošenja, temperature.
Trošenje se određuje mjerenjem brazde (žlijeba) trošenja profilometrom i mjerenjem količine potrošenog materijala (kao što je opisano u predhodnoj metodi "kuglice po disku").

Klizno ispitivanje "kuglica po ploči" (engl. *"ball on flat"*, ASTM G 133-95)

Standardna metoda ispitivanja kliznog trošenja keramičkih, metalnih i ostalih materijala korištenjem linearno pomične kuglice po ploči.

Ispitivanje se sastoji od horizontalno postavljenog ravnog tankog uzorka po kojem klizi uzorak u obliku kuglice vertikalno opterećen poznatom silom. Uzorci se pomiču linearno, naprijed - nazad jedan prema drugom po definiranim uvjetima, slika 13.



Slika 13 - Shema ispitivanja "kuglica po ploči" [12]

Normalna sila, duljina pomaka (put kuglice), frekvencija klizanja, temperatura i vrijeme ispitivanja odabiru se iz jedne od dvije ponuđene procedure prema korištenoj normi u opisu ispitivanja (ASTM G 133-95). [12]

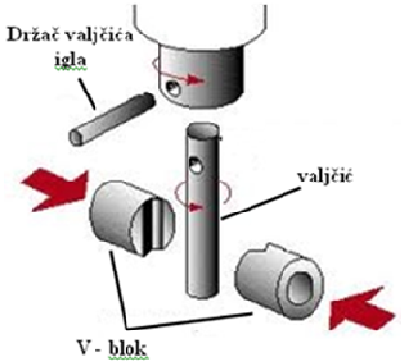
Uvjeti ispitivanja:

- frekvencija klizanja: 5 ili 10 Hz,
- put kuglice: 10 mm,
- opterećenje: 25 ili 200 N,
- promjer kuglice: 9,6 mm,
- temperatura: sobna ili 150°C,
- trajanje: 16 min 40 s ili 30 min 20 s,
- uzorak može biti suh ili uronjen u mazivo.

Ispitivanjem "kuglice po ploči" mjeri se: gubitak mase ploče, smanjenje promjera kuglice, profil traga trošenja, sila trenja.

Ispitivanje "valjčić po V utoru" (*Pin on Vee Block, FALEX;* ASTM D 3233)

Tribosustav se sastoji od dva V-bloka, napravljena od ispitivanog materijala, opterećenih stalnom ili rastućom silom na valjčić koji se okreće konstantnom brzinom n. Ispitivanje se može provoditi u suhom ili podmazivajućem okruženju. Ispitivanje je završeno kad igla koja drži valjčić pukne na očekivanom (projektnom, predhodno zarezanom) mjestu loma ili kad sila postigne zadani iznos. Na slici 14 prikazana je shema ispitivanja "valjčića po V utoru".



Slika 14 – Shema ispitivanja "valjčić po V utoru" [13]

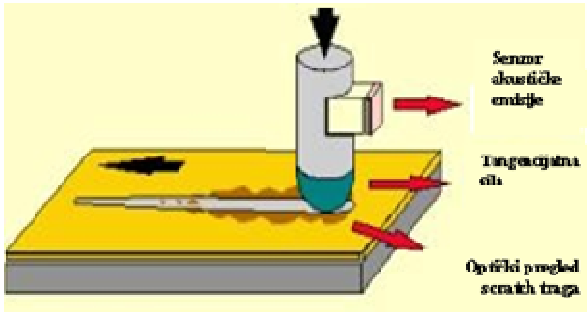
Uvjeti ispitivanja:

- brzina rotacije valjčića: 290 okr/min,
- promjer valjčića: 6,3 mm,
- nominalni V-blok kut 90º
- opterećenje: do 15 kN (konstantno ili rastuće),
- uzorak može biti suh ili uronjen u ulje ili neku drugu tekućinu.

Ispitivanjem "valjčića po V utoru" mjeri se: postignuto opterećenje, koeficijent trenja, trošenje (optički – praćenje traga trošenja), temperatura maziva, izdržljivost mazivnog filma.

Test brazdanjem

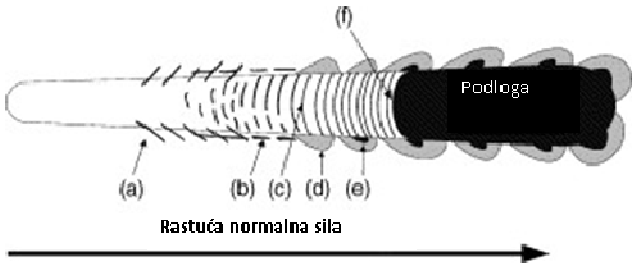
Test brazdanjem (engl.*"Scratch test"*) pruža kvalitativne informacije o čvrstoći veze između prevlake i podloge ili podloge i podloge, te djelomično i uvid u otpornost tribosustava na abraziju [7]. Test se provodi povlačenjem dijamantnog Rockwell C utiskivača po površini uzorka silom koja kontinuirano raste, slika 15. Ukoliko se pri tome uzorak pomiče konstantnom brzinom, naprezanje na mjestu dodira utiskivača i površine uzrokuje istiskivanje materijala, te ljuštenje ili kidanje prevlake. Normalna sila kod koje se pojavi prvo oštećenje prevlake naziva se kritična sila i označava se LC, N. Test je primjenjiv za prevlake debljine od 0,1 do 20 μm, te zbog toga pokriva široko područje primjene.



Slika 15 Shematski prikaz [7]

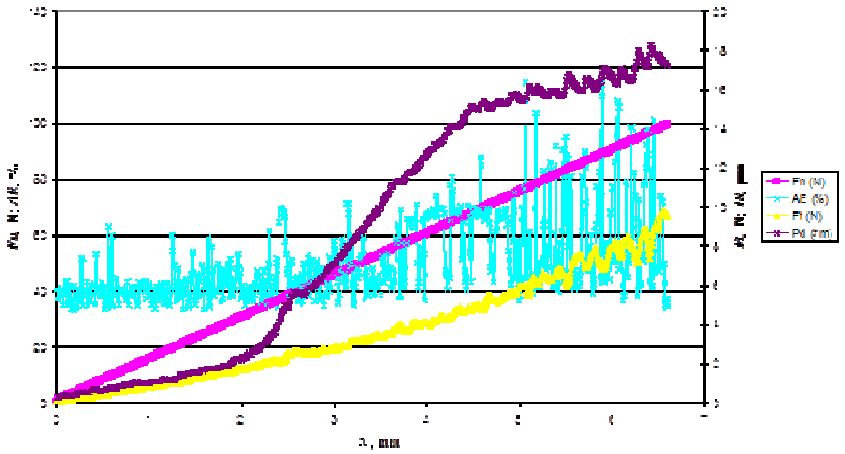
Kretanje dijamantnog utiskivača kontinurano rastućom normalnom silom po površini uzrok je naprezanjima koja, pak, uzrokuju pukotine i istiskivanje materijala. Pojava pukotina u tragu (žlijebu) prilikom ispitivanja prema [14] prikazana je na slici 16. Pukotine se dijele na:

(a) pukotine pod kutom (engl. angular cracks),
(b) pukotine paralelne s tragom (engl. parallel cracks),
(c) poprečne pukotine (engl. transverse semi-circular cracks),
(d) odvajanje prevlake (engl. coating chipping),
(e) djelomično odlomljena prevlaka (engl. coating spalling),
(f) potpuno odlomljena prevlaka (engl. coating breakthrough).



Slika 16 Podjela pukotina u tragu brazdanja, [7]

Pojave ovih pukotina javljaju se pri određenim kritičnim silama te se iznos kritične sile najčešće određuje pomoću analize mikroskopom. Ukoliko je poznata početna sila, prirast sile N/s, te brzina pomicanja uzorka, jednostavnim mjerenjima dimenzija moguće je odrediti udaljenost na kojem je nastalo prvo oštećenje, a time i izračunati pripadajuću silu. Da bi se oštećenja lakše prepoznala, izrađeni su atlasi s fotografijama i oblicima oštećenja prevlake koje se mogu pojaviti kao posljedica testa.
Uređaj za test brazdanjem na sebi ima senzor (osjetnik) za praćenje akustičke emisije, sile trenja i dubine prodiranja (slika 15.), kako bi se povećala točnost i osjetljivost mjerenja. Uređaj je povezan s računalom koji njime i upravlja.
Rezultati ispitivanja brazdanjem dobiveni mjerenjem sile trenja i akustičke emisije, obrađeni su računalom koji njime i upravlja, a prikazuju se u obliku kvantitativnog dijagrama, primjer na slici 17.

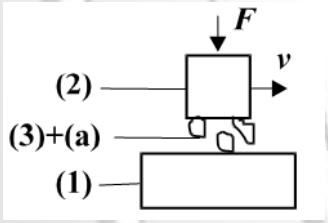


Slika17 Dijagram vrijednosti sile trenja i akustičke emisije za ispitivanje brazdanjem

U takvom kvantitativnom dijagramu istodobno se prikazuje promjena sile trenja F_t i promjena akustičke emisije *AE* kao funkcije normalne sile F_n kojom je utiskivač opterećen. Na taj način je moguće grafički odrediti vrijednost kritičnih sila L_C.
Promjena akustičke emisije, u gornjem dijagramu (slika 17.), prikazana je u postocima (%). Kad dođe do promjene u buci (zvuk koji dolazi od kretanja utiskivača po podlozi), osjetnik će zabilježiti tu promjenu - obično je to skok ili promjena s nižeg na viši postotak. Skok pokazuje mjesto moguće kritične sile (ili oštećenje površine podloge). Nakon završetka ispitivanja moguće je svjetlosnim mikroskopom (koji se nalazi na uređaju) pregledati x - duljinu traga brazdanja (mm) i mjesta na kojima su bili skokovi u akustičkoj emisiji. Na lijevoj strani y-osi dijagrama osim *AE* - akustičke emisije naznačena je i F_n - normalna sila (N) dok se na desnoj strani y-osi dijagrama definiraju P_d - dubina utiskivanja (μm) i F_t - sila trenja (N). Dubina utiskivanja P_d se ne mjeri odmah od početka ispitivanja, nego postoji pomak oko 200 μm prije 0, odnosno početka ispitivanja, zbog toga što se početnom silom na tom malom putu (200 μm) otklanja trzaj motora na početku ispitivanja.

3. Abrazijsko trošenje

Abrazijsko trošenje je istiskivanje materijala izazvano tvrdim česticama ili tvrdim izbočinama, [2]. Karakteristika ove vrste trošenja je prisutnost tvrdih abrazivnih čestica. Shema tribosustava kod abrazijskog trošenja prikazana je na slici 18.

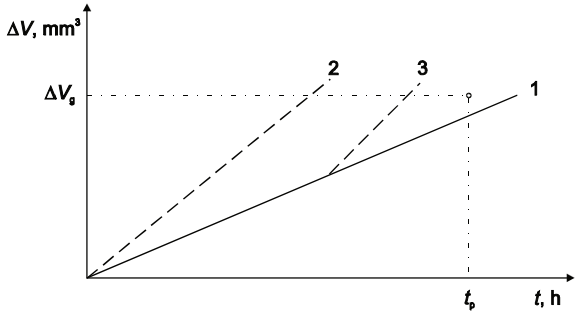


Slika 18 – Shema tribosustava kod abrazijskog trošenja[1]: (1) - funkcionalni dio; (2) - funkcionalni dio; (3) - međusredstvo (mazivo); (a) – abraziv; *F* – sila, N; *v* – brzina, m/s.

Stupanj opasnosti od mehanizma trošenja:

- abrazija – jako visoki,
- umor površine – niski,
- tribokorozija – najniži.

Moguće promjene iznosa trošenja tijekom abrazijskog trošenja prikazane su na slici 19.



Slika19 - Procesi trošenja abrazijskih tribosustava [1]

Krivulja 1 – normalni process trošenja; Krivulja 2 – abrazija intenzivnija nego se predviđalo pri projektiranju trajnosti; Krivulja 3 – prerano probijanje zaštitnog sloja

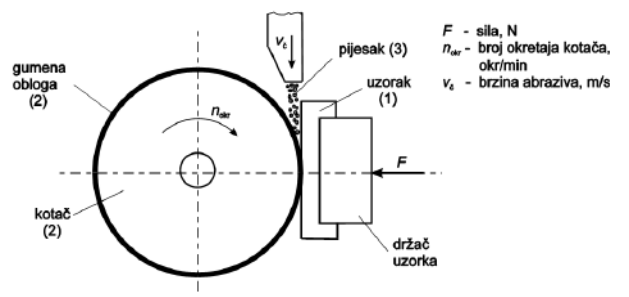
Tribološke mjere za izbjegavanje krivulja 2 i 3 su eliminacija abraziva iz tribosustava (ako je to moguće) te izbor odgovarajućeg materijala odnosno primjena postupka zaštite površine.

Tipični primjeri abrazijskog trošenja su radni dijelovi poljoprivredne, građevinske i rudarske mehanizacije, stapne muljne pumpe, alati za obradbu odvajanjem čestica.

3.2 Eksperimentalno određivanje otpornosti na abrazijsko trošenje

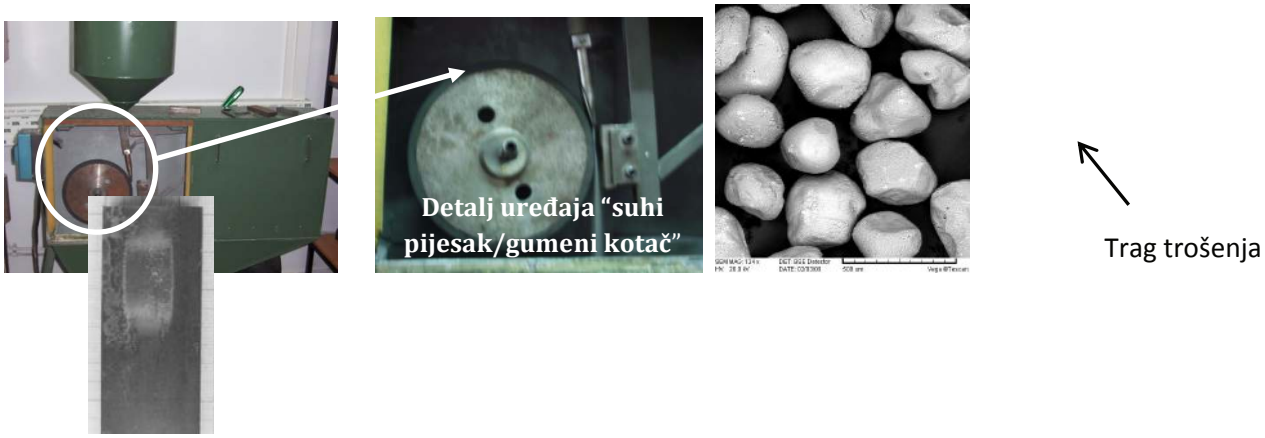
Ispitivanje "suhi pijesak/gumeni kotač" (ASTM G 65 – suhi uvjeti ispitivanja)

Ispitivanje se sastoji od abradiranja uzorka (1) standardnim zaobljenim kvarcnim pijeskom Ottawa AFS 50/70 (3), slika 20. Epruveta se naslanja na kotač (2) obložen gumom tvrdoće oko 60 Shore A, a opterećena je utezima preko koljenaste poluge. Sila F iznosi 130 N ili 45 N ovisno o varijanti postupka, a još je promjenljiv i ukupni broj okretaja kotača koji se registrira brojačem



Slika 20. - Skica uređaja "suhi pijesak/gumeni kotač" prema [1]

Na slikama je prikazan uređaj "suhi pijesak/gumeni kotač"



a) b) c)

Slika 21 **a) Uređaj "suhi pijesak/gumeni kotač";b) Zaobljeni kvarcni pijesak Ottawa AFS 50/70;c) Trag trošenja na uzorku**

Mjerenjem mase uzorka prije i poslije ispitivanja utvrđuje se gubitak mase koji se preračunava u gubitak volumena. Ova metoda omogućuje relativno rangiranje otpornosti na abrazijsko trošenje različitih materijala ako je prevladavajući mehanizam trošenja abrazija.

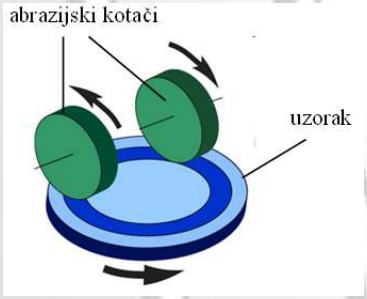
Uvjeti ispitivanja [15]:

- brzina rotacije kotača: 200±10 okr/min,
- opterećenje: 45 N ili 130 N,
- protok abraziva: 250-400 g/min.

Ispitivanjem se mjeri gubitak mase i dubina traga trošenja analizom profila.

Taber abrazija

Ovo ispitivanje je opisano više nacionalnih i internacionalnih standarda (DIN 53754:1977, DIN 68861-2:1981, ISO 5470-1:1999 i ASTM D 4060-95:2007).
Uređaj je projektiran za karakterizaciju trošenja ravnih uzoraka. Taber ispitivanjem se istražuje otpornost na abraziju različitih vrsta površinskih prevlaka u suhom i vlažnom okruženju. Uređaj sadrži dva abrazijska kotača koji se pokreću rotacijom uzoraka.



Slika 22 - Taber ispitivanje [15]

Stolčić s uzorkom rotira (60 o/min) uzrokujući rotaciju para abrazijskih kotača u suprotnom smjeru i abraziju uzorka u njihovoj dodirnoj liniji, slika 22. Trag trošenja je prstenastog oblika a čestice trošenja neprekidno se uklanjaju pomoću stacionarnog (nepomičnog) ispušnog uređaja. Udio trošenja određuje se mjereći masu čistog uzorka na početku i na završetku Taber testa.

Uvjeti ispitivanja:

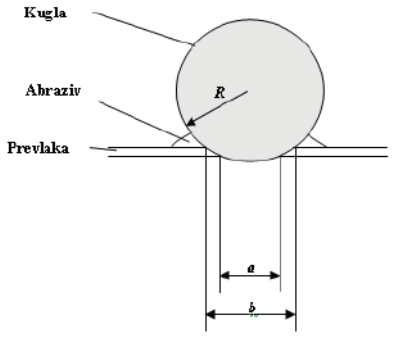
- opterećenje: od 2 do 10 N,
- radno okruženje : suho ili vlažno,
- broj okretaja uzorka – Taber krug (engl. Taber cycle),
- abrazivni kotači, standardizirane granulacije abrazivnih čestica.

Mjeri se broj okretaja potrebnog za oštećivanje površinskog sloja te Taber indeks trošenja kao funkcija gubitka mase i broja okretaja.

Ispitivanje trošenja kuglicom

Ispitivanje trošenja kuglicom (engl. ball cratering) kao metoda razvijala se zajedno s razvitkom i sve većom primjenom tankih prevlaka, a najčešće se koristi za ispitivanje prevlaka debljine do 50 μm [16].

Slobodna (engl. *free ball cratering system*) ili učvršćena (engl. *fixed ball cratering system*) kugla poznatih dimenzija u dodiru je s prevlakom i okreće se određenom brzinom uz prisutnost abraziva. Zbog djelovanja sile dolazi do trošenja prevlake i stvaranja kratera (traga trošenja) na površini uzorka (slika 23.).



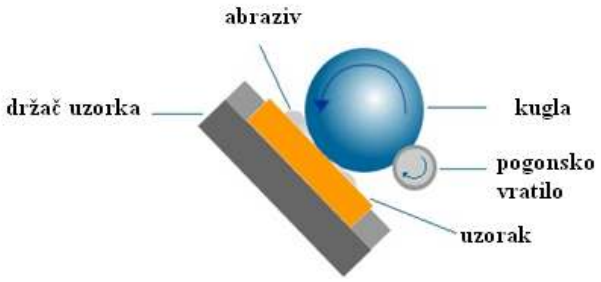
Slika 23 - Princip ispitivanja, [17], gdje je: *a* - promjer traga trošenja (kratera) u osnovnom materijalu, mm i *b* - vanjski promjer traga trošenja (kratera), mm

Prateći i mjereći promjenu dimenzija nastalog traga trošenja (kratera) na prevlaci u ovisnosti o vremenu ili prijeđenom putu kugle i poznajući promjer kugle, može se jednostavno izračunati potrošeni volumen prevlake u jedinici vremena ili po jedinici prijeđenog puta, a time izraziti i otpornosti prevlake prema abraziji.

Ova metoda izaziva veliko zanimanje za abrazijsko ispitivanje prevlaka zbog svojih prednosti [17]:

- opremu je relativno jeftino kupiti ili izraditi;
- uzorci mogu biti manjih dimenzija jer je i trag trošenja prilikom ispitivanja mali. Ovo omogućuje primjenu na malim uzorcima u tijeku razvoja novih prevlaka, budući da je ovom tehnikom moguće kvalitetno ispitivanje prevlaka te vrlo točna kontrola svih parametara ispitivanja;
- postoji mogućnost premještanja opreme izvan laboratorija umjesto da se uzorci donose u laboratorij;
- test se može koristiti za mjerenje debljine prevlaka.

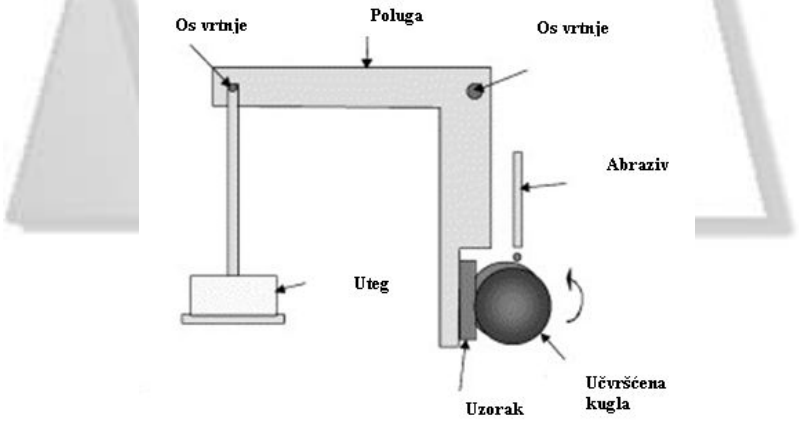
S obzirom da je kod uređaja za ispitivanje otpornosti na abraziju ovom metodom moguće mijenjati opterećenje uzorka sa silama u granicama 0,01 - 5 N, te vrlo točno mijenjati i mjeriti broj okretaja kugle, te dotok abraziva u sustav, metoda je izuzetno pogodna za ispitivanje vrlo tankih slojeva. Metoda s slobodnom kuglom (engl. *free ball cratering system* - calo test) shematski je prikazana na slici 24.



Slika 24 - Prikaz ispitivanja otpornosti prema abraziji pomoću slobodne kugle [18]

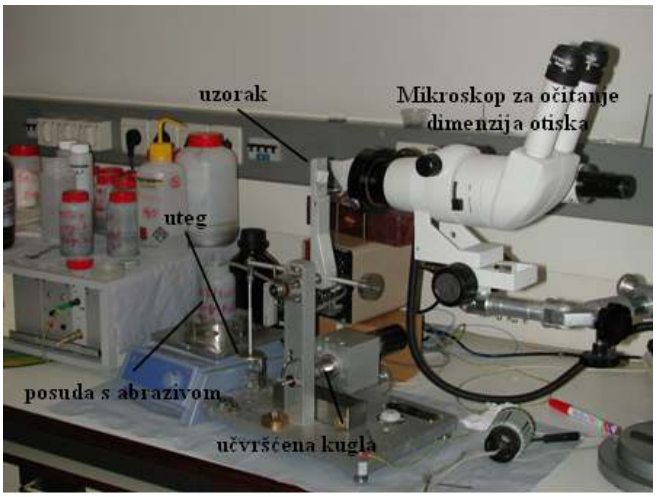
Kod ispitivanja otpornosti na abraziju pomoću slobodne kugle elektromotor preko vratila pokreće slobodnu kuglu, slika 25, uz neprestani dotok abraziva. Normalna sila kojom se opterećuje uzorak je težina kugle prislonjene na uzorak. Kako bi se izbjeglo povećanje normalne sile pri fiksnom kutu između kugle i uzorka, uzorak se učvršćuje na fleksibilno prilagodljivom držaču koji mu omogućava pokretljivost u raznim kutevima prema čeličnoj kugli. Time se omogućuje realno opterećenje uzorka. [19]

Metoda s učvršćenom kuglom shematski je prikazana na slici 25.



Slika 25 - Prikaz ispitivanja otpornosti prema abraziji pomoću učvršćene kugle, [17]

Na slici 26. prikazan je uređaj "PLINT E66-Micro-scale abrasion tester" iz VITO-instituta, Mol, Belgija, za ispitivanje prevlaka opisanom metodom pomoću učvršćene kugle.



Slika 26 - Uređaj "PLINT E66-Micro-scale abrasion tester", iz VITO-instituta, Mol, Belgija -

Kugla je učvršćena u dvije točke u čeljustima stezača na elektromotor. Pomoću računala se određuje broj okretaja kugle nakon kojeg se ispitivanje zaustavlja i mjere se dimenzije nastalog traga trošenja (kratera). Silu, kojom se uzorak pritišće na kuglu, moguće je mijenjati promjenom utega na poluzi uređaja. U sklopu uređaja nalazi se i peristaltička pumpa koja omogućuje kontinuiran i vrlo točno doziran dotok abraziva na mjesto kontakta kugle i prevlake. Nakon zaustavljanja ispitivanja, poluga s uzorkom se diže, te se mjere dimenzije nastalog traga trošenja (kratera).

Ispitivanje se dijeli na:

- ispitivanje bez probijanja prevlake i ulaska kugle u osnovni materijal, i
- ispitivanje do probijanja prevlake, tj. do ulaska kugle u osnovni materijal.

Uvjeti ispitivanja:

- za debljine prevlake do 50 μm,
- promjer kuglice: 25 mm, materijal kaljeni čelik, a površina kugle je fino polirana,
- brzina okretaja kugle: 30-150 o/min,
- opterećenje: 0,01 - 0,5 N,
- abraziv: SiC, Al_2O_3,
- brzina dopreme abrazivnog medija: > 60 ml/h.

ZAKLJUČAK

Osnovna zadaća analize tribosustava je definiranje prevladavajućeg (najopasnijeg) mehanizma trošenja kako bi se na osnovu njega (ili njih) postavili tribološki zahtjevi na materijale elemenata tribosustava. Izbor materijala elemenata tribosustava od iznimne je važnosti za njegovo ispravno funkcioniranje. Pri odabiru materijala koriste se predhodna iskustvena (eksploatacijska) znanja ali i laboratorijske metode ispitivanja materijala. Laboratorijske metode ispitivanja koriste se i kao razvojna ispitivanja jer se provode i u cilju razvoja kompatibilnih triboloških parova materijala.

LITERTURA:

[1] V. Ivušić, "Tribologija", Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2002.
[2]http://www.timegroup.com.cn/templates/en/second.aspx?nodeid=116&page=ContentPage&contentid=832
[4] www.itee.radom.pl
[3] http://www.sacskyranch.com/eng219.htm
[5] http://www.extremecoating.com/weartestg77.html
[6] htp://www.csm-instruments.com/frames/bullet/app18/appbull18.pdf.html
[7] http://www.vito.be.htlm
[8] www.csm-instruments.com/frames/bullet/app18/appbull18.pdf
[9] R. L. Vander Wal, K. Miyoshi, K. W. Street, A. J. Tomasek, H. Peng, Y. Liu, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku: Friction properties of surface-fluorinated carbon nanotubes, Wear 259 (2005), 738-743
[10]http://www.ctd.uni-lj.si/eng/equip1.htm
[11]http://www.emeraldinsight.com/journals.htm?articleid=1575519&show=html
[12]http://www.cetr.com/ASTM_Standard/ASTM_G_133-95.htm
[13]http://www.acrenew.com/how.htm]
[14] K. Holmberg, A. Laukkanen, H. Ronkainen, K. Wallin, S. Varjus, J. Koskinen: Tribological contact analysis of a rigid ball sliding on a hard coated surface, Part I: Modeling stresses and strains, Surface and Coatings Technology 200 (2006), 3793-3809
[15] http://www.materials.co.uk/wear_test.htm
[16] K. L. Rutherford, I. M. Hutchings: Theory and application of micro scale abrasive wear test, Journal of testing and evaluation, JTEVA25 (1997), 250-260
[17] M. G. Gee, A. Gant, I. Hutchings, R. Bethke, K. Schiffman, K.Van Acker, S. Poulat, Y. Gachon and J. von Stebut: Progress towards standardisation of ball cratering, Wear 255 (2003), 1-13
[18] http://www.pvd-coatings.co.uk/coating-thickness-tester.htm
[19] http://www.iot.rwth-aachen.de/index.php?id=903

ENERGY EFFICIENCY WITH REGARD TO RECENT BREAKTHROUGHS IN THE FIELD OF MATERIALS SCIENCE

Jaroslav Jerz[1], František Simančík[1], Ľubomír Orovčík[1,2], Roman Florek[1]

[1]Institute of Materials & Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences
[2]Faculty of Materials Science and Technology STU in Trnava Paulínska 16, Slovakia
Račianska 75, 83102 Bratislava 3, Slovakia (ummsjerz@savba.sk)

Rewiev paper / Pregledni rad

Abstract
Recent development of sustainable products with extremely high added value obtained using knowledge acquired by materials science indicates the need for using of new science-based approaches for achievement of appropriate values of all factors influencing product sustainability. Nowadays, the main objective of scientists in an effort to reduce the environmental impact is to increase the research potential focused on new, environmentally acceptable renewable energy sources. The complete reorientation of future research activities towards improving properties of highly advanced engineering materials for the efficient use of renewable energy is thus foreseen.

Novel heating/cooling panels made from aluminium foam have been developed by IMSAS. The panels were successfully tested in pilot application in 260 m^2 open space office room. The low heat capacity of aluminium foam allows changing the temperature very quickly, whereas the temperature of the entire foam volume is always very uniform due to excellent thermal conductance of aluminium cell walls. The heat is transferred into or from the foam using foamed-in tubes, which are completely embedded in the foam, keeping excellent contact to cell wall aluminium. Good thermal conductance of the foam resulted in short length of embedded tubes, what is beneficial for low flow resistance and necessary pumping systems. The foamed panels are partially impregnated at facing side by appropriate plaster, which improves the appearance and also serves as an absorber of potentially condensed air humidity. The developed panels provide an excellent alternative for large built-in ceiling radiators for efficient heating or cooling of rooms using low potential energy resources.

The testing laboratory oriented to study effective management of production and consumption of renewable energy with financial support 6 mil. EUR from ERDF has been launched recently in experimental hall of IMSAS in Bratislava. This "Smart Grid" laboratory equipped with 29 kW photovoltaic power station, concentrated thermo-solar panels, heat pumps for conversion of geothermal energy from four 100 m deep drill holes, heat storage vessels and advanced control units creates an extraordinary opportunities to build up the unique competency in rapidly developing research field of materials for energy sector. The potential use of "Smat Grid" for testing of advanced materials for photovoltaic systems as well as testing of materials used in new type of thermo-magnetic engine in order to verify opportunities of new method for conversion a of low-potential heat into mechanical and then to electrical energy in a temperature range of 30-50°C will be presented in this contribution.

Key words: engineering materials, energy efficiency, renewable energy, Smart Grid, aluminium foam

INTRODUCTION

The heat and light of the sun, the movement of wind and water, the carbohydrates in plants, and the warmth in the Earth are renewable energy sources that can supply our needs in a sustainable way [1]. A variety of methods are used to convert these resources into other form of energy, which can be beneficially used in our everyday life as well as for the prosperity of our industry and the whole economy. Each comes with its own unique set of technologies, engineering materials, benefits and challenges.

Generally, we are using these 9 forms of energy [2]:

- ✓ **chemical energy** – energy stored in fuel (i.e. food) which is released when chemical reactions take place,
- ✓ **kinetic energy** – energy of a moving object,
- ✓ **gravitational potential energy** – energy an object contains due to its position,
- ✓ **elastic (strain) potential energy** – energy stored in an object that is being stretched, squashed, twisted, etc.,
- ✓ **electrical energy** – energy transferred by an electric current,
- ✓ **thermal energy (heat)** – energy of an object due to its temperature (this is partly because of the random kinetic energy of the particles of the object)
- ✓ **nuclear energy** – energy stored in an atom's nucleus,
- ✓ **light energy** – energy transferred through waves and light particles (photons),
- ✓ **sound energy** – energy transferred via sound waves.

Each kind of renewable energy sources comes with its own unique set of technologies, engineering materials, processes, benefits and challenges.

Wind power is one of the fastest growing renewable technologies and has the potential to provide a significant portion of our electricity needs.

Solar energy – the power from the sun – is a vast and inexhaustible resource. A range of technologies is used to convert the sun's energy into heat and electricity, including solar collectors and photovoltaic panels. It represents a clean alternative to the fossil fuels that currently pollute our air and water, threaten our public health, and contribute to global warming. Given the abundance and the appeal of solar energy, this resource is poised to play a prominent role in our energy future.

Biomass – plant material and animal waste – is one of the oldest sources of renewable energy, used since our ancestors learned the secret of fire. Now there are available advanced technologies to efficiently convert biomass to heat and electricity.

Geothermal Energy – heat from the earth – can be used as an energy source in many ways, from large and complex power stations to small and relatively simple residential pumping. A much more conventional way to tap geothermal energy is by using geothermal heat pumps to provide heat and cooling to buildings. Also called ground-source heat pumps, they take advantage of the constant year-round temperature of about 10°C that is just a few feet below the ground's surface. Either air or antifreeze liquid is pumped through pipes that are buried underground, and re-circulated into the building. In the summer, the liquid moves heat from the building into the ground. In the winter, it does the opposite, providing pre-warmed water to the heating system of the building.

Hydroelectric Power – using dams to exploit the movement of water for electricity, known as hydroelectric power, is the largest source of renewable power worldwide.

Hydrokinetic Energy – The power of moving water – is obvious to anyone who has stood amidst breaking waves or struggled to swim against a river's current. New technologies enable us to harness the might of rivers, tides, and waves for electricity.
Renewable energy has the potential to reduce pollution, slow global warming, create new industries and jobs, and move the world toward a cleaner, healthier energy future. But renewable energy is not without its challenges and impacts [1].

MATERIALS SCIENCES SUPPORTING ENERGY EFFICIENCY

The use of science-based approaches for achievement of appropriate values of all factors influencing sustainability of developed innovative products that improve efficiency of utilization of renewable energy is unavoidable. The Institute of Materials & Machine Mechanics of the Slovak Academy of Sciences in Bratislava (IMSAS) has been long time successfully applied newly developed engineering materials and advanced technologies in industrial practice due to the fact that the development of innovative products is systematically focused preferably on those with great potential to achieve particularly high added value thanks to effectively utilized know-how.
R&D activities of IMSAS in the field of advanced metallic materials for power engineering, energy efficiency and thermal management are mainly devoted primarily to the development of advanced techniques for preparation of metal matrix composites and metallic foams as well as development and optimization of:

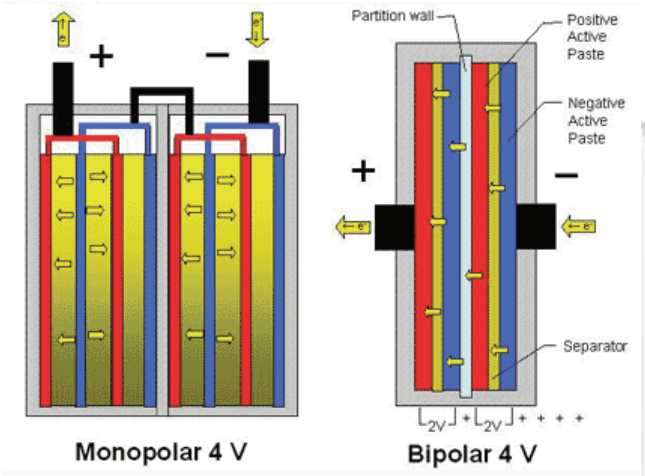
- ✓ technique for foaming of aluminium and its alloys using for production of cooling/heating wall and ceiling panels utilizing aluminium foam as very effective heat spreader,
- ✓ lead-infiltrated-ceramic electrodes for new type of advanced bipolar lead-acid batteries suitable for usage in heavy loaded electric or hybrid vehicles (bilateral cooperation with industrial partner Effpower AB, Sweden),
- ✓ copper matrix composite reinforced with tungsten wires that as a mock-up for monoblock of the divertor of ITER fusion reactor is able to survive the most severe testing conditions (100 thermal cycles at 20 MW/m^2) which represents a very suitable material for various heat sink applications where high thermal conductivity and high structural stability at temperatures above 450°C up to 1000°C are required (project ExtreMat – 6^{th} FP EC),
- ✓ titanium based intermetallic alloys which showed to be of the largest interests not only for power engineering (cast turbine blades for stationary turbines of gas turbine plants), but also for automotive and aircraft industries (project IMPRESS – 6^{th} FP EC), etc.

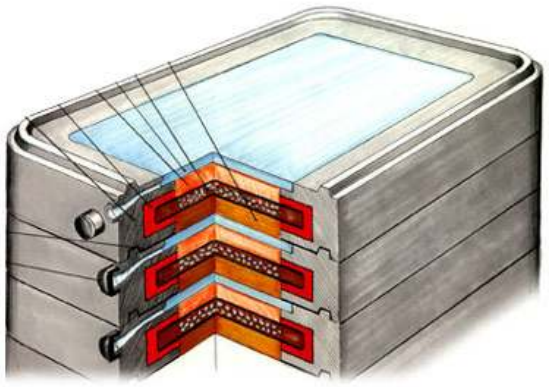
CASE STUDIES OF ADVANCED MATERIALS FOR ENERGY SECTOR

IMSAS has more than ten years of experience in development of lead alloy filled alumina plates for the use in advanced lead-acid power batteries. In the frame of the international project the IMSAS was using the technology of pressure infiltration of molten metal into porous ceramic body for production of the plates that formed the most important part of the battery – the energy cell. The leader of the project was Swedish company Effpower AB that was founded in 1999 by Volvo and Gylling Optima Batteries AB, and was developing ceramic bipolar lead-acid batteries. Bi-polar designs have advantages for high-power batteries, including homogeneous current distribution, low resistance and high current throughput. Successfully developed advanced bipolar lead-acid batteries (**Fig. 1**) which

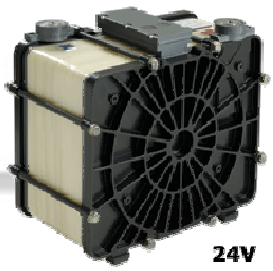
offer high discharge and recharge power – 800 W/kg discharge and 400 W/kg recharge and also very high cycling ability – more than 500 000 shallow cycles, are thus very suitable for usage in heavy loaded electric or hybrid vehicles.
The main advantages of novel bi-polar lead-acid power batteries with advanced composite electrodes can be summarized as follows:

- ✓ very high cycling ability (more than 500 000 cycles),
- ✓ 800 W/kg discharge and 400 W/kg recharge power,
- ✓ comparable performance to NiMH batteries at one third costs,
- ✓ maintenance free, simple battery monitoring system,
- ✓ limited environmental impact – only half the amount of lead per unit of output compared with standard lead-acid batteries,
- ✓ totally recyclable within the existing infrastructure for lead-acid batteries (no comparable recycling-system exists for NiMH or Li-Ion batteries yet), etc.





Effpower LIC™ Power Battery	24V	150V
Length	90 mm	330 mm
Width	253 mm	253 mm
Height	203 mm	203 mm
Weight	8.6 kg	37.5 kg
Capacity (2 h)	6 Ah	6 Ah
Power (30 s)	5 kW	30 kW



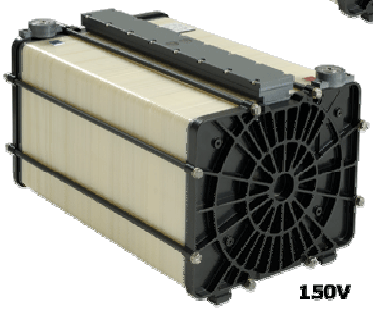


Figure 1 Lead infiltrated ceramics of novel bipolar batteries for hybrid electro vehicles or heavy engines

IMSAS possesses the unique experience in the field of production of heating/cooling wall and ceiling panels based on aluminium foams for future autonomous houses and buildings.

The novel heating/cooling panels made from aluminium foam (**Fig. 2**) have been developed and successfully tested in pilot application in 260 m^2 open space office room. The low heat capacity of aluminium foam allows changing the temperature very quickly, whereas the temperature of the entire foam volume is always very uniform due to excellent thermal conductance of aluminium cell walls. The heat is transferred into or from the foam using foamed-in tubes, which are completely embedded in the foam, keeping excellent contact to cell wall aluminium. Good thermal conductance of the foam resulted in short length of embedded tubes, what is beneficial for low flow resistance and necessary pumping systems. The foamed panels can be partially impregnated at facing side by appropriate plaster, which improves the appearance and also serves as an absorber of potentially condensed air humidity. The developed panels provide an excellent alternative for large built-in ceiling radiators for efficient heating or cooling of rooms using low potential energy resources.
The Slovak patent application of invention "Method of operation of energy-autonomous buildings and power equipment" (PP 5040-2013) was filled in December 2013 [9] in order to support commercialization of advanced metallic materials utilized for significant reduction of energy needs and consumption in energy-autonomous buildings. This unique technical solution has a great potential to become the breakthrough by significant reduction of energy costs for building heating and air-conditioning and thus its successful commercialization may indicate the considerable shorten of the payback period for investment costs especially in the case of fully energy-autonomous small family houses.



Figure 2 Cooling/heating wall and ceiling panels developed by IMSAS utilizing aluminium foam as very effective heat spreader

The project ENERGOZ with financial support of 6 mil. EUR from European Regional Development Fund has been launched in mutual cooperation of four institutes of Slovak Academy of Sciences and Slovak University of Technology in Bratislava. The project is oriented to study effective management of production and consumption of renewable energy. For this purpose a Smart Grid laboratory (**Fig. 3**) equipped with 29 kW photovoltaic power plant, concentrated thermo-solar panels, heat pumps for conversion of geothermal energy from 4 drilled 100 m deep drill holes, heat storage vessels and advanced control units is built in the experimental hall of IMSAS in Bratislava. For IMSAS this will create an extraordinary possibility to build up the unique competency in this rapidly developing and very important research field. The orientation of future institute's

research activities towards the research on advanced materials for the efficient use of renewable energy is thus foreseen.
There are the huge potential to utilize the "Smat Grid" – laboratory among others also for testing of advanced materials for photovoltaic systems as well as testing of materials with potential to be used in the construction of new type of thermo-magnetic engine in order to verify opportunities of new method for conversion a of low-potential heat into mechanical and then to electrical energy in a temperature range of 30-50°C. The testing of low-cost and highly efficient polymer-based organic photovoltaics via incorporation of graphene and noble metal nanoparticles as well as advanced materials for thermo-magnetic engine, both developed by Institute of Physics of Slovak Academy of Sciences will be carried in this Smart Grid Laboratory in the nearest future.

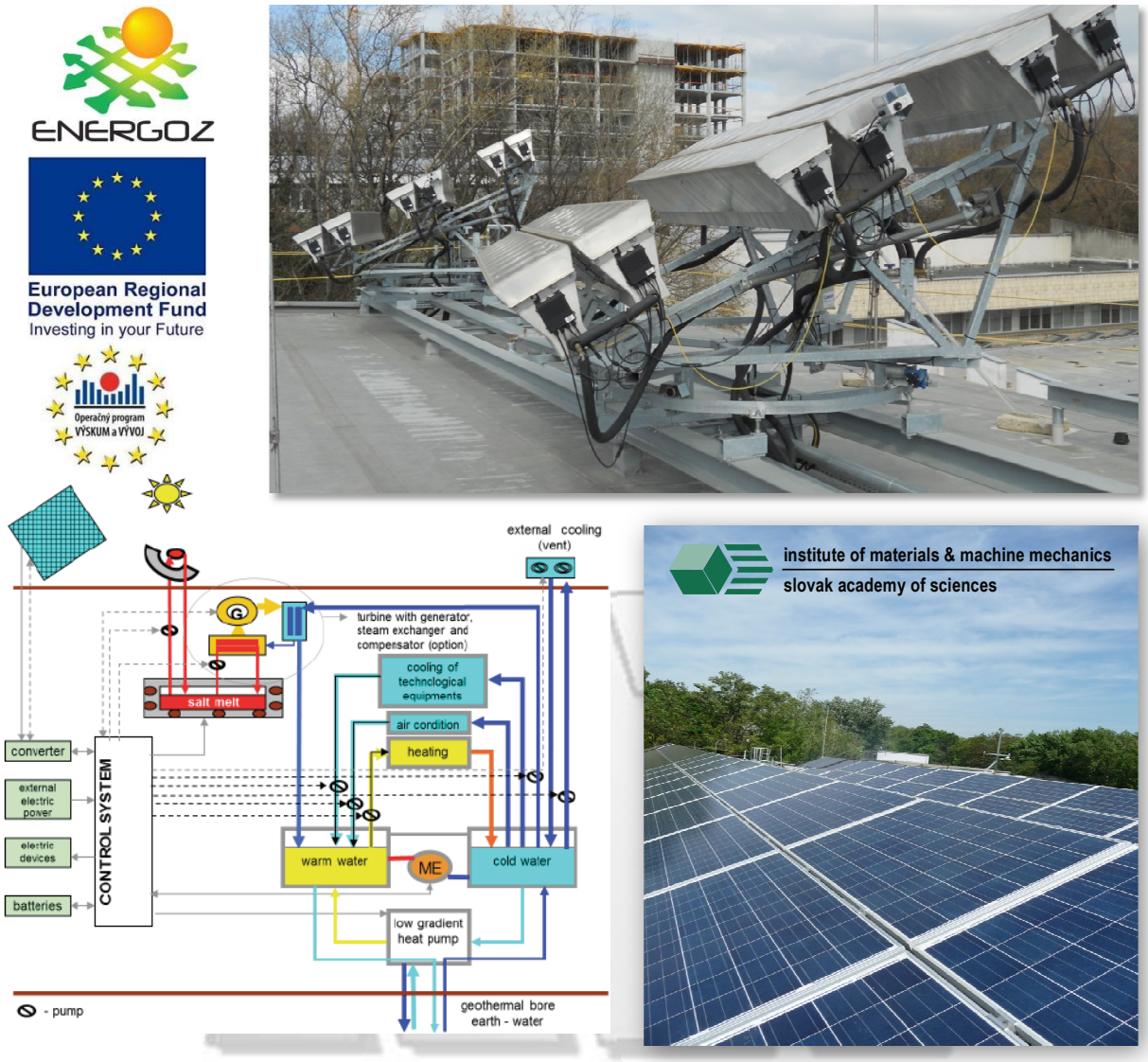


Figure 3 Smart Grid laboratory equipped with 29 kW photovoltaic power plant established in the experimental hall of IMSAS in Bratislava

CONCLUSIONS

The knowledge transfer from R&D to industry has become one of the key priorities for policy makers worldwide. Innovative products made of advanced engineering materials described in this contribution help producers acquire their leading position in worldwide markets because they are associated with innovation in the field of energy efficiency and hence tend to gain a larger market share, create new product and service markets, and use resources more efficiently (environmental aspects play also very important role in this context). They are linked to high value-added production and success in foreign markets, which helps to support higher returns to the workers they employ. The industrial R&D in cooperation with research institutions and universities has spill-over effects which benefit other commercial sectors by generating new products and processes, often leading to productivity gains, business expansion and creation of high-wage jobs [7].

ACKNOWLEDGEMENT

This contribution was elaborated with financially support from European Regional Development Found by the Agency of the Ministry of Education, Science, Research and Sport of the Slovak Republic for the Structural Funds of EU under the contracts of Operational Programme Research and Development: ITMS project code: 26220220034, project name: Innovation centre of SAS for aluminium processing technologies (INOVAL) and ITMS project code: 26220220154, project name: Competence centre for industrial R&D in the field of light metals and composites (KC – Žiar).

REFERENCES

[1] <http://www.ucsusa.org/clean_energy/our-energy-choices/renewable-energy/> [accessed 2014-5-30]
[2] http://sayitwithscience.tumblr.com/post/8104049758/there-are-9-types-of-energy-chemical-energy
[3] JERZ, Jaroslav (2009). Research, Development and Technology Transfer (R & D & TT) in the Field of Engineering Materials and Related Technologies, Advances in Technology, Education and Development, Wim Kouwenhoven (Ed.), ISBN: 978-953-307-011-7, INTECH, Available from: http://sciyo.com/articles/show/title/research-development-and-technology-transfer-r-amp-d-amp-tt-in-the-field-of-engineering-materials-an
[4] http://www.innovmat.eu
[5] JERZ, Jaroslav – WILFINGER, Barbara – HULA, Robert Christian. Commercialization of Knowledge Acquired by R&D of Advanced Engineering Materials. In *MTSM 2011: 2nd International Conference on Mechanical Technologies and Structural Materials.* Split: Croatian Society for Mechanical Technologies, 2011.
[6] VACLAV, Michael.: Communications – Concept for Xing & LinkedIn. – Krems/Donau: werbetopf – social media & sales GesbR, 2011.
[7] JERZ, Jaroslav – WILFINGER, Barbara – HULA, Robert Christian – IŽDINSKÁ, Zita. Knowledge management strengthens development of innovative products with extremely high added value. In *ICERI 2011: 4th international conference of education, research and innovation.* – Madrid: IATED, 2011, p. 6774 - 6783. ISBN 978-84-615-3324-4.
[8] JERZ, Jaroslav – OROVČÍK, Ľubomír – WILFINGER, Barbara – HULA, Robert Christian. Effective knowledge transfer of advanced technologies for production on innovative engineering materials into industry. In *INTED 2012: 6th international technology, education and development conference.* – Valencia: IATED, 2012, p. 737 - 745. ISBN 978-84-615-5563-5.
[9] JERZ, Jaroslav – BARTKO, Michal. Method of operation of energy-autonomous buildings and power equipment" (Slovak Patent Application PP 5040-2013).

INFLUENCE OF ADDITIVES AND SELECTIVE TRANSFER ON WEAR REDUCTION IN THE LUBRICATED CONTACT

Mara Kandeva[1], Boryana Ivanova[1], Emilia Assenova[2], Aleksandar Vencl[3]

[1] Faculty of Industrial Technologies, Technical University – Sofia, Boulevard Kliment Ohridski 8, 1156 Sofia, Bulgaria; kandevam@gmail.com; bsaykova@tu-sofia.bg
[2] Society of Bulgarian Tribologists, Boulevard Kliment Ohridski 8, 1156 Sofia, Bulgaria; emiass@abv.bg
[3] Faculty of Mechanical Engineering, University of Belgrade, Kraljice Marije 16, 11120 Belgrade 35, Serbia; avencl@mas.bg.ac.rs

Rewiev paper / Pregledni rad

Abstract
Tribology has always been at center of the efforts to increase reliability and quality, to reduce maintenance costs and to extend the service life of technical systems. The continuous improvement and advance technology of machines necessitate higher quality of lubricants and lubrication technologies, which influences equipment life and environment protection. This paper seeks to bind down tribology, reliability, quality and safety in the application of lubricants with additives, aiming wear prevention, based on specific examples with one of the newest oil-soluble metal-plating composite additive called "Valena".

Keywords: Oil-soluble additives, wear, selective material transfer.

INTRODUCTION

The continuous improvement and advance technology of machines necessitate higher quality of lubricants and lubrication technologies, which influences equipment life and environment. Being a working medium in the contact systems, lubricants reduce friction and wear replacing the external dry friction between contact surfaces by internal friction in the lubricant.

The authors draw attention to the phenomenon of self-organization during selective transfer of material between contact surfaces during the formation of a frictional coating on the surfaces, initially studied by D.N. Garkunov, G. Polzer, V. Babel, R. Marczak, etc. [1-4]. Characteristic for the process of selective transfer of material between frictional surfaces is the formation of secondary layer with low shift resistance. This protective layer cannot accumulate dislocations and is highly antifrictional. The self-organization phenomena in this case depend on the interface energy and the material exchange. That is why generation of that layer requires particular combination of materials of the contact surfaces, as well as special lubricant between them.
Repair-regeneration oil additives have an important place in the application of lubricants. Added to oils or greases they assure partial regeneration of worn surfaces under special friction conditions. Forming an antifrictional protective layer during a selective transfer between the working surfaces, they decrease friction and wear, and increase the wear-resistance in the contact pairs of machines. Most common are the organic oil-soluble additives [1,5,6].

The influence of one of the newest additives, the oil-soluble metal-plating composite additive called "Valena", developed in Russia and manufactured by the company "Rudservice" from Kazakhstan, on friction and wear parameters of contact pairs lubricated by oils and greases, and the formation of frictional coating in the process of selective material transfer have been investigated by the authors. An illustration of the influence of this additive is given through the study of high strength cast iron specimens lubricated with transmission oil with and without additive.

Tribology – the science of contact

The study of friction, wear, and lubrication has been of enormous practical importance for a long time, since the functioning of many mechanical, electrical and biological systems depends on the appropriate friction and wear processes. In recent four decades, this field, termed **tribology** [7,8], has received increasing attention as it is now evident that the wastage of resources resulting from high friction and wear is, for example, greater than 6% of USA GNP. Focusing on fundamental concepts such as surface energy, deformation, microfracture, and surface interactions at the mezo-, micro- and nano-scale, the application of fundamental knowledge to control friction and wear behaviour through lubrication and selection of materials and coatings in practical situations, can help to meet a part of modern scientific and practical demands.

The importance of environmental engineering through sustainable tribology solutions in our epoch should show that sustainability can be achieved, to a significant extent, through environmental friendly engineering solutions stimulating sustainable development and providing stability to our world. Green tribology (the science of the tribological aspects of ecological balance and of environmental impacts, known formerly as ecotribology [9-12]) is expected to directly affect the nations, reducing waste, noise and thermal pollution, and extending equipment reliability and life, reducing the material and heat pollution of production systems, improving thus the quality of life, problems which are some of the key challenges facing the societies today. One of the green tribology tasks is related to wear diminution or, where possible, avoiding wear.

Wear prevention

Various reasons and causes can make machines and equipment break-down, and usually the starting place of the problem are the tribological components (components with surfaces in contact), i.e. bearings, gears, seals, couplings, surfaces contacting with heavy loads and destructive media. Tribological knowledge helps to reveal and heal wear related problems. So, it is possible to improve quality significantly by measures preventing the reasons for failures caused by wear of contacting surfaces.

Wear is a process of tribological interaction resulting in physico-chemical loss of material (weight, size or shape) from the surfaces in contact. Most important types of wear are abrasive, adhesive, pitting, erosive, fretting, cavitation, corrosive, etc. [13-15]. Measures for minimizing wear are connected to surface processing, namely optimal material selection and surface texturing, coating the surfaces and, the most popular measure, **lubrication**. It leads to good health and preservation of performance quality of machines, equipment and production systems, and hence, material, energy and environment saving as a whole.

Lubrication and lubricants

Lubrication is the process, or technique employed to reduce wear of two surfaces in close proximity (in contact), and moving relative to each other, by interposing a substance called lubricant between the surfaces. The interposed lubricant film can be a solid (e.g. graphite, MoS_2), a solid/liquid dispersion, a liquid, a liquid-liquid dispersion (e.g. grease) or a gas.

As the mechanical stress increases on the contacting surfaces, three regimes of lubrication can be observed (Figure 1): fluid film (elastohydrodynamic and hydrodynamic lubrication – (E)HL, mixed lubrication – ML, boundary film lubrication – BL.

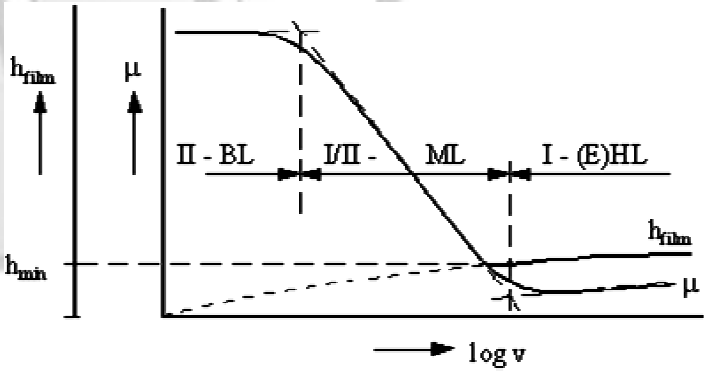


Figure 1. Stribeck curve and lubrication modes

A question of huge importance of applying tribology is the development and creation of higher quality of lubricants and additives to them, which influence equipment reliability and life, energy and raw material savings, as well as provide safety solutions to many environmental tasks. The continually increasing equipment temperatures and loading, and enlarged demands on lubricant life and operation, as well as the larger demands directed to ecological sustainability, raise many questions to modern lubricants, lubricant technology and their future applications over the next years [16-19].

BASESTOCK AND ADDITIVES

The base stock oil is refined mineral oil that contains no additives. Higher requirements for thermo-oxidative stability, longer fluid life and higher thermal, mechanical and tribological loads on lubricants are projected for the future. The demand for high-quality base oils with low viscosity is more and more increasing [15,18,20-22]. There are combinations between additives and base

oils that are yet to be exploited. Traditional additives (extreme pressure, antiwear, dispersants, antioxidants) have to comply with improved stability and calculated decomposition between surfaces and bulk phases.

The development of commercially workable green additives is an obvious need that could expand the current market for biobased and biodegradable lubricants [23,24]. Nanoparticle-based lubricant additives (mostly boron or carbon) that can compete with traditional additives are also being developed. These additives interact with the contact surface to produce a low friction protective film. They significantly improve protection against micropitting, and can drastically lower friction and wear in industrial and motor vehicle applications. Since they substitute sulfur- and phosphorous-containing additives, nano-based additives reduce environmentally hazardous emissions [18].

Effect of the metal-plating additives on lubricating oil

Lubricating oil service life mainly depends on its antioxidant property, i.e. its resistance to changes of physical-chemical and service properties during operation and storage. Lubricating oil antioxidant stability is one of the most important properties determining its service period: the less stability, the more often the oil should be changed during operation. Metal-plating lubricants are used to improve the antioxidant stability of lubricants.

The term *metal-plating lubricant* appeared in 1962 in connection with the invention by D.N. Garkunov in Russia, about a lubricant capable of realization of selective transfer of material between the contacting surfaces [1]. The development continued with the work of prof. V. Babel, prof. G. Polzer, prof. R. Marczak, etc., researchers in the field of selective transfer [18,19,21,22]. This class of lubricants contains 0.1 to 3 % of additives: metal powders, alloys and oxides, salts and metal-organic complexes, so-called metal-plating additives. The metal-plating lubricant assists to the realization of selective transfer, as result of which a friction surface film is formed that is subjected to small oxidation. The film is formed of metal atoms introduced in the contact zone with the lubricant, varying from several atom layers to 2 – 4 μm film.

Metal-plating lubricants are employed for heavy-loaded friction couples in machines, airplanes, cars, etc. Their use doubles or triples durability of the contact pair, makes decrease of friction losses and lubricants costs by two times, and promotes machine efficiency. Mostly applied are metal-plating lubricants that form copper, tin and lead films on the frictional surfaces. The metal-plating additive application has been mostly realized in Russia, Germany and Poland, and several other countries [1-3,6,25].

Frictional coatings

D.N. Garkunov and G. Polzer are of the first researchers in theory and practice of the selective transfer of material during friction, and the formation of the so-called frictional coatings. Common works were carried out between the Tribology Center in Sofia and the Tribology Group of prof. Polzer in Zwickau, and recently in Schoenfels, Germany [1-4].

The element to be coated is subjected to rotation and to the pressure of the brass stick in the presence of a special lubricant, mostly glycerol. Selective transfer is induced during the friction process and copper is deposited frictionally on the shaft after the self-formation of a non-oxidizing copper film. Thin copper films are formed after selective transfer of copper on the frictional surfaces. As a result of the frictional deposition, a tribological system appears which can carry higher loads at the influence of various processes. Material exchange in the system brass-glycerol-

steel is observed and the obtained film is a coat with significant change of wear-resistance. The self-organization phenomena in this case depend on the interface energy and the material exchange. That is why generation of that layer requires particular combination of materials of the contact surfaces, as well as special lubricant between them.

Important features of the coating deposited during friction under selective material transfer mode are: low wear of components at nonabrasive treatment of steel/cast iron and lower inclination for welding and seizure between the friction surfaces. Significant is also the reduction of the concentration of hydrogen at the frictional surface and, respectively, the lower hydrogen wear. It is highly important for practical applications that the inclination for welding and seizure between the friction surfaces is significantly lowered under conditions of selective transfer. A considerable practical result is the possibility for dismantling-free restoration of worn units/couples.

Frictional coating formation is also observed in the cases where repair-regeneration oil additives are added to oils and greases. Added to lubricant these additives assure partial regeneration of the worn surfaces under special friction conditions. At the same time, they decrease friction and wear in the contact pairs of machines. Most familiar are the organic oil-soluble additives. Special attention in this paper is given to the application of *Valena* oil-soluble additive.

Valena additive

This paper focuses on the study of one of the newest additives, the oil-soluble metal-plating composite additive called "Valena", manufactured by the company "Rudservice" from Kazakhstan [6]. The influence of this additive on the friction parameters of contact pairs lubricated by oils and greases, and the formation of frictional coating in the process of selective material transfer in the working contact, was the subject of investigation in the Tribology Laboratories at Faculty of Industrial Engineering, Technical University Sofia and Faculty of Mechanical Engineering, University of Belgrade [5]. In this research, the influence of "Valena" metal-plating additive on the coefficient of friction and oil temperature was investigated through the tribological tests with motor and transmission oil without and with the additive.

Longevity of lubricating oil depends on the antioxidant property and the service properties during operation and storage. Increased temperature and air oxygen assist oil aging. Hence, lubricant oil antioxidation stability is most important for its service life. Less stability means also that it should be changed more often. During machine operation oil oxidation is intensified.

In order to reduce oil oxidation, metal-plating oil additives (realizing selective transfer of materials) were developed. One of the newest is the oil-soluble metal cladding additive *Valena*. V. Babel used inorganic salts, halides, as oil additives for improving tribological properties of the surfaces. As metal halides are insoluble in mineral oil, organic compounds were used to dissolve salts and give stable compositions when combined with oil. Alcohols meet these requirements. Alcoholic solutions of metal halides were injected into the base oil obtaining lubricant compositions. A negative influence of their acidity could cause corrosive effect, so industrial anticorrosive additive were also added into the compositions [1].

APPLICATION OF VALENA ADDITIVE IN THE STUDY OF WEAR RESISTANCE OF HIGH STRENGTH CAST IRON

Examples referring to the study of wear under lubricated conditions illustrate the influence of the presence of *Valena* additive in the lubricant. Wear characteristics of high strength cast iron specimens were studied by the authors under conditions of lubricated friction without and with *Valena* additive.

Experimental results: Influence of "Valena" additive on cast iron wear

The high strength (steel metal matrix with embedded graphite phase) cast iron provides a complex of properties which make it different from the conventional Fe-C alloys. Its mechanical and tribological properties are strongly dependent on the composition, structure, and on the size and distribution of the graphite inclusion, as well as on the presence of micro-alloying elements both in bulk and surface layers [26].

Tin (Sn) is most often used as alloying element. The usual quantities of less than 0.15 % do not influence the leaning to graphite adoption in the crystallization process. Alloying of spheroid cast iron by Sn causes perlitization of the metal base, along with strength and hardness increase by decrease of the relative increment of collision resilience. This influences the parameters of friction and wear in the contact joints of machines [26].

The paper illustrates the additive influence on the wear of cylindrical specimens of high strength cast iron micro-alloyed by various mass percent contents of tin (Sn): 0 wt.% (reference); 0.018 wt.%; 0.020 wt.%; 0.032 wt.% and 0.051 wt.%, under lubricated conditions. Lubrication was provided with the transmission oil SAE 80W-90 without and with "Valena" additive. Test was carried-out on tribometer shown in Figure 2.

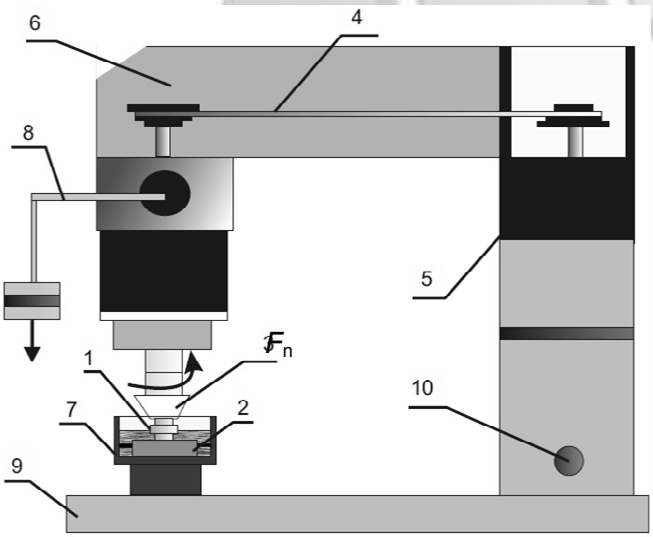


Figure 2. Device for wear study under lubricated conditions: 1 – specimen; 2 – counter-body; 3 – specimen holder; 4 – belt; 5 – motor; 6 – case; 7 – lubricant tray; 8 – arm; 9 – footstall; 10 – motor switch

The dimensions of the specimen and the counter-body are given in Figure 3. The working surface of all specimens was grinded to the roughness of R_a = 0.453 μm. The hardness of the tested specimens is given in Table 1.

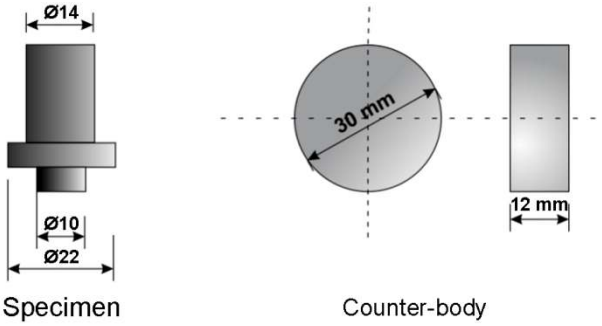


Figure 3. Dimensions of the specimen and the counter-body

Table 1. Hardness of the tested specimens (materials)

Sn, wt.%	0	0.018	0.020	0.032	0.051
Hardness HB	179	197	203	262	277

Parameters of the experiment were as follows: normal load F_n = 39.24 N; apparent contact area A_a = 78.54 mm^2; apparent contact pressure p = 0.5 MPa; peripheral sliding speed v = 0.26 m/s; test duration t = 30 minutes; counter-body material: Structural steel S460QL EN10025-6, heated at 840°C and cooled in oil up to 60HRC.

Mass loss of the specimens has been measured after the given sliding time (0, 20, 30, 40, 50 and 60 minutes) in order to construct the wear curves (Figures 4 and 5).

Figure 4. Wear curves; lubricant oil SAE 80W-90 without "Valena" additive

Figure 5. Wear curves; lubricant oil SAE 80W-90 with "Valena" additive

Wear curves of the tested materials were in correlation with the theoretical ones, i.e. the amount of worn material increased with the increasing of the sliding time. After initial period (running-in) the wear curves tends to stabilize, i.e. before the onset of the usually lower and linear steady-state wear, run-in wear appears as the initial high-rate transient wear.

The cast iron specimens without Sn alloying (0 wt.% Sn) showed the highest wear regardless of which lubricating oil was used (without or with additives).
Steady-state wear rate (the slope of the wear curve) was not calculated, but based on the Figures 4 and 5 it can be concluded that the increase of wt.% Sn content decrease the wear rate.

The influence of the "Valena" additive is shown on Figure 6. Mass losses at the end of test (total mass losses), i.e. after 60 minutes, are shown comparatively for both lubricating oils (without and with "Valena" additive). Tendency for all specimens was the same, i.e. the mass loss was much lower when the lubricating oil contained "Valena" additive.

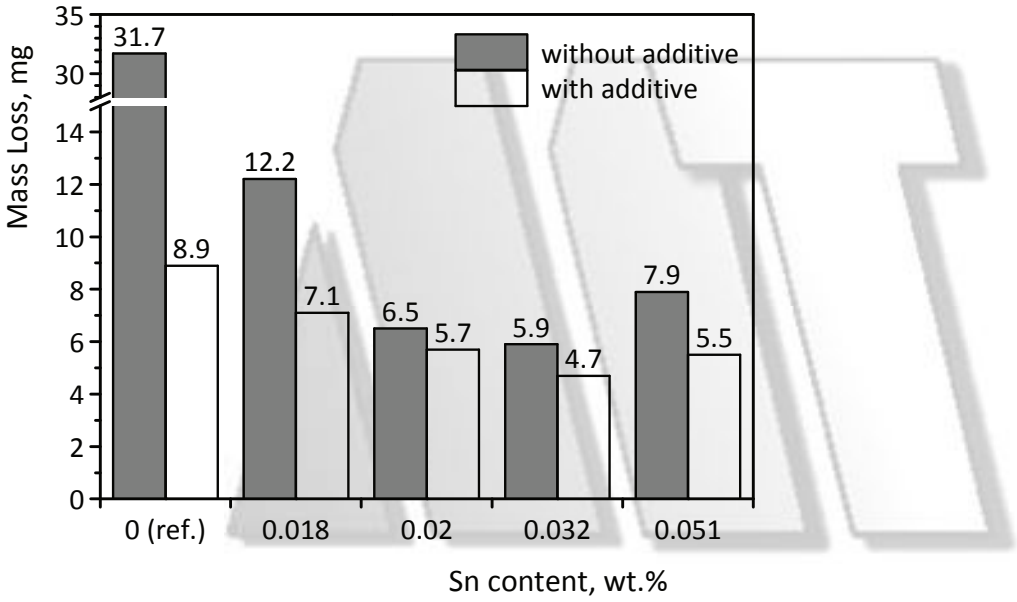


Figure 6. Mass loss at the end of test (total mass loss) vs. Sn content; lubricant oil SAE 80W-90 without and with "Valena" additive

CONCLUSION

Review of the state-of-the-art in the tribological demands to wear prevention and modern lubricant development has been done. An illustration of a modern development of lubricants and additives is done by the studies of the oil-soluble metal-plating composite additive "Valena", created and manufactured in Russia and Kazakhstan, and studied in the Tribology Laboratories at Faculty of Industrial Engineering, Technical University Sofia and Faculty of Mechanical Engineering, University of Belgrade.
Wear characteristics of high strength cast iron specimens were studied under lubricated conditions by using transmission oil without and with "Valena" additive. The results have shown that the wear values, for all specimens, are lower in the case of oil that contain "Valena" additive. The obtained

results stimulate a future systematic study of the influence of this additive in tribosystems operating under various conditions and with various characteristics.

The importance of environmental engineering through the sustainable tribology solutions should show that sustainability can be achieved to a significant extent through the sustainable and environmental friendly engineering solutions stimulating and providing stability to our world. The wear process limits the lifetime of machinery and equipment components, leads to high consumption of natural resources, and causes environment contamination. So, a task of primary importance appears to be the *minimization of wear*. Surface coatings are successful technology to wear prevention and reduction, next to the development of modern lubricants and additives, with an important example being the application of "Valena" additive. Implementation of the progressive tribological technologies is of major significance for quality, reliability and life of the systems and for the environmental friendly development of our societies. This implementation needs educational and research work, and a new way of thinking for the future.

ACKNOWLEDGEMENT

This study embraces the completion of tasks under the following projects: (a) International cooperation agreement between the Faculty of Industrial Technology at TU-Sofia and the Faculty of Mechanical Engineering at the University of Belgrade; (b) Completion of a PhD dissertation at the TU – Sofia; (c) Program for scientific-technological collaboration of the Tribology center in TU-Sofia and the company "Rudservice" from Gezkazgan, Kazakhstan; (d) Stage 2 of the first tribological network under CEEPUS project CIII-BG-0703 "Modern Trends in Education and Research on Mechanical Systems – Bridging Reliability, Quality and Tribology"; (e) Projects TR 34028 and TR 35021, supported by the Republic of Serbia, Ministry of Education, Science and Technological Development.

REFERENCES

[1] D.N. Garkunov, *No-wear Effect under Friction: Hydrogen Wear of Metals*, MAA Publishing House, Moscow (Russia), 2007.
[2] G. Polzer, *Der Erfahrungsaustausch: Reibbeschichten und selective Uebertragung*, Publ. Bezirks-Neuerer-Zentrum, Gera (Germany), 1988.
[3] G. Polzer, E. Assenova, D. Tsermaa, *Copper frictional coatings under conditions of selective transfer*, Tribological Journal BULTRIB, 3 (2012), 197-202.
[4] E. Assenova, G. Polzer, D. Tsermaa, M. Kandeva, The effect of selective transfer of materials between tribological surfaces, *Proceedings of the 19th International Colloquium: Tribology – Industrial and Automotive Lubrication*, 21-23.01.2014, Stuttgart, Germany, Paper 09_05 (Session B-3: Surface Description and Tribological Behaviour 2).
[5] M. Kandeva, A. Vencl, E. Assenova, Influence of "Valena" metal-plating additive on the friction properties of ball bearings, Tribological Journal BULTRIB, 4 (2014), 18-24.
[6] Antifrictional metal-plating lubricant, Patent/221/2219225, Russia; http://www.findpatent.ru/patent/221/2219225.html, and Metal-containing oil-soluble composition for lubricating materials, Patent/227/2277579, Russia; http://www.findpatent.ru/patent/227/2277579.html .

[7] H.P. Jost, Tribology: How a word was coined 40 years ago, Tribology & Lubrication Technology, (2006) 3, 24-28.
[8] C. Kajdas, S.S.K. Harvey, E. Wilusz, *Encyclopaedia of Tribology*, Elsevier, Amsterdam (Netherlands), 1990.
[9] M. Nosonovsky, B. Bhushan, Green tribology: principles, research areas and challenges, Philosophical Transactions of the Royal Society A, 368 (2010), 4677-4694.
[10] W.J. Bartz, Ecotribology: Environmentally acceptable tribological practices, Tribology International, 39 (2006) 8, 728-733.
[11] S. Sasaki, Environmentally friendly tribology (Eco-tribology), Journal of Mechanical Science and Technology, 24 (2010) 1, 67-71.
[12] E. Assenova, V. Majstorovic, A. Vencl, M. Kandeva, Green tribology and quality of life, Advanced Quality, 40 (2012) 2, 26-32.
[13] K. Holmberg, A. Mathew, *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*, Elsevier, Amsterdam (Netherlands), 2009.
[14] I.V. Kragelsky, *Friction and Wear*, Mashinostroienie, Moscow (Russia), 1968, (in Russian; available also in English).
[15] B. Bhushan (Ed.), *Modern Tribology Handbook*, CRC Press, Boca Raton (USA), 2001.
[16] H.P. Jost, Tribology – From basics to productivity and employment, Opening Speech at the 5th World Tribology Congress (WTC 2013), 08-13.09.2013, Turin, Italy.
[17] W.J. Bartz, Reducing the impairment of the environment, *Proceedings of the 2nd European Conference on Tribology ECOTRIB 2009*, 07-10.06.2009, Pisa, Italy.
[18] J. Van Rensselar, 10 trends shaping tomorrow's tribology, Tribology & Lubrication Technology, (2014) 2, 26-35.
[19] A. Rac, A. Vencl, Ecological and technical aspects of the waste oils influence on environment, *Proceedings of the 3rd International Conference on Diagnosis and Prediction in Mechanical Engineering Systems – DIPRE '12*, 31.05-01.06.2012, Galaţi, Romania, Paper 6 (Session: Lubrication and Lubricants).
[20] R.M. Mortier, M.F. Fox, S.T. Orszulik (Eds.), *Chemistry and Technology of Lubricants*, Springer, Dordrecht (Netherlands), 2010.
[21] --, *Global Lubricants Market 2017*, http://www.prweb.com/releases/global-lubricants-market/2017-forecast/prweb10992306.htm
[22] A. Rac, A. Vencl, Lj. Savić, Stanje tržišta maziva u svetu – pogled na tržište Srbije, *Proceedings of the 10th International Conference on Tribology – SERBIATRIB '07*, 19-21.06.2007, Kragujevac, Serbia, 193-196, (in Serbian).
[23] A. Rac, A. Vencl, Performance investigation of chain saw lubricants based on new sunflower oil (NSO), Tribologie und Schmierungstechnik, 56 (2009) 3, 51-54.
[24] W.J. Bartz, Lubricants and the environment, Tribology International, 31 (1998) 1-3, 35-47.
[25] M.D. Rogers, The use of copper to prevent scuffing in diesel engines, Wear, 22 (1972) 2, 245-257.
[26] M. Kandeva, B. Ivanova, Abrasive wear and wear-resistance of high strength cast iron containing Sn microalloy, *Proceedings of the 13th International Conference on Tribology – SERBIATRIB '13*, 15-17.05.2013, Kragujevac, Serbia, 26-30.

THE DURABILITY OF GROUND ANCHORS

TRAJNOST GEOTEHNIČKIH SIDARA

Frankica Kapor, Jadranka Malina, Predrag Kvasnička i Gordana Pustaj

University of Zagreb, Faculty of mining, geology and petroleum engineering, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Croatia

Abstract
A large amount of both theoretical and experiential knowledge is necessary for the planning and installment of ground anchors. The results of explorations and experience gathered in the past ten to fifteen years point to the need of a different approach to the design of ground anchors. Particular attention should be paid to the construction of an anchor and its protection. The durability of ground anchors depends on the tension which acts upon the anchor, the transfer of the force from the anchors to the ground or the rock, the type of anchoring, the anchor construction itself, the composition of ground and rocks, the method of its protection from corrosion, thermic treatment during the protection and many other factors. To better control and define the terms of anchor usage, norms for control and the tracking of changes in the conditions of anchors were introduced. This paper presents a modern method of durability anchor treatment, as suggested by the Eurocodes.

Key words: ground anchors, durability, corrosion, anchor construction

Sažetak
Za planiranje izvedbe i ugradnje geotehničkih sidara potrebno je dobro teoretsko i iskustveno znanje. Rezultati istraživanja i iskustva stečena posljednjih 10-15 godina ukazuju na to da treba promijeniti pristup projektiranju geotehničkih sidara. Posebnu pažnju treba posvetiti izvedbi sidra kao i njegovoj zaštiti. Trajnost geotehničkih sidara ovisi o: vlačnoj sili kojom je opterećeno, o prijenosu sile sa sidara na tlo ili stijenu, o vrsti usidrenja, o samoj izvedbi sidra, o sastavu tla i stijena, načinu njegove zaštite od korozije, termičkom tretiranju pri zaštiti i mnogim drugim faktorima. Da bi se bolje kontrolirali i definirali uvjeti korištenja sidara uvedene su norme za kontrolu i praćenje stanja sidara. U radu je dan prikaz suvremenom načinu tretiranja trajnosti sidara kako to sugeriraju eurokodovi.

Ključne riječi: geotehnička sidra, trajnost, korozija, izvedba sidra

UVOD

Geotehnička sidra su dugačke tanke čelične šipke, ili snopovi šipki, čija ugradnja u različitim geotehničkim konstrukcijama zahtijeva izuzetno dobro poznavanje uvjeta korištenja istih. Iako su čelični prenapregnuti elementi u građevinarstvu poznati već oko 70-tak godina komercijalna primjena sidara počela je 1958. godine.

Sidra se dijele prema vrsti tetive na štapna i kabelska, prema načinu sidrenja na injektirana, mehanički pridržana, lijepljena sa epoksi smolama; prema tome da li se prednapinju ili ne na prednapregnuta ili aktivna i pasivna koja nisu prednapregnuta.

S obzirom na izbor materijala za elemente sidra i očekivano vrijeme trajanja sidra dijelimo ih na trajne i privremene.

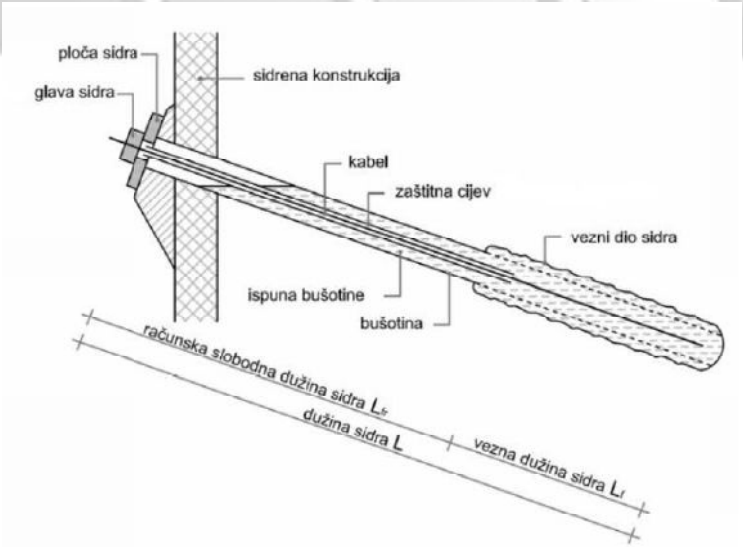
Ona se koriste za stabilizaciju različitih otvora i zasjeka u tlu i stijenama, kod temeljenja, kod izrade potpornih zidova, kod izrade brana i mnogih drugih geotehničkih konstrukcija.

Trajnost geotehničkih sidara ovisi o dizajnu samog sidra, izboru materija za njegovu izradu, zaštiti materijala od utjecaja okoliša na sidro i opterećenjima kojima se sidro izlaže.

GEOTEHNIČKA SIDRA I NJIHOVA TRAJNOST

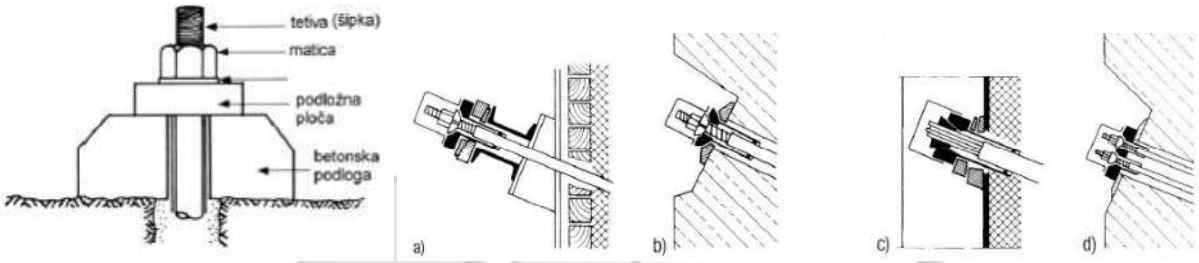
Kada se govori o geotehničkim sidrima misli se na sidra koja se koriste u stijeni i tlu.

Osnovni dijelovi sidra su: glava sidra, tetiva (tijelo sidra, natega) koja se sastoji od sidrišne ili vezane dionice i slobodne dionice (slika 1).



Slika 1. Prednapregnuto geotehničko sidro (1).

Tijelo sidra (tetiva, natega) je osnovni nosivi element sidra koji se može izraditi od čeličnih žica, šipki, užadi ali i od polimernih materijala. Izbor materijala za izradu sidra ovisi o vremenskom periodu predviđenom za pojedino sidro, zatim o veličini sile koju sidro treba prenijeti, dužini samog sidra, načinu njegove ugradnje i zaštite od korozije i drugih čimbenika. Neka osnovna svojstva koja materijal mora zadovoljavati svakako su čvrstoća materijala kao i svojstva relaksacije, elastičnosti i puzanja.



Slika 2. Glava sidra i njene različite (a, b, c, d) izvedbe (1).

Kvaliteta sidrenja ovisi o nizu faktora kao što su: dobar izbor sidra za odgovarajuće tlo ili stijensku masu, dobra zaštita sidra što osigurava trajnost sidra, kvalitetna injekcijska smjesa i drugo.

Eurokod 7 (opća pravila) u 8. poglavlju bavi se geotehničkim sidrima i sidrenjem. Razlikuju se sidra s prednapinjanjem te sidra bez prednapinjanja sidra, slobodne duljine natege i upetog dijela. Što se tiče trajnosti, postoje dvije vrste sidara. Stalna sidra imaju projektirani vijek trajanja od dvije godine na više, a privremena do dvije godine. Za privremena su projektni zahtjevi trajnosti blaži nego za trajna sidra iako ti zahtjevi nisu jasno definirani.

Osnovno načelo eurokoda je da se projektira prema graničnim stanjima, tj. traži se da projektant dokaže kako će sidra zadovoljiti zahtijevana granična stanja. Granična stanja su: granično stanje nosivosti i granično stanje uporabivosti. Kod graničnog stanja nosivosti se provjerava da se u konstrukciji, pa tako i u sidrima ne mogu pojaviti opterećenja koja će uzrokovati lom konstrukcije ili njezinog dijela. Za sidro to znači da proračunska vrijednost opterećenja, P_d, mora biti manja ili jednaka otpornosti na čupanje sidra, $R_{a:d}$, tj. mora zadovoljavati granični uvjet:

$$P_d \leq R_{a;d}$$

Proračunska vrijednost opterećenja sidra, P_d, mora se izvesti iz proračuna potporne konstrukcije kao najveća vrijednost sile koja djeluje na potpornu konstrukciju u graničnom stanju nosivosti ili, ako je nepovoljnije, sile koja djeluje na potpornu konstrukciju u graničnom stanju uporabljivosti.

Proračunske vrijednosti otpornosti na čupanje određuju se iz rezultata ispitivanja sidara ili proračunom. Proračunska vrijednost otpornosti na čupanje mora se izvesti iz karakteristične vrijednosti, $R_{a;k}$, s pomoću jednadžbe:

$$R_{a;d} = R_{a;k} / \gamma_R$$

gdje je γ_R parcijalni koeficijent otpora sidra s kojim se u obzir treba uzeti:

- promjene svojstava materijala tla u zoni izvedbe sidra,
- moguća odstupanja od projektiranih dimenzija i svojstava komponenti sidra (glave, natege, sidrišne dionice i sl.),
- utjecaj izvedbe sidra na njegova svojstva.

Kod graničnog stanja uporabe kontrolira se da ne dođe do prevelikih pomaka i deformacija konstrukcije jer bi se zbog njih mogla smanjiti uporabna vrijednost konstrukcije. Što se tiče trajnosti sidra, eurokod posebno ističe da, pri provjeri graničnih stanja, treba dokazati da neće doći do izobličavanja ili korozije glave sidra. Napominje se da se smiju upotrebljavati samo oni sustavi sidrenja koji su ispitani na određeni način (EN 1537:1999) ili za koje postoji dokumentirano, uspješno usporedivo iskustvo s obzirom na njihovo ponašanje i trajnost. Također se navodi i da se zaštita od korozije sidara s čeličnim nategama mora projektirati tako da se u obzir uzme agresivnost okoliša temeljnog tla. Ako je potrebno, za zaštitu čeličnih natega od korozije treba predvidjeti primjerene mjere, kao što je uporaba zaštitnih cijevi ili povećanje promjera tetive zbog mogućeg gubitka uslijed korozije.

Karakteristična unutarnja otpornost sidra R_{ik} jednaka je otpornosti vlačnom naprezanju natege:

$$R_{ik} = A_{tk} \cdot f_{tk}$$

gdje su A_{tk} i f_{tk} površina presjeka i karakteristična čvrstoća tetive. Projekt, konstrukcija i izvođenje sidra trebaju osigurati da neće doći do sloma: glave sidra, natege, sidrišne dionice i unutarnjih spojeva (natega-injekcijska smjesa). Projekt, konstrukcija i izvođenje sidra također utječu i na ranjivost sidra na okolišne utjecaje te na koroziju.

Kod nekih tala je naglašeno tzv. puzanje, tj. deformacija pod stalnom silom. Kod puzanja, sidrišna dionica se pomiče prema glavi, s čime se smanjuje sila u sidru, pa su mogući veći pomaci potporne konstrukcije koju sidra pridržavaju. Na brzinu i intenzitet puzanja može utjecati i sila prednaprezanja: što veća sila prednaprezanja - izraženije puzanje. Prema tome, treba procijeniti je li sidra potrebno jako prednaprezati ili omogućiti, ako se potporna konstrukcija pomiče, da se sidra

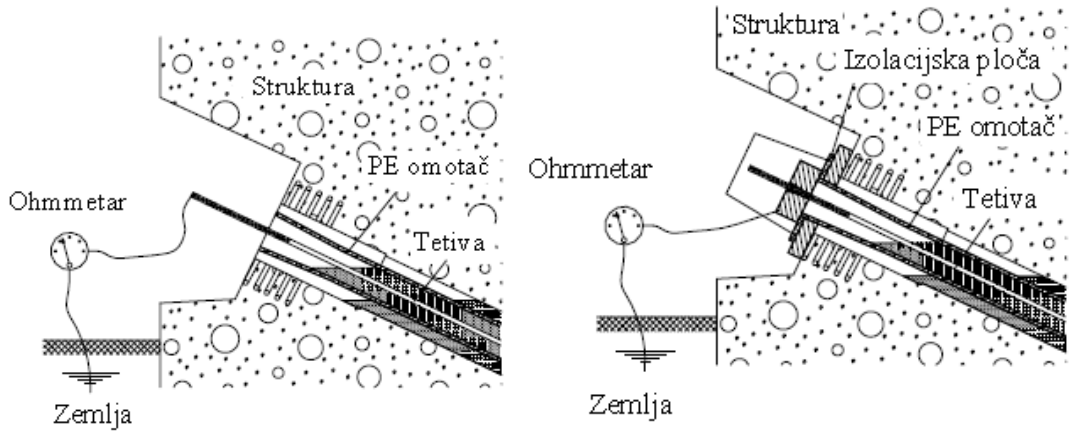
dodatno naprežu kasnije. Takvi pomaci mogu bitno umanjiti uporabivost potporne konstrukcije pa čak i prethoditi njezinom rušenju. Puzanje je, dakle, također jedan aspekt trajnosti sidara.

Ako postoji opasnost od puzanja temeljnog tla, potrebno je uzeti i taj utjecaj u obzir prilikom proračuna graničnog stanja uporabivosti. Naime, treba procijeniti koliki se pomaci konstrukcije mogu dogoditi i ocijeniti da li je u takvom stanju uporabivost konstrukcije umanjena.

Prema (2) jedan od vrlo važnih čimbenika trajnosti sidara je i zaštita od korozije prikazana u kategorijama K1, K2 i K3. Kategorija K1 je vrlo opsežna zaštita cijelokupnog sidra od korozije koja se uvijek koristi za trajna sidra ali i za privremena kada se nalaze u korozijski agresivnom okolišu ili u okolišu gdje se mogu pojaviti lutajuće struje . Obično se kod takvih sidara obloži svaka šipka sidra valovitim polietilenom visoke gustoće nakon čega se inkapsulira i već u tvornici mjeri električni otpor (slika 3). Kategorija K2 je djelomična korozijska zaštita koja se koristi kod privremenih sidara, dok je K3 zaštita za sidra čiji je vijek trajanja do šest mjeseci a ne očekuje se da bi s obzirom na okolišne uvjete u bilo kojoj mjeri mogla ugroziti javnu sigurnost. Sidra koja spadaju u kategoriju zaštite K1 su inkapsulirana ali se u svakom trenutku mora moći kontrolirati električna otpornost. Kao što je navedeno u donjoj tablici svaki segment zaštite se prati i održava ili mijenja da bi se osigurala sigurna izolacija od korozijske sredine čime se produžuje trajanje sidara.

Tablica 1. Zaštita dijelova sidra (2).

Komponenta	Trajanje upotrebe	Sanacijski radovi
Prevlaka ploče sidra	do15 godina	Obnova prevlake(zaštite)
Prevlaka zaštitne kape za čelik	do 15 godina	Obnova prevlake ili zamjena kape
Plastična zaštitna kapa	do 25 godina	Zamjena
Plomba zaštitne kape	do20 godina	Zamjena
Kontrolni uređaj	do 20 godina	Zamjena



Slika 3. Mjerenje električne otpornosti ne-prednapregnutog i prednapregnutog sidra (2).

Ispitivanje se sastoji od mjerenja električne otpornosti između tetive i glave sidra s jedne strane te tla i strukture sidra s druge strane, slika 3 (3). Zemlja treba biti povezana s metalnim dijelom poznate duljine. Prilikom mjerenja metalni kontakti moraju biti čisti a metalne površine gole. Izmjerena električna otpornost injekcijskog i prednapregnutog sidra mora iznositi ≥0,1 MΩ.

Uvjeti mjerenja na mjernoj opremi:

Baždarena mjerna oprema za mjerenje električne izolacije

Mjerno područje ≥ 10 kΩ

Kako bi se provelo mjerenje, sidro treba biti pričvršćeno za pozitivni, a zemlja za negativni terminal mjerenog kruga (2).

Osim izbora dobre korozijske zaštite važno je pri ugradnji voditi računa da se između glave sidra i strukture sidra ugradi izolacijska pločica koja onemogućava eventualnu pojavu galvanske korozije. Pri ugradnji sidara injekcijska smjesa pričvršćuje sidro za okolno tlo ili stijenu ali i štiti od korozije. Ako je takva smjesa porozna kroz nju mogu do sidra, osim vode, difundirati kloridi koji su izrazito agresivni jer izazivaju vrlo opasnu točkastu koroziju.

Jedan od načina zaštite od korozije je i vruća galvanizacija, iako galvanizirani čelik ima veću otpornost prema koroziji i otpornost na abraziju ne treba zaboraviti da kod visokih temperatura galvanizacije dolazi i do promjene mikrostrukture (4,5) i mehaničkih svojstava čelika. Tako se tretiranjem čelika na temperaturama od 450 i 720 uočava razlika u mikrostrukturi ali i znatna razlika u tvrdoći materijala pri tim temperaturama. Tako se tvrdoća u Vikersima za čelik tretiran na temperaturi od 720 smanji za oko 230 MPa u odnosu na onu na sobnoj temperaturi.

Osim galvanizacijom sidra se mogu štititi estrudiranim polietilenskim oblogama, protukorozionim trakama, premazima i oblogama ovisno o tome kako i gdje se ugrađuju. Katodna

zaštita strujom izvana je jedna od mogućnosti zaštite sidara ali se zaštita može ostvariti i žrtvovanom anodom. Obje metode zaštite zahtijevaju održavanje.

Istraživanja utjecaja legirajućih komponenata materijala za sidra na njihovu trajnost pri različitim temperaturama ispitivali su autori (6) utvrdivši da su bakar, nikal, silicij, krom i fosfor elementi koji svakako smanjuju brzinu korozije čelika kojem su legirani. Ako su zajedno legirani njihova je djelotvornost znatno veća nego zbroj djelovanja ako se pojedinačno legiraju. Osim kemijskog sastava samog sidra ispitali su i utjecaj nekih aniona prisutnih u vodi čije djelovanje ima veliku ulogu u određivanju brzine korozije sidra. Poseban utjecaj na koroziju imaju prisutni kloridi i sulfati (tablica 2) koji se mogu naći u vodama u tlu.

Tablica 2. Sastav vode [6].

Kemikalija	**Masena koncentracija**
Magnezijev sulfat	50 (mg/L)
Magnezijev klorid	100 (mg/L)
Kalcijev klorid	196 (mg/L)
Kalcijev sulfat	210 (mg/L)
Kalijev hidrogen karbonat	50 (mg/L)
Natrijev hidrogen karbonat	200 (mg/L)
Natrijev silikat	210 (mg/L)
Natrijev fluorid	2 (mg/L)

Ispitivanja (6) su pokazala da uz prisutnost znatno veće koncentracije klorida i sulfata iz otopljenih soli uz visoku količinu otopljenog kisika bez obzira na prisutnost dovoljne količine silikatnih i hidrogen karbonatnih iona veća je vjerojatnost korozije sidara.

$$2Fe(HCO_3)_2 + Ca(HCO_3)_2 + Cl_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + CaCl_2 + 6CO_2$$
$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \cdot H_2O + 2H_2O$$

$$6Fe(HCO_3)_2 + O_2 \rightarrow 2Fe_2(CO_3)_3 + 2Fe(OH)_2 + 4H_2O + 6CO_2$$
$$4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 \cdot H_2O + 2H_2O$$

Hidrogen karbonati mogu inicijalno djelovati kao inhibitori korozije stvarajući željezove hidrogen karbonate na površini metala.

Tako se zbog bolje zaštite sidara za tla i stijenske mase koristi dvostruka korozijska zaštita prema BS8081 (British Standard Code of Practice for Ground Anchorages) u kombinaciji prema EN1537:2000 (European Standard, Execution of Special Geotechnical Work Ground Anchors).

Sve to ukazuje da je projektiranje, zaštita, ugradnja i praćenje stanja geotehničkih sidara izuzetno zahtjevan posao koji uključuje više različitih stručnjaka i dobro definirane standarde koji će sve to povezati.

ZAKLJUČAK

Geotehnička sidra kao dijelovi geotehničkih konstrukcija iako se koriste sedamdesetak godina nisu u potpunosti pokriveni normama koje bi osigurale jednoznačnu kontrolu od početaka proizvodnje materijala do ugradnje i kontrole njihove trajnosti u korištenju.

Osnovno načelo eurokoda je da se projektira prema graničnim stanjima, a to su: granično stanje nosivosti i granično stanje uporabivosti. Kod graničnog stanja nosivosti se provjerava da se u konstrukciji, pa tako i u sidrima ne mogu pojaviti opterećenja koja će uzrokovati lom konstrukcije ili njezinog dijela. Kod graničnog stanja uporabe kontrolira se da ne dođe do prevelikih pomaka i deformacija konstrukcije jer bi se zbog njih mogla smanjiti uporabna vrijednost konstrukcije. Što se tiče trajnosti sidra, eurokod posebno ističe da, pri provjeri graničnih stanja, treba dokazati da neće doći do izobličavanja ili korozije glave sidra. Puzanje je također jedan aspekt trajnosti sidara. Ako postoji opasnost od puzanja temeljnog tla, potrebno je uzeti i taj utjecaj u obzir prilikom proračuna graničnog stanja uporabivosti. Naime, treba procijeniti koliki se pomaci konstrukcije mogu dogoditi i ocijeniti da li je u takvom stanju uporabivost konstrukcije umanjena.

I korozija kao jedan od faktora trajnosti sidara koji može imati različite uzroke kontrolira se kroz mnoge norme kao što su: British Standard Code of Practice for Ground Anchorages BS 8081:1989, Execution of Specijal Geotehnical Work-Ground Anchors EN1537:2000, Execution of Specijal Geotehnical Work-Micropiles EN14199:2005, Execution of Specijal Geotehnical Work-Soil Nails EN14490:2004 i British Standards Institue BS EN ISO 1461:1999 za definiranje i kontrolu vruće galvanizacije.

LITERATURA

1. Srnec, K., Primjer analize i izrade geotehničkih sidara kod zaštite građevinske jame, Diplomski rad, Geotehnički fakultet, Zagreb, 2011.
2. http://www.vsl.net/Portals/0/vsl_techreports/VSL_soil_rock_anchors.pdf
3. Barly, A.D. Submission to CEN/TC288/WG2 for inclusion in EN 1537:1997, 1994.
4. A. M .Elwazri, P. Wanjara, S. Yue, The effect of microstructural caracteristis of pearlite on the mechanical propertis of hypereutectoid steel, Mater. Sci. Eng. A404 (2005) 91-98.
5. F.G. Caballero, C. G de Andres, C. Capedevila, Caracterization and morfological analisis of pearlite in a eutectoid steel, Material Characterization 45 (2000) 111-116.
6. Suresh Divi, Dhanesh Chandra, Jaak Daemen: Corrosion susceptibility of potential rock bolts in aerated multi-ionic simulated concentrated water, Original Research Article, Tunnelling and Underground Space Technology,Volume 26, Issue 1,January 2011,Pages 124-129.

DEVELOPMENT OF A MOBILE HIGH SHEAR COLLOIDAL GROUT PUMP FOR THE CONSTRUCTION INDUSTRY

John Kijak and David Kennedy[1]

Dublin Institute of Technology, Department of Mechanical Engineering, Bolton Street, Dublin 1
[1] Corresponding Author

Rewiev paper / Pregledni rad

Abstract
The aim of this project was to design and develop a grout pump and solve associated technical issues for a construction company in Ireland. The design is based on a high shear colloidal grout mixing and pumping rig. The initial machine has failed in terms of bearing and seal performance, has high manufacturing costs and is poorly designed.
To account for these issues, extensive research of the design features of grout mixing units from various competitors and suppliers was carried out by research and field studies at trade fairs. Using the information gathered, and incorporating improvements into the existing design, a test rig was developed and tested. Performance tests consisted of varying the flow rates of the grout material through specified industrial flow rate ranges. The head loss through the system was plotted against flow rate to obtain system design curves. Design calculations were used to size the hydraulic motor, the impeller shaft diameter, dynamic loading on bearings and their operational lifetime. The result of the performance testing indicated that the machine performance met specifications. The new colloidal mixing unit met grout mixing standards for a water/cement ratio of 0.4. This was validated with flow cone testing. The dual bearing system design proved satisfactory, with smooth operation even at higher ranges of industrial flow rates. The mechanical seals were selected for aggressive environments and the seal system developed for the grout pump remained leak proof, as designed. The original machine's mixing element has undergone a complete design overhaul, replacing the centrifugal pump with a dual bearing positive-displacement mixing mill. Machine operation was smooth and provided high quality batches of grout. The new pump design features includes a widened pumping impeller for increased shearing of the grout and gives higher volumetric flow rates. This offers enhanced mixing attributes while retaining the positive aspects of the original design such as vortex mixing, high shear colloidal mixing and portability.

Keywords: Grout pump, impellor pump, vortex mixing, grout cement

INTRODUCTION

Grout mixing involves shearing dry clumps of cement into fine individual cementitious particles. Each individual particle of cement is exposed to water, ensuring complete particle wetting. Complete wetting is necessary for batch quality. Batch ingredients and corresponding quantities are selected to meet the requirements of the grouting site. Grout mixing and pumping is the process of producing and transferring a slurry mixture of cement, sand, water and accelerating agents. This process is applied as a foundation repair solution to buildings and structures to restore structural integrity, restore damaged or failed damp courses and restrict movement of structures due to subsidence or when structural deficiencies develop in a building as a result of unexpected soil movements underneath a building's foundation. The formation of crack systems and voids in the subsoil reduces the load bearing capacity of a building's foundation, resulting in structural instability and damage. The technique involves circulating water in a vessel via a pump, adding the correct quantities of cement, sand and agents to produce a consistent paste. A vortex mixing effect is used to assist with the mixing as shown in Figure 2. This is generated by pumping the liquid tangentially into the mixing tank. The mix is then pumped to a second vessel where it is then injected under high pressure through a hose and into the location underground or for culvert repairing.

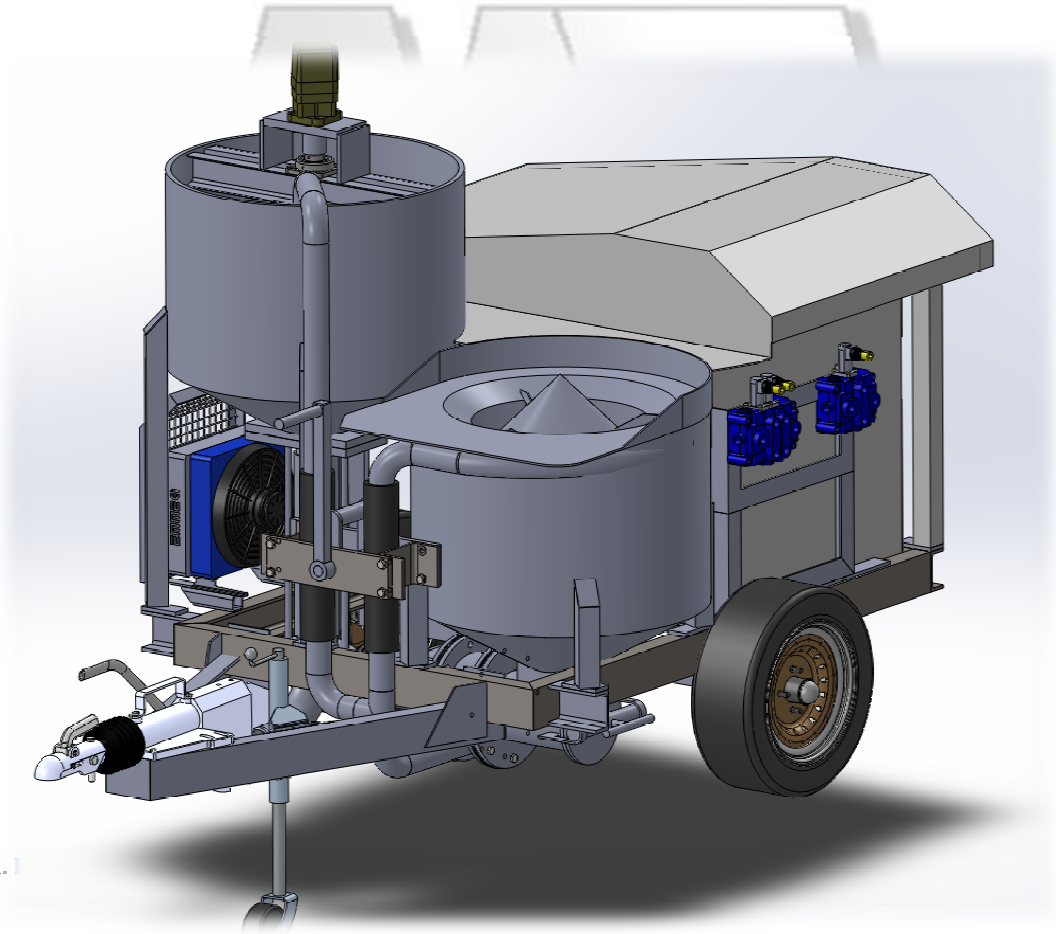


Figure 1.

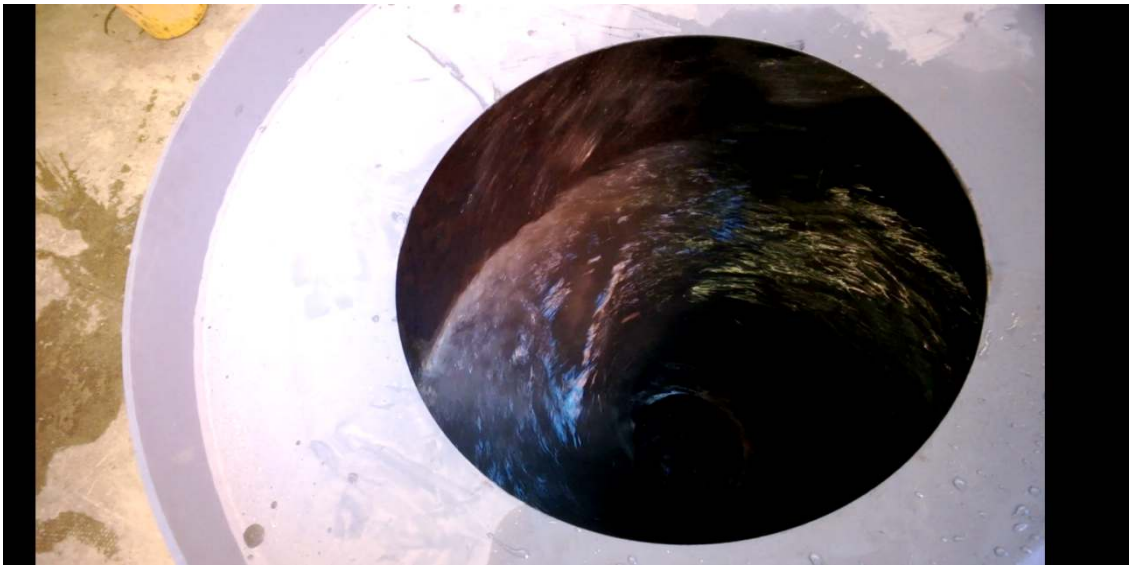


Figure 2. Vortex effect in mixing process

Figure 3. shows the drilling process in preparing the ground or foundation for the grout mix and Figure 4. shows the effect of the grout in the foundation. A mast mounted drill is used to bore holes into the structure's foundation, intercepting crack systems and voids. Freshly mixed grout is pumped into these holes, where it is then pushed into the adjacent crack systems. The grout sets to provide structural rigidity and sealing against rising damp. Upon successful grouting, structural integrity is fully restored. The foundation is capable of carrying the required loads and resisting rising damp [2].

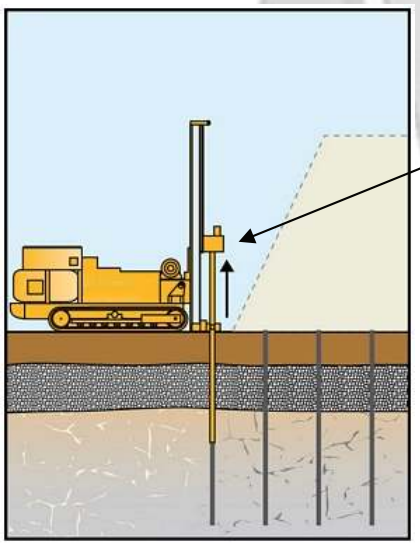


Figure 3. Schematic of Grout mixing and structural integrity fully restored [3]

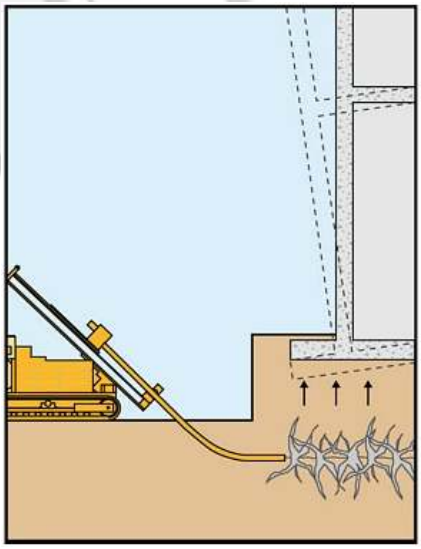


Figure 4. Successful grouting, pumping machine in operation [3]

OVERALL PROJECT AIMS AND OBJECTIVES

The main overall goals of the work were;

- To provide detailed production drawings for the existing machine
- To design and develop (with the use of the production drawings) a stationary mixing unit for testing machine performance
- To design and develop a high shear colloidal mixing pump
- To employ standard power equipment for driving the unit
    - Hydraulics
    - Diesel engine prime mover
- To provide a simple, maintenance friendly design by increasing accessibility to impeller blades
- To address bearing performance problems and seal issues
- To measure the performance and reliability of the grout mixing pump via
    - Consistency of grout
    - Performance of bearings, seals and impeller
    - Power, torque and speed characteristics for mixing
    - Plotting characteristic curves

DESIGN PROCESS

The aim of this project was to design and develop a grout pump for a Construction company, TAL Construction Ltd., Co. Cork, Ireland. The company's original design had experienced technical issues with regard to performance, reliability, ease of maintenance and manufacturability and lacked design drawing. It was confirmed by the company that the grout mixing unit had failed in terms of bearing performance, poor sealing, and high manufacturing costs. The initial pump unit was a modified centrifugal type pump, cantilevered impellor having one support bearing as shown in Figure 5. Figure 6 shows the component parts of this pump and Figure 7 shows the redesigned pump unit, supported at each end and its accessibility on the grout pump equipment.



Figure 5. Pump bearing and component parts

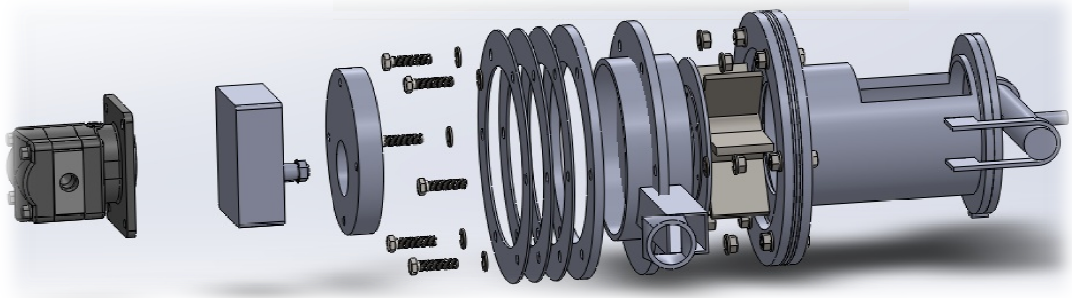


Figure 6. Exploded view of original pump unit

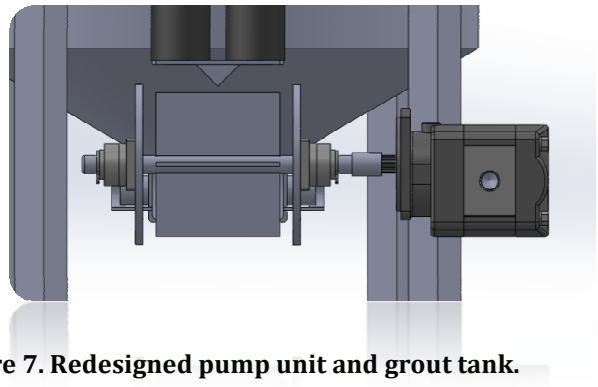




Figure 7. Redesigned pump unit and grout tank.

Design Calculations

The design of a colloidal grout mixing system depends on the required rheological properties of the end product. Referring to Figure 8., the machine must be capable of mixing grout to meet the following specifications:

- Water/cement ratio = 0.4
- Mixing time of one minute (Multiple passes through pump)
- Impeller rpm > 1500
- Thorough homogeneous mix

The grout volume, based on the size of the mixing tank is 0.155m^3
Water and cement are added to the mixing drum. For a w/c ratio of 0.4:

$$0.4 = \frac{Mass_{water}}{Mass_{cement}} \qquad (1)$$

Three bags of cement gives a total mass of 150 kgs, therefore the mass of water required is 60kg, (60 litres), generating a slurry mass of 210 kgs, giving a volume of 100 litres overall.
The industry standard for recirculation flow rates in high shear colloidal mixing varies between 1000-1500 litres per minute. These flow rates are neccesary to obtain turbulent, aggresive mixing environments in the mixing unit. Testing conditions require that the machine is sized to deliver a maximum flow rate of 1500 litres/min. Therefore the entire mixing system is designed to be capable of delivering this maximum flow rate and all calculations are based this design value.

Design Flow rate = 1500 litres/min = 90 m^3/hour

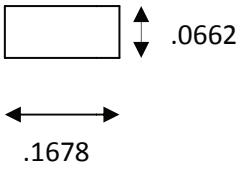
System Flow rate = Q = 90 / (60×60)=0.025 m^3/s

The entire mixing system consists of pipes/ducts and fittings of differing cross sectional areas as outlined in Figure 8. The flow rate of Q = 0.025 m^3/s remains constant through the entire system, however the grout fluid velocity varies with cross sectional area. It is therefore neccesary to compute the grout fluid velocity at each pipe segment throughout the rig.

Velocity of gout in tank

For Large diameter tanks, the velocity of the surface of the fluid can be approximated as zero.

Velocity through rectangular duct inlet/outlet



The duct inlet/outlet cross sectional area:
= 0.1678×0.0662 = 0.011 m²

$$v = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{\frac{\pi D^2}{4}} = \frac{0.025}{\frac{\pi \times 0.095^2}{4}} = 3.52\ m\ s^{-1} \quad (2)$$

The corresponding Reynolds Number is determined from equation (3)

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} = \frac{(2100)(3.52)(.095)}{0.06*} = 11704 \quad (3)$$

Where the viscosity of the grout was determined to be 0.06 Pa.s (Marsh funnel) [4].

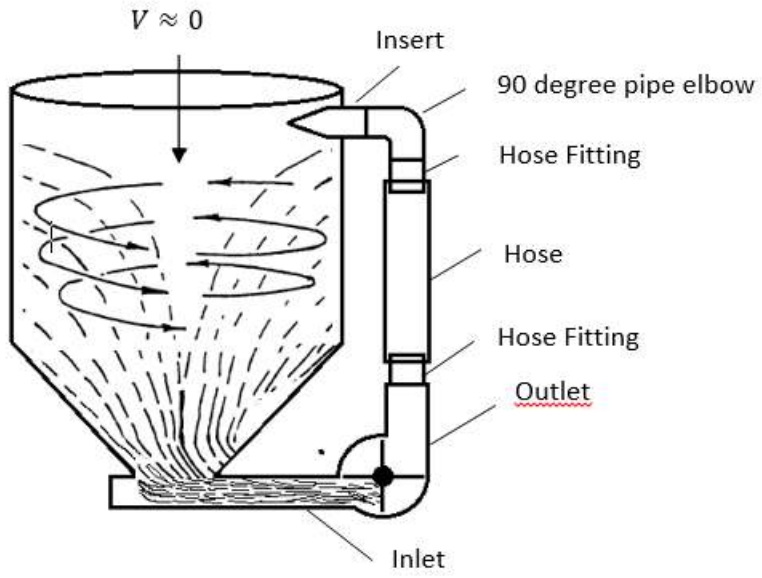


Figure 8. Schematic of mixing tank with variable cross sections

Head Losses in system

Equation (4) is the Steady flow energy equation for the system [3]:

$$h_{pump} = \frac{p_2 - p_1}{\rho g} + \frac{\propto_2 V_2^2 - \propto_1 V_1^2}{2g} + (z_2 - z_1) + h_{losses} \quad [5] \quad (4)$$

Since the holding tank and the mixing tank are open to atmospheric pressure, the pressure difference is zero. There is no elevation difference between the mixing tank and the holding tank, therefore
$(z_2 - z_1) = 0$ and equation (4) reduces to equation (5)

$$h_{pump} = \frac{\propto_2 V_2^2 - \propto_1 V_1^2}{2g} + h_{losses} \quad (5)$$

and assuming that V_1 and V_2 are approximately zero for a large diameter reservoirs; therefore

$$h_{pump} = h_{losses}$$

and the losses are given by the following Darcy/Weisbach equation

$$h_{losses} = h_{loss_{major}} + h_{loss_{minor}} = f\frac{L}{D}\frac{V^2}{2g} + \sum K\frac{V^2}{2g} \quad (6)$$

Therefore the Head required by the pump unit is given by equation (7).

$$h_{pump} = f\frac{L}{D}\frac{V^2}{2g} + \sum K\frac{V^2}{2g} \quad (7)$$

Figure 9. shows a schematic of the mixing tank and holding tank of the system.

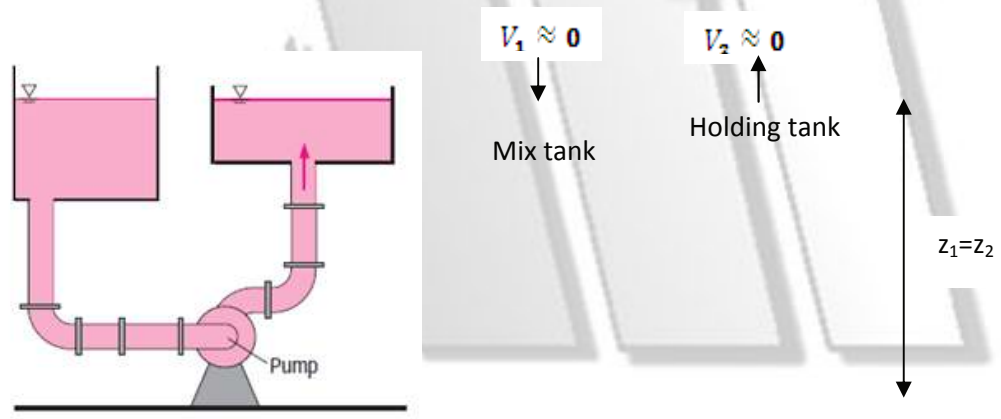


Figure 9. Illustrative image of grout mixing and pumping system [7]

Table 1. Shows the results of the major losses through the system including all pipes, ducts and fittings.

Table 1. Major losses in system

Component	**Relative Roughness**	**Length** (m)	**Hydraulic Diameter** (m)	f_{moody} (Friction factor)	**Reynolds Number**	**Velocity** (m/s)	h_f (m) $\left(f\frac{L}{D}\frac{V^2}{2g}\right)$
Main tank	-	-	-	-	-	-	-
Inlet Duct	0.000526	0.365	0.095	0.032	11704	3.51	0.077
Outlet Duct	0.000526	0.07	0.095	0.032	11704	3.51	0.0148
Hose fitting	0.00607	0.046	0.0428	0.035	26017	17.36	0.577
Rubber Pinch hose	0.000147	0.282	0.068	0.0285	16374	6.88	0.285
Pipe elbow (90°)	0.00607	0.116	0.0428	0.035	26017	17.39	1.45
Insert pipe	0.00607	0.228	0.0428	0.035	26017	17.36	2.85

The total head loss, H_t through the entire system is the sum of the losses column as shown in equation (8)

$$H_t = .077 + .0148 + .577 + .285 + 1.45 + 2.85 = 5.25\ m \quad (8)$$

Minor Head losses

Loses due to bends, enlargements, entrances and exits are accounted for by the summation for all the loss coefficients (K values) of the system as shown in Figure 10.

$$K_T = K_{divert\ entrance} + K_{connection\ exit} + K_{connnection\ entrance} + K_{bend} + K_{insert\ exit} \quad (9)$$

The sum total of the loss coefficients is multiplied by the average velocity of the system. The average velocity depends on pipe lengths and varying cross sectional areas and therefore must be calculated by the weighted average velocity method, giving a value of 10.67 m/s.

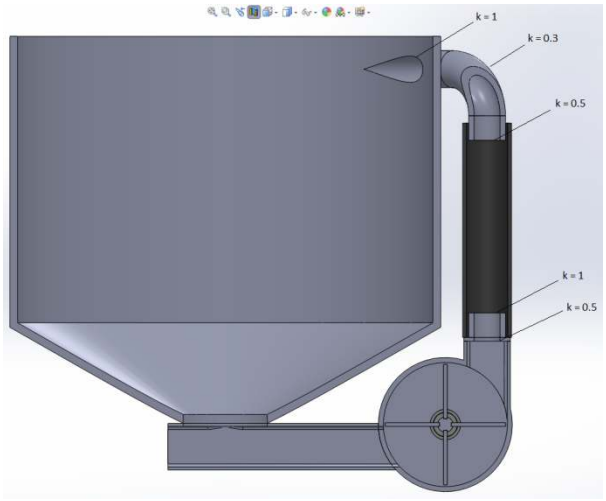


Figure 10. Head loss coefficients

The total k coefficient is the sum of these values outlined in Figure 10.

$K_t = \Sigma\ (.5 + 1 + .5 + .3 + 1) = 3.3$

and from the Darcy-Weisbach equation

$$\sum_{All\ ducts} f\frac{L}{D}\frac{V^2}{2g} + \sum K\frac{V_a^2}{2g} \quad , \quad \text{and} \quad V_a = 10.67\ m\ s^{-1}$$

Therefore

$$h_l = 5.25 + \frac{(3.3)(10.67)^2}{(2)(9.81)} \quad , \qquad \text{giving } h_l = 24.39\ m$$

$$Power = \rho g h_t Q$$

$$Power = (2100)(9.81)(24.39)(.025) = 12561.4\ W = 12.56\ kW$$

Where g = 9.81m/s^2, h_t is the total head losses, Q is the flow rate and ρ the fluid density.

Therefore the design power required for the Grout pump for the mixing and pumping unit is 12.56 kW

CONCLUSIONS AND KEY DESIGN IMPROVEMENTS

The aim of this project was to improve the technical performance associated with a grout pump and mixing rig. To achieve this, a number of key objectives were addressed;

1. **To provide detailed production drawings for the existing machine**
   Sketches were produced on site and these generated 3D CAD models and 2D manufacturing drawings. Standard parts were identified and selected from design calculations.

2. **To design and develop a stationary mixing unit for testing machine performance**
   A concept design for the test rig was developed. This featured the original centrifugal pump unit connected to the mixing drum. A new design for the mixing impellor was designed and developed and manufactured to specification.

3. **To design and develop a high shear colloidal mixing pump**
   The new design utilizes a twin bearing, positive displacement mixing unit with a widened impeller to provide increased shearing area and higher volume flow rates. The widened impeller is one of the key features of the mixing unit. It accounts for increased shearing area, and therefore more cement particles are wetted. In addition, the wider impeller displaces more volume per revolution, therefore increasing flow rates. Vortex formation is enhanced which improves mixing, wetting and turbulent flow in the mix. As a mixing unit, this new design has improved reliability, enhanced mixing capacity (due to high shearing area) and employs a better sealing system to cope with aggressive environments as shown in Figure 11.

4. **To provide a design for maintenance and accessibility**
   With the new design, the time taken for maintenance has been reduced from 1 day to 30 minutes. This is due to the simplified design of the new mixing unit. With only a flange to remove from the mill, access to the blades is immediate.

5. **To improve bearing performance problems and seal issues**
   The original machine suffered bearing failure as a result of a cantilevered impeller. Deflection of the impeller translated into additional dynamic loading on bearings, resulting in premature bearing fatigue and failure. This problem was solved with the use of a dual bearing system and eliminating the cantilever effect. The calculated value of dynamic loads on the bearings was found to be 5.41 kN which is well under the rated value of 14.6 kN [6]. The seal included a Tungsten Carbide shaft seal which was designed for abrasive environments.

6. The results of mixing was positive with a thourough homogenous mix obtained for a w/c ratio of 0.4 for grout. No leaks or part failure was observed. The power required to drive the impeller for mixing was calculated to be 12.56 kW. The overall torque on the impeller was calculated to be 66.63 Nm. The system was sized to cope with the highest industry standard flow rate of 1500 litres/min.

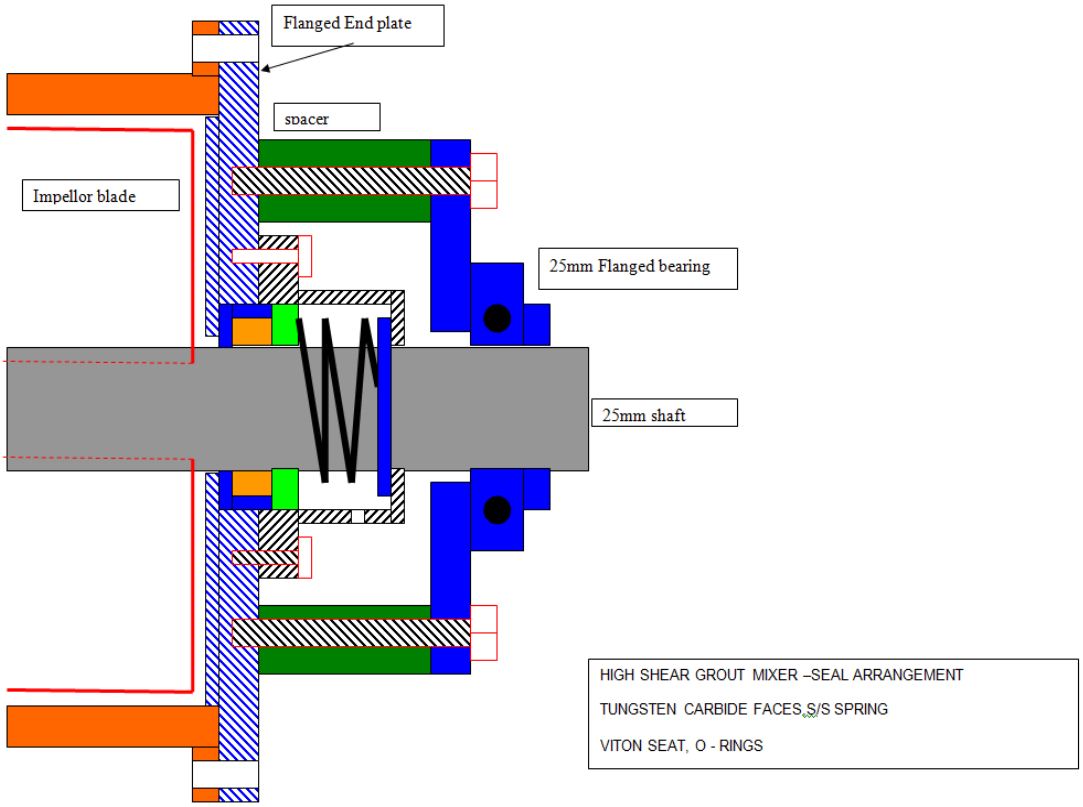


Figure 11. Bearing and seal system for grout pump.

A side and elevation view of the tank, mixing unit, hydraulic motor and support frame are shown in Figure 12a) and 12b).



Figure 12 a) Side view of grout rig



Figure12 b) Front elevation of grout rig.

Acknowledgements:
This work was sponsored by Engineers Ireland and TAL Construction Ltd., Cork, Ireland

REFERENCES

[1] Bauma 2013 in Munich International Trade Fair for Construction Machinery" bauma 2013 | N.p., n.d. Web. 2 June 2013. <http://www.bauma.de/en/>.
[2] Houlsby, A.C., 1990. Construction and Design of Cement Grouting a Guide to Grouting in Rock Foundations. John Wiley & Sons, New York, USA.
[3] http://www.haywardbaker.com Cement grouting http://www.haywardbaker.com/WhatWeDo/Techniques/Grouting/CementGrouting/default.aspx
[4] M.J. PITT (2000) SPE Drilling and Completion vol 15 no1 pages 3-6 "The Marsh Funnel and Drilling Fluid Viscosity: A New Equation for Field Use"
[5] Yunus A. Cengel, Fluid Mechanics, Fundamentals and Applications, McGrath Hill,Edition 1, 2004
[6] Black, Rod. Design and Manufacture And Integrated Approach. Basingstoke: Palgrave Macmillan.
[7] Y. Cengel, Fluid Mechanics, Fundemetals and Applications, McGrath Hill,Edition 1, 2004, p 740-742

THE INFLUENCE OF CARBON CONTENT ON DILATOGRAM OF CARBON STEELS

UTJECAJ SADRŽAJA UGLJIKA NA DILATOGRAM UGLJIČNIH ČELIKA

Kladarić, Ivica[1] Kladarić, Slavica[2] Klarić, Štefanija[1]

[1] Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Trg I. B. Mažuranić 2, 35000 Slavonski Brod, Hrvatska
[2] Veleučilište u Slavonskom Brodu, Dr. Mile Budaka 1, 35000 Slavonski Brod, Hrvatska

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Unalloyed (carbon) steels have a wide application in engineering. Knowledge of their mechanical and technological properties and heat treatment is necessary for the proper selection of materials for a particular structure.
Dilatometer testing gives exact details of the transformation temperatures and linear thermal expansion coefficients. Knowing the transformation temperatures is necessary to determine the parameters of heat treatment. Using the thermal expansion coefficient it is possible to predict the dimensional changes of steel for certain temperature intervals.
In the experimental part of the work dilatometer testing were carried out on a steel for cementation C15, a steel for quenching and tempering C45 and a tool steel C70W2. The dilatograms of austenitization of these steels were recorded and the transformation temperatures A_1 and A_3 were scanned. Based on the scanned dilatations the linear thermal expansion coefficients for all three types of steel were calculated.
Keywords: unalloyed (carbon) steel, transformation temperatures, dilatogram, linear thermal expansion coefficient

Sažetak
Nelegirani (ugljični) čelici imaju vrlo široku primjenu u strojarstvu. Poznavanje njihovih mehaničkih i tehnoloških svojstava te toplinske obrade nužno je za pravilan izbor materijala za određenu konstrukciju.
Dilatometrijska ispitivanja daju egzaktne podatke o temperaturama transformacije i koeficijentima toplinske dilatacije. Poznavanje temperatura transformacije je neophodno za određivanje parametara toplinske obrade. Pomoću koeficijenata toplinske dilatacije moguće je, za pojedine temperaturne intervale, predvidjeti dimenzijske promjene čelika.
U eksperimentalnom dijelu rada provedena su dilatometrijska ispitivanja na čeliku za cementiranje C15, čeliku za poboljšavanje C45 i alatnom čeliku C70W2. Snimljeni su dilatogrami austenitizacije ovih čelika i očitane su temperature transformacije A_1 i A_3. Na osnovi očitanih dilatacija izračunati su koeficijenti toplinske dilatacije za sve tri vrste čelika.
Ključne riječi: nelegirani (ugljični) čelik, temperature transformacije, dilatogram, koeficijent toplinske dilatacije

1. UVOD

Čelik je legura željeza i ugljika s manje od 2 %C i uz eventualni dodatak jednog ili više legirnih elemenata, koja se nakon lijevanja u kalupe oblikuje deformiranjem [1].
Kod nelegiranih čelika ugljik (C) je najvažniji element i bitno utječe na svojstva čelika. Visina njegova udjela u nekaljenim čelicima prvenstveno povisuje čvrstoću i granicu razvlačenja, a snižava duktilnost (žilavost, istezljivost i kontrakciju). Razlog tome je što povišenje masenog udjela ugljika uzrokuje povišenje udjela tvrdog i krhkog cementita Fe_3C. U slučaju kaljenja čelika ugljik osigurava zakaljivost [2].
Ugljični čelici se dijele na niskougljične, srednjeugljične i visokougljične čelike.
Niskougljični čelici sadrže do 0,25 %C. Ovi čelici imaju pretežno *feritnu mikrostrukturu* zbog čega su dobro *zavarljivi i* loše zakaljivi. Niskougljični čelici imaju relativno niske vrijednosti vlačne čvrstoće i dobru deformabilnost. Primjenjuju se za izradu konstrukcija, pa je za njih uobičajen naziv konstrukcijski čelici. Površinska tvrdoća ovih čelika se može povećati postupkom cementiranja.
Srednjeugljični čelici sadrže od 0,25 %C do 0,6 % C. Ovi čelici imaju perlitno-feritnu mikrostrukturu. Nasuprot niskougljičnim čelicima, imaju veću čvrstoću i tvrdoću te manju žilavost i istezljivost. Veća količina ugljika kod ovih čelika loše utječe na zavarljivost, a poboljšava zakaljivost. Uglavnom se primjenjuju za izradu strojnih dijelova. Ovi čelici koriste se najčešće u normaliziranom stanju, a dijelove manjih presjeka moguće je poboljšavati.
Visokougljični čelici sadrže od 0,6 %C do 1,7 %C. Ovi čelici imaju perlitno-cementitnu mikrostrukturu koja je glavni uzrok povećanoj tvrdoći, ali i smanjenoj žilavosti i istezljivosti. Visokougljični čelici imaju široku primjenu u izradi alata zbog iznimno dobre zakaljivosti.
Kako ugljični čelici ne sadrže znatnije udjele legirnih elemenata, sadržaj ugljika određuje im položaj u Fe-Fe_3C dijagramu. Ovi čelici mogu biti:

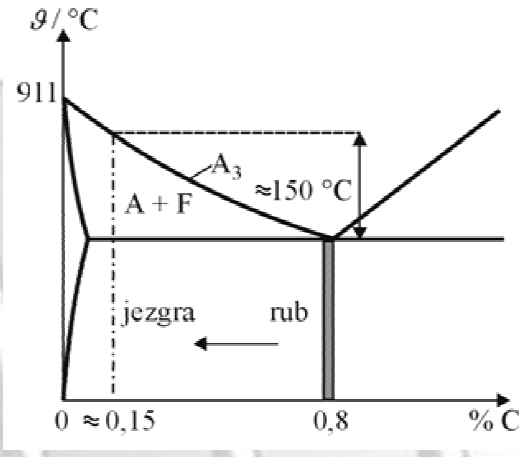
- podeutektoidni (manje od 0,8 %C): feritno-perlitni, perlitno-feritni
- eutektoidni (0,8 %C): perlitni
- nadeutektoidni (više od 0,8 %C): perlitno-cementitni [3]

Temperature transformacije A_3 i A_{cm} ovise o sadržaju ugljika, što je vidljivo u Fe-Fe_3C dijagramu. Poznavanje temperatura transformacije bitno je za određivanje temperature austenitizacije za postupke toplinske obrade koji se provode na ugljičnim čelicima, kao npr. cementiranje, normalizacijsko žarenje, poboljšavanje i kaljenje.
U eksperimentalnom dijelu rada provedena su dilatometrijska ispitivanja i snimljeni su dilatogrami za tri ugljična čelika. Iz dilatograma su očitane temperature transformacije i pripadne dilatacije te su izračunate vrijednosti koeficijenata toplinske dilatacije pri zagrijavanju u neaustenitnom i u austenitnom području za tri ugljična čelika s različitim udjelima ugljika.

2. ODREĐIVANJE TEMPERATURE AUSTENITIZACIJE UGLJIČNIH ČELIKA

Niskougljični čelici nisu konvencionalno zakaljivi te je u cilju zakaljivanja i postizanja povišene otpornosti na abrazijsko trošenje potrebno povisiti sadržaj ugljika u rubnim slojevima (oko 0,8 do 0,9 %C). Povišenje udjela ugljika postiže se postupkom pougljičenja pri temperaturi austenitizacije. Ugljikom obogaćeni površinski sloj postaje zakaljiv i

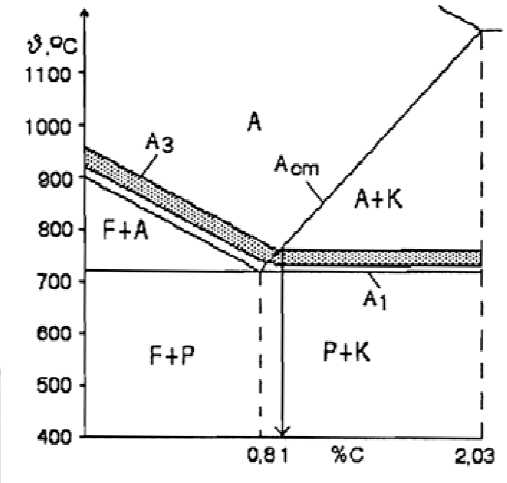
gašenjem s temperature austenitizacije poprima martenzitnu strukturu otpornu na trošenje [2].
Jedan od glavnih problema pri definiranju parametara postupka pougljičenja i kaljenja je u pravilnom izboru temperature austenitizacije jer rubni sloj sadrži razmjerno visok udio ugljika (0,8 %C ili više), dok je jezgra niskougljična (manje od 0,2 %C). Kada bi se temperatura austenitizacije pougljičenog čelika izabrala prema sadržaju ugljika u rubnim slojevima, došlo bi do zakaljivanja tih slojeva, dok bi jezgra, zbog niske temperature austenitizacije, ostala neprokaljena. Kada bi se temperatura austenitizacije pougljičenog čelika izabrala na osnovi sadržaja ugljika u jezgri, tada bi rubni slojevi bili pregrijani (oko 150 ˚C) što bi uzrokovalo pogrubljenje martenzita u rubnom sloju (slika 1.), a time i povišenje krhkosti i sklonosti odlupljivanju od nižeugljične podloge.
Kod postupka cementiranja pri utvrđivanju temperature austenitizacije potrebno je izabrati kompromisnu temperaturu, nižu od one potrebne za jezgru, a višu od one potrebne za visokougljični rub.



Slika 1. Prikaz promjena sadržaja ugljika od ruba prema jezgri tijekom pougljičavanja [2]

Podeutektoidni čelici često se podvrgavaju postupku normalizacijskog žarenja, dok se eutektoidni i nadeutektoidni normaliziraju samo u iznimnim slučajevima. Cilj normalizacijskog žarenja je poboljšanje mehaničkih svojstava na osnovi usitnjenja i izjednačenja veličine zrna te priprema strukture za naredne postupke toplinske obrade. Normalizacijsko žarenje je postupak pri kojem se podeutektoidni čelik zagrijava na temperaturu od 30 ˚C do 50 ˚C iznad A_3 temperature transformacije, a nadeutektoidni na temperaturu od 50 ˚C do 70 ˚C iznad A_1 temperature transformacije, odnosno 10 ˚C do 20 ˚C iznad A_{cm} temperature transformacije u slučaju otapanja karbidne mreže [4]. Čelik se drži na ovoj temperaturi dovoljno dugo dok se potpuno ne progrije, a zatim se hladi na mirnom zraku.
Postupak toplinske obrade poboljšavanja provodi se na srednjeugljičnim čelicima, a postupak kaljenja na visokougljičnim čelicima. Poboljšavanje je postupak toplinske obrade koji se sastoji od kaljenja i visokotemperaturnog popuštanja. Poboljšavanjem se postižu visoke vrijednosti granice razvlačenja i vlačne čvrstoće, uz visoku žilavost i dinamičku izdržljivost. Visoka vlačna čvrstoća osigurat će „plastičnu rezervu“, pa u slučaju preopterećenja neće doći do krhkog loma, nego samo do plastične deformacije proizvoda. [5]

Kaljenje čelika je toplinska obrada kojom se postiže otvrdnuće čelika. Sastoji se od austenitizacije i gašenja kojim se austenit transformira u martenzit. Tvrdoća čelika nakon kaljenja ovisi najviše o udjelu ugljika otopljenom u austenitu. Kod čelika s niskim udjelom ugljika nakon kaljenja ne postiže se dovoljno povišenje tvrdoće, pa se čelici s udjelom ugljika manjim od 0,35 %C u pravilu ne kale. Za određivanje temperature austenitizacije pri kaljenju ugljičnih čelika može se upotrijebiti Fe-Fe_3C dijagram (slika 2.).



Slika 2. Određivanje temperature austenitizacije kod kaljenja ugljičnih čelika [2]
za podeutektoidne čelike: $\vartheta_a = A_3$ + (30 do 70) ˚C
za nadeutektoidne čelike: $\vartheta_a = A_1$ + (50 do 70) ˚C

3. DILATOMETRIJSKA ISPITIVANJA

U eksperimentalnom dijelu rada provedena su dilatometrijska ispitivanja na uzorcima duljine 50 mm i promjera 6 mm izrađenima od ugljičnih čelika C15 (0,12…0,18 %C), C45 (0,42…0,50 %C) i C70W2 (0,65…0,74 %C). Ispitivanja su provedena na elektroničkom dilatometru 402 EP (slika 3.) koji omogućava kontinuirano mjerenje i snimanje promjene duljine u ovisnosti o temperaturi uzorka.

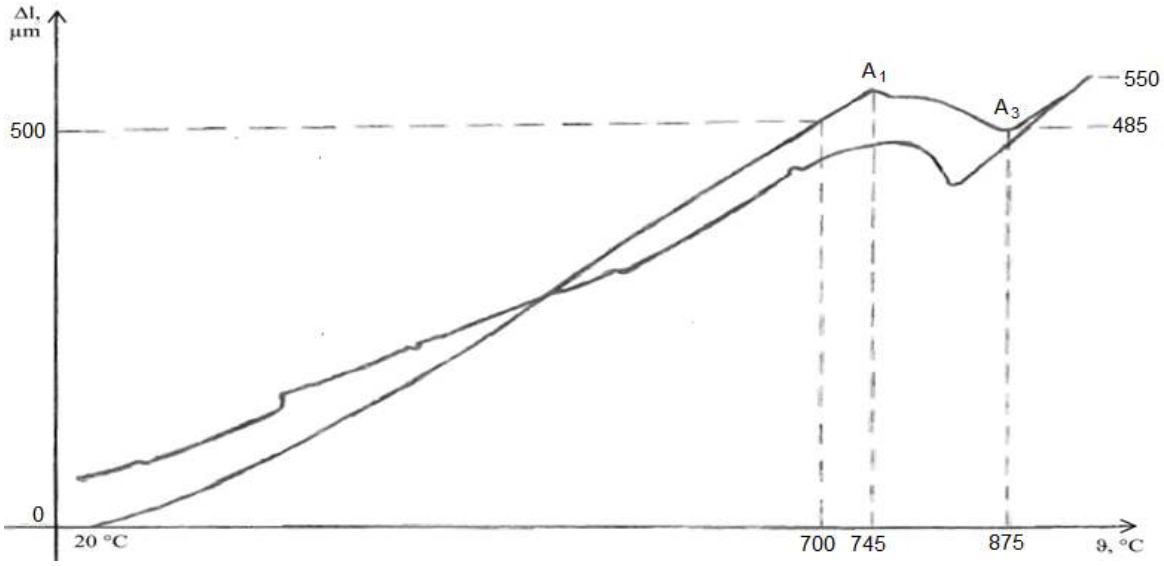


Slika 3. Elektronički dilatometar 402 EP

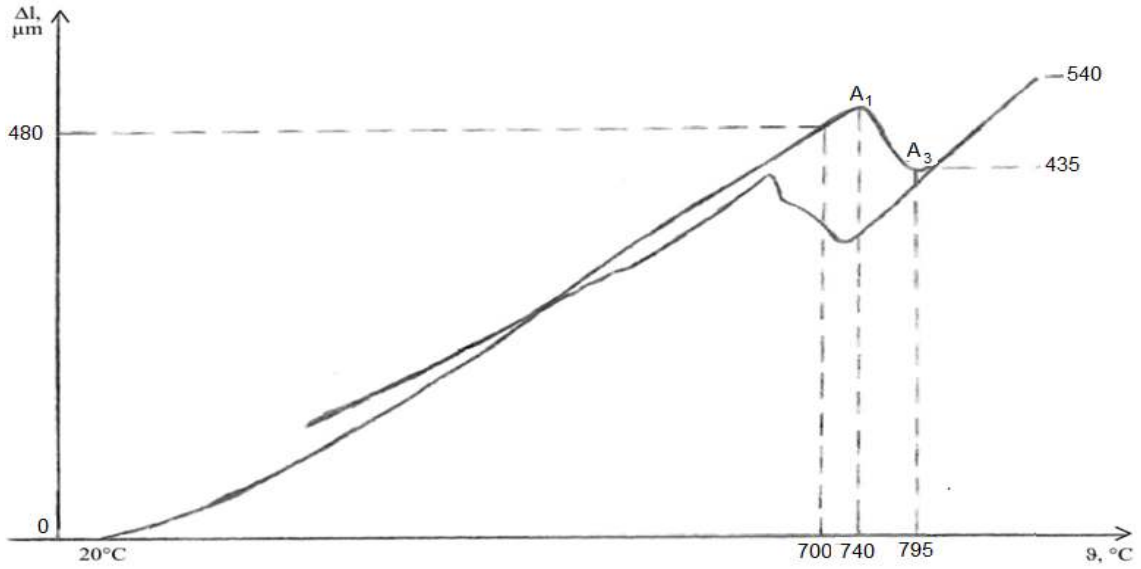
Dilatometrijske krivulje (slike 4., 5. i 6.) su snimljene tijekom austenitizacije koja je provedena prema parametrima navedenima u tablici 1.

Tablica 1. Plan pokusa

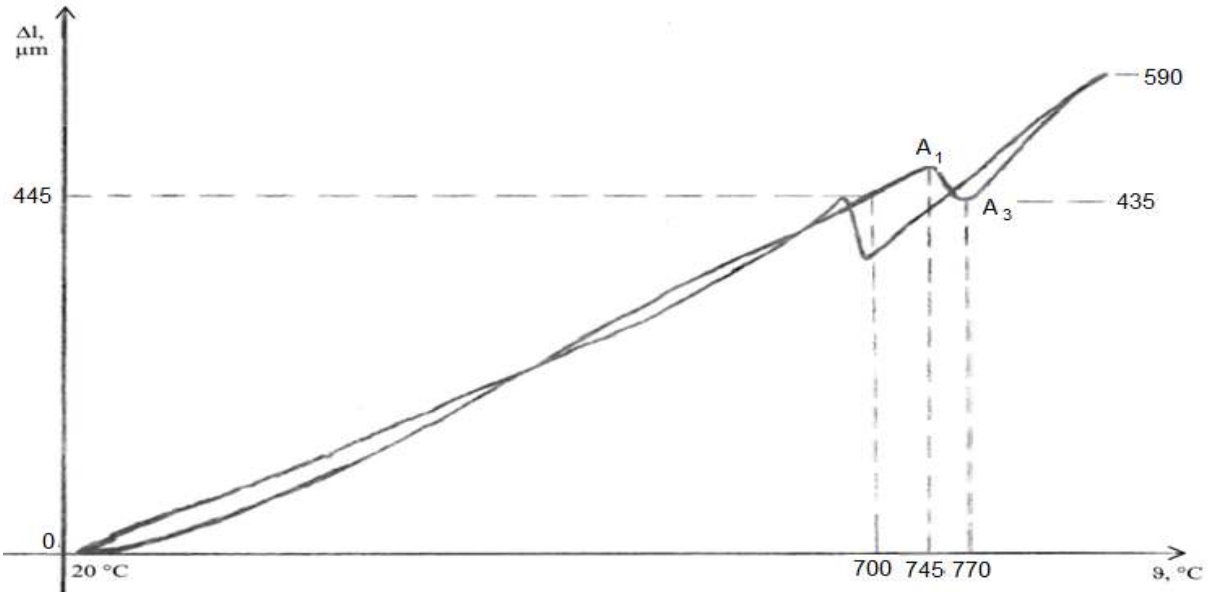
Čelik	Temperatura austenitizacije, ˚C	Trajanje, min	Vrsta ispitivanja
C15	950	10	- dilatometrija - određivanje temperature A_1 i A_3 - određivanje koeficijenta toplinske dilatacije u temperaturnom intervalu od 20 ˚C do 700 ˚C - određivanje koeficijenta toplinske dilatacije u temperaturnom intervalu od A_3 do ϑ_a
C45	900	10	
C70W2	900	10	



Slika 4. Dilatogram austenitizacije čelika C15 na ϑ_a = 950 ˚C u trajanju od 10 min



Slika 5. Dilatogram austenitizacije čelika C45 na ϑ_a = 900 ˚C u trajanju od 10 min



Slika 6. Dilatogram austenitizacije čelika C70W2 na ϑ_a = 900 ˚C u trajanju od 10 min

Iz slika 4., 5. i 6. vidljiva je dilatacija sve do A_1 temperature, a nakon toga do A_3 temperature dolazi do kontrakcije. Prelaskom A_3 temperature nastavlja se dilatacija do ϑ_a.
Očitane vrijednosti temperature početka transformacije u austenit (A_1 temperatura) s pripadajućom dilatacijom, kao i temperature završetka transformacije u austenit (A_3 temperatura) s pripadajućom dilatacijom za sva tri čelika prikazane su u tablici 2.

Tablica 2. Temperature transformacije A_1 i A_3 s pripadajućim dilatacijama

Čelik	A_1, ˚C	Dl_1, µm	A_3, ˚C	Dl_3, µm
C15	745	530	875	485
C45	740	505	795	435
C70W2	745	475	770	435

U tablici 3. prikazane su očitane vrijednosti dilatacija na osnovi kojih će se izračunati koeficijenti toplinske dilatacije. Vrijednosti dilatacija su očitane za neaustenitno područje na temperaturama 20 ˚C i 700 ˚C i za austenitno područje na temperaturama A_3 i ϑ_a.

Tablica 3. Pripadne temperature i dilatacije

Čelik	$D_{20\,°C}$, µm	$D_{700\,°C}$, µm	A_3, ˚C	Dl_3, µm	ϑ_a, ˚C	$D_{\vartheta a\,°C}$, µm
C15	0	500	875	485	950	550
C45	0	480	795	435	900	540
C70W2	0	445	770	435	900	590

4. IZRAČUN KOEFICIJENATA TOPLINSKE DILATACIJE

Koeficijent toplinske dilatacije je svojstvo materijala koje ovisi o temperaturi i pri višim temperaturama je veći [6]. U slučaju jakog zakrivljenja dilatacijske krivulje potrebno je izabrati manje temperaturne intervale kako bi se izračunali točniji koeficijenti toplinske dilatacije.
Iz snimljenih dilatograma (slike 4., 5. i 6.) i podataka prikazanih u tablici 3. određeni su koeficijenti toplinske dilatacije za temperaturno područje između 20 ˚C i 700 ˚C te za austenitno područje između temperatura A_3 i ϑ_a, prema izrazu:

$$\alpha(\vartheta_1\vartheta_2) = \frac{D(\vartheta_2) - D(\vartheta_1)}{L(\vartheta_1)} \cdot \frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1}$$

gdje je:

$\alpha(\vartheta_1\vartheta_2)$ - koeficijent toplinske dilatacije za temperaturno područje između ϑ_1 i ϑ_2 ($\vartheta_1<\vartheta_2$), K^{-1}
$D(\vartheta_1)$ - dilatacija uzorka pri temperaturi ϑ_1, µm
$D(\vartheta_2)$ - dilatacija uzorka pri temperaturi ϑ_2, µm
$L(\vartheta_1)$ - početna duljina uzorka pri temperaturi ϑ_1, µm
ϑ_1, ϑ_2 - temperature uzorka, ˚C.

Izračunati koeficijenti toplinske dilatacije za temperaturno područje između 20 ˚C i 700 ˚C i za austenitno područje između temperatura A_3 i ϑ_a prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Koeficijenti toplinske dilatacije

Čelik	$\alpha(20, 700)$, K^{-1}	$\alpha(A_3, \vartheta_a)$, K^{-1}
C15	$14{,}71 \cdot 10^{-6}$	$17{,}17 \cdot 10^{-6}$
C45	$14{,}12 \cdot 10^{-6}$	$19{,}83 \cdot 10^{-6}$
C70W2	$13{,}09 \cdot 10^{-6}$	$23{,}64 \cdot 10^{-6}$

5. ANALIZA REZULTATA DILATOMETRIJSKIH MJERENJA

Iz dilatograma prikazanih na slikama 4., 5. i 6. i očitanih temperatura transformacije (tablica 2.), kao i izračunatih koeficijenata toplinske dilatacije za temperaturno područje između 20 ˚C i 700 ˚C i za austenitno područje između temperatura A_3 i ϑ_a (tablica 4.) zapaža se sljedeće:

- temperatura početka pretvorbe u austenit A_1 za sva tri čelika približno je ista i iznosi oko 745 ˚C
- temperatura završetka pretvorbe u austenit A_3 snižava se s povećanjem udjela ugljika; za čelik C15 iznosi 875 ˚C, za čelik C45 iznosi 795 ˚C, a za čelik C70W2 iznosi 770 ˚C
- koeficijent toplinske dilatacije za temperaturno područje između 20 ˚C i 700 ˚C smanjuje se s povećanjem udjela ugljika te za čelik C15 iznosi $14{,}71 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, za čelik C45 iznosi $14{,}12 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, a za čelik C70W2 iznosi $13{,}09 \cdot 10^{-6}$ K^{-1},
- koeficijent toplinske dilatacije za austenitno područje između temperatura A_3 i ϑ_a raste s povećanjem udjela ugljika te za čelik C15 iznosi $17{,}17 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, za čelik C45 iznosi $19{,}83 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, a za čelik C70W2 iznosi $23{,}64 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}.

6. ZAKLJUČAK

Nelegirani (ugljični) čelici imaju vrlo široku primjenu u strojarstvu. Poznavanje njihovih mehaničkih i tehnoloških svojstava te toplinske obrade nužno je za pravilan izbor materijala za određenu konstrukciju.

U eksperimentalnom dijelu ovog rada provedena su dilatometrijska ispitivanja ugljičnih čelika C15, C45 i C70W2. Iz dobivenih dilatograma očitane su vrijednosti temperatura transformacije i pripadajuće dilatacije za promatrane temperaturne intervale.

Iz očitanih temperatura zaključuje se kako udio ugljika ne utječe na temperaturu početka transformacije u austenit (A_1 temperatura). Povećanjem udjela ugljika snižava se temperatura završetka austenitne transformacije (A_3 temperatura).

Analizirajući koeficijente toplinske dilatacije neaustenitnog područja vidljivo je da s povećanjem udjela ugljika dolazi do sniženja koeficijenta toplinske dilatacije.

Analizirajući koeficijente toplinske dilatacije austenitnog područja vidljivo je da s povećanjem udjela ugljika dolazi do rasta koeficijenta toplinske dilatacije.

Dilatometrijska ispitivanja daju egzaktne podatke o temperaturama transformacije i koeficijentima toplinske dilatacije. Poznavanje temperatura transformacije je neophodno za određivanje parametara toplinske obrade. Pomoću koeficijenata toplinske dilatacije moguće je za pojedine temperaturne intervale predvidjeti dimenzijske promjene čelika.

7. LITERATURA

[1] M. Novosel, D. Krumes: Posebni čelici, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 1998.
[2] M. Novosel, D. Krumes, I. Kladarić: Željezni materijali – Konstrukcijski čelici, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2013.
[3] Inženjerski priručnik, Proizvodno strojarstvo - Materijali, Školska knjiga, Zagreb, 1998.
[4] M. Stupnišek, F. Cajner: Osnove toplinske obradbe metala, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2001.
[5] D. Krumes: Toplinska obradba, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2000.
[6] P. A. Tipler, G. Mosca: Physics for Scientists and Engineers, Worth Publishers, New York, 2008.

3IN1 - PHOTOCOLORIMETER, TURBIDIMETER AND NEPHELOMETER (3in1 - PTN)

Marin Kovačić[1], Danijela Ašperger[1], Lidija Ćurković[2]

[1]- Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 20, HR-10000 Zagreb, Croatia, mkovacic1@fkit.hr, diva@fkit.hr

[2] - Department of Materials, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb, Ivana Lučića 5, HR-10000 Zagreb, Croatia, lidija.curkovic@fsb.hr

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
The 3in1 Photocolorimeter, Turbidimeter, Nephelometer (PTN) is a cost effective, portable and simple instrument which combines a photocolorimeter, nephelometer and turbidimeter in a compact chassis. The instrument features a different approach than usual methods to PC connectivity such as USB or serial ports by using the microphone input. It employs light-dependent resistors as photocolorimetric/turbidimetric and nephelometric detectors connected in resistive voltage dividers which control the frequency of a voltage controlled oscillator. The oscillator produces a continuous stream of rectangular pulses which are passed into a PC microphone input. The pulses are automatically recorded and analysed by software in order to represent the user with meaningful results, such as absorbance units of nephelometric/formazine turbidity units (NTU/FTU). The pulses can be acquired and recorded by other means, such as an oscilloscope or digital acquisition card. In order to validate the instrument, a commercial dual-beam spectrophotometer was used (Perkin Elmer Lambda 35) and both instruments were used to measure the turbidity (apparent absorbance) of non-commercial formazine turbidity standards and to measure the concentrations of sulphate in standard solutions of sodium sulphate. The 3in1 PTN has a limit of detection equal to 0.009 within a 99% confidence interval, while the quantification limit is equal to 0.042 absorbance units. The 3in1 PTN was successfully applied to determination of sulphates in groundwater and surface waters and has shown to be a economically viable alternative to commercial instrumentation for student laboratories due to its low cost, simplicity and ease of maintenance.
Keywords: photocolorimeter, turbidimeter, nephelometer, voltage controlled oscillator, microphone input

INTRODUCTION

Photocolorimetry, turbidimetry and nephelometry are analytical techniques which are applied in various fields of industry and academic research. The principle behind photocolorimetry involves the absorption of polychromatic light through a sample which absorbs light of such wavelengths as contained in the incident light. The concentration of the analyte can be determined from the intensity of the transmitted light through the sample and through the blank. Turbidimetry and nephelometry are used to quantify the haze or turbidity of liquid samples. The haze is caused by colloidal suspensions in the sample which disperse light in all directions. The difference between those two methods is that turbidimetry relies on measuring the intensity of transmitted light, which is at 180° relative to the incident light, and nephelometry relies on measuring the intensity of scattered light, usually at an angle of 90° relative to the incident light, as shown in Figure 1.

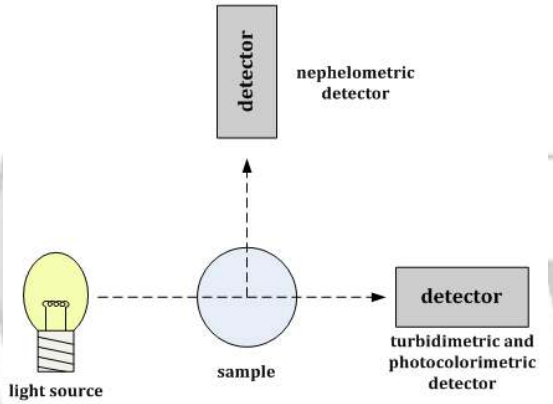


Figure 1. Simplified schematic showing the relative positions of the turbidimetric, nephelometric and photocolorimetric detectors relative to the incident light.

The physical background for photocolorimetric and turbidimetric measurements lies in Beer-Lambert's law, equation (1):

$$A = \frac{I_0}{I} = \varepsilon bc \quad (1)$$

where A is the absorbance, I_0 is the intensity of the light passing through a blank, I is the intensity through the sample. ε represents the molar absorption coefficient (cm^{-1} mol L^{-1}), b is the optical path length through the sample (cm) and c is the concentration of the analyte in the solution (mol L^{-1}). Beer-Lambert's law therefore provides a direct correlation between the absorbance of the sample and the concentration of the analyte and the optical path length and the law is assumed to be linear for most applications. However, deviations from the law occur due to the upper and lower quantification limits of the law, deviations can be caused by association and dissociation of the analyte, solvent-analyte interactions and instrumental deviations due to the polychromatic incident light, stray light, etc.

Among many applications, turbidimetry is used for determination of sulphates in ground water, drinking water and wastewater [1], monitoring turbidity in beer [2], medical diagnostics [3-4] and evaluating the properties and stability of nanoparticle suspensions [5], to name a few applications. Both photocolorimetry and nephelometry have similar applications as turbidimetry.

Due to widespread usage of the aforementioned instruments, students at university courses ideally should have the opportunity to work and study such instruments. Equipping student laboratories requires a substantial investment, which usually cannot be met due to the ever growing budget tightening. However, even if such an investment is made, the operational life of the instruments with personal computer (PC) connectivity, universally speaking, is limited by accompanying software support and longevity of the communication protocols. Many laboratories are running equipment with an uncertain perspective of future use due to possible mechanical, electronic and software issues with obsolete computers which can be easily outlived by the instrument itself. In case of any failure of such a PC, repairs are usually difficult to carry out due to a lack of spare parts and porting the obsolete software to newer systems can also be difficult.

In an attempt to overcome such issues the 3in1 PTN has been developed as a cost effective and simple solution, which requires a minimum of parts and programming. The instrument shown in Figure 2 as the name implies, combines three individual instruments within a single compact chassis.

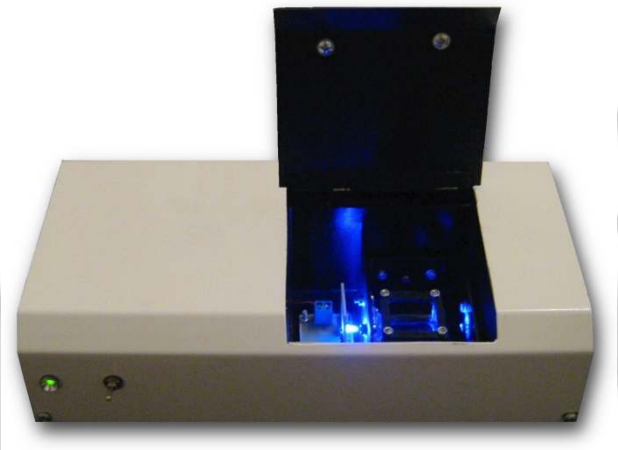


Figure 2. The instrument with the sample compartment open

A simplified schematic of the instrument is shown in Figure 3. Light sources are easily interchangeable light emitting diodes (LEDs) of various colours on individual printed circuit boards. LEDs emit a relatively narrow bandwidth of light, therefore omitting the need for a filter, they are small, have low power consumption and low cost. The two detectors in the instrument are CdS light-dependent resistors (LDRs) which are respectively in two resistive voltage dividers. Constant voltage for the dividers is supplied by a buffered Zener diode shunt regulator. An oscillator based on a 555 timer circuit operating in astable mode outputs a continuous stream of rectangular pulses having a frequency determined by the voltage from the divider, through the control voltage pin of the integrated circuit (IC). The output of the oscillator is connected to the PC via analogue microphone input. Software has been developed to automatically record, analyze and store the signal from the instrument.

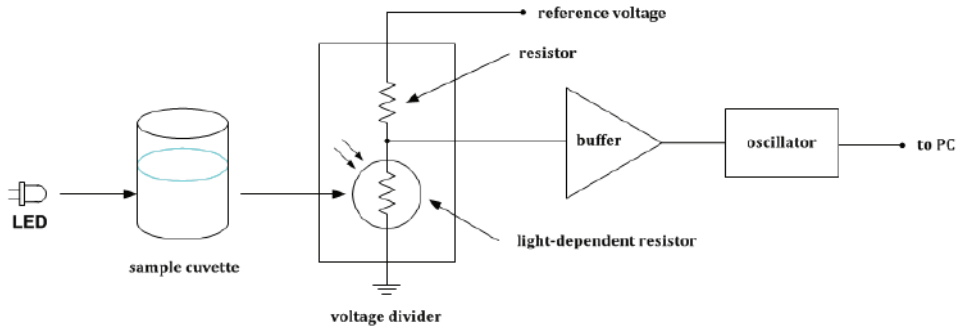


Figure 3. A simplified schematic of the instrument.

The circuit diagram is shown in Figure 4. All resistors are the 1% metal film type and all the 10 and 100 nF capacitors are the plastic (polyester) film type. Electrolytic capacitors are rated at 25 V. All ICs used are the DIP package type and were soldered directly to the printed circuit board. The power is supplied by a 17 V external unregulated AC-DC power supply as shown on the schematic or with two 9 V batteries connected in series.

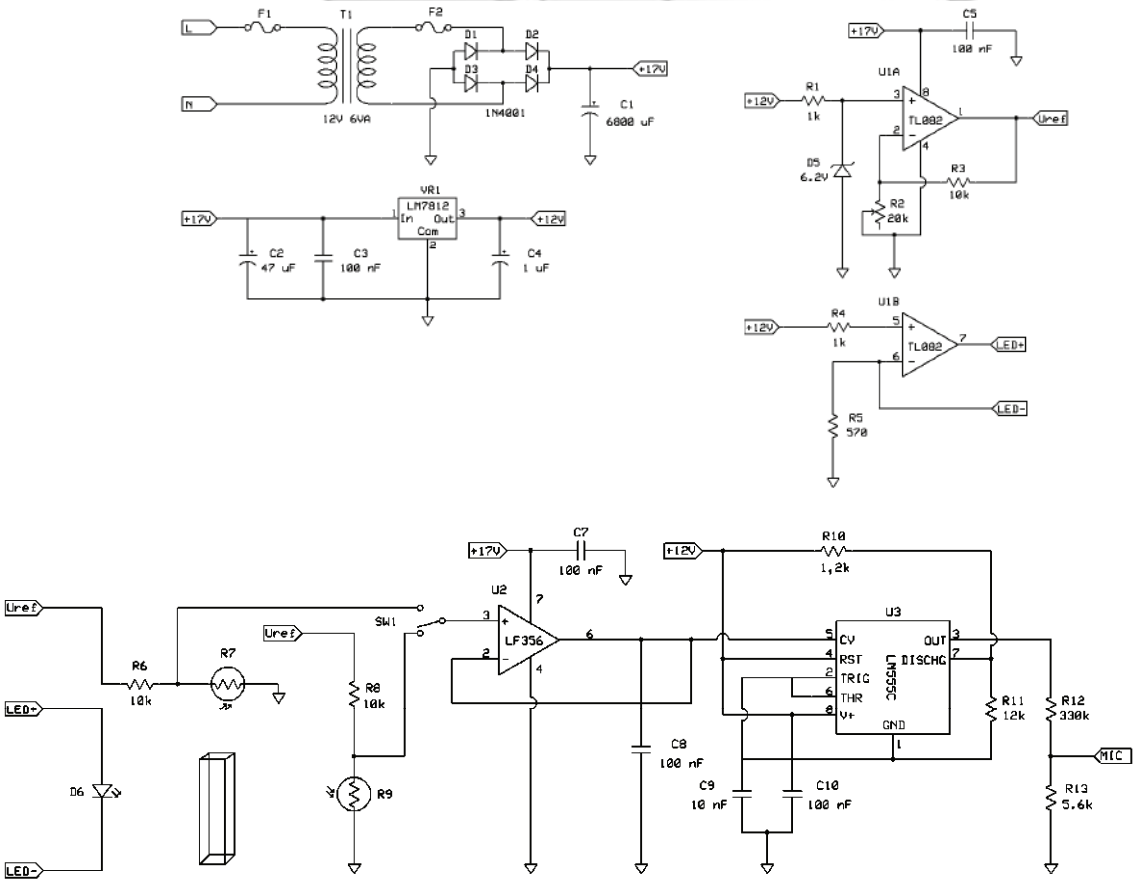


Figure 4. Electrical schematic of the instrument.

The output signal of the oscillator is shown on the screen of a Grundig MO-20 analogue oscilloscope on Figure 5. The oscilloscope, preferably a digital storage type, or a data acquisition card are also viable means of data acquisition from the instrument.

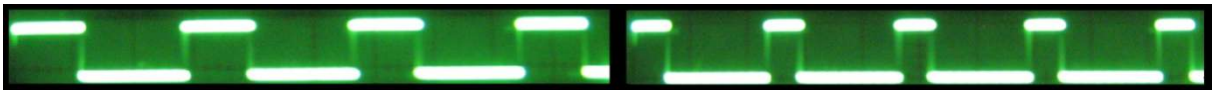


Figure 5. Astable oscillator output depending on the lowest possible intensity (left) and maximum intensity (right). Horizontal division is 0.5 ms per division.

The results obtained with the 3in1 PTN are compared to a commercial spectrophotometer and several statistical parameters are represented. Equation (2) represents the percentage error, ε:

$$\varepsilon = \frac{y_{ref} - y_{meas}}{y_{meas}} \cdot 100 \qquad (2)$$

Where y_{ref} is the reference value which is the value measured by the spectrophotometer and $y_{meas.}$ is the measured value with 3in1 PTN.

The detection limit, y_D, represents the smallest amount of analyte which can be distinguished from a blank, y_0, within a certain confidence limit. It is estimated as the absorbance value at which the signal intensity is the sum of the arithmetic average and three times the standard deviation of the blank, σ_0, equation (3):

$$y_D = y_0 + 3\sigma_0 \quad (3)$$

Another important parameter is the quantification limit, equation (4):

$$L_Q = \mu_0 + k_Q\sigma_0 \quad (4)$$

Where μ_0 is the confidence interval and k_Q is a factor equal to 10. The confidence interval depends on the number of measurements and the range of the lowest and highest measured value [7], equation (5):

$$\mu = \bar{x} \pm C_n R \quad (5)$$

The value of C_n can be found in statistical tables.

MATERIALS AND METHODS

A fresh formazine stock solution was prepared by mixing 5 mL of 10 g L^{-1} hydrazine sulfate ($(N_2H_5)_2SO_4$) solution and 5 mL of 100 g L^{-1} hexamethylenetetramine ($(CH_2)_6N_4$) solution in an amber bottle. The solution was stored in darkness for 24 hours at room temperature in order for the turbidity to develop. During that period a condensation reaction occurs which results in stock suspension of a formazine polymer which has a turbidity value of 4000 NTU/FTU (nephelometric turbidity units/formazine turbidity units) [6]. The stock suspension was diluted in order to obtain

formazine suspensions of lower NTU values. Ultrapure, Milli-Q, water was used for the preparation of formazine.

Sulphate standard solutions of 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 40, 80, 120, 160 and 200 mg L^{-1} were prepared from a 1 g L^{-1} sodium sulphate (Na_2SO_4) stock solution. Distilled water was used for the preparation of sulphate standard solutions.

Barium chloride ($BaCl_2$) reagent was used to precipitate the sulphate in the aqueous solutions as barium sulfate ($BaSO_4$). 10 mL of conditioning solution were added per 100 mL of sulphate solution in order to improve the dispersion of the barium sulphate colloid[8]. The conditioning solution consists of 50 mL of glycerol ($C_3H_5(OH)_3$), 30 mL of concentrated hydrochloric acid (HCl), 100 mL 95% ethanol (C_2H_5OH) or *iso*-propanol (C_3H_7OH), 75 g of sodium chloride (NaCl) and 300 mL of distilled water. After the addition of barium chloride the suspension was stirred by a magnetic stirrer for a minute prior to measuring the apparent absorbance.

The spectrophotometer used to validate the 3in1 PTN is a Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS dual-beam type instrument. The spectrophotometer was set to measure absorbance at 430 nm. The 3in1 PTN was fitted with a super-bright blue LED.

A PC running *Microsoft Windows XP Service Pack 3* was used to run the *UV WinLab* software of the spectrophotometer and the software of the 3in1 PTN, called *TurbiSoft*. The Basic Audio dynamic-link library (DLL) was used by the *TurbiSoft* software to record the signal at the microphone input of the PC.

RESULTS AND DISCUSSION

The performance of the 3in1 PTN was evaluated by measuring the apparent absorbance, *S*, on both the 3in1 PTN and the spectrophotometer. The light intensities measured by the 3in1 PTN are approximated as frequencies obtained by fast Fourier transform analysis of the oscillator output.

Repeated measured absorbance values of blanks (distilled water) are shown in Table 1.

Table 1. Absorbance values for blanks and statistical parameters measured by 3in1 PTN.

A	0	0.002	-0.008	0	-0.001	0
$\bar{x}$	-0.0012					
σ_0	0.0035					
R	0.01					
μ_0	0.0039					

According to the results, the detection limit is equal to 0.009 within a 99% confidence interval, while the quantification limit is equal to 0.042 absorbance units.

Apparent absorbance values of formazine solutions measured by both instruments are provided in Table 2.

Table 2. Apparent absorbances measured by the 3in1 PTN and the commercial spectrophotometer for formazine standard suspensions.

FTU	S (3in1 (PTN))	S (PE Lambda 35)
1	0.001	0.014
20	0.009	0.094
40	0.019	0.175
100	0.043	0.419

In regard to the obtained measurements, the values read by the 3in1 PTN are multiplied with a factor of 9.695 in order to obtain values that are similar to those obtained by the spectrophotometer.

Table 3 provides measurements of sulphate concentrations in standard sulphate solutions.

Table 3. Apparent absorbance measured by the 3in1 PTN and commercial spectrophotometer for sulphate standard solutions.

$\gamma(SO_4^{2-})$, mg L^{-1}	3in1 PTN				PE Lambda 35			
	S_1	S_2	S_3	$\bar{S}$	S_1	S_2	S_3	$\bar{S}$
0.5	0.015	0.004	0.026	0.150	-0.007	-0.006	-0.003	-0.005
1	-0.045	-0.005	-0.013	-0.021	-0.004	0.001	-0.003	-0.002
2	-0.049	0.002	-0.002	-0.016	-0.001	-0.001	0.005	0.001
5	0.031	0.05	0.019	0.033	0.008	0.016	0.01	0.011
10	0.016	0.02	0.075	0.054	0.039	0.036	0.038	0.038
20	0.149	0.168	0.140	0.152	0.143	0.159	0.148	0.150
40	0.349	0.320	0.321	0.330	0.348	0.351	0.358	0.352
80	0.623	0.591	0.633	0.616	0.834	0.845	0.857	0.845
120	0.858	0.829	0.817	0.835	1.352	1.35	1.351	1.351
160	0.965	0.929	0.930	0.941	1.761	1.75	1.742	1.751
200	1.058	1.059	1.06	1.059	2.165	2.152	2.139	2.152

The turbidimetric method according to literature [1] has a detection limit of around 1 ppm, so negative absorbance values aren't surprising for very diluted samples since they're below the detection limit. At concentrations above 80 ppm the measured values by 3in1 PTN start to deviate significantly from the values measured by the commercial spectrophotometer. A potential cause for such behaviour is the polychromatic nature of the light emitted by LEDs or the oscillator was at those concentrations out of its linear range. However, the EPA method recommend using aliquots containing around 40 ppm of sulphates for analysis, which is within the linear range of the 3in1 PTN.

Sulphate concentrations shown in Table 4 were measured in samples from creeks and water wells. The samples were filtered through a blue ribbon filter paper prior to measurement.

Table 4. Sulfate concentrations in samples from creeks and water wells.

Sample	3in1 PTN	PE Lambda 35	ε, %
	$\gamma(SO_4^{2-})$,mg L^{-1}		
Kustošak creek	46.63	18.94	-146.26
Water well 1	97.78	57.50	-70.07
Water well 2	15.21	17.80	14.54
Grabovec creek 1	14.87	10.14	-46.71
Grabovec creek 2	8.41	11.85	29.02

CONCLUSIONS

The 3in1 PTN has proven itself viable for student laboratories. The main objectives such as cost effectiveness and simplicity have been achieved. Results have shown that 3in1 PTN is applicable for sulphate determination in surface and groundwater samples. It is important to keep in mind the cost difference between the commercial spectrophotometer and the 3in1 PTN, for the price of the spectrophotometer used in this work, more than several dozens 3in1 PTN can be built.

Another useful aspect of the 3in1 PTN is that it contains no consumable parts, such as incandescent bulbs and in case of any accidental spillage the instrument is repairable by any student or staff with the basic knowledge of electronics and soldering. The instrument can also be built by students which can add another dimension to practical laboratory work and understanding how the instruments function.

REFERENCES

[1] Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Sulfate (Turbidimetric) - Method 9038, United States Environmental Protection Agency, Washington D.C. (1986), 1-6. URL: http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/9038.pdf (21/5/2014)

[2] Steiner, E.; Becker T.; Gastl, M. Turbidity and Haze Formation in Beer - Insights and Overview, J. I. Brewing, 116 (2012), 4, 360-368.

[3] Lundquist, P.; Mårtensson, J.; Sörbo, B.; Ohman, S. Turbidimetry of inorganic sulfate, ester sulfate and total sulfur in urine, Clin. Chem., 26 (1980), 8, 1178-1181.

[4] Peralta O.; Reinhold J.G. Rapid Estimation of Amylase Activity of Serum by Turbidimetry. Clin. Chem., 1 (1955), 3, 157-164.

[5] Wiśniewska, M.; Urban, T.; Nosal-Wiercińska, A.; Zarko, V.I.; Gun'ko, V.M. Comparison of stability properties of poly(acrylic acid) adsorbed on the surface of silica, alumina and mixed silica-alumina nanoparticles - application of turbidimetry method, Cent. Eur. J. Chem., 12 (2014), 4, 476-479.

[6] EPA Guidance Manual, Turbidity Provisions, Appendix C: Turbidity standard method, 3. URL: http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/mdbp/upload/2001_01_12_mdbp_turbidity_app_c.pdf (21/5/2014)

[7] Kaštelan-Macan, M. Kemijska analiza u sustavu kvalitete, Školska knjiga, Zagreb, 2003, 274-275.

[8] Ibanez, J.G.; Hernandez-Esparza, M.; Doria-Serrano, C.; Fregoso-Infante, A.; Singh, M.M. Micr

POROUS MATERIAL: A REVIEW OF FATIGUE BEHAVIOUR OF METAL FOAMS

Janez Kramberger[1], Srečko Glodež[1], Matjaž Šraml[2]

[1] University of Maribor, Faculty of Mech. Engineering, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenia
[2] University of Maribor, Faculty of Civil Engineering, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenia

Rewiev paper / Pregledni rad

Abstract
The objective of this paper is to provide a state-of-the art review for the fatigue behavior of a porous material: metallic foams. Metallic foams have their benefits in comparison with fully dense materials in weight, stiffness, energy dissipation, mechanical damping and vibration absorption capability. However, there have been relatively few studies on fatigue failure in metallic foams. Therefore, present study should provide insight on the fatigue behavior of metallic foams and promote further research involving material fatigue testing and creating computational models.

Keywords: porous materials, metallic foams, fatigue properties, fatigue testing, computational models.

INTRODUCTION

Generally, metal foams are relatively new class of materials with low densities and novel physical, mechanical, thermal, electrical and acoustic properties [1-7]. These materials offer potential for light-weight structures, for energy absorption, for thermal management, and for accustic absorption. Lately, some research work on metal foams have alredy been done at the Faculty of Mechanical Eng., University of Maribor [10-12]. However, these materials have not been fully characterized yet, particularly in the way of fatigue life behaviour. The fatigue properties of metal foams are reviewed briefly in this paper.

Metal foam materials present a unique opportunity for adoption in engineering applications. The base metals (aluminum, steel, etc.) are well understood and in many cases readily modeled with a high degree of accuracy. Foaming the metal, i.e. introducing voids in the microstructure, decreases the density and increases the apparent thickness. A number of distinct process-routes have been developed to make metal foams. Some of them produce open-cell foams and others produce foams in which majority of cells are closed. Applications may at first be highly specialized, but as commercially material production volume increases, and costs decrease, widespread adoption of steel foams becomes possible [6].

Metal foams are defined as either open or closed celled. Open-cell foam is comprised of only cell edges, or ligaments, so that open spaces exist between adjoining cells. Conversely, closed-cell foams are defined by solid faces so that each cell is closed off from those adjacent to it. The difference in cellular structure of open and closed cell foams is apparent in Figure 1.

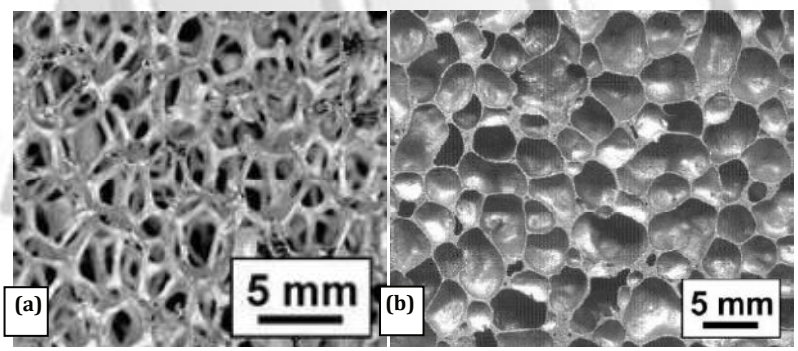


Figure 1. (a) Open-cell (from ERG Duocel) and (b) closed-cell (from Alporas) aluminum foam [6].

The characteristics of a foam are primarily determined by the material of which it is made, its relative density, ρ/ρ_s (the foam density, ρ, divided by that of the solid material of the cell wall, ρ_s), and by whether it has open or closed cells. Much of the research performed has presented the mechanical properties of foam as a function of the material's relative density. It is possible for foams with identical relative densities to have differing cellular structure or alternative ligament geometry which could significantly influence the behavior and properties of the material.

Foams can also be classified according to their porosity, or the number of cells (pores) that exist per unit length. Foams with the same relative density but a larger number of pores per inch (henceforth referred to as ppi) will contain ligaments with smaller cross sections as a greater number of pores

and thus more ligaments will exist. This definition of porosity is usually in use by the manufacturer of the foam in lieu of more descriptive definitions (i.e. pores per unit volume). Example specimens of porosities of the open cell aluminum foam with low relative density, approximately 6 to 10%, and porosities of 10, 20 and 40 ppi are shown in Figure 2.

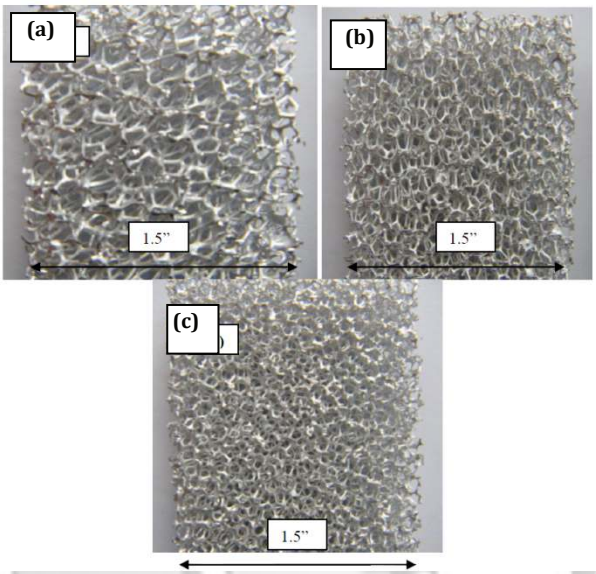


Figure 2. 6-8% density aluminum foam manufactured and provided by ERG Duocel with (a) 10 ppi, (b) 20 ppi, and (c) 40 ppi [6].

The mechanical properties of metal foams (and other cellular solids) depend on the properties of the metal that they are made from, on their relative density, and on the cell topology (i.e., cell size, cell shape, open or closed cell morphology, etc.). At this point in time most commercially available metal foams are based on aluminium, copper, bronze, steel or nickel. The cell size of commercially available metal foams is about 1 to 10 mm. This is on the order of the smallest structural length of specimens in many applications. In such cases, the individual response to a load differs significantly from one cell to another, and the fundamental assumption of the classical continuum theory that the (physical, chemical, mechanical, etc.) properties of a material are uniformly distributed throughout its volume fails. An overview of the range spanned by their mechanical properties is given in Table 1.

Table1. Mechanical properties of some commercial metal foam [5]

Property		Cymat	Alulight	Alporas	ERG	Inco
Material		Al-SiC	Al	Al	Al	Ni
Structure		Closed cell	Closed cell	Closed cell	Open cell	Open cell
Relative density	ρ/ρ_s	0.02-0.2	0.1-0.35	0.08-0.1	0.05-0.1	0.03-0.04
Young's modulus	E [GPa]	0.02-2.0	1.7-12	0.4-1.0	0.06-0.3	0.4-1.0
Shear modulus	G [GPa]	0.001-1.0	0.6-5.2	0.3-0.35	0.02-0.1	0.17-0.37
Compression strength	σ_c [MPa]	0.04-7.0	1.9-14.0	1.3-1.7	0.9-3.0	0.6-1.1
Tensile elastic limit	σ_y [MPa]	0.04-7.0	2.0-20	1.6-1.8	0.9-2.7	0.6-1.1
Tensile strength limit	σ_t [MPa]	0.05-8.5	2.2-30	1.6-1.9	1.9-3.5	1.0-2.4
Endurance limit	σ_e [MPa]	0.02-3.6	0.95-13	0.9-1.0	0.45-1.5	0.3-0.6
Densification strain	ε_D	0.6-0.9	0.4-0.8	0.7-0.82	0.8-0.9	0.9-0.94
Tensile ductility	ε_f	0.01-0.02	0.002-0.04	0.01-0.06	0.1-0.2	0.03-0.1

The behavior of metal foams under monotonic compression loading is widely reported in literature [1, 4, 6], and to a lesser extent their fatigue behavior under cyclic loading [2, 3, 4, 7]. Figure 3 shows a shematic compressive stress-strain curve for metal foam. Young's modulus E, the shear modulus G and Poisson's ratio ν scale with density, as established by Gibson and Ashby [1]:

$$E \approx \alpha_1 E_s \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^n, G \approx \frac{3}{8}\alpha_1 G_s \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^n, \nu \approx 0.3, \quad (1)$$

where n has a value between 1.8 and 2.2 and α_1 between 0.1 and 4, which depend on the structure and properties of the foam. As a rule-of-thumb, n = 2. For design purposes, it is helpful to know that the tensile modulus E_t of metal foams differs from that in compression E_c. The tensile modulus is greater, typically by 10%. Anisotropy of cell shape can lead to significant (30%) differences between moduli in different directions. Open-cells foams have a long, well-defined plateau stress, σ_{pl}, as shown in Figure 3. Here the cell edges are yielding plastically in bending. Closed-cell foams show somewhat more complicated behaviour that can cause the stress to rise with increasing strain because the cell faces carry membrane stresses. The plateau continues up to the densification strain, ε_D, beyond which the structure compacts and the stress rises steeply. The plateau stress σ_{pl}, and the densification strain ε_D scale with density as

$$\sigma_{pl} \approx (0.24\ to\ 0.35)\sigma_{y,s}\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^m, \varepsilon_D \approx \left(1 - \alpha_2 \frac{\rho}{\rho_s}\right), \quad (2)$$

For currently available metal foams m lies between 1.5 and 2.0 and α_2 between 1.4 and 2. As rule-of-thumb we can consider $m \approx 1.6$ and $\alpha_2 \approx 1.5$ [5].

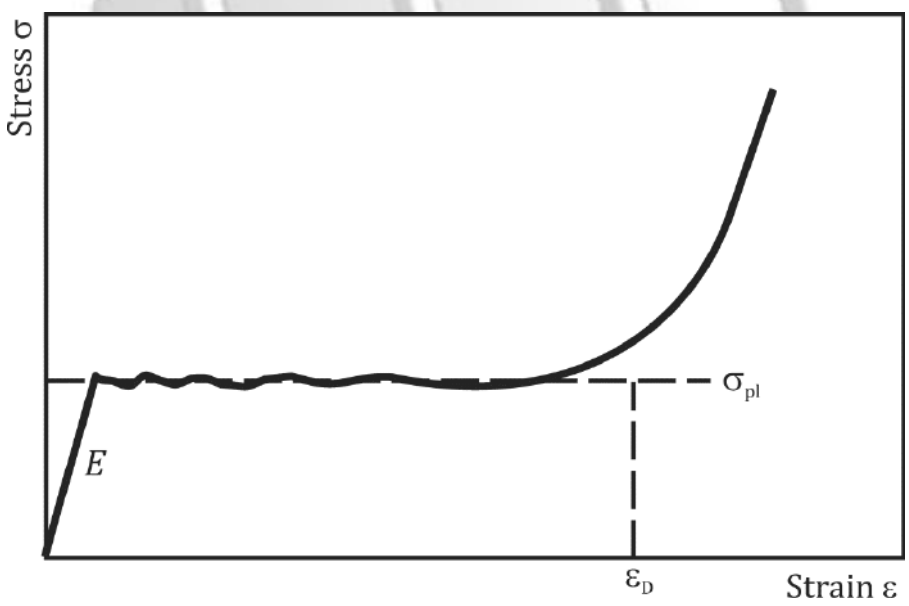


Figure 3. Compression curve for metal foam.

FATIGUE BEHAVIOUR OF METAL FOAMS

In order to determine the fatigue behaviour of metal foams, it is necessary to first understand the basic material properties and deformation mechanics of the material. Foam properties are directly related to the relative density, whether the cells are open or closed, the degree of anisotropy of the foam, as well as the material properties of the ligaments [1]. Many of the potential structural engineering applications for metallic foams require them to be subjected to fatigue loading. For this reason, it is applicable to investigate the response of foam under cyclic loading.

To fully characterize the fatigue properties of foams, a combination of rigorous testing and analysis is necessary. Foam properties can be determined by analyzing their behavior during mechanical testing, applying the principles of elasticity and basic mechanics. Typical test setups for fatigue testing of foams consist of servo-hidraulic testing machine and using dog bone specimen. An example of test setup on open cell aluminium foam and corresponding specimen are shown in Figure 4.

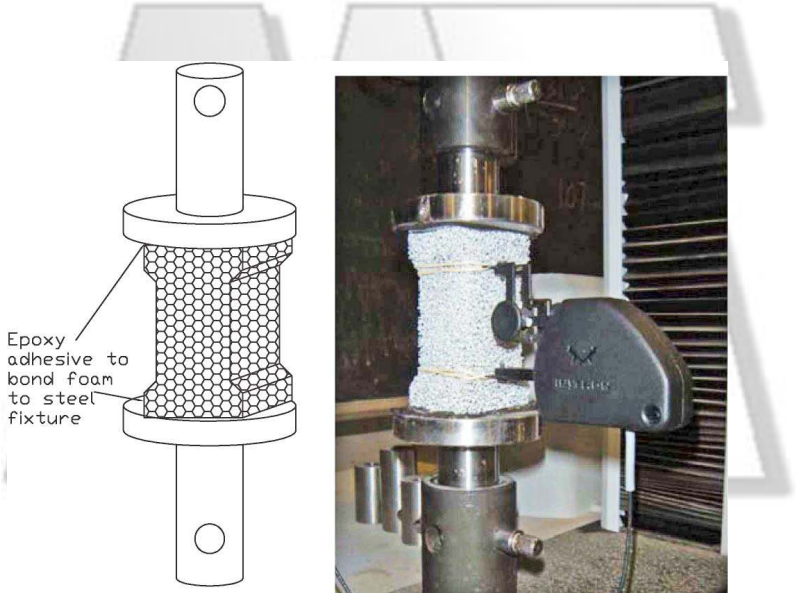


Figure 4. Typical test setup for fatigue testing of foam material [7].

In the last few years, several authors have dedicated substantial effort to determine the mechanical properties of metal foam [1-4, 7]. Regarding fatigue, almost all of the efforts have been focused on the tension-tension and compression-compression cyclic loading. Much of the research already performed on metal foams has dealt with cellular aluminum, due to its availability and desirable material properties compared to other commercially available cellular metals. In that study it was found that the fatigue life of aluminum foams is defined by a sharp increase in strain after a certain number of cycles.

When metallic foam is subjected to tension–tension loading, the foam progressively lengthens to a plastic strain of about 0.5%, The underlaying mechanism of progressive lenghtening is combination of cyclic ratchening and low cycle fatigue failure of the cell edges. A single macroscopic fatigue crack

then develops at the weakest section and progresses across the section with negligible additional plastic deformation. Typical plots of the progressive lengthening for commercial foam Alporas at various fixed levels of stress cycle are given in Figure 5 [1]. The data are normalized by the peak stress at the monotonic test σ_{pl}.

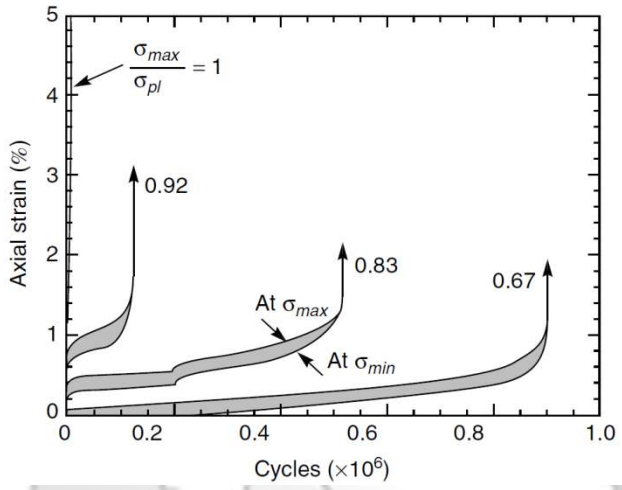


Figure 5. Progressive lengthening in tension–tension fatigue of Alporas foam [1].

In compression–compression fatigue the behavior of metal foam is different. After an induction period, large plastic strains, gradually develop and the material behaves in a quasi-ductile manner (see Figure 6) [1]. The underlying mechanism is thought to be a combination of distributed cracking of cell walls and edges, and cyclic ratcheting.

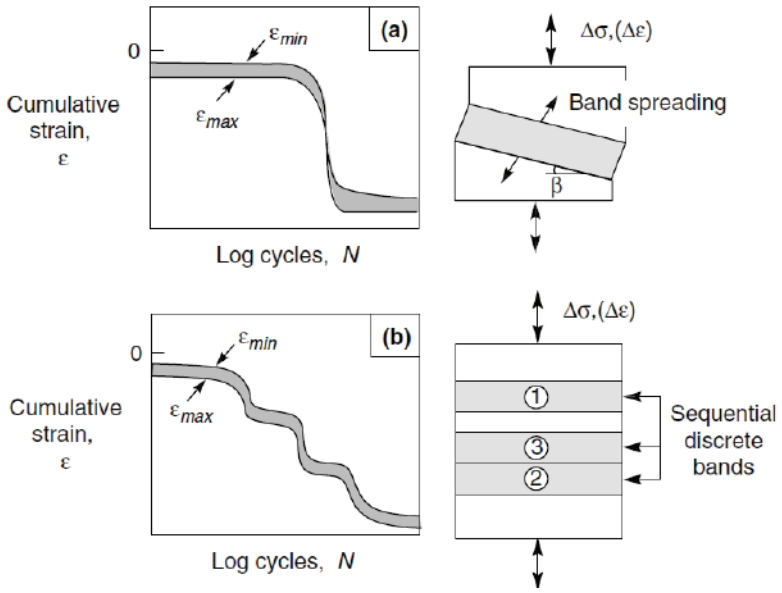


Figure 6. Typical behaviors in compression–compression fatigue of metallic foams. (a) Progressive shortening by broadening of a single crush band with increasing cycles; (b) sequential crush-band formation [1].

Three types of deformation pattern can be developed:

1. **Type 1:** Uniform strain accumulates throughout the foam, with no evidence of crush band development. This fatigue response is the analogue of uniform compressive straining in monotonic loading.

2. **Type 2:** Crush bands form at random non-adjacent sites, causing strain to accumulate as sketched in Figure 6 (b). Crush band first forms at site (1), the weakest section of the foam. The average normal strain in the band increases to a saturated value of about 30% nominal strain, and then a new crush band forms elsewhere (sites (2) and (3)), as is sometimes observed in monotonic tests.

3. **Type 3:** A single crush band forms and broadens with increasing fatigue cycles, as sketched in Figure 6(a).

For fully reversed load cycles, the research and literature regarding fatigue and damage accumulation in metal foams are not as deep as in the cases of tension–tension and compression–compression. Ingraham et al. performed an experimental fatigue characterization of the response of closed cell aluminium foams to reversed tension compression cyclic loading [3]. In their work, they found that foams subjected to reverse cyclic loading will develop a tensile crack at a pre-existing defect. The crack will then propagate through the material until failure. However, when foams are subjected to relatively low strain amplitudes, failure of a specimen may not be obvious or will be difficult to discern. For this reason, criteria for defining the failure of a specimen must be defined so that a distinct value for the fatigue life of foams can be determined and analyzed. They introduced and defined the concept of a fatigue life criterion as follows: failure occurs in the cycle when the ratio H_C/H_T reaches the value 1.5, where H_C is the compressive pre-peak slope and H_T is the tensile pre-peak slope of the hysteresis loop (see Figure 7). As in compression-compression fatigue, damage under fully reversed tension-compression fatigue is characterized by the formation of cracks. These cracks often initiate at pre-existing defects within the microstructure such as precracks or holes within in the cell walls. As the material is subjected to more and more cycles, these cracks grow, primarily in sections of cell walls where the thickness is smallest.

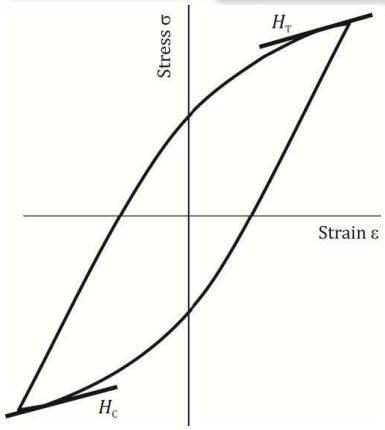


Figure 7. Definition of failure criteria for reversed fatigue testing of aluminum foam [3].

The traditional Coffin-Manson model for low-cycle-fatigue analysis can be used for describing relationship of applied plastic strain to fatigue life of metal foam:

$$\varepsilon_p = \varepsilon'_f \left(2N_f\right)^c \tag{3}$$

In this equation, ε_p is the plastic strain amplitude defined as a half width of the hysteresis loop at saturation stress and N_f is the number of cycles to failure. The curve fit parameters that define the relationship are the fatigue ductility coefficient, ε'_f, and the fatigue ductility exponent, c.

Some summarised test results on metal foams, aviable in the literature in the form of *S-N* curves are shown in Figure 8 [1]. From these results we can summarised:

(i) an endurance limit can be usefully defined at 10^7 stress cycles.
(ii) there is a drop in fatigue strength for tension-tension and shear loading in comparison with compression-compression fatigue.

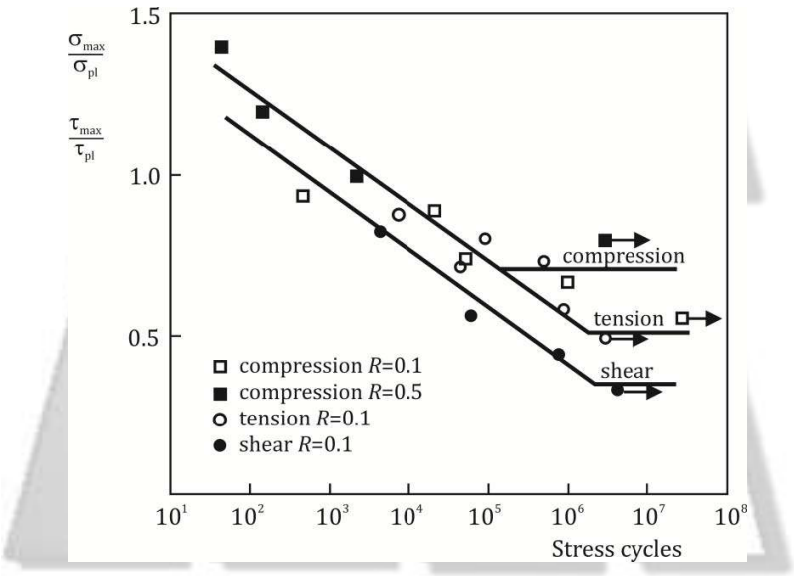


Figure 8. S–N curves for compression–compression, tension–tension and shear fatigue of Alporas foam [1].

In addition, computational analysis can be utilized to correlate testing results with idealized computer models created to replicate the geometry and microstructure of true foams. Using accurate computer models, parametric studies can be performed to determine how variation of different properties of the foam, such as cell shape or ligament geometry, and not just the relative density affect the properties of the material. Furthermore, computer models will allow for the microscopic behavior of foams to be investigated using small-scale representations. While the macroscopic behavior can be observed in mechanical testing, it is difficult to identify the response of individual elements within a physical network. Computer models allow tests to be run on small numbers of cells and thus allow the response of each individual cell to be more apparent, potentially providing insight into the overall behavior of the material [8, 9].

CONCLUSION

The high stiffness to weight ratio possessed by metal foam makes it an ideal material for use in a number of different applications, especially structural engineering. In order to use foams efficiently in any situation it is essential to understand their behavior and properties in scenarios relevant to potential uses. In many potential structural applications, metallic foams would be subjected to cyclic compression/tension loading in an attempt to absorb energy created by loading. Metallic foams undergo progressive collapse under compression-compression fatigue loading and can experience large strain accumulation prior to failure. Existing analytical models for the homogenization of metallic foams provide only basic material behaviour and microstructural computational models with simulation of random foam microstructure expand experimental characterization and understanding. However, there have been relatively few studies on fatigue failure in metallic foams. Conclusions from this study provide review on the basic fatigue behaviour of metallic foams and promote further research involving material fatigue testing and building computational models. With the greater understanding of foam properties and behavior, as well as the parameters that impact them, steps can be made possible which will ultimately lead towards designing foam material tailored specifically for use in structural engineering applications.

Acknowledgement: Present research work is financed by the Slovenian Research Agency "ARRS" in the framework of the Research Programme: "Construction of porous strukur **P2-0063 (B)**".

REFERENCES

[1] Ashby M.F., Evans A., Fleck N.A., Gibson L. J., Hutchinson J. W. and Wadley H. N. G., Metal Foams: A Design Guide. Butterworth-Heinemann, Woburn, (2000).
[2] Harte A.M., Fleck N.A. and Ashby, M.F., Fatigue failure of an open cell and a closed cell aluminum alloy foam. Acta Materialia., 47(8) (1999), pp. 2511-2524.
[3] Ingraham M.D. et al., Low cycle fatigue of aluminum foam. Materials Science and Engineering A 504 (2009), pp. 150–156.
[4] Patrick J. V., Investigation of the Behavior of Open Cell Aluminum Foam, MSc. thesis, University of Massachusetts - Amherst, (2010).
[5] Ashby M.F. and Tianjian L., Science in China, Vol. 46 No. 6 (2003), pp. 521-532.
[6] Smith B.H., Szyniszewski S., Hajjar J.F., Schafer B.W. and Arwade S.R., Steel foam for structures: A review of applications, manufacturing and material properties, Journal of Constructional Steel Research 71 (2012), pp. 1–10.
[7] Pinto H., Arwade S. R., and Veale P., Response of open cell aluminum foams to fully reversed cyclic loading. Journal of Engineering Mechanics, Vol. 137, No. 12, December 1, (2011), pp. 911-918.
[8] Redenbach C., Microstructure models for cellular materials, Computational Materials Science 44 (2009) pp. 1397–1407.
[9] Altenbach H., Öchsner A., Cellular and porous materials in structures and processes, CISM courses and lectures, Vol.521, SpringerWienNewYork, (2010).
[10] Vesenjak M., Borovinšek M., Fiedler T., Higa Y. And Ren Z., Structural characterisation of advanced pore morphology (APM) foam elements. *Materials letters*, (2013), vol. 110, pp. 201-203.

[11] Vesenjak M., Krstulović-Opara L., Ren Z., Characterization of irregular open-cell cellular structure with silicone pore filler. *Polymer testing*, (2013), vol. 32, iss. 8, pp. 1538-1544.
[12] Vesenjak M., Ren Z., Öchsner A., Dynamic behaviour of regular closed-cell porous metals - computational study. *International journal of materials engineering innovation*, (2009), vol. 1, no. 2, pp. 175-196.

MICROBIOLOGICAL TESTING OF DIESEL AND BIODIESEL FUELS IN ORDER TO PRODUCT AND MATERIALS QUALITY PROTECTION

MIKROBIOLOŠKA ISPITIVANJA DIZELSKOG I BIODIZELSKOG GORIVA U CILJU ZAŠTITE KVALITETE PROIZVODA I MATERIJALA

Lucija Kurte[1], Vedranka Bobić[1], Ivka Klarić[2]

[1] Služba za razvoj prizvoda, Centralni ispitni laboratorij, INA d.d., Lovinčićeva 4, 10000 Zagreb, Hrvatska, lucija.kurte@ina.hr; vedranka.bobic@ina.hr

[2] Zavod za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska, klaric@ktf-split.hr

Techicalc paper / Stručni rad

Abstract

Product quality is of primary importance for producers and distributors of fuel. Improvement of technical characteristics of automotive engine, as well as increasingly stringent environmental protection requirements imposed to oil industry a number of new production procedures and procedures of quality preservation. One of these is the obligation of reducing the share of fossil fuels at the expense of biofuels to reduce greenhouse gas emissions (Kyoto Protocol 1997).

Implementation of biofuels (FAME-fatty acid methyl esters, ethanol) and in general environmentally friendly materials brings to the fore different problems in the preservation of the material quality. The availability of materials to microbes increases and thus all other biological processes e.g. microbial corrosion. Plugging of fuel filters, facility malfunction and corrosion are the main consequences of microbial infections. Microbial corrosion is reported to account for 20% to 30% of total corrosion for which the estimated costs for oil companies is US$ 1.3 billion annually. During storage, quality of biodiesel and diesel fuels may be compromised due to microbial activity and sediment formation which cause changes in physical and chemical properties. Fuel microbial contamination is possible along the whole production and distribution chain. The same phenomenon can be identified in so many other materials such as conventional lubricants or metalworking fluids. The main causes of this degradation are ageing processes in presence of even smallest amounts of water and microbial presence.

The aim of this work was proving biodiesel and diesel fuel biodegradation and implementation of reliable methods for identification and quantification of fuel microbial infections and bio corrosion in everyday practice. Test methods used in this work were viable cells count, adenosine triphosphate determination and anaerobic sulphide generating bacteria detection.

Key words: biodegradation of materials, fuels, biofuels, quality, test methods

Sažetak

Kvaliteta proizvoda od primarne je važnosti za proizvođače i distributere goriva. Unapređenje tehničkih karakteristika automobilskih motora kao i sve stroži zahtjevi kontrole u cilju zaštite okoliša nametnuli su naftnoj industriji niz novih proizvodnih postupaka kao i postupaka očuvanja kvalitete.

Jedan od tih je i obaveza smanjenja udjela fosilnih goriva na račun biogoriva u cilju smanjenja količine stakleničkih plinova (Kyoto Protokol 1997). Uvođenje biogoriva (FAME – metilni ester masnih kiselina, etanola) i općenito materijala koji manje oštećuju okoliš dovelo je u prvi plan različite probleme vezane za očuvanje kvalitete materijala. Dostupnost različitih materijala mikroorganizmima povećala je time i druge biološke procese kao na primjer, mikrobiološku koroziju. Čepljenje filtara goriva, kvarovi u postrojenjima i porast biokorozije osnovne su posljedice mikrobnih infekcija. Troškovi zbog posljedica mikrobne korozije, koja čini 20% do 30% ukupne korozije, samo za svjetske naftne kompanije dosežu 1.3 milijarde američkih dolara godišnje. Kvaliteta biodizelskih i dizelskih goriva može biti ugrožena tijekom skladištenja zbog promjene fizikalnih i kemijskih karakteristikâ koje su posljedica mikrobnih aktivnosti kao i stvaranja taloga. Kontaminacija goriva moguća je duž cijelog proizvodnog i distribucijskog lanca. Ista pojava moguća je kod niza različitih materijala kao što su maziva ili emulzije za obradu metala. Osnovni uzroci tome su starenje materijala u prisutnosti i najmanjih količina vode i mikroorganizama.

Cilj ovog rada bio je dokazati biorazgradnju biodizelskog i dizelskog goriva i uvođenje u svakodnevnu praksu pouzdane metode za identifikaciju i kvantifikaciju mikrobnih infekcija i biokorozije. U radu su korištene metode određivanja broja živih mikroorganizama, količine adenozin trifosfata i sulfatoreducirajućih bakterija.

Ključne riječi: biorazgradnja materijala,goriva, biogoriva kvaliteta, metode ispitivanja

UVOD

Premda kraj razdoblja nafte kao glavnog energetskog izvora suvremene civilizacije nije na vidiku, unatoč povremenim upozorenjima, već se dulje vrijeme čine razni napori u proizvodnji tzv. alternativnih goriva. U bližoj ili daljnjoj budućnosti takvi energenti bi mogli isplativo, djelotvorno te ekološki prihvatljivo nadomjestiti benzin i dizelsko gorivo.[1]

Biogoriva koja se namješavaju u mineralna goriva primarno su biljna ulja (metilni esteri masnih kiselina) koja se namješavaju u dizelska goriva te bioetanol koji se namješava u benzin.[2] Biodizelsko gorivo (100%) predstavlja neotrovno, biorazgradivo gorivo koje bi trebalo nadomjestiti mineralno gorivo, a proizvodi se iz biljnih ulja, životinjskih masti, kao i recikliranog ulja sakupljenog u domaćinstvu, pečenjarnicama i sl.[3] Kakvoća dizelskog goriva propisana je normom EN 590 koja dopušta dodatak do 7 % V/V biodizela u fosilno dizelsko gorivo, te ga i dalje smatra mineralnim gorivom. [4] Prema istoj normi dopušteni sadržaj sumpora je do 10 mg/kg, pa ta smanjena količina sumpora može povećati mikrobnu aktivnost goriva. Različite vrste aditiva upotrebljavaju se za poboljšanje stabilnosti goriva, a neki od njih sadrže komponente kao što su alifatski amini, kelatni agensi, detergenti i inhibitori korozije koji mogu biti izvor hranjivih tvari za mikroorganizme, tako da dizelsko gorivo podliježe različitim mikrobnim infekcijama. [5]

Biorazgradnja materijala je svaka nepoželjna promjena svojstava materijala uzrokovana aktivnošću živih organizama. To je poznata i vrlo raširena pojava koja pogađa većinom organske materijale, ali čak i neke anorganske.[6] Kvarenje hrane, truljenje materijala i mikrobiološki uzrokovana korozija (MIC – Microbiologically Induced Corrosion) dobro su poznati primjeri kvarenja (biorazgradnje). Kvarenje se odnosi na sve procese u kojima organizmi djeluju negativno na materijale, bilo izravno ili neizravno. Izravno djelovanje ili prvi red kvarenja, događa se kada organizmi troše materijal izravno, koristeći ga kao izvor hrane. Neizravno kvarenje uključuje sve štetne, slučajne učinke aktivnosti organizama. [7]

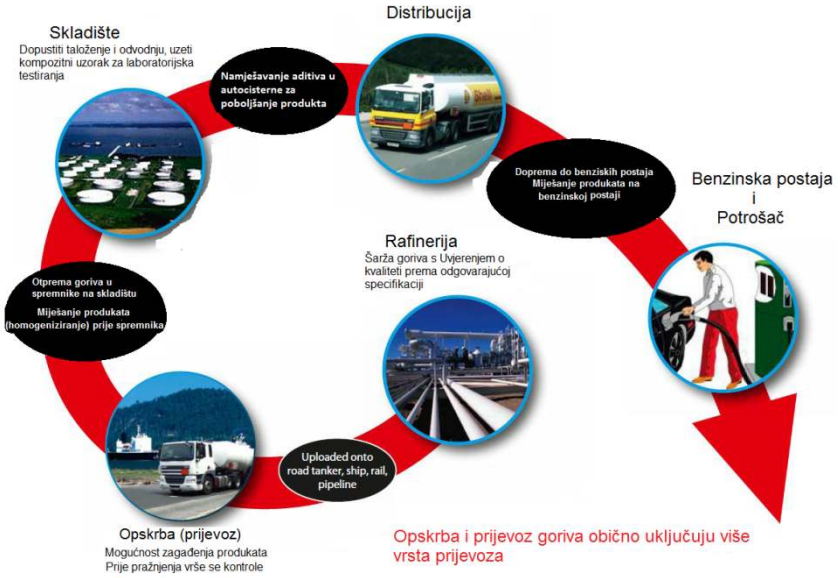
Tri osnovne vrste mikroorganizama mogu sudjelovati u razgradnji: bakterije, kvasci i gljivice.[5] Veliki broj različitih mikroorganizama sposoban je metabolizirati ugljikovodike sadržane u konvencionalnim gorivima, a osobito u dizelskim i mlaznim gorivima. Destilacijski procesi steriliziraju gorivo, međutim uvjeti u spremnicima, transportnom sustavu i općenito u lancu opskrbe goriva mogu dovesti do mikrobiološke kontaminacije.[8] Svojstvo mikroorganizama da razgrađuju ugljikovodike predstavlja problem u industriji prerade nafte, distribuciji i prodaji jer kontaminacija uskladištenih proizvoda može dovesti do gubitka kvalitete proizvoda kao i ubrzane korozije koja oštećuje cjevovode i spremnike. Najčešće prepoznat simptom mikrobiološke kontaminacije je začepljenje filtara (Slika 1).[5]



Slika 1. Filtri začepljeni produktima mikrobiološkog djelovanja[9]

Nekontrolirana mikrobiološka aktivnost može postepeno smanjivati kvalitetu goriva.

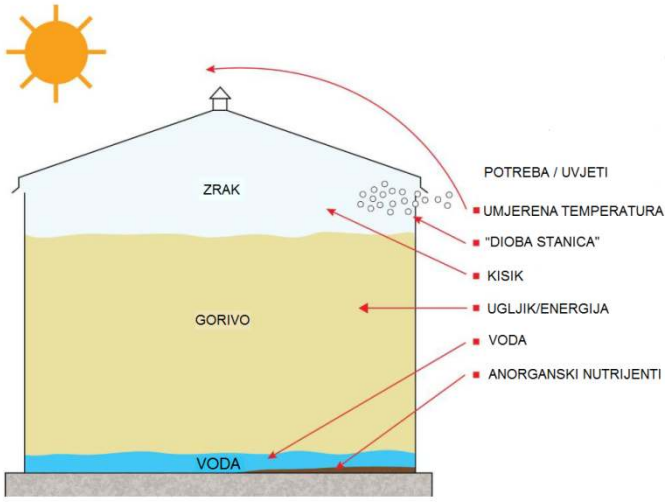
Mikrobna kontaminacija moguća je duž cijelog proizvodnog i distribucijskog lanca.[8] Na slici 2 prikazana su najčešća mjesta kontaminacije goriva u lancu opskrbe.



Slika 2. Najčešća mjesta kontaminacije goriva u lancu opskrbe goriva[10]

Mikroorganizmi mogu stvarati kolonije na dnu, na stjenkama i na površini spremnika i cjevovoda (slika 3). Mikrobiološko zagađenje može uzrokovati zamućenost goriva, nastajanje mulja i sedimenata na dnu, ponekad popraćeno neugodnim mirisima. [8]
Najvažniji uvjet za rast mikroorganizama u gorivima je voda koja djeluje na sljedeći način:[11]

MIKROORGANIZMI + VODA + KISIK ——— VIŠE mikroorganizama + CO_2 + VIŠE VODE



Slika 3. Uvjeti u spremniku potrebni za rast i razvoj mikroorganizama[10]

Potrebne hranjive tvari za rast i razvoj mikroorganizama priskrbljuju se iz ugljikovodika goriva i iz aditiva prisutnih u gorivima.[8] Kisik je prisutan u dovoljnim količinama u gorivima i kontinuirano se nadomještava kad se spremnici pune. Ukoliko se i postignu anaerobni uvjeti, gorivo nije zaštićeno od mikrobiološke infekcije dok god su prisutni fakultativni anaerobni mikroorganizmi, kao što su neke vrste *Bacillus sp.,* anaerobne bakterije i anaerobne sulfato-reducirajuće bakterije (SRB), koji nastavljaju rasti i uspijevati u tim uvjetima. Poticajni faktor za rast je prisutnost minerala, osobito fosfora, koji je uglavnom prisutan u količinama < 1 ppm u gorivima. Dušik i željezo također su hranjive tvari potrebne za rast i razvoj mikroorganizama[8], a nalaze se u molekulama raznih aditiva.

Mikrobiološki rast i proliferacija odvijaju se uglavnom na granici faze između vode i goriva gdje je dostupnost hranjivih tvari optimalna. Kao rezultat tog rasta uočava se pahuljasta faza na granici gorivo/voda. [8] Na slici 4. prikazan je realan uzorak goriva s vidljivim onečišćenjima na granici faza.



Slika 4. Uzorak goriva sa dna spremnika i granica faza gorivo/voda

MARERIJALI I METODE

Određivanje broja bakterija i gljivica u tekućim gorivima – Filtracija i metoda uzgoja (*ASTM D 6974*) [12]

Metoda opisuje dva postupka (A i B) određivanja sadržaja živih aerobnih mikroorganizama u gorivima i komponentama goriva s vrelištem ispod 390°C. Postupak A pogodan je za određivanje broja živih mikroorganizama do 25 000 po litri, dok je postupak B pogodan za određivanje broja živih mikroorganizama iznad 25 000 po litri. U ovom radu korišten je postupak A na uzorcima dizelskog i biodizelskog goriva (100%) (uzeti s vrha i dna spremnika).
Postupci koriste dvije selektivne mikrobiološke podloge sladni (malt) agar (MEA-malt ekstrakt agar) i triptone soja agar (TSA-tryptone soya agar) koje nominalno omogućuju odvojeno brojanje bakterija i gljivica. Podloge nisu isključivo selektivne, pa je moguće da određivanje živih mikroorganizama na podlozi koja favorizira rast bakterija uključi neke gljivice i obratno.
Nakon homogenizacije uzorka te odvajanja vodene faze (ukoliko postoji) poznata količina goriva filtrira se kroz membranski filtar s porama 0,45 µm. Postupak se provodi u sterilnim uvjetima u

aparaturi za filtraciju prikazanoj na slici 5 (a). Nakon filtriranja goriva filtar papir se ispire s 10 mL sterilne otopine detergenta (TWEEN polisorbat 80), a nakon toga tri puta s po 10 mL sterilne Ringerove otopine. Nakon filtriranja Ringerove otopine isključi se vakuum, rastavi aparaturu za filtraciju i sterilnom pincetom ukloni filtar papir s držača. Prema postupku A filtar papir položi se u Petrijeve zdjelice s hranjivim podlogama MEA i TSA pri tom pazeći da se osigura dobar kontakt filtar papira i hranjive podloge. Nakon inkubacije broje se kolonije izrasle na podlozi brojačem kolonija (slika 5 b) te iz jednadžbe (1) izračunava broj živih mikroorganizama prisutnih u određenom volumenu uzorka goriva.

$$\boldsymbol{N = \frac{CC * 1000}{V}}$$

gdje je:
CC-broj kolonija na hranjivo podlozi u Petrijevoj zdjelici
V-volumen profiltriranog uzorka goriva u mL



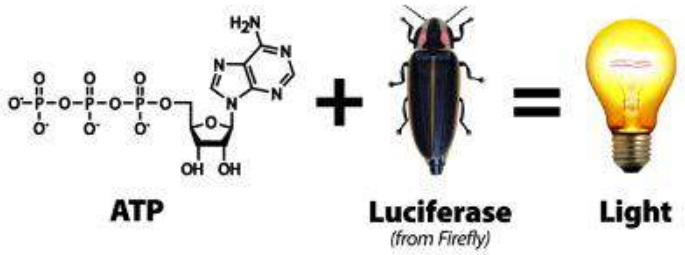
(a) (b)

Slika 5. Aparatura za provedbu filtracije (a) i brojač kolonija *Schuett biotec.de count* (b)

Određivanje staničnog adenozin-trifosfata u gorivu, mješavinama gorivo/voda i vodi iz sustava goriva metodom koncentracije uzorka filtracijom[13]

Osim metode uzgoja mikroorganizama na hranjivim podlogama u cilju analize stupnja mikrobiološke infekcije goriva danas se primjenjuju i normirane metode mjerenja temeljem kemijskih analiza bioloških uzoraka koje su brže i točnije u većoj mjeri od metoda uzgoja.

Jedna od takvih metoda je mjerenje količine staničnog adenozin trifosfata(ATP) kao pokazatelja ukupne žive biomase prisutne u ispitivanom uzorku. Uzorak koji sadrži ATP (žive mikroorganizme) uvodi se u otopinu koja sadrži enzim luciferazu kako bi se kao rezultat kemijske reakcije emitirala svjetlost (slika 6).



Slika 6. Reakcija ATP-a i luciferaze[14]

Intenzitet svjetlosti proporcionalan je količini ATP-a prisutnog u uzorku, a mjeri se luminometrom.

Za potrebe industrije metoda je povoljnija od uzgoja na hranjivim podlogama jer je vrijeme potrebno za dobivanje rezultata puno kraće (20 minuta) što je nužno pri manipulacijama i isporukama gorivom.

Određivanje sulfatoreducirajućih bakterija[15]

Sulfatoreducirajuće bakterije u uzorcima dizelskog goriva s biokomponentom te čistim dizelskim gorivom određivane su *Easicult S* testom za detekciju i praćenje sulfatoreducirajućih bakterija u različitim industrijskim uzorcima. Kapilara za uzimanje uzorka uroni se u uzorak, koji se istovremeno miješa radi homogeniziranja. Nakon uzimanja uzorka višak se ocijedi na upijajućem papiru, a kapilara s uzorkom uroni se u bočicu s podlogom do dna. Bočica se zatvori i ostavi pri temperaturi 35 °C određeno vrijeme (najmanje 5 dana).

Uzgoj biomase i nacijepljivanje mineralnih podloga po Davisu

Priprema tekućih MEA i TSA podloga odvija se prema postupku koji je istovjetan pripremi čvrstih podloga, samo što tekuće podloge ne sadrže agar. Sa čvrstih hranjivih podloga nacijepljenih metodom filtracije[12] uzoraka dizelskog goriva i biodizela nacijepljene su tekuće MEA i TSA hranjive podloge. Svaka od tekućih podloga nacijepljena je sa cijelim filtar papirom na kojem su izrasle kolonije uzgojene na čvrstim podlogama. Nakon nacjepljivanja i podešavanja pH vrijednosti nacijepljene, tekuće podloge stavljaju se u termostatiranu tresilicu na 25°C uz brzinu vrtnje 130 o/min. Nakon uzgoja biomase na tekućim hranjivim podlogama, nacijepljene su mineralne podloge po Davisu [14] s po 1 mL biomase i po 2 mL uzorka biodoizela te dizelskog goriva bez prisutnih mikroorganizama kao izvora ugljika.

Plinska kromatografija

Nakon jedanaest dana uzgoja na tresilici (25°C, 150 o/min) uzorak nacijepljene mineralne podloge po Davisu ekstrahira se tetrakloruglјikom (CCl4), a višak otapala maksimalno otpari u struji zraka pri sobnoj temperaturi. Alikvot dobivenog ostatka analiziran je kromatografski.
Snimanje dizelskog goriva provedeno je na plinskom kromatografu – VARIAN 3400 Cx (slika 7 (a)) uz sljedeću opremu i radne uvjete snimanja:

-Injektor - sa i bez cijepanja uzorka (split/splitless); temperatura injektora: 250°C
-Detektor - plamenoionizacijski (FID); temperatura detektora: 330 °C

-Kolona – SPB – 1 (duljina 30 m, promjer 0,25mm); debljina filma stacionarne faze 0,25 μm; plin nosilac He
-Temperatura kolone (temperaturni program): 35 °C – 10 °C/min – 319 °C



(a) (b)

Slika 7. Plinski kromatograf VARIAN 3400 Cx (a) i plinski kromatograf VARIAN CP 3800 (b)

Za snimanja biodizela u ovom radu upotrijebljen je plinski kromatograf – VARIAN CP 3800 (Slika 7 (b)) uz sljedeću opremu i radne uvjete:

-Injektor - sa i bez cijepanja uzorka (split/splitless); temperatura injektora: 250°C
-Detektor - plamenoionizacijski (FID); temperatura detektora: 270 °C
-Kolona - kapilarna, *Selected Biodisel for FAME* (duljina 30 m, promjer 0,25 mm); debljina filma stacionarne faze 0,25 μm; plin nosilac He
-Temperatura kolone (temperaturni program): 80°C– *10 °C/min* –100°C –*12 °C/min* – 200°C – *2 °C/min* – 215°C – *3 °C/min* – 240 °C – *5 °C/min* – 245 °C

Mikroskopiranje

Mikroskopske snimke stanica gljivica i bakterija izraslih na tekućoj mineralnoj podlozi s 2 % (v/v) biodizela i dizelskog goriva kao jedinog izvora ugljika nakon 11 dana uzgoja (130 o/min, 25°C) snimljene su Olympus istraživačkim mikroskopom BX51 (slika 8) uz različita povećanja 600, 1000 i 2000 x.



Slika 8. Mikroskop – OLYMUS BX 5

REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu ispitivano je gorivo uzorkovano iz laboratorijskih spremnika biodizela (FAME) i dizela. Izolirani su prisutni mikroorganizmi metodom membranske filtracije te su u cilju dokazivanja njihove sposobnosti biorazgradnje i posljedično promjena kemijskog sastava goriva, nacijepljeni na tekuću mineralnu podlogu po Davisu s dizelskim gorivom i biodizelom (2 % v/v) bez prisustva mikroorganizama kao jedinim izvorom ugljika. U uzorcima koji su nacijepljeni na čvrste hranjive podloge MEA i TSA metodom membranske filtracije (Tablica 1 i 2) izolirane su različite vrste bakterija, gljivica i plijesni što ukazuje na mikrobiološku infekciju uzoraka biodizela i dizelskog goriva (slike 9…12).

Tablica 1. Broj izraslih kolonija na hranjivim podlogama (MEA i TSA) nakon 24 i 48 h inkubacije pri sobnoj temperaturi

		Broj kolonija na hranjivoj podlozi u Petrijevoj zdjelici nakon 24 h, *CC*		***N***, CFU/L*	Broj kolonija na hranjivoj podlozi u Petrijevoj zdjelici nakon 48 h, *CC*		***N*** CFU/L*
Uzorak I (BD I)	MEA I	225 375	300	3×10^3	Plijesni se razvile preko cijele površine		-
	MEA II	244 358	301	3×10^3	Plijesni se razvile preko cijele površine		-
Uzorak II (BD II)	TSA I	112 190	151	1×10^3	Plijesni se razvile preko cijele površine		-
	TSA II	229 241	235	2×10^3	255 263	259	3×10^3

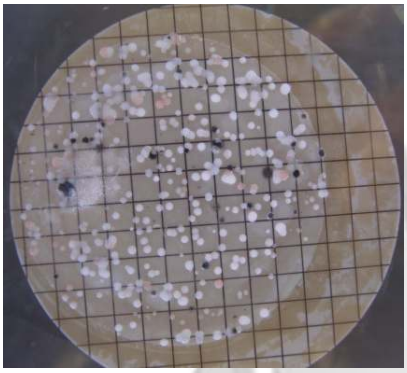
*CFU/L Colony forming units / broj kolonija po litri uzorka

Tablica 2. Broj izraslih kolonija na hranjivim podlogama (MEA, TSA) nakon 24 i 72 h inkubacije pri 4°C

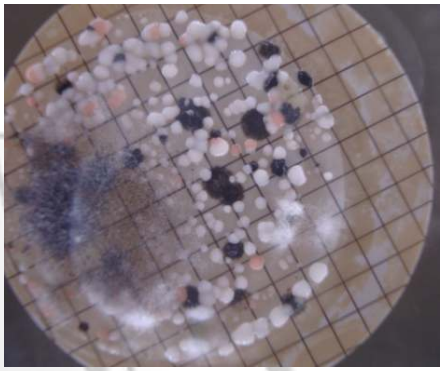
		Broj kolonija na hranjivoj podlozi u Petrijevoj zdjelici nakon 24 h, *CC*	Broj kolonija na hranjivoj podlozi u Petrijevoj zdjelici nakon 72 h, *CC*	***N,*** CFU/L
Dizel I	MEA	Nema rasta	Nema rasta	-
	TSA	Nema rasta	Nema rasta	
Dizel II	MEA	Nema rasta	51	-
	TSA	Nema rasta	1284	13×10^3

*CFU/L Colony forming units / broj kolonija po litri uzorka

Razlike u broju mikroorganizama sa dna i vrha spremnika mogu nastati iz više razloga. Najveće mikrobiološko onečišćenje obično je na dnu spremnika jer se mirovanjem sustava voda u spremniku, različita onečišćenja pa tako i mikroorganizmi talože djelovanjem sile teže. Na dnu može postojati biofilm, vezan za stjenke spremnika, iz kojeg se mogu u gorivo oslobađati mikroorganizmi, stoga je na dnu spremnika obično prisutan veći broj stanica. Rukovanje gorivom, ovisno o nivou spremnika na kojemu je gorivo dodavano, može utjecati na broj mikroorganizama tako da na tom dijelu spremnika dolazi do smanjenja broja mikroorganizama, uslijed razrjeđenja. Na vrhu spremnika ponekad je prisutan veći broj aerobnih mikroorganizama zbog aerobnih uvjeta koji vladaju u tom dijelu spremnika.



nakon 24 sata inkubacije

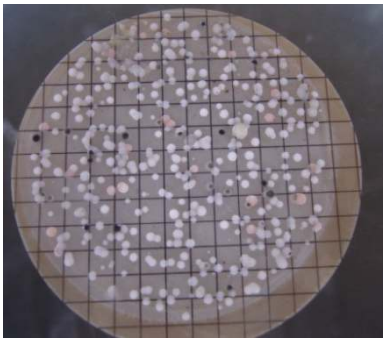


nakon 48 sati inkubacije

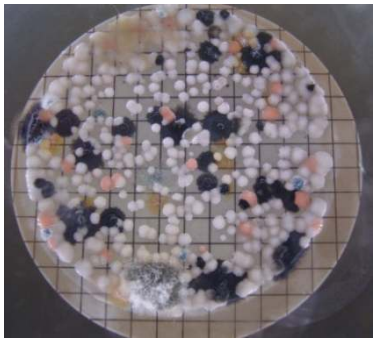


nakon 72 sata inkubacije

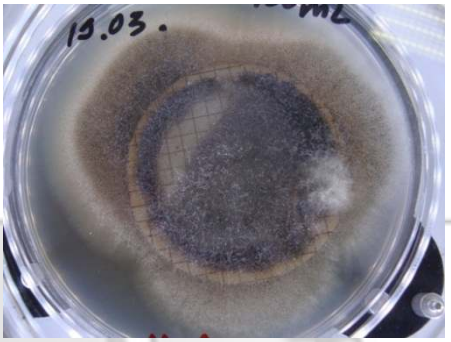
Slika 9. Izolirani mikroorganizmi iz uzorka biodizelskog goriva uzetog s vrha spremnika na filtar papiru nacijepljenom na MEA hranjivu podlogu (metoda membranske filtracije)



nakon 24 sata inkubacije

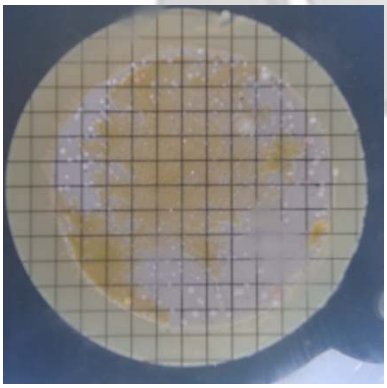


nakon 48 sati inkubacije

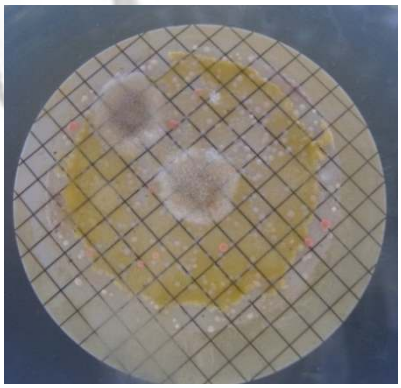


nakon 72 sata inkubacije

Slika 10. Izolirani mikroorganizmi iz uzorka biodizelskog goriva uzetog s dna spremnika na filtar papiru nacijepljenom na MEA hranjivu podlogu (metoda membranske filtracije)

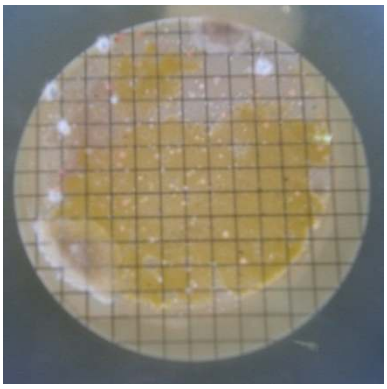


nakon 24 sata inkubacije



nakon 72 sata inkubacije

Slika 11. Izolirani mikroorganizmi iz uzorka biodizelskiog goriva uzetog s dna spremnika na filtar papiru nacijepljenom na TSA hranjivu podlogu (metoda membranske filtracije)



nakon 24 sata inkubacije



nakon 72 sata inkubacije

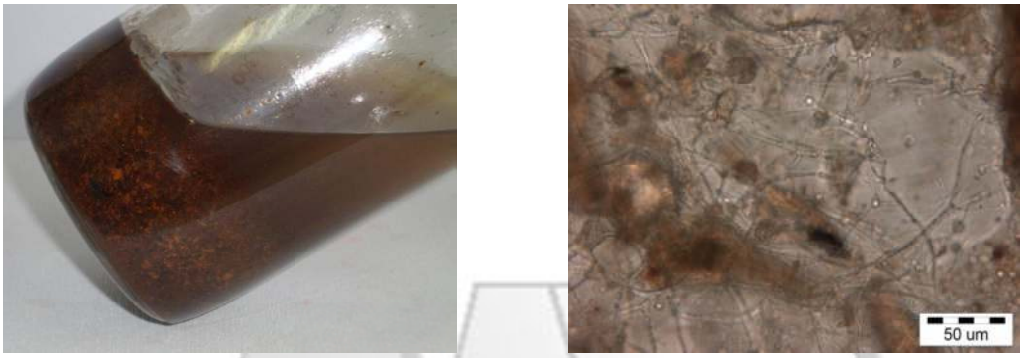
Slika 12. Izolirani mikroorganizmi iz uzorka biodizelskog goriva uzetog s vrha spremnika na filtar papiru nacijepljenom na TSA hranjivu podlogu (metoda membranske filtracije)

Analize goriva metodom mjerenja sadržaja adenozin trifosfata (ATP) u uzorcima goriva, pokazale su da je metoda brza i točna, te pokazuje i vrlo niske količine prisutnih mikroorganizama kada na hranjivim podlogama nije bilo rasta. Ispitivani uzorci s dna, sredine i vrha spremnika pokazali su da su količine ATP-a kreću od 0,2 cATP/mL na uzorcima goriva s vrha spremnika do 32,1 cATP/mL sa dna spremnika goriva. Kako je svaki sustav spremnik, dakle vrlo specifično postrojenje, svaki korisnik treba odrediti svoje granične vrijednosti količine cATP/mL koje se mogu tolerirati i ne predstavljaju opasnost. Trendovi odstupanja (porasta broja mikroorganizama) trebaju se pratiti i na temelju rezultata donose se odluke o primjeni biocida ili o čišćenju ako su rezultati cATP-vrlo visoki.

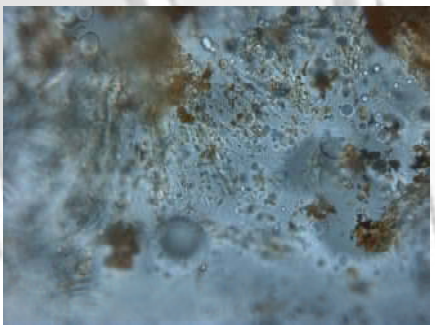
Ne postoje općenito prihvaćeni kriteriji za prihvatljive granice mikrobne kontaminacije goriva, pa je nužno promatrati kretanja i promjene u mikrobnoj kontaminaciji te kroz korelaciju s kemijskim i fizikalnim podacima definirati mikrobnu kontaminaciju za svaki sustav.[16] Broj mikroorganizama do 2 000 000 stanica po litri goriva neće utjecati na prozirnost goriva, prema tome kontaminacija goriva neće biti vizualno utvrđena na terminalima.[16] Potrebno je uz mikrobiološka ispitivanja redovito provoditi i kemijska ispitivanja. Karakteristike dizelskog i biodizelskog goriva koje najviše odstupaju od njihovih specifikacija su, ukoliko postoji i mikrobiološka kontaminacija, sadržaj vode, oksidacijska stabilnost, filtrabilnost, sedimenti i ukupna kiselost, pa upravo ti rezultati mogu biti pokazatelj mikrobne aktivnosti u sustavu proizvodnje, transporta i distribucije goriva. U spremnicima na terminalima (skladištima) u slučaju mirovanja goriva prisutni mikroorganizmi i otopljena voda iz atmosfere polagano se talože na dno spremnika. Mikroorganizmi imaju tendenciju prihvaćanja na površine i stvaranja biofilma kako bi se zaštitili od nepovoljnih uvjeta okoliša. Na dnu odvojena voda u slučaju nedreniranja spremnika uzrok je porasta broja mikroorganizama koji se nalaze na granici faza voda /ulje pri čemu iz ulja koriste ugljik kao izvor energije. Razvoj mikroorganizama u spremnicima pokazuje da se održavanju čistoće („good housekeeping“) u cijelom sustavu goriva, od njegove proizvodnje preko skladištenja do prodaje, treba posvetiti velika pozornost jer u svjetlu novih okolnosti, kao što je umješavanje biokomponenti, dostupnost goriva mikroorganizmima postaje puno veća. Osim održavanja spremnika i cjevovoda, obvezno je i korištenje odgovarajućih biocida koji trebaju zaustaviti

proliferaciju mikroorganizama u gorivu, kao i u moguće prisutnoj vodi. Takvi biocidi dostupni su na tržištu i upotrebljavaju se duž cijelog lanca proizvodnje i opskrbe goriva.

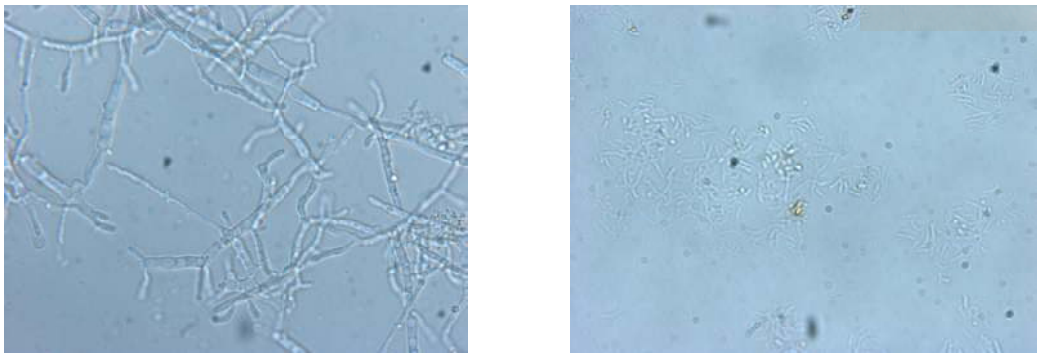
Učinjene su sljedeće mikroskopske snimke: taloga izuzetog sa stjenke spremnika biodizela, granice faza gorivo/voda dizelskog goriva (slike 13 i 14) i mikroorganizama iz tikvica mineralne podloge po Davisu nacijepljene s po 2% (v/v) biodizelskog i dizelskog goriva (slika 15). Vidljive su nakupine čestica korozije i mikroorganizama iz granice faza gorivo/voda dizelskog goriva (slika 14). Mikroskopske snimke taloga pokazuju prisutnost već dobro razvijenog micelija s uklopljenim česticama korozije (nitaste tvorevine) što ukazuje na veću starost infekcije (slika13).



Slika 13. Mikroskopska snimka uzorka biodizela sa stjenke dna spremnika prikazanog na slici lijevo. Vidljive su nakupine čestica korozije i mikroorganizama iz biofilma kao i niti micelija s uklopljenim česticama korozije.



Slika 14. Mikroskopska snimka zagađenog uzorka dizelskog goriva s granice faza gorivo/voda (povećanje 600x). Vidljive su nakupine čestica korozije i mikroorganizama iz pahuljastog sloja.



Slika 15. Mikroskopska snimka bakterija izraslih na tekućoj mineralnoj podlozi s 2 % (v/v) dizelskog goriva (desno) te biodizela (lijevo) kao jedinog izvora ugljika nakon 11 dana uzgoja (tresilica 130 o/min, 25 °C), povećanje 2000 x

Korozija, koja je posljedica mikrobne kolonizacije na metalnim površina spremnika i stvaranja biofilma, značajan je problem jer izaziva velike troškove u naftnoj industriji kao i u drugim vrstama industrijskih pogona. Mikrobiološki uzrokovana korozija (MIC) oštećuje stjenke spremnika što može dovesti do propuštanja spremnika. Uzorkom dizelskog goriva s biokomponentom nacijepljene su podloge za sulfatoreducirajuće bakterije. Nakon inkubacije utvrđena je prisutnost SRB bakterija u tri uzorka dizelskog goriva s biokomponentom te izostanak SRB u jednom uzorku. (slika 16).

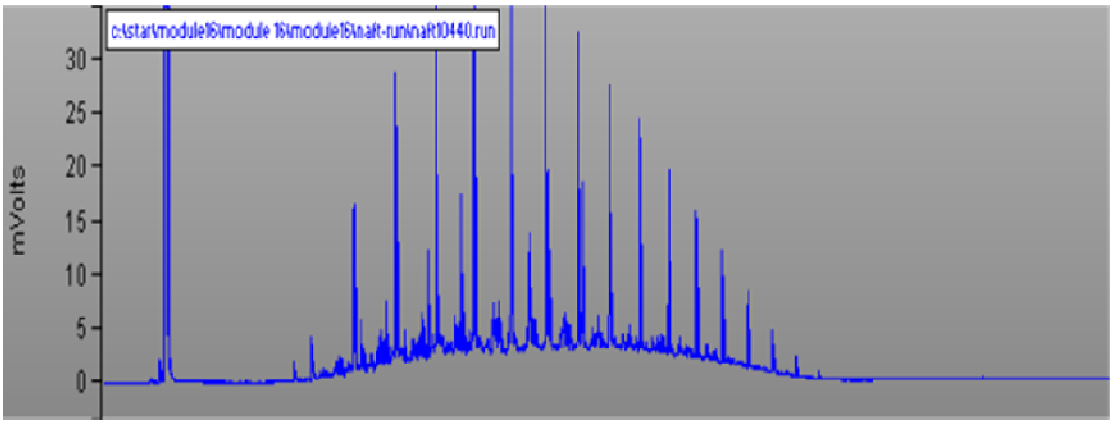


(a) (b)

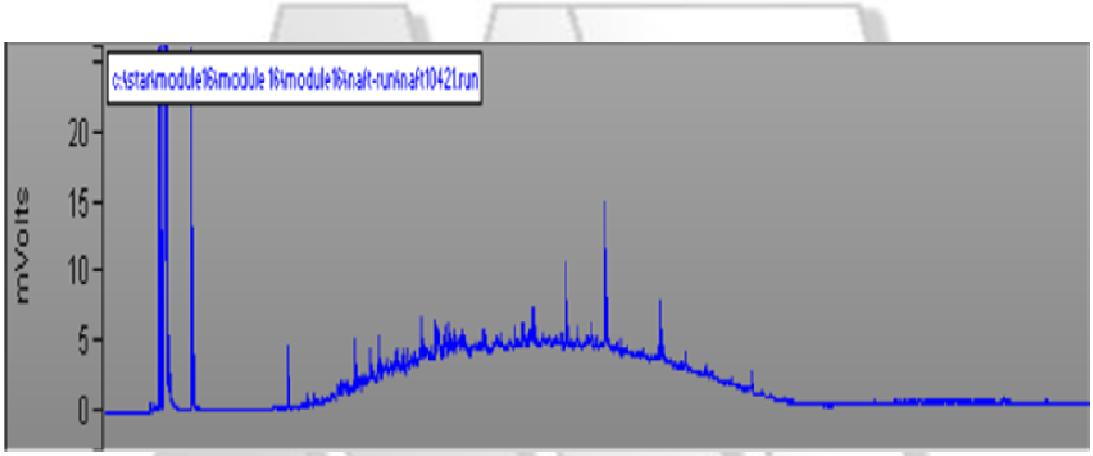
Slika 16. Sulfatoreducirajuće bakterije izolirane su s dna četri spremnika dizelskog goriva s biokomponentom (a) SRB su prisutne (b) SRB nisu utvrđene

U cilju dokazivanja sposobnosti biorazgradnje mikroorganizama prvo je uzgojena biomasa tako da su nacijepljene tekuće hranjive podloge MEA i TSA filtar papirima na kojima su izrasle kolonije mikroorganizama. Biomasa je dodana u mineralnu podlogu po Davisu zajedno s uzorcima dizelskog i biodizelskog goriva bez prisutnih mikroorganizama kao jedinim izvorom ugljika. Tako pripremljeni uzorci stavljeni su na tresilicu (25 °C, 130 o/min) i nakon jedanaest dana uzgoja ekstrahirani su tetrakloruglјikom. Višak otapala otparen je u struji zraka pri sobnoj temperaturi, a alikvot dobivenog ostatka kromatografski je analiziran. Kromatogrami su prikazani na slikama (Slike 17…20). Tetrakloruglјik je odabran kao ekstrakcijsko otapalo jer ne sadržava C-H (ugljik-vodik) vezu pa ne može utjecati na razlučivanje prisutnih ugljikovodika. Također je vrelište tetrakloruglјika (77 °C) znatno je niže od vrelišta ugljikovodika sadržanih u dizelskom gorivu, pa ga i to čini pogodnim otapalom za ekstrakciju (pik CCl_4 u plinskoj analizi eluira znatno ranije).

Na kromatogramu prikazanom na slici 17 vidljivo je da abiotska kontrola dizelskog goriva sadrži ugljikovodike od nC11 (undekana) do nC27 (heptakozana). Pik na početku kromatograma pripada tetrakloruglјiku. Izlaganjem goriva djelovanju mikroorganizama iz biomase (25 °C, 150 o/min, 11 dana) dolazi do drastičnog smanjenja sadržaja navedenih ugljikovodika što je vidljivo na slici 18. Može se zaključiti da mikroorganizmi iz biomase koriste ugljikovodike prisutne u dizelskom gorivu kao izvor hrane.

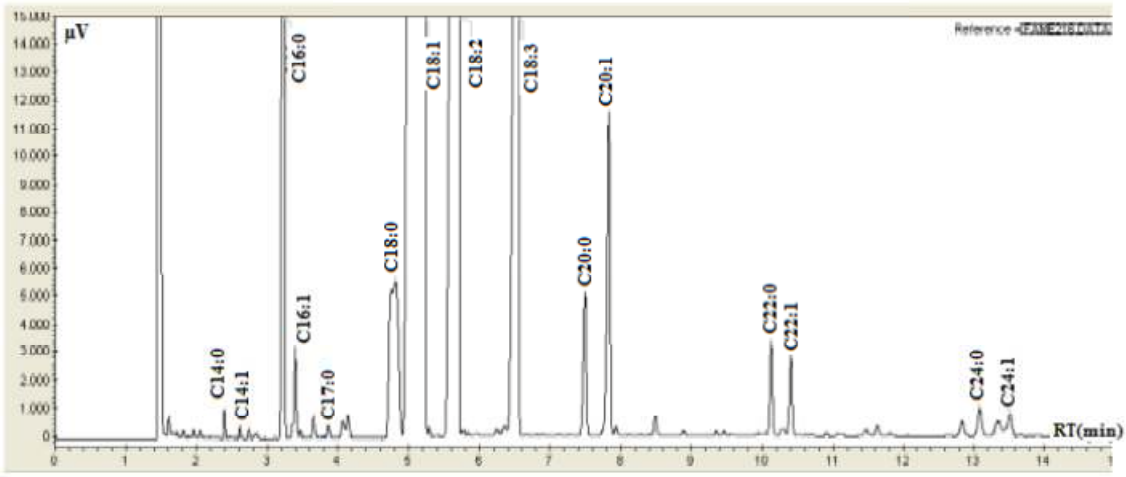


Slika 17. Kromatogram dizelskog goriva - abiotska kontrola (2% v/v dizelskog goriva bez mikroorganizama u mineralnoj podlozi po Davisu)

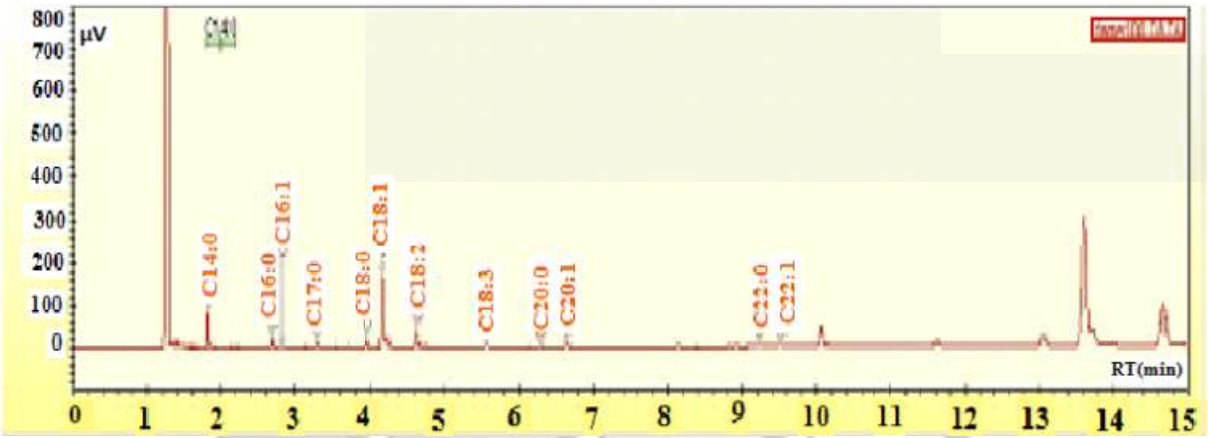


Slika 18. Kromatogram dizelskog goriva nakon razgradnje u laboratorijskim uvjetima (2% v/v dizela, 25 °C, 130 o/min, 11 dana)

Na kromatogramu čistog biodizela (Slika 19) uočljiva je prisutnost metilnih estera od C14:0 do C24:1 pri čemu najveći udjel otpada na estere C18:0, C18:1, C18:2 i C18:3. Nakon razgradnje goriva na mineralnoj podlozi, tijekom 11 dana uzgoja, uočljivo je drastično smanjenje sadržaja gotovo svih estera masnih kiselina.



Slika 19. Kromatogram biodizela (FAME) - abiotska kontrola (2% v/v biodizela bez mikroorganizama u mineralnoj podlozi po Davisu)



Slika 20. Kromatogram biodizela nakon razgradnje na mineralnoj podlozi Davis nakon 11 dana uzgoja (2 % v/v biodizela, 250C, 130 o/min, 11 dana)

Kromatogrami ekstrakta snimljeni nakon 11 dana uzgoja i razgradnje dizela i biodizela pokazuju da su oba goriva podložna razgradnji utjecajem mikroorganizama. Iako je dizelsko gorivo toksično, u spremniku su se razvili i održali mikroorganizmi na koje gorivo nema negativnog učinka. To pokazuju kromatogrami na kojima je vidljivo da je aktivnost mikroorganizma dovela do skoro potpunog nestanka goriva iz uzorka (slike 18,20). Biodizel (FAME) nije toksičan i nakon jedanaest dana u uvjetima laboratorijskog ispitivanja skoro je u potpunosti razgrađen u usporedbi s kontrolnim uzorkom (slika 20).

U radu je pokazano da mikroorganizmi u laboratorijskim uvjetima razgrađuju i dizelsko i biodizelsko gorivo što je svakako argument koji nameće potrebu održavanje lanca opskrbe. Kontrolirajući količinu mikroorganizama u lancu opskrbe tretmanima s biocidom pod kontrolu se stavlja i biokorozija te se može govoriti o zadovoljavajućim karakteristikama proizvoda.

Literatura

1. *M. Čagalj*, Diplomski rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2007
2. *B. Klofutar, J. Golob*, Microorganisms in diesel and in biodiesel fuels, Acta Chim. Slov., 54, (2007), 744-748
3. *D.Kiš, T. Jurić, R. Emert, I. Plašćak*, Alternativno gorivo- Biodizel; Poljoprivreda, 1 (2006)
4. *M. Svoljšak Jerman*, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Ljubljana, 2008
5. *C.C. Gaylarde, F.M. Bento, J. Kelly*, Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control, Revista Revista 0 de Microbiologia 30, (1999), 01-10
6. *V. Bobić*, Onečišćenje tla naftnim ugljikovodicima – Bioobnova, mogućnosti, učinkovitost, iskustva, Goriva i maziva, 44, 1, (2005), 9-34
7. *F.J. Passman*; Introduction to Fuel Microbiology, ASTM manual, 2003
8. *G.S. Dodos, T. Konstantakos, S. Longinos, F. Zannikos*, Effects of microbiological contamination in the quality of biodiesel fuels, Global NEST Journal, 14, 2, (2012), pp 175-182
9. Workshop on Microbial Growth (MBG) in Fuel Supply and Distribution Systems; A. Burrows, Tesco, Practical Experience with MBG Problems and Road Fuel Supply, Brussels, 2011
10. Workshop on Microbial Growth (MBG) in Fuel Supply and Distribution Systems; E. McFarlane, Shell representing the Energy Institute; Environmental factors that affect fuel system microbial growth, Brussels, 2011
11. *R. J. Simon*, How to Control Microorganisms in Diesel Fuel, www.allenfiltersinc.com
12. ASTM D 6974 – Standard Practice for Enumeration of Viable Bacteris and Fungi in Liquid Fuels – Filtration and Culture procedures.
13. ASTM D7687 – Standard Test Method for Measurment of Cellular Adenosine Triphosphate in FUel, Fuel/Water Mixtures and Fuel-Associated Water with Sample Concentration by Filtration
14. Izvor: Aqua Tools, http://www.aqua-tools.com/uk/
15. Orion Diagnostica, Easicult S test for detection of anaerobic sulphide generating bacteria
16. ASTM D 6469-8-Standard guide for Microbial Contamination in Fuels and Fuel Systems

RINSING THE MAGNESIUM HYDROXIDE PRECIPITATE OBTAINED FROM SEAWATER

Miroslav Labor, Ivana Bajić, Jelena Jakić, Vanja Martinac

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 combined method of rinsing the magnesium hydroxide precipitate obtained from seawater by substoichiometric (80 %) precipitation. In the first phases of rinsing in the decanting process, distilled water with pH of 4.81 was used, followed by alkalised distilled water with pH of 12.50. During multiple rinses on filter paper, alkalised distilled water was applied and then fresh distilled water (1, 2 and/or 3 times).
The purpose of the study is to determine the efficiency of the described method of rinsing of the magnesium hydroxide precipitate obtained from seawater with respect to the reduction of mass fraction of boron (III) oxide, as well as calcium oxide, in calcined magnesium oxide.
The experimental results indicate that the CaO content in samples examined becomes more significantly reduced only after rinsing on filter paper.
The experimental results also indicate that the sequence of rinsing on filter paper should start with the alkalised distilled water with increased pH value in order to attain a significant B_2O_3 reduction in calcined magnesium oxide.

Keywords: substoichiometric precipitation, rinsing method, magnesium oxide from seawater, B_2O_3 content.

INTRODUCTION

Seas and oceans, which cover more than 70 % of the surface of our planet, with their huge food, energy and raw materials potential, and with an extraordinary role in the overall ecosystem, have been attracting increasing interest of today's mankind, the more so as the continuous exploitation of mineral deposits on the Earth reduces the supplies of mineral resources in land.
A large amount of magnesium in seawater (0.13 % magnesium [1] in the total mass of seas and oceans), and the lack of other excellent mineral deposits in land (magnesite primarily) have contributed to the application and development of technological processes for obtaining magnesium oxide from seawater in industrially developed countries [2-6].
Magnesium oxide is a very good refractory material due to its high level of refractoriness (it melts at 283 ± 40 °C), it is chemically inert to the action of many acids, acid gases, base slags and neutral salts, and reacts with carbon only above 1800 °C.
Magnesium oxide obtained from seawater contains B_2O_3 as impurity. The presence of B_2O_3 adversely affects the quality of refractory magnesium oxide because the mechanical resistance of such materials significantly decreases at high temperatures if the content of B_2O_3 increases, and this also reduces the modulus of elasticity.
This study has examined the effect of the combined rinsing method (2+3) in the process of decanting (2 times with distilled water and 3 times with alkalised distilled water of pH = 12.50), and also on filter paper with the change in the sequence of rinsing with rinsing agents applied. After the residue on the filter paper was rinsed 2 times with alkalised distilled water with a pH of 12.50, it was rinsed with fresh distilled water, with pH of 4.81, up to three times.
The purpose of this study was to determine the effectiveness of the described method of rinsing of the magnesium hydroxide precipitate obtained from seawater by substoichiometric precipitation, with the addition of 80 % of the stoichiometrically required quantity of dolomite lime as the precipitation agent, on the reduction of the mass fractions of B_2O_3 and CaO in calcined magnesium oxide.

MATERIALS AND METHODS

Seawater used to obtain magnesium oxide was taken at the location of the Oceanographic Institute in Split.

The composition [7] of seawater used for precipitation of magnesium hydroxide was:

MgO = 2.021 g dm^{-3} and CaO = 0.568 g dm^{-3}.

Dolomite used as the precipitation agent in obtaining magnesium hydroxide from seawater was taken at the Đipalo - Sinj location. The chemical composition of the sample was determined by standard analysis [HRN B.B8.070].
The composition of the 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 % and Fe_2O_3 = 0.071 %.

In order to prevent lime contamination on the magnesium hydroxide precipitate the seawater was pre-treated to remove bicarbonate (HCO_3^-) and carbonate (CO_3^{2-}) ions. This was done by adding a defined quantity of H_2SO_4 with on-line control through pH measurement (pH = 3.8–4.0) and degassing the acidified water to remove the released CO_2. Degassing was accomplished in a desorption tower by blowing air. The flow rate of the compressed air was Q = 120 $dm^3\ h^{-1}$, and the volumetric flow rate of seawater through the desorption tower was Q = 6 $dm^3\ h^{-1}$. After the pre-treatment of the seawater, a calculated amount of dolomite lime was added to precipitate magnesium hydroxide.

The experiments were carried out with substoichiometric precipitation, with the addition of 80 % of the stoichiometric quantity of dolomite lime. The experimental procedure used to obtain the magnesium hydroxide precipitate was similar to that employed in our previous investigation [8].

After the sedimentation of the magnesium hydroxide precipitate, decanting and rinsing of the precipitate with the rinsing agent was carried out.
Rinsing by decanting (with about 1 dm^3 of the rinsing agent) was performed by the combined method (2+3), using in the first phases of rinsing the distilled water with pH of 4.81 (2 times), and then the alkalised distilled water with pH of 12.50 (3 times). The time of contact with the rinsing solution was about 30 minutes, i.e. until the precipitate settled again before the following decanting. The rinsing of the precipitate by decanting was followed by filtering on a number of funnels (blue ribbon filter paper) in order to remove the liquid phase. The rinsing agent used on filter paper was also the combination of distilled water with the pH value of 4.81 and alkalised distilled water with the pH value of 12.50, but with the reversed sequence of application of the rinsing agent and the number of rinses with distilled water. Therefore, rinsing with alkalised distilled water two times was followed by a single and/or multiple (up to 3 times) rinsing with fresh distilled water. With regard to the method and the number of rinses of the magnesium hydroxide precipitate and the rinsing agent used, 5 magnesium hydroxide samples were prepared.
After completed filtration, the rinsed precipitate was dried in a dryer at 105 ^oC, and then calcined in a muffle furnace at 950 ^oC, for 5 hours. This process yields calcined magnesium oxide that contains impurities.
The samples of calcined magnesium oxide obtained by substoichiometric 80% precipitation, differing among themselves by the number of rinses with the indicated rinsing agents in the combined method, were examined for their chemical composition regarding B_2O_3 and CaO. The calcium oxide content in the magnesium oxide samples examined was determined complexometrically. The boron content in the magnesium oxide samples examined was determined potentiometrically. The variation coefficient for the method applied [9] is ± 1 %. The results shown represent the average of a number of measurements (5 analyses in each case).

RESULTS AND DISCUSSION

The experimental part of the study examined the combined rinsing method (2+3) using, in the first phases of rinsing of the magnesium hydroxide precipitate, during decanting, the fresh distilled water with pH of 4.81, and then the alkalised distilled water with pH of 12.50.

During multiple rinses on filter paper, the combined rinsing method (2+3) was also used, but in the first phases of rinsing on filter paper alkalised distilled water with pH of 12.50 was used, followed by rinsing with fresh distilled water (up to 3 times) in order to determine the minimum number of rinses with distilled water on filter paper.

The purpose of this study was to determine the effectiveness of the described method of rinsing of the precipitate of magnesium hydroxide obtained by substoichiometric (80 %) precipitation from seawater both on the reduction of the mass fraction of boron (III) oxide and the mass fraction of calcium oxide in calcined magnesium oxide.

Table 1 shows the operating conditions during rinsing of the magnesium hydroxide precipitate by decantation as well as the results obtained for examination of the content of boron (III) oxide and calcium oxide in magnesium oxide obtained from seawater by substoichiometric precipitation with the addition of 80 % of the stoichiometric quantity of dolomite lime as the precipitation agent.

Table 1. Operating conditions in rinsing of the magnesium hydroxide precipitate from seawater by decantation and chemical composition of obtained MgO samples (80 % precipitation)

No of samples	Rinsing agent	No of rinses by decantation	B_2O_3	CaO
			mass %	
1	Distilled water (pH = 4.81) + Alkalised distilled water (pH = 12.50)	2+3	0.128	2.24

Table 2 shows the operating conditions during rinsing of the magnesium hydroxide precipitate by decantation and on filter paper as well as the chemical composition of obtained MgO samples (80 % precipitation). Five samples of MgO (80 % precipitation) were prepared, differing in the method of rinsing of the magnesium hydroxide precipitate with the applied rinsing agent.

- SAMPLE 1 – the magnesium hydroxide sample was rinsed by decantation by the combined method (2+3), i.e. 2 times by distilled water with pH = 4.81 and 3 times by alkalized distilled water with pH = 12.50.

- SAMPLE 2 – after rinsing by decanting by the combined method (2+3), i.e. 2 times by distilled water with pH = 4.81 and 3 times by alkalized distilled water with pH = 12.50, the magnesium hydroxide sample was rinsed by the combined method (2+1), i.e. 2 times by alkalized distilled water of pH = 12.50 and once by distilled water pH = 4.81 on filter paper.

- SAMPLE 3 – after rinsing by decanting by the combined method (2+3), i.e. 2 times by distilled water with pH = 4.81 and 3 times by alkalized distilled water with pH = 12.50, the

magnesium hydroxide sample was rinsed by the combined method (2+2), i.e. 2 times by alkalized distilled water of pH = 12.50 and 2 times by distilled water pH = 4.81 on filter paper.

- SAMPLE 4 – after rinsing by decanting by the combined method (2+3), i.e. 2 times by distilled water with pH = 4.81 and 3 times by alkalized distilled water with pH = 12.50, the magnesium hydroxide sample was rinsed by the combined method (2+3), i.e. 2 times by alkalized distilled water of pH = 12.50 and 3 times by distilled water pH = 4.81 on filter paper.

- SAMPLE 5 – without rinsing of magnesium hydroxide precipitate.

Table 2. Operating conditions in rinsing of the magnesium hydroxide precipitate from seawater by decantation and on filter paper and chemical composition of obtained MgO samples (80 % precipitation)

No of samples	Rinsing agent	No of rinses on filter paper	B_2O_3	CaO
			mass %	
2*	Alkalised distilled water (pH = 12.50) + Distilled water (pH = 4.81)	2+1	0.119	1.79
3*		2+2	0.117	1.75
4*		2+3	0.116	1.55
5	Without rinsing of $Mg(OH)_2$ precipitate	-	0.218	2.49

*After rinsing by the combined method of decanting (2+3), magnesium hydroxide samples were rinsed by the combined method on filter paper.

The results indicate that the magnesium oxide obtained by substoichiometric (80 %) precipitation (Table 2, sample 5) contains an increased mass fraction of B_2O_3 (0.218 mass %), and an increased mass fraction of CaO (2.49 mass %), if the magnesium hydroxide precipitate was not rinsed after sedimentation. The increased content of impurities adversely affects the quality of the refractory magnesium oxide obtained from seawater. According to N. Heasman [5], the upper limit of B_2O_3 impurity in refractory materials based on magnesium oxide from seawater should not exceed 0.05 mass %.

Previous studies [10-12], carried out in order to reduce the B_2O_3 content in calcined magnesium oxide, indicate a very positive effect of the rinsing agent with an increased pH value in rinsing the magnesium hydroxide precipitate.

Table 1 shows that when the magnesium hydroxide precipitate (sample 1) is rinsed using the combined method (2+3) in decanting, i.e. 2 times with distilled water and 3 times with alkalised distilled water, the B_2O_3 fraction is reduced by 41 % relative to the B_2O_3 fraction in samples

prepared without rinsing the precipitate, and amounts to 0.128 mass %, while the CaO fraction is reduced by 10 % and amounts to 2.24 mass %.

If fresh distilled water (pH = 4.81) is applied in the first phases of rinsing by decanting (2 times) followed by repeated (3 times) rinses by alkalised distilled water of higher pH value (12.50), it is evident that this method of rinsing significantly affects the reduction of the B_2O_3 fraction in calcined magnesium oxide, while the reduction of the CaO content is not significant.

In order to further reduce the content of B_2O_3 and CaO, it is necessary to continue rinsing on filter paper as well. Results in Table 2 indicate that further rinsing on filter paper contributes to additional reduction of CaO and B_2O_3 content in samples examined. Therefore, after filtering, the samples were also subjected to rinsing by the combined method (2+3), but with the reversed sequence of application of the rinsing agents. In the first phases of the rinsing process (2 times), alkalised distilled water (pH = 12.50) was used. Specifically, previous studies [13] have shown that the number of rinses on filter paper with alkalised distilled water need not be higher than 2. Repeated rinses on filter paper were then performed with distilled water with the pH value of 4.81. The number of rinses was up to three times.

If rinsing is continued on filter paper by the combined method (2+1), i.e. after rinsing by alkalised distilled water with pH of 12.50 two times, a single rinse by fresh distilled water with pH of 4.81 takes place, the B_2O_3 fraction in calcined magnesium oxide (sample 2) amounts to 0,119 mass %, i.e. the results obtained show its reduction by 45 % relative to the B_2O_3 fraction in samples prepared without rinsing the precipitate. Further rinsing on filter paper by the combined method (2+1) contributes to further reduction of the B_2O_3 fraction by 7 % relative to sample 1 which was rinsed only by decanting.

If the number of rinses with distilled water on filter paper in the combined method is increased (2+2) (sample 3) and/or (2+3) (sample 4), it is evident that the B_2O_3 fraction in samples examined is not significantly reduced in comparison to the B_2O_3 fraction in sample 2. Continuation of rinsing on filter paper by the combined method (2+1), (2+2) and/or (2+3) contributes to a significant reduction of the CaO fraction in samples examined. A gradual reduction of the CaO fraction is observed in samples examined, indicating that the combined rinsing method (2+3) on filter paper (sample 4) is more effective than the combined method (2+2) (sample 3), or the combined method (2+1) (sample 1).

With this method of rinsing, the fraction of CaO in sample 4 amounts to 1.55 mas. %, i.e. it is reduced by 38% relative to the fraction of CaO in sample 5 which was prepared without rinsing the magnesium hydroxide precipitate (2.49 mass %).

A comparison of results obtained also indicates that the CaO content in samples examined is more significantly reduced only after rinsing on filter paper. The results indicate that alkalised distilled water should be used first in the sequence of application of rinsing agents on filter paper.

CONCLUSIONS

The application of fresh distilled water (pH = 4.81) in the first phases of rinsing of the magnesium hydroxide precipitate by decanting (2 times) and then repeated (3 times) application of alkalised distilled water with increased pH value (12.50) significantly affects the reduction of the B_2O_3 mass fraction in calcined magnesium oxide, while the reduction of the CaO fraction is not significant, and rinsing should be continued on filter paper.

Continued rinsing on filter paper by the combined method (2+1), (2+2) and/or (2+3) contributes to a significant reduction of the CaO content in samples examined. The combined rinsing method (2+3) on filter paper is more effective than the combined method (2+1) and/or (2+2), and contributes to the reduction of the CaO fraction in the MgO samples (80 % precipitation) to the range from 2.49 mass % to 1.55 mass %, i.e. the CaO content is reduced by 38 %.

The sequence of using the rinsing agents on filter paper should start with alkalised distilled water.

The combined rinsing method (2+3) in decanting and (2+3) on filter paper, with the application of alkalised distilled water with pH of 12.50 in repeated rinsing in the decanting process and in the first phases of rinsing on filter paper, provides for a reduction of the B_2O_3 fraction in MgO samples (80 % precipitation) to the range from 0.218 mass % to 0.116 mass %, i.e. the B_2O_3 content decreases by 47 %.

REFERENCES

[1] K. A. Sverdrup, A. B. Duxbury, A. C. Duxbury, Fundamentals of Oceanography, 5th Edition, McGraw Hill, Toronto, 2006.
[2] V. Martinac, Magnezijev oksid iz morske vode, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010., on line (2011-12-08), URL: http://www.ktf-split.hr/bib/MgO_iz_morske_vode.pdf
[3] 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.
[4] M. A. Shand, The Chemistry and Technology of Magnesia, Wiley, New York, 2006.
[5] N. Heasman, New developments in seawater magnesia, Gas wärme International, **28** (1979) No. 6-7, pp. 392- 397.
[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** (1980) No. 3, pp. 329-335.
[7] K. Grasshoff, Methods of seawater analysis, 3rd ed., Verlag, 1999.
[8] M. Labor, M. Tolo, V. Martinac, J. Jakić, *The MgO (80 % precipitation) from seawater*, Proceedings of the International Conference on Materials, Processes, Friction and Wear, MATRIB 2013, (Editors Ž. Alar, S. Jakovljević and S. Šolić), Zagreb: Croatian

Society for Materials and Tribology, 27th-29th June 2013., Vela Luka, Croatia, pp. 248-254.

[9] F. Culkin, The major constituents of sea water, in: Chemical Oceanography, (Editors J. P. Riley and G. Skirow), Vol. 1., Academic Press, London, 1975., pp.136-151.

[10] V. Martinac, N. Petric, M. Labor, V. Tripalo, B_2O_3 in Magnesium Oxide from Seawater, The Journal of Global Issues and Solutions [on line], III, 2003, No.4, 1-8, [cited 2003-07-07].

[11] V. Martinac, M. Labor, N. Petric, Boric oxide in seawater derived magnesia, Indian J. Mar. Sci., 33 (2004) No.3, pp. 226-230.

[12] V. Martinac, M. Labor, N. Petric, B_2O_3 and CaO in magnesium oxide from seawater, Mater. Tehnol., 40 (2006) No.2, pp. 65–68.

[13] Z. Županović, V. Martinac, Utjecaj sredstva za ispiranje na smanjenje B_2O_3 u magnezijevu oksidu dobivenom nestehiometrijskim načinom taloženja iz morske vode, Bilten 13. Tehnologijada studenata tehnoloških fakulteta RH i BiH, CD-ROM, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, 03-08.05.2009., Umag, 2009., p. 1.

RASTEZNA SVOJSTVA FINIH ŽENSKIH ČARAPA S GAĆICAMA

TENSILE PROPERTIS OF FINE WOMEN`S PANTYHOSE

Miloš Lozo[1], Zlatko Vrljičak[2]

[1] Tvornica čarapa 8.mart d.o.o, Subotica, Srbija
[2] Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, baruna Filipovića 28a, Zagreb, Hrvatska

Techicalc paper / Stručni rad

Abstract
The paper examines the characteristics of hosiery machines used in the production of fine women's pantyhose and gives pantyhose measurements for different sizes according to the standard. A single cylinder hosiery machine of fineness E32, cylinder diameter 100 mm (4e˝) which knitted with 400 needles was used in the production of the samples. Three groups of pantyhose were made using different yarns. Polyamid filament yarns of fineness of 22, 33 and 56 dtex and the breaking elongation of 30% and those of elastane fineness 22 dtex that have the breaking elongation greater than 52 to 284% were used. In the process of hosiery design and production, knitting density was varied in the sock parts covering the foot, lower leg, thigh, as well as the hips and waist. On the incomplete produced hosiery tensile properties of the mentioned parts were measured and the compression forces on the leg were given.

Keywords: textile, knit, hosiery, fine, women's, polyamide, structure, tensile properties

Sažetak
U radu su navedene značajke čaraparskih automata na kojima se izrađuju fine ženske čarape s gaćicama. Također su prema stadnardu navedene izmere čarapa s gaćicama za određene odjevne veličine. Za izradu uzoraka čarapa korišten je jednocilindrični čaraparski automat finoće E32, promjera cilindra 100 mm (4e˝) koji je pleo s 400 igala. Izrađivane su tri grupe čarapa s gaćicama s različitim pređama. Korištene su poliamidne filamentne pređe finoće 22, 33 i 56 dtex koje imaju prekidnu rastezljivost oko 30% te elastanske finoće 22 dtex koje imaju prekidnu rastezljivost veću 52 do 284%. Prilikom projektiranja i izrade čarapa mijenjana je gustoća pletenja u dijelu koji obuhvaća stopalo čarape, potkoljenični i nadkoljenični dio noge te kukove i struk tijela. Na izrađenim nedorađenim čarapama mjerena je rastezljivost čarape u navedenim dijelovima i navedene sile pritiska na nogu.

Ključne riječi: tekstil, pletivo, čarapa, fina, ženska, poliamid, struktura, rastezanje

UVOD

Ženska fina čarapa produkt je umjetnosti, kulture, civilizacije, dizajna, tehnike i tehnologije. Kao odjevni predmet uveliko određuje modni stil i način oblačenja žena. Fine ženske čarape i čarape s gaćicama izrađuju se na čaraparskim automatima. To su najsavršeniji strojevi za izradu pletiva koji rade u CAD/CAM sustavu i izrađuju se u različitim konstrukcijskim oblicima već prema vrsti i namijeni čarape. Tako npr. postoje čaraparski automati za izradu klasičnih kratkih muških čarapa, dječjih čarapa, sportskih čarapa te finih ženskih čarapa i čarapa s gaćicama. U ovim i drugim grupama postoje podgrupe na kojima se mogu izrađivati čarape s različitim uzorcima. Razvoj i usavršavanje čaraparskih automata omogućuje da se na istom stroju izrađuju različiti oblici i veličine čarapa, ali jedne grupacije. Čaraparski automati danas su opremljeni suvremenim procesorima i radnim memorijama koje pamte oko 50 programa različitih veličina, uzoraka i oblika čarapa, što u mnogome olakšava pripremu, izradu i proizvodnju čarapa. Dobrim poznavanjem instaliranog programskog sustava može se složiti upravljački program koji automatski upravlja izradom serije čarapa različitih veličina. Upravljanje i kontrola rada čaraparskih automata je omogućena putem interneta [1-3].

PODJELA I OZNAČAVANJE ČARAPA

Ženske fine čarape mogu se podijeliti u različite grupe. Često se prema duljini dijele na kratke čarape ili sokne, dokoljenice (čarape do koljena), dugačke čarape, dugačke samostojeće čarape i čarape s gaćicama ili hula-hop čarape, slika 1. U poslijednjih nekoliko godina, u ljetnim vremenima veoma su uobicajne tzv. stopalice.



a) b) c) d)

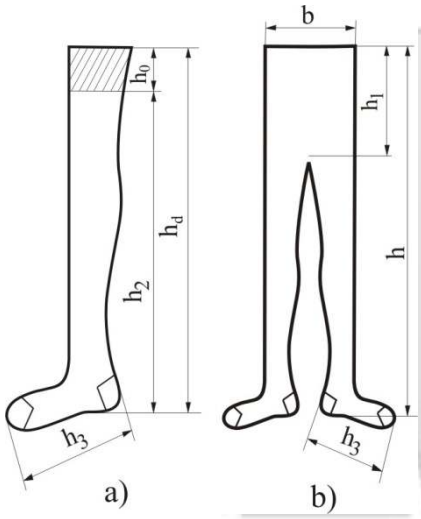
Slika 1. Fine ženske čarape: a) sokna, b) dokoljenka, c) samostojeća čarapa (sa čipkom) i d) čarape s gaćicama (hula-hop čarape)

U proizvodnji čarapa koriste se standardi kojima se utvrđuje način označavanja veličina čarapa. Standardi se u pojedinim zemljama međusobno razlikuju. Ponekad se na omotima (ambalaži, paketićima) čarapa susreću različite međusobno usklađene veličinske oznake. Standardi za označavanje veličina čarapa najčešće se odnose za sve čarape u širokoj potrošnji, bez obzira na vrstu i način njihove izrade. U Hrvatskoj se čarape za mušku i žensku djecu označavaju konvencionalnim brojevima od 0 do 12, ovisno o dužini stopala djeteta kojem je čarapa namijenjena [4]. Veličine muških i ženskih čarapa za odrasle osobe

označavaju se brojevima od 8,5 do 12,5, također ovisno o veličini stopala osobe kojoj je čarapa namijenjena [5,6]. U tabeli 1, navedene su izmjere za pojedine dijelove čarapa s gaćicama, a na slici 2, prikazana je dugačka čarapa i čarape s gaćicama s navedenim izmjerama.

Tabela 1. Izmjere za fine ženske čarape s gaćicama, [5,6]

Značajke	**Čarape s gaćicama**			
Oznaka veličine	8,5 do 9	9,5 do 10	10,5 do 11	11,5 do 12,5
Tjelesna dužina stopala, cm	23 do 24	25 do 26	27 do 28	29 do 32
Dužina čarapa s gaćicama, h, cm	82 do 88	88,1 do 94	94,1 do 100	100,1 do 110
Dubina gaćica, h_1, cm	30 do 32	32,1 do 34	34,1 do 36	
Dužina čarape u stopalu, h_3, cm	20 do 22		22,1 do 25	
Polovica opsega struka, b, cm	23 do 25	25,1 do 26	26,1 do 28	



Slika 2. Izmjere finih ženskih čarapa: a) dugačka čarapa i b) čarape s gaćicama (hula-hop čarape)

Veoma se često čarape proizvode na jednom kraju svijeta, a prodaju na drugom. Zbog toga se oznake o veličinama čarapa žele pojednostaviti i internacionalizirati. Mnogi veliki proizvođači ili distributeri na omotnicama čarapa stavljaju oznake za veličine koje povezuju visinu i masu tijela žene kojoj je čarapa namijenjena. U odnose se stavljaju različite tjelesne visine i mase pa u svijetu postoje i različite tabele. U prilogu je navedena jedna češće korištena tabela u Europi u kojoj su oznake svrstane u tri grupacije: S - small, M – medium i L – large, tabela 2, [7].

Tabela 2. Oznake veličina finih ženskih čarapa s gaćicama zasnovane na masi i visini tijela

Tjelesna visina, cm	**Veličine**	**Masa tijela, kg**								
		do 50	51-55	56-60	61-65	66-70	71-75	76-80	81-85	86-90
	do 150									
	151 - 155									
	156 - 160			S			M		L	
	161 - 165									
	166 - 170									
	171 - 175									
	176 - 180									
	181 - 185									

S – small - mali, **M** – midium – srednji i **L** – large – veliki

PREĐE ZA IZRADU FINIH ŽENSKIH ČARAPA

Fine ženske čarape imaju različite namjene pa se koriste u različitim prigodama, a izrađuju se pređama različitih sirovinskih sastava, struktura i finoća. Veoma se rijetko čarape izrađuju samo s jednom pređom ili pređom jednog sirovinskog sastava, strukture, a time i svojstava. Za izradu finih ženskih čarapa najčešće se koriste tri bitno različite pređe. Prva je temeljna s kojom se izrađuje gotovo cijela čarapa i ona je najčešće poliamidna filamentna pređa, prekidne rastezljivosti oko 30%. Druga je pređa također poliamidna, nešto grublja i koristi se kod izrade okrajka čarape ili vrška čarape kod prstiju. Treća je pređa elastanska koja se može koristiti pri izradi elastičnog okrajka čarape ili kao platirna preko cijele duljine čarape te ima prekidnu rastezljivost oko 250%. Ovisno o namjeni i funkciji čarape, u osnovi se koristi nekoliko vrsta pređa i to:

- Teksturirane filamentne pređe od poliamidnih vlakana, (PA obične, multi, micro...),
- Elastanske gole pređe od poliuretanskih vlakana, PU, (Lycra, Dorlastan, Creora,),
- Obavijene elastanske pređe, PU + PA, (različiti načini obavijanja – jednostruko, dvostruko, zračno i sl. …),
- Glatka pređa od poliamidnih vlakana, PA, (različith poprečnih presjeka, sjaja i sl.)
- Poliesterske pređe, PES.

Teksturirane filametne pređe

Osnovni material od kojih se izrađuju fine ženske čarape za masovnu proizvodnju je poliamidna teksturirana filamentna pređa (PA) i to PA 6.6. Na tržištu se koristi i pređa PA 6 koja ima manju elastičnost i otpornost na temperaturu nego PA 6.6. Zbog toga su dimenzije čarapa u nedorađenom stanju veće nego kod čarapa ispletenih od PA 6.6. U procesu bojadisanja filamenti pređa PA 6 imaju veći afinitet prema vezivanju molekula boja. Takve se pređe koriste kod izrade kratkih čarapa i dokoljenica. Za izradu finih ženskih čarapa najčešće se koriste finoće pređa 13 dtex f5 do 110 dtex f34, (13 dtex = 10 000 m ima masu 13 g, uvijetni promjer pređe oko 0,05 mm). Broj filamenata u pređi određuje mekoću čarape. Povećanjem broja finijih filamenata (micro pređe) dobije se veoma ugodan opip čarape. Udvojene poliamidne pređe tipa 33 dtex f10 x 2, 44 dtex f13 x 2 i 78 dtex f23 x 2 koriste se u procesu šivanja čarapa.

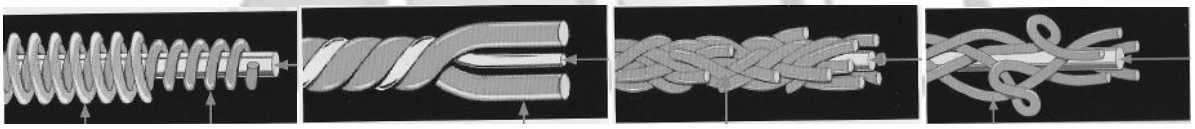
Elastanske gole pređe

Za povećavanje udobnosti priljeganja fine ženske čarape na nogu, na različite se načine koriste gole elastanske pređe. U jedan se red pletiva mogu uplitati jedna poliamidna filamentna pređa i jedna elastanska. Također se u jedan red može uplitati jedna poliamidna pređa, a u drugi red jedna elastanska. Zbog dobivanja određenog pritiska čarape na nogu ove se pređe dovode u zonu pletenja u istegnutom stanju. Opterećenje elastanske predje je direktno proporcionalno s finoćom pređe. Pređe manjih brojeva finoća imaju manje opterećenje. Elastanske pliuretanske pređe ne apsorboju boju već se na njih pigmentiraju

molekule boje. U proizvodnji se koriste u kombinaciji s glatkim i teksturiranim predama. Najčešće finoće ovih pređa koje se koriste u izradi finih ženskih čarapa su 13, 17, 22 i 44 dtex. Za izradu elastičnog okrajka često se koriste pređe finoća od 130, 150, 156, 195 i 235 dtex.

Omotane elastanske pređe

Ove se pređe proizvode na način da se gole elastanske pređe omotaju s poliamidnim teksturiranim ili glatkim predama, ili nekim drugim predama. Ovisno o traženim svojstvima pređa i njihovoj primjeni, koriste se različite tehnike omatanja elastanskih pređa, slika 3. Najčešća tehnika omatanja je da se jedna elastanska pređa omota s jednom ili dvije poliamidne teksturirane pređe. Omatanje se obavlja u istegnutom stanju. Malo složenija tehnika je da se navedene pređe končaju. Međutim, elastanska se pređa može omatati prirodnim vlaknima poput pamuka i vune. Za izradu veoma skupocijenih proizvoda koristi se zračno-mlazna tehnika omatanja elastanskih pređa. Ovo su veoma fine pređe koje imaju uvijetni promjer oko 0,07 mm. Kad se s njima izrađuju očice tada se one istežu i do 200% pri čemu im promjer opada na 0,04 mm. Na osnovi navedenog može se uočiti da se radi o veoma osjetljivim i deformabilnim predama za čiju se proizvodnju koriste veoma sofisticirana CAD/CAM postrojenja. Usprkos snažnoj tehnološkoj opremi, vrijeme proizvodnje jednog kilograma ovakve pređe je dugotrajno pa je na tržištu pređa veoma skupa. Jedan dio finih ženskih čarapa koje se koriste u svečanim prilikama se izrađuje korištenjem glatkih i omotanih pređa. Črape izrađene s ovakvim predama su najskuplje na tržištu. Suvremene, veoma luksuzne i elegantne fine ženske čarape izrađuju se korištenjem navedenih pređa i različitih prepleta na najmodernijim čaraparskim automatima finoće E32 ili E34. Na tržištu su poznte ovakve čarape s povećanom kompresijom i dobrim priljeganjem uz nogu. U proizvodnji se često koriste pređe finoća 17 dtex +17 dtex f5 do 78 dtex +44 dtex f13.



Slika 3. Različiti oblici omotanih elastanskih pređa koji se koriste u izradi finih ženskih čarapa

Glatke pređe

Na tržištu se izrađuju u efektu mat, polusjajna i sjajna filametna glatka peđa. Efekat visokog sjaja finih ženskih čarapa dolazi od sjajne glatke pređe. One se koriste u kombinaciji s golim i omotanim elastanskim predama. Prilikom pletenja čarapa u jedan se red može uplitati glatka PA pređa, a u drugi red elastanska pređa. S glatkom se predom dobije veća visina reda očica, a s elastanskom predom manja visina reda očica. Elastanska je pređa znatno skuplja od glatke PA filamentne pređe pa se na ovaj način izrađuju jeftinije ženske čarape. Filamenti koji oblikuju glatke pređe u poprečnom presjeku mogu biti trokutasti, okrugli ili elipsasti te četverokutni. Pojedini profili filamenata koriste se u razliličitim kombinacijama s određenim elastanskim predama kako bi se dobio poseban opip a time i osjećaj udobnosti pri upotrebi čarapa. Cijene glatkih filamentnih pređa približno su jednake cijenama

teksturiranih filamentnih pređa. U industriji izrade finih ženskih čarapa najčešće se koriste finoće 17 dtex f3 do 78 dtex f34.

Poliesterske pređe

Poliesterske filamentne pređe se znatno manje koriste u izradi finih ženskih čarapa. Za to postoje različiti razlozi, kako tehnološki i ekonomski tako i modni razlozi i razlozi udobnosti pri nošenju. U poslijednjih desetak godina na svijetskom se tržištu koristi oko 90% PA filamentnih pređa i 10% PES filamentnih pređa u izradi finih ženskih čarapa. U izradi finih čarapa poliesterska pređa najčešće dolazi obojena. S različitim bojama PES pređa i njihovim kombinacijama s PA filamentnim pređama te različitim prepletima izrađuju se određeni uzorci i efekti na čarapama. PES pređe često se koriste kod označavanja veličina čarapa u sirovom stanju. Oznaka od PES pređe se uplete sa unutrašnje strane okrajka čarape i daje informaciju o konfekcijskoj veličini čarape. Najčešće finoće PES filamentnih pređa su 34 do 84 dtex

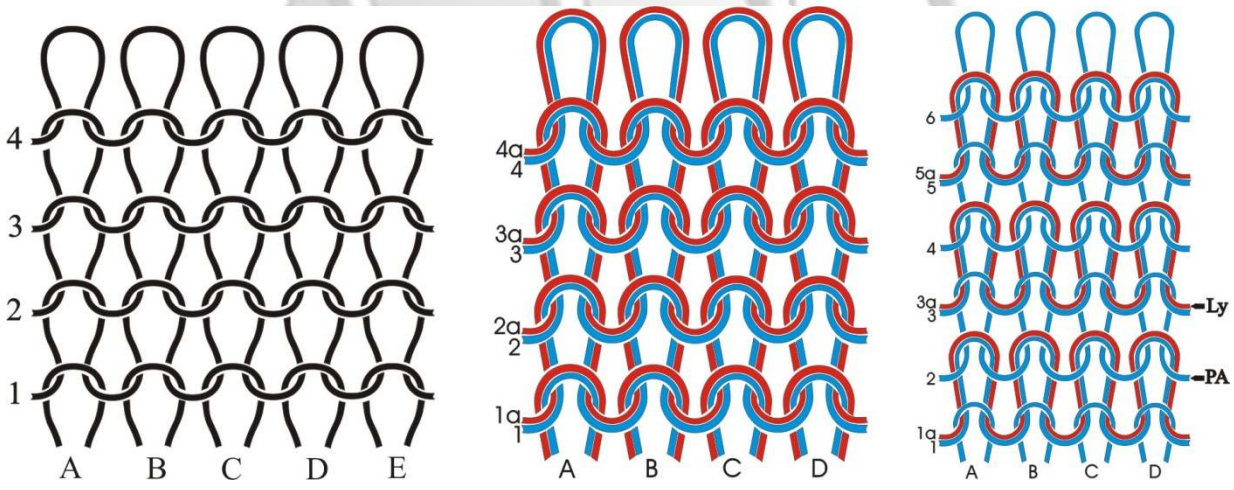
IZRADA FINIH ŽENSKIH ČARAPA

Gotovo svi najrazličitiji oblici finih ženskih čarapa izrađuju se na čaraparskim automatima koji spadaju u grupu malenih kružnopletaćih jednoigleničnih strojeva. Izrada čarapa započinje pletenjem elastičnog okrajka, početka u kojem je upletena elastomerna pređa. Kod izrade kratkih čarapa i dokoljenica koriste se različiti oblici oblikovanja elastičnog okrajka. Visina elastičnog okrajka najčešće iznosi u skupljenom stanju 2 do 5 cm. Za funkcionalnu upotrebu čarape veoma je značajna širina elastičnog okrajka u istegnutom stanju. Ona mora zadovoljavati uvjete samostojeće čarape i ne smije previše stezati nogu i time sprečavati normalni protok krvi u nozi. Zadovoljavanjem dimenzija pojedine veličine čarape, prilikom pletenja u dijelu elastičnog okrajaka omogućuje se da čarapa ne steže i ne spada s noge tokom nošenja. Visina i oblik, a time i konstrukcija elastičnog okrajka ponekad uz izbor pređe bitno utječu na cijenu čarape na tržištu. Kod čarapa koje su izrađene teksturiranim filamentnim PA pređama čija je malena cijena na tržištu, elastični se okrajak obično zatvara nakon 2 cm visine pletenja. Kratke čarape koje se izrađuju omotanim i golim elastomernim pređama često su kvalitetnije, a time i skuplje. Nakon izrade okrajka čarape nastavlja se pletenje tijela čarape te stopala i vrška kod prstiju. Ovako izrađena jedna čarapa ima cijevasti oblik koji je otvoren na obje strane. Vršak čarape koji pokriva prste noge se zašiva na posebnim konstrukcijama šivaćih strojeva. Ispletena i skupljena čarapa postavljena na ravnu podlogu ima trapezni i cijevasti oblik. Uži dio trapeza prekriva vršKove prstiju na nozi, a širi dio trapeza oblikuje okrajak čarape. Prijelaz od užeg prema širem dijelu čarape dobije se postupnim povećanjem dubine kuliranja, [8,9].

Izrada samostojećih dugačkih čarapa sa silikonskom ukrasnom čipkom počinje pletenjem dijela čarape gdje će se našiti ukrasna čipkasta vrpca. U ovom dijelu se ne koristi elasmomerna pređa. Međutim, ostali dio ovakve čarape najčešće se izrađuju s omotanim elastomernim pređma u kombinaciji s glatkim filamentnim pređama. Pletenje duljina pojedinih dijelova ovih čarapa uvjetovane su s pravilnim pozicioniranjem ukrasne čipke na ženskoj nozi. Čarapa se izrađuje na čaraparskom automatu, a čipka na drugim strojevima. Čipka se nalazi u svitku određene širine i reže u određenoj duljini prema veličini čarape te šivanjem učvršćuje na okrajak čarape.

Ženske fine čarape s gaćicam ili hula-hop čarape izrađuju se u više različitih oblika. U osnovi one se oblikuju od dva cijevasta pletiva namijenjena čarapama. Pletiva se izrežu s jedne strane u dubinu gaćica i spoje šavom. Opseg bokova i struka žene određuje oblik gaćica. Ako se izrađuju malene odjevne veličine tada se između dva cjevasta oblika ne stavlja nikakav umetak. Kod većih veličina ušiva se mali umetak, kod još većih veliki umetak i kod najvećih veličina ušiva se tzv. sedlasti umetak. Ušivanjem umetka omogućuje se povećavanje dimenzija dijela gaća i mogućnost zadvoljavanja svih ženskih konfekcijskih brojeva. Vrsta i elastičnost šava u direktnoj su vezi s konačnim dimenzijama čarapa nakon obojenja. Čarape s gaćicama mogu se izrađivati sa stopalom, bez stopala ili do koljena.

Kod izrade pojedinih dijelova čarapa koriste se određeni prepleti. Čarape se izrađuju na kružnopletaćem jednoigleničnom stroju koji u temeljnoj regulaciji plete u glatkom kulirnom desno-lijevom prepletu, slika 4. U ovom prepletu veoma se često izrađuje tijelo čarape. Najkritičnija opterećenja su na vršku čarape koji dolazi u kontakt s prstima noge pa se taj dio izrađuje u platirnom prepletu. U ovom slučaju red očica se oblikuje s dvije znatno grublje filamentne niti i/ili s povećanom gustoćom pletenja, odnosno manjom dubinom kuliranja. Kod izrade tijela čarape svako drugi ili treći red se može izrađivati s dvije niti, tj. u djelomično platirnom prepletu. Temeljna struktura se izrađuje s PA filamentnom niti i u svaki drugi ili treći red se upliće elastanska nit. Da se dobije na popriječnoj rastezljivosti pletiva koje će se koristiti u izradi gaćica tada se taj dio može plesti u zahvatnom prepletu. Ako broj igala u stroju nije djeljiv sa četiri, tada se koristi zahvatni preplet 1+3, a ako je djeljiv sa četiri tada se koristi zahvatni preplet 1+2, ili sl. kombinacija, [10,11].



a) b) c)

Slika 4. Osnovni prepleti koji se koriste kod izrade finih ženskih čarapa: a) glatki kulirni desno-lijevi preplet, b) temeljni platirni preplet i c) djelomično platirni preplet – platira u svako drugom redu

Najčešća konstrukcijska izvedba čaraparskog automata za izradu finih ženskih čarapa ima četiri pletaća sistema. Svaki pletaći sistem ima najčešće četiri vodiča za pređe, a konstrukcije koje izrađuju žakar uzorkovane čarape i do šest vodiča za pređe. Veći broj vodiča omogućuje da se na jednom pletaćem sistemu plete s više različitih pređa, a time i veću mogućnost izrade čarapa s različitim uzorcima. Osim temeljnih pletaćih sistema neki

automati imaju još dva dotatna sistema za dodavanje obojenih pređa. Pomoću dodatnih pletaćih sistema pruža se mogućnost izrade posebnih uzoraka na čarapi.

Fine ženske čarape za odrasle osobe izrađuju se na čaraparskim automatima promjera cilindra 90 do 125 mm, (3 ½ do 5e˝), tabela 3. Najčešće se koriste strojevi promjera cilindra 100 mm, (4e˝) koji pletu s 400 igala, tj. imaju finoću E32. Finije čarapa izrađuju se na automatima finoće E34 ili E36 pri čemu se koristi i do 480 igala. Za planiranje, praćenje i kontrolu proizvodnje koristi se računalna priprema. Za određenu veličinu i oblik čarape izrađuje se računalni upravljački program koji se prenosi na stroj. Upravljački programi upravljaju procesom pletenja i istovremeno prikupljaju podatke o proizvodnji (broju izrađenih čarapa, vrijeme pletenja, zastoji, sortirane pogreške i dr.). Dobro obučen operativac na ovakvom automatu može izrađivati ekonomski isplative unikatne čarape, [10,12].

Tabela 3. Odnos promjera cilindra, finoće i broja igala kod jednocilindričnih čaraparskih automata namijenjenih izradi finih ženskih čarapa

Finoća automata, E	**Broj igala u automatu**					
	Promjer cilindra, (približni)					
	mm → 90	**95**	**100**	**110**	**115**	**125**
	inč → 3 ½	**3 ¾**	**4**	**4 ¼**	**4 ½**	**5**
24	260/264	284	304			376
26	280		328			408
28	306	330	340	376	396	440
30	330	354	376	400	424	472
32	352	376	400/402	432	452	500
34	370	400	422		480	
36		424				
38		448		512		

EKSPERIMENTALNI DIO

Osnovna zadaća ovog rada je analizirati rastezljivost finih ženskih čarapa koje se najčešće nalaze na svijetskom tržištu i u upotrebi. Za analizu su izabrana tri uzorka čarapa. Prvi uzorak biti će najjednostavnija ženska fina čarapa. Drugi će uzorak prezentirati više elastične čarape, a trći punije i manje rastezljive čarape koje imaju neke odlike medicinskih ili terapeutskih čarape. Iz svake je grupe izrađeno po 20 kom ili 10 pari čarapa. Kod svih čarapa mjerena je popriječna i uzdužna istezljivost na različitim dijelovima čarapa. Kod izrade čarapa s gaćicama, u procesu šivanja, dvije se čarape spajaju i dobiju se čarape s gaćicama. U ovim istraživanjima mjerena su samo rastezna svojstva čarapa, a ne čarapa s gaćicama.

ZNAČAJKE ČARAPARSKOG AUTOMATA ZA IZRADU UZORAKA

Da se jednostavnije mogu međusobno uspoređivati rastezna svojstva čarapa, sve tri grupe čarapa su izrađivane na jednom čaraparskom automatu, tab. 4. Promjer igleničnog cilindra automata je 100 mm, (4e˝), oko kojeg su ugrađena četiri pletaća sustava, a svaki sustav ima po šest vodiča za

pređe. U cilindričnu iglenicu smješteno je 400 igala pri čemu je razmak između središnjice dvije susjedne igle 0,80 mm. Debljina tijela igle iznosi 0,33 mm, a kukice za zahvaćanje niti 0,26 mm. Kod ovakve konstrukcije automata, debljina kukice igle je 2 do 5 puta veća od uvijetne debljine pređe za pletenje, tj. na ovakvim je automatima preporučljivo izrađivati finu žensku žarapu s nitima uvijetne debljine 0,05 do 0,1 mm, odnosno finoćama 22 do 70 dtex. Sve su čarape izrađivane pri jednoj regulaciji automata. Pri pletenju samo su mijenjane pređe za izradu čarapa.

Tablica 4: Značajke čaraparskog automata na kojem su izrađivane fine ženske čarape

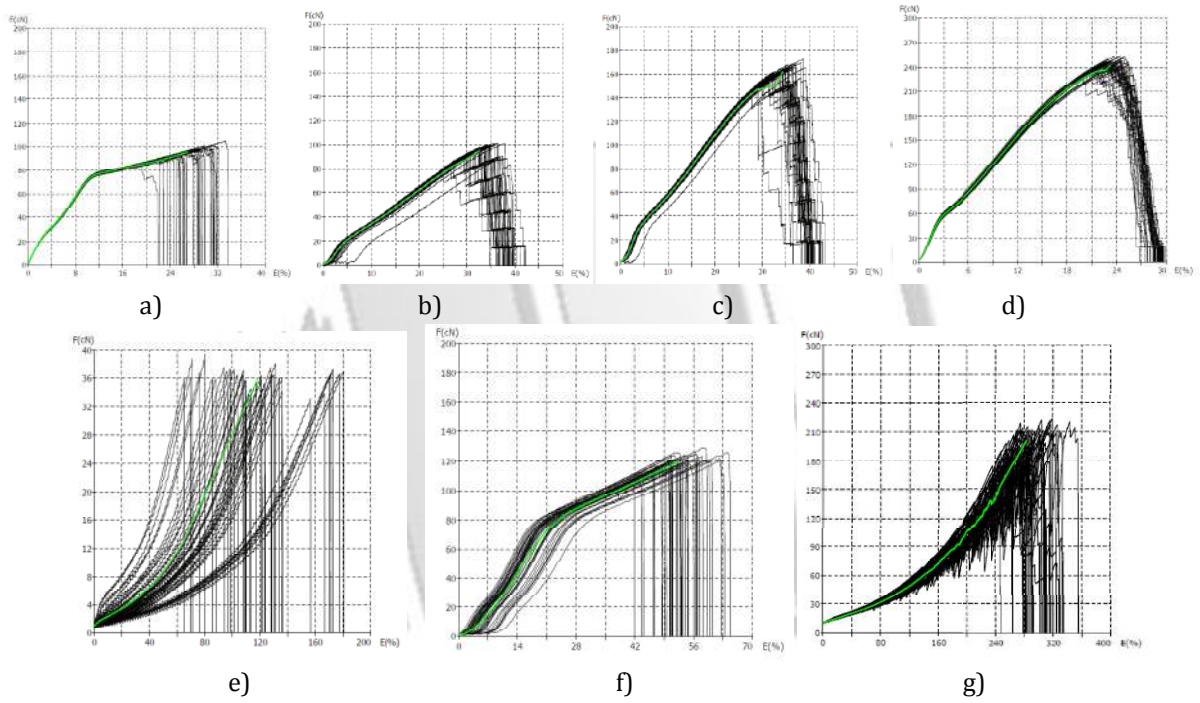
Finoća automata, E	Promjer cilindra mm e“	Broj pletaćih sistema, S	Broj igala, N_i	Radna brzina cilindra, min^{-1}
32	100 4	4	400	250 do 700

PREĐE ZA IZRADU FINIH ŽENSKIH ČARAPA

Kako je u uvodu navedeno, fine ženske čarape se u osnovi izrađuju multifilamentnim, glatkim i teksturiranim PA pređama te elastanskim pređama. Za izradu ovakvih čarapa postoje mnogobrojne konstrukcije čaraparskih automata na kojima se izrađuju različiti oblici finih ženskih čarapa. Prilikom izrade čarapa potrebno je s tehničkim parametrima stroja uskladiti značajke pređa i konstrukcijske značajke čarapa koje se žele izrađivati. Projektirani i izrađeni uzorci predstavljaju osnovne uzorke čarapa koje se koriste na svijetskom tržištu. Osnovne značajke korištenih pređa su navedene u tabeli 5 i 6, te slici 5. Prva grupa uzoraka čarapa s oznakom CAP1 su izrađene u osnovi s PA filamentnom pređom finoće 22 dtex koja ima 7 filamenata i cijenu 5,80 €/kg. U svaki red pletiva upletena je po jedna PA pređa finoće 22 dtex, slika 4a. Prekidna sila ove pređe iznosi 95±2 cN, a prekidno istezanje 33±0,9 %, p=0,05, tablica 6. Pri izradi okrajka i dijela za izradu gaćica, koristi se malo grublja pređa finoće 33 dtex koja ima prekidnu silu 162±2 cN i prekidno istezanje 34±0,8 %. Čarape druge grupe imaju oznaku CAP2 i u osnovi se izrađuju na način da se u jedan red upliće jedna glatka PA filamentna pređa također finoće 22 dtex koja ima 14 filamenata i sličnu prekidnu silu koja iznosi 95±1 cN te znatno manje prekidno istezanje koje iznosi 27±1,0 %. Cijena ove pređe iznosi 6,75 €/kg. U drugi se red upliće omotana elastanska pređa finoće 22 dtex + 11 dtex f7 koja ima nešto veću prekidnu silu i iznosi 119±2 cN i prekidnu istezljivost 52±1,7%. Ovo je najskuplja pređa koja košta 27 €/kg. Treća grupa čarapa s oznakom CAP3 je izrađena u djelomično platirnom prepletu 1+1, tj. u jedan se red upliće još grublja PA filamentna pređa finoće 56 dtex koja ima 34 filamenta, a u drugi se red uz ovu pređu upliće i elastanska pređa finoće 22 dtex. Pređa finoće 56 dtex košta 4,80 €/kg. Prilikom izrade okrajka koji će koristiti kod svih uzoraka za izradu ruba gaćica još se koristi i elastnska grublja pređa finoće 195 dtex koja ima prekidno istezanje 284±7,2% i košta 8,30 €/kg. Elastanske pređe imaju prekidnu istezljivost 52±1,7 do 284±7,2 % i omogućavaju brži elastični oporavak, a time i bolje priljeganje čarape uz nogu, što je na tržištu bitna značajka i glavna upotrebna odlika.

Tabela 5. Pređe za izradu uzoraka čarapa

Dio čarape	**Uzorak CAP1**	**Uzorak CAP2**	**Uzorak CAP3**
	Čarapa od teksturirane pređe	Čarapa od omotane elastanske i glatke pređe	Čarapa od multifilamentne i gole elastanske pređe
Okrajak	PA 6.6: 22 dtex f7 Lycra: 195 dtex PA 6.6: 33 dtex f10	PA 6.6: 22 dtex f7 Lycra: 195 dtex PA 6.6: 33 dtex f10	PA 6.6: 22 dtex f7 Lycra: 195 dtex PA 6.6: 56 dtex f34
Gaćice	PA 6.6: 33 dtex f10	PA 6.6: 22 dtex f14 Lycra: 22 dtex + 11 dtex f7	PA 6.6: 56 dtex f34 Lycra: 22 dtex
Tijelo, stopalo, vršak kod prstiju	PA 6.6: 22 dtex f7	PA 6.6: 22 dtex f14 Lycra: 22 dtex + 11 dtex f7	PA 6.6: 56 dtex f34 Lycra: 22 dtex



a) b) c) d)

e) f) g)

Slika 5. Rastezna svojstva pređa za izradu finih ženskih čarapa: a) PA 22 dtex, glatko, b) PA 22 dex, c) PA 33 dtex, d) PA 56 dtex, e) Lycra 22 dtex, f) omotana Lycra 22 dtex + 11 dtex, g) Lycra 195 dtex

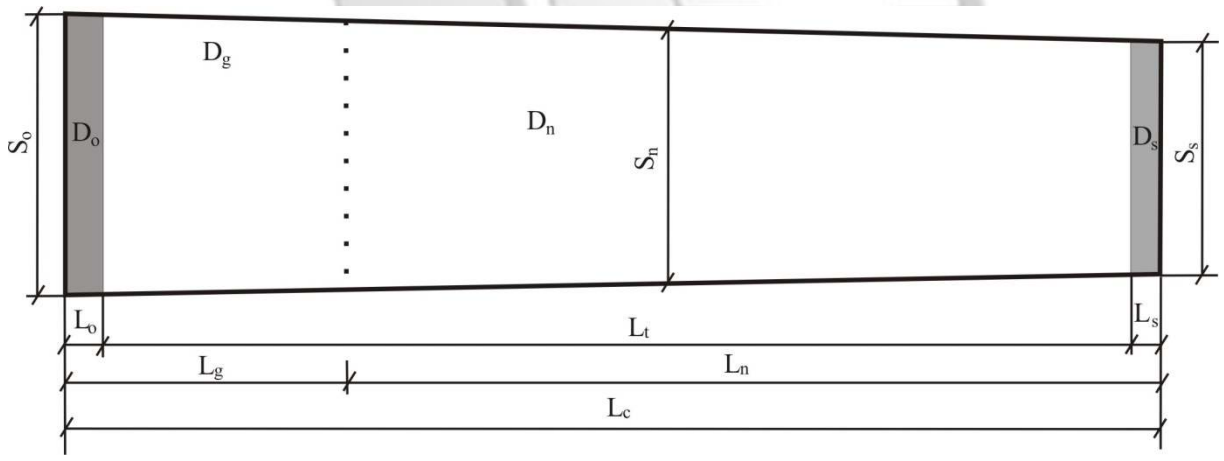
Tabela 6. Rastezna svojstva pređa

Pređa	Prekidna sila, cN	Prekidno istezanje, %	Rad do prekida, cN cm	Prekidna čvrstoća, cN/tex
1. PA 6.6: 22 dtex f7	95±2	33±0,9	844±37	43,2±0,8
2. PA 6.6: 22 dtex f14	95±1	27±1,0	908±46	43,4±0,6
3. PA 6.6: 33 dtex f10	162±2	34±0,8	1596±58	49,1±0,6
4. PA 6.6: 56 dtex f34	242±2	23±0,4	1693±45	43,3±0,4
5. Lycra: 22 dtex	36±0,5	119±10	154±10	16,4±0,2
6. Lycra: 22 dtex + 11 dtex f7	119±2	52±1,7	403±14	54,2±0,8
7. Lycra: 195 dtex	202±5	284±7,2	2720±109	10,3±0,3

ZNAČAJKE IZRAĐENIH ČARAPA

Prve dvije grupe čarapa su izrađene za odjevnu veličinu M40-42, (M – midium, tablica 2.) i pristaju ženama tjelesne visine 166 do 170 cm i mase 71 do 75 kg. Treća grupa čarapa također pristaje za navedenu veličinu, ali se koristi u posebnim potrebama, [10]. Veličine pojedinih dijelova čarapa nakon procesa pletenja prikazane su na slici 6 i u tablici 7.

Prilikom slaganja upravljačkog programa za izradu navedenih čarapa zadržana je osnovna regulacija rada čaraparskog automata. Sve su čarape izrađene s 3284 reda očica. Prva grupa čarapa s oznakom CAP1 je izrađivana pretežno s najfinijom PA filamentnom pređom finoće 22 dtex pa je kod ovog uzorka masa čarape najmanja i iznosi svega 9,68 g ili par 19,36 g. Druga grupa čarapa s oznakom CAP2 je izrađivana na način da je u jedan red uplitana jedna malo grublja PA pređa i u drugi red jedna elastanska pređa. Na taj način dobila se veoma dugačka čarapa, duljine 142 cm i mase 11,36 g. Treća grupa čarapa s oznakom CAP3 ima u svako drugom redu jednu znatno grublju PA i jednu elastansku pređu što se odrazilo na najmanjoj duljini čarape koja iznosi 85 cm i najvećoj masi koja iznosi 21,27 g. Sve navedene razlike bitno će utjecati na rastezna svojstva pojedinih dijelova čarapa.



Slika 6. Izgled i veličine cijevastog oblika pletiva namijenjenog izradi finih ženskih čarapa s gaćicama: L_c – ukupna duljina cijevastog pletiva za čarapu, L_n – duljina nogavice čarape, L_t – duljina tijela čarape, L_g – duljina za oblikovanje gaćica, L_o – duljina za okrajak – rub gaćica, L_s – duljina za oblikovanje vrška čarape koji prilježe uz prste, S_s – širina pletiva za oblikovanje vrška čarape koji prilježe uz prste, S_n – širina pletiva u sredini nogavice koja naliježe na koljeno, S_o – širina pletiva kojim će se oblikovati rub gaćica u području struka, D_s – dio pletiva za vršak čarape, D_n – dio pletiva za oblikovanje nogavice ili tijela čarape, D_g – dio pletiva od kojeg će se oblikovati gaćice i D_o – dio pletiva koji oblikuje okrajak ili rub gaćica

Tablica 7. Izmjere izrađenih čarapa, cm

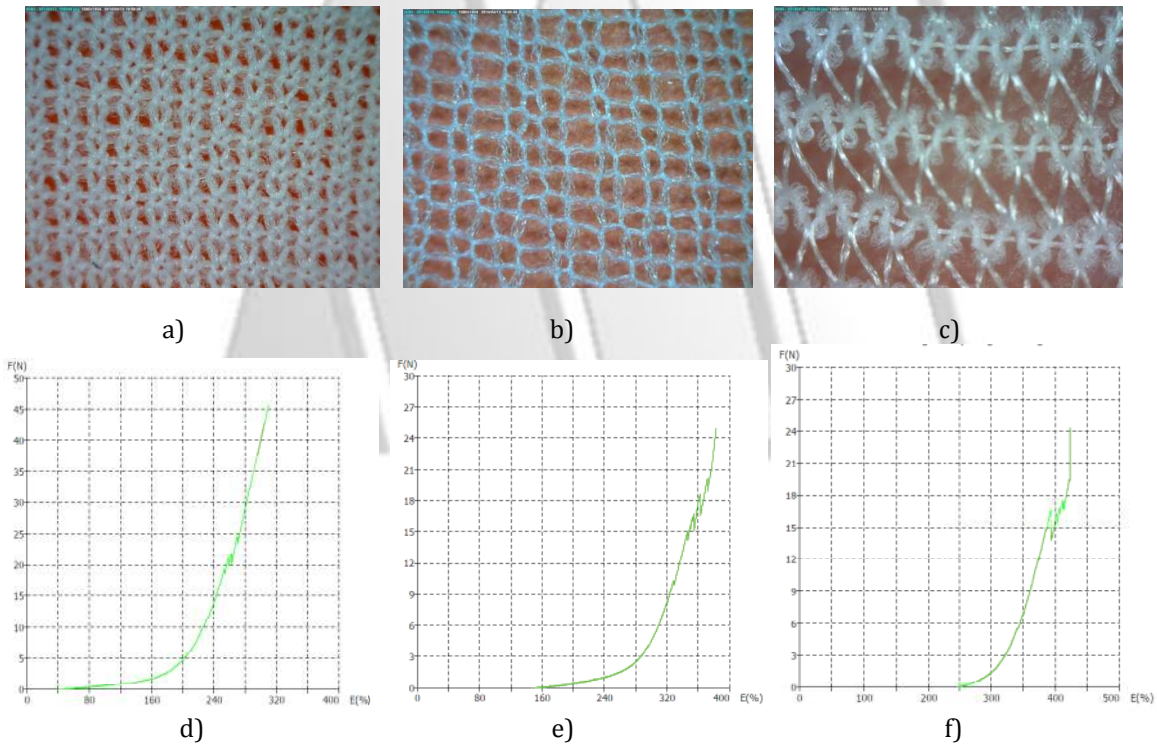
Izmjera	**Uzorak CAP1**	**Uzorak CAP2**	**Uzorak CAP3**
	Čarapa od teksturirane pređe	Čarapa od omotane elastanske i glatke pređe	Čarapa od multifilamentne i gole elastanske pređe
L_c	**94**	**142**	**85**
L_o	**4**	**4**	**4**
L_s	**4**	**4**	**4**
L_g	**27**	**41**	**24**
S_s	**10,5**	**10,5**	**9,5**
S_n	**10**	**10**	**10,5**
S_o	**12**	**12**	**12**
Masa jedne čarape, g	**9,68**	**11,36**	**21,27**
Masa dvije čarape, g	**19,36**	**22,72**	**42,54**
Troškovi proizvodnje čarapa, €/kom	**0,30**	**0,75**	**0,85**

RASTEZNA SVOJSTVA IZRAĐENIH ČARAPA

Za određivanje rasteznih svojstava čarapa korištena je trgalica ili dinamometar koji ima 100 mm najmanje rastezno područje. U svaku hvatalicu se uloži oko 50 mm čarape što uvijetuje najmanju duljinu uzorka 200 mm. Najveća prekidna sila koja se može mjeriti na dinamometru je znatno iznad prekidne sile čarape koja se trga. Zbog toga su izrezivani uzorci iz čarapa duljine 200 mm i širine 50 mm, s tim da je rastezna duljina iznosila 100 mm. Širina cijevastog oblika čarape u stopalu je oko 10 cm x 2, a u okrajku 12 cm x 2. Pojedini dijelovi čarapa izrađivani su pri određenim dubinama kuliranja pa je u njima različita zbijenost ili gustoća očica. Da uzorci budu reprezentativni i predstavljaju jednu strukturu pletiva, izrezivani su u području koje obuhvaća stopalo, gornji natkoljenični dio koji graniči s gaćicama i gaćice. Sa svakog dijela izrezano je po pet uzoraka popriječno i pet uzdužno te su na dinamometru istezani do prekida. U tab. 8 i sl. 6 navedene su prekidne sile i istezanja pletiva iz čarapa kad sila djeluje popriječno ili u smjeru redova očica i uzdužno ili u smjeru nizova očica.

Tabela 8. Rastezna svojstva izrađenih čarapa

Dio čarape koji pristaje uz dio tijela	**Uzorak CAP1**			
	Poprečno		***Uzdužno***	
	Prekidno istezanje, %	Prekidna sila, cN	Prekidno istezanje, %	Prekidna sila, cN
1. Stopalo	286±13	77±4	318±13	50±7
2. Gornji dio natkoljenice	455±27	42±8	281±34	44±4
3. Bokove i struk, (gaćice)	420±23	70±6	278±14	73±15
Uzorak CAP2				
1. Stopalo	310±28	46±6	188±23	55±7
2. Gornji dio natkoljenice	383±13	25±4	138±7	57±4
3. Bokove i struk, (gaćice)	423±16	24±3	133±4	63±8
Uzorak CAP3				
1. Stopalo	237±18	161±47	344±10	168±13
2. Gornji dio natkoljenice	369±16	108±14	311±9	138±12
3. Bokove i struk, (gaćice)	390±8	103±10	294±5	136±10



Slika 6. Značajniji dijelovi struktura čarapa: a) struktura pletiva za oblikovanje vrška čarape kod prstiju, b) temeljna struktura jednostavne čarape uzorka CAP1, c) temeljna struktura uzorka CAP2; i njihova rastezna svojstva opterećenih u smjeru redova očica ili popriječno: d) u području stopala, b) u gornjem dijelu natokoljenice koji graniči s gaćicama i c) u gaćicama

Kod ovakvih proizvoda prekidna sila u popriječnom ili uzdužnom smjeru nije od većeg značenja. Kod druge grupe čarapa, oznake CAP2 koje su izrađene na način da se u jedan red očica upliće jedna PA filamentna nit finoće 33 dtex i u drugi red elastanska niti finoće 22 dtex, prekidna sila pletiva u smjeru redova očica je najmanja, i u području koje obuhvaća

stopalo iznosi 46±6 N, a u području namijnenjenom izradi gaćica 24±3 N, (p=0,05). Kad se obavlja platiranje u svakom drugom redu (slika 4c), kao kod izrade trećeg uzorka čarapa, uzorak CAP3, tada je prekidna sila pletiva u smjeru nizova očica najveća i nalazi se i granicama 136±10N i 168±13N.

Kod ovakvih je čarapa veoma značajno prekidno istezanje, naročito u smjeru redova očica ili popriječno. Ono je najmanje kod treće grupe čarapa i u području stopala iznosi 237±18 %, a u području bokova i struka 390±8 %. Najveće je kod prve grupe čarapa i u području stopala iznosi 286±13 %, a u području gdje prilježe uz gornji dio natkoljenice iznosi 455±27 %.

Na slici 6 prikazani su dijagrami istezanja pletiva u pojedinim dijelovima čarape kad vlačna sila djeluje u smjeru redova očica ili popriječno čarape. Na dijagramima je zanimljivo uočiti da se potpuna i brza elastičnost pletiva ostvaruje pri vlačnoj sili < 1N. Tako npr. područje brzog oporavka ili elastičnosti pletiva na dijelu koje prilježe uz stopalo iznosi oko 100 %, u području koje prilježe gornjem dijelu natkoljenice 200 % i u području gaćica čak 300%. Ova područja elastičnosti u praksi su veoma značajna pri navlačenju čarape na nogu i njenog pritiska na nogu. Elastičnost čarape i pritiskanje ili kompresija čarape na nogu jedan je od glavnih kriterija pri ocjenjivanju udobnosti priljeganja čarape na nogu i nošenja. U skupljenom stanju dio čarape namijenjen stopalu ima širinu 10 cm x 2. Opseg ženske noge u stopalu kod prstiju iznosi 23 do 25 cm. Uz silu manju od 1N žena navlači čarapu na nogu oko stopala pri čemu se čarapa istegne 100% ili do 20 cm x 2. Opseg noge u peti, tzv. sara, iznosi 37 do 40 cm, preko kojeg se istegnuta čarapa opsega 20 cm x 2 treba veoma brižno navući i širina u stopalu iskompenzirati duljinom stopala. Od gležnja do koljena čarapa je najučljivija i treba diskretno priljegati uz nogu. Ovisno o pristupu konstrukciji čarape, na tom se području smijenjuje nekoliko gustoća pletiva kako bi se zadovoljio kriterij priljeganja uz cijelu potkoljenicu i koljeno. U gornjem dijelu natkoljenice žena ima opseg noge 60 do 70 cm. U ovom dijelu čarapa se elastično isteže i do 200 %, tj. od opsega 11 cm x 2 do 30 cm x 2 i veoma udobno pristaje uz natkoljenicu. Dio pletiva u čarapi koji će koristiti za izradu gaćica izrađuje se s najvećom dubinom kuliranja pa je u ovom dijelu pletivo najistezljivije i najelastičnije. Za navedenu odjevnu veličinu, opseg žene u kukovima iznosi 110 do 120 cm, a elastičnost pletiva u ovom dijelu i do 300 %. Prema tome, ako je opseg čarape u okrajku 12 cm x 2, i u elastičnom se području isteže do 48 cm x 2 tada se on može uz silu manju od 1 N navući na tijelo žene. U ovom dijelu dvije nogavice čarape se spajaju i zajedno oblikuju gaćice i okrajak gaćica koji prilježe uz struk žene koji iznosi 100 do 110 cm.

Uzdužna istezljivost čarape, tj. istezljivost u smjeru tjelesne visine nije toliko značajna kao popriječna istezljivost. Međutim, zbog prepleta u kojem su čarape izrađivane i značajki korištenih pređa, uzdužna i popriječna istezljivost su međusobno povezane. U načelu uzdužna istezljivost čarapa je znatno manja nego popriječna i kod ovih uzoraka čarapa iznosi 133±4% do 344±10%. Zbog funkcije čarape na pojedinom dijelu tijela ona je najviše uzdužno istezljiva u dijelu koje prekriva stopalo, potom nešto manje u tijelu čarape i najmanje u dijelu od kojeg će se oblikovati gaćice.

Mnoge europske zemlje imaju različite tjelesne proporcije žena pa se za njihove izmjere izrađuju čarape određenih rasteznih svojstava. Mnogi proizvođači čarapa imaju interne propise kojima

testiraju popriječnu istezljivost čarapa. Osnovna polazna veličina koja se koristi kod ovakvih testiranja je iznos sile koju koristi žena prilikom navlačenja čarape na nogu, koja se nalazi u granicama 40 do 65 N. Za određene strukture čarapa koriste se prikladni iznosi vlačnih sila. Kod finijih čarapa koriste se vlačne sile 40 ili 45 N, kod srednje grubih, 50 ili 55 N, a kod grubljih 60 ili 65 N. Prilikom testiranja, ispleteni se određeni cijevasti dio čarape navlači na nosače rasteznog uređaja pri čemu se mjeri duljina istezanja kod konstantne vlačne sile, tablica 9.

Tabela 9. Rastezna svojstva izrađenih čarapa u smjeru redova očica pri vlačnoj sili 45 N

Dio čarape	**Uzorak CAP1**	**Uzorak CAP2**	**Uzorak CAP3**
	Čarapa od teksturirane pređe	Čarapa od omotane elastanske i glatke pređe	Čarapa od multifilamentne i gole elastanske pređe
Okrajak, cm	42	42	39
Gaćice , cm	47	54	41
Gornji dio tijela čarape, cm	46	52	39
Širina kod stopala, cm	31	38	25
Širina kod prstiju, cm	26	26	22
Duljina gaćica, cm	70	75	60
Duljina tijela čarape, cm	215	235	180

U ovim istraživanjima vlačna sila je iznosila 45 N. Prilikom rastezanja okrajka čarape pri vlačnoj sili 45 N duljina je kod uzorka čarape CAP1 iznosila 42 cm x 2 ili ukupno 84 cm. S ovakva dva cijevasta oblika ili okrajka se oblikuje rub gaćica kod kojih je opseg u ovako istegnutom stanju 168 cm. Međutim, opseg žene u struku je oko 110 cm. Nakon navlačenja čarapa i gaćica na tijelo pletivo se skuplja i pristaje uz struk žene s tlačnom silom oko 3 N. Ovolika sila pritiska pod normalnim je uvijetima prihvatljiva i čini čarapu udobnu za nošenje. Često se punije žene udobnije osjećaju pri većim tlačnim silama koje iznose ponekad i do 5 N. Također pri višim temperaturama okoline ženama je udobnije nošenje čarapa pri manjim tlačnim silama koje su manje od 1N.

ZAKLJUČAK

Postoje različiti konstrukcijski oblici finih ženskih čarapa koje se koriste u različitim prigodama. Fine ženske čarape se u osnovi izrađuju PA filamentnim i elastanskim nitima. U ovom radu projektirane su, izrađene i analizirane tri grupe finih ženskih čarapa koje se veoma često koriste na europskom tržištu. Mase čarapa za izradu čarapa s gaćicama su iznosile 19,36 do 42,54 g. Popriječna i uzdužna rastezna svojstva čarapa ovise o rasteznim svojstvima pređa s kojima su čarape ispletene i gustoći očica u pojedinom dijelu čarape. Korištene su PA filamentne pređe prekidne istezljivosti 23 do 33 % i elastanske pređe prekidne istezljivosti 52 do 284 %. Popriječna istezljivost čarapa je značajan parametar pri ocjeni udobnosti nošenja čarapa i razlikuje se po pojedinim dionicama te se nalazi u granicama 237 do 455 %. Uzdužna istezljivosti čarapa je manje značajna i uvijek je manja od popriječne istezljivosti i kod ovih se istraživanja nalazi u granicama 133 do 344 %. Prilikom navlačenja čarape na nogu žene najčešće koriste vlačnu silu 40 do 60 N prema kojoj se testiraju rastezljivosti čarapa u proizvodnji. Troškovi proizvodnje jednostavnijih čarapa s gaćicama iznose 0,30 €/kom, finijih 0,75 €/kom i čarapa posebne terapeutske namjene 0,85 €/kom.

CONCLUSION

There are different constructional shapes of fine women's hosiery that are used on different occasions. Fine women's hosiery is basically made of PA filament and elastane fibers. In this paper, three groups of fine women's hosiery used very frequently on the European market were designed, produced and analyzed. Hosiery masses for the production of pantyhose were 19.36 to 42.54 g. Transverse and longitudinal tensile properties of hosiery depend on tensile properties of yarns used in knitting and the stitch density in a specific sock part. PA filament yarns of the breaking elongation 23 to 33% and elastane yarns of the breaking elongation 52 to 284% were used. Transverse elongation is a significant parameter in the evaluation of sock wearing comfort and it varies from section to section and ranges from 237 to 455%. Longitudinal elongation of socks is less important; it is always lower than the average elongation and ranges from 133 to 344% in this research. When pulling a sock on their leg, women usually apply the tensile force of 40 to 60 N according to which tensile properties of socks are tested in production. Manufacturing costs of plain pantyhose are 0,30 €/item, of finer 0,75 €/item and of those with special therapeutic properties 0,85 €/item.

LITERATURA

[1] http://lonati-gr6-g615-english.software.informer.com/
[2] http://www.lycra.com/ger_g/webpage.aspx?id=316&cat=36
[3] http://www.lonati.com/en-machines-item.asp?idf=2
[4] HRN F.G0.010.
[5] HRN F.G1.611.
[6] HRN F.G1.612.
[7] http://www.strumpfhosen.at/content/5-groessentabelle
[8] Modig N.: Hosiery Machines, Meisenbach, Bamberg 1988.
[9] Bašnec I.: Proces izrade finih ženskih čarapa, Tekstil 43(1994.) 5, 255-259
[10] http://www.merz-maschinenfabrik.d/; [2.2.2011.]
[11] Minčev V.: VGM1 - metod za ekspresno opredeljane na parametrite za pletene na čorapni izdelija, XLIII Congress of the IFKT, 01-05 October 2006, Plovdiv, Bugarska
[12] Vrljičak Z. i Kovač A.: Projektiranje i izrada kratkih čarapa, Tekstil, 60(2011.)4, 149-159;

DEGRADATION OF AZO-DYE AQUEOUS SOLUTION USING TiO_2 NANOPARTICLES IRRADIATED WITH NATURAL SOLAR AND ARTIFICIAL SOLAR-LIKE RADIATION

Davor Ljubas, Hrvoje Turčić, Maja Zebić Avdičević

University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, HR-10000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Wastewaters containing synthetic organic dyes may be harmful to the environment and living organisms and it is very important to remove or degrade them prior to discharge into the environment. Heterogeneous photocatalysis, as one of the Advanced Oxidation Processes (AOPs), could be effective technology in the oxidation/degradation of organic dyes. In this study we used nanoparticles of TiO_2 as the semiconductor photocatalysts for the degradation of Congo Red dye aqueous solution (CR). Since TiO_2 particles are activated by UV-A radiation, two sources of UV radiation were used – natural solar radiation (contains 3-5% UV-A) and artificial, solar - like radiation, in the form of an UV lamp.
Optimal dose of TiO_2 of 500 mg/L was determined with artificial lamp experiments and this dose was used for the solar degradation process. In both cases significant potential for the degradation of CR was observed – total decolorization of the solution was achieved within 20-120 minutes. Degradation experiments were followed by changes in absorbance and in total organic carbon content of the solution. CR irradiation without TiO_2 nanoparticles in both cases caused no observable changes of the solution.

Keywords: azo dye, Congo Red dye, photocatalysis, solar radiation, artificial solar-like radiation

INTRODUCTION

The purpose of this study was the use of solar radiation for reduction of dye content in wastewaters, because high content of dyes that reach environment could cause several health problems: wastewaters containing dyes may be toxic, carcinogenic and even mutagenic and possess a serious hazard to aquatic living organisms [1 - 2]. Among dyes, azo dyes - with azo aromatic groups - are the largest group of the synthetic colorants known and the most common group released in the environment and besides azo dyes are rather resistant to biodegradation processes [3], so the removal or degradation of synthetic dyes is extremely important for the environmental protection. The removal methods of azo dyes can be divided into three groups: (a) physical methods (such as adsorption, nanofiltration, ion exchange, flocculation etc.), (b) chemical methods (e.g. H_2O_2-UV radiation, NaClO, O_3, etc.) and (c) biological degradation including aerobic and anaerobic degradation. Biodegradation processes are usually characterized by low degradation efficiency [4 - 12].
The development of new technologies for wastewater purification tends to reach complete degradation of the contaminants without further adverse environmental or health impacts. Recently, advanced oxidation processes (AOPs) have been proposed as the alternative methods for water purification. AOPs are based on the generation of very reactive species – hydroxyl radicals ($OH^{\bullet}$) that could oxidize wide spectra of organic matter in water quickly and non-selectively. Solar photocatalytic oxidation with a semiconductor, such as TiO_2, is one of the AOPs [13 - 19].
Solar radiation alone has not enough energy for sufficient degradation of NOM, but in combination with heterogeneous photocatalyst - titanium dioxide (TiO_2), with or without other chemicals, the degradation potential could increase. As TiO_2 is illuminated by UV radiation with wavelengths below 400 nm [20] the photons excite valence band electrons across the band gap into conduction band, leaving holes in the valence band. The holes in TiO_2 will react with water molecules or OH^- ions and then produce hydroxyl radicals $OH^{\bullet}$ or directly oxidize adsorbed organics [21, 22]. So, further benefit of this technology is a possibility for use of natural solar radiation as the source of radiation necessary for the activation of the photocatalyst. Therewith the treatment cost is significantly lower than in case when artificial radiation is used.
In this study we used artificial, lab-scale, solar-like lamp for the estimations and assumptions regarding the use of most appropriate crystal structure of TiO_2 and its doses. After that, we used natural solar radiation as the source of energy for the activation of the photocatalyst and conducted further photocatalytic experiments.
We used aqueous solution of Congo Red diazo dye (CR) as a model solution. CR was the first synthetic dye produced that can dye cotton directly, and it is contained in wastewater effluents from textiles, printing and dyeing, paper, rubber and plastics industries [23].

MATERIALS AND METHODS

Materials
TiO_2 powders of different crystal forms are used:
- anatase (Cat. No. 23,203-3, density 3900 kg/m^3, particle size range < 40 nm, BET surface area >20 m^2/g, purity of 99.9+), provided by Aldrich Chemical Co.,

- rutile (Cat. No. 22,422-7, density 4230 kg/m^3, particle size range 100-120 nm, BET surface area 12.83 m^2/g, purity of 99.9+),provided by Aldrich Chemical Co., and
- Degussa's P-25 TiO_2, provided by Degussa-Hűls Co., with properties that are well established now.

P-25 TiO_2 was of the purity of 99.9%, it was used as received, without further modification. It is mostly in the anatase form (75-80% anatase and 20-25% rutile), nonporous, with a reactive surface (BET) area of 50 to 54 m^2/g, corresponding to a mean particle size of around 30 nm.
CR dye was supplied by ACROS, as high purity biological stain (90%), and used as a model compound without further purification.
The samples were filtered by vacuum filtration through 0.45 μm cellulose nitrate membranes, provided by Sartorius Co., Germany. All the chemicals and materials were used as received, without further purification.

Apparatus

The experimental setup of laboratory experiments with artificial solar-like lamp is shown in Fig. 2. Used lamp was the model Ultra Vitalux 300W, by Osram Co.

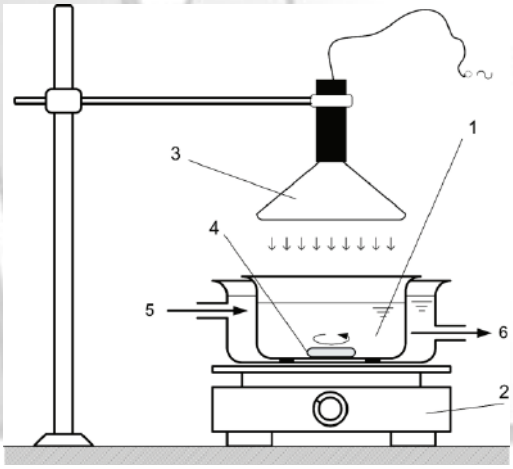


Figure 1. Schematic diagram of photoreaction apparatus. 1. reactor, 2. magnetic agitator, 3. UV-VIS-IR lamp ("solar like" lamp), 4. stirring bar, 5. water cooling inlet, 6. water cooling outlet

The experimental setup of solar experiments is shown in Fig. 2. There are three reactors to enable proof of the reproducibility and accuracy of the experiments under the same conditions. The effective volume of the reactor (92 mm diameter × 52 mm height) was 200 mL.

The dissolved oxygen content was measured by oximeter OXI 325, WTW Co., Germany. The global solar radiation was measured by a pyranometer Kipp& Zonen Co, model CMP11 and UV-A radiation was measured by radiometer, model RM 21 with the sensor UV-A Opsytec, by Dr. Gröbel Co.

Temperature was controlled with digital thermometer type 110, Testo Co., Germany. pH value of the solutions was measured with a pH-meter, type Sevencompact pH/Ion S220, Mettler-Toledo Co.
The experiments were performed in Zagreb, Croatia, with latitude 45.82° N.

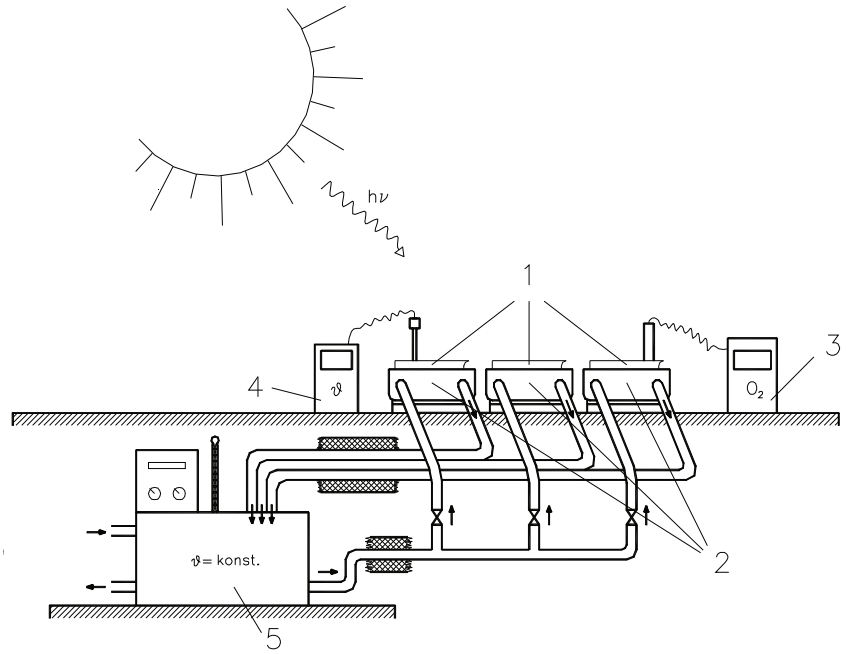


Figure 2. Experimental system for solar experiments: 1. photocatalytic reactor, 2. PVC cooling bath with demineralized water in recirculation, 3. oximeter, 4. thermometer, 5. thermostatic bath

Procedures

Preparation of the samples. After dosing of appropriate quantity of TiO_2 to the 200 mL of CR solution, the reactor was kept "in the dark" and sonicated for 5 minutes in ultrasonic bath model RK 100H, Bandelin Sonorex Co., to homogenize the solution.

Solar-like light experiments. In the main series of experiments the solar-like light exposure time was 35 minutes. The samples for the analysis were taken at the beginning, after 5, 10, 15, 20, 25, 30 and 35 minutes. During the experiments the following parameters were controlled and analyzed: temperature, dissolved oxygen content and absorbance at 498 nm after filtration through 0.45 μm membrane. pH value was followed at the beginning and at the end of the experiments. During the experiments the stirring speed range was kept at 200 rpm to ensure the creation of the whirlpool in the solution and therewith to enable the dissolving of the oxygen from the air, necessary for the photocatalytic process performance. TOC (NPOC) measurements were made only for the starting and ending samples

Solar light experiments. In the main series of experiments the solar light exposure time was 2 hours. The samples for the analysis were taken at the beginning, after 5, 15, 30, 45, 60, 90 and 120 minutes. During the experiments the following parameters were controlled and analyzed: temperature, dissolved oxygen content and absorbance at 498 nm after filtration through 0.45μm membrane. pH value was followed at the beginning and at the end of the experiments. During the experiments the stirring speed range was kept at 200 rpm to ensure the creation of the whirlpool in the solution, like described for solar-like light experiments. TOC (NPOC) measurements were made only for the starting and ending samples, too.

Experiments "in the dark". Experiments "in dark" were conducted with aluminium foil coverage to block the impact of the radiation. Thereby the absorption process of CR on TiO_2 particles could be observed, too.

Analyses. Analytical measurements of NOM content in water was determined, after filtration through 0.45 μm membrane, with TOC/DOC analyzer type TOC-V_{CPH}, Shimadzu Co., and with spectrophotometer UV-VIS, type 8453, Hewlett Packard Co., for absorbance measurement.

RESULTS AND DISCUSSION

Experiments with solar- like radiation

In all laboratory experiments the lamp was placed 20 cm above the level of the solution. The irradiation spectra for this distance is shown in Figure 3, and measured and the calculated values for radiation in the most interested ranges of the spectra are shown in Table 1.

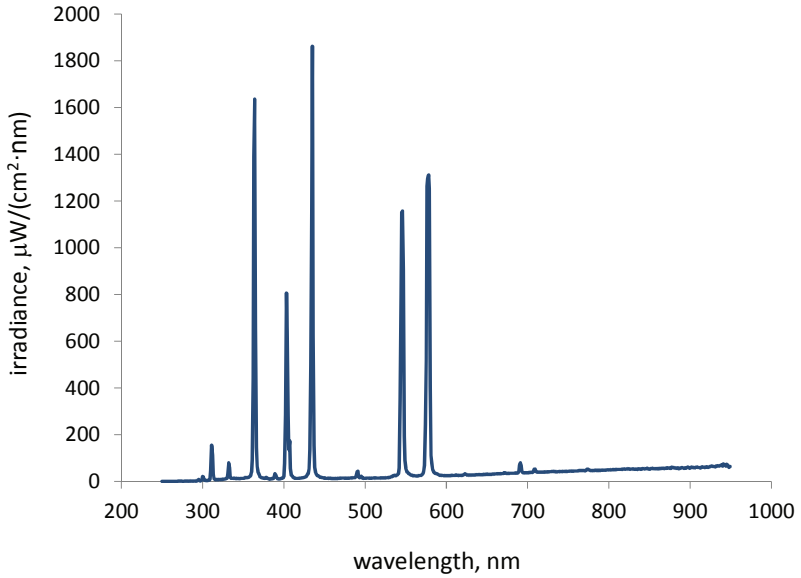


Figure 3. Overview of the spectra of irradiation of OSRAM Ultra Vitalux 300 W lamp.

As it can be seen in Table 1, the chosen distance between the lamp and the level of the solution in reactor ensured the UV-A irradiance around two times higher than usually expected and measured irradiance for the city of Zagreb in the time interval 10 a.m. – 3 p.m. during summer months. The higher irradiance was used with the intention to accelerate the reactions of the degradation of CR in aqueous solution and therewith faster optimize the influential parameters.

Global radiation of the solar-like lamp was, for the distance of 20 cm, 1345.02 W/m².

Table 1. Measured and calculated (integrated) values of the irradiance at the distance 20 cm from the lamp

Irradiation range	Total irradiance in the range, W/m^2
UV C - 250-289 nm	0.173
UV B - 290-319 nm	4.92
UV A – 320-399 nm	56.63
VIS – 400-750 nm	268.20

IR radiation was not measured because it does not possess enough energy for the starting of the photocatalytic process (or photolytic process).

A comparison of different TiO_2 photocatalysts

It is well known that different crystal forms of the TiO_2 have different photoactivity response – usually anatase crystal form has higher photoactivity potential than rutile, but there are exceptions [20].

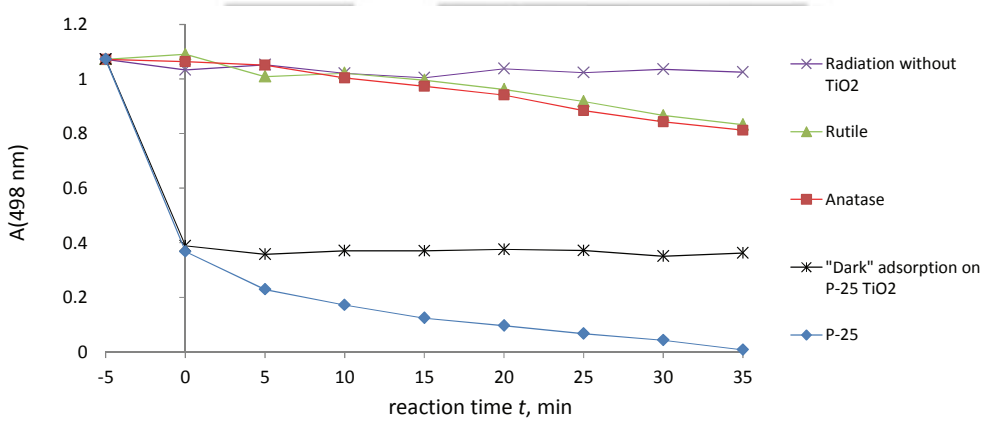


Figure 4. Comparison of different TiO_2 types during irradiation in photoreactor (solar-like radiation lamp; 25 °C; c_0(CR)= 25 µmol/L; dissolved O_2 content = 95% of the saturation)

According to the results of degradation of CR with three different types of TiO_2 shown in Figure 4, we used only P-25 TiO_2 for further experiments due to its highest reaction rate: in 35 minutes it totally decolorized the CR solution and mineralized 69% of the organic content of the CR solution. The solution with added photocatalyst was prior the exposure to solar-like radiation stirred for 5 minutes "in the dark" in ultrasonic bath, which is expressed as the "negative time", and "positive time" in the diagrams starts when radiation exposure of the dye solution was initiated.

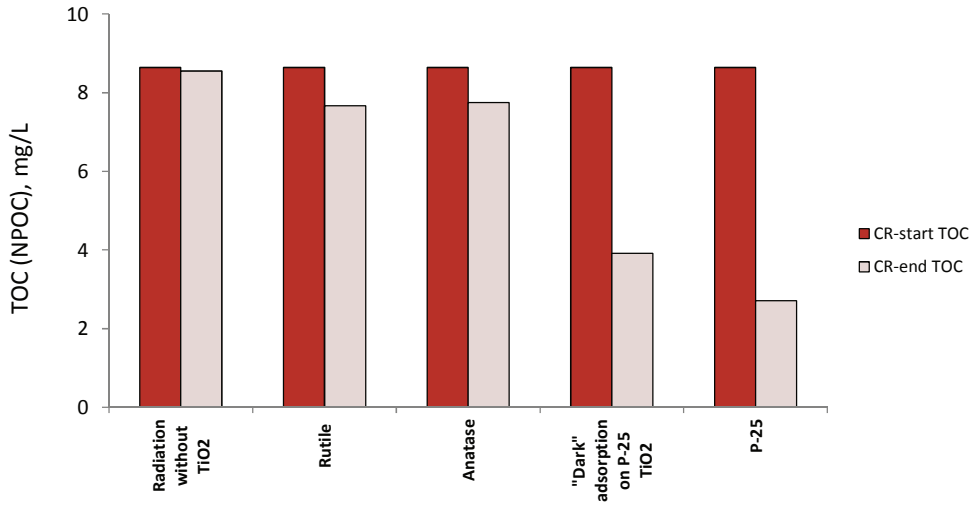


Figure 5. TOC degradation of CR aqueous solution after 35 minutes of reaction time in reactor (solar-like radiation lamp; 25 °C; c_0(CR)= 25 µmol/L; starting pH=5.80; ending pH= 4.15-6.80)

Influence of photocatalyst loading

As can be seen in Figure 6, kinetics of the photocatalytic degradation of CR is strongly dependent on the catalyst loading. For Degussa's P-25 tiO_2 and CR aqueous solution optimal loadings of TiO_2 are 500 and 750 mg/L TiO_2, as can be seen in Figure 6. Due to the easiness of separation and lower cost for the photocatalyst, for further experiments we used the catalyst loading of 500 mg/L TiO_2

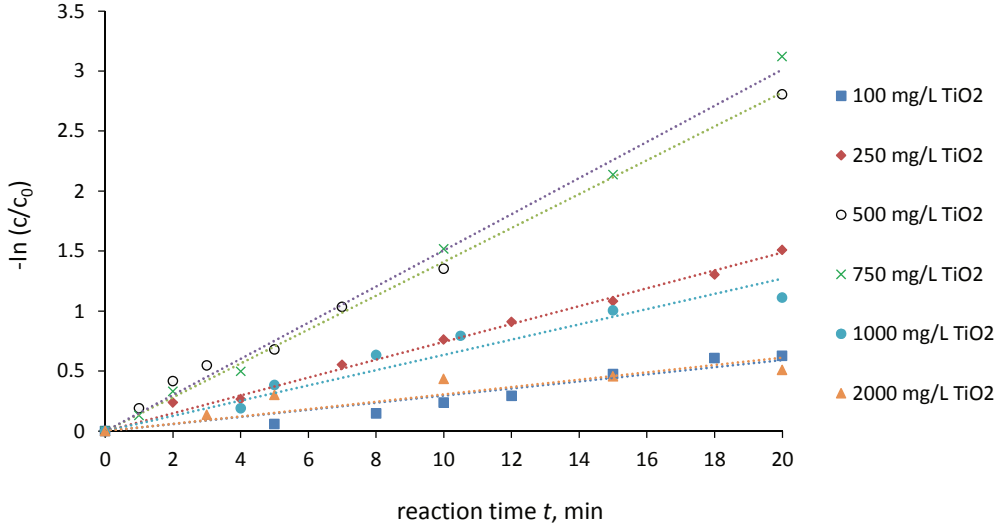


Figure 6. Influence of the TiO_2 loading on the degradation of CR aqueous solution during first 20 minutes of reaction time in reactor (solar-like radiation lamp; 25 °C; c_0(CR)= 25 µmol/L; UV-A irradiance - 56.63 W/m²; Global radiation - 1345.02 W/m²)

Rate of absorption of the dye on the photocatalyst

The results of adsorption study of CR onto TiO_2 nanoparticles are shown in Fig. 7. Several isotherm models are available to describe the equilibrium sorption distribution in which two models are used to fit experimental data: Langmuir's and Freundlich's models, [24].

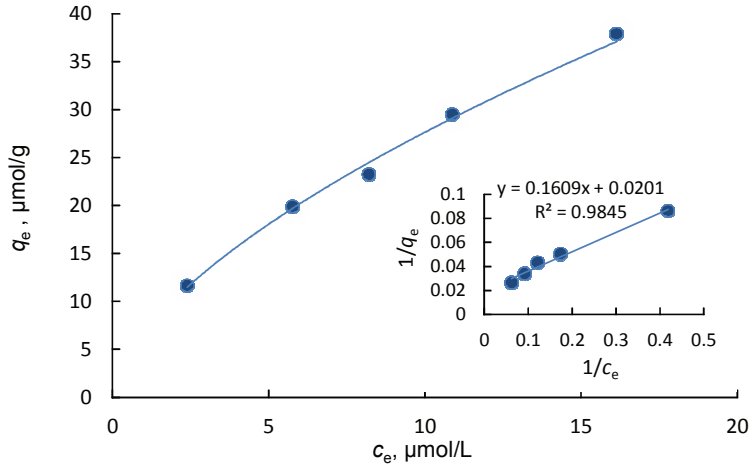


Figure 7. Langmuir's isotherm model for description the equilibrium sorption of Congo Red onto P-25 TiO_2 photocatalyst($c_{Congo\ Red}$= 25µmol L^{-1}, T=25 °C)

The Langmuir isotherm is expressed by:

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (1)$$

The above equation can be rearranged to the following linear form:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m c_e} \quad (2)$$

where c_e is the equilibrium concentration (mg/L), q_e is the amount of CR sorbed (µmol/g), q_m is the maximum amount of TiO_2 required to give a complete monolayer on the surface (µmol/g), and K_L is an indication of the sorption capacity of the sorbent (L/µmol). A plot of $1/q_e$ versus $1/c_e$ results in a straight line with a slope of ($1/K_L\ q_m$) and intercept of $1/q_m$ (inset in Figure 7). The Langmuir isotherm parameters were determined as K_L = 0.124 L/µmol and q_m = 49.75 µmol/g. These values suggest that CR adsorbs onto TiO_2 surface well, according to [25].

Experiments with natural solar radiation

Experiments were performed twice, in April (Day 1) and in May (Day 2) 2014, between12:45 and 14:45 of official local time (Croatia) and degradation process is presented in Figures 8 and 9. UV-A average irradiance for Day 1 was 9.81 W/m² and for Day 2 was 16.23 W/m². Average global radiation during Day 1 was 245.09 W/m² and during Day 2 was 480.29 W/m².

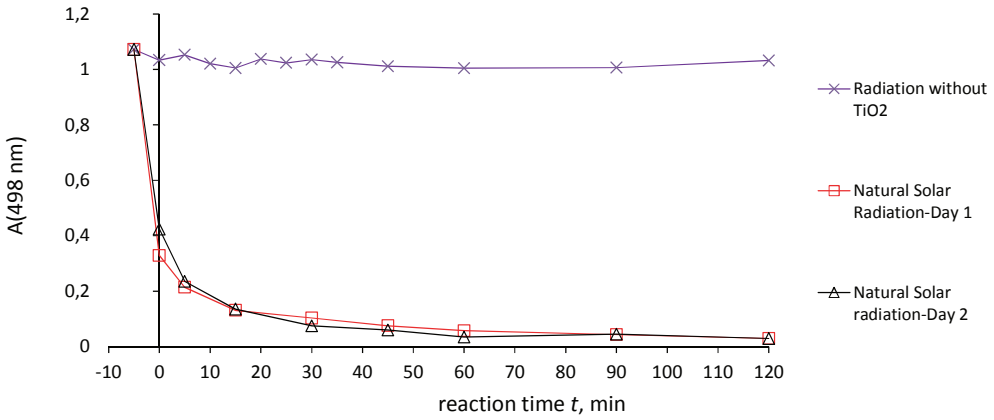


Figure 8. Degradation process of CR solution exposed to natural solar radiation (natural solar radiation; 25 °C; c_0(CR)= 25 µmol/L; dissolved O_2 content = 95% of the saturation)

Although the average values for the global and UV-A solar radiation are rather different, obtained results are rather close in their kinetics of degradation. Obviously the required dose of radiation was high enough for starting the processes of CR degradation and this process is not proportionally dependent on the radiation dose. Both solar-like and natural solar radiation caused no observable degradation of CR in the solution.

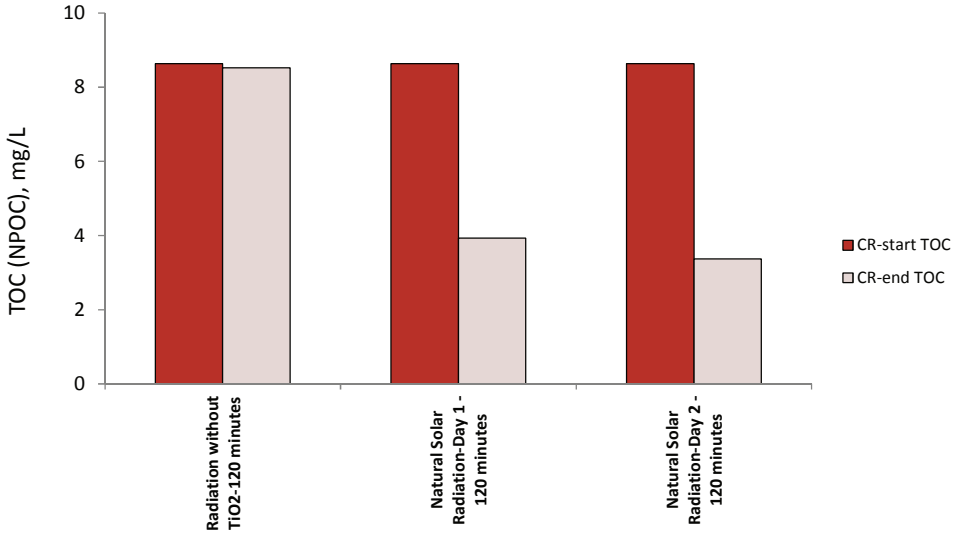


Figure 9. TOC degradation of CR aqueous solution after 120 minutes of reaction time in reactor (natural solar radiation; 25 °C; c_0(CR)= 25 µmol/L; starting pH=5.80; ending pH=4.72-5.80, dissolved O_2 content = 95% of the saturation)

The following conclusions could be drawn from the above study:

- The degradation of dye was achieved at constant room temperatures, pressures and natural pH values of the solution, avoiding its necessity of adjusting.
- Decolorization of the CR aqueous solution was reached after 35 minutes in laboratory reactor with solar-like lamp. With almost 4 times lower UV-A irradiance than highest natural solar radiation UV-A doses, decolorization was finished about 2 hours. There are no observable changes in dye solutions without photocatalyst irradiated with solar-like or natural solar radiation.

- The dye solution organic content could be partly mineralized/degraded up to 69% for solar-like experiments in 35 minutes and up to 60% for natural solar experiments in 2 hours.
- Photocatalytic processes have a potential to be applied, after series of lab- and pilot-scale experiments, to the existing wastewater treatment plants as a new step in the treatment process and therewith increase the efficiency of some technological steps, like biological filtration and further degradation of dissolved organic matter.

Acknowledgements
This study was supported by the University of Zagreb within the framework of the Short-Term Research Funding 2013 - No. 2: "Advanced Water Treatment Technologies". The authors are grateful to Laboratory for applied thermodynamics of the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture – UNI Zagreb, especially to Prof. Dr. Damir Dović and Mr. Alan Rodić, mag.ing, for the assistance about global solar radiation measurements.

REFERENCES

[1] C.T. Helmes, C.C. Sigman, Z.A. Fund, M.K. Thompson, M.K. Voeltz, M. Makie, A study of azo and nitro dyes for the selection of candidates for carcinogen bioassay, J. Environ. Sci. Health Part A, 19 (1984) 97–231.
[2] S. Nosheen, H. Nawaz, K-UR-Rehman, Physico-chemical characterization of Effluents of local textile Industries of Faisalabad, Pakistan, Int. J. Agric. Biol. 3 (2000) 232–233.
[3] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO_2-suspension, Solar Energy Materials & Solar Cells 81 (2004) 439–457
[4] Z. Bouberka, S. Kacha, M. Kameche, S. Elmaleh, Z. Derriche, Sorption study of an acid dye from aqueous solutions using modified clays, J. Hazard. Mater. B, 119 (2005) 117-124.
[5] S. Dai, Y. Zhuang, Y. Chen and L. Chen, Study on the relationship between structure of synthetic organic chemicals and their biodegradability, Environmental Chemistry, 14 (1995) 354–367.
[6] J.P. Scott, D.F. Ollis, Integration of chemical and biological oxidation process for water treatment: Review and recommendation, Environ. Prog., 14(2), (1995) 88-103.
[7] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, 95(1), (1995) 69-96
[8] B. Amagan, M. Turan, M. Celike, Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite, Desalination, 170 ((2004) 33-39.
[9] Z. Bouberka, S. Kacha, M. Kameche, S. Elmaleh, Z. Derriche, Sorption study of an acid dye from aqueous solutions using modified clays, J. Hazard. Mater. B., 119 (2005) 117-124.
[10] S. Hashemian, Study of adsorption of acid dye from aqueous solutions using bentonite, Main Group Chem., 6(2), (2007) 97-107.
[11] I. Heidmann, I. Christl, Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: experiments and modeling, J. Colloid Interf. Sci., 282 (2005) 270-282.
[12] J. Herman, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and application to the removal of various types of aqueous pollutants, Catalyst Today, 53 (1999) 155-129.

[13] Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chem. Rev. 1995;95(3):69-96.
[14] Alfano OM, Bahnemann D, Cassano AE, Dillert R, Goslich R. Photocatalysis in water environments using artifical and solar light. Cat. Today 2000;58 (2-3):199-230.
[15] Mills A, Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry 1997;108(1),:1-35.
[16] Legrini O, Oliveros E, Braun AM. Photochemical Processes for Water Treatment. Chem. Rev. 1993;93(2): 671-698.
[17] Goslich R, Dillert R, Bahnemann D. Solar water treatment: principles and reactors. Wat. Sci. Tech. 1997;35(4):137-148.
[18] Serpone N, Salinaro A, Hidaka H, Horikoshi S, Knowland J, Dunford R. Beneficial and deleterious effects of solar radiation. In: Morehouse JM, Hogan RE, editors. Inter Solar Energy Conference – Solar Engineering ASME. New York: ASME, 1998, p. 287-98.
[19] Vidal A. Developments in solar photocatalysis for water purification. Chemosphere 1998;36(12):2593-2606.
[20] D. Ljubas, Solar photocatalysis – a possible step in drinking water treatment, Energy, 30 (2005) 1699-1710.
[21] Linsebigler AL, Lu G, Yates Jr JT. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: Principles, Mechanisms and selected results. Chem. Rev. 1995;95(3):735-758.
[22] Serpone N, Sauvé G, Koch R, Tahiri H, Pichat P, Piccinini P, Pelizzeti E, Hidaka H. Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: relative photonic efficiencies ζ_r. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry 1996;94:191-203
[23] M.K. Purkait, A. Maiti, S. DasGupta. S. De: Removal of congo red using activated carbon and its regeneration, journal of Hazardous Materials, (2007), 145, 287-295
[24] L. Ćurković, S. Cerjan-Stefanović, A. Rastovčan-Mioč, Batch Pb^{2+} and Cu^{2+} removal by electric furnace slag, Water Research, 35(2001)14, 3436-3440

MATERIAL SELECTION FOR DIE CASTING MOLDS

IZBOR MATERIJALA KALUPA ZA VISOKOTLAČNO LIJEVANJE

Petar Ljumović[1], Dražen Živković[1], Zvonimir Dadić[1], Igor Gabrić[2]

[1] Sveučilište u Splitu, Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, Ruđera Boškovića 32, 21000 Split
[2] Sveučilište u Splitu, Sveučilišni odjel za stručne studije, Kopilica 5, 21000 Split

Rewiev paper / Pregledni rad

Abstract
A material selection methodology for mould materials as well as wear analysis of high pressure casting technology moulds is presented in this work. A key specific criteria in the material selection process involves the mechanisms of wear resistance and tool wear which were analyzed. Important technological parameters of the manufacturing process were considered in order to define sufficiently a precise model of "mould-casting interaction". Chemical, mechanical and metallographic tests on mould material specimens, from the factory "LTH Metal casting", were conducted with the aim of determining the resistance of materials to various forms of wear. Comparative analysis of the properties for moulds with common materials used in the high-pressure casting production process was conducted. The results were used as a basis for discussion on the possibility of increasing the life of the moulds by choosing alternative materials or adjusting certain manufacturing process parameters. In this paper the modern selection material model using a computer software package "CES Selector" integrated with a systematic process of material selection from the Michael Ashby comprehensive database, is shown.

Key words: die casting, molds, wear, material selection

Sažetak
Ovaj pregledni rad daje uvid u metodologiju izbora materijala za izradu kalupa a koja je temeljena na analizi triboloških mehanizama trošenja kalupa za proizvodnju odljevaka tehnologijom visokotlačnog lijevanja. Laboratorijska ispitivanja provedena su na uzorcima materijala dobivenim od tvrtke "LTH Metalni lijev d.o.o." iz Benkovca. Kao specifični kriteriji pri procesu izbora materijala za izradu kalupa analizirani su mehanizmi trošenja kao i otpornost alata na trošenje. S ciljem preciznog definiranja modela međudjelovanja kalupa i odljevaka analizirani su značajni proizvodni procesi kao i tehnološki parametri. Kemijska, mehanička i metalografska analiza probnih uzoraka kalupa provedena je u cilju određivanja mehaničkih svojstava kao i svojstava otpornosti materijala na trošenje, a sve sa svrhom usporedbe standardnih materijala za izradu alata i kalupa koji se koriste u proizvodnim procesima visokotlačnog lijevanja. Dobiveni rezultati korišteni su kao temelj za diskusiju o mogućnostima povećanja vijeka trajanja alata izborom alternativnih materijala ili prilagođavanjem određenih parametara proizvodnog postupka. S tim u svezi razmatran je suvremeni model izbora materijala koji koristi računalni programski paket CES Selector s integriranim sistematskim postupkom izbora materijala iz sveobuhvatne baze autora Michael Ashby-a.
Ključne riječi: visokotlačni lijev, kalupi, trošenje, izbor materijala.

UVOD

Već dulji niz godina, tvornica LTH Metalni lijev d.o.o. [1] iz Benkovca uspješno ispunjava stroge zahtjeve i standarde proizvodnje za inozemne naručitelje. Toj činjenici ide u prilog konstantan rast proizvodnih zahtjeva, pa tako i proizvodnih kapaciteta sa sve većim naglaskom na preciznost i kvalitetu završne obrade gotovih odljevaka. S ciljem otkrivanja i otklanjanja eventualnih nepravilnosti nastalih u proizvodnji kao i kreiranja arhiva aktualnog proizvodnog procesa, svi se značajni proizvodni procesi unutar tvornice prate i kontroliraju putem računala. U to spadaju: spektralna analiza kemijskog sastava uzoraka naručenih legura aluminija za lijevanje u početnoj i završnoj fazi proizvodnog procesa, praćenje temperature zagrijavanja alata tijekom proizvodnog procesa uz postavljanje graničnih vrijednosti (hlađenje rotometara) kao prevencije njihovog pregrijavanja te uspostavljanje popratne tiskane tehničke dokumentacije cijelog proizvodnog procesa po fazama.

Kalupi, držači kalupa i matrice – predstavljaju iznimno važan segment proizvodnog ciklusa tvornice. Oni čine sastavni dio strojeva za proizvodnju koji su projektirani i kategorizirani prema silama zatvaranja kalupa prilikom ubrizgavanja taline. Sile zatvaranja kalupa nalaze se u rasponu od 3400 – 12000 kN. Cijene kalupa za ispunjavanje ovih tehnoloških zahtjeva nalaze se u rasponu od 30.000 – 100.000 € po kalupu. Uz sile zatvaranja, ključne parametre za izbor materijala za izradu kalupa predstavljaju: broj zatvaranja kalupa unutar jednog proizvodnog ciklusa, broj proizvodnih ciklusa, temperature taline kao i brzine ulaska taline u kalupnu šupljinu. Prema iskustvenim podacima iz tvornice, oštećenje kalupa nastupa u prosjeku nakon 100.000 - 120.000 odrađenih ciklusa, iako te vrijednosti mogu prilično varirati. Te varijacije, dakako, unose i određene poteškoće u odvijanju proizvodnog procesa i planiranju rokova isporuke gotovih proizvoda.

Ekonomski aspekt proizvodnog procesa krije se iza svake od navedenih aktivnosti. Trajnost navedenih alata može se stoga promatrati i kao ekonomska kategorija. Fenomen trošenja alata ističe se kao parametar s troškovne strane bilance poslovanja, ali u isto vrijeme i kao područje potencijalno velikih ušteda. Financijsko poslovanje tvornice značajno ovisi o pravilnoj raspodjeli financijskih sredstava, odnosno realističnom i svrsishodnom planiranju raspodjele troškova, prihoda i investicija. Optimiranje proizvodnog procesa predstavlja veliki izazov, ali istovremeno otvara mogućnost potencijalno najvećih ušteda. Svrha ovog rada je iznalaženje prostora za optimiranje proizvodnje kroz smanjenje negativnog efekta trošenja alata tijekom proizvodnog procesa i povećanje proizvodne moći strojnog kapaciteta tvornice.

ANALIZA POSTOJEĆEG STANJA

Osnovni materijali za lijevanje u tvornici su tri legure aluminija (Al 226, Al 231, Al 239). Neovisno o atestu dobavljača kemijski sastav ingota analizira se pomoću spektralnog analizatora (Spectro analitical instrument). Uz osnovni materijal dodaje se i dio povratnog materijala (dijelovi priljevaka) iz procesa proizvodnje (reciklaža). Na kraju se provodi i analiza kemijskog sastava izlaznog proizvoda. Tijekom procesa lijevanja, svi značajni parametri se računalno kontroliraju: vrijednosti radne temperature taline, granične vrijednosti temperature alata (višak topline se odvodi vodom i uljem). Radne temperature alata dosežu 170 ± 10 °C. Tlačni klipovi se podmazuju

specijalnim visokokvalitetnim tekućim grafitnim premazom, dok se alati podmazuju premazom na bazi molibden - disulfida (MoS_2). Oblikovanje proizvoda (ubrizgavanje taline) vrši se radnim strojevima sa silama zatvaranja kalupa od 3400 – 12000 kN. Strojevi su kategorizirani kao CNC ili namjenski, s razlikama u postavi i veličini proizvodne serije. Završna strojna obrada odljevaka izvodi se tokarenjem i tehnofinišem. Završnoj obradi odljevaka prethodni operacija pjeskarenja. Mehanizmi trošenja alata generiraju se ulazom vruće taline u kalupe. Slika 1 prikazuje primjere mjesta najintenzivnijeg trošenja materijala kalupa s karakterističnim izgledom površina.



Slika 1. Primjeri trošenja kalupa za visokotlačno lijevanje [1]



Slika 2. Prikaz mjesta uzimanja uzoraka s kalupa i pripremljenih uzoraka za analizu [1]

Materijal kalupa prikazanog na slici 2, prema podacima iz tvornice, je čelik BÖHLER W300 [2]. Ispitivanje kemijskog sastava provedeno je na optičkom emisijskom spektrometru oznake modela Leco GDS 500 A u Laboratoriju za kemijsku analizu pri Zavodu za materijale Tehničkog Fakulteta u Rijeci.

Tablica 1. Kemijski sastav (prosječni udio u %)

C	Si	Mn	Cr	Mo	V
0.38	1.10	0.40	5.00	1.30	0.40

Analiza kemijskog sastava potvrdila je da su kalupi u tvornici LTH Metalni lijev izrađeni od legiranog alatnog čelika standardne oznake EN/DIN 1.2343/X38CrMoV5-1 (AISI H11), trgovačke oznake *BÖHLER W300*.

BÖHLER W300 je vrsta čelika iz grupe legiranih alatnih čelika za rad u toplom stanju. Posjeduje iznimno visoku čvrstoću pri udarnim opterećenjima i visoku vlačnu čvrstoću na povišenim temperaturama. Ima naglašeno svojstvo otvrdnjavanja na zraku i dobro podnosi naglo hlađenje u vodi. *BÖHLER W300* može se naći u dvjema specijalnim podvrstama; ISODISC i ISOBLOC s poboljšanim svojstvom homogenosti i povećanom žilavosti.

Tablica 2. Svojstva čelika BÖHLER W300

SVOJSTVO	TEMPERATURA		
	20 °C	**500 °C**	**600 °C**
Gustoća (kg/dm³)	7.80	7.64	7.60
Modul elastičnosti (N/mm²)	215 x 10^3	176 x 10^3	165 x 10^3

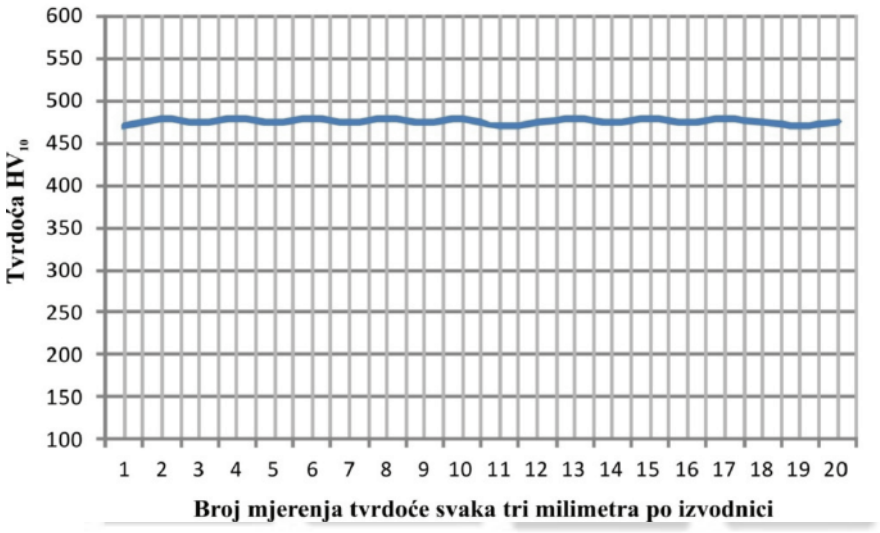
Glavna područja primjene ovog čelika su izrada alata i kalupa za rad u toplom stanju. Koristi se i za: izradu vodilica za savijanje cijevi, matrica za ekstruziju metalnih šipki i cijevi, alata za ekstruziju u toplom stanju, alata i kalupa za izradu šupljih predmeta, klinova, zakovica, matica i vijaka. Također, koristi se za izradu opreme za lijevanje i različitih vrsta kalupa - za lijevanje legura od lakih metala te polimernih materijala.

Analiza tvrdoće materijala kalupa

Mjerenje tvrdoće provedeno je metodom VICKERS, sa silom utiskivanja od 98.1 N (10 kp). Tvrdoća je mjerena uz rub uzorka prikazanog na slici 3. Rezultati mjerenja prikazani su u dijagramu na slici 4. Uočava se da je tvrdoća ujednačena po čitavom presjeku. Prosječna izmjerena vrijednost iznosi 473.3 HV_{10} odnosno 46 HRC.



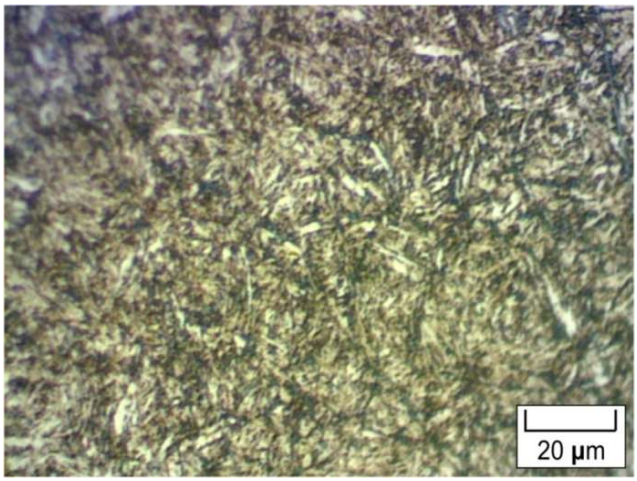
Slika 3. Uzorak čelika iz tvornice LTH za ispitivanje tvrdoće i metalografsku analizu [1]



Slika 4. Dijagram raspodjele tvrdoće po presjeku uzorka [1]

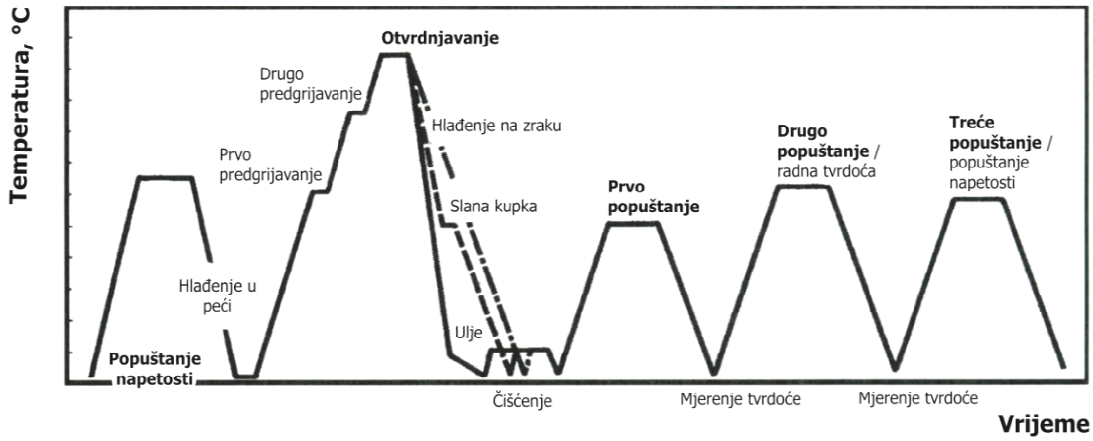
Analiza mikrostrukture materijala kalupa

Mikrostruktura uzorka analizirana je svjetlosnim mikroskopom OPTON Axioskop. Karakteristične slike mikrostrukture odabrane su i dokumentirane uz pomoć DinoEye 423X digitalne kamere integrirane na mikroskop i povezane preko USB sučelja s računalom i aplikacijom za analizu slike DinoCapture 2.0.

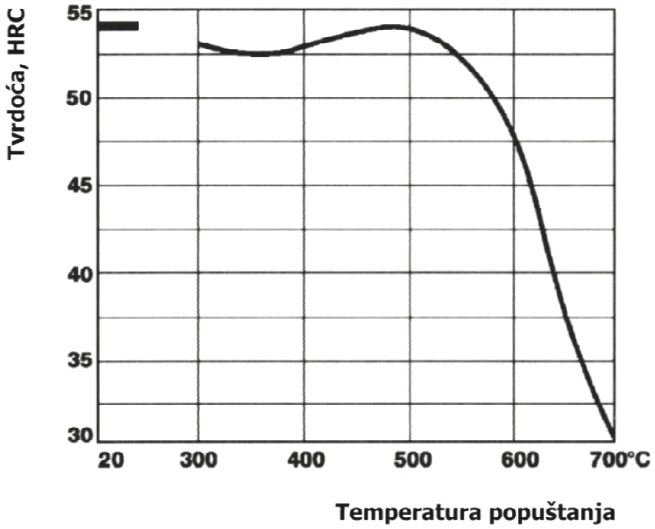


Slika 5. Metalografska slika uzorka čelika iz tvornice LTH [1]

Na metalografskoj slici uočava se pretežito martenzitična struktura s udjelom finih karbida kroma i vanadija. Prema vrijednostima izmjerene tvrdoće uzorka od 46 HRC, čelik je nakon kaljenja najvjerojatnije prošao, prema standardu, postupak toplinske obrade trostrukog popuštanja.



Slika 6. Općeniti hodogaf toplinske obrade popuštanja za alatne čelike marke BÖHLER [2]



Slika 7. Dijagram Tvrdoća - Temperatura popuštanja za čelik BÖHLER W300 [2]

Analizom triboloških mehanizama trošenja kao i dinamike tlačnog lijevanja određeni su slijedeći značajni parametri:

- kinetička energija taline pri ulazu u kalupe,
- kut ulaza taline u kalupe,
- temperaturna odstupanja i dilatacije,
- kemijski sastav materijala kalupa i taline.

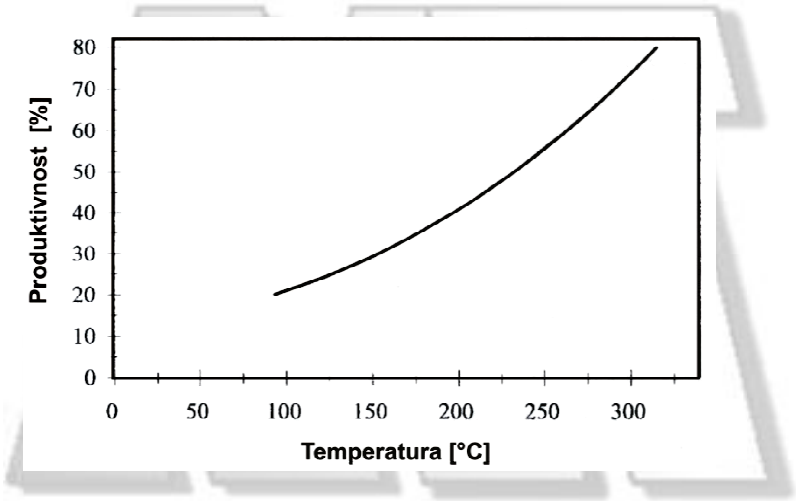
Kao rezultat sinergijskog djelovanja navedenih parametara procesa tlačnog lijevanja razvijaju se slijedeći tribološki tipovi trošenja:

- **umor površine,**
- **erozija kapljevinom.**

Evidentno je da do oštećenja alata za lijevanje aluminijskih legura pod tlakom dolazi uslijed sprega različitih opterećenja koja se pojavljuju istovremeno tijekom procesa lijevanja. Konstrukcija kalupa, izbor materijala kalupa i toplinski umor materijala uslijed cikličkog procesa lijevanja dovode do nastanka pukotina na njegovoj površini. Isto tako nepovoljan utjecaj na trajnost kalupa ima: niska početna temperatura kalupa, kao i neujednačenost zagrijavanja kalupa. Analiza oštećenih površina kalupa ukazuje da se razvoj pukotina može očekivati u prvom redu na rubovima kalupa složene geometrije, poglavito na mjestima malih radijusa zaobljenja (slika 1).
Na zaključak da su ova mjerenja ispravna i da tvrdoća ovog čelika može imati vrijednost oko 46 HRC, upućuje niz radova i studija [3-5] koje se bave problematikom izbora materijala i parametara tlačnog lijevanja. Studije navode toplinsku obradu popuštanja upravo ovog čelika u tri slijeda nakon otvrdnjavanja prema standardu, s temperaturama popuštanja koje se ponešto i razlikuju, ali ne znatno. Razlike u pojedinim temperaturama popuštanja mogu se pripisati neznatnim razlikama u

kemijskom sastavu obrađivanog čelika, ali konačni rezultati toplinske obrade nedvojbeno nude isti red veličine konačne tvrdoće od 45.5 – 46 HRC.

Vrlo važan tehnološki parametar na koji se može utjecati, te ga treba posebno izdvojiti u ovom razmatranju, je **temperatura predgrijavanja** kalupa prije procesa lijevanja. Kod udara vruće rastaljene aluminijske legure na površinu kalupa isti se najprije širi, a zatim uslijed hlađenja skuplja. Te temperaturne dilatacije i oscilacije se periodički ponavljaju tijekom rada dinamikom zadanom samim procesom lijevanja. Toplina se tijekom lijevanja provodi u unutarnji dio kalupa. Veća razlika između temperature alata i vruće aluminijske taline, koja se ubrizgava u kalup, utječe na veće širenje i kasnije skupljanje površine kalupa, što dovodi do toplinskog umora i nastanka toplih pukotina. Cikličko ponavljanje procesa dodatno ubrzava njihov nastanak, kao i njihovo širenje. Naprezanja na površini kalupa su obrnuto proporcionalna temperaturi kalupa, što ukazuje na potrebu grijanja alata. Neke studije upućuju na povećanje temperature predgrijavanja alata za gotovo 20%, tj. s 260 °C na 315 °C. Iskustva iz prakse pokazuju da povećanje radne temperature alata s 205 °C na 315 °C može povećati produktivnost kalupa za **dva puta** [6].



Slika 8. Dijagramski prikaz produktivnosti kao funkcije radne temperature kalupa [6]

Rezultati ispitivanja prikazani u dijagramu na slici 8 dobiveni su ispitivanjem upravo na alatnom čeliku za rad u toplom stanju iz serije *BÖHLER W300 ISODISC*, iste vrste i jednakog kemijskog sastava kao što je promatrani čelik iz ljevaonice LTH.
Na aktivnoj radnoj površini nepomičnog dijela kalupa provedena su termografska mjerenja [6] za vrijeme procesa predgrijavanja kalupa. Ukoliko se zahtijevani parametri intenziteta i homogenosti temperaturnog polja kalupa ne mogu postići s postojećim procesnim parametrima potrebno je izvršiti rekonstrukciju kalupa ili promijeniti način predgrijavanja. Uzimajući u obzir veliki broj parametara lijevanja, kao i prepoznate slučajeve trošenja kalupa, posjedovanje zapisa poput termografa može biti ključno pri donošenju odluka o rekonstrukciji geometrije kalupa ili načina predgrijavanja.

„Ashby metoda“ izbora materijala

Sve više se javlja potreba za sustavnim pristupom izbora materijala koji se može brzo ostvariti, te koji prilikom izbora materijala omogućava korištenje računala. Kompatibilnost s postojećim alatima inženjerskog oblikovanja i proizvodnim postupcima je nužna, a to znači konstantno držati korak s tehničkim inovacijama i novim tehnološkim rješenjima. Upravo ova značajka aktualnosti i interaktivnosti je bitno obilježje metode izbora materijala prema **Michael Ashby** [7]. Metoda se zasniva na tezi da dobar projektant mora razmotriti sve mogućnosti, bez diskriminacije bilo kojeg materijala ili postupka obrade. To nije moguće bez uvida u razvoj novih materijala. Izbor materijala prema *Ashby* metodi daje putokaz kroz „šumu“ kompleksnog izbora s kojim se projektanti i inženjeri susreću. Uvodi se ideja atributa – indeksa materijala i procesa. Indeksi se prikazuju pomoću grafova koji pojednostavljuju početni izbor materijala i procesa oblikovanja. Nadalje, u stvarnim situacijama, čest je slučaj suprotstavljenih ciljeva. Na primjer, ukoliko želimo projektirati laku i jeftinu konstrukciju - dolazimo do suprotstavljenih ciljeva. Laki materijali su najčešće skuplji od težih. Rješenje zahtijeva upotrebu strategije kompromisa (“*trade off strategies*“), koja uključuje suprotstavljene atribute. Metoda obuhvaća različite aspekte izbora materijala unutar discipline koja se naziva industrijsko oblikovanje. Metoda se temelji na uspostavi nekoliko najvažnijih kriterija koje materijal treba zadovoljiti:

a) **Funkcija**: što je uloga proizvoda?
b) **Ograničenje**: značajni zahtjevi koji moraju biti ispunjeni: npr. krutost, čvrstoća, otpornost na koroziju, sposobnost oblikovanja.
c) **Cilj**: što treba maksimalizirati ili minimalizirati?
d) **Slobodne varijable**: varijable problema koje nisu obuhvaćene ograničenjima.

Varijable se grupiraju u tri skupine: funkcionalni zahtjevi (F), geometrijske veličine (G) i svojstva materijala (M). Razvijeno je više programskih paketa za izbor materijala i izbor procesa obrade. **CES Selector** je primjer takvog programa. On sadrži veliku bazu hijerarhijski organiziranih podataka o materijalima. Svaki zapis sadrži podatke svojstava materijala, a svako svojstvo je pohranjeno kao raspon vrijednosti tog svojstva. Zapisi sadrže i ograničen broj podataka u obliku teksta, slika i referenci. Podaci se pretražuju pomoću tražilica koje nude pretraživanje određenog sučelja. Kod konkretnog primjera izbora materijala za izradu kalupa za tlačno lijevanje [8] uz pomoć Ashby metode, najprije su definirani najvažniji kriteriji izbora (slika 9).

Tablica 3. Najvažniji kriteriji izbora materijala za izradu metalnog kalupa prema Ashby metodi [8]

FUNKCIJA	Kalup za tlačno lijevanje
OGRANIČENJA	Tvrdoća ≥ 470 HV Radna temperatura > 500 °C Minimalna zahtijevana čvrstoća ≥ 1200 MPa Žilavost K_{1C} ≥ 20 MPam$^{1/2}$
CILJ	Minimalna cijena
SLOBODNE VARIJABLE	Površina poprečnog presjeka

Žilavost K_{1C} predstavlja otpornost materijala na nastajanje i širenje pukotina pri opterećenju. Iznos naveden u tablici (*20 MPam$^{1/2}$*) predstavlja iskustvenu vrijednost koja se uzima po dobroj inženjerskoj praksi [9], s obzirom na visoka udarna i toplinska opterećenja. Određuje se indeks materijala M;

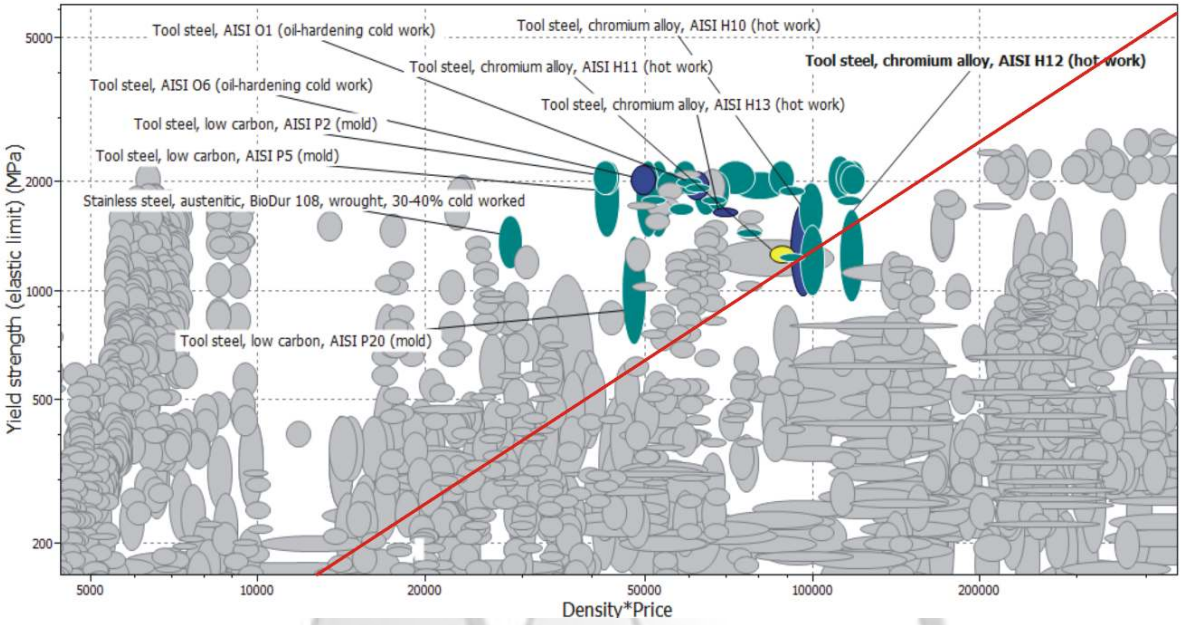
$$M = \frac{R_p}{\rho \cdot C_m} \quad (1)$$

Pri čemu je: R_p – granica popuštanja [MPa]

ρ – gustoća [kg/m^3]

C_m – cijena materijala po jedinici mase [kn/kg]

Ako se uzme da je naprezanje u stijenki kalupa za tlačno lijevanje analogno naprezanju u stjenkama posude pod tlakom, tada se indeks materijala prema Ashby metodi može odrediti prema izrazu (1). Navedeni izraz predstavlja indeks materijala za posudu pod tlakom čije se stjenke elastično deformiraju [9]. Prema usvojenim kriterijima izbora materijala, odabran je dijagram „Rp - $\rho \cdot C_m$“ na temelju kojeg je izdvojena grupa materijala prikladna za izradu kalupa za tlačni lijev (slika 10). Ranije spomenuti alatni čelik nalazi se u izdvojenoj grupi materijala prikladnoj za izradu kalupa za tlačno lijevanje.



Slika 10. Dijagramski prikaz izbora materijala za izradu kalupa za tlačni lijev prema Ashby metodi [8]

Dijagramski prikaz prihvatljivih materijala za izradu kalupa za tlačni lijev, s gledišta čvrstoće i cijene prema Ashby metodi uz prethodno definirana tehnološka i fizikalna ograničenja materijala, nudi skupinu alatnih čelika Cr – Mo ili Cr – Mo – V, s višim % Cr od niskolegirane skupine alatnih čelika za rad na temperaturama > 500 °C. Obojani "kružići" na dijagramu predstavljaju najpogodnije materijale s gledišta odabranog indeksa materijala M, a koji zadovoljavaju sva postavljena ograničenja. Crvena linija dijeli dijagram na dvije skupine. Lijevo od crvene linije nalaze se materijali visoke učinkovitosti, dok se desno od crvene linije nalaze materijali niske učinkovitosti. Materijali predstavljeni sivim kružićima ne zadovoljavaju postavljena ograničenja. Nagib crvene linije određen je zadanim kriterijima i ograničenjima.

ZAKLJUČAK

Prikazanim izborom materijala, prema Ashby metodi, primjenom relativno malog broja parametara izdvojena je grupa pogodnih materijala za izradu kalupa za tlačno lijevanje. U toj grupi se nalazi i alatni čelik iz kojeg se izrađuju kalupi u ljevaonici LTH. S mogućnošću određivanja većeg broja parametara mogao bi se preciznije definirati indeks materijala, a to znači izbor materijala veće učinkovitosti.
Dijelovi ljevačkog sustava (strojevi i kalupi) mogu se usporediti po više zajedničkih parametara: tlakovi ulaza taline u kalupe, sile zatvaranja kalupa, kemijski sastav taline, temperatura predgrijavanja kalupa, itd. To nadalje implicira mogućnost primjene nekih razmatranja i rezultata ovog istraživanja na više ljevačkih sustava. Nije rijetkost da se u primjerima ovakvih proizvodnih sustava javlja potreba za izdvajanjem određenih strojeva ili kalupa iz svakodnevnih proizvodnih

aktivnosti u cilju provođenja analiza i eksperimenata u radnim uvjetima. Praćenje trošenja dijelova tribosustava u radnim uvjetima daju najvrjednije informacije. Međutim, s obzirom na otežane mogućnosti praćenja bitnih parametara ljevačkog procesa za vrijeme radnih ciklusa potrebno je konstruirati laboratorijski uređaj za simulaciju mehanizama trošenja. Laboratorijski uređaj omogućit će praćenje i analizu većeg broja kombinacija parametara od onih koji se javljaju u proizvodnom procesu. Takva analiza dati će širi uvid u parametre potrebne za izbor materijala kalupa.

Unapređenje složenog proizvodnog sustava traži vrlo široki raspon ispitivanja materijala kalupa. Ljevaonica svakodnevno koristi veći broj strojeva za tlačno lijevanje, a koji rade s različitim parametrima lijevanja. Produljenje vijeka trajanja kalupa direktno utječe na smanjenje proizvodnog zastoja ("down–time") a što daje mogućnost reprogramiranja financijskih sredstava s troškovne na investicijsku stranu. Time se otvara prostor za veću produktivnost sustava i jači bonitet u očima naručitelja koji poznaju, traže i priznaju samo – kvalitetu.

REFERENCE

[1] P. Ljumović, "Analiza triboloških mehanizama trošenja na kalupima za visokotlačno lijevanje", specijalistički projekt, Sveučilište u Splitu - Sveučilišni odjel za stručne studije, Split, 2013.
[2] BÖHLER W300DE brochure, http://www.böhler-edestahl.com/english/files/W300DE.pdf
[3] M. Muhič, J. Tušek, F. Kosel, D. Klobčar, "Analysis of Die Casting Tool Material", Strojniški vestnik - Journal of Mechanical Engineering 56, 6, 351 - 356, 2010.
[4] D. Klobčar, M. Muhič, M. Pleterski, J. Tušek, "Thermo - mechanical cracking of a new and laser repair welded die casting die", Metalurgija 51, 3, 305 - 308, 2012.
[5] M. Rosso, D. Ugues, E. Torres, M. Perucca, P. Kapranos, "Performance enhancements of die casting tools through PVD nanocoatings", Int J Mater Form, DOI 10.1007/z12289 - 008 - 0131 - z, 2008.
[6] B. Kosec, M. Soković, "Oštećenja radne površine alata za livenje aluminija pod pritiskom", Mašinstvo 1 (6), 23 - 28, 2002.
[7] M. Ashby, H. Shercliff, D. Cabon, "Materials Engineering, Science, Processing and Design", University of Cambridge UK, 2007.
[8] P. Ljumović, "Izbor materijala za izradu kalupa za tlačno lijevanje", završni rad, Sveučilište u Splitu – Sveučilišni odjel za stručne studije, Split, 2013.
[9] M. Ashby, "Material Selection in Mechanical Design", 4th edition, Oxford, UK, 2011.

INKJET PRINTING AND POSSIBILITY COATING ON VARIOUS MATERIALS

INKJET TISAK I NJEGOVA MOGUĆNOST PREMAZIVANJA NA RAZLIČITE MATERIJALE

Majnarić Igor[1], Gorazd Golob[2]

[1]University of Zagreb Faculty of Graphic Arts, Department of printing, Getaldićeva 2, Zagreb,
[2]University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Snežniška 5, Ljubljana

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
On all NIP (Non Impact Printing) digital printing technique Inkjet is the only truly contactless printing technique where liquid inks is directly applied to the printing surface. It is possible applied computer driven print head which containing a multitude of tiny holes (nozzle) through tiny droplets (0.50 to 50 pl) transferred to the printing surface. Inkjet coating principles can be different, and their choice primarily depends on the type of applied fluid (fluid viscosity, surface tension of the liquid, the Weber number of the liquid) and substrate surface (material roughness, absorption capacity, the surface tension of the material). This paper will be presented to all known Inkjet printing methods and principle of continuous drip and drip on demand (Binary Inkjet , Hetrz Inkjet, Piezo Inkjet, Thermal Inkjet, Inkjet and Electrostatic Inkjet and Ultrasonic Inkjet). This paper will explain at their design and structural performance, application, and reference on their benefits and defect. Special attention is given Piezo Inkjet, because this principle can be applied very large number of liquid formulation. In other words as a method will be used for coating on metallic and non-metallic surfaces (this is an effective system for applying new composite material formed of several thin layers).
Key words: Inkjet printing technology , Piezo inkjet print head, Resolution

Sažetak
Od svih NIP (Non Impact Printing) digitalnih tehnika tiska jedino je Inkjet uistinu prava beskontaktna tehnika tiska gdje se likvidno bojilo direktno (bez dodira) nanosi na tiskovnu podlogu. Pritom je primjenjuju kompjuterski vođene ispisne glave koje sadrže mnoštvo sitnih otvora (mlaznice) kroz koje se sićušne kapljice (0,50 – 50 pl) transferiraju na tiskovnu podlogu. Principi Inkjet premazivanja mogu biti različiti, te njihov izbor prvenstveno ovisi o tipu aplicirane tekućine (viskoznost tekućine, površinska napetost tekućine, Weberov broju tekućine) ali i tipu premazivane površine (hrapavost materijala, apsorpcijski kapacit, površinska napetosti materijala). U ovom radu biti će predstavljene sve poznate metode Inkjet-a otiskivanja koje rade principom kontinuiranog kapanja i kapanja na zahtjev (Binarni Inkjet, Hetrzov Inkjet, Piezo Inkjet, Termalni Inkjet, Elektrostatski Inkjet i Ultrazvučni Inkjet). U predavanju će se osvrnuti na njihov sastav i moguće konstrukcijske izvedbe, njihovu primjenom, uz osvrt na njihove benefite i nedostatke. Posebna pozornost dana je Piezo Inkjet-u koji zbog svojeg principa može primjeniti vrlo veliki broj likvidnih formulacija, što je iskorišteno kao metoda za premazivanje metalnih i nemetalnih površina. Drugim riječima rijeć je o jednom efektnom sistemu za postiznja novih kompozitnih materijala formiranih u nekoliko desetaka slojeva.
Ključne riječi: Inkjet tehnologija otiskivanja, Piezo Inkjet ispisne glave, rezolucija

UVOD

Još iz najranijih dana poznato je da procesom taljenja točno odabranih metala možemo ostvariti nove superiornije materijale (legure), čija je kemijska i mehanička svojstva ciljano modificirana. Samim time primjesom dva ili više metala uspostavlja se nova kristalna struktura čije je toplinsko rastezanje, tvrdoća i električni otpor mnogo bolji od samih originalnih komponenti. [1]

Osim legirana kao metoda oplemenjivanja površine koristi se postupak premazivanja, kojim se također modificira površina krutog materijala. Pritom se na površinu nanosi odgovarajuća tekućina koja će nakon sušenja formirati tanki zaštitni sloj (debljine nekoliko mikrona). Ovisno o kemijskoj formulaciji aplicirane tekućine ostvaruje se nova poboljšana svojstva površine koja će imati za cilj zaštitu od vlage, sunca, topline te djelovanja reaktivnih tekućina. Samim time takvi slojevi daju i bolja abrazivna svojstva podlogama te ostvaruju njihovu bolju primjenu [2].

Iako su tiskarske tehnologije namijenjene nanašanju bojila na porozne tiskovne podloge (papir, karton, ljepenka) ubrzo su se pokazale pogodnim i za oplemenjivanje sastavom mnogo drugačijih pločastih materijala (limene ploče, staklo, tkanine, drvo, plastični materijali ...). Pritom su se procesi fizikalnog sušenja penetracijom i evaporacijom zamijenili kemijskim procesima sušenja temeljenih na oksidacijom, oksipolimerizacijom i polimerizacijom (ostvarena djelovanja topline i elektromagnetskog zračenja). Slobodno se može reći da između otiskivanja i premazivanja postoji načelna razlika u ostvarenoj konačnoj pokrivenosti (prilikom oplemenjivanja tiskarskim jedinicama nanosi se tekućine po čitavoj površini dok se u tiskarstvu to izvodi selektivno (samo tekst, slike, odnosno manje površine u punom tonu). [3]

Sve tehnologije tiska nisu jednako prikladne za industrijsko premazivanje materijala. Razlog tomu su reološkim svojstvima tekućina za oplemenjivanje čija viskoznost varira od 0,00032 Pa·s do 130 Pa·s. Samim time prema industrijskoj primjeni tekućine po viskozitetu možemo podijeliti u 3 skupine: vodene (0,01 – 0,1 Pa·s) srednje viskozne (0,25 – 1 Pa·s) visoko viskozne (5 – 15 Pa·s).

Tablica 1. Viskoziteti najčešće korištenih tekućina u industriji

Tekućine	Viskozitet (Pa · s)	Tekućine	Viskozitet (Pa · s)
Aceton	0, 00032	**Kreolit**	0,0120
Kloroform	0,00058	**Sulfatna kiselina**	0,0254
Toluen	0,00059	**Laneno ulje**	0,0331
Voda standard 2 (20°C)	0,001	**Maslinovo ulje**	0,0840
Cikloheksan	0,001	**Ricinusovo ulje**	0.9860
Etanol	0,0012	**Glicerin**	1,4900
Terpetin	0,0015	**Venecijski terpetin**	130,0000
Živa	0,0016	-	-

Analogno tome tekućine sa manjom viskoznošću će se moći direktno nanositi na podlogu (špricanjem i djelomičnim uranjanjem), dok će se gušće tekućine ravnomjernije nanositi posredstvom valjaka. U tablici 2 prikazane su konvencionalne metode otiskivanja koje se primjenjuju pri nanašanju tekućina na različite podloge.

Tablica 2. Metode konvencijonalnog premazivanja i njegove karakteristike

Metoda premazivanja	Viskozitet (Pa ·s)	Produktivnost (m/min)	Debljina premaza (g/m2)
Duboki tisak	0,1 - 2	700	3 - 20
Isprekidano nanašanje	1 - 6	300	10 - 200
Kontaktom povratnih valjaka	1 - 6	300	10 - 200
Uranjanjem uz povratne valjke	0,2 - 6	100	10 - 200
Taljenjem uz pomoć valjaka	0,5 - 20	300	10 - 300
Majerovom šipkom	0.19	200	3 - 25
Komornim rakelima	0,01 – 0,2	1500	3 -15
Špricanjem kroz usku pukotinu	0,1 - 20	200	20 - 100
Fizičkim uronjavanjem	1 - 10	50	veliki
Izljevanjem	0,5 - 20	200	20 - 100

Pri određivanju reoloških svojstava analizirati će se i otpor koji tekućina ostvaruje uslijed protoka kroz definiranu cijev. Uspoređujući ih sa ponašanjem idealnih tekućina (Newtonovih tekućina) mogu se razlikovati: plastične tekućine (minimalna sila je potrebna za izvođenje protoka), pseudo plastične tekućine (mala sila je potrebna za ostvarivanje protoka) i dilatantne tekućine (za kretanje tekućine potrebno je djelovanje velikih sila). [4]

PREMAZIVANJE INKJET TEHNIKAMA TISKA

Inkjet tehnika otiskivanja je najprimjenjivanija metoda nanašanja tekućih bojila u grafičkoj industriji. Riječ je o potpuno bezkontaktnoj tehnici nanošenja tekućina gdje se likvidne materije nanose kroz sićušne mlaznica direktno na tiskovnu podlogu. Tekućina se pritom nanosi u malim količinama (kapljicama volumena od 0,5 do 50 pL) čija se vrijednost kontrolira računalom. Brzina tiska odnosno frekvencija kapanja kreće se od 10 do 45 kHz. Pritom se najčešće formiraju kapljice volumena od 2 do 14 pl (dijametar kapljica u leti iznosi od 10 do 30 μm), odnosno generiraju se premazi debljine od 0,5 do 20 μm. [5]

Formiranje kapljica može se izvesti na dva načina: konstantnim usmjeravanjem kapljičnog maza na podlogu ili diskontinuiranim formiranjem kapljica u točno određenom trenutku. Samim time postoje i dva osnovna principa Inkjeta. To su: kontinuirani Inkjet i Inkjet koji formira kapljice na zahtjev (DOD – Drop on Demand).[6]

Iako je sporija, DOD tehnika Inkjet otiskivanja mnogo je više primjena od kontinuiranog Inkjet-a. Razlog tome je jednostavnost i niska cijena ispisnih glava koje mogu formirati kapljice termalnim procesom (stvaranjem plinovitog mjehura uslijed zagrijavanja mikrokomore), elektrostatskim procesom (formiranje kapljice uslijed djelovanja elektrostatskog polja) i mehaničkim procesom (promjenom volumena mikrokomore uslijed pomaka piezoelektričnog kristala). Za industrijsko premazivanja najčešće se primjenjuje piezoelektrični Inkjet. Razlog tomu je tzv. hladni proces u

kojemu se mogu primijeniti svi tipovi tekućina (bez obzira na kemijski sastav) čiji se viskozitet kreće u rasponu od 0,005 do 0,03 Pa·s. [7]

Multipliciranjem piezo ispisnih glava uz primjenu MEMS tehnologije moguće je formirati visokoproduktivne sisteme širine premazivanja i do 250 cm koji mogu skenirajućim modom (kretanje glave lijevo – desno) raditi sa produktivnošću od 1250 m^2/h (rezolucija ispisa od 600 dpi). [8]

SKENIRAJUĆI PRINCIP PIEZOELEKTRIČNOG INKJET-a

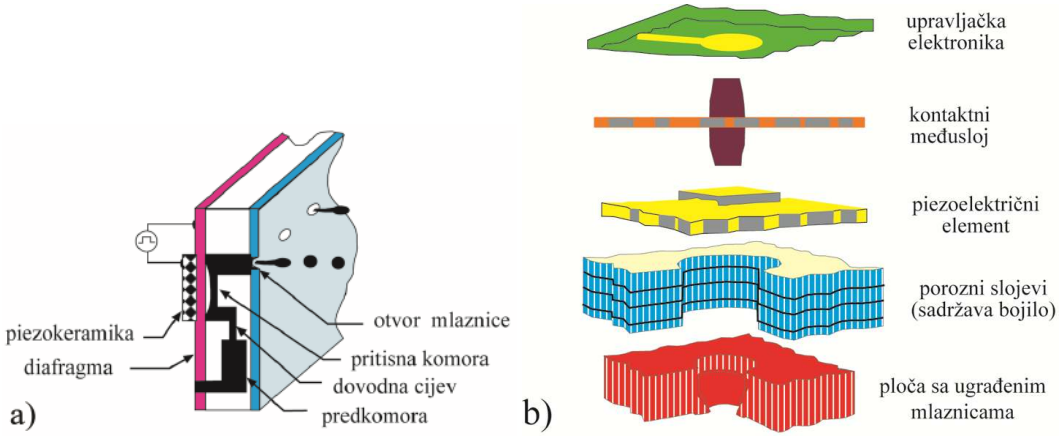
Da bi se formirala jedna kapljica u piezoelektričnom Inkjet-u se primjenjuje jedna specijalno konstruirana višeslojna piezoelektrična glava. Ona obavezno sadržava: piezokeramički element debljine oko 20 μm, cirkonijsku dijafragmu debljine 3 μm, predkomoru, dovodnu cijev i pritisnu mikrokomoru s vršnim mlaznim otvorom (slika 1a). Međutim, u visokoproduktivnim ispisnim glavama položaj osnovnih komponenti može se modificirati. Takve piezoelektrične glave sadržavaju: upravljački sklop, kontaktni među sloj, piezoelektrični element, porozni sloj i završnu ploče sa ugrađenim mlaznicama (slika 1b).

Pri izradi ispisne glave najkritičnija je proizvodnja poroznog sloja i ploče sa mlaznicama. Porozni sloj sastoji od većeg broja antikorozivnih pločica koje su spojene pri visokoj temperaturi. Njihova debljina mora biti ujednačena i kreće se oko 6 μm. Prilikom njihovog spajanja nanaša se zlato čime se provodi i hermetičko brtvljenja pločice čime je spriječeno neželjeno curenje bojila. Antikorozivne pločice spadaju u skupinu intermetalnih materijala koji spadaju u skupinu specijalnih legura. Za njih je karakteristično da se prilikom njihovog nastajanja atomi osim metalnom vezom povezuju i slabijim ionskim i kovalentnim vezama. Samim time granica između legura i intermetalnih materijala nije oštra, te se njihova razlika očituje samo o načinu vezivanja atoma. Osim zlata intermetalne ploče mogu se spajati i jeftinijim niklom i epoksidima. [9]

Završna ploča s mlaznicama najčešće je izrađena od nikla. Kako pločica mora sadržavati mnoštvo otvora, ona se formira galvanskim nanašanjem nikla ili laserskom ablacijom (odstranjivanjem) vršne poliamidne površine. Geometrija mlaznica (promjer i debljina) direktno utječe na volumen kapljica, brzinu kretanja kapljica i smjer (kut) putanje. Različiti procesi proizvodnje završnih pločica mogu značajno smanjiti konačnu kvalitetu ispisa. Pruge na otisku su čest konačan rezultat, što se direktno propisuje grešci na pločici. Zbog toga se otvori na mlaznici mogu izrađivati na softicirane načine kao što su: mikro bušenje, mikropritiskanje i elektro-neutraliziranje.

Pri piezoelektričnom otiskivanju, dotok tekućeg bojila morati će biti konstantan i bez prisustva zraka. Da bi se to postiglo bojilo će se iz spremnika prvo pretočiti u jednu pred komoru iz koje će se cjevčicom distribuirati u mikrokomoru. U piezoelektričnom Inkjet-u kapljica bojila nastati će deformacijom piezokeramičnih materijala. Pomak piezoelektričnog elementa će tako uzrokovati promjenu volumena u mikrokomori. Time se postiže jedan potisni val koji će bojilo usmjeriti u smjeru otvora mlaznice. Potisak akustičnog vala mora biti dovoljno jak kako bi se spriječio mogući gubitak tlaka unutar tekućine, ali i savladala površinska napetost na otvoru mlaznice. To će u startu rezultirati sa nastajanjem kapljičnog meniskusa na otvoru mlaznice. Meniskus je tako fizikalna pojava gdje se na mlaznici započinje formirati kapljica koja još nije oslobođena te se jednim djelom drži za otvor mlaznice. Međutim, da bi se kapljica formirala u cijelosti, pritisak će morati trajati

dovoljno dug kako bi došlo do potpunog izbacivanja i usmjerenog kretanja u smjeru tiskovne podloge. [10]



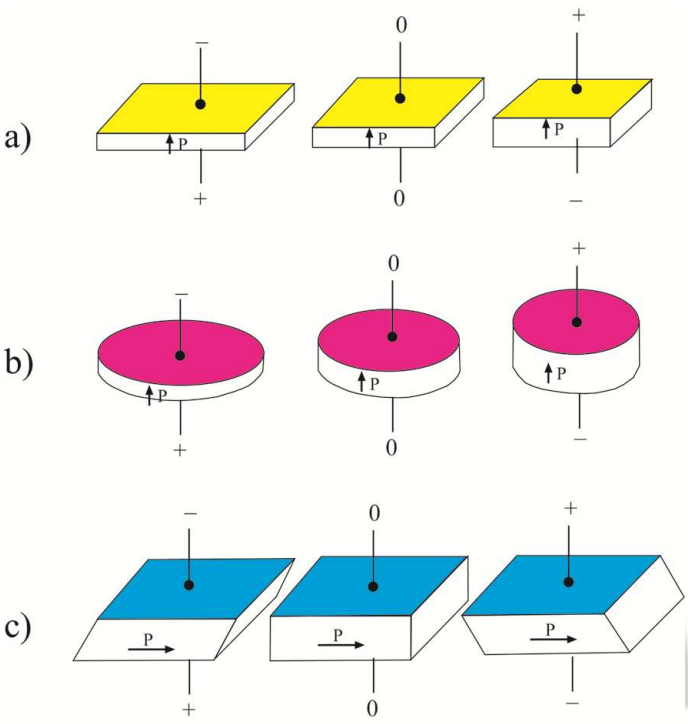
Slika 1. Prikaz piezoelektrične Inkjet glave: a) osnovni sastavni dijelovi; b) prikaz po slojevima

Osnovu karakteristiku dati će pijezoelekrični element. On će se ponašati kao izolator ako nije izložen djelovanju elekrtičnog polja. Međutim, njegovim izlaganjem električnom polju dovesti će do promjene u ponašanju(ponaša se kao dipol = molekule gdje se pozitivni naboj odvaja od negativnog naboja). Drugim riječima takav materijal doživljava mehanički stres (pritisak) te na površini dielektrika nastaje električna struja. Ona neće biti stalna već će egzistirati samo u trenutku mehaničkog djelovanja. Tako će sila od 10 N generirati maksimalni naboja od 7 nC. U slučaju suprotnog postupaka (dovođenje naboja na površinu uravnoteženog piezokristala) doći će do njegovog mehaničkog širenja ili stezanja. Proces mehaničkog širenja ili stezanja direktno tako će ovisiti o stvorenom polaritetu na piezokristalnom elementu (slika 2).

Deformacije pijezokrisatla mogu biti različite. Samim time ovisno o načinu deformacije piezokeramičnog elementa u piezo Inkjet tehnologiji razlikujemo tri načina formiranja kapljica: deformacijom po širini i dužini (savijanjem piezokristala), radijalnom deformacijom (guranjem piezokristala) i škarnom deformacijom (smicanjem piezokristala).

U piezolektričnom Inkjet-u kristali koji se koriste moraju posjedovati veliku elastičnost. Takvi elementi mogu biti: pojedinačni kristali (kvarc, litijski niobat, litijski tantalid, amonijum-dihidrogen-sulfat, litijski sulfat-monohidrat, Rochellovu sol), superiorne piezoelektrične legure (Pb-Zn-Ni, Pb-Mg-Ni) i piezoelektrične keramike (barijev titanat, olovni titanat, olovni cirkontitanid, olovni-lantij-titranid, olovni-magnezij-niobid). Za sve ove spojeve karakteristična je pravilna kristalna struktura u kojim su molekule zadržavane elastičnim ionske i međumolekularnim silama, poznatijim po nazivom Coulombove sile. To znači da će njihovo djelovanje opadati sa kvadratom udaljenosti. Samim time kod piezoelektričnog efekta neće vrijediti Hookov zakon, već će se sile mehaničkih deformacije opisivati nelinearnim funkcijama.

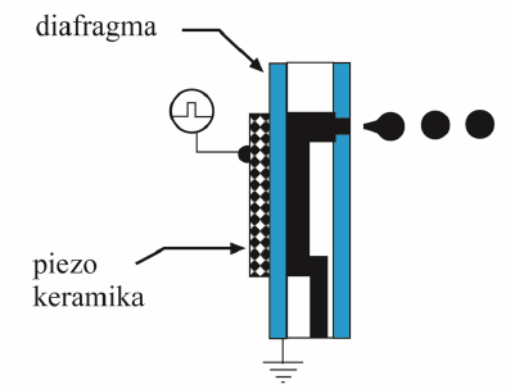
Bez obzira na minijaturnu dimenziju pijezokristala on će još uvijek morati biti veći od formirane kapljice. Problem nastaje kada se želi proizvesti jako sitne kapljice (jer se pritom mora izvršiti i smanjenje piezoelektričnog elementa). Samim time dolazi i do problema konstrukcije ispisnih glava.



Slika 2. Osnovne deformacija pri radu piezokeramićkih pločica: a) deformacija po širini i dužini; b) radijalna deformacija (bočna); c) smicajuća deformacija (škarna).

Savijajući princip piezoelektričkog Inkjet-a

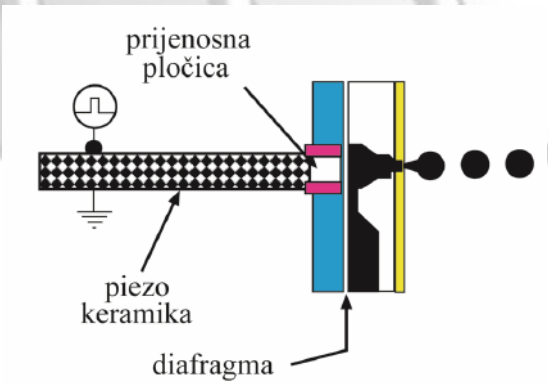
Inkjet glave koje rade principom savijajanja razvijaju tvrtke: Tektronix, Sharp, Epson, Spektra i Nu-Kote. U konstrukciji Inkjeta na principu savijanja (sl.3), piezokeramične pločice su direktno spojene sa dijafragmom. Pritom sa sa dvije strane (ljevo i desno) nalaze dvije pločaste elektrode koje su direktno spojene sa konekcijom računala. Tako će impuls iz računala (tiskovni element) započeti generiranje i izbacivanje kapljice. Ovakve Inkjet ispisne glave mogu raditi na dva načina: Gouldovim impulsnim principom i Seimensovim princip. Kod Gouldovog principa primjenjuje se jedna tanka dovodna cijev je sa jedne strane okružena sa piezokeramikom, dok je druga (spojana sa mlaznicom) od stakla. Seimensov princip koristi piezokeramičku cjevčicu koja je zatvorena u plastici oko koje se nalazi kanal sa bojilom. [11]



Slika 3. Piezoelektričnog ink-jet na principu savijanja

Gurajući princip piezoelektričkog Inkjet-a

U konstrukciji Inkjeta koji radi na principu guranja (istiskivanja) piezokeramički elemet izgleda kao jedna duguljasta šipka. Ona je polegnuta te se aktivacijom horizotalno širi, što rezultira sa izbacivanjem pojedinačne kapljice (sl. 4). Ovakvi piezoelektrični elementi mogu biti u direktnom kontaktu s bojilom. Međutim, češće se koristi indirektna verzija gdje se i jedna tanka dijafragma nalazi između piezo elementa i komore sa bojilom. Time se sprečava moguća neželjena interakcija piezoelektričkog kristala i bojila. Samim time produljen je životni vijek Inkjet pisača. Gurajući princip piezoelektričnog Inkjet-a razvijaju tvrtke Epson, Dataproduct i Trident. [12]

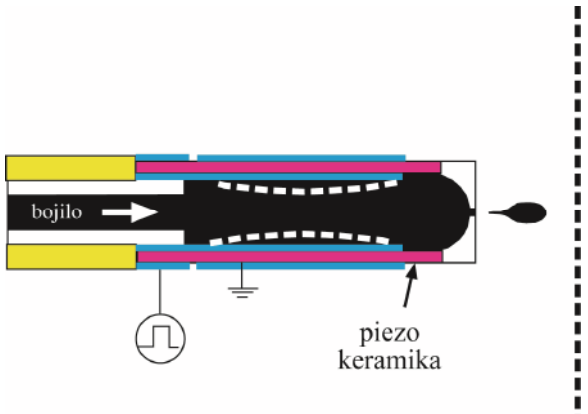


Slika 4. Piezoelektrični Inkjet na principu guranja

Istiskajući princip piezoelektričkog Inkjet-a

Princip istiskivajućeg Inkjet-a temelji se na ispisnoj glavi koja je direktno spojena sa cijevčicom za dovod bojila. U takvoj glavi pijezoelektrični kristali su ugrađeni na dvije strane mlazne komore (vrh i dno). Oba piezo kristala tako su okružena sa elektrodama koje će ostvariti usmjereno gibanje piezoelektričnog materijala (gornja piezo keramika prema dolje a donja piezo keramika prema gore). Tako će se ostvariti pritisak na mikro komoru što će rezultirati sa oslobađanjem kapljice

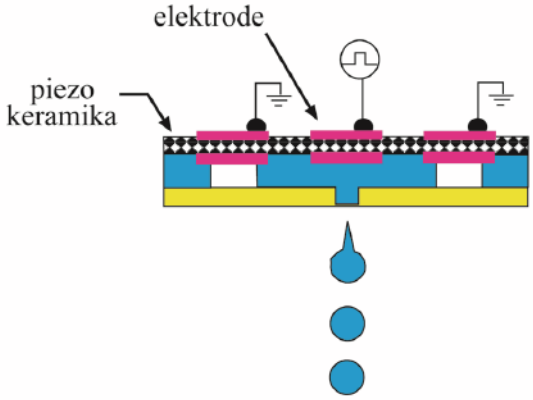
bojila (slika 5). Elektroničke korporacije koje razvijaju ovakav način otiskivanja su Simens i Gauld. [13]



Slika 5. Piezoelektrični Inkjet na principu istiskivanja

Smicajući princip piezoelektričkog Inkjet-a

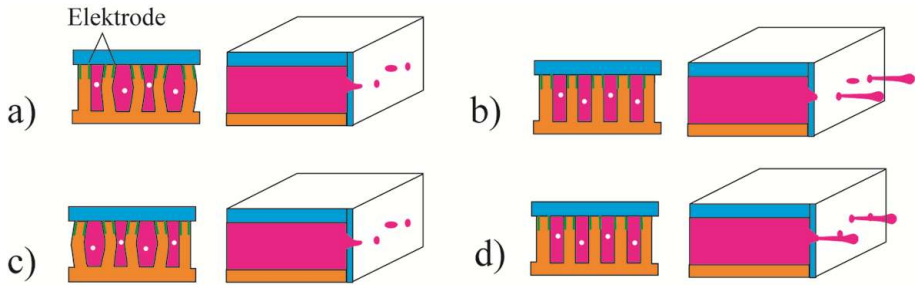
Da bi se piezokeramika savila ili istisnula, između elektroda morati će se uspostaviti jedno električno polje koje omogućuje horinzotalnu polarizaciju piezomateriala. U ispisnim glavama koje rade principom smicanja, na polarizaciju piezo elementa morati ćese djelovati okomitim električnim poljem (sl. 6). Tijekom smicanja piezokeramičke pločice doći će izbočenja u cijelosti, čime će izbacuju kapljice bojila. U ovom slučaju aktivacijske pločaste elektrode sastavni su dio jedne bočne stijenke mikro komore. Samim time je i ostvareno međudjelovanje bojila i pločastih elektroda što je ključna karakteristika ispisnih glava koje rade principom smicanja. Pioniri u razvoju ovakve konstrukcije ispisnih glava su tvrtke Xerox, Spectra i Xaar. [14]



Slika 6. Piezoelektrični Inkjet na principu smicanja

Jedan specijalni tip Inkjet glavu koji radi na principu smicanja nazivamo škarni piezoelektrični Inkjet. Riječ je o visokoproduktivnim Inkjet glavama u kojima se piezoelektrični elementi pomiču u

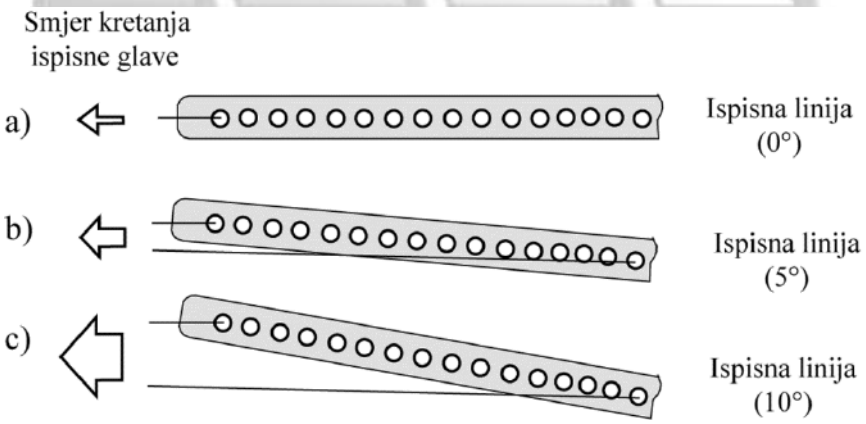
dva smjera. Tako će se prvo ostvarivati pritisak u prvoj komori (parnim mlaznicama) nakon čega djelovanje prestaje te slijedi pomak u suprotnu stranu (pritisak u drugu komoru). Pritom dolazi do aktivacije neparnih mlaznica (slika 7). Za ovakav način otiskivanja karakteristika je i velika brzina otiskivanja. Međutim, potreban je i dvostruko veći broj ispisnih mlaznica. [15]



Slika 7. Piezoelektrični Inkjet sa škarnim kretanjem zidova mikro komore: a) aktivacija parnih mlaznica; b) početno stanje; c) aktivacija neparnih mlaznica; d) početno stanje

INKJET PISAČI ZA TISAK MATERIJALA

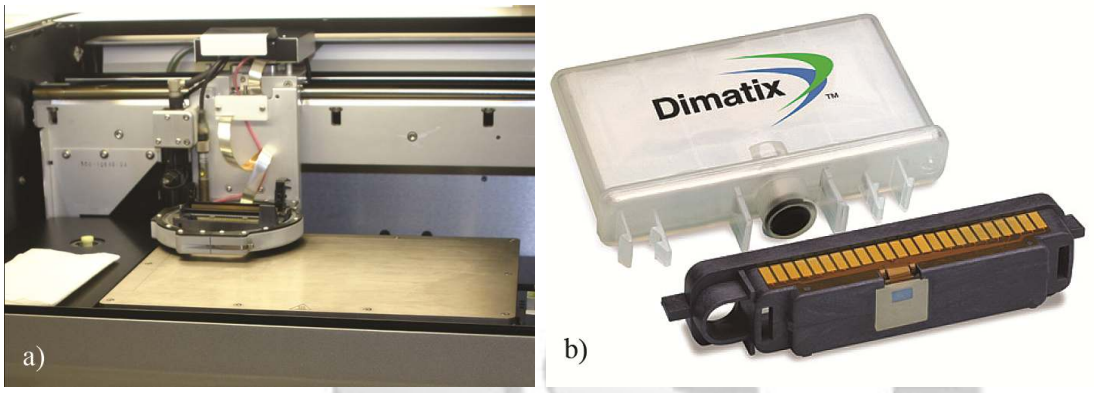
Za precizno i kontrolirano otiskivanje koristi se specijalno konstruirana ispisna glava. Najbolji primjer tomu je piezoelektrični FujiFilm Dimatrix pisač koji služi za otiskivanje tekućih disperzija na različite podloga (max. dimenzije A4 i debljine 25 mm). Samim time moguće je laboratorijsko kreiranje različitih tipova uzoraka čija je debljina kontrolirano nanašana. Za kreiranje uzoraka primjenjuje se ispisna glava od 16 mlaznica čiji međusobni razmak iznosi 254 μm. Ovakvu ispisnu glavu moguće je kontrolirano zakretati pri čemu se ostvaruje željena rezolucija ispisivanja.



Slika 8. Shematski prikaz jednolinijske ispisne glave: a) bez nagiba (minimalna zona ispisa); b) nagib od 5° (mala zona ispisa); c) nagib od 10° (srednja zona ispisa).

Rotacijom ispisne glave tako će se direktno utjecati na zonu otiskivanja. Tako će mali kut ispisne linije dati i manju širinu ispisa (veću rezoluciju). Analogno tome veći kut ostvariti će širu zonu otiskivanja i manju rezolucija otiskivanja (Tablica 3).

Primjenom specijalnog programa i kamere za promatranje kapljica moguće je kontrolirano kapanje svake pojedine mlaznice što ima za posljedicu formiranje kapljica od 1 do 10 pl. Pritom se koristi piezoelektrična glava koja je spojena sa specijalno konstruiranim spremnikom koji se puni s željenom tekućinom (slika 9).



Slika 9. Inkjet sistem za otiskivanje različitih materijala: a) FujiFilm Dimatrix DMP 2831; b) spremnik koji se puni sa tekućim materijalom neposredno prije otiskivanja

Tablica 3. Utjecaj rezolucije o kutu ispisne glave

Rezolucija	Kut glave	Razmak između kapljica (μm)	Rezolucija	Kut glave	Razmak između kapljica (μm)
5080,00	1,1	5	**188,15**	32,1	135
2540,00	2,3	10	**181,43**	33,4	140
1693,33	3,4	15	**175,17**	34,8	145
1270,00	4,5	20	**169,33**	36,2	150
1016,00	5,6	25	**163,87**	37,6	155
846,67	6,8	30	**158,75**	39,0	160
725,71	7,9	35	**153,94**	40,5	165
635,00	9,1	40	**149,41**	42,0	170
564,44	10,2	45	**145,14**	43,5	175
508,00	11,4	50	**141,11**	45,1	180
461,82	12,5	55	**137,30**	46,7	185
423,33	13,7	60	**133,68**	48,4	190
390,77	14,8	65	**130,26**	50,1	195
362,86	16,00	70	**127,00**	51,9	200
338,67	17,2	75	**123,90**	53,8	205
317,50	18,4	80	**120,95**	55,8	210
298,82	19,6	85	**118,14**	57,8	215
282,22	20,8	90	**115,45**	60,0	220
267,37	22,00	95	**112,89**	62,4	225
254,00	23,2	100	**110,43**	64,9	230
241,90	24,4	105	**108,09**	67,7	235
230,91	25,7	110	**105,83**	70,9	240
220,87	26,9	115	**103,67**	74,7	245
211,67	28,2	120	**101,60**	79,8	250
203,20	29,5	125	**100,00**	90,00	254
195,38	30,8	130			

Broj aktiviranih mlaznica može biti brojčano različit. Odnosno, ovisi o njihovom broju postići će se i različita količina nanosa. U tablici 4 prikazano je kako broja mlaznica (razmak između mlaznica) utječe na ostvareni nanos na otisku.

ZAKLJUČAK

Uz postojeće laboratorijske metode nanašanja (centrifugom, umakanjem, špricanjem), Inkjet-om je moguće ostvariti izvrsne rezultate. Njihova međusobna komparacija prikazana je u tablici 5.

Samim time ostvarena je mogućnost otiskivanja fotolitičkih materijala, metalnih nanočestica (Ag, Pd), ftalocijanina, polimernih disperzija, stvarajući pritom proizvode fotokatalitičkih slojeva, elektrode za senzore i solarne ćelije. Ponovljivost otiska je velika jer je u printer uključen sistem za kalibraciju kapanja (mjere se veličine kapi i njihova brzina). [16]

Tablica 5. Usporedba trenutnih metoda nanašanja tekućina na krute materijale

	Centrifugalnom rotacijom	Umakanjem	Špricanjem	Inkjet-om
Uspješna produktivnost	*Gubici do 95%*	*Gubici do 95%*	*Gubici do 5%*	*Gubici do 5%*
Ostvarena površina pri premazivanju	*Max. cm*	*do dm (m)*	*od dm do m*	*od dm do m*
Osjetljivost na površinske deformacije	*velika*	*velika*	*mala*	*mala*
Mogućnost otiskivanja uzoraka	*ne*	*ne*	*Djelomično (primjenom meh. maski)*	*da*

LITERATURA

[1] Mesaroš F., Grafička enciklopedija, Tehnička knjiga Zagreb, 1970, str. 147.

[2] Golubović A., Tiskarske podloge i tiskarske boje koje se koriste u digitalnom tisku, Zbornik radova 7. znanstveno stručnog simpozija hrvatskih grafičara „Blaž Baromić“, Senj 2003, str.11.

[3] Tracton A. A., Coatings Technology handbook: Rheology and Surface Chemistry, CRC Press 2006, Boca Raton, USA (FL), str. 1-12,

[4] Dean, J., Ed., Lange's Handbook of Chemistry, 13th ed. New York: McGraw-Hill, 1985.

[5] Thompson P., Printing materials: science and technology; Pira International, UK, 2004.

[6] Kipphan H., Handbook of Print Media, Springer - Verlag Berlin, Heidelberg, 2001. str. 135.

[7] Goldmann G., The World of Printers, Oce Printing Systems GmbH, Dusseldorf, Germany 2004. str. 262.

[8] Prospekt Inkjet stroja Rho 1330 Durst Phototechnik AG, www. Durst-online.com, pristup: 1. 06. 2014.

[9] Le H. P. Progress and Trends in Ink-jet Printing Technology, Journal of Imaging Science and Technology 42(1), IS&T 1998, str. 49—62

[10] Fischbeck K. H., (Spectra), U.S. Patent 4,584,590 (1986).

[11] Bartky W. S., Droplet deposition apparatus (Xaar) , U.S. Patent 4,879,568 (1989).

[12] Michaelis A. J., Droplet deposition apparatus (Xaar), U.S. Patent 4,887,100 (1989).

[13] Rung W., in Proc. IS&T's 8th Int'l. Congress on Adv. in Non-Impact Printing Technologies, IS&T, Springfield, VA,1992, str.. 229.

[14] Kitahara T., Inkjet head with multi-layer piezoelectric actuator, Proc. IS&T's 11th Int'l. Congress on Adv. in Non-Impact Printing Technologies, IS&T, Springfield, VA, 1995, str 346–349.

[15] Beurer G., Function and performance of a shear mode piezo printhead, Proc. IS&T's NIP 13: Int'l. Congress on Digital Printing Technologies, IS&T, Springfield, VA, 1997, str. 621.

[16] Dzik P., at. al. Inkjet Printed Oxide Semiconductor Layers – Limits and Benefits, Proceedings of WPPPA 2014., Bratislava, Slovakia, 2014., str. 71.

ZAHVALA

Ovaj rad izvršen zu potporu nacionalnog znanstveno-istraživačkog projekta: *Nove formulacije materijala, karakteristike otisaka i čimbenici okoliša" šifra:* 0128-1281955-1953, Ministarstva znanosti obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

REPLACEMENT OF E-GLASS FIBRES WITH FLAX FIBRES IN UNSATURATED POLYESTER RESIN BASED COMPOSITES: COMPARISON OF MECHANICAL PROPERTIES

ZAMJENA E-STAKLENIH VLAKANA S LANENIM VLAKNIMA U KOPOZITIMA S POLIESTERSKOM MATRICOM: USPOREDBA MEHANIČKIH SVOJSTAVA

Gojko Marić[1], Ida Vojnović[1], Antoneta Tomljenović[2]

[1] University of Zagreb Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, HR-10000 Zagreb
[2] University of Zagreb Faculty of Textile Technology, Prilaz baruna Filipovića 28a, HR-10000 Zagreb

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Application of biocomposites, reinforced with natural bast cellulose fiber, as an alternative to the generally accepted composite materials reinforced with inorganic fibers - glass or carbon, represents a significant contribution to environmental concerns. Technical flax fiber is recyclable, biodegradable and extremely resistant to tensile loads. As density of the flax fibers is 1.45 g/cm^3 and density of E-glass is 2.55 g/cm^3, based on the data for the tensile strength it is presumed that with the increase in the weight of flax fibers by 42 % in relation to the glass fibers, properties of this fibers reinforced composite materials would be comparable. Three unsaturated polyester resin based composites were prepared by the hand lay-up technique at room temperature followed by compression moulding: 1. reinforced with four layers of flax fiber woven bidirectional roving fabric; 2. reinforced with four layers of glass fiber woven bidirectional roving fabric (of 42 % lower weight of flax fibers in the first sample) and 3. reinforced with seven layers of glass fiber woven bidirectional roving fabric (of the same weight as flax fiber in the first sample). Structural and dimensional characteristics of woven reinforcements in plane wave were defined. The mechanical properties of composites were evaluated trough comparison of flax fiber reinforced biocomposites with glass fiber reinforced composites by measuring of tensile, flexural and interlaminar shear strength, and hardness and toughness as well. On the basis of results obtained, it was found that for failure of biocomposite materials reinforced with flax fibers was necessary to apply higher tensile load and that composites reinforced with flax fibers have a higher interlaminar strength in comparison with composites reinforced with glass fibers.
Keywords: glass fibres, technical flax fibres, woven reinforcements, polyester resin based composites, mechanical properties

Sažetak
Primjena biokompozita, ojačanih prirodnim stabljičnim celuloznim vlaknima, kao alternative općeprihvaćenim kompozitnim materijalima ojačanim anorganskim vlaknima - staklenim, metalnim ili ugljikovim, predstavlja značajan doprinos brizi za okoliš. Tehničko laneno vlakno je oporabljivo, biorazgradljivo i iznimno otporno na vlačna opterećenja. Kako je specifična gustoća lanenih vlakana 1,45 g/cm^3, a specifična gustoća E-stakla 2,5 g/cm^3, temeljem podataka za vlačnu čvrstoću može se pretpostaviti da kada bi se masa lanenih vlakana povećala za 42% u odnosu na staklena vlakna svojstva tim vlaknima ojačanih kompozitnih materijala bi bila usporediva. Priređeni su uzorci višeslojnih kompozitnih ploča primjenom ručnog polaganja slojeva u kalup pod pritiskom s poliesterskom matricom: 1. s četiri sloja tkanog 2D ojačala iz lanene roving pređe; 2. s četiri sloja tkanog 2D ojačala iz staklene roving pređe (42% manje mase od lanenih vlakna u prvom uzorku) te 3. sa sedam slojeva tkanog 2D ojačala iz staklene roving pređe (jednake mase lanenim vlaknima u prvom uzorku). Definirane su konstrukcijske i dimenzijske karakteristike tkanih ojačala izrađenih u platnenom vezu. Vrednovana je kvaliteta biokompozita ojačanih lanenim vlaknima usporedbom s kompozitima ojačanih staklenim vlaknima, ispitivanjem mehaničkih svojstava - vlačne, savojne i međuslojne čvrstoće te tvrdoće i žilavosti. Na temelju rezultata provedenih ispitivanja utvrđeno je za lom biokompozitnog materijala ojačanog lanenim vlaknima bilo potrebno znatno veće vlačno opterećenje te da kompoziti ojačani lanenim vlaknima imaju veću međuslojnu čvrstoću od kompozita ojačanih staklenim vlaknima.
Ključne riječi: staklena vlakna, tehnička lanena vlakna, tkana ojačala, biokompozitni materijali s poliesterskom matricom, mehanička svojstv

UVOD

Primjena biokompozita, ojačanih prirodnim stabljičnim celuloznim vlaknima, kao alternative općeprihvaćenim kompozitnim materijalima ojačanim anorganskim vlaknima – staklenim ili ugljikovim, predstavlja značajan doprinos brizi za okoliš. Iako se tijekom zadnjih 10 godina potrošnja prirodnih stabljičnih vlakna za ojačanje kompozita s polimernom matricom utrostručila, tako ojačani kompoziti čine samo 1,9 % od 2,4 miliona tona vlaknima ojačanih kompozita na tržištu Europske Unije. Više od 95% komercijalno primjenjivih kompozita ojačanih celuloznim vlaknima se u EU koristi u autoindustriji, a izrađuje uglavnom kompresijskim prešanjem termoplasta. Iako je danas primjena polimernih kompozita ojačanih ugljikovim vlaknima na istoj razini kao i onih ojačanih stabljičnim vlaknima, na tržištu gotovo 65% vlaknima ojačanih kompozita s polimernom matricom čine kompoziti poliesterske matrice ojačane staklenim vlaknima. Staklena vlakna su visoke čvrstoće, jednolikosti svojstava i dostupna u potrebnoj duljini i finoći, ali su mogućnosti njihove oporabe ograničene. Visoki gradbeni udio nativne celuloze u stabljičnim vlaknima - lanenim, vlaknima konoplje i jute, od 60 do 80 % (savojne čvrstoće 138 GPa i vlačne čvrstoće veće od 2 GPa) te dodatne ekonomske, tehničke i ekološke prednosti u usporedbi sa staklenim i ugljikovim vlaknima (tablica 1) ukazuju na opravdanost istraživanja zamjene E-staklenih vlakna u strukturnim kompozitnim materijalima s poliesterskom matricom [1-3].

Tablica 1. Usporedba svojstava biljnih i anorganskih vlakana [1]

Svojstva	Biljna vlakna	Staklena vlakna	Ugljikova vlakna
Ekonomska			
Godišnja proizvodnja (tona)	31000000	4000000	55000
Primjena za kompozite u EU (tona)	Prosječna (~60000)	Visoka (6000000)	Niska (15000)
Cijena (£ /kg)	Niska (~0,5-1,5)	Niska (~1,3-20,0)	Visoka (>12,0)
Tehnička			
Gustoća (gcm^{-3})	Niska (~1,35-1,55)	Visoka (2,50-2,70)	Niska (1,70-2,20)
Savojna čvrstoća (GPa)	Prosječna (~30-80)	Prosječna (70-85)	Visoka (150-500)
Vlačna čvrstoća (GPa)	Niska (~0,4-1,5)	Prosječna (2,0-3,7)	Visoka (1,3-6,3)
Prekidna istezljivost (%)	Niska (~1,4-3,2)	Visoka (2,5-5,3)	Niska (0,3-2,2)
Specifična savojna čvrstoća (GPa/gcm^{-3})	Prosječna (~20-60)	Niska (27-34)	Visoka (68-290)
Specifična vlačna čvrstoća (GPa/gcm^{-3})	Prosječna (~0,3-1,1)	Prosječna (0,7-1,5)	Visoka (0,6-3,7)
Trošenje strojnih dijelova	Ne	Da	Da
Ekološka			
Potrošnja energije/ kg vlakana (MJ)	Niska (4-15)	Prosječna (30-50)	Visoka (>130)
Obnovljivi izvor	Da	Ne	Ne
Oporabljivost	Da	Djelomična	Djelomična

Biorazgradljivost	Da	Ne	Ne
Štetnost/toksičnost (nakon inhalacije)	Ne	Da	Da

Implementacijom smjernica održivog razvoja u eko-dizajniranje i ulaganjem u istraživanje novih mogućnosti primjene biorazgradljivih i oporabljivih lanenih vlakana iz domaćih izvora za izradu biokompozita, osiguravaju se preduvjeti za razvoj novih proizvoda dodane vrijednosti. Tehničko laneno vlakno je oporabljivo, biorazgradljivo i iznimno otporno na vlačna opterećenja. Kako je specifična gustoća lanenih vlakana 1,45 g/cm^3, a specifična gustoća E-stakla 2,55 g/cm^3, temeljem podataka za vlačnu čvrstoću lana: 500 - 900 N/mm^2 i staklenih vlakna: 1200-1800 N/mm^2 [4] te onih prikazanih u tablici 2 pretpostavljeno je da bi uz povećanje mase lanenih vlakana za 42 % u odnosu na staklena vlakna svojstva tim vlaknima ojačanih kompozitnih materijala bila usporediva.

Tablica 2. Usporedba mehaničkih svojstava prirodnih stabljičnih i anorganskih umjetnih vlakna [5-9]

Vlakna	Gustoća (g/cm^3)	Prekidna istezljivost (%)	Vlačna čvrstoća (MPa)	Youngov modul elastičnosti (GPa)
Lanena	1,45	0,2 – 3,2	345 - 1500	27,6 – 80,0
Kudjelja	1,48	2,0 -4,0	550 - 900	70,0
Jutina	1,44	1,5 – 1,8	393 - 773	10,0 -30,0
Kenafova	1,30	2,7	427 - 519	23,1 – 27,1
Ramijna	1,50	2,0 – 3,8	220 - 938	44,0 – 128,0
E-staklena	2,55	2,5	3400	73,0
Ugljikova	1,78	1,4 – 1,8	3400 - 4800	240,0 – 425,0

Stoga su u radu priređeni uzorci višeslojnih kompozitnih ploča primjenom ručnog polaganja slojeva u kalup pod pritiskom s poliesterskom matricom: 1. s četiri sloja tkanog 2D ojačala iz lanene roving pređe; 2. s četiri sloja tkanog 2D ojačala iz staklene roving pređe (42 % manje mase od lanenih vlakna u prvom uzorku) te 3. sa sedam slojeva tkanog 2D ojačala iz staklene roving pređe (jednake mase lanenim vlaknima u prvom uzorku). Vrednovana je kvaliteta biokompozita ojačanih lanenim vlaknima usporedbom s kompozitima ojačanih staklenim vlaknima, ispitivanjem mehaničkih svojstava - vlačne, savojne i međuslojne čvrstoće te tvrdoće i žilavosti.

MATERIJALI I METODE

Materijali

Za izradu tkanog ojačala primijenjena su tehnička lanena vlakna predivog lana iz kultivara Viola (Van de Bilt Zaden, Nizozemska) zasijanog 2011. godine na lokaciji Križevci. Uzgoj lana i prerada stabljike do vlakana provedeni su na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, na lokaciji Visokog gospodarskog učilišta u Križevcima na pseudogleju. Provedena je karakterizacija vlakana (slika 1a.) i utvrđena - prosječna duljina: 41,0 mm; finoća: 33,78 dtex; prekidna sila: 248,04 cN; prekidna istezljivost: 4,00 % i specifična čvrstoća vlakana od 74,32 cN/tex na temelju 100 pojedinačnih mjerenja. Povezivanjem snopića vlakna jednake mase škrobljenjem s prednamakanjem u vodi pripravljena je visoko orijentirana neuvijena pređa (slika 1b.) iz

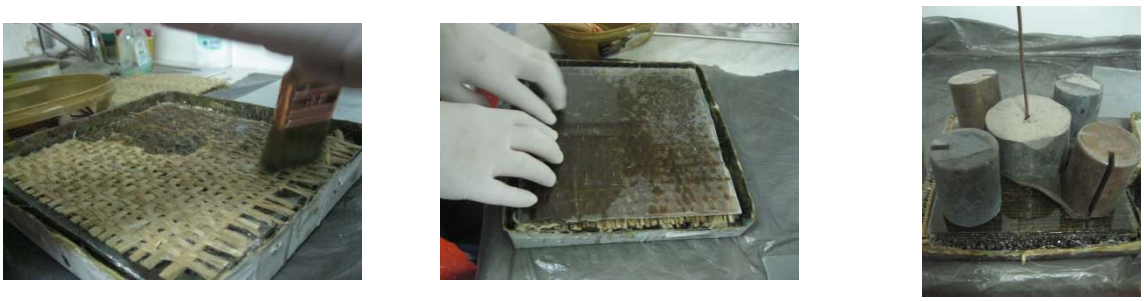
paraleliziranih vlakana (roving pređa) finoće 1450 tex, prekidne sile 142,48 N i prekidne istezljivosti 2,43 %. Po uzoru na standardna ojačala iz staklenih vlakna, iz lanene roving pređe ručno je na tkalačkom stanu otkano ojačalo u platnenom vezu, 2D ojačalo (slika 1c.), definirane debljine: 1,82 mm i gustoće od 2 niti/cm [10].



a. b. c.

Slika 1. Priprava lanenih vlaakna: a. uzorak tehničkih vlakana, b. lanena roving pređa nakon škrobljenja, c. tkano ojačalo 2D

Priređene su kompozitne ploče: s četiri sloja tkanog 2D ojačala iz lanene roving pređe (ploča K-L4), s četiri sloja tkanog 2D ojačala iz lanene roving pređe (ploča K-S4) i sa sedam slojeva tkanog 2D ojačala iz staklene roving pređe (ploča K-S7) ručnim polaganjem u kalup dimenzija 220 x 220 mm. Pritom je masa ojačala za kompozitne ploče iznosila: 91,6 g (za ploču K-L4), 50,3 g (za ploču K-S4) i 89,4 g (za ploču K-S7). Za ojačanje kompozitnih ploča staklenim vlaknima primijenjeno je ojačalo tkano u platnenom vezu, debljine 0,23 mm i gustoće 6 niti/cm, a kao matrica nezasićena ortoftalna poliesterska smola niske viskoznosti AROPOL G 102 TB tt. Ashland Composite Polymers, FI uz dodatak 1% katalizatora BUTANOX M-50 tt. Akzo Nobel Polymer Chemicals, NL (metil etil keton peroksid, otopina u dimetil ftalatu). Na staklenu podlogu kalupa nanašan je sloj voska (Norpol Wax W 70, tt. Reichold) sa svrhom lakšeg odvajanja gotove kompozitne ploče te tehnikom višeslojnog polaganja naizmjence sloj matrice i ojačala. Skrutnjavanje je provedeno na sobnoj temperaturi uz opterećenje od 157 N (zbog istiskivanja suviška zraka) (slika 2).



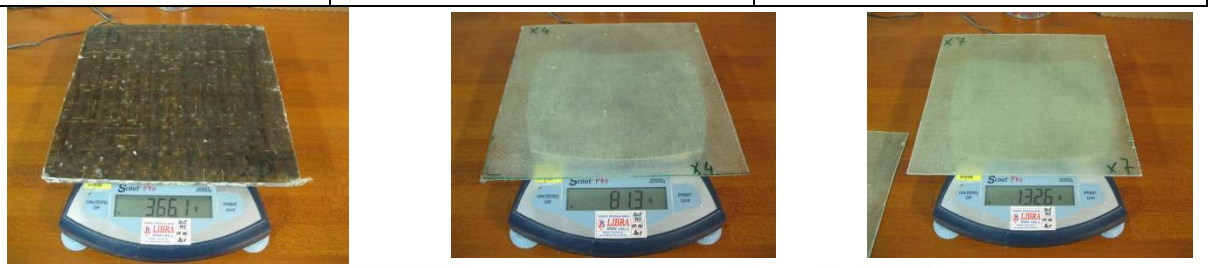
a. b. c.

Slika 2. Izrada kompozitne ploče K-L4: a. i b. polaganje slojeva, c. skrutnjavanje

Nakon skrutnjavanja u vremenu od 48 h, ploče su izvađene iz kalupa te su im strojno poravnani rubovi (slika 3). Vrijednosti mase i debljine ploča, utvrđene preciznim mjerilom, prikazane su u tablici 3.

Tablica 3. Debljina i masa kompozitnih ploča

Kompozitna ploča	Debljina (mm)	Masa (g)
K-L4	7,0	365,9
K-S4	1,2	81,3
K-S7	1,8	132,6



a. b. c.

Slika 3. Kompozitne ploče: a. K-L4, b. K-S4, c. K-S7

Razlike u debljini i masi kompozitnih ploča mogu se obrazložiti većom debljinom i masom lanenih ojačala izrađenih iz grublje, voluminoznije i deblje roving pređe, ali i većim utroškom polimerne matrice za njihovu izradu.

Metode

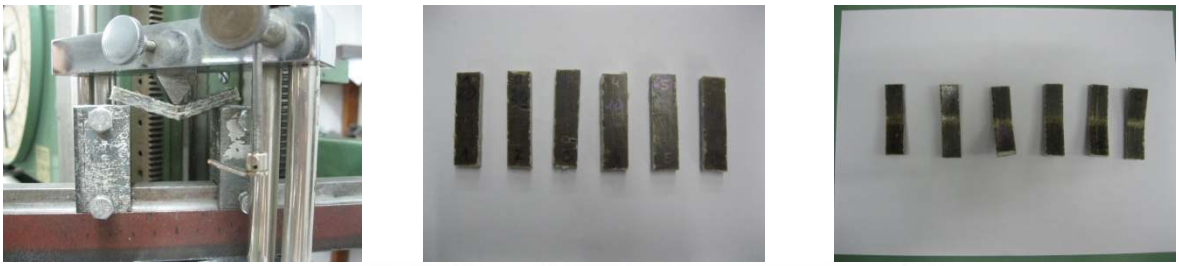
Usporedba biokompozita ojačanih lanenim vlaknima s kompozitima ojačanih staklenim vlaknima provedena je ispitivanjem mehaničkih svojstava:

- vlačne čvrstoće prema HRN EN ISO 524-4:2008,
- savojne čvrstoće prema HRN EN ISO 14125:2005/A1:2011,
- međuslojne smične čvrstoće prema HRN EN ISO 14130:2005,
- tvrdoće metodom utiskivanja kuglice prema HRN EN ISO 2039-1:2005 i
- žilavosti po Charpyju prema HRN EN ISO 179-1:2010

na epruvetama dimenzija izrezanih prema zahtjevima norma u uzdužnom smjeru (slika 4), a rezultati su iskazani kao prosječne vrijednosti definiranog broja mjerenja.



a.



b.



c.



d.





f.

Slika 4. Provedba ispitivanja i ispitne epruvete uzorka K-L4 prije i nakon loma: a. vlačne čvrstoće na kidalici, b. savojne čvrstoće uz opterećenje u tri točke, c. međuslojne čvrstoće na kidalici, d. žilavosti primjenom Charpyjevog bata, f. tvrdoće na uređaju Zwick 3106

REZULTATI I RASPRAVA

Ispitivanje vlačne čvrstoće je provedeno na pet epruveta mjerenjem maksimalne sile i produljenja uz definirano opterećenje te izračunom vlačne čvrstoće i modula elastičnosti (tablica 4). Vlačna čvrstoća je izračunata prema izrazu 1:

$$R_m = \frac{F_{\max}}{S_o} \qquad (1)$$

gdje su: R_m – vlačna čvrstoća (N/mm^2), F_{maks} – maksimalna vlačna sila (N) i S_o – površina poprečnog presjeka epruvete (mm^2), a modul elastičnosti prema izrazu 2:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \qquad (2)$$

gdje su: E – modul elastičnosti (N/mm^2), σ – naprezanje (N/mm^2) i ε - produljenje (mm/mm).

Tablica 4. Prosječne vrijednosti ispitivanja vlačne čvrstoće

Kompozitna ploča	*So* (mm^2)	F_{maks} (N)	E (N/mm^2)	R_m (N/mm^2)
K-L4	67,90	4632	7274	67,59
K-S4	12,48	2672	15171	218,10
K-S7	19,69	4324	17463	219,80

So-površina poprečnog presjeka, F_{maks}-maksimalna sila, E-modul elastičnosti, R_m-vlačna čvrstoća

Prema normi preporučena debljina ispitne epruvete iznosi 2 do 10 mm. Kako je kao referenca usporedbe kompozitnih ploča uzeta masa vlakna, nije bilo moguće utjecati na debljinu uzorka, ali su vrijednosti vlačne čvrstoće usporedive jer su iskazane po poprečnom presjeku epruvete. Na temelju rezultata provedenih ispitivanja utvrđeno je da je za lom biokompozitnog materijala ojačanog

lanenim vlaknima bilo potrebno znatno veće vlačno opterećenje u odnosu na kompozitne ploče ojačane staklenim vlaknima (manje i približno jednake mase). S obzirom na to da je utvrđena maksimalna sila kod uzorka K-L4 veća u odnosu na onu utvrđenu kod uzoraka K-S4, ali i početnu hipotezu usporedbe, ovim podacima se potvrđuje da se s povećanjem mase lanenih vlakna za 42 % u odnosu na staklena vlakna dobiva kompozit približno jednake opteretivosti. No, kako su prilikom izračuna vlačne čvrstoće dijeljene vrijednosti maksimalne sile i poprečnog presjeka epruvete, a s obzirom na manje vrijednosti poprečnih presjeka kompozita ojačanih staklenih vlaknima, razumljivo je da su vrijednosti izračunate vlačne čvrstoće ovih kompozita veće. Modul elastičnosti je dvostruko veći u slučaju primjene staklenih vlakana.

Tijekom trotočkastog ispitivanja savojne čvrstoće epruveta se opterećuje u sredini raspona (40 mm) savojnom silom do prekida te mjeri maksimalna sila i progib epruvete pri definiranim opterećenjima. Savojna čvrstoća se izračunava prema izrazu 3:

$$R_{ms} = \frac{3 \cdot F_{\max} \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \qquad (3)$$

gdje su: R_{ms} - savojna čvrstoća (N/mm^2), F_{max} – savojna sila (N), L – udaljenost između oslonaca (mm), b, h - širina i debljina epruvete (mm), a savojni modul prema izrazu 4:

$$E_s = \frac{\Delta F}{\Delta f} \cdot \frac{L^3}{4 \cdot b \cdot h^3} \qquad (4)$$

gdje je: $\Delta F/\Delta f$ – tgα (nagib pravca).

Prema zahtjevima norme debljina epruvete bi trebala biti 2 mm te u ovom slučaju uvjet ne zadovoljava biokompozitni materijal, ali su rezultati temeljem već danog pojašnjenja usporedivi. Maksimalna sila pri kojoj je za epruvete uzoraka K-L4 došlo do loma je do osam puta veća u odnosu na uzorke ojačane s istim brojem slojeva staklenih vlakna K-S4, a dva i pol puta veća u odnosu na uzorke ojačane istom masom staklenih vlakna (sa sedam slojeva ojačala) K-S7. No, kako se savojna čvrstoća izračunava po jedinici površine poprečnog presjeka epruvete, rezultati savojne krutosti biokompozitnog materijala su tri do pet puta manji u odnosu na kompozite ojačane staklenim vlaknima (tablica 5).

Tablica 5. Prosječne vrijednosti ispitivanja savojne čvrstoće

Kompozitna ploča	*So* (mm^2)	F_{maks} (N)	E_s (N/mm^2)	R_{ms} (N/mm^2)
K-L4	110,88	849	2518,72	63,77
K-S4	20,15	100	7674,18	209,35
K-S7	28,88	341	12053,81	310,87

So-površina poprečnog presjeka, F_{maks}-maksimalna sila, E_s-*savojni* modul, R_{ms}-*savojna* čvrstoća

Mehanička svojstva vlaknima ojačanih kompozita se mijenjaju ovisno o vrsti i svojstvima gradbenih komponenti odn. vrsti vlakana i matrice, o usmjerenosti vlakana, načinu ojačanja matrice te kvaliteti adhezije između matrice i ojačala. Međuslojna smična čvrstoća je mjera za kvalitetu

granične površine, odnosno međusloja. Posebice je bitna kod primjene celuloznih vlakana (sa svojstvom visoke apsorpcije vlage te s tim u vezi i nekompatibilnosti s najčešće hidrofobnom matricom) i ovisi o čvrstoći prianjanja vlakana ojačala i matrice te o veličini specifične površine vlakna i adheziji na površinama. Dobra adhezija je potrebna duž cijele granične površine vlakana ojačala i matrice kako bi se što veće opterećenje moglo prenijeti s polimerne matrice na ojačalo [11, 12]. Međuslojna čvrstoća se izračunava prema izrazu 5:

$$\tau = \frac{3 \cdot F_{\max}}{4 \cdot b \cdot h} \tag{5}$$

gdje su: τ – međuslojna čvrstoća (N/mm^2), F_{max} – sila pri lomu (N), b, h – širina i debljina epruvete (mm).

Prema zahtjevima norme debljina epruvete bi trebala biti 2 mm, no iako uvjet nije zadovoljen dobiveni rezultati su usporedivi jer se u izračun uključuju vrijednosti površine poprečnog presjeka materijala. Iz rezultata prikazanih u tablici 6 je vidljivo da kompozit ojačan tkanim ojačalom iz lanene roving pređe ima veću međuslojnu čvrstoću od kompozita ojačanih staklenim vlaknima (manje i približno jednake mase) te može izdržati veće opterećenje prije loma. S obzirom na to da je međuslojna čvrstoća uzorka K-L4 veća od uzorka K-S4, ali i početnu hipotezu usporedbe, može se zaključiti kako je kompozit ojačan s 42 % većom masom lanenih vlakna usporediv onomu sa staklenim vlaknima.

Tablica 6. Prosječne vrijednosti ispitivanja međuslojne čvrstoće

Kompozitna ploča	*So* (mm^2)	F_{maks} (N)	τ (N/mm^2)
K-L4	114,7	2910,00	28,49
K-S4	12,48	299,00	17,47
K-S7	21,2	658,67	23,38

So-površina poprečnog presjeka, F_{maks}-maksimalna sila, τ-međuslojna čvrstoća

Ispitivanje žilavosti materijala je provedeno primjenom Charpyjevog bata uz razmak među osloncima od 62 mm. Tijekom ispitivanja bat se spušta s definirane visine lomeći epruvetu. Na instrumentu se očitava energija loma, a izračunava udarni rad loma (žilavost) prema izrazu 6:

$$A = \frac{E_c}{b \cdot h} \cdot 10^3 \tag{6}$$

gdje su: E_c – energija loma (J) te b, h – širina i debljina epruvete (mm).

Kako se i navedena mehanička karakteristika materijala iskazuje po površini poprečnog presjeka, zahtjev norme vezan uz debljinu uzorka od 4 mm se može zanemariti. Iz rezultata prikazanih u tablici 7 je vidljivo da je za ploču ojačanu lanenim vlaknima zabilježena veća energija loma, no kako u izračun žilavosti ulaze i dimenzije ispitivanog materijala utvrđeno je da je udarni rad loma kompozita ojačanog s 42 % manje staklenih vlakna tri puta veći u odnosu na uzorak K-L4 te da uz jednaku masu ojačala kompozit ojačan staklenim vlaknima ima četiri puta veću žilavost.

Tablica 7. Prosječne vrijednosti ispitivanja međuslojne čvrstoće

Kompozitna ploča	*So* (mm²)	E_c (J)	A_{cu} (kJ/m²)
K-L4	73,5	1,67	22,76
K-S4	10,27	0,68	66,85
K-S7	20,40	1,61	80,32

So-površina poprečnog presjeka, E_c –energija loma, A_{cu}-žilavost

Tvrdoćom se može definirati otpor kojim se neko tijelo suprotstavlja prodiranju drugog tijela u njegovu površinu, a u radu je mjerena utiskivanjem kuglice promjera 5 mm uz opterećenje 357,94 N. Dubina prodora kuglice očitavana je nakon 10, 30 i 60 s, a tvrdoća izračunata (tablica 8) prema izrazu 7:

$$H = \frac{1}{\pi \cdot D} \cdot \frac{F}{h_k} = 0{,}064 \cdot \frac{F}{h} \qquad (7)$$

gdje su: H – tvrdoća (N/mm²), D- promjer kuglice (mm), F – sila opterećenja (N), h_k – dubina prodiranja (mm).

Tablica 8. Prosječne vrijednosti ispitivanja tvrdoće

Kompozitna ploča	H (N/mm²)		
	10 s	30 s	60 s
K-L4	123,50	118,70	115,70
K-S4	104,84	114,83	99,60
K-S7	86,94	84,53	83,30

H-tvrdoća

Za ispitivani biokompozitni materijal K-L4 ojačan lanenim vlaknima zabilježena je veća tvrdoća u usporedbi s uzorcima kompozita ojačanih staklenim vlaknima. Razlog tome može biti i različita debljina ispitivanih ploča. Minimalna debljina ispitivanog uzorka bi trebala biti 5 mm, što se kod uzoraka ojačanih staklenim vlaknima moglo postići višeslojnošću, ali se zbog mogućnosti utjecaja nekompaktnosti materijala na rezultat nije pribjeglo tom rješenju.

ZAKLJUČAK

U radu je analizirana mogućnost zamjene umjetnih anorganskih staklenih vlakna s prirodnim celuloznim stabljičnim vlaknima u kompozitima s poliesterskom matricom usporedbom njihovih mehaničkih svojstava. Istraživanja su provedena u okviru suradnje Fakulteta strojarstva i brodogradnje i Tekstilno-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. S obzirom na postavljenu hipotezu usporedbe da bi kompozitni materijal ojačan s 42 % većom masom lanenih vlakana u odnosu na staklena vlakna trebao biti usporedivih

mehaničkih svojstava kompozitnom materijalu ojačanom staklenim vlaknima, na temelju rezultata provedenih ispitivanja utvrđeno je da je za lom biokompozitnog materijala ojačanog lanenim vlaknima bilo potrebno znatno veće vlačno opterećenje te da kompoziti ojačani lanenim vlaknima imaju veću međuslojnu čvrstoću i tvrdoću od kompozita ojačanih staklenim vlaknima.

Kako su biljna vlakna, kao prirodno uzgojena sirovina lako dostupna i biorazgradiva te manjih troškova proizvodnje, u nastavku istraživanja optimirat će se izrada roving pređe iz lanenih vlakna – finije, jednoličnije strukture, te otkati ojačala veće gustoće i manje debljine čim sličnija ojačalima izrađenim iz staklene roving pređe. Provest će se kemijske i fizikalne modifikacije površine ojačala iz celuloznih vlakana u svrhu povećanja kompatibilnosti ojačala i matrice te na taj način, ali i primjenom suvremenih metoda povezivanja slojevitih konstrukcija uz primjenu tehnike vakuuma utjecati na dobivanje kompozitnih materijala čim jednolikijih dimenzijskih karakteristika u svrhu čim bolje usporedivosti s istim ojačanih staklenim vlaknima.

Zahvala

Zahvaljujemo Sveučilištu u Zagrebu na financijskoj potpori istraživanju 1 vezanoj uz *Razvoj visokovrijednih biokompozita s ojačalom od celuloznih vlakana iz domaćih izvora*, voditelja izv.prof.dr.sc. Antonete Tomljenović.

LITERATURA

b. D.U. Shah, Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: a critical review, Journal of Materials Science, 48 (2013), pp. 6083-6107
c. D. U. Shah, P.J. Schubel, P. Licence, M.J. Clifford, Hydroxyethylcellulose surface treatment of natural fibres: the new 'twist' in yarn preparation and optimization for composites applicability, Journal of Materials Science, 47 (2012), pp. 2700-2711
d. A. Ticoalu, T. Aravinthan, F. Cardona, A review of current development in natural fiber composites for structural and infrastructure applications, Proceedings of Sothern Region Engineering Conference, University of Southern Queensland, 11-12 November 2010, Toowoomba, Australia, SCEC2010-F1-5, pp. 1-5
e. A. Van Vuure, Natural fibre composites - Recent Developments, Katholieke Universiteit Leuven, 2008.
f. T.K. Sathishkumar, P. Navaneethakrishan, S. Shankar, R. Rajasekar, N. Rajini, Characterisation of natural fiber and composites – A review, Journal of Reinforced Plastic and Composites, 32 (2013) 19, pp. 1457-1476
g. R. Malkapuram, V. Kumar, Y.S. Negi, Recent Development in Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composites, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 28 (2009) 10, pp. 1169-1189
h. P.K. Bajpai, I. Singh, J. Madaan, Development and characterisation of PLA-based green composites: A review, Journal of Thermoplastic Composite Materials, 27 (2012)1, pp. 52-81

i. N. Suizu, T. Uno, K. Goda, J. Ohgi, Tensile and impact properties of fully green composites reinforced with mercerized ramie fibers, Journal of Materials Science, 44 (2009), pp. 2477-2482
j. R. Čunko, M. Andrassy, Vlakna, Sveučilište u Zagrebu, Zrinski d.d., Čakovec, 2005.
k. I. Vojnović, R. Šurina, I. Gudlin Schwarz, Ž. Knezić, G. Marić, A. Tomljenović, Preparation of Flax Fibres for Composite Materials Reinforcements, Proceedings of International Conference MATRIB 2013, materials/tribology/recycling, (Ed. Ž. Alar), Croatian Society for Materials and Tribology, 27-29.06.2013., Vela Luka, Korčula, Hrvatska, pp. 434-443
l. IA. Lončar, D. Vojvodić, D. Komar, Vlaknima ojačani polimeri, Zagreb, 2006.
m. C. Santulli, M. Janssen, G. Jeronimidis, Partial replacement of E-glass fibres with flax fibres in composites and effect on falling weight impact performance, Journal of Materials science, 40 (2005), pp. 3581-3585

IMPACT OF LIGHTNESS CONTRAST AND ASSIMILATION ON THE HIRTH DESIGN WITHOUT T-JUNCTIONS

UTJECAJ KONTRASTA SVJETLINE I ASIMILACIJE NA HIRTHOVOM DIZAJNU BEZ T-JUNCTIONSA

Mile Matijević, Jelena Rebernjak, Miroslav Mikota

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

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Contrast brightness is a visual phenomenon that shows that the brightness of the sample depends largely on the environment. Also, design itself affects the perception of the sample. Design by Susan Hirth is one of the first effects of contrast and brightness assimilation. This paper analyzes their impacts through values of color differences (ΔE_{00}) and brightness and contrast (ΔL_{00}) within the cross-media reproduction of the modified Hirth design (without T-junctions) on two observation distances (60 and 100 cm).

Keywords: contrast brightness, assimilation, T-junctions, achromatic environment

Sažetak
Kontrast svjetline je vizualni fenomen koji pokazuje da svjetlina promatranog uzorka uvelike ovisi o okruženju. Također, na percepciju promatranog uzorka utječe i sam dizajn. Dizajn Susan Hirth jedan je od prvih efekata kontrasta svjetline i asimilacije. U radu se analiziraju njihovi utjecaji kroz vrijednosti razlike boja (ΔE_{00}) i razliku svjetline (ΔL_{00}) unutar cross media reprodukcijskog sustava na modificiranom Hirth dizajnu (bez T-junctionsa) s dvije udaljenosti promatranja (60 i 100 cm).

Ključne riječi: svjetlosni kontrast, asimilacija, T-junctions, akromatsko okruženje

UVOD

Pojam „svjetlina“ atribut je boje koji se odnosi na neutralne boje, od bijele, preko sivih, do crne boje. Susan Hirth objavila je 1976. svoj dizajn iluzije (Slika 1.) koja je vezana uz ovaj fenomen u knjizi „Optical Art by Parola“ [1]. Njen dizajn izveden je kao kombinacija crnih sivih i bijelih elemenata, gdje dva klinasto oblikovana kružna segmenta, fizikalno govoreći iste vrijednosti sive boje, djeluju kao da su različite svjetline. Iako je utjecaj kontrasta svjetline vidljiv iz dizajna, on kao pojava nije jasan već je povezan s utjecajem efekta asimilacije. Efekt asimilacije je pojava gdje dolazi do stapanja promatranog stimulusa s pozadinom koja ga okružuje. [2,3]



Slika 1.: Dizajn Susan Hirth

Michael White, istraživajući ovaj fenomen, izradio je vlastite, modificirane iluzije kako bi dodatno objasnio fenomen kontrasta svjetline i efekt asimilacije [4].

U ovom radu cilj je istražiti kako se kontrast svjetline i asimilacija odražavaju na modificirani efekt kojeg je u originalu dizajnirala Susan Hirth. Za potrebe istog napraviljena je modifikacija unutar segmenta T-junctionsa, odnosno odvajanje promatranih elemenata. Prisutnost T-junctionsa i njegov utjecaj na percepciju istražen je na Whitovim iluzijama [5,6,7]. U ovom radu istražuje se utjecaj kontrasta svjetline i asimilacija kada se T-junctions izostavi. Kao dodatni parametar, u istraživanje je uvedena i udaljenost promatrača od uzorka kako bi se istražila ovisnost percepcije o promjeni vidnog kuta promatrača. Hipoteze koje su postavljene zapravo očekuju prisutnost efekta asimilacije u oba slučaja i pretpostavljaju da će se smanjenjem vidog kuta efekt dodatno manifestirati. Takav rezultat očekivan je zbog teorije Gestalta koja nam nalaže da osoba prvenstveno percipira cjelinu, a zatim detalje. Kako je osoba udaljenija od promatranog objekta, ona ga jasnije percipira kao cjelinu, dok se približavanjem objektu ta percepcija smanjuje zbog promjene vidnog kuta promatrača. [1,2]

EKSPERIMETALNI DIO

Opis istraživanja

Za istraživanje vizualnog fenomena kontrasta svjetline te kako on i efekt asimilacije utječu na percepciju određen je modificirani dizajn Susan Hirth (Slika 2.).

Eksperimentalnim dijelom nastoji se odrediti utjecaj navedenih efekata kod različitih udaljenosti na percepciju sive boje.



Slika 2. Modificirani dizajn Susan Hirth

Eksperimentalni dio se sastoji od vizualnog i instrumentalnog dijela.

Za vizualni dio je korištena metoda simultanog binokularnog usaglašavanja [8], dok instrumentalni dio obuhvaća spektrofotometrijsko mjerenje, prikaz CIE L*a*b* vrijednosti te izračunavanje razlika pojedinih polja definiranih kao relevantnih vizualnim eksperimentom u odnosu na polja u definiranom atlasu.

Samo odstupanje u percepciji uzrokovano određenom manifestacijom vizualnog efekta može se prikazati putem kolorimetrijske razlike boja ΔE_{00} dodjeljivanjem referentnog uzorka iz atlasa ispitivanom uzorku [9,10].

Kolorimetrijska razlika boja ΔE_{00} računa se po formuli [11]:

$$\Delta E_{00} = \left[\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L} \right)^2 + \left(\frac{\Delta C'_{ab}}{k_C S_C} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H'_{ab}}{k_H S_H} \right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C'_{ab}}{k_C S_C} \right) \left(\frac{\Delta H'_{ab}}{k_H S_H} \right) \right]^{0.5} \quad (1)$$

a razlika u svjetlini ΔL_{00}, kromatičnosti ΔC_{00} i tonu ΔH_{00} po formuli [11]:

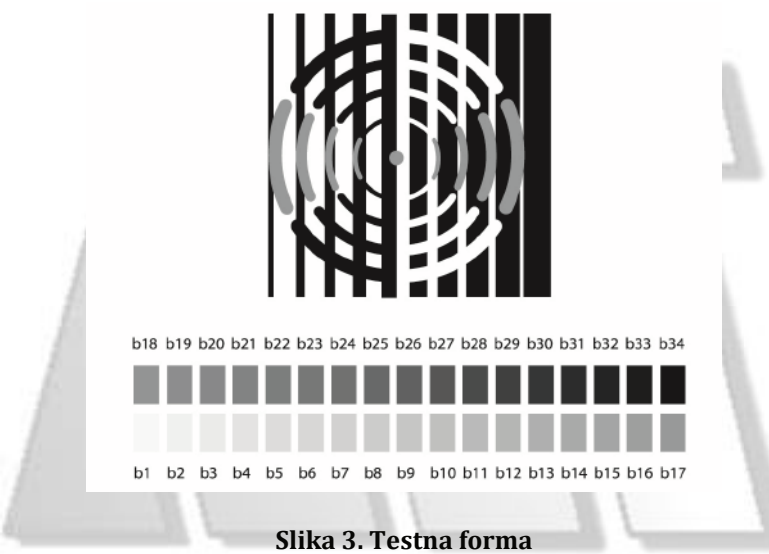
$$\Delta L' = L'_b - L'_s \quad (2)$$

$$\Delta C'_{ab} = C'_{ab,b} - C'_{ab,s} \tag{3}$$

$$\Delta H'ab = \left[2\left(C'_{ab,b} C'_{ab,s} \right)^{0.5} \sin\left(\frac{\Delta h'_{ab}}{2} \right) \right] \tag{4}$$

Izrada testnih uzoraka

Testna forma sastojala se od testne kartice izrađene po modificiranom dizajnu Susan Hirth, bez T-junctionsa, i s pripadajućim atlasom (Slika 3). Testna forma izrađena je u programu Adobe Photoshop CS5 u Lab prostoru boja.



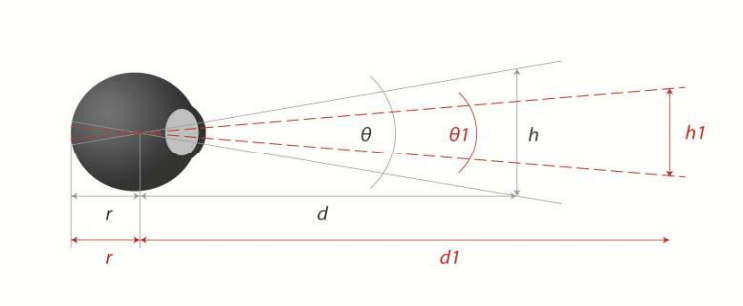
Slika 3. Testna forma

Dimenzija kartice određena je prema standardnim uvjetima promatranja (ISO 3664:2009 koji određuje uvjete promatranja za grafičku tehnologiju i profesionalnu fotografiju). Visina testne kartice, vidni kut i udaljenost ispitanika od testne kartice dobivene su iz formule [12]:

$$\tan\left(\frac{\theta}{2} \right) = \frac{h}{2} \tag{5}$$

$$\theta = 2\arctan\left(\frac{h}{2d} \right) \tag{6}$$

gdje je θ vidni kut, *H* veličina testnog uzorka (Slika 4.)



Slika 4. Prikaz odnosa veličine uzorka, vidnog kuta i udaljenosti uzorka

Testna kartica dijeli se na lijevu i desnu stranu, a njena pozadina funkcionira kao crni raster. Na rasteru se nalazi niz od četiri koncentrične kružnice čija se debljina i veličina smanjuje prema sredini. Kružnice su oblikovane na način da su „presjećene" na šest dijelova, od kojih središnji dio uvijek ima vrijednost boje od 50% zasićenosti crne boje. Na lijevoj strani kartice, pozadina ima manju pokivenost rasterom (100% crne boje), a gornji i donji djelovi kružnica odgovaraju vrijednosti od također 100% zasićenosti crne boje. Na desnoj strani testne kartice, gornji i donji djelovi kružnice su bijeli, a pozadina ima veću pokrivenost rasterom. Na dijelovima gdje su kružnice „presjećene", one završavaju polukružno što je ujedno i modifikacija standardnog dizajna Susan Hirth (odsutnost T-junctions-a).

Pretpostavka je da će percepcija iste sive boje varirat na dvije strane testne kartice. Kako bi se ta teza ispitala, uz testnu karticu nalazi se atlas koji sadrži 34 polja akromatskih vrijednosti koje pokrivaju cijelo područje potencijalne percepcije.

Reprodukcija testne forme

Testna forma izrađena je u programu Adobe Photoshop CS5 u Lab prostoruboja. Otisnuta je na kalibriranom stroju za digitalni tisak – Canon *iX6550*. Renderiranje je provedeno u programu Adobe Photoshop CS5 gdje se iz Lab prostora boja prelazilo u prostor boja profila iX6500 series MP2 koristeći percepcijsko renderiranje. Kao opcija konverzije odabrana je Adobe (ACE) opcija, a kao tiskovna podloga se koristio Canon Matte Photo Paper, gramature 170 g/m^2. Prije tiskanja, papir se kondicionirao u sobi 48 sati u propisanim standardnim ambijentalnim uvjetima (temperatura od 23°C i relativna vlaga od 55%).

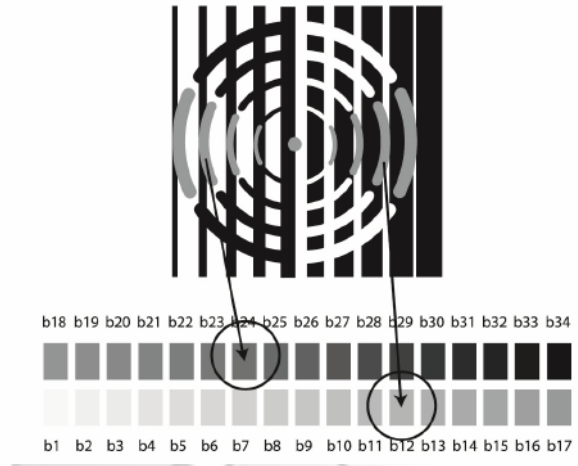
Instrumentalna analiza

Za instrumentalnu analizu i mjerenje polja testne kartice te referentnog atlasa korišten je X-Rite DTP 41 refleksni spektrofotometar raspona valnih duljina od 400 do 700 nm, tlaka plina izvora svjetla od 2850 K, korakom od 10 nm i geometrijom osvjetljavanja 45°/0°. Točnost uređaja odnosno prosječno odstupanje iznosi do 0.5% po koraku valnih duljina.

Vizualna analiza

U istraživanju sudjelovalo je 20 ispitanika prosječne starosti 22 godine koji su prethodno prošli Ishihara test za potencijalnu defekciju vida. Vizualna analiza istraživanja obavljena u standardiziranim uvjetima (neutralna matt okolina; standardni izvor svjetla D75 (7500 K)). Vizualno ocjenjivanje provedeno je na dvije udaljenosti, 60 i 100 cm. Za vizualno ispitivanje koristila se metoda simultanog binokularnog usaglašavanja. Svaki ispitanik je vizualno ocjenjivanje

proveo tako da je testni uzorak i atlas istovremeno u cjelovitom vidnom području (jedan ispod drugoga). On je imao zadatak da u atlasu odabere polje po njegovoj prosudbi nasličnije ili identično području koje pokrivaju sive linije na testnom uzorku (Slika 5.). Vrijednosti odgovarajućih polja u atlasu je određena tako da pokriva cijelo područje potencijalne percepcije.

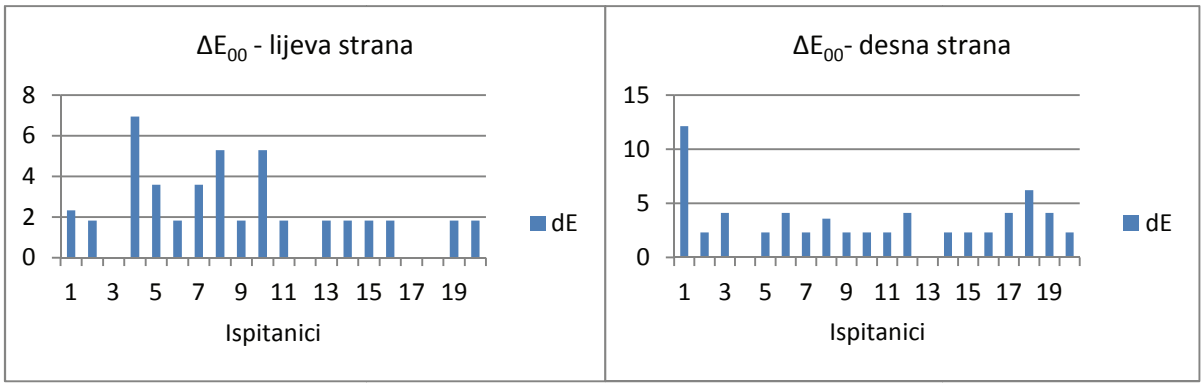


Slika 5. Princip vizualnog ocjenjivanja

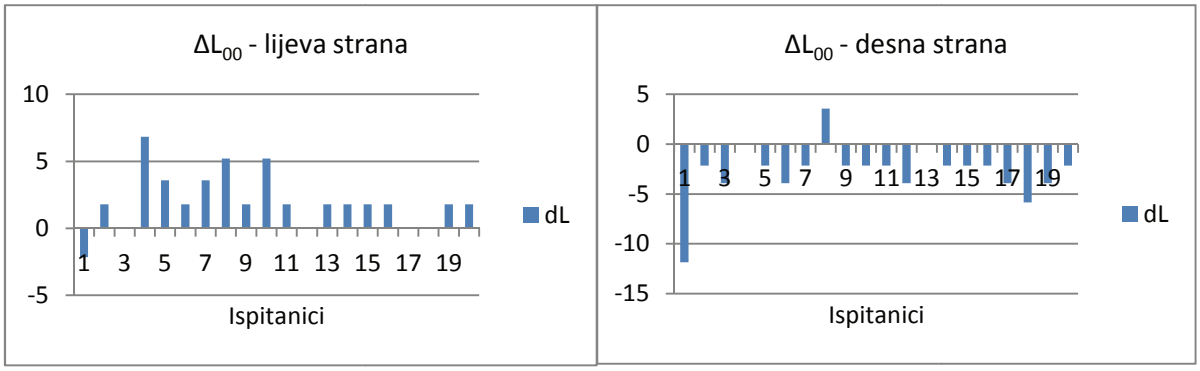
Izjednačavanjem referentnog polja iz atlasa s očekivanom manifestiranom sivom bojom u testnom uzorku također znači pridruživanje kolorimetrijske vrijednosti i izračunavanje određene kolorimetrijske razlike. Na taj način će se dobiti odstupanje u percepciji sive koja nastaje zbog vizualnog fenomena kontrasta svjetline i efekta asimilacije.

REZULTATI

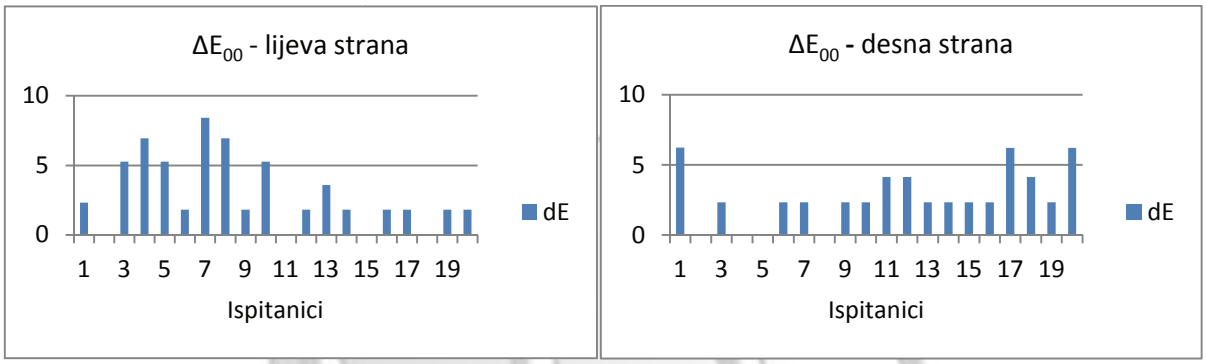
Na temelju rezultata dobivenih spektrofotometrijskim mjerenjem referentnih polja u atlasu utvrđene su odgovarajuće CIE L*a*b* kolorimetrijske razlike pojedinih polja. Rezultatima vizulnih ocjenjivanja moguće je pridružiti CIE L*a*b* kolorimetrijske vrijednosti te izračunati određenu kolorimetrijsku razliku ΔE_{00}, te razliku u svjetlini ΔL_{00}. Na slikama 6-9 prikazane su kolorimetrijske razlike ΔE_{00} i razlike u svjetlini ΔL_{00} na lijevoj i desnoj strani testnog uzorka ovisno udaljenosti (60 cm i 100 cm).



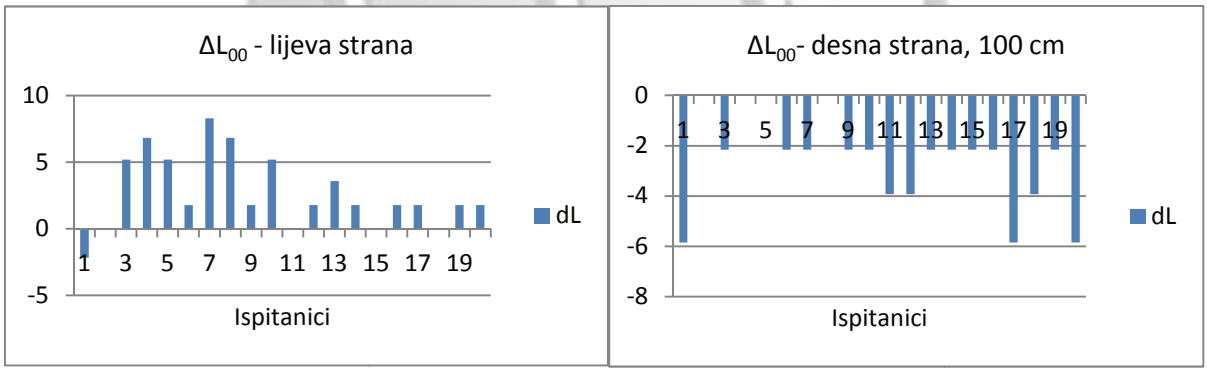
Slika 6. Kolorimetrijske razlike ΔE_{00} lijeve i desne strane za testni uzorak na udaljenosti od 60 cm



Slika 7. Razlika u svjetlini ΔL_{00} lijeve i desne strane za testni uzorak na udaljenosti od 60 cm



Slika 8. Kolorimetrijske razlike ΔE_{00} lijeve i desne strane za testni uzorak na udaljenosti od 100 cm



Slika 9. Razlika u svjetlini ΔL_{00} lijeve i desne strane za testni uzorak na udaljenosti od 100 cm

DISKUSIJA REZULTATA I ZAKLJUČCI

Pri promatranju testne kartice na udaljenosti od 60 cm, prosjek dobivenih ΔE_{00} za lijevu stranu kartice iznosio je 2,26 dok je za desnu iznosio 3,44. Petnaest od dvadeset ispitanika sivu je boju percipiralo svjetlijom od njene realne vrijednosti, jedan ispitanik percipirao ju je tamnije, dok ih je četiri pogodilo točnu vrijednost.

Na desnoj strani testne kartice, rezultati su pokazali da je sedamnaest od dvadeset ispitanika sivu boju percipiralo tamnijom, jedan ispitanik boju je percipirao svjetlijom, dok ih je dvoje pogodilo točnu vrijednost.

Prosjek ΔL_{00} za lijevu stranu testne kartice iznosio je 2 dok je na desnoj strani iznosio -2,76.

Pri promatranju testne kartice na udaljenosti od 100 cm, prosjek dobivenih ΔE_{00} za lijevu stranu kartice iznosio je 2,93 dok je za desnu iznosio 2,71. Petnaest od dvadeset ispitanika sivu je boju percipiralo svjetlijom od njene realne vrijednosti, jedan ispitanik percipirao ju je tamnije, dok ih je četiri pogodilo točnu vrijednost.

Na desnoj strani testne kartice, rezultati su pokazali da je šesnaest od dvadeset ispitanika sivu boju percipiralo tamnijom, jedan ispitanik boju je percipirao svjetlijom, dok ih je troje pogodilo točnu vrijednost.

Prosjek ΔL_{00} za lijevu stranu testne kartice iznosio je 2,66 dok je na desnoj strani iznosio -2,56.

Pri obje udaljenosti promatranja ustanovljeno je da lijeva strana testne kartice promatračima djeluje svjetlije, a desna strana tamnije. Samim time, evidentno je da se desila pojava asimilacije sivih elemenata. Ono što je zanimljivo jest da pri udaljenosti od 100 cm ispitanici lijevu stranu testne kartice percipiraju bitno svjetlije s ujednačenijim izborom polja, dok u obje udaljenosti desnu stranu percipiraju podjednako tamno.

Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti da se kontrast svjetline i efekt asimilacije jasnije očituju kod interakcije sivih elemenata na svjetlijoj, odnosno bijeloj pozadini, a promjenom udaljenosti ispitanika takva pojava je još dodatno naglašena. Pomjenom udaljenosti, vidni kut promatrača smanjuje se, a percepcija se dešava simultanije. Ljudsko oko prvenstveno promatrani objekt doživljava kao cjelinu, a pri većim udaljenostima ta se pojava manifestira jasnije pa samim time možemo očekivati izraženu pojavu asimilacije. U ovom radu istražena je pojava asimilacije i kontrasta svjetline na modificiranom dizajnu Susan Hirth, uz odsutnost T-junctionsa, na dvije udaljenosti. Ovime se otvara pitanje postoje li bitne razlike između originalnog i modificiranog dizajna i ako da, kako se one manifestiraju. To je pitanje podloga za dodatno istraživanje ovakvog fenomena kako bismo jasnije razumjeli sam fenomen asimilacije i utjecaj svjetline akromatskih boja na percepciju.

LITERATURA

[1.] R. Parola, Optical art: theory and practice, New York: Beekman House, 1969.

[2.] L. Holtzschue, Understanding color, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2011.

[3.] K. Pender., Digital Colour in Graphic Design, Focal Press, Woburn, 1998.

[4.] M. White, A new effect of pattern on perceived lightness, Perception, 8, 1979.

[5.] B. L. Anderson, A theory of illusory lightness and transparency in monocular and binocular images: the role of contour junctions, Perception, 1997.

[6.] A. Gilchrist, C. Kossyfidis, F. Bonato, T. Agostini, J. Cataliotti,X. Li, B. Spehar, V. Annan, E. Economou, An anchoring theory of lightness perception, Psychological Review, 1996.

[7.] A. Yazdanbakhsh, E. Arabzadeh, B. Babadi, A. Fazl, Munker , White-like illusions without T-junctions, Perception, 31, Teheran, 2002.

[8.] T.T. Norton, D. A. Corliss, J. E. Bailey,The Psychophysical Measurement of Visual Functio,. Butterworth-Heinemann, Massachusetts, 2002.

[9.] M. Matijević, Vizualni efekti proširivanja i simultanog kontrasta u grafičkoj komunikaciji, doktorska disertacija, Grafički fakultet, Zagreb, 2013.

[10.] M. Milković., N. Mrvac., M. Matijević, Evaluation of the chromatic assimilation effect intesity in Munker-White samples made by standard methods of rendering, Technical gazette, 17, 2010.

[11.] R. G. Kuehni, Color Space and Its Divisions, John Wiley & Sons, New York, 2003.

[12.] C. Ware, Information Visualization, Second Edition; Elesvier Inc, 2004.

IMPACT OF IMAGE INTELLIGENCE CORRECTIONS ON THE CHARACTERISTICS OF BIOMETRIC PORTRAITS REALIZED ON PHOTOGRAPHIC PAPERS WITH VARIOUS SURFACE FINISHING

UTJECAJ IMAGE INTELLIGENCE KOREKCIJE NA KARAKTERISTIKE BIOMETRIJSKOG PORTRETA REALIZIRANOG NA FOTOGRAFSKIM PAPIRIMA RAZLIČITE DORADE POVRŠINE

Miroslav Mikota, Željko Bosančić, Ivana Pavlović
University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Zagreb, Getaldićeva 2, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
The introduction of biometric documents has led to the changes in the approach to the recording and realization of the portrait of the person who issued the document. In the photographic recording, this implies a shift away from the ¾ face portrait realized with the lighting with the headlamp on the side to enface portrait in which the general diffused light from the direction of the photographic camera becomes the headlamp. In addition, beside strictly defined measurements, the further procedures for processing and realization of digital records of biometric portraits, requires the preservation of real information about colors and other technical characteristics of the photograph. Digital records of biometric portraits are nowadays usually realized by photographic printers that generate an image by using RGB laser illumination of color photographic paper and chemical treatment of illuminated photographic paper which is based on chromogenic development. Photographic papers used for biometric portraits can be produced with various surfaces finishing, but, with the respect to the further processes of biometric document production, the surface has to be without the texture. In order to speed up and simplify the process, automatic correction of colors and sharpness during the illumination of photographic paper, with primmer expectation of optimal skin colors reproduction, can be used. Among the various automatic corrections, related to the different versions of photographic printers, Image Intelligence correction developed by the company Fujifilm is considered as the most advanced. This paper deals with the impact of Image Intelligence corrections on biometric portrait realized on photographic papers with different finishing surface providing highqualitiy digitization, as the first step in further biometric document production, characteristics.
Keywords: biometric portrait, photographic paper, skin color, automatic correction

Sažetak
Uvođenje biometrijskih dokumenata dovelo je do promjena u pristupu snimanju i realizaciji portreta osobe za koju se izdaje dokument. Prilikom snimanja to podrazumijeva odmak od ¾ portreta lica uz postavu glavnog svjetla sa strane prema enface portretu pri kojem opće raspršeno svjetlo iz pravca fotografskog aparata postaje glavno svjetlo. Uz strogo definiranje odnosa dimenzija, kroz daljnje se postupke obrade i realizacije digitalnog zapisa tako snimljenog biometrijskog portreta, zahtijeva očuvanje realnih informacija o bojama i ostalim tehničkim karakteristikama fotografije. Digitalni se zapisi biometrijskih portreta danas najčešće realiziraju fotografskim printerima koji sliku ostvaruju RGB laserskim osvjetljavanjem kolor fotografskog papira te kemijskom obradom tako osvijetljenog fotografskog papira koja se temelji na kromogenom razvijanju. Pri tome se koriste papiri različite dorade površine, a s obzirom na daljnje postupke izrade biometrijskih dokumenata, zahtijeva se da ta površina nema teksturu. Kako bi se postupak ubrzao i pojednostavnio, prilikom osvjetljavanja fotografskog papira se može koristi automatska korekcija boja i oštrine čime se prvenstveno očekuje optimalna reprodukcija boja kože. Među različitim automatskim korekcijama, vezanim uz različite izvedbe fotografskih printera, danas se kao najnaprednija smatra Image Intelligence korekcija koju je razvila firma Fujifilm. U radu se ispituje utjecaj Image Intelligence korekcije na karakteristike biometrijskog portreta realiziranog na fotografskim papirima različite dorade površine koji omogućuju kvalitetnu digitalizaciju tako realizirane fotografije, tj. daljnje postupke izrade biometrijskih dokumenata.
Ključne riječi: biometrijski portret, fotografski papir, boja kože, automatska korekcija

UVOD

Krajem 20. i početkom 21. stoljeća se počinju uvoditi biometrijski dokumenti, tj. dokumenti koji, pored ostalih, koriste i biometrijske podatke o vlasniku dokumenta. Pri tome se pod biometrijskim podacima misli na podatke koji korisnika čine jedinstvenim i drugačijim od drugih, tj. univerzalno i jednoznačno prepoznatljivim. Ovisno o konkretnoj vrsti dokumenta kao biometrijski se podaci koriste otisak prsta, geometrija šake, opis anatomije mrežnice oka, geometrija lica i sl. [1]

Potreba za definiranjem geometrije lica dovela je i do promjene u pristupu portretnoj fotografiji za dokumente. Klasičan se pristup portretnoj fotografiji za dokumente temeljio na tzv. lijepom portretu lica, u europskom ili američkom rezu, što podrazumijeva ¾ portret uz rasvjetu kod koje je položaj glavnog svjetla koso s gornje strane u odnosu na model. Ovakva rasvjeta osigurava optimalni raspon sjena za prikaz volumena lica, no ne osigurava pravilno definiranje geometrije lica za koje je potrebno korištenje raspršene rasvjete iz pravca fotografskog aparata pri snimanju enface portreta iz normalne vizure. [2]

Kako enface portret snimljen iz normalne vizure uz raspršenu rasvjetu iz pravca fotografskog aparata omogućuje optimalno definiranje geometrije lica, može se smatrati da, u tehničkom smislu, osigurava i maksimalnu ikoničnost portreta. No, kako bi takva ikoničnost, kako mjerno, tako i vizualno, bila potpuna, tako snimljen, biometrijski, portret mora dati i realnu informaciju o bojama, tj., prvenstveno, o boji kože.

Biometrijski se portreti danas ostvaruju u digitalnom fotografskom sustavu koji, nakon snimanja i temeljne obrade snimljenog digitalnog zapisa fotografije, podrazumijeva i realizaciju odgovarajućom tehnikom ispisa digitalne fotografije. Kako se snimanje biometrijskih portreta primarno provodi u specijaliziranim fotografskim studijima, njihova se realizacija dominantno ostvaruje ispisom fotografskim prinetrom, tj. osvjetljavanjem fotografskog papira i kemijskom obradom osvijetljenog fotografskog papira. Takvi fotografski printer, koji osvjetljavaju fotografski papir temeljem digitalnog zapisa fotografske slike, za optimiranje boja i drugih tehničkih karakteristika fotografije, koriste različite korekcije među kojima je danas posebno istaknuta Image Intelligence korekcija koju je razvila firma Fujifilm. [3,4] Očekuje se da korištenje takve korekcije, uz odgovarajuće snimanje, osigurava korektnu reprodukciju boja, koja, pogotovo u području boja blizu akromatske točke, ne ovisi o načinu dorade podloge za ispis tj. odgovarajućeg fotografskog papira.

TEORETSKI DIO

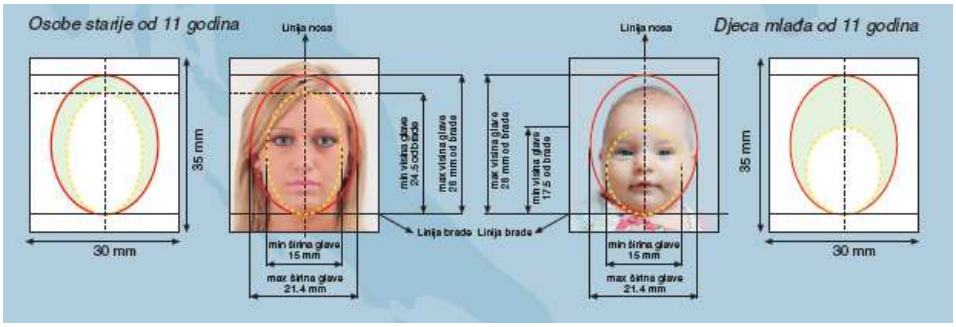
Kako bi se snimanjem biometrijskog portreta osigurala maksimalna ikoničnost, potrebno je osigurati snimanje iz normalne vizure kod koje su leće objektiva fotografskog aparata planparalelne s licem modela. Pri tome rasvjeta mora biti postavljena tako da svjetlo osigurava jednako osvijetljenje cijelog lica bez refleksija i sjena uz jednobojnu svijetlu pozadinu koja osigurava dovoljno kontrasta u odnosu na lice i kosu. [5] Ovo, u pravilu, znači kako glavno svjetlo osvjetljava lice iz pravca fotografskog aparata, opće se svjetlo ne koristi, a pozadinu može osvjeljavati pozadinsko svjetlo ako je potrebno izbjeći sjene ili povećati svjetlinu pozadine. Sama rasvjetna tijela

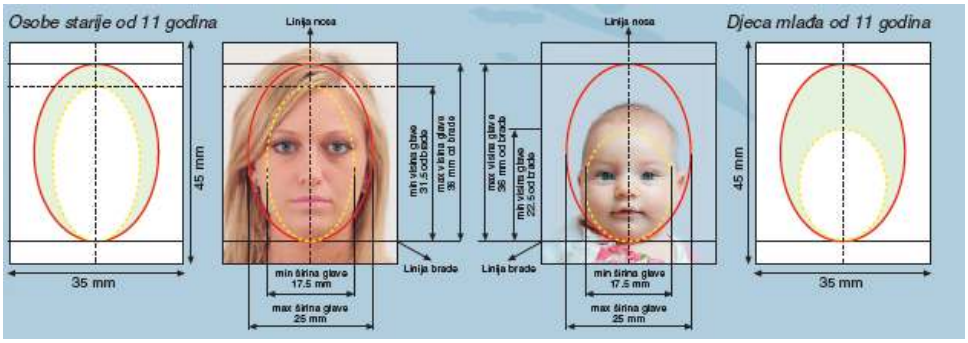
mogu biti različita – kontinuirana, tj. volframova, nitraphot, halogena, fluorescentna, HMI ili se može koristiti rasvjeta bljeskalicom. Pri tome volframova, nitraphot i fluorescentna rasvjeta može stvarati više problema s bijelim balansom i reprodukcijom boja, dok HMI rasvjetu karakterizira izrazito visoka cijena i potreba zagrijavanja pa se od kontinuirane rasvjete za snimanje kolor biometrijskih portreta, kao optimalna, može izdvojiti halogena rasvjeta. Kako je, bez obzira na izvedbu rasvjete, svjetlo potrebno raspršiti, za raspršivanje glavnog svjetla se u pravilu koristi softbox ili, alternativno bijeli kišobran kao transparenti raspršivač. Kod rasvjete bljskalicom je optimalno korištenje studijskih bljeskalica s pilot rasvjetom uz navedene načine raspršivanja svjetla (slika 1). [2,6,7]



Slika 1 Studijske bljeskalice s pilot rasvjetom i raspršivačima

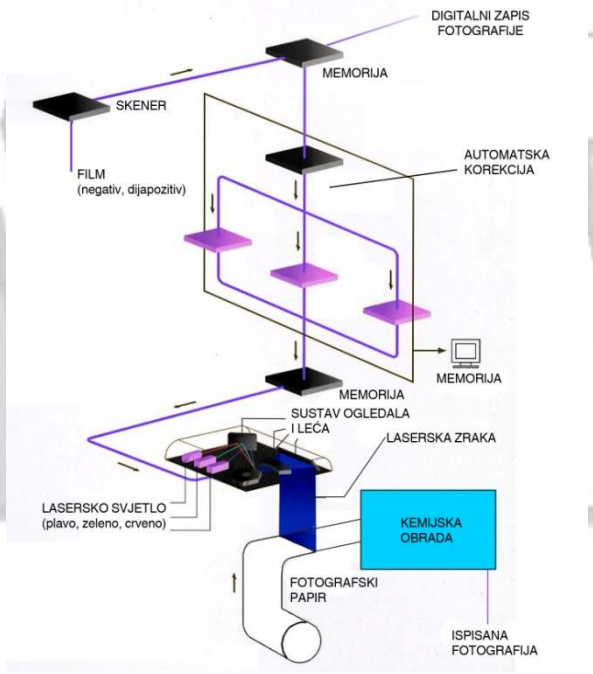
Snimljeni se digitalni zapis biometrijskog portreta u fazi obrade percepcijskim renderiranjem prebacuje iz Adobe RGB prostora boja u sRGB prostor boja koji je reproducibilan na izlaznim fotografskim jedinicama te se definira izrez i format fotografije (slika 2) te rezolucija (300 dpi) i format zapisa (najfiniji JPEG zapis).





Slika 2 Izrezi biometrijskih portreta (www.mup.hr)

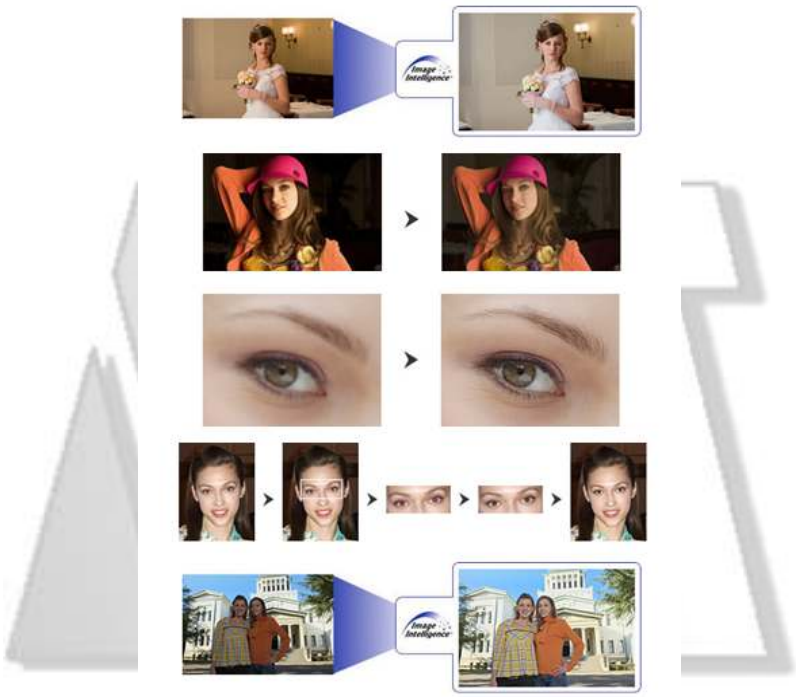
Digitalni se fotografski zapisi biometrijskih portreta u fotografskim studijim danas primarno ispisuju digitalnim laserskim fotografskim printerima koji sliku ostvaruju na plavim, zelenim i crvenim laserskim osvjetljavanjem (slika 3) kolor fotografskog papira nakon čega slijedi kemijska obrada tako osvijetljenog papira koja se temelji na kromogenom razvijanju. [3]



Slika 3 Shema digitalnog laserskog fotografskog prinera

Kako bi se dobio optimalni ispis fotografija, fotografski printeri provode i softverske automatske korekcije. Ovakvi su se sustavi počeli razvijati sredinom osamdesetih godina, u to vrijeme vezano uz osvjetljavanje fotografskog papira kroz film, no danas su postali standard pri osvjetljavanju fotografskog papira temeljem digitalnog zapisa. [3] Danas se kao standard u području automatske korekcije namatnula Image Intelligence korekcija koju je razvila firma Fujifilm. Ova korekcija podrazumijevaju promjene vezane uz boje, tonove, dinamički raspon i slično te mijenja karakteristike slike definirane snimanjem (ekspozicijom, dubinom boja, bijelim balansom i sl.) i obradom (prostor boja, reprodukcija boja, promjene karakteristika definirane snimanjem i sl.) kako

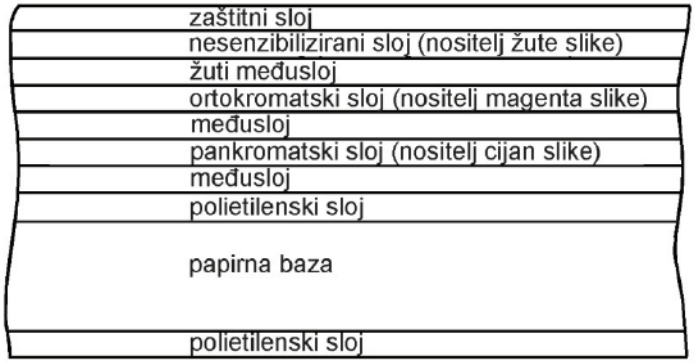
bi se dobio optimalni ispis na definiranom fotografskom papiru. [4] Ideja je korekcije detektirati pogreške pri snimanju i obradi te ih otkloniti, a također ubrzati postupak od snimanja do realizacije fotografije jer u slučaju primjene automatske korekcije neke radnje nije potrebno provoditi u autorskoj obradi digitalnog zapisa, odnosno smanjuje se potreba za upotrebom RAW formata pri snimanju i predobradom. U tom je smislu, kao način ubrzanja postupka, automatska korekcija aktualna i pri realizaciji biometrijskih portreta. Međutim, automatska korekcija može i „poništavati" pojedine, autorski definirane karakteristike, ali i mijenjati objektivno zabilježene karakteristike objekta (modela) pri snimanju čime se dovodi u pitanje ikoničnost i indeksičnost realizirane fotografije, a time i primjenjivost takve korekcije u realizaciji biometrijskih portreta. Pri tome se najvažnije promjene primjenom automatske korekcije kod portretne fotografije događaju u reprodukciji boje kože (slika 4).



Slika 4 Image Intelligence korekcija kod portretne fotografije

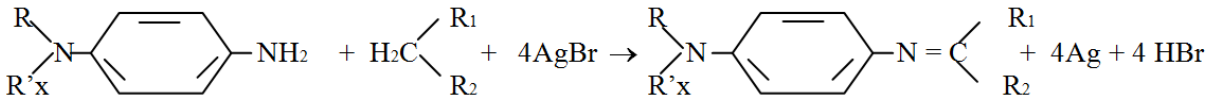
(www.fujifilm.com)

Kolor fotografski papir (slika 5) sadrži nesenzibilizirani sloj na koji djeluje plavo svjetlo i u kojem se stvara žuta slika, ortokromatski sloj na koji djeluje zeleno svjetlo i u kojem se stvara magenta slika i pankromatski sloj na koji djeluje crveno svjetlo i u kojem se stvara cijan slika. Žuti međusloj osigurava da do ortokromatskog i pankromatskog sloja ne dopire plavo svjetlo na koje su osjetljivi. [2, 6] Sam papir, tj. njegova površina, može biti dorađen na različite, no kako izrada biometrijskog portreta za potrebe biometrijskih dokumenata nakon fotografske realizacije podrazumijeva ponovnu digitalizaciju, u obzir dolaze isključivo papiri glatkih površina, tj. sjajne i mat površine.

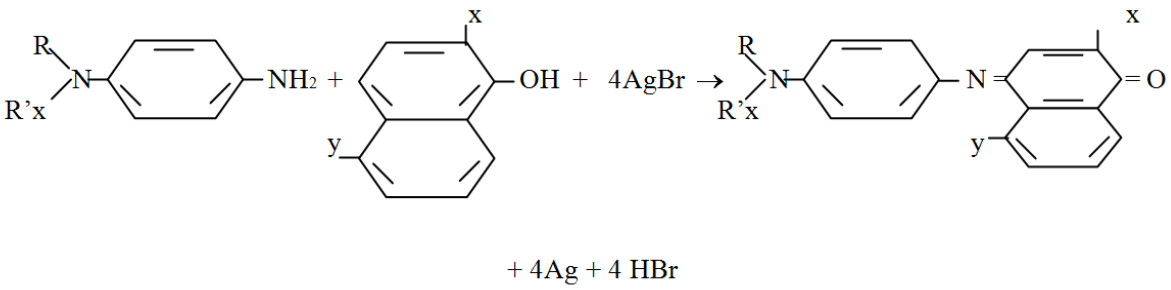


Slika 5 Presjek kolor fotografskog papira

Osvijetljeni se fotografski papir u fotografskom printeru kemijski obrađuje. Kemijska je obrada temeljena na kromogenom razvijanju temeljem kojeg u pojedinim slojevima nastaje žuto bojilo, cijan bojilo odnosno magenta bojilo čime se u konačnici dobiva slika čistom suptraktivnom izgradnom boja. [2, 3, 6] Kromogenim se razvijanjem u svakom pojedinom sloju na mjestima gdje je djelovalo svjetlo stvara crna (srebrena) slika (redukcijom osvijetljenih srebnih halogenida u elementarno srebro) te cijan, magenta ili žuta slika (reakcijom kolorkomponente u pojedinom sloju i oksidacijskog produkta razvijanja:



(stvaranje azometinskog žutog i magenta bojila),



(stvaranje indofenolskog cijan bojila).

Kako je u pojedinim slojevima uz sliku u boji nastala i crna slika, tu je sliku potrebno i izbijeliti:

$Ag° + K_3[Fe(CN)_6] + KBr \rightarrow AgBr + K_4[Fe(CN)_6]$

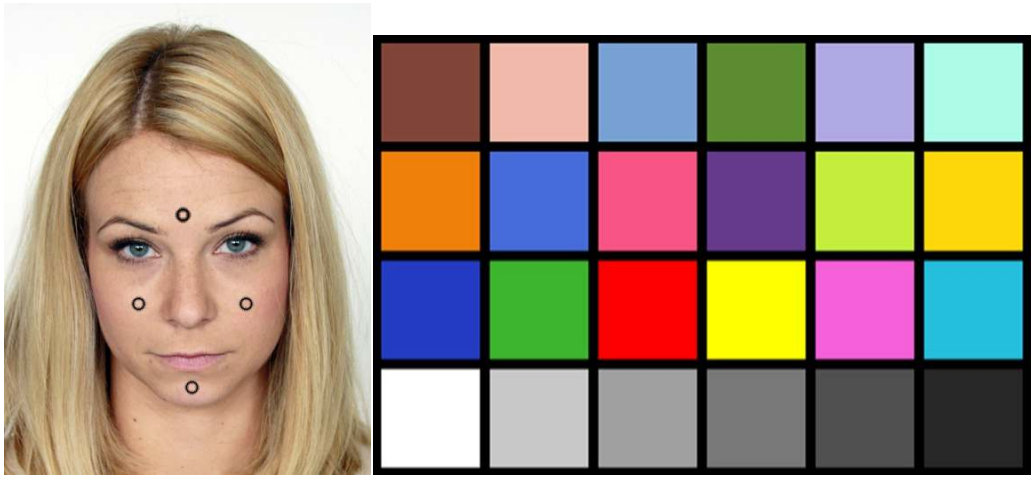
te fiksirati:

$AgBr + Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$.

EKSPERIMENTALNI DIO

Za eksperimentalni je dio rada snimljen biometrijski portret. Biometrijski je portret snimljen uz rasvjetu studijskom bljeskalicom snage osvjetljenja 300 Ws^{-1} postavljenom tako da model osvjetljava iz pravca fotografskog aparata. Svjetlo bljeskalice je raspršeno softboxom, a bijeli je balans određen TTL sustavom fotografskog aparata na standardnoj bijeloj površini koja se nalazila u ravnini lica modela. Elementi ekspozicije su određeni flashmetrom Sekonic L 308 S te su postavljeni na vrijednosti: vrijeme eksponiranja 1/125 s, otvor objektiva 5,6 uz osjetljivost 100/21 ISO. Za snimanje je korišten digitalni SLR fotografski aparat leica formata Canon EOS 5D Mark II rezolucije 21,1 MP i objektiv žarišne duljine 75 mm svtlosne jačine 2. Portret je snimljen u najfinijem JPEG format uz maksimalnu rezoluciju u Adobe RGB prostoru boja.

Snimljeni je biometrijski portret učitan u program Adobe PhotoShop CS6 te je prebačen u sRGB prostor boja uz standardni izrez biometrijskog portreta u rezoluciji 300 dpi. Na portretu su označena karakteristična mjesta za mjerenje L, a, b vrijednosti boje kože. Uz biometrijski je portret pripremljena i standardna X-rite tablica boja u sRGB prostoru boja te je tako definiran testni uzorak (slika 6).



Slika 6 Testni uzorak

Testini je uzorak ispisan osvjetljavanjem fotogarfskih papira Fujifilm Crystal Archive koji imaju iste kakrakteristike, ali različite dorade površina, jedna je površina dorađena sjajno, druga mat. Osvjetljavanje i kemijska obrada osvijetljenih fotografskih papira se provodila u digitalnom fotografskom printeru Fuji Frontier 570 Digital Lab System uz obradu CP-49E. Mat i sjajni fotografski papiri su osvjetljavani temeljem digitalno definiranih testnih uzoraka uz i bez korištenja Image Intelligence korekcije. [8, 9]

Na digitalnom su zapisu biometrijskog portreta određene L, a i b vrijednosti u program Adobe PhotoShop CS6 za karakteristične točke i za pozadinu (ukupno 5 L, a, b vrijednosti). Na ispisanim su fotografijama za iste točke određene L, a, b vrijednosti pomoću spektrofotometra X-Rite SpectroEye pomoću kojeg su također određene L, a i b vrijednosti na ispisanim tablicama boja za standardne boje kože, primarne boje aditivne i suptraktivne sinteze te za akromatske boje.

Za navedene su boje, na biometrijskom portretu i tablici boja, određene ukupne razlike boja ΔE_{00} između digitalnog zapisa i dobivenih ispisa. [10]

REZULTATI

U tablicama 1, 2 su prikazani rezultati određivanja L, a, b vrijednosti, a u tablicama 3, 4 ukupne razlike boja ΔE_{00}.

Tablica 1 L, a, b vrijednosti za tablicu boja

		Tamna koža	Svijetla koža	B	G	R	Y	M	C	1	2	3	4	5	6
Sjajni	L	23,00	53,99	20,28	39,94	30,91	64,49	36,95	37,89	87,11	71,86	53,29	38,50	20,26	14,26
	a	9,85	15,34	25,30	-36,09	39,68	10,26	46,76	-14,66	2,29	1,15	0,82	-2,18	-2,40	-0,02
	b	7,62	17,22	-45,10	29,41	19,77	65,83	-15,34	-20,86	-4,31	-1,94	-0,63	-0,66	-0,62	-1,66
Sjajni korekcija	L	37,48	62,28	31,43	50,94	37,73	69,87	48,56	46,27	89,81	77,20	63,31	51,06	38,14	22,94
	a	10,26	13,54	20,66	-34,45	41,24	8,15	41,74	-18,52	1,90	0,57	0,86	0,43	-0,35	-0,65
	b	10,61	11,68	-44,74	27,14	12,59	69,07	-17,70	-24,14	-4,76	-2,52	-2,25	-1,55	-1,67	-1,90
Mat	L	22,46	52,73	19,89	39,35	30,00	63,35	35,92	36,63	86,94	70,62	51,72	36,66	19,69	14,07
	a	9,21	15,64	24,82	-34,24	28,66	10,64	45,48	-13,56	2,20	0,71	0,87	-2,08	-1,27	0,14
	b	7,15	16,20	-44,14	28,86	19,45	63,90	-14,77	-19,87	-3,77	-2,30	-0,84	-1,07	-1,28	-1,98
Mat korekcija	L	36,50	61,60	29,94	50,29	36,82	69,12	47,17	46,06	89,90	76,94	62,45	49,71	36,49	22,24
	a	9,66	12,24	22,32	-34,17	40,70	8,65	42,07	-18,36	1,49	-0,19	0,57	0,40	-0,17	-0,09
	b	10,64	12,69	-45,96	28,56	13,67	68,98	-17,32	-23,07	-3,73	-1,91	-2,18	-1,87	-1,71	-1,62
X-Rite	L	38,00	66,00	30,00	55,00	42,00	81,00	51,00	51,00	96,00	81,00	66,00	51,00	36,00	22,00
	a	13,00	15,00	20,00	-37,00	50,00	1,00	47,00	-23,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	b	14,00	17,00	-51,00	32,00	26,00	77,00	-15,00	-24,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00

Tablica 2 L, a, b vrijednosti za biometrijski portret

		Mat korekcija	Mat	Sjajni	Sjajni korekcija	Digitalno
Točka 1	L	75,50	66,16	76,09	67,51	74,00
čelo	a	10,72	12,11	10,21	11,00	10,00
	b	8,03	9,40	8,71	10,88	9,00
Točka 2	L	67,23	61,61	67,40	60,44	64,00
lijevo	a	15,41	14,56	15,48	15,11	19,00
	b	12,07	10,36	13,48	10,96	16,00
Točka 3	L	70,99	58,36	71,37	62,05	67,00
desno	a	14,12	17,22	13,23	15,39	15,00
	b	10,22	9,80	13,25	11,59	16,00
Točka 4	L	70,54	61,05	71,72	63,01	70,00
brada	a	14,44	14,50	14,38	13,95	15,00
	b	8,16	6,42	8,38	7,78	12,00
Točka 5	L	91,33	86,67	91,90	87,92	93,00
pozadina	a	1,80	2,44	1,57	1,32	0,00
	b	-5,29	-3,74	-5,51	-2,81	0,00

Tablica 3 Razlika boja (ΔE_{00}) za tablicu boja

	Tamna koža	Svijetla koža	B	G	R	Y	M	C	1	2	3	4	5	6
Sjajni	12,51	5,08	9,37	14,82	10,01	14,05	13,10	13,10	7,36	7,01	11,32	12,29	12,38	5,49
Sjajni korekcija	7,71	4,57	3,76	4,42	7,70	9,47	3,51	5,28	6,21	3,65	3,31	2,57	2,47	2,46
Mat	13,05	11,81	9,70	15,36	10,79	15,13	13,96	14,33	7,18	7,89	12,85	13,79	12,49	5,74
Mat korekcija	3,27	4,54	3,92	4,85	7,64	10,13	4,45	3,45	5,43	3,39	3,69	3,13	1,71	1,58

Tablica 4 Razlika boja (ΔE_{00}) za biometrijski portret

		Mat korekcija	Mat	Sjajni	Sjajni korekcija	Digitalno
Točka 1	L	75,50	66,16	76,09	67,51	74,00
čelo	a	10,72	12,11	10,21	11,00	10,00
	b	8,03	9,40	8,71	10,88	9,00
Točka 2	L	67,23	61,61	67,40	60,44	64,00
lijevo	a	15,41	14,56	15,48	15,11	19,00
	b	12,07	10,36	13,48	10,96	16,00
Točka 3	L	70,99	58,36	71,37	62,05	67,00
desno	a	14,12	17,22	13,23	15,39	15,00
	b	10,22	9,80	13,25	11,59	16,00
Točka 4	L	70,54	61,05	71,72	63,01	70,00
brada	a	14,44	14,50	14,38	13,95	15,00
	b	8,16	6,42	8,38	7,78	12,00
Točka 5	L	91,33	86,67	91,90	87,92	93,00
pozadina	a	1,80	2,44	1,57	1,32	0,00
	b	-5,29	-3,74	-5,51	-2,81	0,00

RASPRAVA I ZAKLJUČCI

Uvođenjem biometriskih dokumenata je došlo i do potrebe definiranja biometrijskih portreta. Biometrijski portreti primarno omogućuju detekciju geometrije lica, ali, općenito, podrazumijevaju maksimalnu ikoničnost što kod portreta podrazumijeva korektnu reprodukciju boja kože. Danas se biometrijski portreti za dokumente ostvaruju snimanjem u digitalnom fotografskom sustavu, obradom digitalnog fotografskog zapisa te realizacijom tako obrađenog zapisa ispisom na sjajnom ili mat papiru koji omogućuje digitalizaciju kao daljnji korak u postupku. Među tehnikam ispisa pri tome dominira ispis na klasični kolor fotografski papir pomoću printera koji ispis ostvaruju laserskim osvjetljavanjem takvog papira te kemijskom obradom osvijetljenog papira koja se temelji na kromogenom razvijanju.

U navedenom je postupku vrijeme od snimanja do ispisa vrlo često izrazito bitno te je važno obradu digitalnog zapisa fotografije svesti na što kraće vrijeme. U tom smislu automatske korekcije koje koristi digitalni fotografski printer postaju aktualne i u ovom području iako su prvenstveno zamišljene kao korekcije amaterski snimljenih digitalnih zapisa. Među tim korekcijama se danas posebno ističe Image Intelligence.

Ispitivanja provedena u ovom radu su pokazala kako Image Intelligence korekcija poboljšava reprodukciju boja kako na standardnoj tablici boja, tako i na realnom biometrijskom portretu. Ako se pormatra standardna tablica boja (tablice 1, 3), vidljivo je da se ukupna razlika boja (ΔE_{00}) između definiranog digitalnog zapisa i ispisane fotografije upotrebom Image Intelligence smanjuje

za sve promatrane boje. Ako se za ΔE_{00} kao granica prihvatljivosti uzme vrijednost 6, očito je da se na mat fotografskom papiru primjenom Image Intelligence korekcije dobiva prihvatljiva reprodukcija standardnih boja kože dok je ta reprodukcija, bez upotrebe Image Intelligence korekcije, bila i za standardnu boju tamne i standardnu boju svijetle kože izvan te granice. Kod korištenja sjajnog fotografskog papira je primjenom Image Intelligence korekcije također došlo do poboljšanja reprodukcije boja, no ona je kod standardne boje tamne kože i dalje izvan granica prihvatljivosti. Iz tablice 3 je također očito da je kod reprodukcije crvene i žute i nakon primjene Image Intelligence korekcije razlika boja veća od 6, što se može objasniti visokim zasićenjem primarnih boja aditivne sinteze koje se i unutar sRGB prostora boja otežano ostvaruje suptraktivnom izgradnjom boja. Međutim, kako se ikoničnost portretne fotografije, u području reprodukcije boja, primarno veže uz reprodukciju boja kože, može se zaključiti da ovaj problem bitno ne utječe na primjenjivost Image Intelligence korekcije u području biometrijskih portreta. Malo iznad granice prihvatljivosti i nakon Image Intelligence korekcije je i reprodukcija akromatske boje 1 (bijele) na sjajnom fotografskom papiru (ΔE_{00} = 6,21 – tablica 3). Međutim, odstupanja u svjetlini L (tablica 1) pokazuju ujednačena odstupanja za tu boju na obe podloge, bez obzira na korištenje korekcije, pa se, s obzirom da se radi o akromatskoj boji, kod biometrijskog portreta u pravilu pozadine, ovo odstupanje može i dalje smatrati prihvatljivim.

Rezultati ispitivanja na realnom biometrijskom portretu (tablice 2, 4) su u skladu s rezultatima ispitivanja provedenim na tablici boja. U promatranom je slučaju u svim odabranim točkama, i na licu i na pozadini, nakon primjene Image Intelligence korekcije na obe podloge za ispis postignuta reprodukcija unutar granica prihvatljivosti.

Može se zaključiti da primjena Image Intelligence korekcije pri realizaciji biometrijskih portreta bitno utječe i poboljšava reprodkuciju boja. Poboljšanja su očita kod obe promatrane podloge za ispis (fotografska papira). U tom se smislu ovakva korekcija može preporučiti kao standard pri izradi biometrijskih portreta čime se može skratiti vrijeme obrade (tj. pripreme) snimljenog digitalnog zapisa za ispis. Ipak, treba uzeti u obzir da niti ova korekcija ne osigurava potpunu korekciju niti u podučju boja kože niti u području ostalih boja. U problematici biometrijskih portreta ovo posebno treba, u promatranom sustavu, uzeti u obzir kod reprodukcije tamne boje kože na sjajnom fotografskom papiru. Daljnja će ispitivanja u ovom području biti usmjerena prema detekciji boje povezano s Face Recognition funkcijom pri korekciji. Također, treba naglasiti da postupak izrade biometrijskog dokumenta kao sljedeću fazu, nakon realizacije biometrijskog portreta, podrazumijeva digitalizaciju ispisa fotografije čime dolazi do daljnih odstupanja i smanjenja ikoničnosti slike. Također, ovaj sustav otežava, pa u velikoj mjeri i onemogućuje, forenziku biometrijskog portreta, tj. otkrivanje krivotvorina, pa bi se, u tom smislu, sustav mogao unaprijediti korištenjem digitalnog zapisa fotografije, umjesto njenog ispisa, pri izradi biometrijskih dokumenata.

LITERATURA

[1] A. Jajin, L. Hong, S. Pankanti, Biometric Identification, Communications of the ACM, 43(2), 2000., 91-98

[2] M. Mikota, Kreacija fotografijom, VDT Publishing, Zagreb, 2000.

[3] M. Mikota, V. Kropar-Vančina, B. Mitrović-Kukoč, Comparison of the main digital photography printing techniques on glossy photo papers, Graphics Arts Technology Design, Communications, Scientific Book, 2005., University of Zagreb, FGA, 37-49

[4] http://www.fujifilm.com/image_intelligence/about/

[5] http://www.mup.hr/44.aspx

[6] M. Langford, E. Bilissi, Advanced Photography, Focal Press, Oxford, 2011.

[7] M. Perkins, 50 Lighting Setups for portrait photographers, Amherst Media, Buffalo, 2008

[8] http://www.fujifilmusa.com/products/photofinishing/paper_lab_products/color_papers_printing_materials/

[9] http://vaihingen.connectchemicals.com/fotochemikalien/pdf/PPC_E4.pdf

[10] M. R. Luo, G. Cui, B. Rigg, The Development of the CIE 2000 color formula, Color Res. Appl. 26(2001), 340-350

BIOMIMETIC APPROACH IN BONE TISSUE ENGINEERING

Dajana Milovac

University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulicev trg 20/I, HR-10000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Scaffold materials for use in bone tissue engineering that mimic both the structure and mechanical properties of the natural bone still represent a great challenge for researchers. The present work reports on the preparation of poly(ε-caprolactone)-coated highly porous hydroxyapatite scaffolds derived from cuttlefish bone using the vacuum impregnation technique. The results showed that the poly(ε-caprolactone)-coated HAp scaffold resulted in a material with improved mechanical properties that keeps the original interconnected porous structure indispensable for tissue growth and vascularization. The mechanical properties of the composite scaffold are within the lower range of properties reported for human trabecular bones. The preliminary *in vitro* biological evaluation of the scaffolds carried out using pre-osteoblastic MC3T3-E1 cell line showed that cells adhered well, proliferated and were able to differentiate on the composite scaffold. The microstructure of the composite scaffold allows cell migration through the entire depth of the scaffold after 21 days of culture. These results suggest that poly(ε-caprolactone)-coated hydroxyapatite scaffold derived from cuttlefish bone could be a suitable candidate for bone tissue engineering applications.

Keywords: cuttlefish bone, poly(ε-caprolactone), hydroxyapatite, scaffold, tissue engineering

INTRODUCTION

Scaffold materials for use in bone tissue engineering (BTE) that mimic both the structure and mechanical properties of the natural bone still represent a great challenge for researchers. The scaffold should provide a highly porous matrix with interconnected pores that enables the transport of nutrients, oxygen and metabolic waste products. Its surface properties must be suitable for cell adhesion, proliferation and differentiation. Also, the scaffold should be bioresorbable with a controllable degradation rate to match the replacement by new tissue. Additionally, the scaffold should possess sufficiently high mechanical properties such as stiffness, strength and toughness.

Synthetic calcium phosphates, in particular hydroxyapatite (HAp, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), are the most commonly used ceramics in dentistry and bone repair due to their chemical similarity to the inorganic matrix of natural bone, excellent osteoconductivity and bioactivity [1, 2]. Currently, porous HAp scaffolds have been prepared by a number of manufacturing techniques including polymer foam replication, sol-gel and freeze casting, solid free-form fabrication etc. [3-9]. Natural resources basically comprised of calcium carbonate (corals, seashells, nacres, cuttlefish) are receiving growing interest because of their possible conversion to HAp via a hydrothermal reaction. In recent years, a number of studies on the conversion of natural aragonite ($CaCO_3$) structures to HAp have been reported [10-13]. Of these, cuttlefish bone has been the most extensively studied [11-14].

However, the major drawback of HAp scaffolds is their poor mechanical properties, especially the brittleness and low fracture toughness. Therefore, they cannot be used in load bearing application. To overcome these disadvantages HAp has been combined with polymers that provide flexibility to the brittle system. Composites of bioactive ceramics and biodegradable polymers have proved to be attractive scaffold materials for use in bone tissue engineering [15-18]. Poly(ε-caprolactone) (PCL) is a synthetic, semi-crystalline linear polyester with low melting point (59-64°C), high solubility in organic solvents and blend-compatibility. Due to its biodegradability, biocompatibility and appropriate mechanical properties, PCL has been widely used in the biomedical field for the manufacture of drug-delivery systems, medical devices and tissue engineering supports [19].

Several methods have been developed for the fabrication of 3D composites of HAp and polymer, e.g. casting and solvent leaching, 3D printing, thermally induced phase separation, sintering microspheres and impregnation [20]. Polymer impregnation method is a very simple and economical method that can improve the mechanical properties of the porous HAp scaffold while preserving the connectivity of the pores which is crucial for its application in BTE. Also, polymer layers can act as carrier for drugs and other biomolecules, e.g. bone morphogenetic proteins, hence enhancing the functionality and bioactivity of the scaffolds [21].

In this work, a composite scaffold based on PCL and HAp preserving the natural porous structure of cuttlefish bone and having improved mechanical properties has been designed. Also, the *in vitro* cell viability of HAp/PCL scaffold and its potential as a substrate for bone regeneration has been investigated. MC3T3-E1 pre-osteoblasts cells were cultured on the surface of the HAp/PCL scaffold. Its viability and proliferation was monitored by DNA quantification and Live/Dead test and its differentiation potential by total collagen content and ALP activity.

MATERIALS AND METHODS

Hydrothermal synthesis of porous hydroxyapatite

Cuttlefish bones (*Sepia officinalis L.*) from Adriatic Sea were used as starting material for the hydrothermal synthesis of hydroxyapatite (HAp). The bones were carefully cut into small pieces (2 cm^3) and treated with an aqueous solution of sodium hypochlorite (NaClO, 13% active chlorine, Gram-mol) for 12 hours at room temperature to remove the organic component. The pieces of cuttlefish bone were then sealed with the required volume (respecting the molar ratio of Ca/P = 1.67) of a 0.6 M aqueous solution of ammonium dihydrogenphosphate ($NH_4H_2PO_4$, 99%, Scharlau) in a TEFLON lined stainless steel pressure vessel at 200°C for 72 h. The pressure inside the reactor was self-generated by water vapour and reached 18 bars. After hydrothermal treatment the resulting pieces of HAp scaffold were washed with boiling demineralised water and dried at 105°C.

Preparation of the HAp/PCL composite scaffold

HAp scaffolds were impregnated with a PCL solution in chloroform using the vacuum impregnation unit (CitoVac, Struers). The purpose of impregnation in a vacuum is to remove the air out of the pores, thus ensuring that the PCL solution can easily flow into the pores. A homogenous 20% (w/v) solution of poly(ε-caprolactone) (PCL, Mn = 45000, Sigma-Aldrich) was prepared by intensive stirring of PCL pellets in chloroform ($CHCl_3$, Kemika) and poured into a cup connected to the vacuum chamber through the tube. The specimens of porous HAp were put in a beaker and placed in the vacuum chamber. The pressure was set to 0.11 bars. After 10 min the valve was open to suck the PCL solution through the tube filling the beaker over the porous specimens. The specimens were soaked for 10 min. Then, the vacuum was stopped to allow the air pressure to force the PCL solution into pores in the specimens. The beaker was removed from the vacuum chamber. The soaked scaffolds were put on a net and placed in the vacuum chamber again. The vacuum was restored in order to remove the excess PCL solution away from the scaffolds and to dry the specimens.

Characterization

X-ray diffraction analysis was performed with an X-ray diffractometer (Shimadzu XRD 6000) equipped with CuK_α radiation source generated at 40 kV and 40 mA in the range of $5° < 2\theta < 70°$ at a scan speed of 0.2°/s.

Scanning electron microscopy (SEM) analysis (SEM ISIDS-130) was used to examine the morphology of the hydrothermally treated cuttlefish bone. The samples were gold-coated.

The compression tests were carried out by a Microtest standard compression machine (Microtest S.A.) with a 15 N maximum load at a crosshead speed of 0.2 mm/min in ambient conditions. The porous scaffolds of raw cuttlefish bone, HAp and HAp/PCL composite were cut into cube blocks of 6 mm edge length. A compressive load was applied perpendicular to lamellae on each specimen. The elastic modulus and the compressive strength were calculated from the stress – strain curves. Ten to fifteen specimens of each sample group were used for the compressive testing.

Scaffolds in vitro cell culture

Each scaffold was cut into quadratic shape (7mm x 7mm x 1 mm) and sterilized by gamma radiation with a dose of 26 kGy. Specimens were repeatedly washed in Dulbecco´s phosphate buffered saline, DPBS (Sigma-Aldrich) and preconditioned in Dulbecco's modified Eagle's Medium, DMEM (Invitrogen) containing 1g/l glucose supplemented with 10% fetal bovine serum, FBS (Invitrogen), 1% penicillin/streptomycin, P/S (100 unit/ml/100 mg/ml, Lonza) overnight. Mouse preosteoblastic cells, MC3T3-E1 (obtained from RIKEN CELL BANK, Japan) were expanded into 75 ml culture flasks and grown in DMEM supplemented with 10% FBS, 1% P/S at 37°C and 5% CO_2. After reaching confluence, MC3T3-E1 cells were trypsinized (0.25% trypsin/EDTA solution, Sigma Chemical, USA) from the culture flask and counted with a hematocytometer. Each scaffold was transferred into the respective well of a 24 well plate and seeded onto their surface in a drop wise manner at a cell density of 2×10^4 cell/scaffold. To promote cellular adhesion samples were incubated for 1 h and afterwards DMEM supplemented with FBS. After three days of culture 1% ascorbic acid (Sigma-Aldrich) and 1% β-glycerophosphate (Sigma-Aldrich) was added to the medium to promote osteogenic differentiation for the total 21 days of culture. The culture media was renewed every three days and triplicates of each type of scaffold were used. A glass cover was used as control for each time of culture.

Viability assay

Cell viability was determined by staining cells using a Live/Dead® viability/cytotoxicity Kit (Invitrogen). After 4 and 10 days of culture the samples were washed in DPBS and then incubated with 2 μM of calcein and 4 μM of ethidium homodimer-1 (EthD-1) for 15 minutes at 37°C in a humidified atmosphere under 5% CO_2. Live cells were stained in green due to the enzymatic conversion of the nonfluorescent, cell-permeant dye calcein AM to the intensely fluorescent calcein. Dead cells are identified by staining with EthD-1, which enters cells with damaged membranes, and upon binding to nucleic acids produces a bright red fluorescence. The samples were observed by a fluorescence microscope Nikon Eclipse 80i.

Cellular proliferation and DNA quantification

MC3T3-E1 proliferation on the scaffolds was determined using a fluorimetric PicoGreen dsDNA quantification Kit (Invitrogen) following the manufacturer protocol. After removing the

medium from the culture wells at days 0, 3, 7, 14 and 21 the samples were kept at −80°C for further analysis. Prior to DNA quantification, samples were thawed, washed with 1 ml of DPBS and then digested with 1 ml of 50 mg/ml proteinase K (Roche) in 100 mM K_2HPO_4 (pH 8.0) at 56°C in a water bath overnight. The samples were sonicated for 30 minutes, vortexed and centrifuged at 10000 rpm for 5 min at 4°C. Enzymatic reaction was inactivated at 96°C for 10 min. The concentration of DNA in the samples was determined from a calibration curve of lambda DNA standards. The sample fluorescence was measured using a microplate reader VICTOR 3 (Perkin-Elmer) at 480/525 nm.

ALP activity

The activity of alkaline phosphatase (ALP) was evaluated by measuring the conversion of p-nitrophenylphosphate (pNPP) to p-nitrophenol as the result of the activity of a cellular extract. After culturing for 0, 3, 7, 14 and 21 days, the samples were repeatedly washed with DPBS and then fragmented and dispersed in 200 µl of lysis buffer (0.2% Triton X-100, 10 mM Tris–HCl pH 7.2) on ice for 10 min, and further sonicated for 2 min. Afterwards the samples were centrifuged for 7 min at 14000 rpm at 4°C. 100 µl of each cell lysate solution was added to 100 µl of pNPP substrate and incubated in the dark at 37°C for 2h. After the incubation, the reaction was quenched by adding 50 µl of 0.1 M NaOH to each well. The solution was transferred to a cuvette and absorbance at 405 nm was measured using the Perkin-Elmer VICTOR 3 microplate reader. The amount of ALP was then calculated against a standard curve of pNPP.

Total collagen content determination

In brief, proteinase K digested samples were hydrolyzed in concentrated HCl (38%) at 110°C for 18 h. After cooling at room temperature and centrifugation the samples were dried in a heating block at 50°C. When evaporation was complete the hydrolisate was dissolved in 200 µl of ultra-pure H_2O and 60 µl of this solution were placed into the wells of a 96 well plate (in triplicate). To each well, 20 µl of freshly prepared assay buffer and 40 µl of chloramine-T reagent were added. Following a 20 min incubation at room temperature, 80 µl of 4-(dimethylamino) benzaldehyde solution (6 ml isopropanol (Scharlab), 3 ml 70% perchloric acid (Sigma), 4.5 g 4-(dimethylamino) benzaldehyde (Sigma)) was carefully added. The microplates were incubated for 20 min at 50°C in an oven and subsequently cooled down. Absorbance of each sample was measured at 570 nm with the Perkin-Elmer VICTOR 3 microplate reader and the hydroxyproline content of the samples was calculated using a standard curve.

Observation of cell distribution into the scaffold by fluorescence microscopy

In order to examine additionally the cell proliferation on the scaffolds and cell distribution inside the scaffold the samples obtained after 14 and 21 days of culture were processed for fluorescence microscopy observation. The medium was removed from the 24-well plate and the samples were washed with DPBS and fixed in formalin for 1h at 4°C. Afterwards, the samples were

pre-incubated with permeabilization buffer (10.3 g sucrose, 0.292 g NaCl, 0.06 g $MgCl_2$, 0.476 g HEPES buffer, and 0.5 ml Triton X, in 100 ml water, pH 7.2) for 5 min at room temperature followed by DPBS washing. Incubation with blocking buffer for 30 min at room temperature and counterstaining with ethidium homodimer for 30 min was performed. The samples were then washed in DPBS and gently cut with a scalpel. Images from stained constructs were obtained using a fluorescence microscope Nikon Eclipse 80i.

RESULTS AND DISCUSSION

X-ray analysis

The powder X-ray diffraction pattern of cuttlefish bone after HT process (HAp in Fig.1.) showed well-resolved peaks indicating a high degree of crystallinity of the inorganic material. Comparing the experimental XRD pattern to JCPDS standards the crystalline phase was identified as HAp mineral (JCPDS; 09-0432). Besides the diffraction peaks belonging to HAp, the diffraction pattern of HAp/PCL composite showed two additional strong diffraction peaks at Bragg angles 2θ = 21.2° and 23.6° attributed to the (110) and (200) crystallographic planes of semi-crystalline PCL [22].

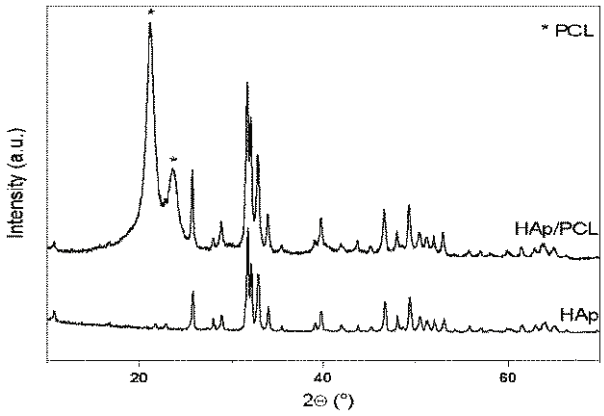


Figure 1. XRD patterns of HAp and HAp/PCL composite.

Scanning electron microscopy

Representative scanning electron micrographs of the raw cuttlefish bone, HAp and HAp/PCL composite scaffolds are shown in Figs.2. and Figs.3. Cuttlefish bone consists of two regions: a thick external wall or dorsal shield and internal regions with a layered, cellular quasi-periodic microstructure consisting of lamellae separated by numerous pillars (Fig.2(a)). In the

internal matrix, each of the individual lamellae and the pillars are coated with an organic material composed primarily of β-chitin [23, 24]. The pillars in the lamellar matrix form channels of width between 100 and 200 μm which progress through the material along a meandering, convoluted path (Fig. 2(b)). As shown in Figs.2(c) and 2(d) the interconnected structure of the cuttlefish bone is maintained after the hydrothermal conversion into HAp. At higher magnification irregularly shaped microspheres of HAp crystals formed on the surface of the lamellae and the pillars are seen (Fig.2(e). The quasi-spherical particles merge and form a continuous layer that resembles the cauliflower morphology. The enlarged view (Fig.2(f)) indicates the existence of dandelion-like structures. These globular-shaped structures enhance the surface roughness and surface area and should provide an efficient bonding of the PCL coating to the HAp scaffold.

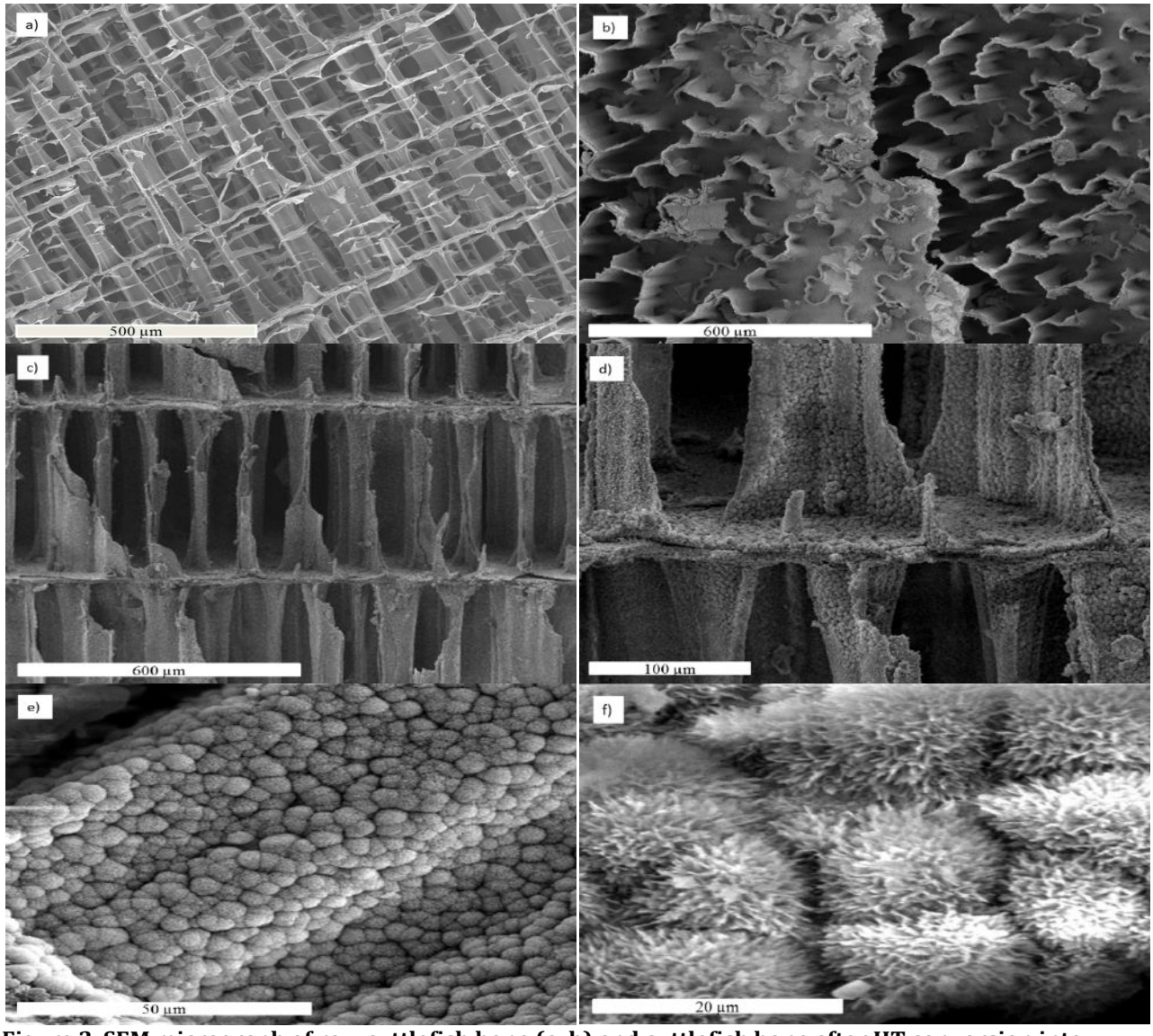


Figure 2. SEM micrograph of raw cuttlefish bone (a, b) and cuttlefish bone after HT conversion into HAp (c, d, e, f). (a) detail of lamellar matrix transverse cross-section (b) channels formed by

convoluted pillar (c,d) transverse cross-section clearly displaying interconnected channelled structure maintained after HT conversion, (e) roughly spherical aggregates of HAp crystals and (f) dandelion-like structures.

As shown in Figs. 3, after polymer impregnation the interconnectivity of the pores in the HAp scaffold is maintained. No blocking of pores is observed. SEM micrographs shown in Fig.3(b) clearly displays a PCL layer on the HAp aggregates forming the cauliflower-like morphology. Well interconnected structures, as these shown by the scaffolds prepared in this work, are of critical importance in tissue engineering applications. They allow the migration of cells into the scaffold and permit the adequate diffusion of nutrients and eventually signalling substances throughout the structure, which represents a basic condition for tissue regeneration [25].

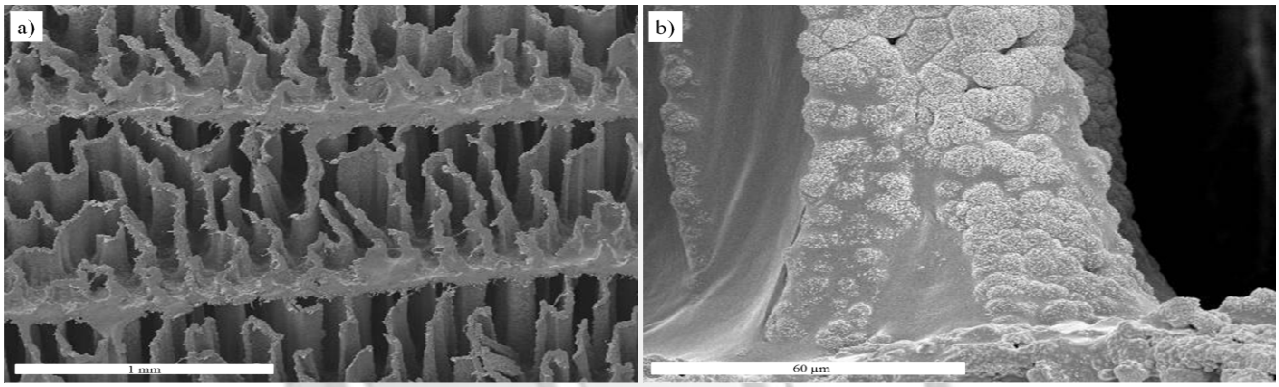


Figure 3. SEM micrographs of PCL coated HAp scaffold. After polymer impregnation the interconnectivity of the channels in HAp scaffold is maintained (a). A PCL layer on the HAp aggregates that resemble the cauliflower morphology is evident (b).

Mechanical properties

To investigate the influence of PCL impregnation on the mechanical properties of HAp scaffold compression tests were performed on raw cuttlefish bone, HAp and HAp/PCL composite specimens. As seen from Figs.4, the scaffolds of the same specimen group exhibit different crushing behavior which is expected considering that they are natural origin. The compressive stress-strain curves are characterized by three different regions typical for porous structures [26]. The initial increase in stress at low strain (linear-elastic region) is followed by a long stress plateau region. The fluctuations observed in this region could be attributed to the layer by layer collapse of the microstructure under compression. Further increase in load resulted in a densification region accompanied by a steep increase in stress where the specimens crumbled into powder. Two stress-strain curves shown in Figs.4(b) and (c) are two "extreme" results obtained by testing ten to fifteen specimens of HAp and HAp/PCL composite scaffolds. The compressive strength and elastic modulus of the porous scaffolds were quantified from the maximum stress and the initial slope of the stress-strain curve, respectively. The average values of ten to fifteen measurements are summarized in Table 1.

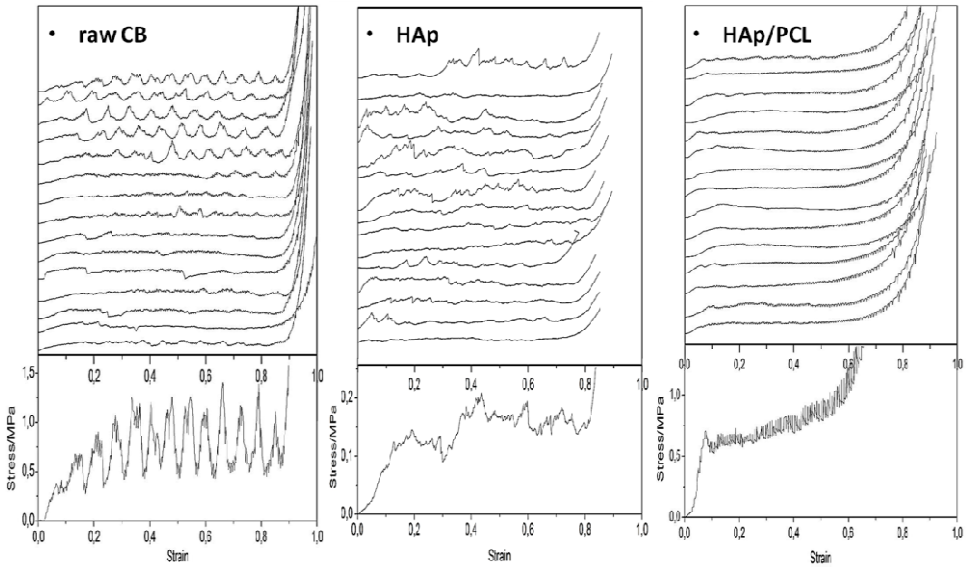


Figure 4. Stress-strain curves of the raw cuttlefish bone, HAp and HAp/PCL composite scaffold.

Table 1. Elastic modulus and compressive strength of porous scaffolds.

Mechanical properties	Raw cuttlefish bone	HAp	HAp/PCL
Elastic modulus (MPa)	6.2 ± 1.8	0.7 ± 0.3	15.5 ± 1.2
Compressive strength (MPa)	0.46 ± 0.06	0.15 ± 0.09	0.88 ± 0.11

The comparison of Fig.4(a) and 4(b) and the results given in Table 1. indicate that the removal of the organic component from the cuttlefish bone and the HT transformation of aragonitic cuttlefish bone into HAp had a negative effect on the mechanical properties of the scaffold. The HAp scaffold is much more fragile with low and irregular resistance of its lamellae to applied loads as compared to the raw cuttlefish bone scaffold. It may be hypothesized that the role of the organic component (β-chitin) in the raw cuttlefish bone scaffold is to redistribute compressive stress and dissipate energy during deformation along the organic layer, rather than through the inorganic crystals, inhibiting propagation of cracks. The similar role was expected from PCL coating on the HAp scaffold.

As seen from Table 1., the HAp/PCL composite scaffold displayed the highest compressive strength (0.88 MPa) and the elastic modulus (15.5 MPa) compared to the raw cuttlefish (0.46 MPa; 6.2 MPa) and the HAp scaffold (0.15 MPa; 0.7 MPa). The applied vacuum infiltration of PCL probably facilitates the filling of the crack-like defects inhibiting crack propagation on HAp scaffolds' surface.

Typically, the modulus of human trabecular bone can vary tremendously, in the range of 10 to 3000 MPa depending on the porosity, position and direction, as well as testing methods. The strength is generally two orders of magnitude lower than modulus and is usually in the range of 0.1 to 30 MPa [27].

Therefore, the mechanical properties of the HAp/PCL composite scaffold obtained in this study are within the lower range of properties reported for human trabecular bones, presumably

due to the high porosity. In this respect, the studied HAp/PCL composite scaffolds may have potential for bone tissue engineering applications under some load-bearing conditions.

Cell viability

The Live/Dead assay, a two-part dye staining live cells green and dead cells red, has been used to study cell viability on HAp/PCL scaffolds for 4 and 10 days. From the fluorescence microscopy images given in Fig. 5 it can be observed that MC3T3-E1 cells proliferated and remained viable after 10 days of culturing. At 10 days, the cell density on scaffolds was much higher than that at 4 days. Dead cells were present in low numbers as detected by the low bright red fluorescence.

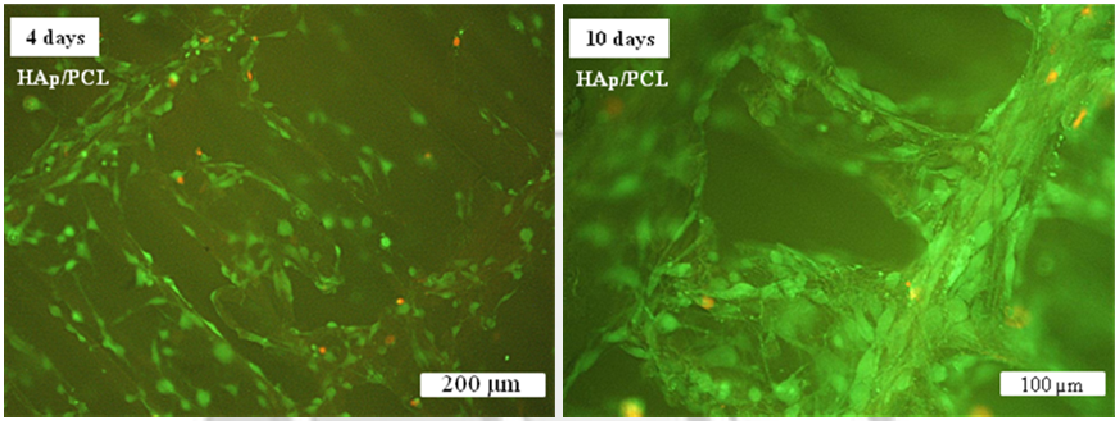


Figure 5. Fluorescence microscopy images of stained MC3T3-E1 cells after culturing for 4 and 10 days on the HAp/PCL scaffolds. Calcein AM stained live cells green and ethidium homodimer-1 stained the nuclei of dead cells red.

dsDNA quantification

The viability and proliferation of the cells cultured during 0, 3, 7, 14 and 21 days was determined by double-stranded DNA (dsDNA) quantification using the PicoGreen fluorescence dsDNA reagent.

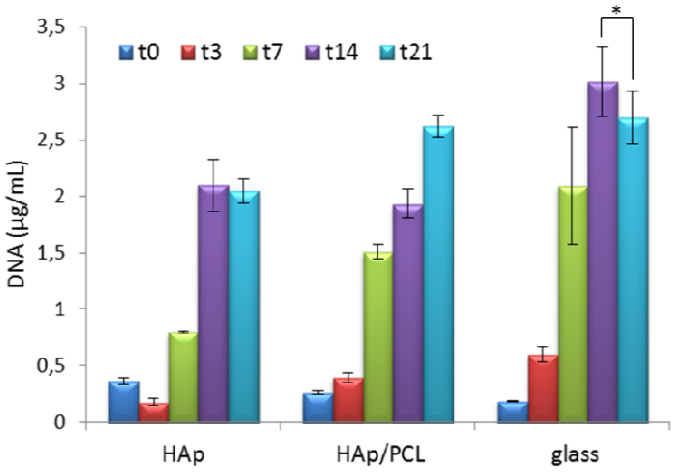


Figure 6. The DNA content of MC3T3-E1 pre-osteoblasts cultured on HAp and HAp/PCL scaffolds and glass as a control material after 0, 3, 7, 14 and 21 days in culture. Data shows the standard deviation and its level of statistical significance ($p < 0.05$). The * indicates differences in the same sample at different times of culture.

As seen from Fig.6, the DNA production increased significantly on HAp/PCL composite at each time point until day 21 and on the HAp scaffold and the glass until day 14. Following day 14, DNA content remained statistically unchanged for the HAp scaffold while on the glass control the DNA content decreased. A possible explanation for this is that cells reached confluence in the places they were seeded, the rate of cellular death and proliferation was equal and hence the proliferation stopped. DNA production in composite increases with culture time, and this proliferative behaviour is consistent with cell viability observations.

Alkaline phosphatase activity

ALP activity is generally considered an early stage marker for osteoblast phenotype and an important indicator of differentiation and mineralization [28]. Cell growth and expression of the osteoblastic phenotype is generally defined in three phases: 1) proliferation accompanied by the formation of extracellular matrix; 2) matrix maturation accompanied by down-regulation of proliferation and up-regulation of ALP expression; 3) mineralization marked by a further decrease of proliferation and a decline of ALP activity [29]. The ALP activity of MC3T3-E1 cells cultured on HAp, HAp/PCL and glass was monitored at 3, 7, 14 and 21 days (Fig.7).

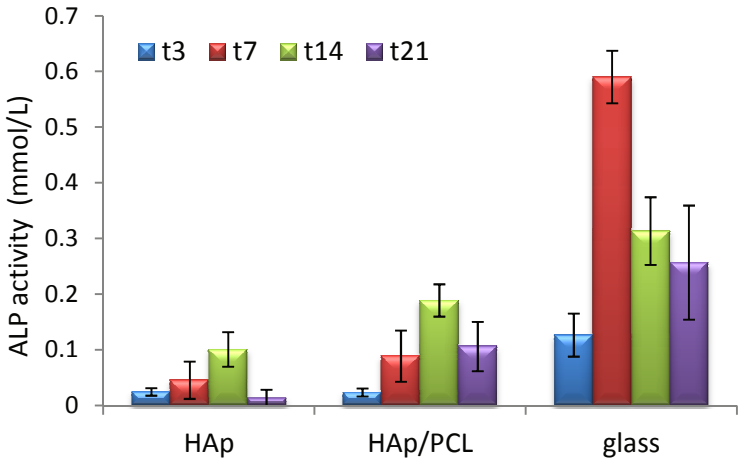


Figure 7. ALP activity of MC3T3-E1 pre-osteoblasts cultured on HAp, HAp/PCL and glass coverslips as a control material after 0, 3, 7, 14 and 21 days in culture. Data shows the average, standard deviation and its level of statistical significance ($p < 0.05$).

ALP activity of the cells grown on HAp and HAp/PCL scaffolds increased with the increase of culture time between day 3 and 14 reaching a maximum on day 14. An increase in bone specific ALP activity followed by a significant decrease at day 21 showed that the preosteoblasts seeded onto the scaffolds undergo a differentiation process into the direction of a mature phenotype.

Determination of total collagen content via hydroxyproline

Hydroxyproline, a major component of collagen, comprises around 13.5% of its amino acid composition [30]. Due to its highly restricted distribution in collagen, the hydroxyproline content accurately reflects the amount of total collagen in the sample. Total collagen content within the HAp, the HAp/PCL and glass coverslips was determined at different time points from the hydroxyproline amount after acid hydrolysis and reaction with 4-(dimethylamino)benzaldehyde and chloramine-T (Fig.8).

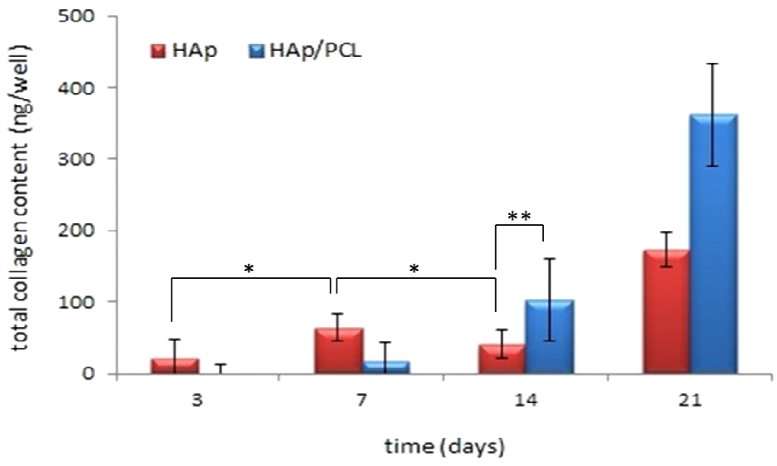


Figure 8. Total collagen content determined in HAp, HAp/PCL composite scaffolds. Data shows the standard deviation and its level of statistical significance ($p < 0.05$). The * indicates differences in the same sample at different times of culture and the ** denotes significant differences between the samples on the same culture day.

Total collagen contents within the HAp and HAp/PCL steadily increased with time in culture, in a statistically significant manner indicating the formation of a new extracellular matrix (ECM) within the scaffolds. At day 3, no collagen was detected within HAp/PCL scaffold. At day 7, total collagen content within the HAp scaffold was significantly higher compared with HAp/PCL scaffold. At day 14 and 21 in culture a significant higher level of collagen production was observed within the HAp/PCL scaffold compared with the HAp scaffold suggesting that the PCL coating on the HAp scaffold may induce better cell attachment and consequently higher levels of collagen secretion.

Cell distribution into the scaffold by fluorescence microscopy

MC3T3-E1 cell distribution on the HAp/PCL scaffolds was analyzed after 14 and 21 days of culturing by fluorescence microscope. Also, the cell colonization inside the HAp/PCL composite scaffold was examined after 21 days of culturing. As seen from Fig. 9, after 14 days of culture the cells proliferated on the surface and within the pores of the HAp/PCL scaffold with partial or even complete closure of some pores.

It is very interesting to note that PCL coating on the walls of the HAp scaffold did not affect its pore connectivity. Consequently, fluorescence micrographs of the HAp/PCL scaffold inner regions (Fig.10) revealed that the penetration of cells occurred through the entire depth of the scaffold over the experimental period of 21 days, despite seeding was done in one of the external surfaces. This result is quite promising since it demonstrates that the scaffold possess an adequate pore size and interconnectivity allowing the cells ingrowths and a sufficient diffusion of nutrients and oxygen.

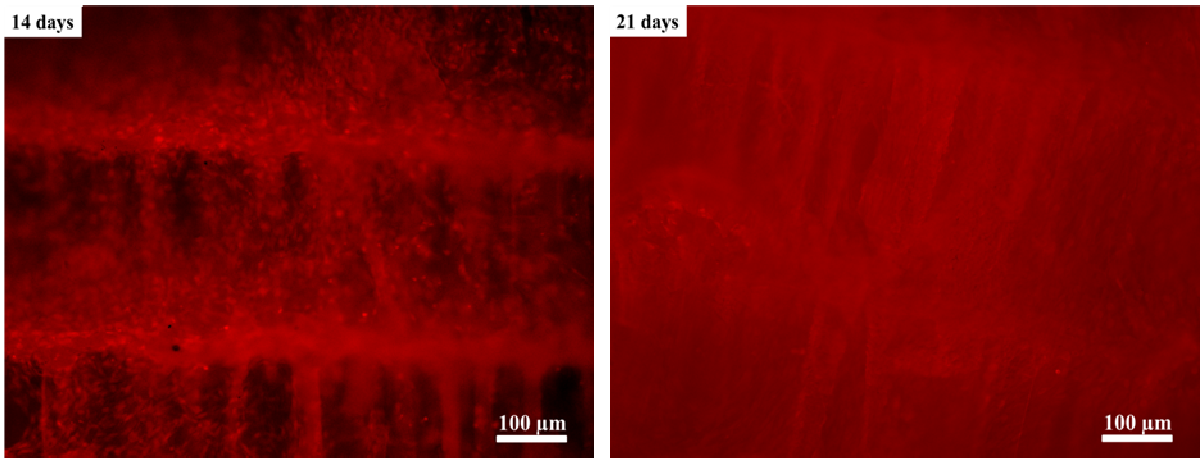


Figure 9. Fluorescence micrographs of MC3T3-E1 cells cultured on the HAp/PCL composite scaffolds after 14 and 21 days of culturing.

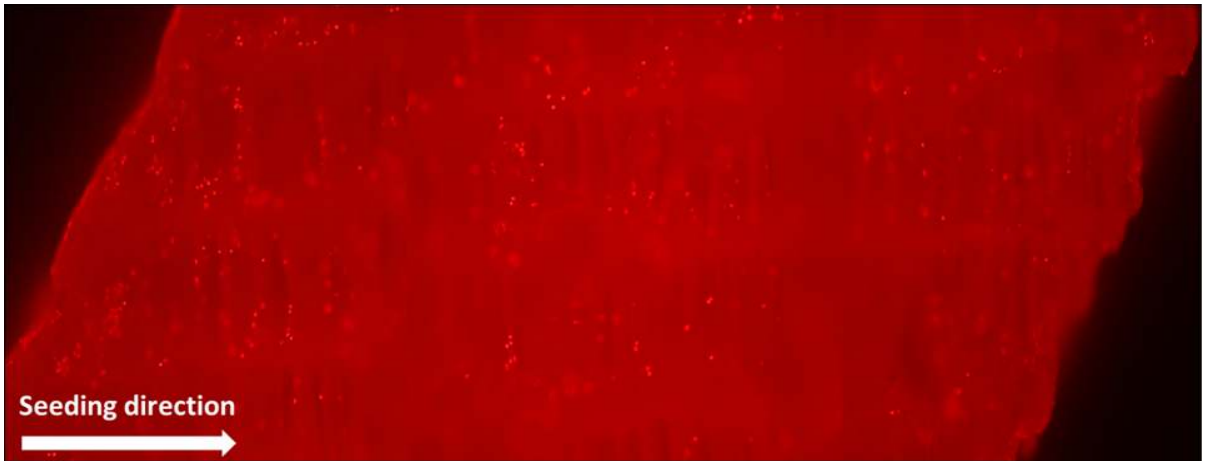


Figure 10. Fluorescence micrograph showing MC3T3-E1 invasion in the HAp/PCL composite scaffold after 21 days of culturing. The image presents the entire cross-section of the scaffold.

Conclusions

Natural aragonite from cuttlefish bone was hydrothermally transformed into hydroxyapatite (HAp) at 200°C preserving the natural well interconnected porous structure. The obtained HAp scaffold was coated with a poly (ε-caprolactone) (PCL) using the vacuum impregnation technique. The results showed that the HAp/PCL composite scaffold possesses adequate porosity and quite good mechanical properties for being used in bone tissue engineering applications. *In vitro* cell culture studies showed that the scaffold is nontoxic and provides an adequate 3D support for the attachment, proliferation and differentiation of MC3T3-E1. These results demonstrate the potential use of the HAp/PCL scaffolds in bone tissue engineering.

REFERENCES

n. M. H. Fathi, A. Hanifi, V. Mortazavi, Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder, J. Mater. Process. Technol. 202 (1–3) (2008) 536-542
o. J. R. Woodard, A. J. Hilldore, S. K. Lan, C. J. Park, A. W. Morgan, J. A. C. Eurell, S. G. Clark, M. B. Wheeler, R. D. Jamison, A. J. Wagoner Johnson, The mechanical properties and osteoconductivity of hydroxyapatite bone scaffolds with multi-scale porosity, Biomaterials, 28 (1) (2007) 45-54
p. D. M. Liu, Fabrication of hydroxyapatite ceramic with controlled porosity, J. Mater. Sci. Mater. Med. 8 (4) (1997) 227-32

q. P. Sepulveda, J. G. Binner, S. O. Rogero, O. Z. Higa, J. C. Bressiani, Production of porous hydroxyapatite by the gel-casting of foams and cytotoxic evaluation, J. Biomed. Mater. Res. 50 (1) (2000) 27-34
r. T. M. Chu, D. G. Orton, S. J. Hollister, S. E. Feinberg, J. W. Halloran, Mechanical and *in vivo* performance of hydroxyapatite implants with controlled architectures, Biomaterials 23 (5) (2002) 1283-93
s. Q. Fu, M. N. Rahaman, F. Dogan, B. S. Bal, Freeze casting of porous hydroxyapatite scaffolds. II. Sintering, microstructure, and mechanical behavior, J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater. 86 (2) (2008) 514-22
t. J. Zhao, K. Duan, J. W. Zhang, L. Y. Guo, J. Weng, Preparation of highly interconnected porous hydroxyapatite scaffolds by chitin gel-casting, Mater. Sci. Eng. C 31 (3) (2011) 697-701
u. S. Farhangdoust, A. Zamanian, M. Yasaei, M. Khorami, The effect of processing parameters and solid concentration on the mechanical and microstructural properties of freeze-casted macroporous hydroxyapatite scaffolds, Mater. Sci. Eng. C 33 (1) (2013) 453-460
v. S. K. Swain, S. Bhattacharyya, Preparation of high strength macroporous hydroxyapatite scaffold, Mater. Sci. Eng. C **33** (**1**) (2013) **28-36**
w. J. Hu, J. J. Russell, B. Ben-Nissan, R. Vago, Production and analysis of hydroxyapatite from Australian corals via hydrothermal process, J. Mater. Sci. Lett. 20 (2001) 85-87
x. J. H. G. Rocha, A. F. Lemos, S. Agathopoulos, P. Valerio, S. Kannan, F. N. Oktar , J. M. F. Ferreira, Scaffolds for bone restoration from cuttlefish, Bone 37 (2005) 850–7
y. S. Kannan, J. H. G. Rocha, S. Agathopoulos, J. M. Ferreira, Fluorine-substituted hydroxyapatite scaffolds hydrothermally grown from aragonitic cuttlefish bones, Acta Biomater. 3 (2007) 243–249
z. H. Ivankovic, G. Gallego Ferrer, E. Tkalcec, S. Orlic, M. Ivankovic, Preparation of highly porous hydroxyapatite from cuttlefish bone, J. Mater. Sci. Mater. Med. 20 (5) (2009) 1039-46
aa. E. Battistella, S. Mele, I. Foltran, I. G. Lesci, N. Roveri, P. Sabatino, L. Rimondini, Cuttlefish bone scaffold for tissue engineering: a novel hydrothermal transformation, chemical-physical, and biological characterization, J. Appl. Biomater. Function Mater. 10 (2) (2012) 99-106
bb. Y. Ohbayashi, M. Miyake, S. Nagahata, A long-term study of implanted artificial hydroxyapatite particles surrounding the carotid artery in adult dogs, Biomaterials 21 (5) (2000) 501-509
cc. A. R. Boccaccini, J. A. Roether, L. L. Hench, V. Maquet, R. Jerome, A composite approach to tissue engineering, Ceram. Eng. Sci. Proc. 23 (4) (2002) 805-16.
dd. Y. M. Khan, D. S. Katti, C. T. Laurencin, Novel polymer-synthesized ceramic composite-based system for bone repair: an *in vitro* evaluation, J. Biomed. Mater. Res. A. 69 (4) (2004) 728-37
ee. M. Navarro, M. P. Ginebra, J. A. Planell, S. Zeppetelli, L. Ambrosio, Development and cell response of a new biodegradable composite scaffold for guided bone regeneration, J. Mater. Sci. Mater. Med. 15 (4) (2004) 419-22
ff. M. A. Woodruff, D. W. Hutmacher, The return of a forgotten polymer – Polycaprolactone in the 21st century, Prog. Polym. Sci. 35 (10) (2010) 1217-1256
gg. R. Lanza, R. Langer, J. P. Vacanti, Biomaterial in Tissue Engineering, in: Principles of Tissue Engineering, third ed., Academic Press, 2007, pp. 309-359
hh. A. G. A. Coombes, S. C. Rizzi, M. Williamson, J. E. Barralet, W. A. Wallace, Precipitation casting of polycaprolactone for applications in tissue engineering and drug delivery, Biomaterials 25 (2) (2004) 315-25

ii. E. C. Chen, T. M. Wu, Isothermal crystallization kinetics and thermal behavior of poly(ε-caprolactone)/multi-walled carbon nanotube composites, Polym. Deg. Stab. 92 (2007)1009-1015
jj. G. Falini, S. Fermani, Chitin Mineralization, Tissue Eng. 10 (1-2) (2004) 1-6
kk. J. Cadman, S. W. Zhou, Y. H. Chen , Q. Li, Cuttlebone: Characterisation, Application and Development of Biomimetic Materials, J. Bionic Eng. 9 (2012) 367-376
ll. C. W. Patrick Jr, A. G. Mikos, L. V. McIntire, Frontiers in Tissue Engineering, Pergamon Press, Oxford,1998
mm. L. J. Gibson, M.F. Ashby, Cellular solids structure and properties, Cambridge, Cambridge University Press, 1999
nn. S. A. Goldstein, The mechanical properties of trabecular bone: dependence on anatomic location and function, J. Biomech. 20 (1987) 1055-1062
oo. U. Stucki, J. Schmid, C. F. Hammerle, N. P. Lang, Temporal and local appearance of alkaline phosphatase activity in early stages of guided bone regeneration. A descriptive histochemical study in humans, Clin. Oral. Implants Res. 12 (2001)121–127
pp. J. B. Lian, G. S. Stein, Development of the osteoblast phenotype: molecular mechanisms mediating osteoblast growth and differentiation, Iowa Orthop. J. 15 (1995) 118–140
qq. G. K. Reddy, C. S. Enwemeka: *Clin Biochem* 29 (1996) 225-9

COMPUTER MODELING AND SIMULATION OF PRODUCTION RESOURCES IN GRAPHIC INDUSTRY

MODELIRANJE I SIMULIRANJE PROIZVODNIH RESURSA GRAFIČKE INDUSTRIJE RAČUNALNIM SUSTAVOM

Petar Miljković[1], Dean Valdec[2]

[1] SVEUČILIŠTE SJEVER, Sveučilišni centar Koprivnica, Studij Medijski dizajn
Trg Žarka dolinara 1, 48000 Koprivnica
[2] SVEUČILIŠTE SJEVER, Sveučilišni centar Varaždin, odjel Multimedija, oblikovanje i primjena
104. brigade 3, 42000 Varaždin

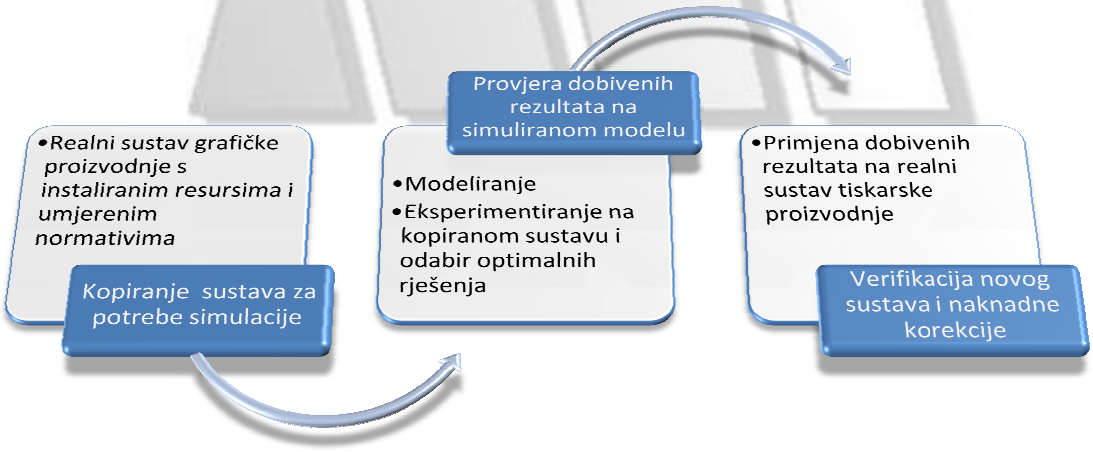
Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Modelling and simulation of graphic production systems is based on the software applications, which by means of the experimental methods ensure the optimum solutions of the processes of realization (workflows). The planning of production is assissted by the computer technology which provides the optimum solutions (workflows) upon the remote management of the processes of realization. The group of the input fixed variables has been determined. These variables create the basis for the simulation models which require the constant controls and remodelling due to the dynamic processes of graphic reproduction.
Validation as the basic problem of any proposed model (hard bound book) requires precise calculations for the required guidelines and accurate simulation parameters of its final appearance. Working joints create an organizational chart that implements all of the input information on the printed products in a specific set of algorithms, which is subject to immediate changes and the dynamics of implementation. The workflows of network manageability backed by the JDF protocols. The status of the system requires the experimentation processes of the realization (optimal) time phases which are solved by means of the software methods to avoid standstill and delays in production . Computer- generated data obtained by experimentation, are implemented in the simulation scheme, thus creating the forms of the finished models applied to the real production processes based on XML technology . The new calculations for norm-setting and standardization of the realization phases of graphic production enable the proper selection of the installed production resource .
Keywords*::* JDF, modelling, simulation,, XML

Sažetak:
Modeliranje i simuliranje grafičkih proizvodnih sistema, temelji se na računalnim aplikacijskim programima koji eksperimentalnim metodama osiguravaju optimalna rješenja (hodograme) izvršnih procesa. Planiranje proizvodnje potpomognuto je računalnom tehnologijom koja pronalazi optimalna rješenja (hodograme) u daljinskom upravljanju izvršnih procesa. Određen je skup ulaznih fiksnih varijabli koje tvore osnovu za simulacijske modele koji iziskuju konstantne provjere ili remodeliranja radi dinamičkih procesa grafičke reprodukcije. Validacija kao osnovni problem svakog predloženog modela (tvrdo uvezena knjiga) iziskuje precizne izračune za tražene smjernice simulacije odnosno točne parametre njenog završnog izgleda. Radni zglobovi kreiraju organizacijsku shemu koja implementira sve ulazne informacije grafičkog proizvoda u određeni skup algoritama koja je podložna trenutnim promjenama kao i dinamici realizacije. Konstruiraju se hodogrami mrežne upravljivosti potpomognuti JDF protokolima. Stanje sistema iziskuje u procesima eksperimentiranje izvršne (optimalne) vremenske faze koje se rješavaju računalnim metodama izbjegavajući zagušenja odnosno zastoje proizvodnje. Računalno generirani podatci dobiveni eksperimentiranjem, implementiraju se u simulacijske sheme, kreirajući predložene oblike gotovih modela koji se primjenjuju za realne proizvodne procese bazirani na XML tehnologiji. Novim izračunima za normiranje i standardizaciju izvršnih faza grafičke produkcije, odabire se optimalni instalirani proizvodni resurs.
Ključne riječi: JDF, modeliranje, simulacija, XML

1. UVOD

Modeliranje i teorija simulacija znanstvena je disciplina koja predstavlja više aktivnosti u izgradnji modela koji predstavlja određeni realni sustav i njegove simulacije. Njihova interakcija provodi se računalnim programima te je vizualizacijom na računalu moguće predvidjeti buduća stanja u realnoj proizvodnji. Izvedbom na računalu upotpunjuje se kontrola realne proizvodnje naročito na strojevima na kojima nije moguće realizirati probne otiske radi ekonomske nerentabilnosti. Tiskar u sustavima upravljanja određuje strukturu komuniciranja gdje su definirani njegovi dijelovi (odjeli) i hodogrami izmjena informacija. Osnovnim varijablama (one koje su nepromjenjive, odnosno onim informacijama u memorijskim lokacijama) koje imaju svoje ime ili oznaku adrese u određenoj memoriji (tiskarski stroj, repromaterijal, norma sati, financijska vrijednost itd.), kao skup tih vrijednosti i načina kodnog zapisa (određuje prirodu podataka) i vrijednost (pridružena veličina) pridružuju se umjerene vrijednosti radi izrade novih hodograma radnih tijekova. Orijentiranim programom kojim je izrađena simulacija, vizualiziraju se metode i prezentiraju nova događanja. Simulacijski programi potpomognuti analitičkim alatima, osiguravaju napredak u automatizmu predloženih novih organizacionih mogućnosti i rješenja. Umreženja radnih procesa koji dvostrukom komunikacijom anuliraju neispravne hodograme te se na taj način izbjegavaju zagušenja u realnim proizvodnim procesima.
Eksperimente zamjenjujemo simulacijama na računalu gdje se izračunavaju granične vrijednosti kako bi se izbjegli nepotrebni izdatci u realnoj grafičkoj proizvodnji. Većim brojem simulacija osigurava se automatizam istih, a s njima i alati koji su specijalizirani za pojedine radne faze. [1]



Slika 1. Simulacijsko modeliranje

2. MODELIRANJE SUSTAVA BAZE PODATAKA I INTERAKCIJA U MREŽNOM OKRUŽENJU

Analizom tiskovine rješavaju se pitanja koja nastaju simuliranjem i modeliranjem grafičkog uzorka. U specifičnim situacijama djelatnik se koristi svojim radnim iskustvom za specifične situacije. No, takva su rješenja nesigurna i nekonzistentna. Izradom uputa u pismenom obliku otklanjaju se nastali problemi koji su opisani kroz računalne algoritme. Takvim se načinom rada opisuju postupci (sustavi i sheme) sa svrhom rješenja procesa te radni tijekovi (*workflow*) izvedbenih procesa. Osim radnih hodograma, od bitnog je značenja i vremenski interval u kojem je radnja izvršena. Opis informacija koje su pohranjene u računalu potrebno je ispravno interpretirati odnosno opisati njihovo značenje. Ta se interpretacija zasniva na analizi sintakse odnosno načinu prezentiranja informacija prema *client useru*. Svaka naredba sadržava i sintaksu jer ona opisuje njezin način uporabe. Sadržaj sintaksi iskazan je u nazivu (ime) naredbe i specifikaciji njezinih mogućnosti.

Uporabom simulacijskih metoda stvaraju se predispozicije za analizu sustava i primjenu na nove radne hodograme. Unesenim se informacijama eksperimentira (istražuje) na računalnim sustavima te se simuliraju stvarni procesi iz proizvodnje. Analizom dobivenih rezultata iz simulacije, proces proizvodnje postaje transparentan i bliži naručitelju. Predloženi modeli koji integriraju koncepciju modela u naravi polaze od saznanja da se konstatacija uvijek odnosi na određenu namjenu, prikazujući realnost integrirajući diferentne sustave. Takvim su pristupom osigurane predispozicije za analizu svih mogućih rješenja dobivenih simulacijama. Prilagođenost informatike za analizu stvara određeni broj simulacijskih modela, a to pridonosi uvjetima analize njih samih. Modeli se arhiviraju i stvaraju se baze različitih hodograma izvedbe za njihovo daljnje procesiranje te razmjena istih s drugim sustavima simulacija odnosno drugim centrima znanstvenog istraživanja. Simulacijski programi koje se koriste na računalima prilagođavaju se poslovnim situacijama, osobito manjim radnim jedinicama. U idealnim bi uvjetima ti programi trebali osigurati točnu i potpunu simulaciju traženog modela prema zamisli naručitelja. Ono što je istraživaču potrebno za oponašanje realnog sustava odnosno za izgradnju simulacijskog modela temelji se na trenutačnoj analizi sustava koji ispitujemo odnosno analizi ulaznih parametara grafičke proizvodnje u realizaciji zadanog proizvoda.

Strukturom informacijskih modela upravlja logička razina, a oslanja se na uređenu arhitekturu gdje se nalaze tri osnovne razine definiranja baze podataka:

- **Konceptualna** – (logička razina) koja za traženi model predstavlja skup svih informacija baze podataka. Osigurana je upravljivost modelom u slučaju izmjene namjene i izmjeni njegove primjene. Preslikan model organizacije.
- **Vanjska razina** – (korisnička razina) koja osigurava pregled baze podataka, a formira se u skladu s rezultatima logičkih i sadržajnih mogućnosti modela. Moguće je prikazati na više sustava, kao što su relacijski, mrežni i objektno-orijentirani sustavi.
- **Unutarnja razina** – (fizička) koja opisuje integraciju i organizaciju postojeće baze podataka na instaliranom operativnom sustavu na pripadajućem hardveru.

Baze podataka možemo promatrati kao organizirani skup informacija kojima se jednostavno koristi, pretražuje, klasificira prema namjeni (vrsti papira, boje, ploče...) te se može uspoređivati njihova svojstva s mogućnošću njihova ažuriranja. Svaka je radna jedinica u prilici voditi vlastitu bazu podataka gdje se arhiviraju specifične situacije, i to nezavisno od drugih odjela. No, takav način rada u modernoj digitalnoj izmjeni informacija proizvodi određene poteškoće pa i zastoje u reprodukciji. Kad je fizička količina znakova veća od količine znakova koji odražavaju značenje funkcije ili programa, govori se o

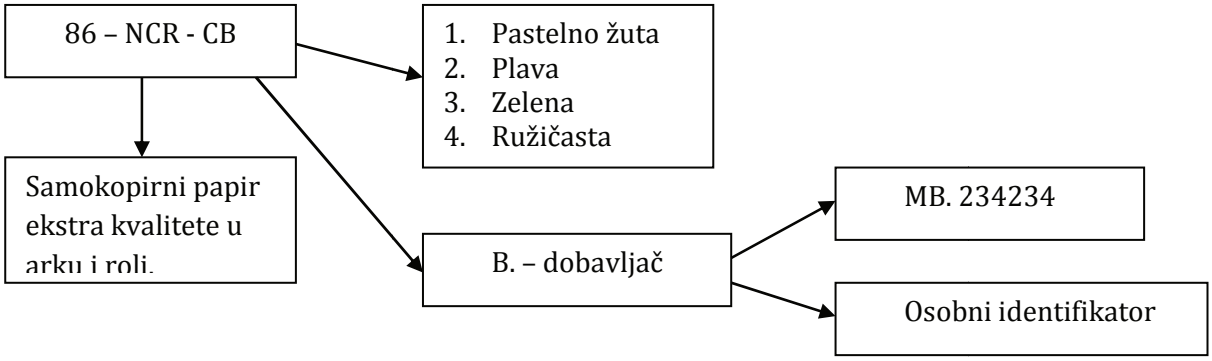
redundanciji informacija. To znači da je postojećim individualnim podatcima (kodovima) moguće kodirati više semantičkih jedinica, čime je poboljšana komunikacija između računala i korisnika. Semantičkim informacijama (oznakama i kodovima) prezentiraju se podatci koji mogu biti organizirani i upotrebljavani kao dodatne instrukcije, a ne kao strukturirani modeli. Takve informacije predstavljaju sinergiju odnosno prednost koja se postiže povezivanjem dvaju ili više individualnih aktivnosti u proizvodnim odjelima. Izmjena informacija obavlja se na globalnoj razini unutar diferentnih aplikacija.
Sustav upravljanja bazom podataka DBMS (*Database Menagment System*) je program koji koordinira informacijama između korisnika i arhive podataka (zapisi) na serveru, i to ne izravno nego pomoću određenog programa (SQL, *Oracle*…). Struktura informacija orijentirana je prema elementima modela koji čine osnovu za implementiranje, definiranje i konstituiranje baze podataka. Današnja arhitektura baze podataka podržava tri osnovna modela:

- **Relacijski model** – zasniva se na matematičkom modelu odnosno prikaz je u dvodimenzionalnoj tablici, i taj se danas većinom primjenjuje. U pravilnoj su tablici smještene baze podataka s različitim pripadajućim imenom i kao takve tvore relacije. Svaki stupac tvori jednu relaciju i sadržava vrijednost pripadajućeg atributa odnosno vrijednosti jednog proizvoda (vrsta papira, boja, ploča…). Svaki je proizvod opisan sa svojim pripadajućim vrijednostima i tako zajedno tvore domenu atributa koja treba biti jednostavno prikazana. Svaki red u tablici prikazuje jedan pojedinačan element, tj. entitet relacije (entitet je objekt ili stvar od bitnog značenja koji može biti realan ili imaginaran, a pridružene su mu određene informacije bitne za obavljanje zadanog procesa).

Tablica 1. Relacijski model entiteta

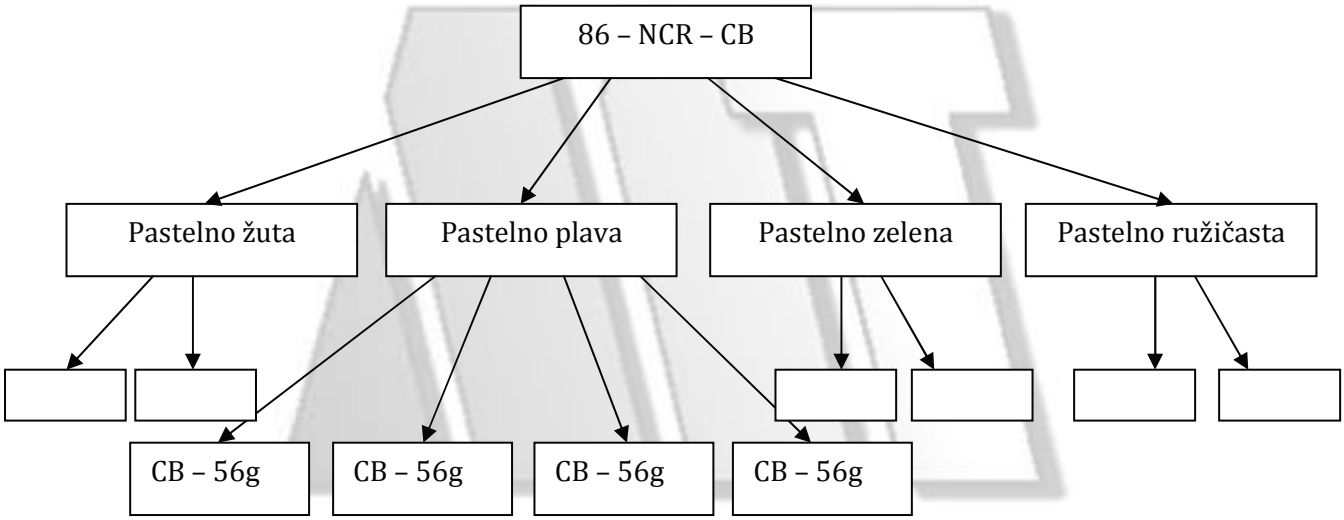
Šifra papira	***Naziv papira***	***Gramatura papira***	***Proizvođač***
86 – off – A	Offsetni papir	80g/m^2	A. B.
86 – off – A color	Offsetni (tonirani)?	135g/m^2	B. C.
100 – off – B	Offsetni papir	120g/m^2	C. D.
86 – NCR – CB/56g	Samokopirni papir	56g/m^2	D. E.

- **Mrežni model** – zasniva se na usmjerenim grafovima gdje su „polja“ informacije, a poveznice među njima definiraju veze.



Slika 2. Mrežni model usmjerenih grafova

- **Hijerarhijski model** – zasniva se na stupnjevitoj organizaciji informacija



Slika 3. Hijerarhijski model stupnjevitih grafova

Konstruiranje baze podataka obavlja se izradom globalne sheme, započevši od stvaranja definicije vrste podataka i unutarnjih veza. Povezivanje se zasniva na analizi i obradi potreba među njima odnosno njihovom interakcijom. Drugi se korak odnosi na njihovo strukturiranje (preslagivanje), slaganje prema potrebi radi bržeg i učinkovitijeg pretraživanja baze informacija. Tako dobivena struktura uobličuje se u radnu shemu pojedinih aplikacija i implementira u informatički sustav. Upotrebu instaliranih shema koristi se kroz razne alate (aplikacije), a bazu podataka potrebno je stalno osvježavati. Bazu podataka potrebno je testirati u realnoj proizvodnji i korigirati uočene nedostatke.
Takva baza podataka prema svojoj definiciji razlikuje se od stvarne fizičke baze radi načina zapisivanja informacija na serveru. Arhivirane su informacije konzistentne i namijenjene uporabi više korisnika istodobno, ali pod zaštitom od neovlaštenog upada i namjernog

mijenjanja informacija. Za sigurnost podataka brine se *administrator baze podataka* koji je jedini ovlašten za održavanje i poboljšanje učinkovitosti rada.

3. INTEGRACIJA CIP3/PPF U SUSTAV JDF KOMUNIKACIJE

Automatizirana je proizvodnja, kakvu poznaje informatika, za grafičku industriju bila nedostupna, čime nisu bili stvoreni preduvjeti za kontrolu kvalitete i kontrolu konzistentnosti proizvodnje. U novije vrijeme naglim ulaskom informatike u grafičku industriju odnosno u njezine periferne dijelove u određenom je smislu omogućeno daljinsko upravljanje. CIM (*Computer Integrated Manufacturing/Management*) se smatra jednom od prekretnica u načinu rukovođenja i izmjeni informacija. Integracija računala i način vođenja digitalnim zapisom omogućuje vođenje i nadzor nad svakim zglobom proizvodnje od narudžbe prema isporuci. Odgovor na mnoga pitanja o tome kako integrirati grafičku pripremu, tisak i doradu (*prepress→press→postpress*) dao je konzorcij CIP3 (*The International Cooperation for the Integration of Prepress, Press and Postpress*) kao najzastupljeniji segment automatizirane produkcije. Računalo digitalno kontrolira sve segmente proizvodnje, a ključni je produkt tog konzorcija PPF (*Print Production Format*) zapis koji u *job ticketing* aplikaciji integrira većinu proizvodnih odjela.[2] Teoretski se CIP3 oslanja na PS (*PostScript)* format i upotrebljava predstavljene informacije na stranicama kao što je kontrola zonskog obojenja, formiranje arka, savijanje i uvezivanje. *Printing Plant Management* kalkulira i „projektira“ budući grafički proizvod na alatima za predkalkulaciju. Konačne se informacije prosljeđuju od *PrepressLinka* s jedne strane i *ManagementLinka* s druge strane prema *ProductionManager* serveru gdje se akumuliraju informacije (*job ticketing*) i dalje distribuiraju proizvodnim odjelima na *PressLink*. JDF se može promatrati kao otvoreni i prilagodljivi format temeljen na XML markerskom jeziku. Kreirajući radni nalog kao mehanizam komunikacije i radne integracije, stvoreni su preduvjeti intranet komunikacije s bazom podataka.

PPF započinje u odjelu *prepress* gdje su implementirani elementi automatizacije grafičke proizvodnje. *On-line* vezama zapis se prosljeđuje kao segment digitalnog radnog naloga kojima se koriste u trenutačnom poslu, a moguće se njima koristiti i u svakoj daljnjoj reprodukciji istih radnih zadataka.

Izneseni način komunikacije koji osigurava obostranu izmjenu informacija koje se temelje na XML tehnologiji osigurava potpunu integraciju diferentnih odjela grafičke proizvodnje. Daljnji progres u smjeru automatizacije i integracije ne omogućuje način komunikacije koji je formuliran u CIP3/PPF zapisu, nego svoje uporište pronalazi u JDF opisu radnih tijekova. JDF preuzima dotadašnje zapise u PPF formatu koji su zapisivani u PS jeziku. Bitna razlika u izmjeni informacija između JDF-a i ostalih opcija je u njegovoj jednostavnosti, odnosno osigurava protok informacija na različitim platformama i na različitim postojećim aplikativnim sustavima, što ne iziskuje naknadna ulaganja. Otvoren je prema internetskoj (intranet) komunikaciji, pogotovo jer se temelji na XML-u.

Predložena rješenja u vidu gotovih *workflow* konfiguracija, koja se mogu naći na tržištu, ne predstavljaju određene kvalitativne pomake jer takvi sustavi nisu općenito modificirani za različite profile grafičke industrije. Moderna i prvenstveno digitalno integrirana tiskara treba izgraditi vlastiti *workflow* koji implementira radne procese s instaliranim resursnim modulima koji se temelje na XML povezivanju s opisom radnih tijekova u JDF zapisu. [3]

4. XML (JZIK) TEHNOLOGIJA U INTEGRACIJI TISKARSTVA

Ubrzanim razvojem interneta i njegovom integracijom u proizvodne procese (komunikacija), međunarodni konzorcij za normizaciju W3C (*World Wide Web Consortium*) proširuje dotadašnji fleksibilni SGML (*Standard Generalized Markup Language*) i definira sadržaj novonastalog dokumenta. Otvara se novo područje, i to kao novi podskup tadašnjeg SGML načina komunikacije, nazvano XML.[4] To je markerski jezik namijenjen isključivo za opisivanje podataka te u sebi ne sadržava informacije o njihovom prikazu na internetskim stranicama. Načelo zapisa podataka u XML-u je prilično pojednostavljeno, odnosno, odgovarajući se podatci uokviruju odgovarajućim elementima (oznakama) koje ga opisuju.[5] Stari način čitanja i zapisivanja strukturnih dijelova dokumenta iziskivao je određenu vještinu i složenije programsko procesiranje. XML se koristi postojećim internetskim protokolima te instaliranim programskim aplikacijama te nije potrebno razvijati nove alate. Opisivanje sintakse informacija jedna je od prednosti nasuprot starom načinu izmjene podataka, kao i povratna informacija u komunikaciji istim jezikom.
Izmjena strukturiranih informacija koje je moguće nadodati (ili ukloniti) u dokumentu od iznimne je važnosti za izmjenu informacija u procesu proizvodnje. Tako koncipirani podatci o procesu slažu se u hijerarhijsku piramidu kroz direktorije i datoteke te se takvi filtriraju ili konvertiraju u druge jezike komunikacije. Rad na različitim platformama također je novost u dosadašnjem načinu izmjena informacija. Jedan se od osnovnih nedostataka XML komunikacije očituje u pogrešnom shvaćanju da je XML jezik uporabljiv kao baza podataka, a napose za pretraživanje i upotrebu većeg broja zapisa istodobno.
Problem s kojim se tiskari susreću je primanje i distribucija digitalnih zapisa koji nisu u određenoj mjeri standardizirani i prilagođeni za daljnje procese. Implementacijom XML zapisa otklonjeni su nedostatci u različitim formatima zapisa, što je osobito pogodovalo pisanju programa kojima se koristi u upravljanju bazama podataka koje su pozicionirane na internetu. XML posjeduje jednostavnu strukturnu logiku te postaje široko rasprostranjeni standard za izmjenu svih informacije koje su potrebne za automatiziranu proizvodnju. Njegova ga je kompatibilnost sa svim dosadašnjim formatima učinila posebno zanimljivim za grafičku industriju jer osigurava komunikaciju unutar diferentnih relacijskih baza podataka.
Obilježja koja osigurava XML zapis moguće je prikazati u više kategorija, od kojih su neke:

- **identifikacija dokumenta** – označavanje teksta služi za programske promjene. Stvaraju se izmjene koje putem oznaka razvijaju programe koji su interpretirani na razumljiv način. Izmjenjuju se dokumenti pretvoreni u složene strukture
- **arhiviranje dokumenata** – početak arhiviranja povezan je s prijenosnim medijima koji nisu bili uvijek dostupni, a tek se poslije pristupilo arhiviranju na server (repozitorij)
- **operativnost na različitim platformama** – funkcija koja je pridonijela razvoju XML dokumenta, odnosno izmjena informacija unutar diferentnih sustava.

XML tehnologija osigurava interakciju između *client-server* poslužitelja i radne aplikacije unutar mrežnog povezivanja. Grafička priprema (*pre-press*) koristi se *on-line* pristupom bazama izvršenih radnih naloga te se njima koristi za stvaranje novih zadataka u prilagodbi parametrima instaliranih kapaciteta proizvodnih jedinica.

5. ZAKLJUČAK

Predložene smjernice koje bi unaprijedile mrežnu integracije proizvodnih odjela grafičke reprodukcije ogledale bi se u logičnom upravljanju pomoću računala, a sve je instalirano na *web*-poslužitelju. Permanentno se uvodi i razvija XML tehnologija kroz sve odjele

(*prepress → press → postpress*) koji su sudjelovali u realizaciji zadanoga grafičkog proizvoda. Zasebna je implementacija JDF protokola kao jezika nove grafičke komunikacije i MIS upravljanja (*Business Management–Production Management–Production Resources*) kao odvojene vertikalne komunikacije. Izrada baze podataka svih izvršenih radnih naloga i baze proizvodnih hodograma od dominantne su koristi u izvedbi i naknadnoj analizi izvršenih usluga. Stvara se pretpostavka za automatiziranu proizvodnju kroz daljinsko upravljanje radnim procesima, nova su nastojanja u grafičkoj produkciji, a sve je to pod okriljem JDF zapisa smještenog u XML tehnologiji. Na taj način tiskar sam određuje svoju budućnost i integriranost u nove komunikacijske vještine.

6. LITERATURA:

[1] Miljković, P.; Vlašić, J.; Hajdek, K. 2013., Implementacija simulacijske računalne tehnologije kroz procese tiska, *Tehnički glasnik* 7 (2), 182-186. Varaždin, ISSN 1864-6168

[2] Miljković P., Kropar Vančina V., Jurečić D., 2010., Dizajniranje informacijskog sustava grafičke industrije u procesu njenog umreženja, Proceedings, *14th International Conference on printing, design and Graphic Communication Blaž Baromić*, 267-273. Senj, ISBN 978-953-7644-06-2

[3] http://www.cip4.org/global/v3/index.php?content=%2Fdocument_archive%2Fics.php (pristupljeno 10. svibnja 2014.)

[4] http://www.w3.org/2012/12/global-publisher/ (pristupljeno 15. svibnja 2014.)

[5] http://www.cip4.org/global/v3/index.php?content=%2Fdocument_archive%2Fics.php (pristupljeno 16. svibnja 2014.)

QUANTUM DOTS – INOVATIVNA TEHNOLOGIJA SIGURNOSNOG SUSTAVA ZAŠTITE OD KRIVOTVORENJA

Damir Modrić[1], Robert Geček[2], Damir Vusić[2]

[1] University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb, Croatia
[2] University North, , Trg dr. Žarka Dolinara 1, 48000 Koprivnica

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Innovative technical solutions protect products from counterfeiting, which is a huge problem for all participants in modern consumer societies. The key requirements demanded of technological safeguarding methods against fakes are to make counterfeiting more difficult, on the one hand, and to facilitate the positive identification of authentic products by consumers, on the other.
Quantum dots (QD) are one such element in modern technology in protective labelling. This technology gives security labels and other items a high level of protection from being replaced or counterfeited, thanks to the unique characteristic of the QD spectrum. The basis of the technology is the use of crypto-safety system elements to create large amounts of different data combinations (coding labels), and their application to various materials, such as paper, metals, ceramics, wood, textiles, and others, so that they can be read by remote or direct sensing.
In this paper, the opportunities for applying Quantum dot protection technology are analysed. Ways of protectively labelling goods are shown, along with recognition methods (readability) for the security labels used, the technical parameter conditions for applying the technology itself, and the results of specific testing in the application of security labels.

Keywords: counterfeiting, protection technology, Quantum dots

Sažetak
Inovativna tehnološka rješenja zaštite proizvoda od krivotvorenja predstavljaju veliki izazov za sve dionike suvremenog potrošačkog društva. Ključni zahtjevi koji se stavljaju pred metode tehnologije zaštite od krivotvorenja su što teža mogućnost izrade krivotvorine s jedne strane, a olakšana pozitivna identifikacija određenog originala samim korisnicima s druge strane.
Quantum dots (QD) predstavlja jednu od novih tehnologija zaštitnog označavanja proizvoda. Ova tehnologija omogućuje visok stupanj zaštite sigurnosnih papira i predmeta od zamjene ili krivotvorenja, zahvaljujući jedinstvenoj karakteristici spektra QD. Temelj tehnologije je korištenje elemenata sustava kripto zaštite u stvaranju velike količine raznih kombinacija podataka (oznake kodiranja), te njihova primjena u raznim materijalima poput papira, metala, keramike, drva, tekstila i dr. u daljinskom ili kontaktnom očitavanju.
U ovom radu analizirane su mogućnosti primjene *Quantum dots* tehnologije zaštite. Prikazani su načini zaštitnog označavanja predmeta, metode prepoznavanja (čitljivosti) korištenih sigurnosnih oznaka, tehnički parametri uvjeta primjene same tehnologije te rezultati određenih ispitivanja primjene sigurnosnih oznaka.

Ključne riječi: krivotvorenje, tehnologija zaštite, Quantum dots

THE INFLUENCE OF COLOR ON THE OPTICAL WEIGHT OF PORTRAIT PHOTOGRAPHY

UTJECAJ BOJE NA OPTIČKU TEŽINU PORTRETNE FOTOGRAFIJE

Nikola Mrvac, Korina Petrić, Mile Matijević

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

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Visual communication through graphic media is achieved by transferring text and image information that can transfer the message individually or combined with each other. The ratio of text and image elements can be different - a text element can be independent, as well as an image element, but they can do the whole in which these elements are equal or one of them dominates. Although textual information often arises as accurate, the fact is that the image information is more universal and more attention grabbing. Among the pictorial information emphasizes photos are covering two thirds of two-dimensional stationary pictorial information regardless of whether it is printed or electronic media. This can be primarily linked to the fact that the image is perceived as highly-iconic media, which means that it shows a real view of reality even though it allows, technically and syntactically, various forms of manipulation. In order to achieve photos semantic role of information transfer, its technical elements must be put into operation by its syntax. In doing so, the basic syntactical problems associated with optical balance, which means the dynamic and static images and the relationship between the individual elements of the image. Regardless the rule of optical balance, to recognize the fundamental task of the weight of each optical element photographs or individual photos, if more of them makes information and compositional unity. Previous studies have pointed to the possibility of manipulation with color and changing semantic values of photographs by manipulating color while maintaining the iconicity of the photographic image. This paper examines the impact to the colors to the weight of the optical image. Tests are conducted on portrait photography as a technical, but syntactically, one of the most common but also the most demanding photographic motifs.
Keywords: portrait photography, optical weight, color

Sažetak
Vizualna se komunikacija kroz grafičke medije ostvaruje prenošenjem tekstualnih i slikovnih informacije koje poruku mogu prenositi samostalno ili se međusobno kombiniraju. Odnos tekstualnog i slikovnog elementa može biti različit – tekstualni element može biti samostalan, kao i slikovni element, ali oni mogu činiti i cjelinu u kojoj su ti elementi ravnopravni ili jedan od njih dominira. Iako se tekstualna informacija često nameće kao preciznija, činjenica je da je slikovna informacija univerzalnija i bolje privlači pažnju. Među slikovnim se informacijama posebno ističe fotografija koja pokriva 2/3 dvodimenzionalnih nepokretnih slikovnih informacija bez obzira radi li se o tiskanim ili elektronskim medijima. Ovo se može prvenstveno povezati s time da se fotografija doživljava kao visokoikonični medij, tj. da se njoj vjeruje kao realnom prikazu stvarnosti iako ona tehnički i sintaktički omogućuje različite oblike manipulacije. Kako bi fotografija ostvarila svoju semantičku ulogu prenosa informacija, njezini se tehnički elementi moraju staviti u funkciju njezine sintakse. Pri tome su osnovni sintaktički problemi vezani uz optičku ravnotežu tj. dinamiku i statiku slike te uz odnos pojedinih elemenata slike. Bez obzira o kojem se pravilu optičke ravnoteže radi, temeljni je zadatak prepoznati optičku težinu pojedinog elementa fotografije, odnosno pojedine fotografije ako više njih čini informacijsko-kompozicijsku cjelinu. Prethodna su istraživanja ukazala na mogućnost manipulacije bojom te na promjene semantičkih vrijednosti fotografije manipulacijom bojom uz zadržavanje ikoničnosti fotografske slike. U ovom se radu ispituje utecaj boje na optičku težinu fotografije. Ispitivanja se provode na portretnoj fotografiji kao na tehnički, ali i sintaktički, jednom od najčešćih ali i najzahtjevnijih fotografskih motiva.
Ključne riječi: portretna fotografija, optička težina, boja

UVOD

Vizualna se komunikacija danas ostvaruje kroz različite, tiskovne i elektronske, grafičke medije. Pri tome se prenose tekstualne i slikovne informacije, a među slikovnim informacijama dominira fotografija kojoj se, kao medij, najviše vjeruje i koja koristi univerzalni opće razumljivi jezik. Kako bi semantička pravila, bilo fotografije, bilo optičke cjeline u kojoj se nalazi, bila korektno prenesena na konzumenta, potrebno je poštivati sintaksu fotografije kao medija, ali i medija kroz koji se ta fotografija ostvaruje.

Sintaksa fotografije i sintaksa dvodimenzionalnih medija počiva na pravilima optičke ravnoteže kao regulatorima dinamičke i statičke slike koju konzument percipira. Pri ostvarenju optičke ravnoteže primarnu ulogu imaju optička težina pojedinih elemenata cjeline koja se percipira. Optička težina jednostavnih oblika je poznata i jednostavno primjenjiva, no teže je odrediti i definirati optičku težinu složenih elemenata, tj., konkretno, fotografskih motiva. Kroz rad se ispituje i analizira utjecaj promjene boje na optičku težinu portretne fotografije kao jednog od tehnički, ali i sintaktičko-semantičkih, najsloženijih fotografskih motiva.

TEORIJSKI DIO

FOTOGRAFIJA

Po definiciji fotografija je tehnika digitalnog ili kemijskog zapisivanja prizora iz stvarnosti na sloju materijala koji je osjetljiv na svjetlost koja na njega pada. Ako se samu riječ fotografija pokuša prevesti na hrvatski jezik dobit će se riječ „svjetlopis“. Mnogim izumima tokom povijesti ljudi su uspjeli u svom naumu da „zarobe“ svjetlost.
Fotografija je najpouzdaniji i najpreciznji medij za pohranjivanje slikovnih podataka. Ništa na svijetu toliko precizno i vjerno ne prenosi sliku kao fotografija.
Fotografija se pokazala ne samo kao jedan od najrevolucionarnijih pronalazaka na svijetu, nego i kao i njegov najpopularniji umjetnički izražajni oblik. Ona je utjecala na povijest, znanost i umjetnost, od nje žive čitave industrije.
Fotografija može biti korištena za bilježenje (dokumentiranje) stvarnosti, ali može biti i stvaralačka ili umjetnička. Ljudi većinom fotografiju koriste za dokumentiranje stvarnosti.
Najveći broj fotografija na svijetu su obiteljske fotografije; s rođendana, vjenčanja, putovanja i slično, a nakon njih slijede novinska fotografija i klasična dokumentarna fotografija. Manji broj ljudi stvara umjetničke fotografije. Cilj takve vrste fotografije jest uživanje u ljepoti zarobljene slike i prenošenje neke umjetničke poruke, misli ili emocije. [1,2]

PORTRETNA FOTOGRAFIJA

Portret je prikaz određene osobe sa svim njenim specifičnim fizičkim značajkama i individualnim psihičkim izrazom što predstavlja veliki izazov fotografa koji bi trebao stvoriti zanimljivu fotografiju koja ostavlja utisak i zadržava pažnju promatrača. Dobar portret je najčešće rezultat kvalitetne komunikacije između subjekta i fotografa koji je prethodno savladao tehniku samog fotografiranja. Prilikom portretiranja najveća se pažnja pridaje glavi modela, te posebno očima, jer one predstavljaju glavnu točku portretne fotografije i prikazuje karakter osobe. Položaj glave modela također prikazuje i njegovo određeno raspoloženje u trenutku fotografiranja. [1,2]

PRAVILA OPTIČKE RAVNOTEŽE

Kod fotografije je vrlo bitno da je ona razumljiva, što znači da je u njezinoj smislenoj izgradnji potrebno stvoriti red, zapravo regulirati sistem fotografskog izražavanja. Za regulatore se uzima simetrija, stabilnost, ritam i zlatni rez, a to su sve pravila optičke ravnoteže s kojima se na fotografiji postiže red te ona postaje razumljivija i omogućuje prijenos viđenja, razmišljanja i emocija s autora fotografije na promatrača.

Kada se priča simetriji govori se o simetriji koju stvara motiv na fotografiji, ona uspostavlja optičku ravnotežu lijeve i desne strane slike. Kako bi se to postiglo mora se paziti da se lijevoj i desnoj strani slike treba dati jednaku optičku ravnotežu npr. ako postoje dva potpuno identična predmeta oni će na fotografiji imat jednaku optičku ravnotežu ako su na istoj udaljenosti od centra fotografije. Naravno ako motivi nisu jednaki, onaj tamniji i veći će imat veću optičku ravnotežu od manjeg i svjetlijeg.

Kao što simetrija uređuje odnos lijevog i desnog, stabilnost fotografije uređuje odnos gore i dolje, a da kompozicija djeluje logično. Očekuje se da optički veći, teži elementi, nalaze ispod onih optički manjih, lakših elemenata, te da ih na taj način ravnotežno logično nose.

Sa ova dva elementa se regulira statičnost slike.

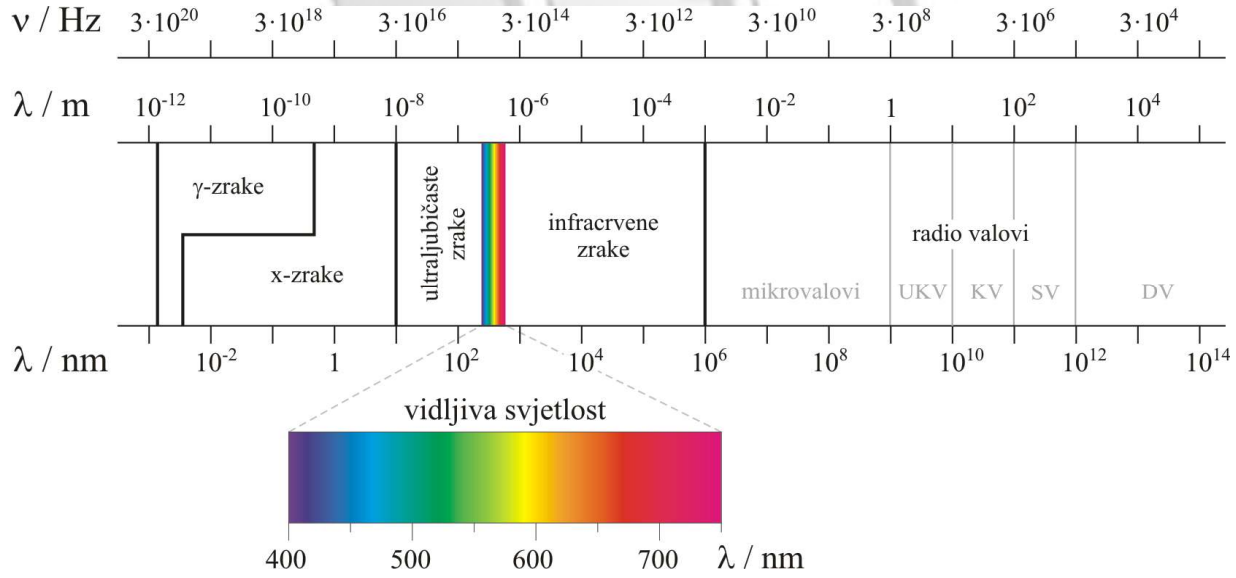
Kada se priča o ritmu kao jednom o pravila optičke ravnoteže, govori se o tome kako se uspostavlja dinamika slike. Kako bi se postigao ritam na slici potrebno je fotografirati oblik, ton ili boju koja će se ponavljati. Ako se ritam želi iskoristiti za naglašavanje pokreta, on se naglašava korištenjem dijagonala u kompoziciji.

Zadnje pravilo optičke ravnoteže a i ono najvažnije zlatni rez. Pravilo zlatnog reza kaže da se manji dio prema većem odnosi kao veći dio prema ukupnom. O pravilu zlatnog reza se može govoriti s obzirom na jednu dimenziju, ali i s obzirom na odnos širine i visine. [2]

BOJA

Boja je psihofizički doživljaj koji se inducira svjetlom odnosno boja je i čulo koje u mozgu izaziva svjetlost emitirana od nekog izvora ili reflektirana s površine tijela. Ona također ovisi o izvoru svjetla, psihološkim i fiziološkim uvjetima promatrača i karakteristikama objekta koji se promatra.

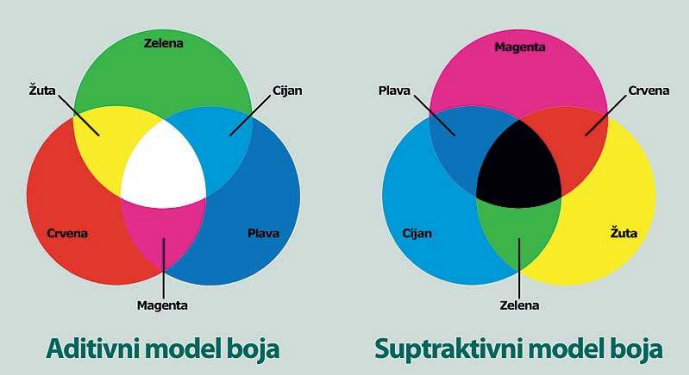
Osjet boje obično ne nastaje samo od zračenja jedne frekvencije to jest od monokromatske svjetlosti, nego od smjesa zračenja. Prirodna bijela svjetlost je sastavljena od kontinuiranog niza svih boja vidljivog spektra (Slika1). Boja nekog tijela može potjecati od svjetlosti koju ono samo emitira ili od svjetlosti koju reflektira odnosno propušta. U praksi se pod bojom nekog tijela može smatrati boju koje tijelo reflektira kada je osvijetljeno bijelom svjetlošću to jest tijelo je obojeno nekom bojom ako mu površina apsorbira bijelu svjetlost samo na određenom valnom području. Kada se gleda neki predmet isključivo ga se vidi zato što se od njega odbija svjetlost. Svjetlost je u stvari mješavina svih duginih boja. Ako se promatra bijela svjetlost, njezinim prolaskom kroz staklenu prizmu razdvajaju se različite valne duljine svjetlosti. Prizma različito reflektira (lomi) valne duljine i tako nastaje traka boja koja se naziva spektar bijele svjetlosti ili vidljivi spektar. Sedam glavnih boja su crvena, narančasta, žuta, zelena, plava, indigo (plavo-ljubičasta). [3 - 6]



Slika 1 Spektar elektromagnetskog zračenja

MIJEŠANJE BOJA

Postoje dva načina na koja nastaju boje, a to su aditivna sinteza i suptraktivna sinteza boja. Kod aditivne sinteze dolazi do adicije svjetla triju osnovnih boja (adicijom primarne boje - crvene, zelene i plave). To su čiste spektralne boje koje se ne mogu dobiti miješanjem drugih boja. Takve boje još se nazivaju primari ili boje "prvog reda". Sve ostale boje moguće je dobiti njihovim miješanjem, čak i onih kojih nema u spektru a to su ružičaste, smeđe, maslinaste; te boje crne i sive. Tim načinom nastaju boje na ekranu televizora ili monitora. Na modelu (Slika 2) može se vidjeti kako crveni snop pomiješan sa zelenim snopom postaje žut, a crveni snop pomiješan s plavim snopom postaje magenta, dok zeleni snop pomiješan s plavim snopom postaje cijan. [7]



Slika 2 Model aditivne i suptraktivne sinteze

STRUKTURA OKA

Svjetlo u oko ulazi najprije kroz rožnicu. Iza rožnice se nalazi obojeni kružni zastor šarenica. U sredini šarenice je zjenica. Ona otvaranjem ili stezanjem regulira količinu svjetlosti koja ulazi u oko. Zjenica se steže pri jakoj svjetlosti i štiti oko od oštećenja uslijed prejaka svjetla. Kod slaba svjetla zjenica se širi da bi propustila dostatno svjetlosti. Kroz zjenicu svjetlo dolazi do konvergentne, bikonveksne leće koja može mijenjati svoj oblik, a time i žarišnu daljinu. Unutrašnjost oka iza leće ispunjena je želatinoznom, prozirnom staklovinom, koja također lomi svjetlost te sudjeluje pri stvaranju slike.
U oku nastaje oštra slika predmeta na stražnjoj strani, na mrežnici. Mrežnicu sačinjavaju osjetne stanice, fotoreceptori, koje svjetlost transformiraju u elektrokemijske procese. Živčana vlakna, koja odvode podražaje od osjetnih stanica prema mozgu, sabiru se iza mrežnice u takozvanoj mrtvoj točki. Na tom mjestu nema osjetnih stanica, pa sliku koja pada u mrtvu točku ne vidimo.

Mrežnica sadrži dvije vrste fotoreceptorskih stanica: čunjiće i štapiće. Čunjići služe za gledanje uz normalnu i jaku rasvjetu, a štapići za gledanje uz vrlo slabo osvjetljenje, noću ili u tamnim prostorima. Čunjići stvaraju obojenu, a štapići samo sivo-crnu sliku. Dakle, pomoću čunjića u mrežnici raspoznajemo boje. [7]

PERCEPCIJA

Percepcija je proces kojim organizam tumači i organizira osjetilne informacije kako bi postigao razumijevanje svijeta koji ga okružuje. Osjet se obično odnosi na neposredne, relativno neobrađene rezultate stimulacije osjetilnih receptora u očima, ušima, nosu, na jeziku ili na koži. S druge strane, percepcija opisuje krajnji doživljaj svijeta i obično uključuje daljnju obradu ulaznih informacija. U praksi, osjet i percepciju je gotovo nemoguće odvojiti jer su oni sastavni dio jednog kontinuiranog procesa. Percepcija uključuje signale u živčanom sustavu, što je posljedica fizičkog podražaja osjetilnih organa. Percepcija nije pasivno primanje tih signala, ali može biti oblik učenja, pamćenja i očekivanja.
Dakle, percepcija kod ljudi opisuje proces u kojem neki fiziološki proces podražuje osjetilne organe. Osjetilni organi pretvaraju unesenu energiju u živčane impulse koji se prenose do mozga i tamo obrađuju. Vizualna percepcija se odnosi samo na obradu informacija koje smo primili putem oka.
Percepcija ovisi o složenim funkcijama živčanog sustava, ali se uglavnom događa bez napora jer je to proces koji se događa na nesvjesnoj razini. Percepcijski sustavi u mozgu omogućuju pojedincima da vide svijet oko sebe, iako osjetilne informacije mogu biti nepotpune i mogu brzo varirati.
Područje percepcije bavi se objašnjavanjem osjeta, doživljaja i ponašanja koje stimulatcija tih osjeta izaziva. [8]

EKSPERIMENTALNI DIO

OPIS ISTRAŽIVANJA

Za ispitivanje su kao uzorci korištene crno-bijele i digitalno tonirane fotografije. U eksperimentalnom dijelu rada ispitano je 80 ispitanika oba spola i različite dobi koji su po različitim kriterijima odabrali optimalne fotografije te se iz dobivenih rezultata provela daljnja analiza.

IZRADA TESTNIH UZORAKA I UVJETI ISTRAŽIVANJA

Za eksperimentalni dio rada je snimljena fotografija muškog portreta. Za snimanje je korišten odgovarajući bijeli balans. Fotografija je snimljena uz osjetljivost 100/21 ISO elementima ekspozicije 1/60s- vrijeme eksponiranja i otvor objektiva 4 te žarišna duljina 50 mm (Slika3) . Fotografija je snimljena digitalnim fotoaparatom Olympus E-3 u JPEG zapisu uz rezoluciju od 12.2 MP. Nakon snimanja, fotografija je učitana u program Adobe Photoshop CS5 te je zatim prebačena u grayscale te zatim u dualtonu u crvenu i plavu (Slika 4) . Nakon korekcije boje svaki je uzorak (plavi i crveni), skaliran, povećan za 2% i 4% te smanjen za 2% i 4% . Na ovaj način se dobilo 11 različitih digitalnih zapisa s promijenjenom bojom i formatom, na 300dpi, RGB prostor boja. Originalna fotografija je formata 9x13 cm. Tako uređene fotografije su korištene kao uzorci za ispitanike. Dobivene fotografije u digitalnom obliku su ispisane.
Ispis je proveden na printeru za digitalni ispis iz role Canon iPF6100, uzorci su ispisani na bijelom Canon matt coated 7125 papiru gamature 180 gm-2. Nakon ispisa fotografije su izrezane na željene dimenzije.
Nakon što se dobilo testne uzorke potrebno je točno definirati uvjete istraživanja. Podaci za obradu rezultata su prikupljeni posrednim individualnim usmenim ispitivanjem i vizualnim opažanjem na testnim uzorcima koji su jedan po jedan prislonjeni na neutralnu sivu podlogu u sivoj komori D75-plava dnevna svjetlost od 7504 K. Udaljenost ispitanika od uzorka je bila 100cm.



Slika 3 Originalna fotografija



Slika 4 Grayscale original i dualton red i blue originali

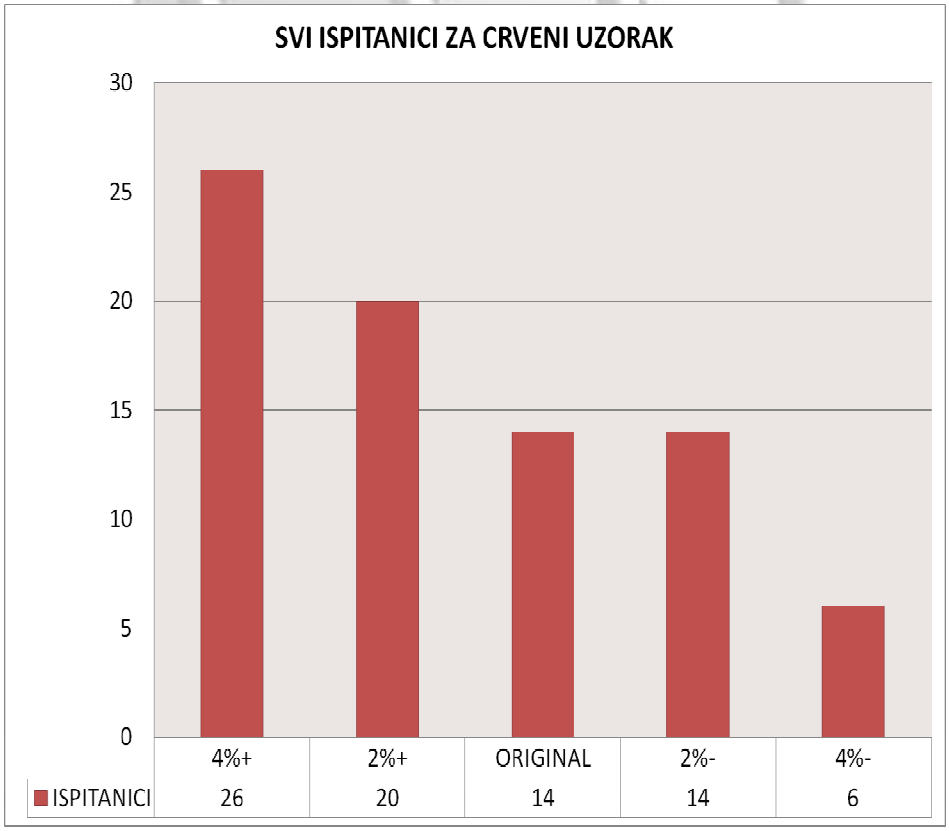
PRINCIP PROVOĐENJA ISTRAŽIVANJA

Nakon što se izradilo testne uzorke i definiralo uvjete istraživanja započelo se sa ispitivanje. Na osnovi fotografija provedeno je istraživanje u kojem je sudjelovalo ukupno 80 ispitanika oba spola i različite dobi te su svi bili grafičke struke. Odabrani ispitanici su bili usmeno ispitani a ispitivanje se odnosilo na njihov osobni doživljaj o prihvatljivosti uzoraka. Prije ankete svi su ispitanici prošli Ishihara test.
Ispitanicima je prvo postavljeno pitanje da li vide razliku među fotografijama a nakon toga im je postavljen zadatak da prvo odaberu crveni uzorak koji je isti po formatu kao i original koji im je predočen, te zatim da naprave isto i za plave uzorke.

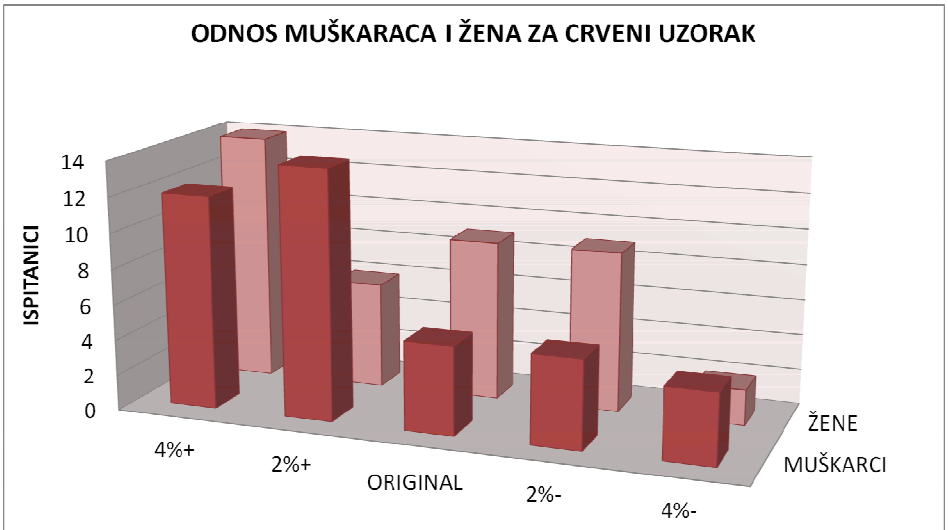
REZULTATI

CRVENI UZORAK

Na slikama 5-6 su prikazani rezultati za crveni uzorak



Slika 5 Grafički prikaz rezultata za crvene uzorke

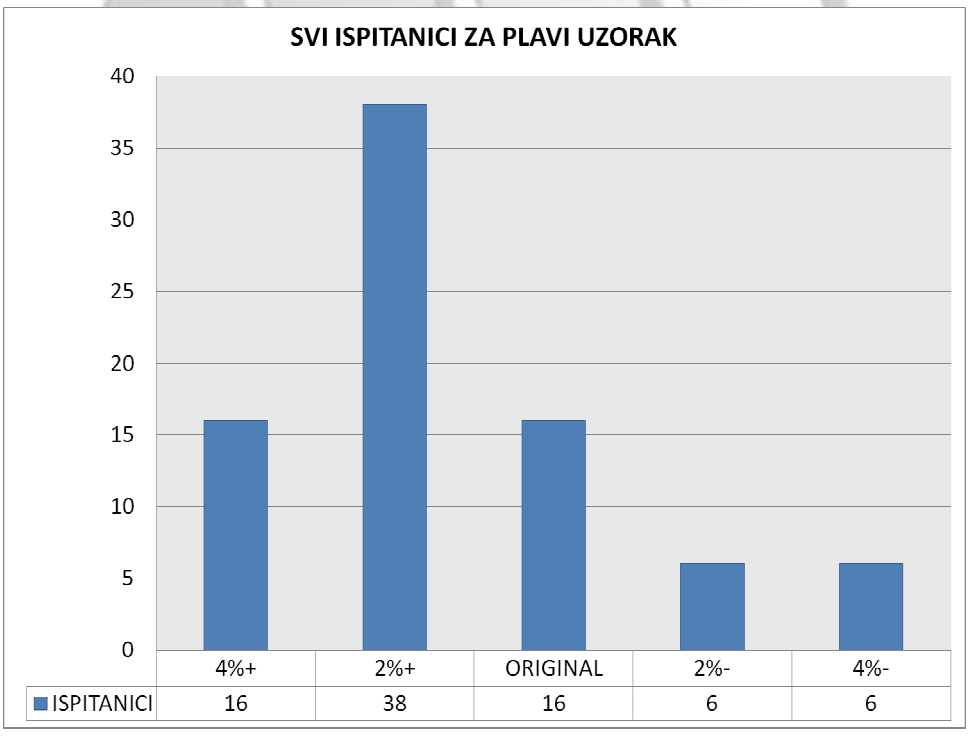


	4%+	2%+	ORIGINAL	2%-	4%-
MUŠKARCI	12	14	5	5	4
ŽENE	14	6	9	9	2

Slika 6 Grafički prikaz razlike rezultata za crveni uzorak u odnosu na spol

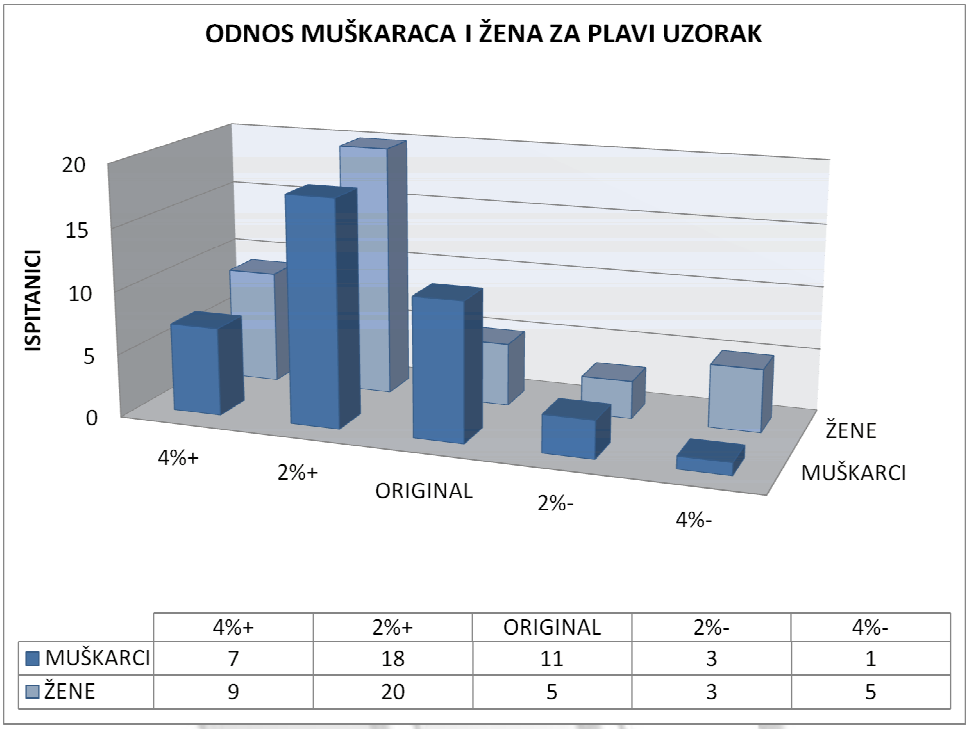
PLAVI UZORAK

Na slikama 7-8 su prikazani rezultati za plavi uzorak



	4%+	2%+	ORIGINAL	2%-	4%-
ISPITANICI	16	38	16	6	6

Slika 7 Grafički prikaz rezultata za plave uzorke

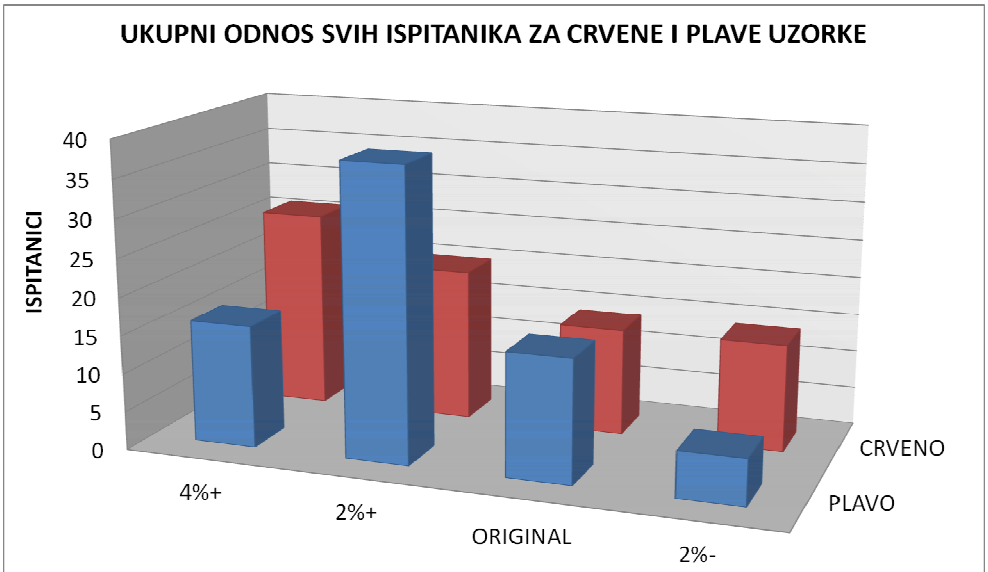


	4%+	2%+	ORIGINAL	2%-	4%-
MUŠKARCI	7	18	11	3	1
ŽENE	9	20	5	3	5

Slika 8 Grafički prikaz razlike rezultata za plavi uzorak u odnosu na spol

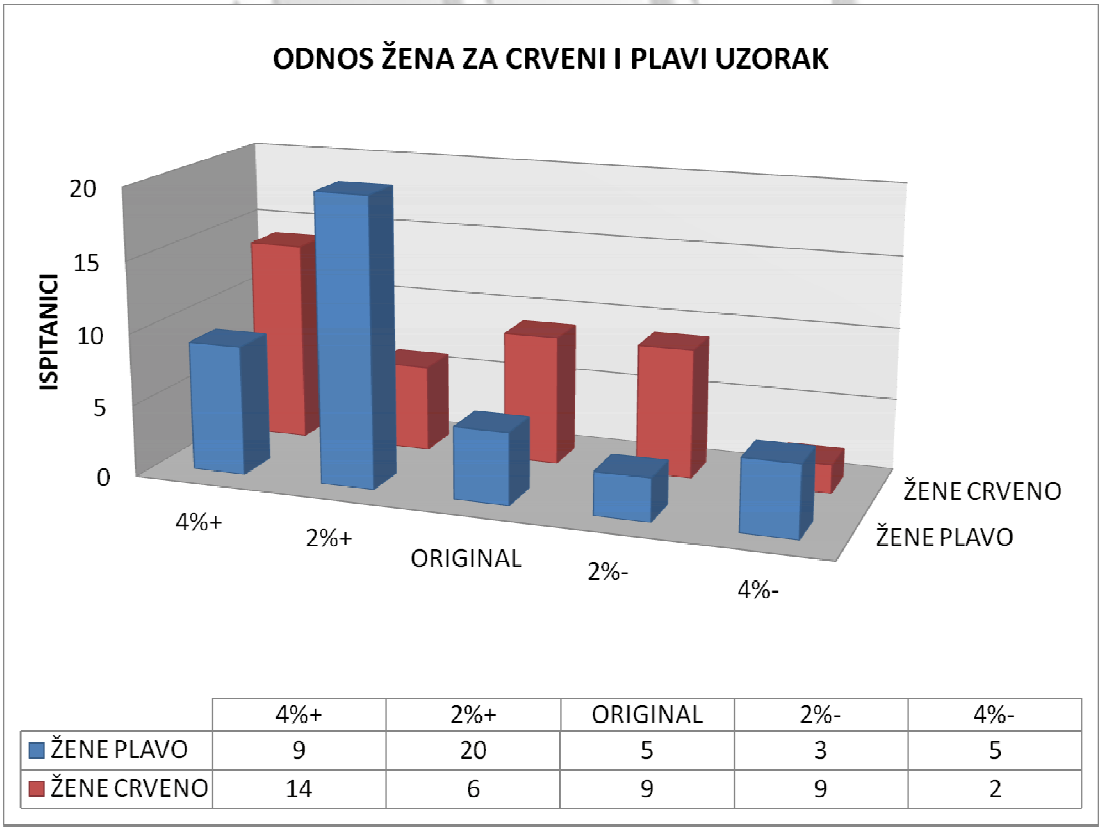
UKUPNI REZULTATI ZA PLAVI I CRVENI UZORAK

Na slikama 9-11 su prikazani ukupni rezultati



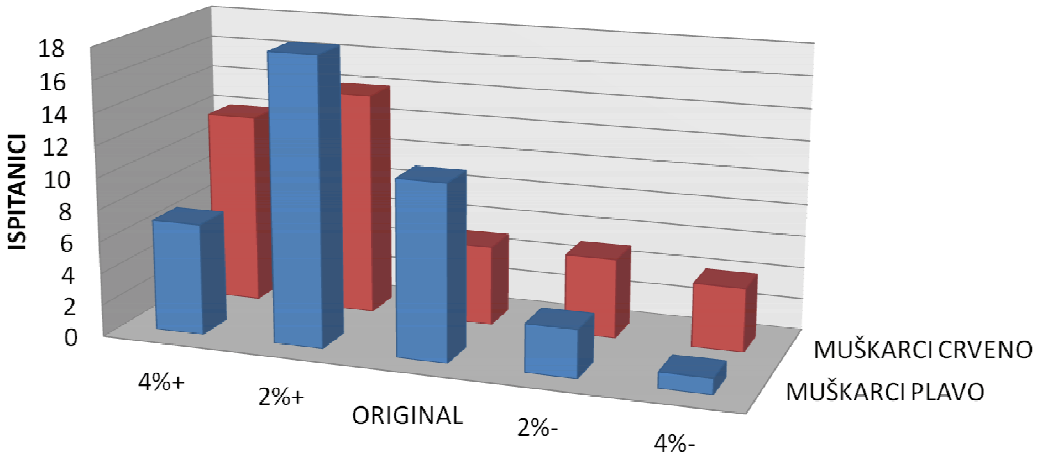
	4%+	2%+	ORIGINAL	2%-
PLAVO	16	38	16	6
CRVENO	26	20	14	14

Slika 9 Grafički prikaz ukupnih rezultata ispitivanja



	4%+	2%+	ORIGINAL	2%-	4%-
ŽENE PLAVO	9	20	5	3	5
ŽENE CRVENO	14	6	9	9	2

Slika 10 Grafički prikaz ukupnih rezultata za ženski dio ispitanika



	4%+	2%+	ORIGINAL	2%-	4%-
MUŠKARCI PLAVO	7	18	11	3	1
MUŠKARCI CRVENO	12	14	5	5	4

Slika 11 Grafički prikaz ukupnih rezultata za muški dio ispitanika

RASPRAVA I ZAKLJUČCI

Nakon obrade podataka dobiveni su grafički prikazi kojima je vizualno lakše vidljiv dobiveni rezultati. Uz pomoć grafova se vidi da se kod crvenih uzoraka najviše ispitanika odlučilo za 2% ili za 4% veći uzorak čak njih 46 što je više od 50 %, original je prepoznalo 14 ispitanika a ukupno se 20 odlučilo za uzorak manjeg formata (Slika 5).
Ako rezultate uspoređujemo prema spolu onda oni pokazuju da su i žene i muškarci najviše birali uzorke koji su bili za 2% i 4% veći od originala, te nešto manje u manjim formatima (Slika 6).
Prema ovim rezultatima možemo reći da je promjena u crveni ton izazvala reakciju kod promatrača, više od pola ih se odlučilo za uzorke većeg formata od originala.
Nakon obrade podataka dobiveni su grafički prikazi kojima je vizualno lakše vidljiv dobiveni rezultati. Uz pomoć grafova se vidi da se kod plavih uzoraka najviše ispitanika odlučilo za 2% veći uzorak i to njih 38, ako tome pridodamo rezultate za +4% dobivamo ukuni zbroj od njih 54 što je opet više od 50 %, original je prepoznalo 16 ispitanika a ukupno se 12 odlučilo za uzorak manjeg formata (Slika 7).
Ako rezultate uspoređujemo prema spolu onda oni pokazuju da su i žene i muškarci najviše birali uzorak 2% veći od originala, jedina veća razlika između muškaraca i žena se vidi kod prepoznavanja originala gdje je 50 % više muškaraca prepoznalo originalnu fotografiju (Slika 8).
Prema ovim rezultatima može se zaključiti da je promjena u plavi ton izazvala reakciju kod promatrača, više od pola ih se odlučilo za uzorke većeg formata od originala.
Nakon obrade podataka dobiveni su grafički prikazi kojima je vizualno lakše vidljiv dobiveni rezultati. Uz pomoć grafova se vidi da se kada uspoređujemo ukupne rezultate plavog i crvenog

uzorka da rezultati kod plavog uzorka odskaču kod 2% većeg uzorka a crveni kod 4% većeg uzorka (Slika 9).
Kada jednako tako razlučimo muške i ženske ispitanike ne zamjećuju se neka velika odstupanja, jedino što se može zaključiti je da spol ne utječe na razliku u rezultatima (Slika 10,11). Pošto vrijeme ispitivanja nije bilo ograničeno, muškim ispitanicima je bilo potrebno duplo više vremena nego ženskim u odluci.
Ispitivanje upućuje da promjenom boje realnog motiva – portreta utječe na doživljaj fotografije. Poznato je kako pojedina (hladna ili topla) boja utječe na psihofizičku reakciju konzumenta. Kroz ovo se ispitivanje pokazalo da promjena dominantne boje portreta utječe i na doživljaj formata fotografije čime se mjenja njezina optička težina. Kako je optička težina glavni ragulator optičke ravnoteže, može se zaključiti da ovakve promjene utječu i na sintaktičku izgradnju ne samo pojedine fotografije, već i vizualne cjeline u kojoj se ta fotografija nalazi. Ovo, osim što u fotografskim i dizajnerskim rješenjima omogućuje prošireni pristup sintaksim medijima, omogućuje i različite semantičke manipulacije. Dobiveni rezultati će se dalje koristiti u području umjetničke fotografije, portretne fotografije, modne fotografije te pogotovo u području reklamne fotografije I dizajna medija kroz koji se te fotografije ostvaruju.

LITERATURA

[1] Time-Life books editors (1976.),The techniques of photography, Time Life International, Netherlands
[2] Miroslav Mikota (2000.), Kreacija fotografijom , V.D.T. publishing, Zagreb
[3] The Dorling Kindersley (1997.), Illustrated family enciclopedia, , Dorling Kindersley, London
[4] Scott Kelby (2008), Knjiga o digitalnoj fotografiji, MIŠ d.o.o., Zagreb
[5] Nikola Tahnhofer (2008.), O boji, Novi Liber, Zagreb
[6] Sarah Phillips, Big Book of Knowledge (1994.) Dorling Kindersley Limited, London
[7] Edward J.Giorgianni, Thomas E.Madden (1998.), Digital color management:encoding solutions, Addison-Wesley, Michigan USA
[8] Ian E.Gordon (2004.), Theories of visual perception, Psychology Press, England

EXAMPLE OF STATISTICAL TOLERANCES

PRIMJER STATISTIČKIH TOLERANCIJA

Vedran Mudronja, Sanjin Mahović, Gorana Baršić, Marko Katić, Vedran Šimunović

University of Zagreb, Faculty of mechanical engineering and naval architecture,
I.Lučića 5, 10000 Zagreb

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Statistical tolerances are gaining an increasing application in industrial manufacturing. This paper will comment on the assumptions that are made regarding the values of process capability index upon which the calculation of statistical tolerances is based. Certain clarifications are demonstrated on an example of calculation of statistical tolerances. The example contains both arithmetic and statistical analysis of tolerances and analyses worst case scenario cases which can appear during manufacturing of assembly parts.

Key words: process capability index, control charts, statistical tolerances

Sažetak

Statističke tolerancije ulaze u sve širu primjenu u industrijskoj proizvodnji. U radu će se komentirati pretpostavke povezane s naznačenim vrijednostima indeksa sposobnosti procesa temeljem kojih se vrši proračun statističkih tolerancija. Određena pojašnjenja razmatraju se na odgovarajućem primjeru proračuna statističkih tolerancija. Primjerom je obuhvaćena aritmetička i statistička analiza tolerancija, pri čemu su analizirani nepovoljni slučajevi koji se mogu pojaviti u proizvodnji sastavnih dijelova.

Ključne riječi: indeksi sposobnosti procesa, kontrolne karte, statističke tolerancije

INTRODUCTION

Use of statistical tolerances is becoming inevitable in modern manufacturing, especially in automotive industry. By specifying statistical tolerances the customer is directly stating his demands on quality of manufactured parts. The goal of this paper is to explain the use of statistical tolerances, as well as process capability indices which are an integral part of statistical tolerance.

STATISTICAL TOLERANCES

Statistical tolerances were first introduced in ASME Y14.5M-1994 and ASME Y14.5.1M-1994 standards. These standards briefly indicated the basic principles of arithmetic and statistical tolerances and proposed the symbols used to specify these tolerances on technical drawings.



- statistical tolerance symbol

Symbols shown in Figure 1. are used in analysis of statistical tolerances.

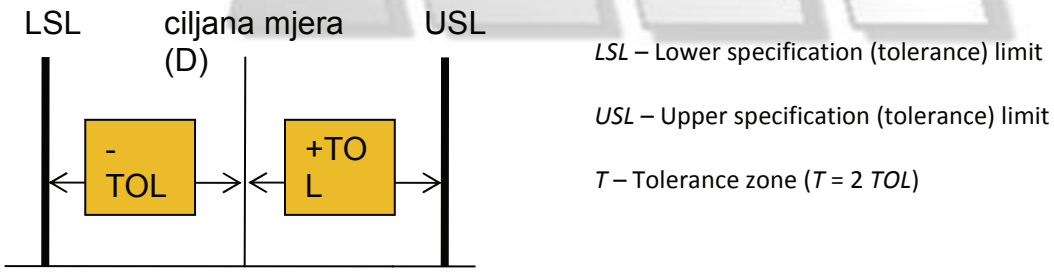


Figure 1 - Tolerances

Tolerances can be stacked (combined, analysed) both arithmetically and statistically. A brief overview of these methods is given below.

1. **Arithmetic tolerance stacking (WC - Worst Case)**

$$TOL_Y = \sum \left| TOL_{x_i} \right|$$

This model represents the classical way of "stack-up" analysis. Today it is usually only applicable for critical systems. No defects are allowed. This model is expensive when compared to other (statistical) analysis models. Typically 100% control of parts is applied.

2. **Statistical tolerancing (RSS – Root-Sum-Squares)**

$$3\sigma_Y = TOL_Y = 3\sqrt{\sum {\sigma_{x_i}}^2} = \sqrt{\sum {TOL_{x_i}}^2}$$

This model represents a more reasonable estimate and requires less rigorous tolerances of parts, which also results in lower manufacturing cost. Defects can be present at the time of assembly. This model also assumes that statistical process control (SPC) is used during part manufacturing. For "safety" reasons the calculated tolerance is typically multiplied with a coefficient; usually Bender's coefficient is used with value of 1,5:

$$TOL_y = 1{,}5\sqrt{\sum TOL_{x_i}^2}$$

3. **"6 sigma" method**

Six sigma method is a special case of statistical tolerancing, where process capability indices are introduced in statistical tolerance calculation. General expression for tolerance analysis is:

$$\sigma_Y = \sqrt{\sum \left(\frac{TOL_{x_i}}{3C_p} \right)^2} = \sqrt{\sum \sigma_{X_i}^2}$$

However, due to the fact that "C" indices (C_p, C_{pk}) estimate the potential process capability, it is more appropriate to use "P" indices (P_p, P_{pk}) in tolerance analysis since they reflect the actual capability of the process:

$$\sigma_y = \sqrt{\sum \left(\frac{TOL_{x_i}}{3P_p} \right)^2}$$

During tolerance analysis with this method, it is assumed that $P_p = P_{pk}$, i.e. that the process is ideally centred. Since this assumption is rarely accomplished in practice it is necessary to use Monte Carlo simulations for tolerance analysis, and analyse undesirable options for different values of P_p with given P_{pk}. Figure 2. demonstrates several process distributions for P_{pk}=1 and varying P_p.

When using this method of tolerance analysis it is essential to control the manufacturing process using control charts, while keeping track of process capability indices.

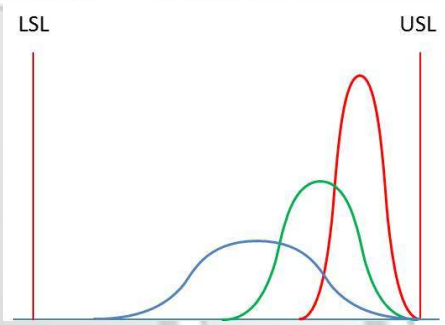


Figure 2 – Possible process distributions with P_{pk}=1

EXAMPLE OF TOLERANCE ANALYSIS

Technical documentation specifies a loose fit H7/g6 for hole/shaft with nominal diameter 20 mm (Figure 3.).

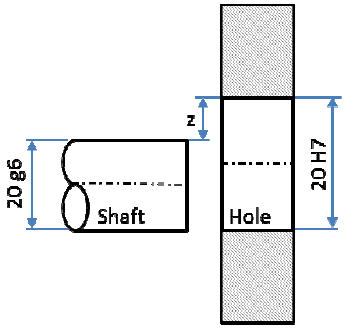


Figure 3 – Loose fit H7/g6

Tolerance *H7* applied to hole diameter (*D*) amounts to $20_{0}^{+0,021}$ mm, and *g6* tolerance of shaft diameter (*d*) equals $20_{-0,020}^{-0,007}$ mm.

In order to carry out the required tolerance analysis we can write this down as follows:

$D = \overline{D} \pm TOL_D$

$D = (20{,}0105 \pm 0{,}0105)$ mm, i.e.:

$d = \overline{d} \pm TOL_d$

$d = (19{,}9865 \pm 0{,}0065)$ mm.

[1] „Worst Case“ method

„Worst Case“ tolerance analysis yields:

$TOL_z = TOL_D + TOL_d$, i.e.:

$z = (24 \pm 17)$ μm.

This means that the clearance *z* has values in the range of 7 μm to 41 μm.

[2] RSS method

RSS method uses the expression:

$$3\sigma_z = TOL_z = \sqrt{TOL_D^2 + TOL_d^2}$$

Which gives the standard deviation of clearance equal to $\sigma_z = 4{,}1$ μm, with $3\sigma_z = 12{,}3$ μm, which amounts to clearance value:

$$z = (24 \pm 12{,}3)\ \mu\text{m}.$$

It should be noted that here clearance would be within the interval between 11,7 μm and 36,3 μm. Figure 4. demonstrates the assumptions that were made in order to calculate the RSS analysis, i.e. that $P_p = P_{pk} = 1$.

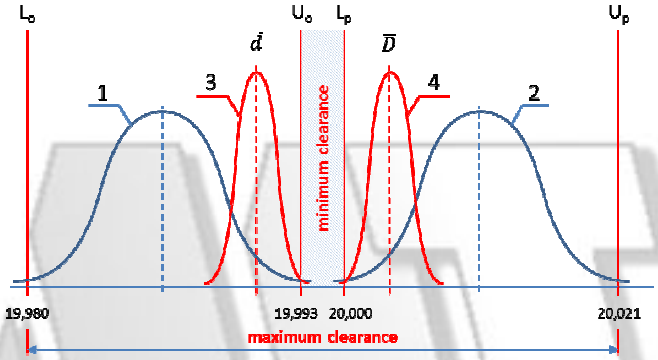


Figure 4 – Assumptions in RSS analysis

[3] Statistical tolerance analysis for $P_{pk} = 1$ and $P_p = 2$

If an undesirable scenario is chosen for part manufacturing, with $P_{pk} = 1$ and $P_p = 2$ as shown in Figure 6 (distributions 3 and 4), it can be seen that:

$$\sigma_D = \frac{TOL_D}{6} = 0{,}00175\,\text{mm};\quad \sigma_d = \frac{TOL_d}{6} = 0{,}00108\ \text{mm};\quad \sigma_z = \sqrt{\sigma_D^2 + \sigma_d^2} = 0{,}002056\ \text{mm}.$$

The expression $P_{pL} = \dfrac{\overline{D} - L}{3\sigma_D}$ can be used to calculate:

$\overline{D} = L + 3\sigma_D \cdot P_{pL} = 20 + 3 \cdot 0{,}00175 \cdot 1 = 20{,}00525\,\text{mm}$, and the expression:

$P_{pU} = \dfrac{U - \overline{d}}{3\sigma_d}$ enables the following calculation:

$\overline{d} = U - 3\sigma_d \cdot P_{pU} = 19{,}993 - 3 \cdot 0{,}00108 \cdot 1 = 19{,}98976\,\text{mm};\ \overline{z} = \overline{D} - \overline{d} = 0{,}0155\ \text{mm}.$

According to this scenario the clearance is $z = (15{,}5 \pm 6{,}2)$ µm, i.e. the calculated clearance would have its value between 9,3 µm and 21,7 µm, which is significantly smaller than the tolerance limits which were specified.

4. „Six sigma“ method

Given the problems that arise during assembly of parts, especially due to form deviations (roundness, cylindricity), a correction to tolerances was made by introduction of statistical tolerances with the goal of ensuring a minimal clearance of 15 µm (Figure 5.).

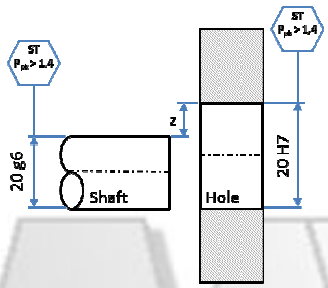


Figure 5 - Loose fit H7/g6 with statistical tolerances applied

Let's assume that $P_p = P_{pk} = 1{,}4$ for the processes of parts manufacturing (hole/shaft), as shown in Figure 6. (distributions 1 and 2).

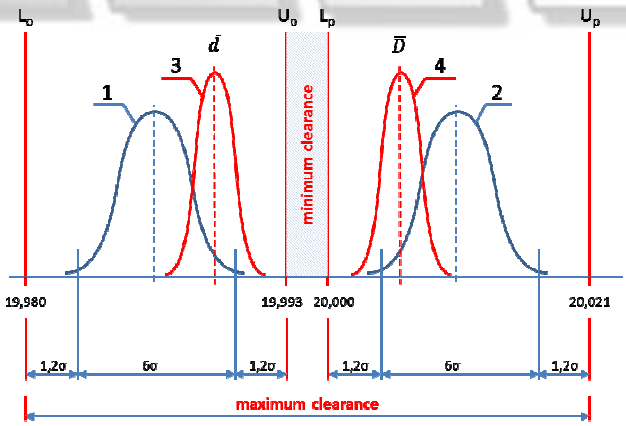


Figure 6 – Assumptions for „Six sigma“ analysis

The expression:

$\sigma_z = \sqrt{\left(\frac{TOL_D}{3P_p}\right)^2 + \left(\frac{TOL_d}{3P_p}\right)^2}$, yields: $\sigma_z = 0{,}00294\,\text{mm}$, which gives:

$z = (24 \pm 8{,}8)\ \mu\text{m}$.

The clearance would in this case be in the range of 15,2 μm to 32,8 μm. We would like to know the probability of clearance between mating parts being smaller than the specified 15 μm. Based on the value of variable *u* of standard normal distribution:

$$u = \frac{z - \bar{z}}{\sigma_z} = \frac{15 - 24}{2{,}94} = -3{,}061\ \mu\text{m}$$

It can be calculated (Excel NORMSDIST function):

$P = 0{,}001102$ ($\approx 0{,}1\ \%$), which means that the clearance would be smaller than 15 μm in 1102 cases in a million opportunities (*DPMO* = 1102).

5. „Six sigma" method for P_{pk}=1,4 i P_p=1,4 with 1,5σ shift

To evaluate the worst case scenario we can assume a 1,5σ shift of distribution of hole diameter towards the lower specification limit. In this case:

$$\sigma_D = \frac{TOL_D}{3 \cdot P_p} = \frac{0{,}0105}{3 \cdot 1{,}4} = 0{,}0025\,\text{mm}$$

$$\sigma_d = \frac{TOL_d}{3 \cdot P_p} = \frac{0{,}0065}{3 \cdot 1{,}4} = 0{,}00155\ \text{mm}$$

$$\sigma_z = \sqrt{\sigma_D^2 + \sigma_d^2} = 0{,}00294\ \text{mm}$$

The mean values of distributions after 1,5σ shift are:

$$\overline{D} = \frac{USL_D - LSL_D}{2} - 1{,}5 \cdot \sigma_D = 20{,}0105 - 0{,}00375 = 20{,}00675 \text{ mm}$$

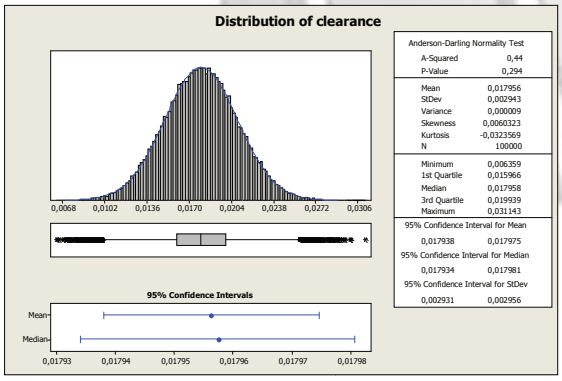
$$\overline{d} = \frac{USL_d - LSL_d}{2} - 1{,}5 \cdot \sigma_d = 19{,}9865 + 0{,}002325 = 19{,}9888 \text{ mm}$$

Clearance values are in the following range:

$$z = (17{,}9 \pm 8{,}8)\,\mu\text{m}$$

$u = \frac{z - \overline{z}}{\sigma_z} = \frac{15 - 17{,}9}{2{,}94} = -0{,}9864$ which gives the probability $P = 0{,}162$ *(16,2 %)* that the clearance will be smaller than the specified 15 µm.

Confirmation of these results, using Monte Carlo simulations, is given in Figures 7. and 8.



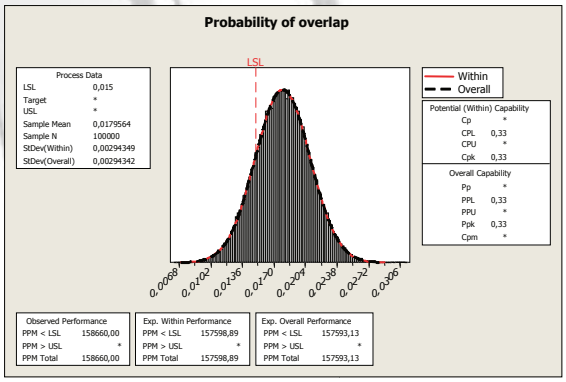


Figure 7 – Clearance values distribution **Figure 8 – Probability of clearance < 15 µm**

6. „Six sigma“ method for P_{pk}=1,4 and unknown P_p=?

If it is required that the minimum value of P_{pk}=1,4 the question is what is the minimum necessary value of P_p that is needed to completely meet the demands, including the assumption that the mean

values of hole/shaft distributions can be shifted by 1,5σ from the center of tolerance zone. The expression:

$P_{pk} = \frac{TOL - 1{,}5 \cdot \sigma}{3 \cdot \sigma}$ yields: $\sigma = \frac{TOL}{3 \cdot P_{pk} + 1{,}5}$.

In this case the smallest allowable value of index P_p equals 1,9. Further on the case where P_{pk}=1,4 and P_p=2 is analysed, as it is shown in Figure 6. (distributions 3 and 4):

$$\sigma_D = \frac{TOL_D}{6} = 0{,}00175\,\text{mm};\ \sigma_d = \frac{TOL_d}{6} = 0{,}00108\,\text{mm};\ \sigma_z = \sqrt{\sigma_D^2 + \sigma_d^2} = 0{,}002056\,\text{mm}$$

From the expression $P_{pL} = \frac{\overline{D} - L}{3\sigma_D}$ it can be calculated that:

$$\overline{D} = L + 3\sigma_D \cdot P_{pL} = 20 + 3 \cdot 0{,}00175 \cdot 1{,}4 = 20{,}00735\,\text{mm}.$$

Similarly it can be calculated that:

$P_{pU} = \frac{U - \overline{d}}{3\sigma_d}$, i.e.: $\overline{d} = U - 3\sigma_d \cdot P_{pU} = 19{,}993 - 3 \cdot 0{,}00108 \cdot 1{,}4 = 19{,}98846\,\text{mm}.$

$$\overline{z} = \overline{D} - \overline{d} = 0{,}01889\ \text{mm}$$

Here the clearance is $z = (18{,}9 \pm 6{,}2)$ μm, that is the clearance has values in the range between 12,7 μm and 25,1 μm.

$u = \frac{z - \overline{z}}{\sigma_z} = \frac{15 - 18{,}9}{2{,}06} = -1{,}8935$, which represents the probability of P = 0,029146 (~3 %) that the clearance will be smaller than the specified 15 μm.

In each case, when statistical tolerances are applied various assumptions need to be considered, and it is desirable to carry out an entire spectrum of simulations. Tolerance analysis is significantly simplified if statistical parameters of the process are known, especially the process capability indices. If this is the case, most of the assumptions can be eliminated from statistical tolerance analysis.

CONCLUSION

The use of statistical tolerances is increasing especially in mass production. The analysis of statistical tolerances includes several assumptions, which can be realized in actual manufacturing process. Process capability indices, as an integral part of statistical tolerances, have to be correctly interpreted during this analysis. Tolerance stack-up procedures often require the use of Monte Carlo simulations to simulate the production process. This paper presents an analysis of a simple

example of tolerances which can serve as a guide for more complex procedures of statistical tolerance analysis. A summary of results for clearance, according to different methods, is given in Table 1.

Table 1. Summary of clearance analysis results

Analysis method	Mean clearance $\bar{z}$, μm	z_{min}, μm	z_{max}, μm	P, % ($z \leq 15$ μm)	*DPMO*
WC	24	7	41	-	-
RSS	24	11,7	36,3	1,4	14 078
RSS, P_p=2	15,5	9,3	21,7	40,4	403 925
6σ, P_{pk}=1,4	24	15,2	32,8	0,11	1 102
6σ, P_{pk}=1,4; P_p=1,4	17,9	9,1	26,7	16,2	162 000
6σ, P_{pk}=1,4; P_p=2	18,9	12,7	25,1	2,91	29 146

The results given in Table 1. show that significant problems in assembly of parts can arise in some cases (assumptions). Regarding this, the following solutions are possible:

- To implement techonolgical measures to decrease form deviation;
- To monitor the process of parts manufacturing in order to ensure that the target dimensions provide larger mean clearance;
- To evaluate the possibility of specification of a "looser" fit;
- To tighten statistical tolerances (for instence to increase the value of P_{pk} to 1,7).

LITERATURE

[1] OpenSourceSixSigma.com, *Certified Lean Six Sigma Black Belt Book*, 2010.

[2] F.Breyfogle, J.M. Cupello, B. Meadows, *Managing Six Sigma*, John Wiley and Sons, New York, NY, 2000.

[3] V.Mudronja, *Sigma – Measure of Quality*. // Proceedings of the 12th International scientific conference on production engineering CIM2009. Biograd, 2009. Str.133-139.

[4] N.D.Cox, *How to perform statistical tolerance analysis*, ASQ,1986.

[5] F.Scholz, *Statistical Tolerancing*, University of Washington, 2007.

[6] K.Chase, *Basic tools for tolerance analysis of mechanical assemblies*, Brigham Young University, 2000.

MICROSTRUCTURAL STUDY OF PARTICLE REINFORCED COMPOSITE PREPARED BY MASTER ALLOY DISSOLUTION

Štefan Nagy[1,2], Martin Nosko[1], Tomáš Dvorák[1], Ľubomír Orovčík[1,2], Karol Iždinský[1], Roman Florek[1]

[1]Institute of Materials & Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences
Račianska 75, 83102 Bratislava 3, Slovakia (ummsnagy@savba.sk)
[2]Faculty of Materials Science and Technology STU in Trnava
Paulínska 16, 917 24 Trnava, Slovakia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
In the present study, aluminium metal matrix composites reinforced with Al_2O_3 were manufactured through stir casting technology. Major problem of the process is to obtain sufficient wetting of particle by liquid metal and to assure homogenous distribution of the ceramic particles within MMC. To enhance wetting of the particles, they were added into melt through master alloy with high amount of ceramic particles. The master alloy was prepared through pressure infiltration technique. This work is focused on microstructural study of the final composite and the master alloy with regard to interface between the Al_2O_3 and matrix.

Key words: aluminium matrix composites, ceramic particles, pressure infiltration

EXPERIMENTAL APPROACH

Material and characterization

Master-alloy tablets were produced by infiltrating of loose ceramic particles with pure aluminum (alloy 1050) via pressure infiltration technique under various infiltration pressures and times. Temperature was set to 750°C, 850°C and 950°C, pressure to 1MPa, 3MPa, 5MPa, 7MPa and time was set to 3 minutes. Prior infiltration, Al_2O_3 powder was annealed at 900°C for 2 h to increase its wettability due to dehydroxylation of the powders and changes within powder surface [4]. The commercial alumina powder AMDRY 6060 with particle size 45μm was used for this study. The loose annealed powder was infiltrated via gas pressure infiltration techniques under various temperatures, times and pressures. Volume fraction of alumina prior infiltration was estimated via 3-D computed tomography (Fig. 1) to 48±4vol.%. Ceramic content was constant for each experiment. The 1050 aluminium was used for experiments. The evaluation of the interface between the aluminum and alumina in dependence on manufacturing parameters was revealed by LM, SEM, EDS and TEM.

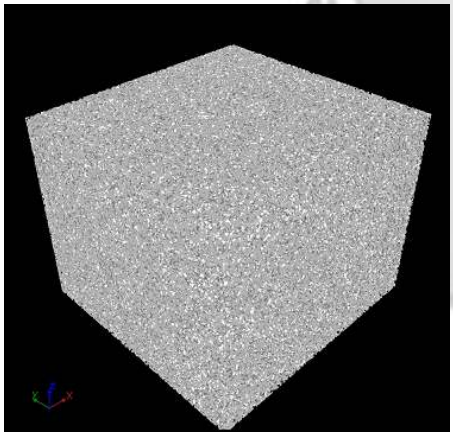


Figure 1: 3-D model of the porous ceramic prior infiltration.

Results and discussion

Macrostructural examination

The macrostructure of master-alloy tablet in dependence on infiltration temperature and pressure is shown in Figure 2. In general, at lower temperature and pressure, the macrostructure is inhomogeneous and rather porous, with large uninfiltrated areas (arrows in Fig.: 2). As a result of increased temperature and pressure, the structure is homogeneous without presence of large uninfiltrated areas. With increasing infiltration temperature and time, the aluminum melt overcomes more easily the resistance to friction and melt fill up the porous ceramic structure easier.

Although, wettability of Al_2O_3 by Al at 950°C is below 90° from several realized successful infiltration experiments at 950 °C and 3MPa, we assume that these infiltration parameters are proper for manufacturing the master-alloy tablet. However, infiltration at lower pressures than 3MPa results only partial infiltration of the Al_2O_3 [internal research]. From above mentioned it is clear, that proper combination of infiltration temperature and pressure is very important for sufficient infiltration of loose Al_2O_3 powder preform.

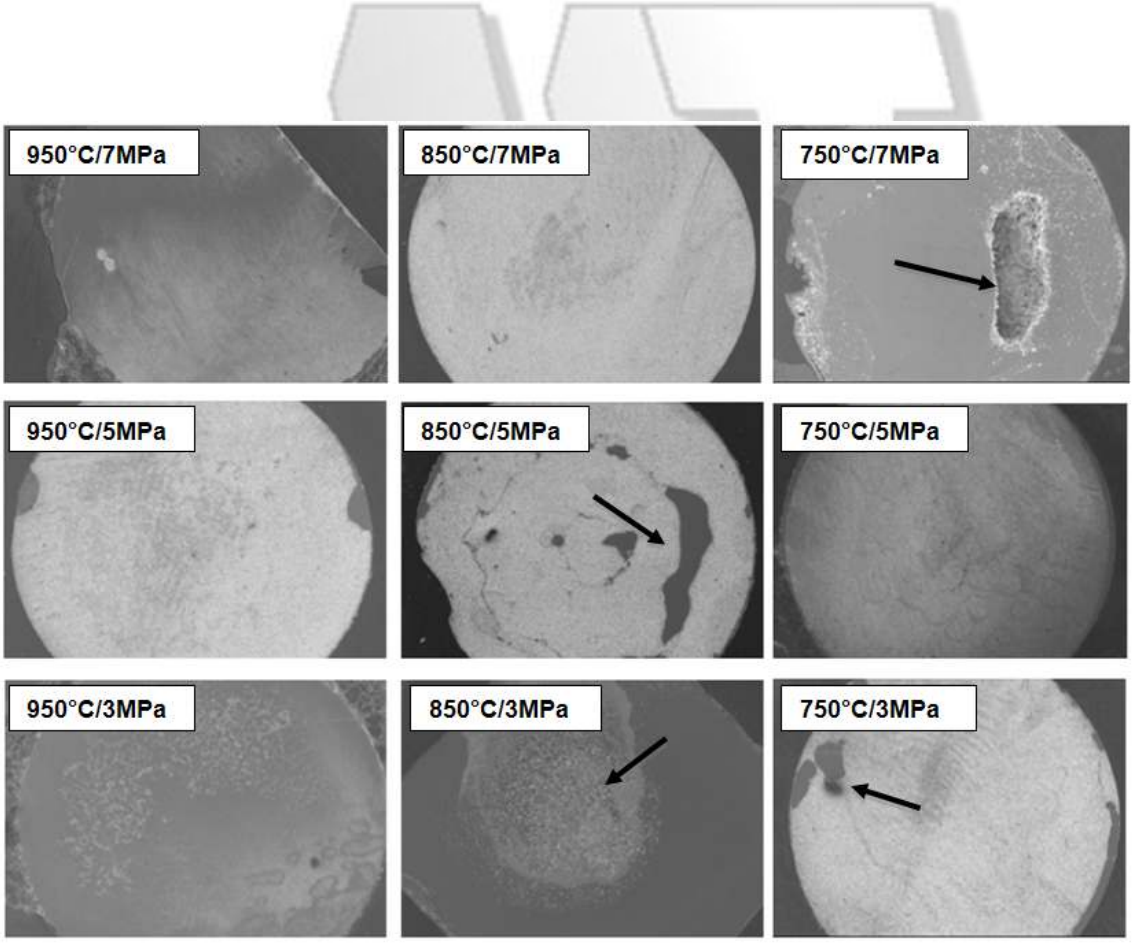


Figure 2: Effect of temperature and time on the macrostructure of the master-alloy tablet.

Microstructural examination

Typical microstructure of master-alloy tablet with approximately 50 vol. % of Al_2O_3 is revealed in Fig.: 3. It is clear that Al_2O_3 are uniformly dispersed within the microstructure as documented in Fig. 3a. The aluminum matrix is uniform with presence of micropores at Al/Al_2O_3 interfaces. Moreover, images at higher resolution (Fig. 3b, 3c) shows, that Al_2O_3 are cracked, independently on combination of infiltration parameters. Cracked microparticles are clearly visible in the matrix. Since cracks are not observed on Al_2O_3 prior infiltration and are visible even at low pressures (1 MPa, 2 MPa), we assume, that infiltration pressure above 3MPa is responsible for their cracking. Fig. 3d show smooth interface between Al and Al_2O_3 revealed by TEM.

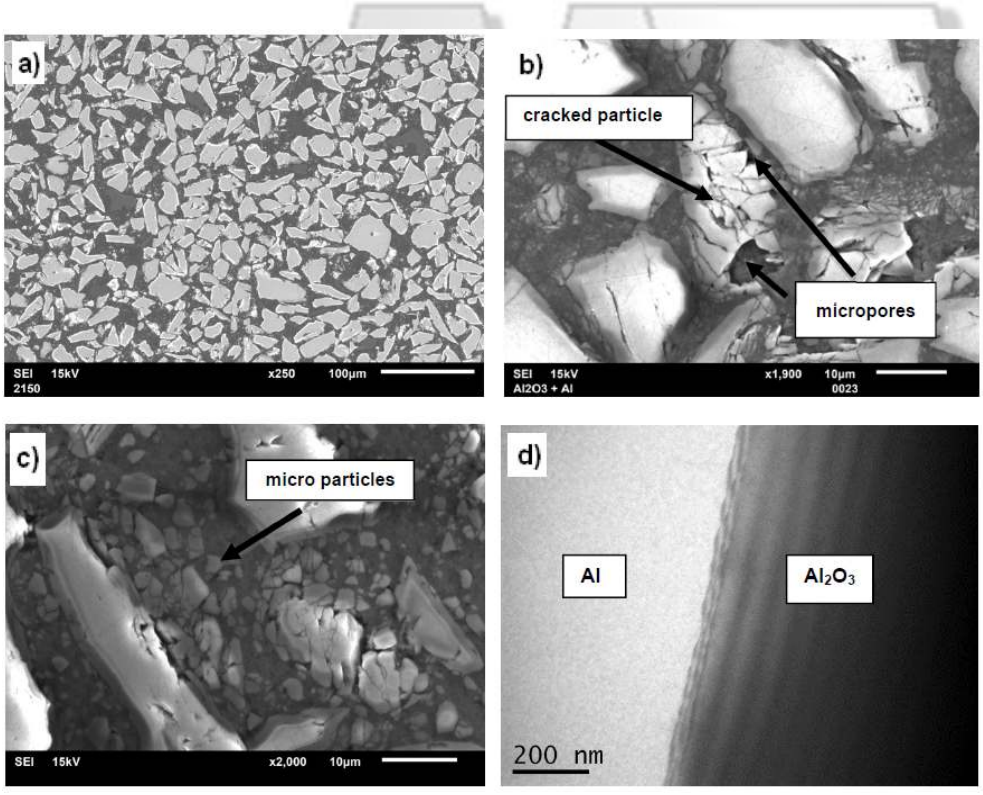


Figure 3: Microstructure of master-alloy tablet, infiltration parameters: 950°C/3MPa; a) microstructure of master-alloy tablet, b) cracked Al_2O_3 particle, c) separated Al_2O_3 microparticles in the matrix, d) TEM image of the interface between Al_2O_3 and aluminum.

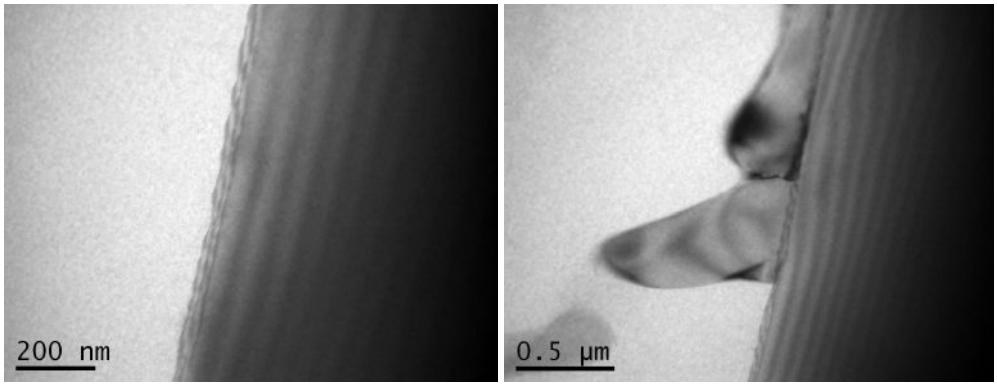


Figure 4: TEM figures of the interface between Al_2O_3 and aluminum without (left) and with intermetallic particles on interface (right).

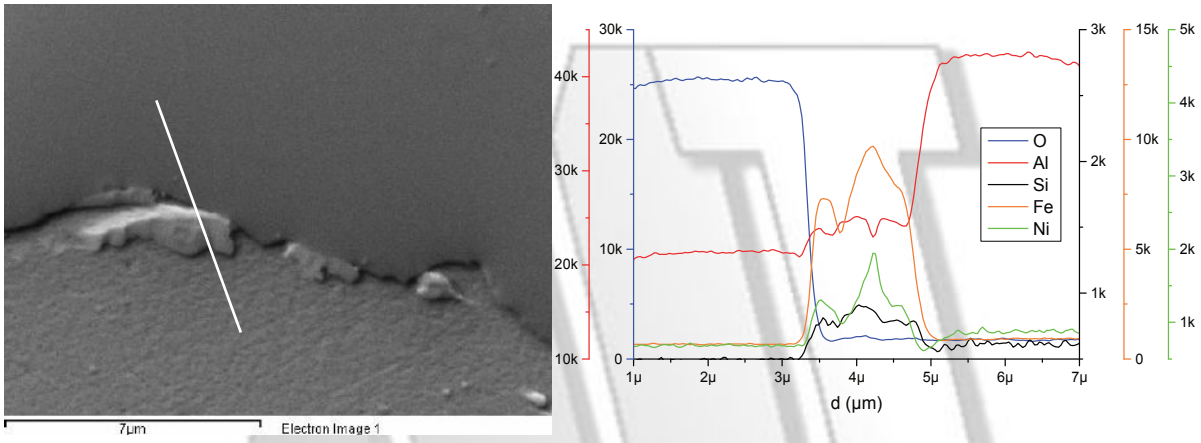


Figure 5: Distribution of elements on interface Al/Al_2O_3; SEM image (left) and element distribution (right).

In Fig. 4, there is presented interface between aluminum and Al_2O_3 particles without and with presence of intermetallic phases on interface. It is clear that impurity elements in 1050 aluminium tend to create intermetallic network with aluminum on the interface as documented in Fig. 5. Longer time of infiltration or additional high-temperature annealing of master-alloy tablet after infiltration could lead to cover whole Al_2O_3 particle by intermetallic phase. These intermetallic phases could lead to increased wettability of the Al_2O_3, thus to assure their uniform distribution within the melt and sufficient increase of mechanical properties. However, this assumption has to be approved in further study.

CONCLUSIONS

- Is it possible to use pressure infiltration method for manufacturing the master-alloy tablet with high amount of ceramic particles.

- Temperature and pressure of infiltration has significant effect on the quality master-alloy tablet.
- Presence of iron in aluminum results formation of intermetallic phase on interface alumina/Al_2O_3, which can increase the wetting of the particles. However, this assumption has to be approved in further research.

ACKNOWLEDGEMENT

This contribution was elaborated with financial support of European Regional Development Found under the contract "ITMS 26240220073 – Competence centre for new materials, advanced technologies and power engineering (KC – Bratislava)" and within the project VEGA 2/0111/13 financed by Scientific Grant Agency of The Ministry of Education, Science, Research and Sport of the Slovak Republic and Slovak Academy of Sciences.

REFERENCES

[1] M.K. Surappa, R.K. Rohatgi, Preparation and properties of cast aluminium–ceramic particle composites, J. Mater. Sci. 16 (1981) 983-993.

[2] T.P.D. Rajan, R.M. Pillai, B.C. Pai, Review: reinforcement coatings and interfaces in aluminium metal matrix composites, J. Mater. Sci. 33 (1998) 3491-3503.

[3] F. Delannay, L. Froyen, A. Deruyttere, Review: the wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal–matrix composites, J. Mater. Sci. 22 (1987) 1-16.

[4] K.M. Shorowordi, T. Laoui, A.S.M.A. Haseeb, J.P. Celis, L. Froyen, Microstructure and interface characteristics of B4C, SiC and Al2O3 reinforced Al matrix composites: a comparative study, J. Mater. Proces. Tech. 142 (2003) 738-743.

[5] S.-Y. Oh, J.A. Cornie, K.C. Russel, Wetting of ceramic particulates with liquid aluminium alloys. Part I. Experimental techniques, Metall. Trans. A20 (1989) 527-532.

[6] S.-Y. Oh, J.A. Cornie, K.C. Russel, Wetting of ceramic particulates with liquid aluminium alloys. Part II. Study of wettability, Metall. Trans. A20 (1989) 533-541.

[7] V. M. Kevorkijan, M. Torkar, B. Šuštaršič, Modeling of the reactive immersion of ceramic particles into molten aluminium alloys, Comp. Sci. Tech. 59 (1999) 1503-1511.

[8] C.G. Levi, G.J. Abbaschian, R. Mehrabian, Interface interaction during fabrication of aluminum alloy-Alumina fiber composites, Metall. Trans. A9 (1978) 697-711.

[9] T.G. Durai, K. Das, S. Das, Synthesis and characterization of Al matrix composites reinforced by in situ alumina particulates , Mater. Sci. Eng. A, 445–446 (2007), 100-105.

[10] C.A. Leon, R.A.L. Drew, The influence of nickel coating on the wettability of aluminum on ceramics, Composites: Part A33 (2002) 1429-1432.

[11] T. Lebeau, J.O. Strom-Olsen, J.E. Gruzleski, R.A.L. Drew, Aluminum alloy/alumina-based ceramic interactions, Mater. Char. 35 (1995) 11-22.

THE QUALITY OF WELD HIGH FREQUENCY WELDED TUBES

KVALITETA ZAVARA VISOKOFREKVENTNO ZAVARENE ŠAVNE CIJEVI

Vjera Novosel – Radović[1], Stoja Rešković[2], Nikol Radović[3], Franjo Šafar[1]

[1]Željezara Sisak, 44000 Sisak, Hrvatska
[2]Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 44000 Sisak, Hrvatska
[3]Geodetski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 10000 Zagreb, Hrvatska

Preliminary notice/ Prethodono priopćenje

Abstract
The high quality of welds in welded tubes using the method of X – Ray diffraction was researched. The studied samples were collected as part of welded tubes on the places: basic materials, transition zone and weld. Taken parts of tubes were cut in plates 10 x 10 mm. Taken samples were measured directly and/ or after preparation using photographic technique (the back technique) and/ or counter diffractometer technique and CoK_α radiation. The results of phase analysis, residual austenite, residual stress and tetragonality of martensite and martensite carbon concentration served to determine cause of the crack phenomena in the examined samples and the change in their mechanical properties.

Keywords: x – ray diffraction, weld, welded tube.

Sažetak
Uporabom metoda rentgenske difrakcije istražena je kvaliteta zavara šavne cijevi, mikrolegirane niobom. Za istraživanje uzorci su uzimani kao dijelovi šavne cijevi na mjestu: osnovni materijal, prijelazna zona i zavar. Uzeti dijelovi cijevi su izrezani u pločice 10 x 10 mm. Uzorci su mjereni izravno i/ ili nakon pripreme i to metodom filma (metoda povratne refleksije) i/ ili pomoću difraktometra s detektorom i CoK_α zračenjem. Dobiveni rezultati (fazna analiza, zaostali austetnit, zaostala naprezanja, stupanj tetragonalnosti, maseni udio ugljika u martenzitu) uporabljeni su za određivanje pojave pukotina i razlike u svojstvima zavara između sirove i toplo valjane cijevi.

Ključne riječi: rentgenska difrakcija, zavar, šavna cijev

UVOD

U procesu izrade šavnih cijevi postupkom visokofrekventnog zavarivanja ulogu elektrode preuzimaju rastaljeni rubovi lamele koji se zavaruju. Dobiveni zavar i prijelazna zona ukazuju na gotovo jednaku vrijednost mikro tvrdoće kao osnovni materijal [1]. Ali, ne uvijek. To ovisi o kvaliteti materijala koji se zavaruje, parametrima zavarivanja, kalibraciji valjaka za formiranje cijevi i jednakomjernosti zagrijavanja zavara tijekom zavarivanja. Na zavaru su uočene pojave trakaste strukture, pukotina i razlika u izmjerenim vrijednostima mehaničkih ispitivanja sirove i toplo valjane šavne cijevi [2]. U ovom radu uporabom metoda rentgenske difrakcije istražen je uzrok uočenih pojava.

MATERIJALI I METODE

Za istraživanje uzorci sirove i toplo deformirane visokofrekventno zavarene šavne cijevi proizvedene iz čelika Č.0561 mikrolegiranog niobijem, tablica 1. Uzorci su uzimani kao dijelovi cijevi i/ ili isječeni u obliku pločica 10 x 10 mm. Uzeti uzorci izravno i/ ili nakon pripreme površine (brušenjem, poliranjem, nagrizanjem) istraženi su rentgenskom difrakcijom na uređaju za difraktometriju tipa Philips. Neki uzorci su pretraženi uporabom elektronske mikroskopije na pretražnom elektronskom mikroskopu i mikroanalizatoru, tipa Joel.

Tablica 1. Kemijski sastav čelika

C	Mn	Si	P	S	Al	Nb
0.15	0.75	0.13	0.11	0.018	0.20	0.048

Difrakcijske slike uzoraka snimane su metodom filma (tzv. metoda povratne refleksije) i/ ili pomoću difraktometra s detektorom uz uporabu CoK_α zračenja. Dobivene difrakcijske slike su analizirane vizualno te postupcima Kluga i Alexandera [3], Cullity [4], Gorelika [5] te Kačanova i Mirkima [6]. Uporabom navedenih postupaka u istraživanim uzorcima je određen fazni sastav [3], maseni udio zaostalog austenita [4], stupanj tetragonalnosti martenzita i udio vezanog ugljika u martenzitu [5] te zaostala naprezanja [6].

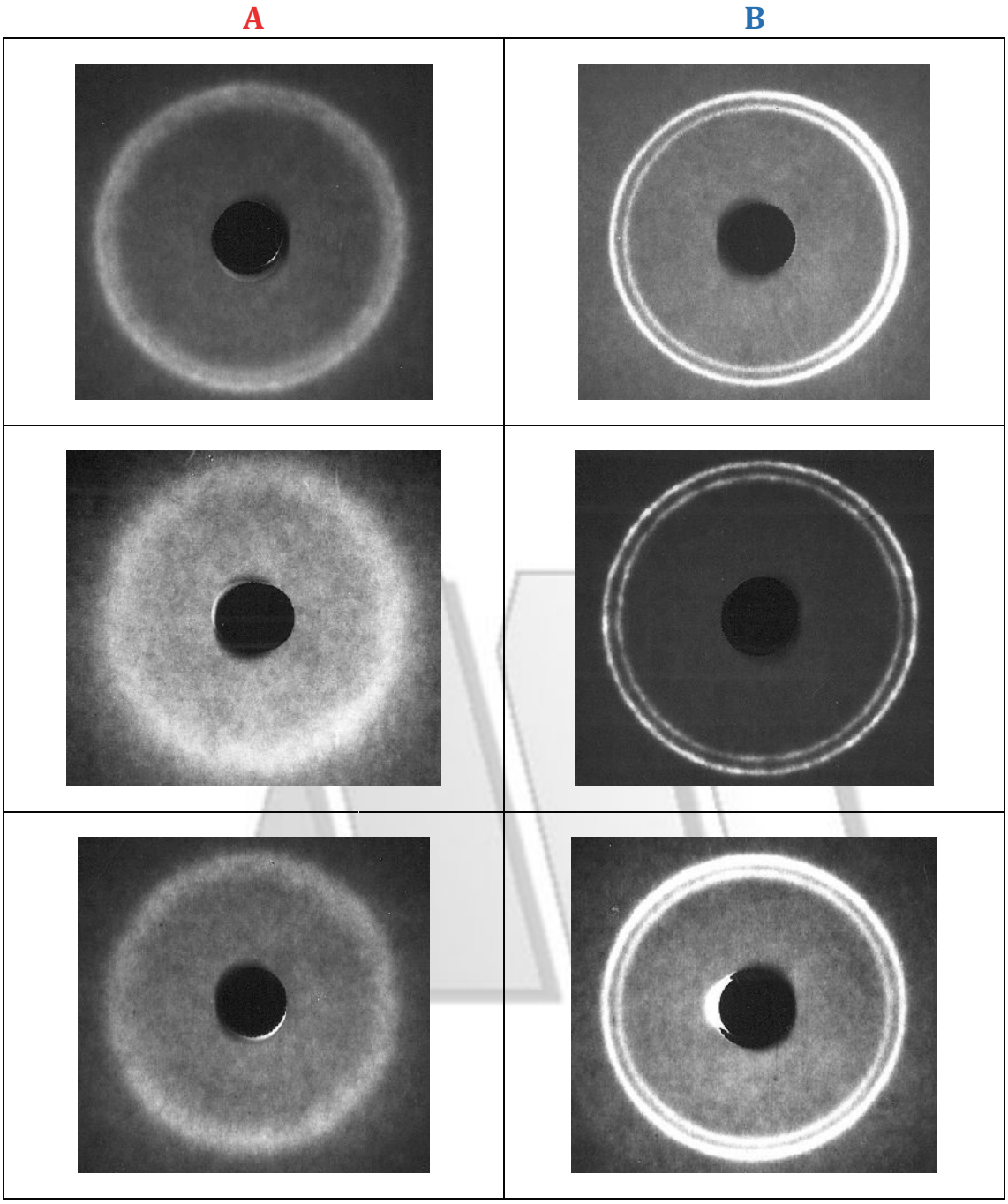
REZULTATI I DISKUSIJA

Uporabom metoda rentgenske difrakcije određen je uzrok pojava trakaste strukture, pukotina i razlika u izmjerenim vrijednostima mehaničkih ispitivanja sirove i toplo valjane šavne cijevi. Već dobiveni rezultati fazne analize, tablica 2 ukazuju na razliku faznog sastava unutar sirovo i toplo valjane šavne cijevi. Naime, u svim uzorcima identificirana je prisutnost faza: Fe_3C, Fe_2C i NbC. U uzorcima toplo deformirane šavne cijevi raspodjela ovih faza je jednolika, ali ne i u sirovoj cijevi. Unutar, ove cijevi na mjestu prijelazne zone i zavara zabilježena je pojava novih faza, formule: $Fe_{20}C_9$ i $Nb_{0.75}$. Prisutna faza $Fe_{20}C_9$ na povišenim temperaturama iznad 550°C postepeno se transformira u cementit stvarajući niz ne transformiranih faza formule Fe – C nejednoliko raspoređenih unutar prijelazne zone i zavara, slika 1.
Na elektronskoj snimci rentgenskog zračenja profila koncentracije PKFe i PKC sirove cijevi slika 1.A uočena je nehomogenost posebno izražena.

Tablica 4. Promjena strukturnih parametara u uzorcima visokofrekventno zavarenih šavnih cijevi, A – sirove, B – toplo deformirane

MJESTO MJERENJA	ZAOSTALI AUSTENIT, %		STUPANJ TETRAGONALNOSTI, c/a		% C VEZANOG U MARTENZIT	
	A	B	A	B	A	B
OSNOVNI MATERIJAL	2.15	0.94	1.04	0.05	0.049	0.024
PRIJELAZNA ZONA	9.14	1.15	-	0.056	0.312	0.027
ZAVAR	6.91	1	-	0.048	0.147	0.022

Maseni udio zaostalog austenita u uzorku sirove cijevi se mijenja od 2.15 % (osnovni materijal) do 9.14 % (prijelazna zona). U uzorcima toplo deformirane cijevi zabilježene promjene u masnom udjelu zaostalog austenita su neznatne i nalaze se na granici mjerljivosti. Istovremeno, postotak vezanog ugljika u martenzitu se mijenja od 0.312 % (prijelazna zona) do 0.049 % (osnovni materijal). Na razliku u strukturnim promjenama unutar istraživanih uzoraka upućuju i zabilježeni debyegrami prstena 310 Fe u uzorcima sirove i toplo deformirane šavne cijevi, slika 3. Promjene su naročito izražene na uzorcima sirove cijevi, slika 3A – 1, 2 i 3 u odnosu na toplo deformirane cijevi, slika 3B – 1, 2 i 3.



Slika 3. Promjena debyjevskog prstena 310Fe u uzorcima A – sirove i B – toplo deformirane šavne cijevi na mjestu: 1 – osnovni materijal, 2 – prijelazna zona i 3 – zavar

Toplom deformacijom zabilježeni difuzni debyjevski prsteni slika 3A – 2 i 3 se postepeno cijepa u $K_{\alpha 1,2}$ dublet, slika 3B – 2 i 3. Postupkom tople deformacije zrna postaju finija i usmjerenija i gotovo jednaka na svim mjernim mjestima [8]. Velike razlike u raspodjeli i transformaciji udjela identificiranih strukturnih parametara u sirovoj cijevi izravno utječu na porast i raspodjelu zaostalih naprezanja u sirovoj cijevi u odnosu na toplo deformiranu cijev, tablica 3.

Tablica 3. Rezultati određivanja zaostalih naprezanja, σ N/mm² u uzorcima A – sirove, B – toplo deformirane šavne cijevi

MJESTO MJERENJA	A	B
OSNOVNI MATERIJAL	7.28	1.05
PRIJELAZNA ZONA	21.24	3.25
ZAVAR	16.20	2.78

Zapažene razlike u vrijednostima dobivenih zaostalih naprezanja uzrokom su pojava pukotina i pucanja cijevi [9].

ZAKLJUČAK

Uporabom metoda rentgenske difrakcije određen je uzrok pojave pukotina unutar zavara visokofrekventno zavarene sirove šavne cijevi. Rezultati istraživanja ukazuju da su uočene pojave posljedica razlike u raspodjeli i udjelu osnovnih faza u uzorcima sirove cijevi i pojave novih faza $Fe_{20}C_9$ i $Nb_{0.75}$ u prijelaznoj zoni i zavaru u odnosu na toplo deformiranu šavnu cijev. Na isto ukazuju i dobivene vrijednosti zaostalog austenita unutrašnjih naprezanja, tetragonalnosti martenzita te udjelu ugljika u martenzitu. U uzorcima toplo deformirane šavne cijevi dobivene vrijednosti unutar svih mjernih mjesta su približno jednake. To se tumači kao posljedica homogenizacije mikrostrukture sirove cijevi tijekom tople deformacije.

LITERATURA

rr. S. Rešković, A. Preloščan, V. Novosel – Radović, Ž. Fried, *Primjena čelika mikrolegiranog niobijem u proizvodnji tankostjenih cijevi za skele*, Metalurgija, 33 (1994) 79 – 83.

ss. S. Rešković, V. Novosel – Radović, A. Preloščan, Ž. Fried, *Osvrt na kvalitetu zavara visokofrekventno zavarene cijevi iz čelika mikrolegiranog niobijem*, Međunarodno savjetovanje, Materijali i zavarivanje u naftnim i petrokemijskim postrojenjima, 19. – 20.11.1992. Sisak, Hrvatska HDTZ, Sisak, 123 – 132.

tt. H. P. Klug, L. E. Alexander, X – Ray Diffraction Procedures, J. Wiley Interscience, New York, 1979.

uu. B. D. Cullity, *Elements of X – Ray Diffraction*, Addison esley, Reading Massachusetts, 1978.

vv. S. Gorelik, L. N. Rostovger, J. V. Skakov, *Rentgengraficeskije elektrografičeskije analiz metalov*, Metalurg, Izdat. Moskva, 1963.

ww. N. N. Kačanov, L. I. Mirkin, Rentgenostrukturnij analiz, Gosndarstvenoje naučno – tehničeskoje izdateljstvo mašinostroiteljnoj literaturi, Moskva, 1960.

xx. A. P. Warren, S. K. Bate, R. Charles, C. T. Watson. The effect of phase transformations on predicted values of residual stresses in welded ferritic components, Materials Science Forum 2006, 524 – 525; 827–32.

yy. S. N. Bobrov, Deformacija i raširenji linija, Metali 3, 1980., 174 – 179.

zz. R. Peace, H. C. Furtado, I. Le May, Remaining life assessment of welded pipes containing cracks, International Journal of Pressure Vessels and Piping 83 (2006) 798–802



EXPERIMENTAL VERIFICATION OF THE ANALYTICAL MODELS FOR CALCULATION OF DEFORMATION FORCE AT MULTI STAGE DRAWING

EKSPERIMENTALNA VALIDACIJA ANALITIČKIH MODELA ZA PRORAČUN SILE VUČENJA NA VIŠESTEPENIM ALATIMA

Mirna Nožić[1], Himzo Đukić[2]

[1] Mašinski fakultet, Univerzitet „Džemal Bijedić“ , Univerzitetski Kampus, Mostar, Bosna i Hercegovina
[2] Fakultet strojarstva i računarstva, Sveučilište u Mostaru, Matice hrvatske bb, Mostar, Bosna i Hercegovina

Techicalc paper / Stručni rad

Abstract
Deep drawing with a reduced wall thickness is usually performed on a multistage tools. If the number of rings in a multistage tool is more than two (in practice can go to six), the problem of determining the draw's deformation force becomes even greater. The paper outlines three models for calculation of the maximum draw's force on the multistage tools and their experimental verification. Experimental verification is performed by pulling the shell of brass through three, four and the five-stage tools. The total level of strain was the same for all of the tools, but the redistribution of the individual rings was different.

Keywords: drawing force, multi-stage tools, the analytical models for calculation

Sažetak
Duboko vučenje sa redukcijom debljine stjenke najčešće se izvodi na višestepenim alatima. Problem određivanja deformacijske sile vučenja postaje veći, ako je broj prstenova u višestepenom alatu veći od dva, a u praksi se kreće do šest. U radu su data tri modela za proračun maksimalne sile vučenja na višestepenim alatima i njihova eksperimentalna provjera. Eksperimentalna provjera je izvršena izvlačenjem čahura od mjedi na trostepenim, četverostepenim i petostepenim alatima. Ukupni stupanj deformacije na svim alatima je bio isti, a preraspodjela na pojedinačne prstenove je bila različita.

Ključne riječi: sila vučenja, višestepeni alati, analitički modeli za proračun

UVOD

Izrada cilindričnih elemenata procesom dubokog vučenja sa redukcijom debljine stjenke izvodi se na višestepenim alatima, u velikoserijskoj i masovnoj proizvodnji. Proces se izvodi kontinuirano kroz više prstenova, koji su u alatu postavljeni jedan iza drugog. Sam prikaz procesa upućuje na složen mehanizam deformiranja, kod kojeg se prolaskom radnog predmeta (obratka) kroz alat vrši istovremena redukcija po promjeru i po debljini stjenke.
Dimenzije prstenova u višestepenom alatu, pored osiguranja dimenzijske točnosti i kvaliteta izratka, trebale bi zadovoljiti i uvjete ostvarenja stabilnog proizvodnog procesa.
U dostupnoj, domaćoj i svjetskoj, literaturi nema mnogo objavljenih radova koji se bave ovim problemom. Opsežna analiza opterećenja višestepenih alata za vučenje sa redukcijom debljine stjenke prikazana je na dvostepenim alatima [2,3,5]. Obzirom da se s povećanjem broja prstenova problem usložnjava, javlja se potreba za analizom pojedinačnog i ukupnog opterećenja višestepenih alata za vučenje sa redukcijom debljine stjenke sa tri, četiri, pet i više prstenova za vučenje.
Objašnjenje nedostatka informacija koje bi validirale metodu proračuna optimalne preraspodjele opterećenja u višestepenom alatu, a time i tehnologije, može se naći u činjenici da se ovaj vid proizvodnje najčešće koristi u vojnoj industriji. Rezultati velikog broja istraživanja ne mogu se uzeti kao pouzdani, zbog bitnih razlika između uvjeta istraživanja i tehnoloških uvjeta proizvodnje.

ANALITIČKI IZRAZI ZA PRORAČUN DEFORMACIJSKE SILE PRI VUČENJU NA VIŠESTEPENIM ALATIMA

Proces dubokog vučenja sa redukcijom debljine stjenke spada u najsloženije procese, sa aspekta analize naprezanja i deformacija.
Postupak određivanja naprezanja vučenja i deformacijskih sila je, po različitim teorijskim metodama, detaljno razrađen u literaturi [4].
Proračun deformacijske sile prilikom vučenja kroz dva prstena istovremeno dat je u radovima [2, 5], a u radu [5] dat je jednostavniji oblik izraza za proračun deformacijske sile pri vučenju kroz dva prstena.
U dostupnoj literaturi nisu navedeni izrazi za deformacijsku silu pri vučenju na višestepenim alatima sa više prstenova (više od dva). Po analogiji sa izrazom za proračun deformacijske sile na dvostepenim alatima [2, 5], može se napisati izraz za deformacijsku silu vučenja na višestepenim alatima sa tri, četiri, pet i više prstenova.
Izraz za deformacijsku silu pri vučenju na petostepenim alatima (slika 1.) imao bi oblik:

$$F = A_5 k_{5sr} \frac{b_5}{b_5 - 1}\left[1 - \left(\frac{A_5}{A_4}\right)^{b_5 - 1}\right]\left(1 + \frac{\mu}{b_5 n_5 tg\alpha_5}\right) + \mu\pi d_5 k_{5sr} l_5 \left\{1 - \frac{b_5}{b_5 - 1}\left[1 - \left(\frac{A_5}{A_4}\right)^{b_5 - 1}\right]\right\} +$$

$$\mu\pi d_4 k_{4sr} l_4 \left\{1 - \frac{b_4}{b_4 - 1}\left[1 - \left(\frac{A_4}{A_3}\right)^{b_4 - 1}\right]\right\} + 2\mu\pi s_4 H_5 k_{4sr} + \mu\pi d_3 k_{3sr} l_3 \left\{1 - \frac{b_3}{b_3 - 1}\left[1 - \left(\frac{A_3}{A_2}\right)^{b_3 - 1}\right]\right\} +$$

$$2\mu\pi s_3 H_4 k_{3sr} + \mu\pi d_2 k_{2sr} l_2 \left\{ 1 - \frac{b_2}{b_2 - 1}\left[1 - \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^{b_2 - 1} \right] \right\} + 2\mu\pi s_2 H_3 k_{2sr} +$$

$$\mu\pi d_1 k_{1sr} l_1 \left\{ 1 - \frac{b_1}{b_1 - 1}\left[1 - \left(\frac{A_1}{A_0} \right)^{b_1 - 1} \right] \right\} + 2\mu\pi s_1 H_2 k_{1sr} \qquad [N] \qquad (1)$$

gdje su:
A_0 [mm²]– površina poprečnog presjeka pripremka
A_1 [mm²]–površina poprečnog presjeka obratka nakon prolaska kroz prvi prsten u alatu
A_2 [mm²]–površina poprečnog presjeka obratka nakon prolaska kroz drugi prsten u alatu
A_3 [mm²]–površina poprečnog presjeka obratka nakon prolaska kroz treći prsten u alatu
A_4 [mm²]–površina poprečnog presjeka obratka nakon prolaska kroz četvrti prsten u alatu
A_5 [mm²]–površina poprečnog presjeka obratka nakon prolaska kroz peti prsten u alatu
d_1, d_2, d_3, d_4, d_5 [mm]– promjeri prstenova u višestepenom alatu
d [mm]– promjer izvlakača
d_0 [mm]– promjer pripremka
$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$ [°]– kutovi konusa prstenova u višestepenom alatu
l_1, l_2, l_3, l_4, l_5 [mm]– visine zona glačanja prstenova u višestepenom alatu
H_2, H_3, H_4, H_5 [mm]– razmak između zona deformiranja prstenova u višestepenom alatu
s_1, s_2, s_3, s_4, s_5 [mm]–debljine stjenke obratka nakon prolaska kroz prstenove u višestepenom alatu
$k_{1sr}, k_{2sr}, k_{3sr}, k_{4sr}, k_{5sr}$ [N/mm²]–srednje vrijednosti specifičnog deformacijskog otpora poslije vučenja kroz prstenove u višestepenom alatu
μ - koeficijent trenja

Koeficijenti b_i (za i=1, ..., 5) računaju se po izrazu:

$$b_i = \frac{1}{\cos\alpha_i} + \frac{\mu}{\sin\alpha_i} + \frac{\mu}{n_i tg\alpha_i} \qquad (2)$$

Koeficijenti n_i (za i=1, ..., 5) računaju se po izrazu:

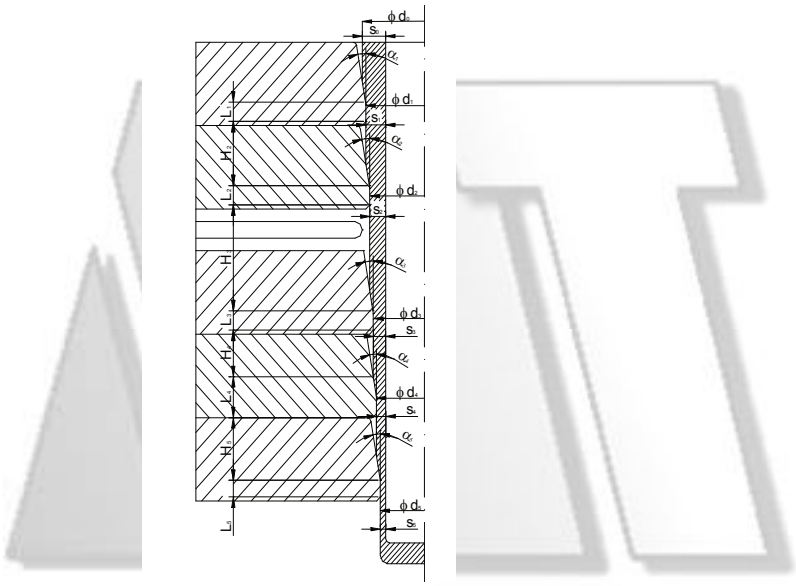
$$n_i = \frac{d_{i-1} + d_i}{2d} \qquad (3)$$

Općenito, izraz za deformacijsku silu pri vučenju na višestepenim alatima sa n prstenova imao bi slijedeći oblik:

$$F = A_n \cdot k_{nsr} \frac{b_n}{b_n - 1}\left[1 - \left(\frac{A_n}{A_{n-1}}\right)^{b_n - 1}\right]\left(1 + \frac{\mu}{b_n \cdot n_n \cdot tg\alpha_n}\right) + \mu \cdot \pi \cdot d_n k_{nsr} \cdot l_n \left\{1 - \frac{b_n}{b_n - 1}\left[1 - \left(\frac{A_n}{A_{n-1}}\right)^{b_n - 1}\right]\right\}$$

$$+ \sum_{i=1}^{n-1} \pi \cdot d_i \cdot k_{isr} \cdot l_i \left\{1 - \frac{b_i}{b_i - 1}\left[1 - \left(\frac{A_i}{A_{i-1}}\right)^{b_i - 1}\right]\right\} + 2 \cdot \mu \cdot \pi \cdot \cdot s_i \cdot H_{i+1} \cdot k_{isr} \quad \text{[N]} \qquad (4)$$

Proces vučenja na petostepenom alatu prikazan je na slici 1. Oznake na slici 1 odgovaraju oznakama u izrazima (1) i (4).



Slika 1. Izvlačenje na petostepenom alatu

Izraz za deformacijsku silu vučenja na višestepenim alatima sa n prstenova imao bi oblik:

$$F = k_{nsr}\varphi_n\left(1 + \frac{n_n - 1}{n_n} \cdot \frac{\mu}{\alpha_n}\right)\left[A_n \cdot \frac{n_n(\alpha_n + \mu)}{n_n(\alpha_n + \mu) - \mu} - \mu\pi d_n l_n\right] - \sum_{i=1}^{n-1} k_{isr}\varphi_i\left(1 + \frac{n_i - 1}{n_i}\frac{\mu}{\alpha_i}\right)\mu\pi d_i l_i +$$

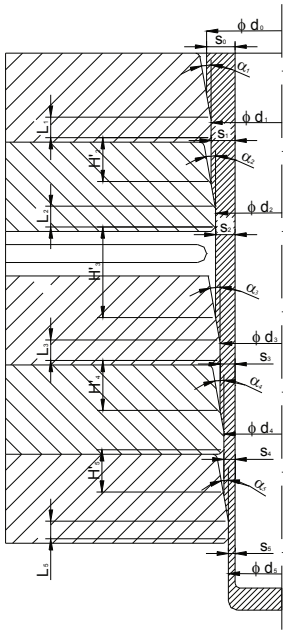
$$\mu\pi d_n l_n k_{nsr} + \mu\pi d_1 l_1 k_{1sr} + 2\sum_{i=2}^{n-1} \mu\pi d_i l_i k_{isr} + 2\sum_{i=1}^{n-1} \mu\pi s_i H_{i+1} k_{isr} \quad \text{[N]} \qquad (5)$$

Sve oznake u izrazu (5) odgovaraju oznakama u izrazima (1) i (4) .
Analizirajući postojeće izraze uočeno je da površina poprečnog presjeka izratka (površina posljednjeg prstena u alatu) ima značajan utjecaj na deformacijsku silu pri vučenju na višestepenim alatima.
U cilju pojednostavljenja izraza za silu pri vučenju na višestepenim alatima, naprezanja na svim prstenovima su sumirana i svedena na izlazni poprečni presjek. Razmaci između zona deformiranja obilježeni su kao na slici 2.
Na taj način je dobijen novi izraz za silu vučenja na višestepenim alatima u obliku:

$$F_u = A_n \sum_{i=1}^{n} \sigma_i + \sum_{i=1}^{n-1} F_{TRi} \qquad (6)$$

gdje su:
A_n [mm²]– površina poprečnog presjeka pri prolasku obratka kroz n-ti prsten u alatu
σ_i [N/mm²]–radno naprezanje na i-tom prstenu u alatu
F_{Tri} [N]–sila trenja na i-tom prstenu

$$\sigma_i = 1{,}15 k_{sri} \frac{b_i}{b_i - 1}\left[1 - \left(\frac{A_i}{A_{i-1}}\right)^{b_i - 1}\right] + \frac{\mu \pi d_i l_i}{A_i} k_{sri}\left\{1 - 1{,}15 \frac{b_i}{b_i - 1}\left[1 - \left(\frac{A_i}{A_{i-1}}\right)^{b_i - 1}\right]\right\} \qquad (7)$$



$$F_{tri} = 2\mu\pi s_i k_{sri} H_{i+1} \tag{8}$$

Slika 2. Vučenje na petostepenom alatu

USPOREDBA EKSPERIMENTALNIH I RAČUNSKIH VRIJEDNOSTI DEFORMACIJSKE SILE

Dobivene vrijednosti deformacijske sile u laboratorijskim istraživanjima poslužile su za komparaciju sa računskim vrijednostima deformacijske sile pri vučenju na višestepenim alatima, prema teorijskim izrazima (4, 5 i 6).

Tablica 1. Eksperimentalne i računske vrijednosti deformacijske sile za petostepene, četverostepene i trostepene alate (prema izrazu 4)

Vrijednosti deformacijske sile									
Eks.	N	F_E (kN)	F_R (kN)	Δ (%)	Eks.	N	F_E (kN)	F_R (kN)	Δ (%)
E1	5	22.764	20.68	9.15	E10	3	17.58	16.54	5.92
E2	5	22.2	22.09	0.5	E11	3	19.17	18	6.1
E3	5	20.93	21.35	2.01	E12	3	18.21	17.18	5.65
E4	4	19.33	18.37	4.97	E13	3	16.31	15.43	5.4

E5	4	18.85	19.77	4.88	E14	3	16.7	15.04	9.94
E6	4	19.33	19.04	1.5	E15	3	16.13	15.2	5.71
E7	4	17.64	18.87	6.5	E16	3	16.69	15.24	8.69
E8	4	19.81	20.32	2.57	E17	3	16.9	15.77	6.69
E9	4	19.97	19.49	2.4					

U tablici 1. date su vrijednosti deformacijske sile dobivene eksperimentalno i računski (sukladno izrazu 4) za petostepene, četverostepene i trostepene alate i njihove postotne razlike.

Tablica 2. Eksperimentalne i računske vrijednosti deformacijske sile za petostepene, četverostepene i trostepene alate (prema izrazu 5)

Vrijednosti deformacijske sile									
Eks.	N	F_E (kN)	F_R (kN)	Δ (%)	Eks.	N	F_E (kN)	F_R (kN)	Δ (%)
E1	5	22.764	23.31	2.4	E10	3	17.58	17.29	1.65
E2	5	22.2	24.75	11.49	E11	3	19.17	18.54	3.29
E3	5	20.93	24.02	12.86	E12	3	18.21	17.69	2.86
E4	4	19.33	18.93	2.07	E13	3	16.31	15.75	3.43
E5	4	18.85	20.41	8.28	E14	3	16.7	15.64	6.35
E6	4	19.33	19.64	1.6	E15	3	16.13	15.66	2.91
E7	4	17.64	19.97	13.21	E16	3	16.69	16.44	1.5
E8	4	19.81	21.06	6.31	E17	3	16.9	16.79	0.65
E9	4	19.97	20.47	2.5					

Eksperimentalne vrijednosti sile izmjerene su u trenutku kada dno obratka izađe iz višestepenog alata, tj. kada je završen proces deformiranja dna obratka.
Eksperimentalne vrijednosti sile u momentu kad je završen proces deformiranja dna obratka i računske dobivene po izrazu (5) navedene su u tablici 2.
Proračun deformacijske sile po obrascu (6) daje nešto veće vrijednosti, koje odgovaraju maksimalnim vrijednostima sile. Poredba sa eksperimentalnim rezultatima i postotne razlike za istraživane višestepene alate date su u tablici 3.
Postotne razlike između eksperimentalnih i računskih vrijednosti deformacijske sile u tablicama 1. i 3. pokazuju zadovoljavajuće rezultate za četverostepene i petostepene alate.

Usporedbe s eksperimentalnim vrijednostima sile pri vučenju na trostepenim alatima daju nešto lošije rezultate i veća odstupanja.
Usporedba računskih vrijednosti sile po izrazu (5) sa eksperimentalnim (tablica 2.) pokazuje zadovoljavajuće rezultate za trostepene alate, dok su za četverostepene i petostepene odstupanja izraženija.
Kao što je već navedeno, ovi teorijski izrazi su testirani za maksimalne vrijednosti sila, tj. vrijednosti maksimalne sile pri deformiranju dna obratka.

Tablica 3. Eksperimentalne i računske vrijednosti deformacijske sile za petostepene, četverostepene i trostepene alate (prema izrazu 6)

Vrijednosti deformacijske sile									
Eks.	N	F_E (kN)	F_R (kN)	Δ (%)	Eks.	N	F_E (kN)	F_R (kN)	Δ (%)
E1	5	24.47	24.36	0.45	E10	3	19.77	19.45	1.62
E2	5	24	25.57	6.14	E11	3	20.37	19.05	6.48
E3	5	24.05	25.08	4.28	E12	3	20.77	19.34	6.88
E4	4	21.4	20.78	2.9	E13	3	17.03	17.24	1.23
E5	4	22.8	21.92	3.86	E14	3	18.37	18.59	1.2
E6	4	22.03	21.55	2.18	E15	3	18.1	18.1	0
E7	4	22.8	23.23	1.88	E16	3	18	17.82	1
E8	4	23.87	23.11	3.18	E17	3	19.5	17.62	9.64
E9	4	24.07	23.15	3.82					

ZAKLJUČAK

Analitički izrazi (4), (5) i (6) za proračun deformacijske sile izvlačenja na višestepenim alatima po metodi integracije približnih diferencijalnih jednadžbi ravnoteže i plastičnosti, daju zadovoljavajuće rezultate za trostepene, četverostepene i petostepene alate. Razmatrani modeli za proračun deformacijske sile vučenja na višestepenim alatima omogućavaju da se pri usvajanju novog proizvoda, a prije izvođenja eksperimenata, na osnovu geometrije alata i radnog predmeta, odredi vrijednost deformacijske sile.

LITERATURA

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

[2] M.Nožić, H.Đukić: Single of total load of rings in plus ring tools, 7th International Research/Expert Conference „Trends in the Development of Machinery and Associated Technology“ TMT 2003, Lioret de Mar, Barcelona, Spain, 2003.

[3] Valiev, S.A.: Kombinovannaja glubokaja vnjitjažka listovnjih materialov, Mašinostroenie, Moskva, 1973.

[4] Đukić H.: Istraživanje metode proračuna optimalne tehnologije izrade elemenata sa redukcijom debljine zida omotača izvlačenjem, Doktorska disertacija, Mostar, 1982.

[5] Popović P.: Istraživanje i razvoj metoda projektovanja i proračuna tehnologije i izrade cilindričnih elemenata metodom dubokog izvlačenja sa redukcijom debljine zida omotača po visini, završni elaborat, Naučnoistraživački projekat, Mostar, 1984.

THERMAL DEGRADATION OF PCL AND PCL/ MICRO AND NANO COMPOSITES

Vesna Ocelić Bulatović*, Emi Govorčin Bajsić, Veljko Filipan, Igor Sutlović, Josipa Galović

University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb, Croatia, vocelic@fkit.hr, egovor@fkit.hr, vfilipan@fkit.hr, isutl@fkit.hr, galovic.josipa@gmail.com

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
In recent years, biodegradable polymers with controllable lifetime have become increasingly important for many applications in the areas of agriculture, biomedical implants and drug release, forestry, wild life conservation and waste management.
Polycaprolactone (PCL) is one of an important group of thermoplastic materials and has recently received much attention because of its flexibility and biodegradability, applying in food packaging, tissue engineering, dressing for wound, and drug delivery. However, some shortcomings such as high cost, low melting temperature and low mechanical properties restrict widespread industrial use of PCL. In order to improve the physical properties of polymer, inorganic particles were usually used. Characterizing the thermal properties of such systems may be useful for the processing of the material and for the prediction of some features during their potential applications as biomaterials.
This paper presents the thermal degradation behavior of PCL and its composites in different atmosphere (nitrogen, oxygen) by thermogravimetric analysis (TGA) under non-isothermal conditions. Composites based on a biodegradable PCL containing 0.5, 1.0 and 2.0 wt % of titanium dioxide (TiO_2) micro and nanoparticles were prepared by melt mixing using a laboratory Brabender mixer.
The TGA results indicate that the thermal stability of the PCL in the both atmosphere is improved by the presence of TiO_2 microparticles compared to the TiO_2 nanoparticles an neat PCL. PCL and its composites undergo completely different degradation processes in nitrogen and oxygen atmosphere. In oxygen atmosphere PCL mainly decompose to CO_2, CO, water and short-chain acids, while in nitrogen atmosphere PCL releases 5-hexerioc acid, CO_2, CO and ε-caprolactone.

Keywords: polycaprolactone, titanium dioxide, composites, thermal degradation, thermogravimetric analysis

INTRODUCTION

In recent years, sustainability, environmental concerns and green chemistry have played a big role in guiding the development of the next generation of materials, products and processes. The persistence of plastics in the environment, dwindling petroleum resources, shortage of landfill space and the concerns over emissions of toxic gases during incineration have fuelled efforts to develop biodegradable polymers from renewable resources [1].
Aliphatic polyesters are among the most promising materials for biodegradable fibers and films [2]. The most popular biodegradable polymers are poly (lactic acid) (PLA), polycaprolactone (PCL), poly(butylene adipate terephthalate) (PBAT) and polyhydroxybutyrate (PHB) that can be produced from renewable resources. They have a wide range of applications in biomedical, packaging and agriculture fields [3].
Polycaprolactone (PCL) is a semi-crystalline linear polyester synthesized by chemical conversion of crude oil, followed by ring-opening addition polymerization of ε-caprolactone. It is characterized by low glass transition temperature (T_g~-60°C), low modulus and high elongation at break. It presents good mechanical properties, has a melting point of about 60°C, and has great potential to be used as biomaterial.
The main disadvantages of PCL reside in its low melting temperature (T_m~60°C) and, mainly, in its low modulus and abrasion resistance. In order to improve the physical properties of polymer, inorganic particles were usually used. The promise of these new composites is controllable combination of the properties of the polymer (flexibility, toughness, and easy processing) and the properties of filler (hardness, durability and thermal stability) [4]. Titanium and its alloys are increasingly used in due to their excellent mechanical properties, and good biocompatibility. Titanium dioxide (TiO_2) is an inert and cheap material, and its well-known non-toxicity (even in nanometric scale) for human related applications allows it's use as an additive in cosmetics, pills or toothpaste [5, 6]. TiO_2 exists in three different crystalline habits: rutile (tetragonal), anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic). Nanoparticles of TiO_2 are generally synthesized using hydrolysis, hydrothermal crystallization and sol-gel methods.
The addition of TiO_2 nanoparticles is in principle beneficial for all the above aspects, provided that an efficient control of the interfacial tensions in the composite formation is achieved.
Generally, the degradation property of bioplastics are of considerable importance to their applications, but specifically the influence of oxygen environment is of interest, because PCL is also used as package material and is decomposed by waste combustion in air.
Besides intensive studies on the biodegradability of aliphatic polyesters, the understanding of thermal stability has importance for processing, application, and recycling.
From an application point of view, a greater surface area is the most important parameter for efficient biomaterials. The properties of the materials strongly depend on the crystallinity, surface morphology and dimensions/sizes [7].
Polymeric nanocomposites combine the excellent flexibility, low density and easy processability of polymers with high strength, rigidity, heat resistance of inorganic materials, and may become the most important and practical materials [8].
The aim of this work was to study the thermal degradation of neat PCL and PCL/TiO_2 micro and nano composites by thermogravimetric analysis (TGA) in nitrogen and oxygen atmosphere.

MATERIALS AND METHODS

Materials

The PCL (Polycaprolactone 440744-500G, average M_n 70 000-90 000 $gmol^{-1}$ by GPC, $M_w/M_n<2$, density 1.145 g/mL at 25°C) was supplied by Sigma-Aldrich, Germany. Titanium dioxide (TiO_2) technical micropowder (denoted as $mTiO_2$, particles 100 nm to several μm) and TiO_2 nanopowder (denotaed as $nTiO_2$, particles 21 nm, commercial grade Aeroxide P25) also supplied by Sigma- Aldrich, Germany were used as the filler.

Sample preparation

Micro and nanocomposites with 0.5, 1.0 and 2.0 wt.% of the TiO_2 micro and nanoparticles were prepared by using a laboratory Brabender mixer at temperature of 120°C with a total time of mixing 5 min. The mixing was performed at two different rotor speeds: 30rpm in the loading step and 60 rpm during mixing. The batch was manually extracted from the mixing chamber, allowed to cool to room temperature in air. Final specimens for all investigations (size 40 mm x 12mm x 1.5 mm) were obtained by compression molding the materials in a hot-plate of a laboratory hydraulic press Dake Model 44-226 at 140°C and then cooling to room temperature under pressure.

Testing methods

In order to study thermal degradation of neat PCL as well as their composites, PCL/TiO_2 micro and nanocomposites, thermogravimetric analysis (TGA) has been carried using a TA Instruments Q500 system analyzer, USA, by the non-isothermal thermogravimetry. Samples of approximately 10 mg were placed in alumina crucibles and tested with a thermal ramp over a temperature range of 25 to 600°C, at a heating rate of 10°C/min in nitrogen and oxygen atmosphere (60 mL/min). The thermal degradation temperatures taken into account were temperature at which 5% weight loss occur ($T_{5\%}$), temperature of maximum rate of decomposition (T_{max}), final degradation temperature (T_f).

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 and Tables 1 and 2 show the TGA and DTG curves and thermal degradation data in nitrogen and oxygen atmosphere for the neat PCL samples.
Under nitrogen atmosphere the TGA curve of neat PCL displays a one-step degradation, a single weight loss phenomenon, corresponding to polymer pyrolysis [9]. The initiation of degradation ($T_{5\%}$) was found to occur at 365.5°C and the final degradation temperature (T_f) was at 426.9°C with a maximum decomposition peak at 410.2°C (T_{max}). The PCL thermal degradation in inert atmosphere (nitrogen) takes place through the rupture of the polyester chain via ester pyrolysis reaction with the release of CO_2, H_20, and formation of carboxylic acid groups. Pyrolysis provokes chain cleavages randomly distributed along the chain, and when two pyrolysis reactions occurs with neighboring ester functions, one of the reaction products is 5-hexenoic acid [9- 12]. Vogel and Siesler studied the thermal decompositions of polycaprolactone through TGA/FT-IR Spectroscopy, proving the decomposition through the characteristic bands and through 2D-correlation analysis [13].

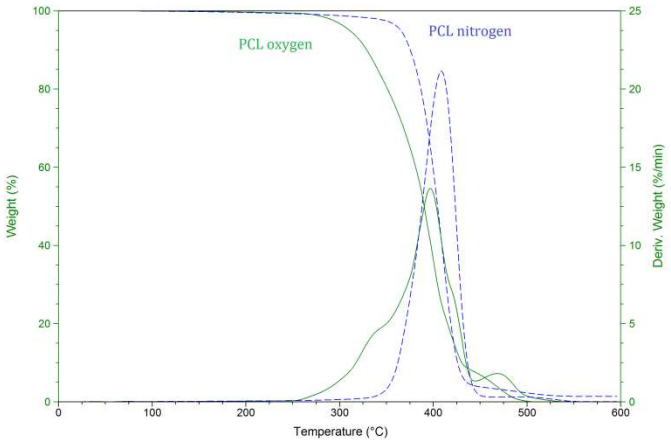


Figure 1. TG and DTG curves of the neat PCL in nitrogen and oxygen atmosphere.

Table 1. TG and DTG results of the neat PCL and PCL/TiO_2 micro and nano composites in nitrogen atmosphere

Sample destignation	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	T_f (°C)	Weight loss (%)	Residue at 600°C (%)
PCL	365.5	410.2	426.9	98.1	0.0
PCL + 0.5 % TiO_2 m	366.7	411.9	434.5	99.0	0.3
PCL + 1.0 % TiO_2 m	375.1	414.5	434.5	98.0	1.3
PCL + 2.0 % TiO_2 m	375.4	414.3	436.5	96.5	3.0
PCL + 0.5 % TiO_2 n	367.3	413.4	440.0	99.0	0.4
PCL + 1.0 % TiO_2 n	368.2	414.4	437.8	98.4	1.2
PCL + 2.0 % TiO_2 n	361.6	413.1	443.0	96.9	2.5

Table 2. TG and DTG results of the neat PCL and PCL/ TiO_2 micro and nano composites, in oxygen atmosphere

Sample designation	$T_{5\%}$ (°C)	T^1_{max} (°C)	T^2_{max} (°C)	T^3_{max} (°C)	T_f (°C)	Weight loss (%)	Residue at 600°C (%)
PCL	310.8	333.2	396.9	471.1	489.4	100.0	0.0
PCL + 0.5 % TiO_2 m	313.6	348.5	387.3	471.1	492.8	99.1	0.4
PCL + 1.0 % TiO_2 m	320.9	363.2	387.1	467.0	493.9	98.6	1.0
PCL + 2.0 % TiO_2 m	316.6	363.3	390.0	472.6	501.0	97.8	1.8
PCL + 0.5 % TiO_2 n	308.9	350.5	377.4	451.4	495.6	98.9	0.6
PCL + 1.0 % TiO_2 n	313.1	344.4	388.6	451.3	496.4	98.6	1.0
PCL + 2.0 % TiO_2 n	316.3	351.5	388.6	450.7	496.7	97.3	2.0

In contrast to the one step decomposition of neat PCL in nitrogen the TGA curve for neat PCL in oxygen atmosphere occurred in three steps of degradation with a three maximum decomposition peaks on the DTG curves (333.2°C, 396.9°C and 471.1°C). During the thermal degradation of PCL in oxygen atmosphere the evolved gases such as carbon dioxide, carbon monoxide, water, and short-chain carboxylic acids [13]. Unger, Vogel and Siesler in their research describe the mechanism of PCL decomposition in nitrogen and oxygen atmosphere, proving through the TGA, DTA diagrams together with Gram Schmidt curves at a particular temperature, recorded simultaneously with the FT-IR spectra [11]. PCL thermal volatilization is accelerated by oxygen as shown by decreases of $T_{5\%}$ by approximately 55°C, from 365.5°C (Table 1) to 310.8°C (Table 2). The chemical reaction between oxygen and the degrading polymer is controlled by the diffusion of oxygen in the condensed phase [9, 14].

The thermal stability of the PCL matrix is moderately improved by the presence of all fumed TiO_2 (Table 1), especially for PCL/ TiO_2 micro composites, in which increase of $T_{5\%}$ of 10°C and T_{max} ca. 4°C are observed. Pyrolysis of PCL in PCL composites occurred at 2-4°C higher temperature than that of pure PCL, probably as a consequence of interactions occurring between PCL and TiO_2. This behavior can be attributed to a certain barrier effect of the TiO_2, accumulating on the surface of volatizing material, towards heat transfer to the polymer and diffusion to the gas phase of volatile decomposition products, which is typical for composites [9, 15].

The addition of micro and nano particles of TiO_2 into PCL and the increases in TiO_2 content increases both the initiation temperature of the degradation process and final decomposition temperature when compared with neat PCL sample, especially in the micro filled composites (Table 1). Likewise, PCL/ TiO_2 composites displays one-step degradation like in neat PCL sample, a single weight loss phenomenon, corresponding to polymer pyrolysis. It is well known that the thermal stability of organic/inorganic composites depends on the interaction between the polymer chains and the inorganic network, and the consequent uniform distribution of the latter in the former [4, 16, 17].

This improved thermal stability can be attributed to a restricted thermal motion of PCL and to the hindered diffusion of volatile decomposition products within the micro and nanocomposite due to homogeneous and fine dispersion of TiO_2 micro and nano particles [8].
For further study of thermal stability of PCL/ TiO_2 micro and nano composites TGA measurements were carried out in the oxygen atmosphere. The corresponding TGA and DTG curves for neat PCL and their composites are shown in Figures 2 and 3. The value of the $T_{5\%}$, T_{max} and T_f for each composites degraded in oxygen atmosphere are listened in Table 2. In the presence of oxygen, the TGA curves of micro and nano composites indicate also three steps of degradation like in the neat PCL sample. The $T_{5\%}$ and final decomposition temperature occur at temperatures much lower compared with those in a nitrogen atmosphere. The micro composites have higher $T_{5\%}$ and T_f data compared with those of the neat PCL. This is irregularly hindered by the stream of evolving gaseous products and char formed by oxidative degradation (typical of composites [9, 14]) which accumulate on the polymer surface and is stable to 400°C, being oxidized to CO, CO_2 and water above 500°C (Fig. 2 and 3).
In the presence of TiO_2 the above described barrier effect extends in air to a shielding action towards diffusion of the reactive gas (oxygen), limiting its contact with the degrading polymer. As a result, volatilization temperatures of PCL/TiO_2 composites are higher than the corresponding temperature of neat PCL, whereas char yield is not affected since the residue at 600°C is that expected from the addition of TiO_2 to PCL.

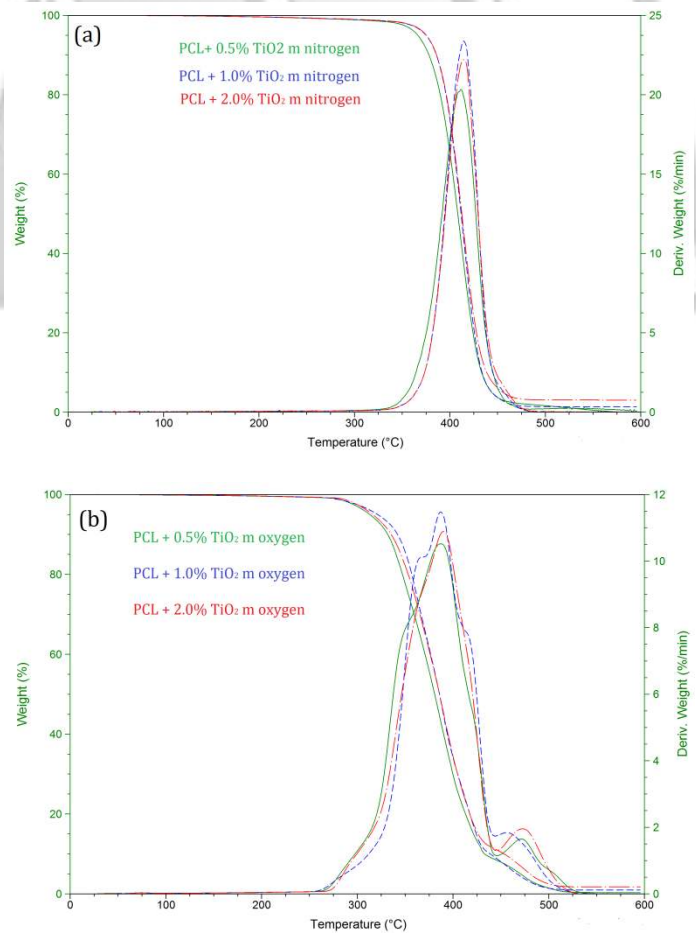
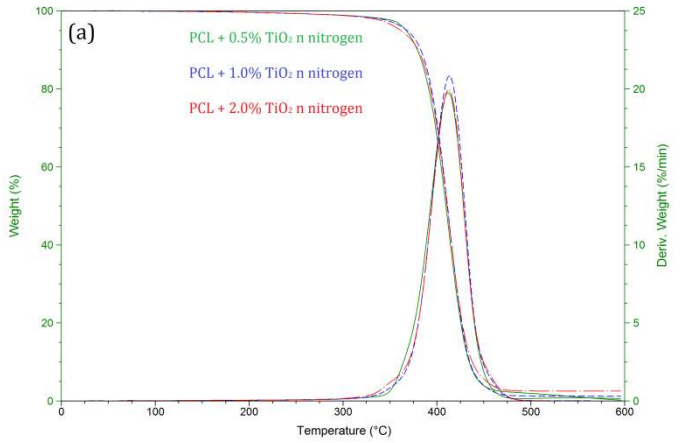


Figure 2. TG and DTG curves of the PCL /TiO_2 micro composites (PCL/TiO_2 m) in (a) nitrogen and (b) oxygen atmosphere



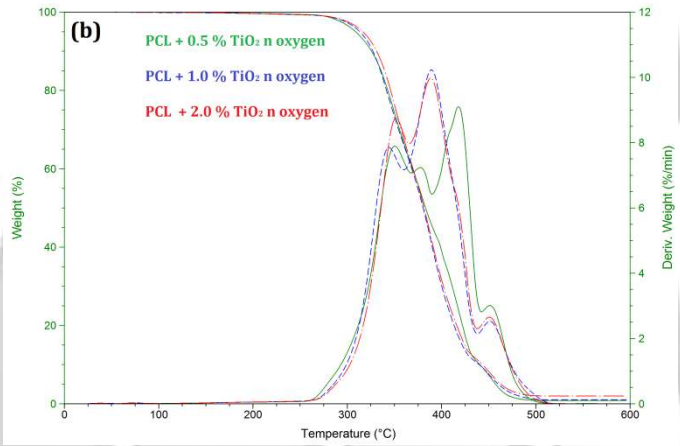


Figure 3. TG and DTG curves of the PCL/TiO_2 nano composites (PCL/TiO_2 n) in (a) nitrogen and (b) oxygen atmosphere

CONCLUSIONS

Polycaprolactone and its composites undergo completely different degradation processes in nitrogen and oxygen atmosphere. The thermal degradation of neat PCL sample occurred at temperature above 310°C in oxygen atmosphere displays three steps of degradation, while in nitrogen atmosphere neat PCL shows better thermal stability increasing the onset decomposition temperature by approximately 55°C and displays one step of degradation. The thermal degradation in nitrogen atmosphere occurred at temperature above 365°C, suggests that the dominant reaction is combination of the random chain scission and PCL mainly decomposes to 5-hexerioc acid, CO_2, CO and ε-caprolactone, while in oxygen atmosphere PCL decomposes to CO_2, CO, water and short-chain acids.

Thermal stability of PCL/ TiO_2 micro and nano composites is improved, probably owing to the fact that the homogeneous and fine dispersion of micro and nanoparticles produces a restricted thermal motion of PCL molecules hindering also a fast diffusion of volatile decomposition products in the material.
The TGA results indicate that the thermal stability of the PCL is improved by the presence of TiO_2 microparticles compared to the TiO_2 nanoparticles.
A more detailed investigation on the potential PCL/TiO_2 composites for different application will be the topic of our further investigations.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the Ministry of Science, Education and Sports of the Republic of Croatia for financial support of these investigations (Project no. 110001).

REFERENCES

aaa. M. A. Abdelwahab, A. Fynn, B.-S. Chiou, S. Imam, W. Orts, E. Chiellini, Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends, Polymer Degradation and Stability, 97 (2012), 1822-1828.
bbb. H. Abe, N. Takahashi, K. J. Kim, M. Mochizuki, Y. Doi, Effects of Residual Zinc Compounds and Chain-End Structure on Thermal Degradation of Poly(ε-caprolactone), Biomacromolecules, 5 (2004), 1480-1488.
ccc. F. Carrasco, P. Pagés, J. Gámez-Pérez, O. O. Santana, M. L. Maspoch, Kinetics of the thermal decomposition of processed poly(lactic acid), Polymer Degradation and Stability, 95 (2010), 2508-2514.
ddd. C. S. Wu, In situ polymerization of titanium isopropoxide in polycaprolactone: Properties and characterization of the hybrid nanocomposites, Journal of Applied Polymer Science, 92 (2004), 1749-1757.
eee. G. J. Nohynek, J. Lademann, C. Riband, M. S. Roberts, Grey goo on the skin? Nanotechnology, cosmetic and sunscreen safety, Critical Reviews in Toxicology, 37(2007), 251-277.
fff. A. M. Bonilla, M. L. Cerrada, M. Fernández-García, A. Kubacka, M. Ferrer, M. Fernández-García, Biodegradable Polycaprolactone-Titania Nanocomposites: Preparation, Characterization and Antimicrobial Properties, International Journal of Molecular Science, 14 (2011), 9249-9266.
ggg. K. K. Gupta, A. Kundan, P. K. Mishra, P. Srivastava, S. Mohanty, N. K. Singh, A. Mishra, P. Maiti, Polycaprolactone composites with TiO_2 for potential nanobiomaterials: tunable properties using different phases, Physical Chemistry Chemical Physics, 14 (2012), 12844-12853.
hhh. M. Avella, F. Bondioli, V. Cannillo, E. Di Pace, M. E. Errico, A. M. Ferrari, B. Focher, M. Malinconico, Poly(ε-caprolactone)-based nanocomposites:

Influence of compatibilization on properties of poly(ε-caprolactone)-silica nanocomposites, Composite Science and Technology, 66 (2006), 886-894.

iii. K. Fukushima, D. Tabuani, C. Abbate, M. Arena, P. Rizzarelli, Preparation, characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica, European Polymer Journal, 47 (2011), 139-152.

jjj. K. Fukushima, D. Tabuani, G. Camino, Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite, Materials Science and Engineering: C, 29 (2009), 1433-1441.

kkk. M. Unger, C. Vogel, H. W. Siesler, Molecular Weight Dependence of the Thermal Degradation of Poly(ε-caprolactone): A Thermogravimetric Differential Thermal Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study, Applied Spectroscopy, 64 (2010), 805-809.

lll. O. Persenaire, M. Alexandre, P. Degee, P. Dubois, Mechanism and Kinetics of Thermal Degradation of Poly(ε-caprolactone), Biomacromolecules, 2 (2001), 288-294.

mmm. C. Vogel, H. W. Siesler, Thermal Degradation of Poly(ε-caprolactone), Poly(L-Lactic acid) and their Blends with Poly(3-hydroxy-butyrate) Studied by TGA/FT-IR Spectroscopy, Macromolecular Symposia, 265 (2008), 183-194.

nnn. M. Zanetti, G. Camino, P. Reichert, R. Mülhaupt, Thermal behaviour of poly(propylene) layered silicate nanocomposites, Macromolecular Rapid Communications, 22 (2001), 176-180.

ooo. H. Tsuji, Y. Tezuka, Alkaline and enzymatic degradation of L-lactide copolymers, Macromolecular Bioscience, 5 (2005), 135-148.

ppp. Y. Wei, D. Yang, R. Bakthvatchalam, Thermal stability and hardness of new polyacrylate-SiO_2 hybrid sol-gel material, Materials Letters, 13 (1992), 261-266.

qqq. W. Que, Z. Sun, Y. Zhou, Y. L. Lam, Y. C. Chan, C. H. Kam, Optical and mechanical properties of TiO_2/SiO_2/organically modified silane composite films prepared by sol-gel processing, Thin Solid Films, 359 (2000), 177-183.

THE EFFECT OF HEAT TRETMENT ON THE COMPRESSION STRENGTH AND DEFORMATION BEHAVIOR OF ALUMINIUM ALLOY FOAMS

Ľubomír Orovčík[1,2], Roman Florek[1], Martin Nosko[1], František Simančík[1], Jaroslav Jerz[1]

[1]Institute of Materials & Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences
Račianska 75, 83102 Bratislava 3, Slovakia (lubomir.orovcik@savba.sk)
[2]Faculty of Materials Science and Technology STU in Trnava
Paulínska 16, 917 24 Trnava, Slovakia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Compression strength of the aluminum foam in hand with deformation behavior is a key feature which determines its use as energy absorbing elements. This contribution deals with the effect of the foamable precursor chemical composition on the compression strength and the expansion ability. The samples of aluminium foam with the chemical composition corresponding to A6060 and A7075 alloys were manufactured for this purpose. The chemical composition of the samples was analyzed through the EDX analysis. The expansion ability of the samples was measured on the experimental expandometer. Non-destructive observation of the porous structure was performed through 3-d computer tomography. In order to observe the effect of the heat treatment on the compression strength, deformation behavior and micro-hardness, an appropriate T6 treatment for A6060 and A7075 samples has been used. Finally, the static compression strength was measured and evaluated.

Key words: aluminium foam, compression strength, deformation behavior, energy absorbing elements

INTRODUCTION

Aluminum foams can be effectively used for crash absorption applications. Their cellular structure offers ability to absorb kinetic energy at nearly constant stress in wide deformation range and also their application in lightweight constructions and machine components with request to enhanced vibration damping and sound absorption is very advantageous and promising. Most commonly used alloys for foaming are casting alloys AlSi7 and AlSi10. The foams prepared by foaming of these alloys are brittle and their compression strength can be improved by tailoring of shape and distribution of the pores throughout the entire volume of the foam components. Moreover, in general, mechanical properties of metallic foams can be significantly improved by chemical composition of used alloy or by its commonly used heat treatments. The differences in expansion kinetics and deformation behavior of heat treatable aluminium alloys have been outlined in this contribution. The effect of heat-treatment on the compression strength of the foam made of AA7075 has received little attention of scientific community up to now. Therefore, the aim of this contribution is focused to study the deformation behavior of heat treatable aluminium foams made from both AA6060 and AA7075 aluminium alloys in dependence on the alloy composition and energy absorption ability of the foam structure.

EXPERIMENTAL

Metal powders from Mepura Metallpulver GmbH Ranshofen (Austria) were used to manufacture foamable precursor of chemical composition corresponding to conventionally produced alloys AA6060 and AA7075. The constant amount of 0.8 wt.% of foaming agent TiH_2 from Chemetall GmbH was admixed into each powder mixture. Alloys were prepared through the mixing of the above mentioned powders. Afterwards, the final mixtures were cold isostatic compacted into billets with dimension of 30 mm in diameter and subsequently hot extruded into profile of the rectangular cross-section 5 x 20 mm. Hot extrusion temperature was 400°C for AA6060 and 375°C for AA7075. Subsequently, foam samples with the diameter of 30 mm and the length of 45 mm with two different densities (0.4 g/cm^3 and ~0.7 g/cm^3) were manufactured in resistant furnace to obtain statistically valuable amount of data. To reveal their 3-d porous structure a non-destructive 3-D computed tomography was performed on Nanotom 180 GE Phoenix. Precipitation hardening T6 was applied on selected samples. RTG analysis was used to estimate fine reinforcing phases Mg_2Si and $MgZn_2$, which were created during the T6 heat treatment (see also Table 2). For this purpose, XRD device has been used. An effect of the heat treatment on the microhardness was measured according to Vickers method on hardness tester FM-ARS-9000. The samples were always loaded by 5 pounds load (0.049 N) for 10 seconds. Compression strength of the foam samples were estimated via uniaxial compression tests [16, 26]. The static compression strength tests were performed on a strength testing device Zwick with maximum testing force 100 kN at the strain rate 0.033 s^{-1}. The force-deformation curves were recorded in this case. Obtained records were used for the study of the deformation behavior. Experiments were performed on the samples with the surface skin.

RESULTS

Generally, the compression stress-strain curves obtained from static compression tests of the foam structure can be divided into following three stages [9, 17-19, 24]:

(1) ***Quasi elastic part.*** This stage is characterized by an elastic deformation of the cell walls. The cracks, which are present in the cell walls, are step by step closed by increasing compression stress what causes a permanent plastic deformation of the foam sample. This stage ends at so called collapse stress [8]. It is a stress level at which first layer of the pores collapses.

(2) ***Plateau part.*** This stage is characterized by a deformation at almost constant stress level; stepwise collapse of individual pore layers. The stress-strain profile is very sensitive on properties of the cell wall material [7]. The hardness, strength and density of the foam sample have very important effect in this case.

(3) ***Densification part.*** Typical for this stage is a continuous and relatively rapid stress increase. Foam structure is compacted in whole sample volume; all pore layers are collapsed [20-22, 26].

Effect of the alloy composition and heat treatment on the deformation behavior is shown in **Fig. 1**. Experiments on the lower density foam (below 0.5 g/cm^3) have shown significantly higher collapse stress for the heat treated samples compared to untreated foam. However, the collapse stress was followed in both cases by a sudden stress drop. In case of the heat treated AA6060 sample; the stress dropped down nearly to the collapse stress level of the as-foamed AA6060 foam. The following deformation in the plateau region was accompanied by smaller stress drops caused by brittle breaking of the pore layers. There was also observed a little disintegration of the sample during the experiment.

In case of the heat treated AA7075 sample, the stress drop after reaching the collapse stress was more intensive followed by brittle deformation in the plateau region and disintegration of the sample that lowered energy absorption ability, especially in the second half of the plateau region. As can also be seen on the stress-strain profiles in **Fig. 1**, except the higher collapse stress, there was observed no significant beneficial effect of the additional heat treatment and the brittle deformation mechanism on the energy absorption ability. In this case, as-foamed AA6060 sample with a ductile deformation mechanism showed the most uniform stress-strain profile with long plateau and energy absorption ability.

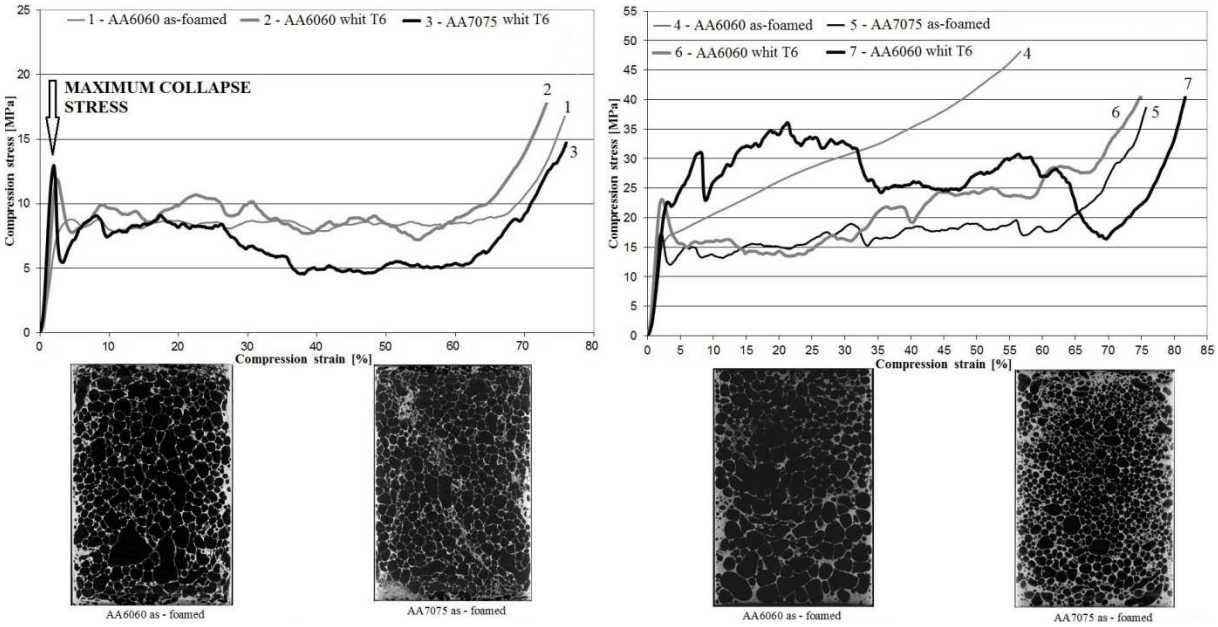


Fig. 1 *Compression stress vs. strain curves for foams of AA7075 and AA6060 alloy with images of the porous structure obtained through 3-D computed tomography.*

As can be seen on figures from the tomography, in case of low density foams porous structure of AA7075 samples; compared to AA6060 sample; consists of smaller pores. There were also larger pores observed in the structure of AA6060 samples. Porous structure of higher density samples differed more significantly. AA6060 sample consisted of larger and asymmetrically distributed pores. AA7075 sample consisted of small pores which were symmetrically distributed. The differences of the foam structure can be attributed to the foaming kinetics which has to be studied in detail and typical foam kinetics of these two different alloys is shown on **Fig. 2**.

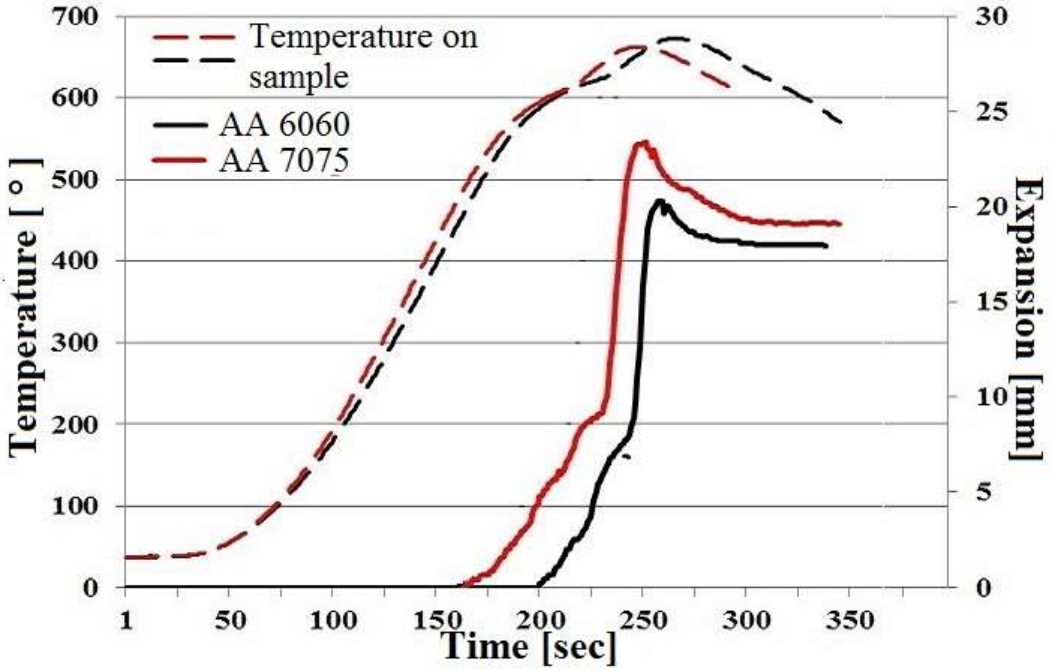
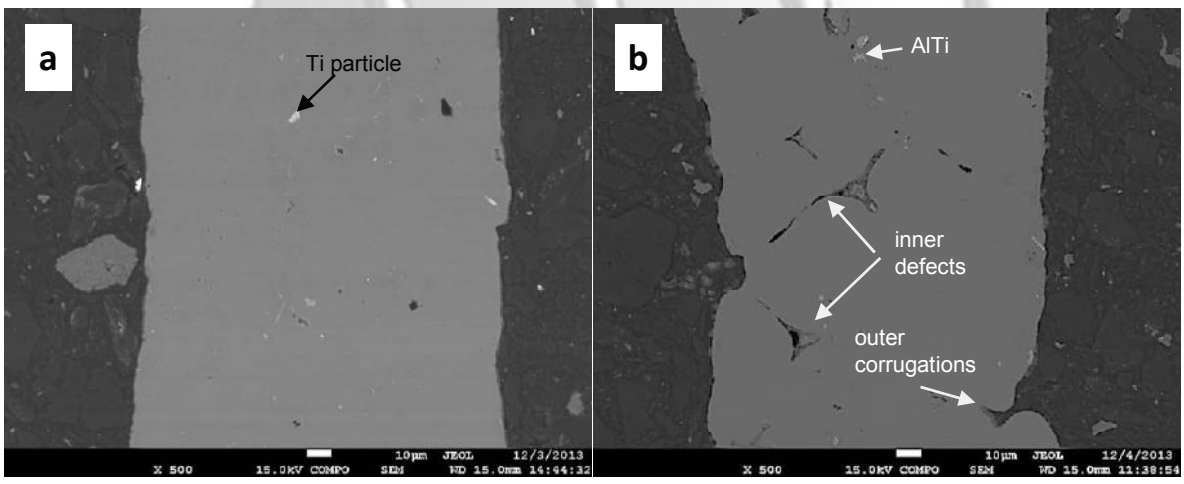


Fig. 2 *Foam kinetics of AA6060 and AA7075*

The difference of kinetics is mainly due to the chemical composition. In case of AA7075 alloy is the melting point lower than in case of AA6060 alloy which lead to different foam structure because of releasing gas from blowing agent which started to release almost in the same time as in the case of the precursor made of AA7075 alloy in semi-solid state.

On **Fig. 3**, there are presented typical cell wall cross-sections of AA6060 and AA7075 sample. As can be seen, the cell wall of A6060 sample contains significantly fewer defects (inner voids and micro pores) and less micro corrugations compared to AA7075 sample.



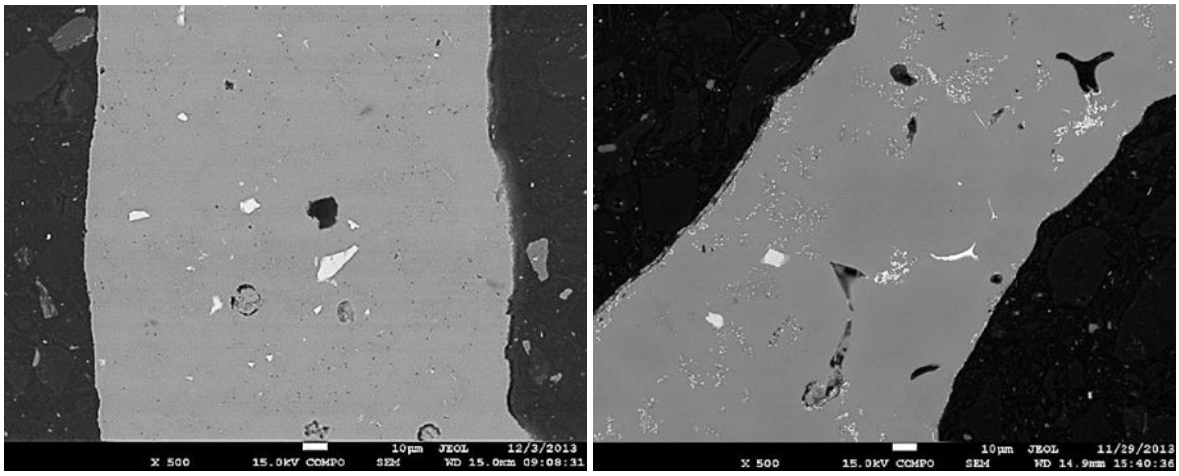


Fig. 3 *Typical cell wall cross-section of AA6060 (a) and AA7075 (b) foam. (up after heat treatment and down before heat treatment).*

As can be seen on the **Fig. 4**, there are also Ti particles presented within the cell walls as remnants from the foaming agent TiH_2. These particles have partially or fully reacted with the matrix and created intermetallic AlTi blocky particles.

Subsequent experiments on the samples with higher density have shown more significant differences in the collapse stress value and absorbed deformation energy as seen in **Fig. 1**. Heat treated AA7075 sample reached highest collapse stress value and long plateau accompanied with a strong force drops. These drops resulted from disintegration of the sample during compression due to high brittleness of the foam structure. As-foamed AA7075 sample deformed more uniformly without the strong force drops if compared to the heat treated AA7075, however at lower stress. There was also observed a little disintegration of the samples during the experiment, which allowed reaching the long plateau. The plateau lengths of the heat treated as well as as-foamed AA7075 sample were comparable **Tab. 1**. Moreover, the heat treatment T6 causing the precipitation hardening increased the hardness and thus also brittleness of the heat treated samples through the presence of the phases $MgZn_2$ and Mg_2Si. Measured hardness values are listed in **Fig. 5**.

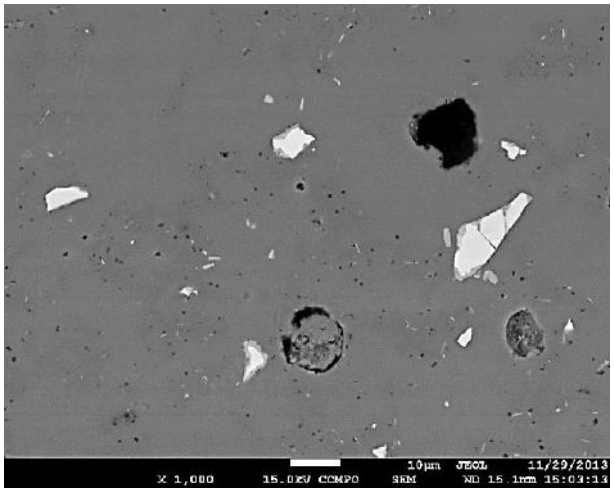


Fig. 4 *Detail of disintegration of Ti particle*

Table 1: *List of measured and calculated values.*

No.	Alloy	Heat treatment (T6)	Densisty (g/cm^3)	Absorbed deformation energy (KJ)	End of plateau (%)
1	AA6060	as-foamed	0,45	181	69
2	AA6060	T6	0,42	182	65
3	AA7075	T6	0,43	147	70
4	AA6060	as-foamed	0,75	108*	no plateau
5	AA7075	as-foamed	0,72	320	62
6	AA6060	T6	0,69	420	67
7	AA7075	T6	0,72	603	70

*at compression stress 25 MPa

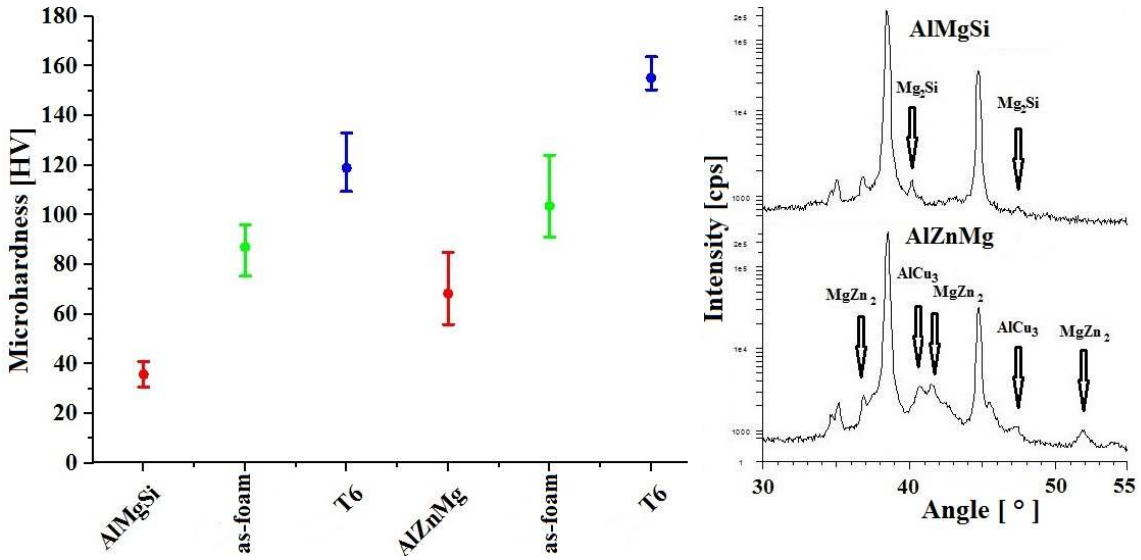


Fig. 5 *Microhardness measured on pore walls before and after T6 also on prepared precursors (red lines).*

Experiments performed on the AA6060 samples have shown, compared to lower density, more significant differences in the stress-strain profiles. As-foamed AA6060 sample deformed as ductile foam with unclear collapse stress and subsequent continuous force increase. Heat treated AA6060 sample reached higher collapse strength. There were also observed force drops on the stress-strain profile. Plateau length was shorter compared to the heat treated AA7075 sample. The strong sample disintegration accompanied with the strong force drops of the AA7075 samples can also be explained through the defects in the cell walls and higher hardness.

CONCLUSIONS

It can be concluded that T6 heat treatment of the foam samples with density (~0.4 g/cm^3) has not resulted significantly positive effect on the energy absorption ability. Ductile deformation of foam structure has been shown as convenient mechanism for this density foams. In case of density (~0.7 g/cm^3), T6 heat treatment has already contributed to enhancement of the energy absorption ability. Contrary to the low density foams, brittle deformation in hand with higher strength of the foams with higher density has been shown as important for the enhancement of the energy absorption ability. There was also observed a strong disintegration of the heat treated AA7075 sample what can also be attributed to the defects in the cell walls. However, heat treated AA7075 sample absorbed largest amount of the deformation energy. The undesirable disintegration of the foam structure could be partially eliminated by a proper design of the crash absorption element.

ACKNOWLEDGEMENTS

This contribution was elaborated with financial support of European Regional Development Found under the contracts “ITMS 26240220073 – Competence centre for new materials, advanced technologies and power engineering (KC – Bratislava)” and “ITMS 26220220154 – Competence centre for industrial R&D in the field of light metals and composites (KC – Žiar)“.

REFERENCES

[1] Gibson, L. J., Ashby, M.F.: "Cellular Solids", Oxford, Pergamon Press, 1988.
[2] Ashby, M.F., Evans, A., Fleck, N. A ., Gibson, L.J., Hutchinson ,J.W., Wadley, H.N.G.: "Metal Foams - A design guide" Butterworth-Heinemann, 2000.
[3] Banhart, J.: Prog. Mater. Sci., 46 (2001), pp. 559–632.
[4] Simančík, F., Jerz, J.: Aluminium foam – a new light weight structural material. Kovové materiály, Volume 35, 1997, No. 4
[5] Simančík, F., Banhart, J., Ashby, M.F., Fleck, N.A: (Eds.), Metal Foam and Porous Metal Structure, MIT-Verlag, Bremen (1999), pp. 235–240.
[6] Evan, G.: Multifunctionality of cellular metal systems. Prog Mater Sci 1999; 43: pp. 171–221.
[7] Florek, R.: Compression test evaluation method for aluminium foam parts of different alloys and densities., Powder Metallurgy Progress, Vol.10 ., No 4., 2010.
[8] Nosko, M., Simančík, F.: Reproducibility of aluminum foam properties: Effect of precursor distribution on the structural anisotropy and the collapse stress and its dispersion., Mater. Sci. Eng. A 527 (2010), pp. 5900–5908.
[9] Thornton, P.H., Magee, C.L.: The deformation of aluminum foams. Metallurg Mater Trans 1975; A6:1253–63.
[10] Lehmhus, D., Banhart , J.: Properties of heat-treated aluminum foams. Materials Science and Engineering A349 (2003), pp. 98-110.
[11] Campana, F., Pilone, D.: Effect of heat treatments on the mechanical behavior of aluminium alloy foams. Scripta Materialia 60 (2009), pp. 679–682.
[12] Yongliang, Mu., Guangchun, Y.: Deformation mechanisms of closed-cell aluminum foam in compression, Scripta Materialia 63 (2010), pp. 629–632.
[13] Zhihua, W., Zhiqiang, Li.: Effect of heat treatments on the crushing behaviour and energy absorbing performance of aluminium alloy foams, Materials and Design 30 (2009), pp. 977–982.
[14] García, M. F., Fromme, M., Banhart, J., Banhart,J ., Fleck, N.A., Mortensen, A. (Eds.), Cellular Metals, MIT-Verlag, Berlin (2003), p. 89.
[15] Matijasevic, B., Fiechter, S.: Proc. Int. Conf. Powder Metallurgy, Vienna, 17–21 October, 2004, to be published.
[16] DIN 50134, Testing of metallic materials-Compression test of metallic cellular materials, 2008.
[17] Ramamurty, U., Paul, A.: Acta Mater. 52 (2004), pp. 869–876.
[18] Koza, E., Leonowicza, M., Wojciechowskia, S., Simancik, F.: Mater. Lett. 58 (2003), pp. 132–135.
[19] Helfen, L., Baumbach, T., Stanzick, H., Banhart, J.: Adv. Eng. Mater. 4 (2002), pp. 808–813.
[20] Bastawros, A.F., Bart-Smith, H., Evans, A.G., J. Mech.: Phys. Solids 48 (2000), pp. 301–322.
[21] Kolluri, M., Mukherjee, M., Garcia, M. F., Banhart, J., Ramamurty, U.: Acta Mater. 56 (2008), pp. 1114–1125.
[22] Kumar, P.S., Ramachandra, S., Ramamurty, U.: Mater. Sci. Eng. A 347 (2003), pp. 330–337.
[23] Duarte, I., Banhart, J.: Study of aluminium foam formation-kinetics and microstructure, Acta mater. 48 (2000), pp. 2349–2362.

[24] Mukherjee, M., Kolluri, M.: Strain hardening during constrained deformation of metal foams – Effect of shear displacement., Scripta Materialia Volume 61, Issue 7, October 2009, pp. 752–755.
[25] Duarte, I.: Foaming of AA 6061 using multiple pieces of foamable precursor., Volume 438, 5 December 2013, pp. 47–55.
[26] Reglero, J.A.: Design and testing of an energy absorber prototype based on aluminum foams., Materials & Design Volume 31, Issue 7, August 2010, pp. 3568–3573.

SHEAR PROPERTIES DETERMINATION OF E-GLASS WOVEN FABRICS BY RHOMBUS FRAME EXPERIMENT

ODREĐIVANJE POSMIČNIH SVOJSTAVA E-STAKLENIH TKANINA POMOĆU ROMB-OKVIRA

Željko Penava[1], Diana Šimić Penava[2], Marija Nakić[3]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz b. Filipovića 28a, 10000 Zagreb, Hrvatska
[2] Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Kačićeva 26, 10000 Zagreb, Hrvatska
[3] Sveučilište u Mostaru, Trg hrvatskih velikana 1, 88000 Mostar, BiH

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Shear behaviour is one of the most important mechanical characteristics that contribute to the performance and appearance of woven fabrics. This paper describes an experimental study on the pure shear properties of E-Glass woven fabric by picture frame test. Pure shear is equivalent to the simultaneous stretching and pressure with equal intensity in mutually vertical directions. During shear deformation, the fabric yarns experience large angular change between warp and weft yarns. The picture frame test is one of the fundamental methods to characterize the in-plane shear behaviour of woven fabrics and can produce a quite uniform shear deformation state in the fabric sheet. Tests are conducted on specimens of different sizes and yarn count of E-glass fabric plain weave. A fabric specimen is clamped within a square frame hinged at each corner. The two diagonally opposite corners are then displaced using a tensile tester. A tensile force F is applied across diagonally opposing corners of the picture frame rig causing a vertical displacement of crosshead fixture. The picture frame move from an initially square configuration into a rhomboid. Based on the measured values of tensile force and the belonging vertical displacements, shear angles and belonging shear forces and shear stresses, were calculated and shown on diagrams.

Keywords: E-glass woven fabric, rhombus frame experiment, pure shear, shear angle, shear force

Sažetak
Posmik je jedan od najvažnijih mehaničkih svojstava tkanine koji utječe na njezino ponašanje i izgled. U radu je opisano eksperimentalno istraživanje posmičnih svojstava E-staklene tkanine koja je u stanju čistog posmika u romb-okviru. Čisti posmik je ekvivalentan istodobnom rastezanju i pritisku jednakog intenziteta u međusobno okomitim smjerovima. Za vrijeme posmične deformacije dolazi do velike promjene kuta između osnovinih i potkinih niti. Romb-okvir je jedna od temeljnih metoda za karakterizaciju stanja čistog posmika u ravnini tkanine pri čemu je stanje deformacije u tkanini jednoliko. Ispitivanja su provedena na uzorcima različitih dimenzija i finoća od E-staklene tkanine u platnenom vezu. Uzorci tkanine su učvršćeni u okviru koji je postavljen u kidalici. Mjeri se veličina vlačne sile koja djeluje na dijagonalno suprotnim kutovima okvira i uzrokuje vertikalni pomak vrhova okvira i promjenu oblika okvira iz kvadrata u romb. Na temelju dijagrama izmjerenih veličina vlačne sile i pripadnog vertikalnog pomaka izračunavaju se kutovi posmika i pripadne posmične sile kao i posmična naprezanja, te prikazuju dijagramima.

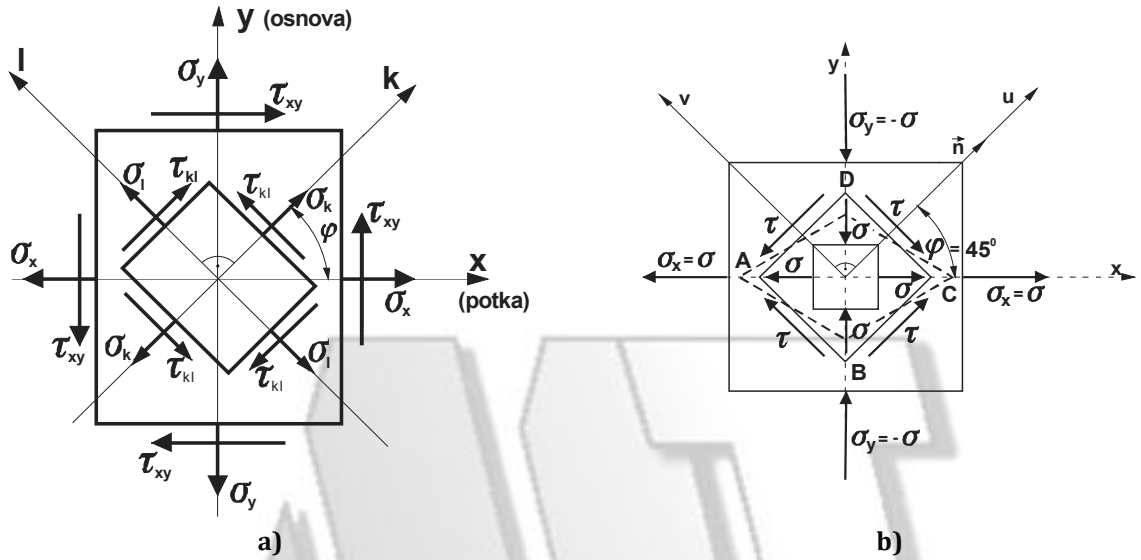
Ključne riječi: E-staklena tkanina, romb-okvir, čisti posmik, kut posmika, posmična sila.

UVOD

U praktičnoj uporabi, tekstil je podvrgnut širokom rasponu složenih deformacija, pa su posmična svojstva tkanine važna u praktičnoj primjeni. Stoga je važno što bolje razumijevanje parametara koji utječu na ponašanje tih materijala. Posmik je jedan od najvažnijih mehaničkih svojstava tkanine koji utječe na njezino ponašanje i izgled [1, 2]. Tijekom posmične deformacije dolazi do velike promjene kuta između niti osnove i potke. U literaturi su navedene metode ispitivanja posmičnih svojstava tkanina uključujući dvoosna vlačna ispitivanja, vlačna ispitivanja u raznim smjerovima i ispitivanja pomoću romb-okvira [3, 4]. Mehanizam ponašanja tkanina kod smicanja su počeli proučavati Go i sur. [5], Morner i Eeg-Olofsson [6, 7]. Svaki od njih je uveo uređaje za mjerenje posmika i posmičnih svojstava tkanine. Kasnije se u literaturi koristila kvalitativna metoda za opisivanje posmičnih svojstava tkanina pomoću određenih modela [8]. Dokazano je da otpornost na trenje kod rotacije niti na točkama križanja u tkanini u cijelosti određuje histerezu koja nastaje tijekom posmika. Osim toga, postojeća literatura pokazuje da mehanizam posmika utječe na drapiranje i gipkost tkanine [9]. Posmične deformacije tkanina također utječu na savijanje i vlačna svojstava tkanina u različitim smjerovima, a ne samo u smjeru osnove i potke [10].
Kilby [11] polazi od klasične teorije elastičnosti s pretpostavkom da je tkanina anizotropni materijal s dvije ravnine simetrije koje su okomite jedna na drugu. Koristio je jednostavan rešetkasti model za tkanine i analizirao odnos naprezanja i deformacija u ravnini. Mjerio je vlačna svojstva tkanina u proizvoljnom smjeru djelovanja vlačne sile. Primijetio da postoji veza između Poissonova koeficijenta, modula smicanja i modula elastičnosti tkanine. Pokazao je da se posmična krutost može izračunati iz vlačnih svojstava tkanine pod kutom 45° u odnosu na ravninu ploče. Trodimenzionalna deformacija obično se odvija u odjeći tijekom pokreta tijela i može uključivati ne samo istezanje u proizvoljnim smjerovima, nego i posmik, savijanje i tlak. Ponašanje tkanine u glavnim smjerovima (smjer osnove i potke) koja je opterećena na posmik još uvijek dobiva veliku pozornost jer posmik jako utječe na ponašanje tkanine. Budući da je anizotropija karakteristika tkanina [12] koja utječe na njezina fizikalna i mehanička svojstva treba odrediti posmična svojstva tkanina u različitim smjerovima. Ovo inženjersko svojstvo su proučavali mnogi znanstvenici [13, 14]. Određivanje posmičnih naprezanja i deformacija u različitim smjerovima uključuje složene mehanizme koji daju podatke o posmičnim svojstvima tkanine u različitim smjerovima, gdje se kutovi između dva sustava niti na mjestima (ili u točkama) njihovog križanja mijenjaju.
Zbog svojstvene prirode tekstila točno i pouzdano određivanje kuta posmika i posmičnih naprezanja je težak zadatak. Za eksperimentalno određivanje posmičnih svojstava E-staklenih tkanina koristit će se romb-okvir. Ispitivanje pomoću romb-okvira je zahtjevan eksperiment čije je postavljanje vrlo složeno, ali omogućuje praćenje pojave čistog posmika u E-staklenoj tkanini koja se ispituje. Cilj ovog rada je određivanje kuta posmika, posmične sile i posmična naprezanja u E-staklenoj tkanini kada se nalazi u stanju čistoga posmika tijekom ispitivanja u romb-okviru, te određivanje utjecaja finoće pređe i veličine uzorka na posmična svojstva.

STANJE ČISTOG POSMIKA

E-staklene tkanine su elastični ortotropni materijali koji se definiraju kao ortototropne ploče s dvije međusobno okomite ravnine elastične simetrije [15, 16]. Te ravnine elastične simetrije su ravnine ortotropije, a njihovi presjeci su glavne osi. Os *x* je u smjeru potke, a os *y* je u smjeru osnove tkanine, sl. 1a. U proizvoljnom presjeku napregnutog uzorka E-staklene tkanine općenito djeluju normalna naprezanja σ_x, σ_y i posmična naprezanja τ_{xy}, odnosno σ_k, σ_l, τ_{kl}. Samo za posebno stanje ravninskog naprezanja za koje je prva invarijanta naprezanja jednaka nuli, može se odrediti ravnina u kojoj djeluju samo posmična naprezanja, a normalna naprezanja su jednaka nuli.



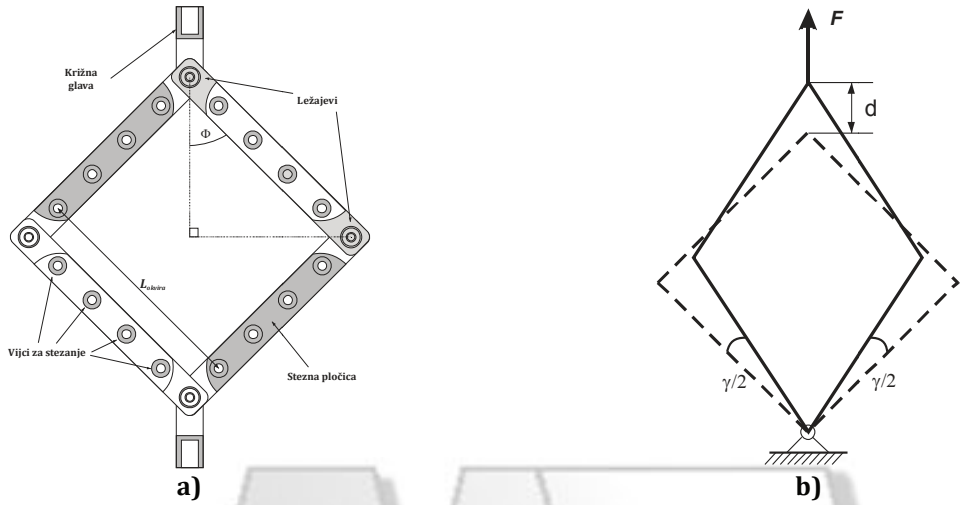
Slika 1. Element tkanine: a) ravninsko stanje naprezanja uzorka tkanine, b) stanje čistog posmika

Promatraju se uzorci E-staklenih tkanina oblika paralelopipeda na čijim pobočkama djeluju samo normalna naprezanja $\sigma_x=\sigma$ i $\sigma_y=-\sigma$, slika 1b. U ravnini čija normala $\vec{n}$ zatvara kut $\varphi=45^0$ s osi x, prema izrazu (1) normalno je naprezanje $\sigma_u=0$, a posmično naprezanje $\tau_{uv}= \tau= -\sigma$.

$$\sigma_u = \sigma \cdot \cos 2\varphi \quad ; \quad \tau_{uv} = -\sigma \cdot \sin 2\varphi \tag{1}$$

Takav slučaj naprezanja se naziva čisti posmik. Ako se izreže kocka sa stranicama okomitim na osi *x* i *y*, na tim bi stranicama djelovala samo normalna naprezanja jednaka po veličini, ali suprotnog smjera, slika 1b. Prema tome, čisti posmik je ekvivalentan istodobnom rastezanju i pritisku s jednakim intenzitetom u međusobno okomitim smjerovima. Pri tome je relativna promjena volumena $\varepsilon_v=0$. Posmična naprezanja mijenjaju samo oblik tijela, a ne mijenjaju njegov volumen.
Osnovna metoda za ispitivnje posmičnog ponašanja tkanine u ravnini je pomoću romb-okvira. Kod te metode duljina pređe u osnovi i potci ostaje konstantna za vrijeme deformacije tkanine. Dolazi do pojave posmične deformacije tkanine bez produljenja pređe. Shematski prikaz romb-okvira za ispitivanja prikazan je na slici 2a. Vlačna sila *F* djeluje na dijagonalno suprotnim kutovima okvira uzrokujući promjenu oblika okvira koji iz početnog kvadratnog oblika prelazi u romboid, slika 2b. Uzorci materijala čije su strane odrezane paralelno sa smjerom niti osnove i potke su učvršćeni u romb-okvir i pri djelovanju vlačne sile se nalaze u stanju čistog posmika.

Za vrijeme smicanja dolazi do pojave rotacije između niti osnove i potke i ta promjena pravog kuta između dva sustava niti se naziva kut posmika γ, rad. Kut posmika je nula za početno stanje tkanine kada su niti osnove i potke međusobno okomite. Rezultati mjerenja se prikazuju dijagramom ovisnosti između posmične sile i kuta posmika.



Slika 2. Ispitivanje romb-okvirom: a) shematski prikaz, b) deformirani okvir pri djelovanju vlačne sile

Kut posmika γ, rad se računa iz geometrije romb-okvira kao [14]

$$\gamma = \frac{\pi}{2} - 2 \cdot \Phi \tag{2}$$

$$\cos \Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{d}{2 \cdot L_{okvir}}, \tag{3}$$

gdje su: Φ – kut okvira koji se računa pomoću izraza (3), L_{okvir}=150 mm je duljina stranice okvira (udaljenost od osi do osi ležajeva), d- vertikalni pomak križne glave okvira pri djelovanju vlačne sile, sl. 2b.
T_s , N je posmična sila u uzorku tkanine koja se računa izrazom (4) pomoću izmjerene vrijednosti vlačne sile F koja djeluje na povlačenje romb-okvira

$$T_s = \frac{F}{2 \cdot \cos \Phi}. \tag{4}$$

Posmično naprezanje τ, N/mm^2 E-staklene tkanine se može izravno izračunati pomoću posmične sile. Posmična deformacija je jednaka kutu posmika γ. Pretpostavlja se da je debljina tkanine t, mm konstantna tijekom posmika. Tada se posmično naprezanje računa pomoću izraza (5)

$$\tau = \frac{T_s}{L_{tkanina} \cdot t}, \tag{5}$$

gdje je L_{tkanina} , mm duljina stranice deformiranog uzorka.

EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada ispituje se utjecaj finoće pređe i veličine uzorka E-staklene tkanine na njezina posmična svojstva. Pokusi su izvedeni pomoću romb-okvira. Pri tom ispitivanju mjerene su veličine vlačnih sila povlačenja romb-okvira i pripadni vertikalni pomaci križne glave okvira, sl. 2b. Za provođenje ovog istraživanja na raspolaganju su bile dvije E-staklene tkanine u platnenom vezu, komercijalnog koda RT koje proizvodi Kelteks d.o.o. Finoća pređe je 600 i 1200 tex, a njihovi uzorci su označeni oznakama RT300 i RT600. Osnovni parametri analiziranih E-staklenih tkanina prikazani su u tab. 1.

Tablica 1. Osnovni parametri strukture E-staklene tkanine

Oznaka tkanine	Finoća pređe osnove i potke, T_t, tex	Debljina tkanine, t, mm	Masa, m, g/m^2
M3 (RT300)	600tex	0,42	300
M6 (RT600)	1200tex	0,78	600

Za ovo ispitivanje izrezani su kvadratni uzorci isječenih kutova dviju različitih veličina. Uzorci dimenzija 40x40 mm i 80x80 mm ukliješteni su u romb-okvir veličine 150x150 mm, sl 3a, 3b.



a) **b)**

Slika 3. Ispitivanje romb-okvirom: a) uzorak veličine 80x80 mm, b) uzorak veličine 40x40 mm

Uzorci su učvršćeni u romb-okvir tako da su stranice okvira paralelne s nitima osnove i potke. Okvir se tada postavlja u kidalicu koji radi na principu konstantne brzine deformacije.

Za svaku vrstu tkanine su provedena po tri mjerenja. Prvo se prazni okvir (bez uzorka tkanine) pričvsti u kidalicu pomoću križnih glava. Udaljenost između donje i gornje križne glave okvira mora se podesiti tako da kutovi između stranica romb-okvira budu 90^0. Na prazan okvir djeluje vlačna sila F_1 koja se nanosi određenom brzinom do unaprijed određenog vertikalnog pomaka križne glave okvira. Dobiva se dijagram sila-pomak za prazan okvir koji je tretiran u uvjetima za čisti posmik.

Nakon toga, uzorak tkanine se pažljivo učvrsti u romb-okvir i neće iskliznuti jer je stegnut između pločica na stranicama okvira. Budući da su kutovi uzorka isječeni, krakovi uzorka se mogu slobodno rotirati oko spojnica, slika 3. To ima za posljedicu promjenu pravog kuta između dvije skupine niti (osnove i potke) u ispitivanom uzorku. Pri djelovanju vanjskog dijagonalnog vlačnog opterećenja F_2, kut između niti osnove i potke se mijenja i dolazi do pojave posmične deformacije u uzorku E-staklene tkanine, tj. tkanina je u stanju čistog posmika. Nakon tri mjerenja, računa se srednja vrijednost izmjerenih vlačnih sila F_2 za svaku točku pomaka. Efektivna vlačna sila F koja je potrebna za pojavu stanja čistog

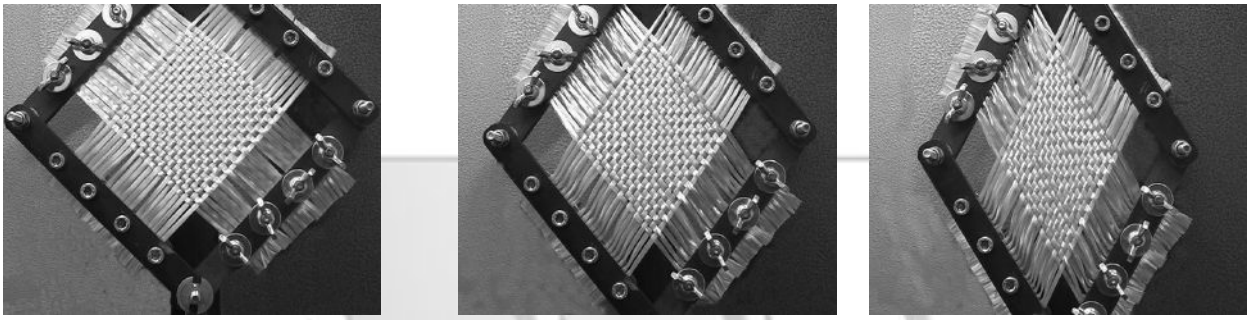
posmika u uzorku tkanine dobivena je izrazom (6)

$$F = F_2 - F_1, \tag{6}$$

gdje su: F_1 je izmjerena vrijednost vlačne sile koja djeluje na okvir bez uzorka, a F_2 je izmjerena vrijednost vlačne sile koja djeluje na okvir s uzorkom tkanine. Eksperiment je proveden na sobnoj temperaturi pri brzini povlačenja križne glave 100 mm/min.

PRIKAZI REZULTATA ISPITIVANJA

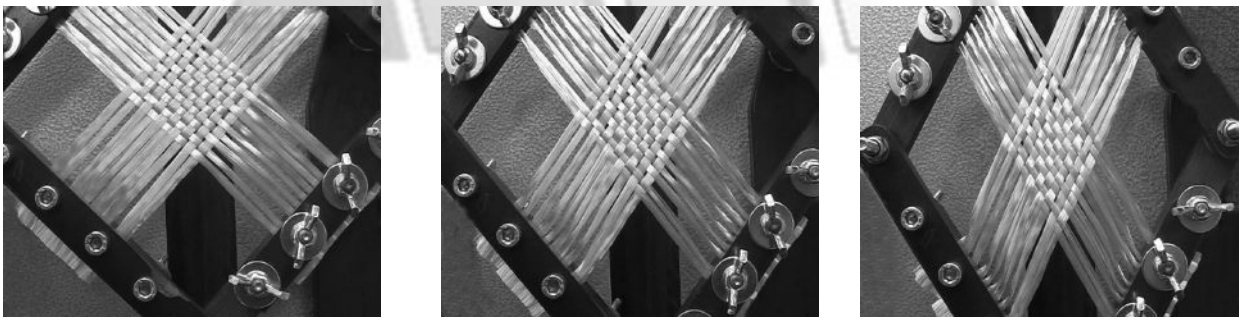
Romb-okvir s uzorkom M6 (dimenzija uzorka 80x80 mm i finoće pređe 1200 tex) prikazan je prije i tijekom izvođenja eksperimenta na slici 4.



a) *d*=0 **b) *d*=27,01 mm** **c) *d*=45,03 mm**

Slika 4. Romb-okvir s uzorkom M6 dimenzija 80x80 mm: a) prije posmika, b) za vrijeme posmika c) na kraju posmika

Tijek ispitivanja uzorka M6 (dimenzija uzorka 40x40 mm i finoće pređe 1200 tex) na posmik pomoću romb-okvira prikazan je na slici 5.



a) *d*=0 **b) *d*=27,01 mm** **c) *d*=45,03 mm**

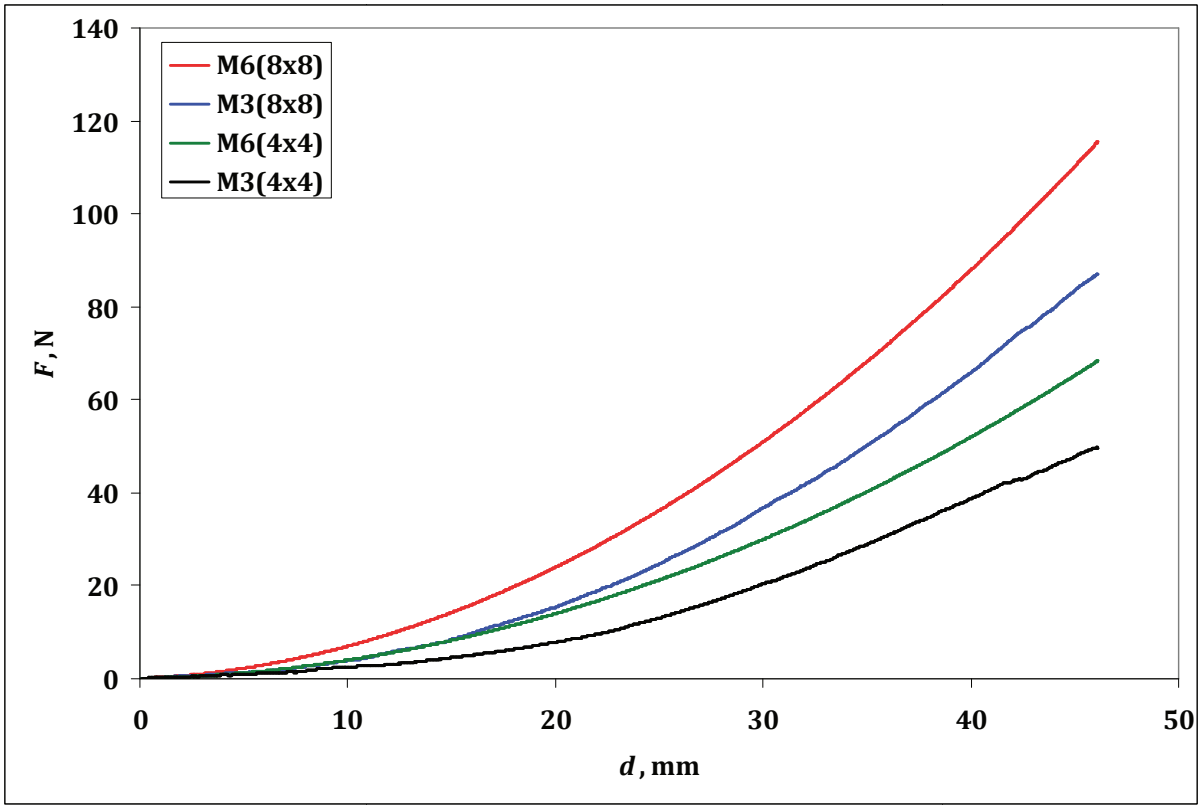
Slika 5. Romb-okvir s uzorkom M6 dimenzija 40x40 mm: a) prije posmika, b) za vrijeme posmika, c) na kraju posmika

Pri djelovanju vlačne sile *F* mjere se odgovarajući vertikalni pomaci *d* križne glave okvira. Srednje vrijednosti rezultata ispitivanja djelovanja vlačne sile *F* i pripadajući vertikalni pomaci *d* za uzorke različitih dimenzija i različitih finoća pređe nalaze se u Tablici 2.

Tablica 2. Srednje vrijednosti izmjerenih vlačnih sila *F*, N i vertikalnih pomaka *d*, mm

Vertikalni pomak	Uzorci 40x40 mm		Uzorci 80x80 mm	
	RT300	RT600	RT300	RT600
d, mm	*F*, N	*F*, N	*F*, N	*F*, N
9,03	2,22	3,35	3,22	5,88
18,03	6,38	11,56	12,65	19,86
27,01	15,83	24,60	29,23	41,89
36,01	30,99	42,51	53,15	72,05
45,03	47,82	65,33	83,67	110,38

Dijagram srednjih vrijednosti rezultata ispitivanja djelovanja vlačne sile i pripadnih vertikalnih pomaka za uzorke različitih dimenzija i različitih finoća pređe prikazan je na slici 6.



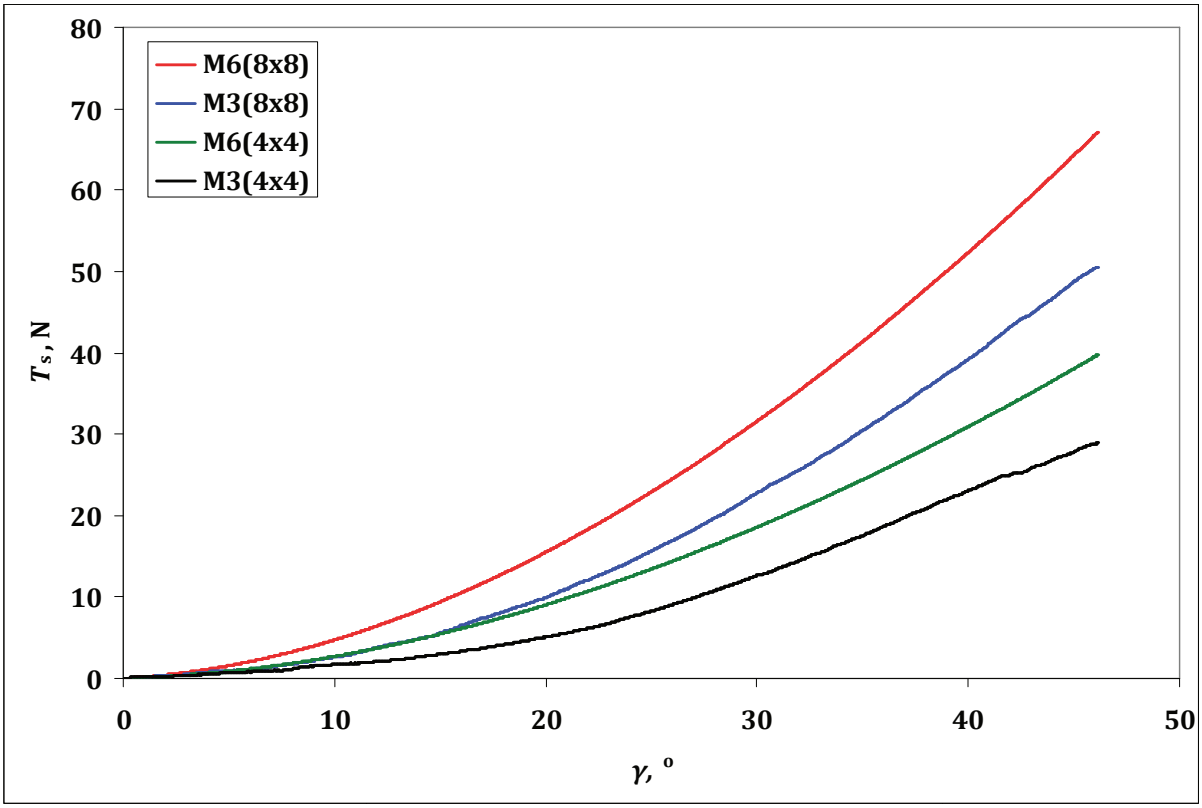
Slika 6. Dijagram vlačna sila– vertikalni pomak (*F-d*) za sve ispitane uzorke

Izmjerene vrijednosti vlačne sile koja djeluje na okvir pri određenom vertikalnom pomaku rastu s povećanjem dimenzija uzorka i s porastom broja finoće pređe, slika 6. Kod maksimalnog vertikalnog pomaka *d*=45,03 mm, vlačna sila *F* je 44.4% veća za uzorak M3(8x8) u odnosu na M3(4x4). Kod uzoraka tkanina istih dimenzija vlačna sila je veća kod uzorka s većim brojem finoće pređe kod svih vertikalnih pomaka. Za tkanine s istom finoćom pređe vlačna sila je pri svim vertikalnim pomacima veća kod uzorka tkanine s većom dimenzijom.

Na osnovi eksperimentalnih vrijednosti F i d sa slike 6 i iz tablice 2, te pomoću jednadžbi (2)-(5) izračunate su srednje vrijednosti posmične sile T_s, kuta posmika γ i posmičnog naprezanja τ. Njihove računski dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 3. Dijagrami odnosa posmične sile i kuta posmika za sve uzorke prikazani su na slici 7. Dijagrami odnosa posmičnog naprezanja i kuta posmika za sve uzorke prikazani su na slici 8.

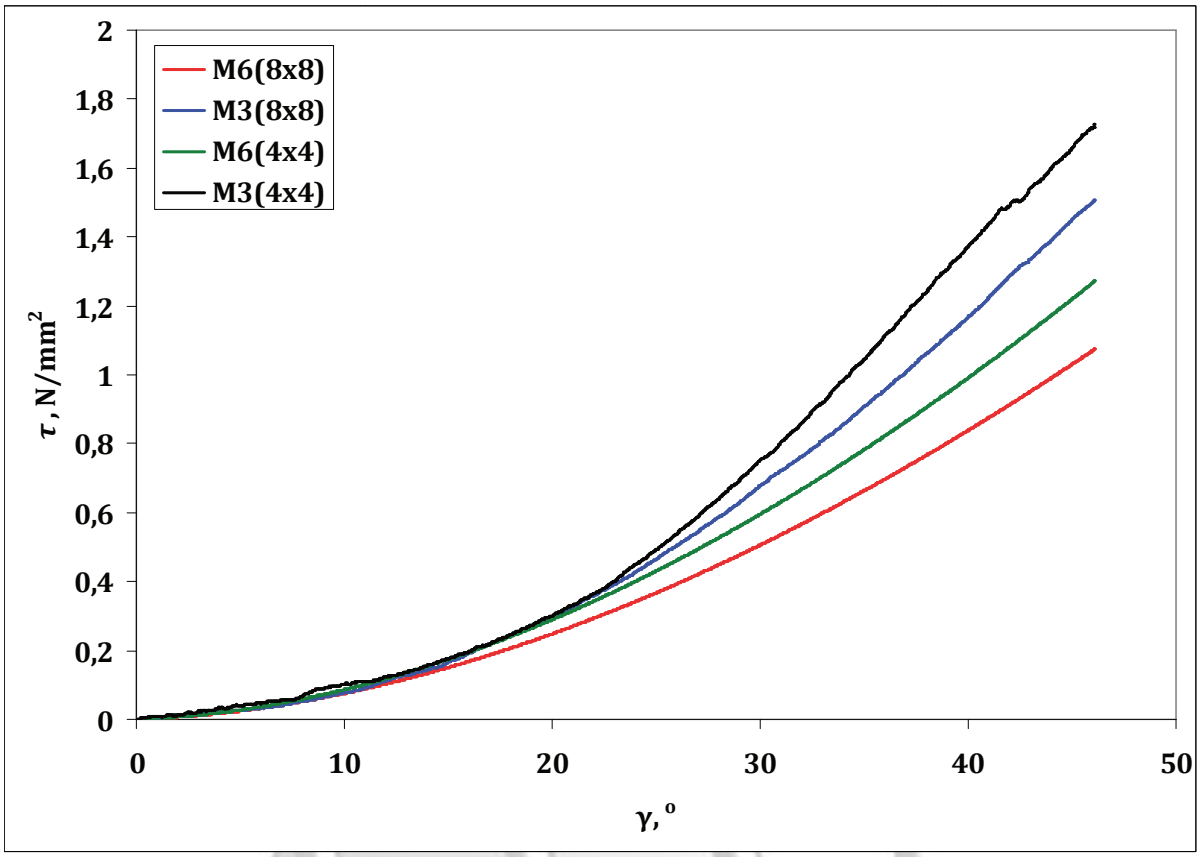
Tablica 3. Računske vrijednosti posmične sile T_s, kut posmika γ i posmično naprezanje τ

		Uzorci 40x40 mm				Uzorci 80x80 mm			
		RT300		RT600		RT300		RT600	
d, mm	γ, rad	T_s, N	τ, N/mm^2	T_s, N	τ, N/mm^2	T_s, N	τ, N/mm^2	T_s, N	τ, N/mm^2
9,03	0,087	1,51	0,090	2,27	0,073	2,18	0,065	3,99	0,064
18,03	0,178	4,16	0,246	7,53	0,241	8,24	0,245	12,94	0,207
27,01	0,274	9,93	0,591	15,43	0,494	18,33	0,546	26,28	0,421
36,01	0,377	18,74	1,115	25,70	0,824	32,13	0,956	43,55	0,698
45,03	0,489	27,89	1,660	38,10	1,221	48,81	1,453	64,38	1,032



Slika 7. Dijagram posmična sila– kut posmika (T_s-γ) za sve uzorke

Iz slike 7 vidljivo je da za uzorke istih dimenzija kod istog kuta posmika, s porastom broja finoće pređe raste vrijednost posmične sile. Ako su uzorci istih finoća, a različitih dimenzija, kod istog kuta posmika vrijednost posmične sile raste s povećanjem dimenzija uzoraka. Uzorci M3 (finoća pređe 600 tex i dimenzije 4x4 cm) imaju najmanju posmičnu silu, dok uzorci M6 (finoća pređe 1200 tex i dimenzije 8x8 cm) imaju najveću posmičnu silu pri istom kutu posmika.



Slika 8. Dijagram posmično naprezanje– kut posmika (τ-γ) za sve uzorke

Najveću vrijednost posmičnog naprezanja imaju uzorci M3(4x4) zbog najmanje površine i debljine uzorka na koju djeluje posmična sila. Uzorci M6(8x8) imaju najveću površinu i debljinu uzorka na koju djeluje posmična sila, pa su stoga vrijednosti posmičnih naprezanja najmanje. Uzorci M3(8x8) i M6(4x4) imaju skoro iste površine na koje djeluju posmične sile, pa je odnos posmičnih sila i posmičnih naprezanja isti, slika 8.

ZAKLJUČAK

Veličina ispitanog uzorka i finoća pređe utječu na vrijednosti posmičnih naprezanja, posmične sile i kuta posmika. Veće dimenzije uzorka obuhvaćaju deformaciju većeg broja veznih točaka. Standardom nije propisan odnos duljine ispitivanog uzorka i duljine stranice romb-okvira. Površina uzorka se definira kao kvadratno područje uzorka zanemarujući dijelove koji su stegnuti stranicama okvira. Područje uzorka tkanine je izravno povezano s brojem veznih točaka u materijalu. Veći uzorci jednakih gustoća imaju više pređe i veći broj veznih točaka između osnovinih i potkinih niti. S povećanjem broja niti i veznih točaka, potrebna je veća sila da dođe do posmika u uzorku. Za dvostruko povećanje veličine uzorka, vrijednosti posmične sile i vlačnog opterećenja su gotovo dvostruko veće pri maksimalnom vertikalnom pomaku i kutu posmika. S porastom broja finoće pređe rastu i vrijednosti posmične sile i vlačnog opterećenja, jer se smanjuje prazan prostor između osnovinih i potkinih niti pod uvjetom iste gustoće tkanine. Vrijednosti posmičnih naprezanja se smanjuju za uzorke koji imaju veću površinu djelovanja posmične sile. Na osnovu dobivenih rezultata posmičnih sila i posmičnih naprezanja može se zaključiti da treba

nastaviti istraživanja u tom smjeru, s ciljem da se pronađe opitmalni odnos duljine uzorka tkanine i duljine stranice okvira u svrhu određivanja što točnijih posmičnih karakteristika tkanina.

LITERATURA

rrr. M. Nguyen, I. Herszberg, R. Paton, The shear properties of woven carbon fabric, Composite Structures, 47 (1999) 7, 67–79.

sss. B. Behre, Mechanical Properties of Textile Fabrics, Part I: Shearing, Textile Research Journal, 31(1961) 2, 87-93.

ttt. T.M. McBride, J. Chen, Unit-cell geometry in plain-weave fabrics during shear deformation, Composites Science and Technology, 57 (1997) , 345–51.

uuu. B. Morner, T. Eeg-Olofsson, Measurement of the Shearing Properties of Fabrics, Textile Res. J., 26171-6,14 (1957).

vvv. S. Kawabata et al., Application of Objective Measurements to Clothing Manufacture, Int. J. Clothing Sci. Technol. 2 (1972)3/4, 18-31.

www. G. E. Cusick, The Resistance of Fabrics to Shearing Forces, J. Textile Inst. 52 (1961) 9, 395-406.

xxx. J. Lindberg et al., Mechanical Properties of Textile Fabrics, Part III: Shearing and Buckling of Various Commercial Fabrics, Textile Res. J. 31 (1961) 2, 99-122.

yyy. W. F. Kilby, Shear Properties in Relation to Fabric Hand, Textile Res. J. 31 (1961) , 72-73.

zzz. G. E. Chadwick, S. A. Shorter, K. Weissenberg, A Trellis Model for the Application and Study of Simple Pulls in Textile Materials, J. Textile Inst., 40 (1949) ,111-160.

aaaa. F. T. Peirce, The geometry of cloth structure, Journal of the Textile Institute, 28 (1937) , 45-96.

bbbb. W. F. Kilby, Planar Stress-strain Relationship in Woven Fabrics, Journal of the Textile Institute, 54 (1963) , 9-27.

cccc. N. Pan , M-Y. Yoon, Structural Anisotropy, Failure Criterion, and Shear Strength of Woven Fabrics, Textile Research Journal, 66 (1996) 4, 238-244.

dddd. L. Bao et al., Determining the Apparent Shear Rigidity of Textile Fabrics by Uniaxial Tensile Test, Sen'i Gakkaishi 53 (1997) 4, 139–145.

eeee. G.B. McGuinness, C.M. Bradaigh, Characterization of thermoplastic composite melts in rhombus-shear: the picture frame experiment, Composites Part A. 29 (1998) 115–32.

ffff. Ž. Penava, D. Šimić, Analysis of the elastic constants of woven fabrics for at random chosen extension directions, Tekstil, 61 (2012) 7-12, 169–179.

gggg. Ž. Penava, D. Šimić Penava, Ž. Knezić, Determination of the Elastic Constants of a Plain Woven Fabrics by Tensile Test in Various Directions, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 22 (2014) 57-63.

YARN COUNT IMPACT ON TENSILE PROPERTIES OF WEFT RIB KNITTED FABRICS

UTJECAJ FINOĆE PREĐE NA PREKIDNA SVOJSTVA DESNO-DESNIH KULIRNIH PLETIVA

Željko Penava[1], Diana Šimić Penava[2], Zlatko Vrljičak[1]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz b. Filipovića 28a, 10000 Zagreb, Hrvatska
[2] Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Kačićeva 26, 10000 Zagreb, Hrvatska

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Physical and mechanical properties of knitted fabrics determine the extent of their use in a variety of needs and applications. This paper analyzes the effect of anisotropy and yarn count of weft rib knitted fabric on the value of their tensile properties and ultimate strength under the action of tensile forces at different angles respect to the direction of knitting. Four types of weft rib knitted fabrics with different yarn count at different angles 0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75° and 90° of the force were tested. For these angles values of breaking forces, breaking elongation and breaking energy were determined experimentally in the laboratory for all specimens. Due to the variations of the values of breaking forces and breaking elongation in different directions, coefficient of anisotropy is defined for the accurate determination of the degree of anisotropy. With the increase in number of yarn count, variation of tensile properties is less, coefficient of anisotropy decreases. In addition, the values of breaking properties of knitted fabrics grow with the increase in the number of yarn count, regardless of the direction of the tensile force, except that the breaking elongation decreases. Theoretically calculated breaking forces and ultimate strength of weft rib knitted fabric are compared with the experimentally values.

Keywords: anisotropy, weft rib knitted fabric, yarn count, breaking force, breaking elongation

Sažetak
Fizikalna i mehanička svojstva pletiva određuju opseg njihovog krajnjeg korištenja u različitim potrebama i aplikacijama. U ovom radu je ispitan utjecaj anizotropije pletiva i finoće pređe desno-desnih kulirnih pletiva na vrijednosti prekidnih svojstava pletiva i granične čvrstoće pri djelovanju vlačne sile pod različitim kutovima obzirom na smjer pletenja. Stoga su ispitana 4 uzorka pletiva različite finoće pređe na koja djeluje vlačna sila pod kutovima 0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75° i 90°. Za navedene kutove su eksperimentalno u laboratoriju dobivene vrijednosti prekidne sile, prekidnog istezanja i rada do prekida. Zbog varijacije vrijednosti prekidnih sila i prekidnih istezanja u različitim smjerovima, definira se koeficijent anizotropije za što preciznije određivanje stupnja anizotropije. S povećanjem broja finoće pređe postiže se manja varijacija prekidnih svojstava, koeficijent anizotropje se smanjuje. Pored toga vrijednosti prekidnih svojstava pletiva rastu s porastom broja finoće pređe neovisno o smjeru djelovanja vlačne sile, osim prekidnog istezanja koje se smanjuje. Teorijski su izračunate prekidne sile i granične čvrstoće desno-desnih kulirnih pletiva i uspoređene su s njihovim pripadnim eksperimentalno vrijednostima.

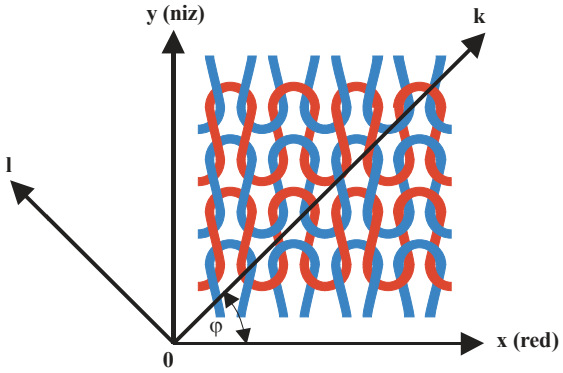
Ključne riječi: anizotropija, desno-desno pletivo, finoća pređe, prekidna sila, prekidno istezanje

UVOD

Tekstilni materijali (tkanine, pletiva, netkani tekstil) općenito su nehomogene, anizotropne i diskontinuirane tvorevine. Danas primjena tekstilnih materijala u različitim industrijskim granama sve više raste, te je poznavanje njihovih fizikalno-mehaničkih svojstava jako važno. Mehanička svojstva tekstilnih plošnih tvorevina (pletiva i tkanina) pod djelovanjem vlačnog opterećenja počela su se proučavati 1937.g. [1].
Kada se kut djelovanja vanjskog vlačnog opterećenja mijenja, mijenjaju se elastične konstante, veličine prekidnih sila i prekidnih produljenja. Anizotropija je još jedna od karakteristika pletiva i tkanina koja utječe na njihova fizikalna i mehanička svojstava. Fizikalna i mehanička svojstva pletiva određuju opseg njihovog krajnjeg korištenja u različitim potrebama i aplikacijama. Trodimenzionalna deformacija obično se odvija u odjeći tijekom pokreta tijela i može uključivati ne samo istezanje u proizvoljnim smjerovima, nego i posmik, savijanje i tlak [2]. Mjerenje istezanja pletiva kod djelovanja vlačne sile u različitim smjerovima je učinkovit način da se karakterizira anizotropija i strukturne promjene pletiva [3 - 4]. Ujedno je jednoosno istezanje i najraširenija postupak ispitivanja i analize fizikalnih i mehaničkih svojstava tekstilnih proizvoda [5]. Na početku istezanja je proporcionalan odnos između naprezanja i produljenja. S daljim istezanjem produljenje počinje brže rasti od naprezanja. Prema tome, odnos između naprezanja i produljenja više nije linearan [6]. Veličine naprezanja i deformacija tekstilija pri promjeni kuta nagiba djelovanja vlačne sile su također jako važna [7 - 8]. Mnogi istraživači polaze od klasične teorije elastičnosti s pretpostavkom da je pletivo anizotropni materijal s dvije ravnine simetrije. Čvrstoća i deformacija pletiva se teorijski proučava pomoću određenog geometrijskog modela [9 - 10]. Teorijska analiza ponašanja pletiva zbog njegovih anizotropnih svojstava je često vrlo složena, pa je eksperimentalna provjera teoretskih predviđanja kod pletiva važnija nego kod drugih tekstilnih materijala.
Cilj ovog rada je analizirati utjecaj finoće pređe i anizotropije pletiva na vrijednosti prekidnih sila, granične čvrstoće, produljenja pri prekidu, rada pri prekidu, te na stupanj anizotropije. Usporedbom eksperimentalnih i računski dobivenih vrijednosti prekidnih sila treba pokazati primjenjivost teorijskih jednadžbi za računanje prekidnih sila pletiva i graničnih čvrstoća za proizvoljno odabrane smjerove djelovanja vlačne sile.

TEORIJSKE OSNOVE ANIZOTROPNIH MATERIJALA

Pletivo je tekstilni plošni proizvod sastavljen od redova i nizova očica. Očica je osnovna jedinica pletiva. Kulirna pletiva nastaju poprečnim dovođenjem pređe na igle, tj. pređa se dovodi vodoravno kao potka kod tkanja, gdje se pređa savija u valoviti oblik tj. kulira. Jedno od najznačajnih svojstava pletiva za odjeću je njegova elastičnost kako u smjeru redova tako i nizova. Desno-desno kulirno pletivo je zbog svoje strukture nekoliko puta rastezljivije u smjeru redova nego u smjeru nizova. Iz same građe pletiva uočljivo je da mehanička svojstva pletiva u prvom redu ovise o njihovim fizikalnim svojstvima i smjeru djelovanja sile. Pletiva u pogledu strukturnih karakteristika se definiraju kao elastične ortototropne ploče s dvije međusobno okomite ravnine elastične simetrije [11]. Te ravnine elastične simetrije su ravnine ortotropije, a njihovi presjeci su glavne osi. Os x je u smjeru redova, a os y je u smjeru nizova pletiva, (sl. 1).



Slika 1. Pletivo- element ortotropne ploče

Funkcionalna veza između naprezanja i deformacija ne može se odrediti teorijski, već samo eksperimentalno ispitivanjem uzoraka izrađenih od određenog materijala. Za opisivanje ovisnosti značajki čvrstoće od pravca djelovanja sila u odnosu na pravce strukturne građe pletiva koriste se odnosi koji imaju isti oblik kao kod elastičnih deformiranja materijala. Prema tome Hookeov zakon u tenzorskom obliku za linearno područje glasi [12 - 13]:

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \cdot \sigma_{ij} \tag{1}$$

gdje su ε_{ij}, σ_{ij} komponente tenzora deformacija i tenzora naprezanja, a S_{ijkl} su komponente tenzora elastičnosti. Uvažavanjem simetričnosti i ortotropije te svođenjem na ravninski problem dobiva se Hookeov zakon za anizotropno ponašanje materijala kada vlačna sila djeluje u proizvoljnom smjeru, tj. kad se osi *k, l* ne podudaraju s glavnim osima *x, y* [14 - 15]:

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_k \\ \varepsilon_l \\ \gamma_{kl} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_k} & -\frac{\nu_{lk}}{E_k} & \alpha_k \\ -\frac{\nu_{kl}}{E_l} & \frac{1}{E_l} & \alpha_l \\ \alpha_k & \alpha_l & \frac{1}{G_{kl}} \end{bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} \sigma_k \\ \sigma_l \\ \tau_{kl} \end{Bmatrix} \tag{2}$$

σ_k i σ_l su normalna naprezanja, τ_{kl} je posmično naprezanje, ε_k, ε_l su relativne normalne deformacije, γ_{kl} je relativna posmična deformacija, E_k, E_l su moduli elastičnosti, G_{kl} je modul posmika, α_k, α_l su elastični koeficijenti, ν_{kl}, ν_{lk} su Poissonovi koeficijenti za proizvoljni koordinatni sustav *k, l*.

Pri djelovanju vlačne sile *F* na pletiva u proizvoljnim smjerovima, dolazi do pojave normalnih naprezanja koja se mijenjanju ovisno o smjeru djelovanja sile (opterećenja). Najveće vrijednosti tih vlačnih sila pri kojima dolazi do prekida pletiva su prekidne vlačne sile F_φ , N.

Tenzor čvrstoće ima analogan izgled kao i tenzor elastičnosti, tako da će za analogan ravninski zadatak, uz uvođenje odgovarajućih oznaka biti [16]:

$$\sigma_\varphi = \frac{\sigma_0}{\cos^4\varphi + b\cdot\sin^2(2\cdot\varphi) + c\cdot\sin^4\varphi} \tag{3a}$$

gdje su: $\sigma_\varphi = \sigma_k$, $\sigma_y = \sigma_{90}$, $\sigma_x = \sigma_0$, $b = \frac{\sigma_0}{\sigma_{45}} - \frac{1+\sigma_0/\sigma_{90}}{4}$, $c = \frac{\sigma_0}{\sigma_{90}}$. (3b)

Kut φ je kut između glavne osi x i smjera djelovanja vlačne sile, (sl. 1). σ_φ je normalno naprezanje (granična čvrstoća) za proizvoljni smjer djelovanja sile u odnosu na redove očica pletiva, σ_0, σ_{90} su granične čvrstoće u osima ortotropije (smjer redova i smjer nizova), a σ_{45} je granična čvrstoća u pravcu pod kutom 45^0.
Teorijske prekidne vlačne sile F_φ , N ortotropnih materijala po pravcima svih kutova φ mogu se odrediti pomoću mjerenih vrijednosti prekidnih vlačnih sila na pravcima pod kutom od 0^0, 45^0, 90^0 pomoću izraza (4a) i (4b):

$$F_\varphi = \frac{F_0}{\cos^4\varphi + b\cdot\sin^2(2\cdot\varphi) + c\cdot\sin^4\varphi} \tag{4a}$$

gdje su: $F_\varphi = F_k$, $F_y = F_{90}$, $F_x = F_0$, $b = \frac{F_0}{F_{45}} - \frac{1+F_0/F_{90}}{4}$, $c = \frac{F_0}{F_{90}}$. (4b)

Vrijednosti prekidnih vlačnih sila F_0, F_{45}, F_{90}, dobiju se ispitivanjima u laboratoriju pri jednoosnom istezanju uzorka kada vlačne sile djeluju u smjerovima φ=0°, 45°, 90°.
Zbog varijacije vrijednosti prekidnih sila F_φ, granične čvrstoće σ_φ, prekidnih istezanja ε_φ i rada do prekida W_φ u različitim smjerovima, definiraju se koeficijenti anizotropije K_{AF}, $K_{A\sigma}$, $K_{A\varepsilon}$, K_{AW} za što preciznije određivanje stupnja anizotropije. Kao pokazatelj anizotropije za prekidne sile pletiva K_{AF} koristi se izraz (5a):

$$K_{AF} = \frac{F_{\varphi\max}}{F_{\varphi\min}} \tag{5a}$$

gdje su $F_{\varphi\max}$ – najviša vrijednost prekidne sile, $F_{\varphi\min}$ – najniža vrijednost prekidne sile u istom uzorku pletiva.
Koeficijent anizotropije za graničnu čvrstoću $K_{A\sigma}$ je definiran izrazom (5b):

$$K_{A\sigma} = \frac{\sigma_{\varphi\max}}{\sigma_{\varphi\min}} \tag{5b}$$

gdje su $\sigma_{\varphi\max}$ – najviša vrijednost granične čvrstoće, $\sigma_{\varphi\min}$ – najniža vrijednost granične čvrstoće u istom uzorku pletiva.

Za preciznije određivanje anizotropije prekidnog istezanja pletiva $K_{A\varepsilon}$ koristi se izraz (6):

$$K_{A\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{\varphi\max}}{\varepsilon_{\varphi\min}} \tag{6}$$

gdje su $\varepsilon_{\varphi max}$ – maksimalno istezanje, %, $\varepsilon_{\varphi min}$ – minimalno istezanje, %.

Određivanje anizotropije rada do prekida K_{AW} je prikazano izrazom (7):

$$K_{AW} = \frac{W_{\varphi max}}{W_{\varphi min}} \tag{7}$$

gdje su $W_{\varphi max}$ – maksimalan rad do prekida, $W_{\varphi min}$ – minimalan rad do prekida.

EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada ispituje se utjecaj anizotropije (smjera djelovanja vlačne sile) i finoće pređe na vrijednosti granične čvrstoće i prekidnih svojstava glatkog kulirnog desno-desnog pletiva pri djelovanju vlačne sile pod različitim kutovima s obzirom na smjer pletenja. Za ovo istraživanje korištene su jednostruke pamučne pređe nazivne finoće 16, 20, 25 i 30 tex, a njihovi uzorci pletiva označeni su oznakama P16, P20, P25 i P30. Osnovni parametri strukture pletiva dani su u tablici 1.

Tablica 1. Osnovni parametri strukture pletiva

Parametar strukture pletiva	Uzorci pletiva			
	P16	**P20**	**P25**	**P30**
Zbijenost očica u redu, D_h , oč./cm	11,8	10,9	10,1	10,1
Zbijenost očica u nizu, D_v, oč./cm	11,0	12,0	12,8	13,2
Utrošak niti u očici, ℓ, mm	3,22	3,20	3,20	3,21
Debljina, *d,* mm	0,62	0,71	0,82	0,88
Površinska masa, *m*, g/m^2	131	168	211	246

Za izradu uzoraka pletiva korišten je kružnopletaći dvoiglenični stroj finoće E17 koji radi s 8 pletaćih sistema smještenih na promjeru iglenica 200 mm (8e“), pri radnoj brzini cilindra od 60 min^{-1} te 432x2 igala. Prema preporuci proizvođača stroja koji ima finoću E17 poželjno je koristiti pamučne jednostruke pređe finoće 12 do 36 tex. Za ova istraživanja odabrana je optimalna dubina kuliranja prikladna za finoću pređe 20 tex. Pri izabranoj dubini kuliranja moglo se plesti pređama finoće 16, 20, 25 i 30 tex. U zonu pletenja pređe su se dovodile istim uvjetima, odnosno vlačnim silama od 3±1 cN. Mjerena je sila povlačenja pletiva koja je kod pletenja s pređom finoće 16 tex prosječno iznosila 14 cN/igli, a pri pletenju s pređom finoće 30 tex iznosila je 23 cN/igli.
Zbijenost očica brojana je u redu i nizu pletiva na 1 cm duljine. Mjerna metoda i postupak po kojima se ispitivala debljina pletiva definirana je normom HRN ISO 5084:1996.
Prije samog ispitivanja svi uzorci su kondicionirani pod uvjetima standardne atmosfere. Za ovo ispitivanje izrezani su standardni uzorci dimenzija 200 x 50 mm, ukliješteni u stezaljke uređaja na

razmaku od 100 mm, te izloženi jednoosnom vlačnom opterećenju do postizanja prekida pri brzini povlačenja od 100 mm/ min.
Uzorci su rezani u sedam različitih smjerova: u smjeru redova (φ=0°), smjeru nizova (φ=90°), te pod kutovima od 15°, 30°, 45°, 60°, 75° prema redovima pletiva. Za svaki navedeni smjer djelovanja vlačne sile na uzorak pletiva provedeno je pet mjerenja. Vlačna svojstva svih uzoraka ispitivana su prema HRN EN ISO 13934-1:2008 metodom ispitne trake na uređaju za mjerenje čvrstoće pletiva tj. na dinamometru.
Eksperiment je proveden mjerenjem deformacije pletiva kod djelovanja vlačne sile do prekida i to: u smjeru redova (φ=0°), u smjeru nizova (φ=90°), te pod kutovima od 15°, 30°, 45°, 60°, 75° u odnosu na redove pletiva. Pri tom ispitivanju izmjerene su veličine vlačnih sila i pripadna produljenja, te su dobiveni podaci o prekidnim silama, produljenjima pri prekidu i radu pri prekidu.

PRIKAZI REZULTATA ISPITIVANJA

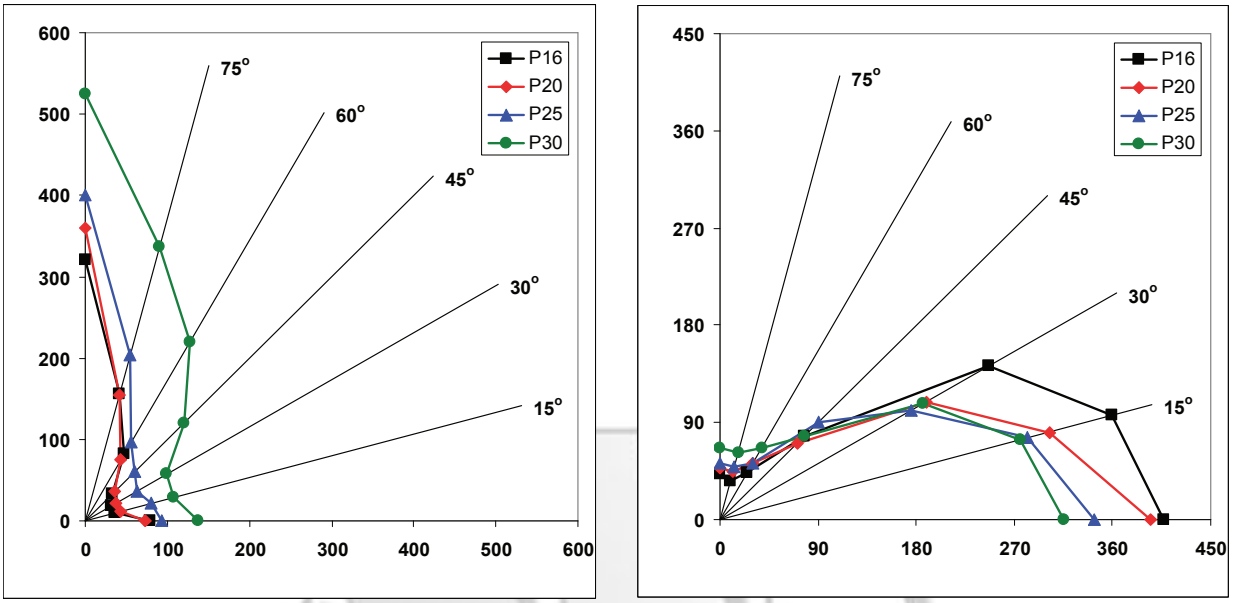
Pri djelovanju vlačne sile F mjeri se odgovarajuća uzdužna deformacija, tj. produljenje ε uzorka pletiva. Eksperimentalno dobivene pripadajuće srednje vrijednosti prekidne sile F_φ , N, produljenja pri prekidu ε_φ , % i rada do prekida W_φ , Nm kada vlačna sila djeluje pod kutovima 0°, 15°, 30°, 45° , 60°, 75° i 90° prikazane su u tablici 2 za uzorke P16, P20, P25, P30.

Tablica 2. Srednje vrijednosti produljenja pri prekidu, prekidne vlačne sile i rada do prekida

	P16			P20			P25			P30		
φ, °	ε_φ, %	F_φ, N	W_φ, Nm	ε_φ, %	F_φ, N	W_φ, Nm	ε_φ, %	F_φ, N	W_φ, Nm	ε_φ, %	F_φ, N	W_φ, Nm
0	406,5	78,9	4,2	395,5	72,8	4,5	343,1	92,4	5,9	315	137,7	8,6
15	371,9	37,5	1,9	312,6	44,2	2,5	291,9	83,1	5,1	285,1	111,1	6,7
30	284,1	36,3	1,8	218,3	43,0	1,9	203,2	72,9	3,7	215,7	114,3	6,3
45	109,0	47,3	1,3	100,6	51,4	1,1	127,3	85,4	3,1	109,8	169,9	4,6
60	49,7	95,6	0,8	60,5	87,2	1,0	59,8	111,3	1,3	76,6	253,6	4,7
75	37,4	161,7	1,3	46,3	159,9	1,5	51,2	210,5	3,3	64,5	348,9	5,5
90	42,2	321,0	3,2	48,0	359,7	3,9	51,6	400,7	5,7	66,4	524,9	9,5

Polarnim dijagramom na slici 2a prikazane su ovisnosti srednjih vrijednosti prekidnih sila F_φ , N o kutovima djelovanja opterećenja, a na slici 2b prikazana je ovisnost produljenja pri prekidu ε_φ , % o kutovima djelovanja opterećenja. Na slici 3a je polarnim dijagramom prikazan rad do prekida W_φ , Nm u ovisnosti o kutu djelovanja opterećenja. Kada se eksperimentalne vrijednosti prekidnih sila F_φ, tablica 2, uvrste u izraz σ=F/A, gdje je A, mm^2 površina poprečnog presjeka na koju djeluje sila dobiju se vrijednosti granične

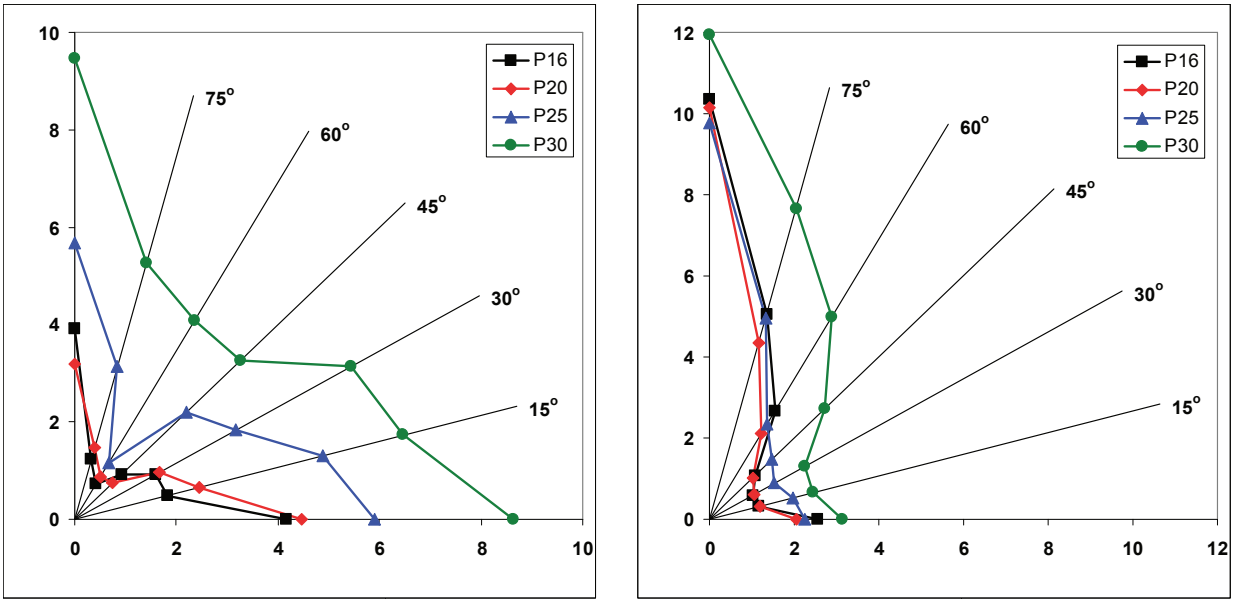
čvrstoće σ_φ. Ovisnost granične čvrstoće σ_φ , N/mm^2 o smjeru djelovanja opterećenja prikazana je na slici 3b.
Smjer djelovanja vlačne sile utječe na veličinu prekidne sile i čvrstoću desno-desnih kulirnih pletiva. Prekidna sila i čvrstoća ispitanih uzoraka mijenjaju se s promjenom smjera djelovanja vlačne sile i promjenom broja finoće pređe.



a) **b)**

Slika 2. Polarni dijagram eksperimentalno dobivenih vrijednosti u ovisnosti o kutu djelovanja sile: a) prekidna sila F_φ, N, b) prekidno istezanje ε_φ, %

Neovisno o finoći pređe s kojom je pletivo izrađeno, prekidna sila pletiva ima najveću vrijednost kada djeluje u smjeru nizova (φ=90°). Sa smanjenjem kuta φ, vrijednosti prekidne sile se smanjuju, najmanju vrijednost poprima kada sila djeluje pod kutem φ=30°. Pri daljnjem smanjenju kuta djelovanja sile prema smjeru redova (φ=0°), vrijednosti prekidne sile blago rastu, sl. 2a. Neovisno o smjeru djelovanja vlačne sile, vrijednost prekidne sile raste s porastom broja finoće pređe. Pletivo izrađeno s najfinijom pređom (P16) ima najmanje prekidne sile, a pletivo izrađeno s najgrubljom pređom (P30) ima najveće prekidne sile.



Slika 3. Polarni dijagram eksperimentalno dobivenih vrijednosti u ovisnosti o kutu djelovanja sile: a) rad do prekida W_φ, Nm, b) granična čvrstoća σ_φ, N/mm^2

Ovisnost veličine produljenja pri prekidu ε_φ o kutu djelovanja vlačne sile za sve vrste ispitanih uzoraka pletiva prikazana je na sl. 2b. Vrijednosti produljenja pri prekidu blago rastu kada vlačna sila djeluje od smjera nizova (φ=90°) do kuta 60°, a nakon tog kuta vrijednosti produljenja pri prekidu rastu znatno brže prema smjeru redova (φ=0°). Najveće prekidno produljenje je kada sila djeluje u smjeru redova očica, a najveća prekidna sila se pojavljuje kada opterećenje djeluje u smjeru nizova očica.
Produljenje pri prekidu u ovisnosti o broju finoće pređe pokazuje suprotnu pravilnost od prekidne sile. S porastom broja finoće pređe, vrijednosti produljenja pri prekidu blago rastu kada vlačna sila djeluje od smjera nizova (φ=90°) do kuta 45°. Kada se smjer djelovanja vlačne sile mijenja od kuta 45° do smjera redova (φ=0°), s porastom broja finoće pređe, vrijednosti produljenje pri prekidu se smanjuju, sl. 2b.
Rad do prekida W_φ izračunat je da bi se karakterizirala prekidna svojstva uzoraka pletiva u području veće deformacije. Iz rezultata prikazanih na sl. 3a vidljivo je da s porastom broja finoće pređe rastu i vrijednosti rada do prekida. Za uzorke P16 i P20 potrebno je utrošiti najmanje energije, imaju najmanji rad do prekida i najslabiji su za preuzimanje vlačne sile. Uzorak P30 ima najveći broj finoće pređe i za njega je najveća vrijednost rada do prekida. Vrijednosti rada do prekida smanjuju se s kutom djelovanja vlačne sile od smjera nizova (φ=90°) do kuta 60°. Kod kuta 60°, pletiva P16, P20 i P25 imaju naglo smanjenje W_φ. Nakon smanjenja kuta prema smjeru redova očica, rastu i vrijednosti rada do prekida za sve uzorke pletiva.
Ovisnost granične čvrstoće σ_φ o smjeru djelovanja opterećenja i finoće pređe, sl. 3b ista je kao i za prekidne sile.

Tablica 3. Koeficijenti anizotropije za eksperimentalno dobivene vrijednosti ε_φ, F_φ, W_φ i za σ_φ

	$K_{A\varepsilon}$	K_{AF}	K_{AW}	$K_{A\sigma}$

P16	10,86	8,84	4,99	8,84
P20	8,54	8,36	4,45	8,36
P25	6,70	5,50	4,41	5,50
P30	4,48	4,73	2,04	4,73

Pomoću eksperimentalno dobivenih vrijednosti prekidnih sila F_φ, prekidnog istezanja ε_φ i rada do prekida W_φ iz tab. 2, te granične čvrstoće σ_φ pomoću izraza (5)-(7) izračunati su koeficijenti anizotropije prekidnih sila K_{AF}, prekidnog istezanja $K_{A\varepsilon}$, rada do prekida K_{AW} i granične čvrstoće $K_{A\sigma}$ čije su vrijednosti prikazane u tab. 3.
Prema rezultatima u tab. 3 najveće koeficijente anizotropije ima uzorak P16 s najmanjim brojem finoće pređe. S porastom broja finoće pređe, vrijednosti koeficijenata anizotropije se smanjuju. Za sve ispitane uzorke najveći koeficijent anizotropije je za prekidne sile, a najmanji za rad do prekida.

RAČUNSKE VRIJEDNOSTI PREKIDNIH SILA I USPOREDBA REZULTATA

Računske (teorijske) vrijednosti prekidnih sila F_φ za razne kutove djelovanja opterećenja na uzorke pletiva dobivene su pomoću izraza (4a) i (4b) na osnovu eksperimentalnih vrijednosti F_0, F_{45} i F_{90} iz tab. 2. Računski dobivene vrijednosti prekidnih sila za kutove 0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75° i 90° djelovanja vlačne sile na uzorke pletiva prikazane su u tab. 4.

Tablica 4. Računske vrijednosti prekidnih sila F_φ, N

Oznaka pletiva	F_0	F_{15}	F_{30}	F_{45}	F_{60}	F_{75}	F_{90}
P16	78,9	65,2	49,4	47,3	64,7	141,5	321,0
P20	72,8	63,3	51,6	51,4	71,9	158,5	359,7
P25	92,4	86,7	79,8	85,4	119,5	231,6	400,7
P30	137,7	138,4	144,9	169,9	236,9	386,1	524,9

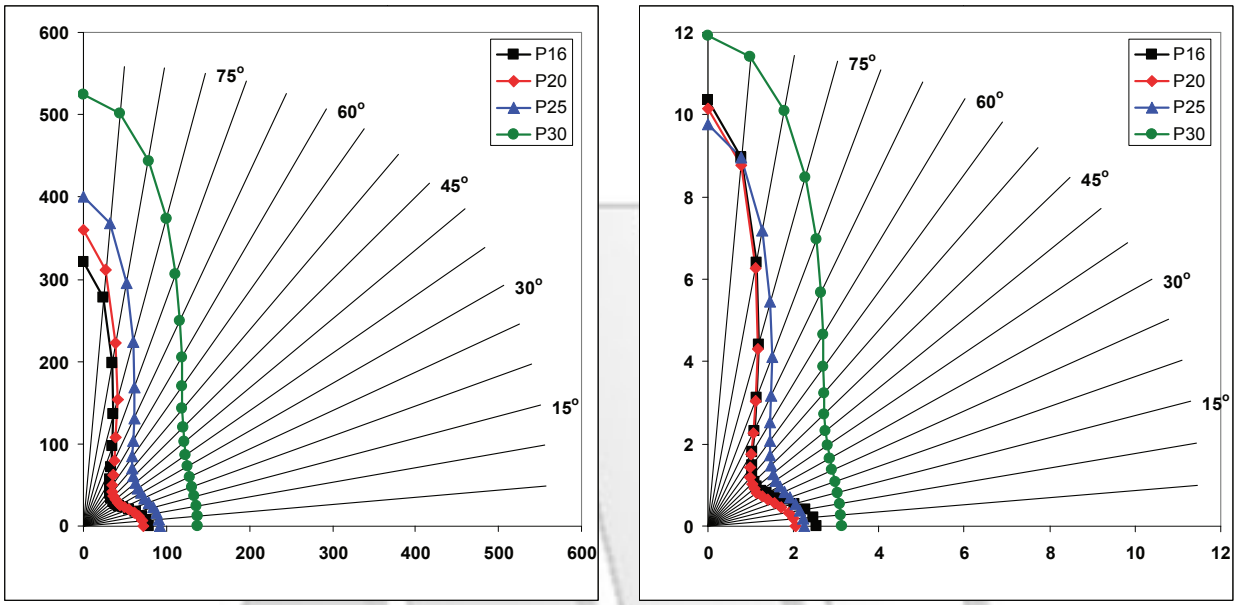
Rezultati eksperimentalnih vrijednosti prekidnih sila, tab.2 ne podudaraju se potpuno s teorijskim rezultatima prekidnih sila, tab.4. Teorijske vrijednosti granične čvrstoće σ_φ za različite kutove djelovanja opterećenja dobivene su pomoću izraza (3a) i (3b) i nalaze se u tab. 5.

Tablica 5. Računske vrijednosti graničnih čvrstoća σ_φ, N/mm²

Oznaka pletiva	F_0	F_{15}	F_{30}	F_{45}	F_{60}	F_{75}	F_{90}

P16	2,55	2,10	1,59	1,53	2,09	4,56	10,36
P20	2,05	1,78	1,45	1,45	2,03	4,46	10,13
P25	2,25	2,12	1,95	2,08	2,91	5,65	9,77
P30	3,13	3,14	3,29	3,86	5,38	8,78	11,93

Polarni dijagram računskih vrijednosti prekidnih sila F_φ, N za svakih 5° smjera djelovanja sile prikazan je na slici 4a, polarni dijagram računskih vrijednosti graničnih čvrstoća σ_φ, N/mm² za svakih 5° smjera djelovanja sile prikazan je na slici 4b.



a) **b)**

Slika 4. Polarni dijagram računskih vrijednosti za svakih 5°: a) prekidne sila F_φ, b) granična čvrstoća σ_φ, N/mm²

U tablici 6 prikazana su odstupanja *D* u postotcima između eksperimentalnih vrijednosti (tab. 2) i računskih vrijednosti (tab. 4) prekidnih sila F_φ, N. Odstupanja *D*, % su izračunata prema izrazu (8):

$$D = \frac{F_{\varphi,eks} - F_{\varphi,rac}}{F_{\varphi,eks}} \cdot 100(\%). \qquad (8)$$

Odstupanja između granične čvrstoće dobivene pomoću eksperimentalnih vrijednosti i računski dobivenih vrijednosti granične čvrstoće, ista su kao i odstupanja za prekidne sile.

Tablica 6. Odstupanja *D*, % između eksperimentalnih i računskih vrijednosti F_φ, N

Oznaka pletiva	0^0	15^0	30^0	45^0	60^0	75^0	90^0

P16	0	-73,66	-36,20	0	32,30	12,52	0
P20	0	-43,22	-19,93	0	17,51	0,93	0
P25	0	-4,35	-9,49	0	-7,37	-10,03	0
P30	0	-24,56	-26,85	0	6,59	-10,68	0

Kada sila djeluje u smjeru nizova (φ=90°), u smjeru redova (φ=0°) i pod kutom 45°, razlike u postocima između eksperimentalnih i računskih vrijednosti prekidnih sila F_φ su 0%. To slijedi iz jednadžbe (4) zbog periodičnosti funkcija sin i cos za te vrijednosti. Međutim, rezultati eksperimentalnih određivanja prekidnih sila u većini slučajeva imaju niže vrijednosti prekidnih sila od pripadajućih računskih vrijednosti za ortotropne materijale. Ta pojava je vidljiva kroz negativne vrijednosti odstupanja u tablici 6.

ZAKLJUČAK

Desno-desna kulirna pletiva su ortotropni materijali s dvije osi ortotropije (smjer redova očica i smjer nizova očica). U elastičnom području se može primijeniti Hookeov zakon za anizotropno ponašanje pletiva. Vrijednosti prekidne sile, granične čvrstoće, prekidnog istezanja, rada do prekida se mijenjaju u ovisnosti od smjera djelovanja sile (opterećenja) i finoće pređe. Koeficijenti anizotropije prekidnih sila, granične čvrstoće, prekidnog istezanja i rada do prekida se smanjuju s povećanjem broja finoće pređe. S porastom broja finoće pređe rastu vrijednosti prekidne sile, granične čvrstoće i rada do prekida, a prekidno istezanje se smanjuje. Vrijednosti prekidne sile i granične čvrstoće su najveće u smjeru nizova pletiva, a prekidnog istezanja u smjeru redova pletiva. Na temelju pojedinačnih ispitivanja prekidnih vlačnih sila, tj. kada vlačna sila djeluje na pletivo u smjeru nizova očica, redova očica i pod kutom od 45° mogu se samo približno teorijski odrediti računske prekidne sile i računske granične čvrstoće za proizvoljno odabrani smjer djelovanja sile. U tu svrhu koriste se teorijski izrazi za predviđanje vrijednosti prekidnih sila i graničnih čvrstoća za ortotropne materijale. Rezultati eksperimentalnih i teorijskih istraživanja ističu činjenicu da su u ostalim smjerovima djelovanja opterećenja između redova i nizova očica znatno nepovoljnije (manje) prekidne sile i granične čvrstoće desno-desnog kulirnog pletiva. Eksperimentalno dobivene vrijednosti prekidnih sila i graničnih čvrstoća su manje od njihovih računskih vrijednosti. Zbog različitih utjecaja kao što su vrsta prepleta, oblik očice, struktura pređe, metoda ispitivanja, oblik uzorka dolazi do razlike između eksperimentalnih i računskih vrijednosti.

LITERATURA

1R. Kovar, B. S. Gupta, Study of the Anisotropic Nature of the Rupture Properties of a Plain Woven Fabric, Textile Research Journal, 79 (2009) 6, 506-516.

[15] N. Pan, M-Y. Yoon, Structural Anisotropy, Failure Criterion, and Shear Strength of Woven Fabrics, Textile Research Journal, 66 (1996) 4, 238-244.

[16] B. E Thirwell, L. R. G. Treloar, Non-Woven Fabrics. Part VI: Dimensional and Mechanical Anisotropy, Textile Res.J., 35 (1965) 9, 827-835.

[17] R. J. Bassett et al., Experiment Methods for Measuring Fabric Mechanical Properties: a Review and Analysis, Textile Research Journal 69 (1999) 11, 866–875.
[18] G. A. Leaf, A. Glaskin, The geometry of plain knitted loop, J. Textile Inst., 25 (1955), 587.
[19] S. Ramakrishna, Characterization and modeling of the tensile properties of plain weft-knitfabric-reinforced composites, Composites Sci. Technol., 57 (1997), 1–22.
[20] F. Z. Zhangyu, C. Yanmo, L. Hairu, Effects of pre-stretching on the tensile properties of knitted glass fiber fabric reinforced polypropylene composite, J. Thermoplastic Composite Mater., 19 (2006), 399–411.
[21] S. Kawabata, Nonlinear mechanics of woven and knitted materials, In Textile Structural Composites (Chou, T. W. and Ko, F. K., eds). Elsevier, 1989.
[22] Z. Vrljičak, Utjecaj sile u niti na ulazu u pletaći sistem na mehanička svojstva desno-desnog kulirnog pletiva, Tekstil, 39 (1990)9, 544–549.
[23] B. Gommers et al., Modelling the elastic properties of knitted fabric-reinforced composites, Composite Science and Technology, 56 (1996), 685–694.
[24] S. G. Lekhnitskii, Theory of Elasticity of an Anisotropic Elastic Body, Mir Publishers, Moscow, 1981
[25] O. Muftić, Mehanika živih sustava, Tehnička enciklopedija VIII, Zagreb, 1983.
[26] I. Alfirević, Uvod u tenzore i mehaniku kontinuuma, Golden marketing, Zagreb, 2003.
[27] Ž. Penava, D. Šimić, Analysis of the elastic constants of woven fabrics for at random chosen extension directions. Tekstil, 61 (2012) 7-12, 169–179.
[28] Ž. Penava, D. Šimić Penava, Ž. Knezić, Determination of the Elastic Constants of a Plain Woven Fabrics by Tensile Test in Various Directions, Fibres & Textiles in Eastern Europe, 22 (2014) 57-63.
[29] E. K. Aškenazi, E. V. Ganov, Anizotropija konstrukcionih materialov, Mašinostroenie, Lenjingrad, 1972.

ACTIVE DISASSEMBLY USING SMART MATERIALS

UPORABA PAMETNIH MATERIJALA KOD AKTIVNOG RASTAVLJANJA

Antun Pintarić[1], Tomislav Mrčela[1], Goran Rozing[1]

[1] University Josip Juraj Strossmayer Osijek, Faculty of electrical engineering Osijek,
Kneza Trpimira 2B, Osijek, Croatia

Rewiev paper / Pregledni rad

Abstract

The active disassembly methods provide for a disassembly of worn-out products without destruction by virtue of a self-disassembly procedure, what may reduce recycling costs. The paper elucidates disposable technologies and characteristics of joints made of shape memory alloy (SMA) and shape memory polymer (SMP). Several application examples are being described. Adduced are the advantages and disadvantages of active disassembly while applying smart materials.

Key words: active disassembly, smart materials, recycling, waste electrical and electronic equipment

Sažetak

Metode aktivnog rastavljanja omogućuju rastavljanje dotrajalih proizvoda bez razaranja, postupkom samorastavljanja, što može smanjiti troškove recikliranja. U radu su izložene raspoložive tehnologije i karakteristike spojeva izrađenih od slitine koje pamte oblik (SMA) i polimera koji pamte oblik (SMP). Opisano je nekoliko primjera primjene. Navedene su prednosti i nedostaci aktivnog rastavljanja primjenom pametnih materijala.

Ključne riječi: aktivno rastavljanje, pametni materijali, recikliranje, električni i elektronički otpad

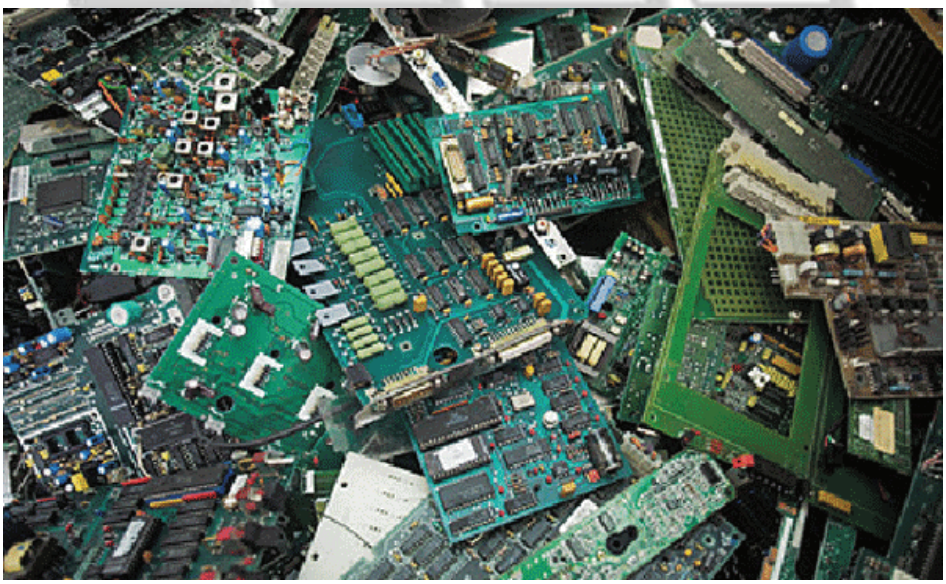
UVOD

Osnova civilizacijske opstojnosti zasniva se na konceptu održivog razvoja i strategiji gospodarstva s kružnim tokom materijala. To nameće primjenu recikliranja materijala, ali i proizvoda (obnavljanja, reparatura) čime se vraćaju dotrajali proizvod na ponovno korištenje pri čemu je kvaliteta bliska kvaliteti novih proizvoda. Obnavljanje je profitabilna djelatnost kod velikih, složenih mehaničkih i elektromehaničkih proizvoda, ali je slabo isplativa kod tradicionalnih postupaka izrade, kao i proizvoda malih dimenzija, a osobito onih koji se intenzivno razvijaju, kao na primjer elektronički i električni uređaji (EE-uređaji).

EE-uređaji su izrađeni od materijala koji nisu biorazgradivi, što znači da se odlaganjem gomilaju u okolišu. U zemljama EU, elektronički i električni otpad sudjeluje u kućanskom otpadu s otprilike 4% i taj iznos raste tri puta brže nego kod bilo koje druge vrste otpada. [1] Brzi porast količine ove vrste otpada ukazuje na nužnost recikliranja i većim udjelom ponovne uporabe. Nadalje, to su proizvodi složeni od nerijetko velikog broja elektroničkih komponenti kao što su tiskane pločice, mikroprocesori, otpornici, transformatori, kondenzatori itd. (Slika 1.). Sve te komponente su spojene u cjelinu tradicionalnim načinima spajanja kao što su lemovi, uskočnici, vijci, zakovice, ljepila i dr.. Takvi su proizvodi u pravilu složeni za rastavljanje.

Trenutno je uobičajena praksa usitnjavanje EE-otpada, te uklanjanje teških metala. Ponekad se komponente poput tiskanih pločica (engl. Printed Circuit Board; PCB) koriste kao agregat u cestogradnji. [1] Danas ipak prevladavaju metode zbrinjavanja koje nisu ekološki održive jer se i dalje odlažu velike količine otpada na deponije.

Ekološki održivo korištenje EE-uređaja podrazumijeva sve veći udio recikliranih ili ponovno uporabljenih komponenti. Za uspješno recikliranje treba odvojiti različite frakcije velikog broja materijala dovoljne čistoće za dobivanje kvalitetnih reciklata. Rastavljanje tih proizvoda može biti skupo i dugotrajno, jer ga je često potrebno obavljati ručno. Do sada nije bilo dovoljno poticaja tvrtkama za iskorištavanje EE-otpada. I danas se velika količina EE-otpada odlaže u okoliš jer ga nije ekonomično reciklirati. [2]



Slika 1. Primjeri različitih materijala i komponenata koje čine složeni elektronički proizvod

Od proizvođača se zahtjeva proizvod čije će zbrinjavanje nakon dotrajavanja biti tehnički izvedivo, ekološki prihvatljivo i ekonomski isplativo. Na tržištu će biti u prednosti proizvodi čije će obvezno zbrinjavanje donositi i dobit. Proizvođač to može ostvariti primjenom strategije konstruiranja za okoliš (engl. Design for Environmental, DfE) koja mora implementirati i poduzetnički pristup zbrinjavanja elektroničkog otpada. Drugi, nešto manje sveobuhvatan pristup, je strategija konstruiranja za recikliranje (engl. Design for Recycling, DfR). Pitanje je to primjene niza smjernica za konstruktore koji poboljšavaju recikličnost (svojstvo prikladnosti recikliranju) proizvoda. [3]

Jedan od načina poboljšanja recikličnosti je aktivno rastavljanje (engl. active disassembly, AD) koje se temelji na olakšavanju rastavljanja proizvoda.

KONCEPT AKTIVNE RASTAVLJIVSTI

Primjena aktivne rastavljivosti omogućuje rastavljanje dotrajalog proizvoda bez razaranja, postupcima samorastavljanja. Aktivno rastavljanje je tako konstruiran i izveden spoj kod kojega se određenim vanjskim poticajem, koji se nalazi izvan normalnih uvjeta rada proizvoda, postiže rastavljanje proizvoda u njegove sastavne dijelove. [4]

Korištenje tehnologije aktivnog rastavljanja može smanjiti troškove recikliranja i time u većoj mjeri poticati recikliranje EE- proizvoda. Proizvodi koji su najprikladniji za aktivno rastavljanje su uređaji s kratkim tehnološkim vijekom uporabe (mobilni telefoni, MP3 playeri i dr.) koji brzo zastarijevaju i odbacuju se u funkcionalno ispravnom stanju. [4]

Obnavljanje je postupak dorade rabljenih proizvoda pri čemu se proizvod rastavlja kako bi se uporabive komponente i sklopovi zadržali i ponovno upotrijebili, pri čemu se obnovljeni proizvod dobiva sklapanjem rabljenih i novih dijelova. Obnavljanje se razlikuje od popravka jer je obnovljeni proizvod kvalitetniji, a jamstvo mu je kao i kod novog proizvoda. Obnavljanje je povoljno za okoliš jer je moguće do 85% dotrajalog proizvoda izraditi od rabljenih komponenti, a ujedno zahtijeva 50-80% manje energije. Suština obnavljanja je ponovno korištenje dijelova odbačenog proizvoda zbog čega se u procesu rastavljanja ne smiju oštetiti komponente koje će se ponovno koristiti, a postupak se općenito smatra opravdanim sve dok je njegov trošak niži od 75% vrijednosti novih komponenti. [5] Tehnologija aktivnog rastavljanja pruža mogućnost daljnje uporabe komponenti, jer omogućava njihovo odvajanje bez oštećenja. Na taj način aktivno rastavljanje može bitno doprinijeti smanjenu otpada, troškova proizvodnje, utrošene energije i manjeg utjecaja za okoliš.

AKTIVNO RASTAVLJANJE UPORABOM PAMETNIH MATERIJALA

Postoji niz materijala prikladnih za izradu samorastavljivih spojeva, ali je najrazvijenija primjena pametnih materijala. Pametni materijali su pogodni za ovu namjenu jer tijekom eksploatacije proizvoda zadržavaju zadani oblik, sigurno povezujući komponente zajedno. Primjenom vanjskog poticaja materijal od kojeg je spoj izveden mijenja oblik što omogućava lako rastavljanje komponenata

Ako materijal reagira na vanjske poticaja na reverzibilan i koristan način, on se još i naziva pametnim materijalom. Spojevi koje se koriste u aktivnom rastavljanju mogu biti izrađene od niza pametnih materijala, a dva najčešće korištena su slitine koje pamte oblik (engl. Shape Memory Alloys; SMA) i polimeri koji pamte oblik (engl. Shape Memory Polymers; SMP). Procesi rastavljanja

u kojima se rabe ovi materijali, nazivaju se aktivno rastavljanje uporabom pametnih materijala (engl. Active Disassembly using Smart Materials; ADSM). [5]

Slitine koje pamte oblik

Slitine koje pamte oblik mogu promijeniti oblik, ali će se vratiti u zapamćeni obliku nakon primjene aktivatora ili okidača (temperatura, mikrovalovi, tlak ili magnetsko polje).

Promjena oblika je uzrokovana promjenom faza unutar materijala u krutom stanju. Najčešći se koriste slitine nikal-titan (tzv. "Nitinol") koja se deformira u nisko temperaturnoj martenzitnoj fazi, ali kad se zagrije iznad 60°C prelazi u visoko temperaturnu austenitnu fazu. Promjena u strukturi kristala omogućava povratak u izvorni oblik. Koriste se također i bakrene slitine, na primjer, CuZnAl. One su najjeftinija vrsta pametnih materijala koja imaju skromnije pamćenja oblika, dok na sobnoj temperaturi utjecaj starenja povećava prijelaznu temperaturu. Slijedom toga, on je zamijenjen s CuAlNi. Iako ga je teže i skuplje obrađivati, još uvijek je jeftiniji nego Nitinol. Slitine od CuAlNi imaju prijelazne temperature u rasponu od 80-200°C. Neke od tih slitina, s prijelaznim temperaturama na gornjoj granici tog raspona su pogodne za primjene iznad 100°C. Obično, SMA mijenjaju oblik u temperaturnom rasponu -40 do 120°C. [6]

Korisno svojstvo materijala koji pamte oblik je njihova sposobnost mnogobrojnih ponavljanja transformacije. Slitine koje se koriste kao prekidač u čajnicima pouzdane su najmanje 10.000 ciklusa, pa do i milijun ciklusa. Međutim, zbog umora materijala broj ciklusa je ograničen, ali se takvi dijelovi mogu zamijeniti po potrebi. [5]

Polimeri koji pamte oblik

Polimeri koji pamte oblik funkcioniraju na sličan način kao i SMA. Polimer se zagrijava iznad temperature Tg (prijelazna temperatura) kada postaje elastičan i lako se deformira. U toj mu se fazi daje željeni oblik, nakon čega se hladi ispod Tg , fiksirajući ga u tom obliku. Svojstvo pamćenja oblika može se aktivirati u bilo kojem trenutku grijanjem polimera iznad Tg, prilikom čega će se on vratiti u svoj izvorni oblik. Polimere koji pamte oblik aktivira najčešće temperatura (Tg je u rasponu od -30 do 260°C), ali i svjetlost, električna struja ili magnetsko polje. [7]

SMP su biokompatibilniji od mnogih SMA i to ih čini vrlo korisnim za medicinske primjene. SMP su vrlo lagani i često jeftiniji od SMA. Ograničenje značajnije primjene SMP je njihova relativno niske aktivacijska temperatura, pa nisu prikladni za primjene gdje mogu biti izloženi visokim temperaturama i slučajno se aktivirati.

Okidači za aktivno rastavljanje

Ispravan okidač je ključan za uspjeh aktivnog spajanja. Općenito, zahtjevi na okidače aktivnog rastavljanja od pametnih materijala su: [7]

(a) ostvarivanje brze promjene oblika spojnice,
(b) otpuštanje nekoliko spojnica istovremeno, i
(c) onemogućavanje neželjeno aktiviranje tijekom trajanja proizvoda.

Okidač zavisi o vrsti materijala koji se koriste za spoj i konstrukciji proizvoda. Temperatura je najčešći aktivator promjene oblika koji se koristi u ADSM jer se relativno jeftino može mijenjati.

Ako se primjeni u zatvorenoj komori, djelovat će na cijeli proizvod ili seriju proizvoda u isto vrijeme. Također, mnogi od materijala koji mijenjaju oblik i koriste se za izradu spojeva, imaju određene aktivacijske temperature čime se funkcionalnost spojeva lakše kontrolira. U slučajevima gdje bi visoke temperature mogle oštetiti potencijalno ponovno uporabljive komponente koriste se drugi okidači, kao što su: kemijski (vlaga, enzimi ili reagensi), elektromagnetski (mikrovalovi ili UV-svjetlo), mehanički (vibracija ili zvučni valovi), električna struja, magnetsko polje, sila, ubrzanje i tlak. [7]

Kombinacija tih aktivatora omogućava rastavljanje "korak-po-korak" kod složenijih proizvoda koji sadrže više komponenti pogodnih za recikliranje. Svakim korakom pojedina komponenta bi se odvojila i odstranila iz sustava. To bi smanjilo vjerojatnost onečišćenja i posljedičnog smanjenja kvalitete recikliranog materijala. Osim toga, u slučaju da je potrebna kombinacija okidača u svrhu aktiviranja otpuštanja spojeva, smanjio bi se rizik od slučajnog okidanja tijekom životnog vijeka proizvoda.

Prednosti i nedostaci uporabe pametnih materijala

Prednost uporabe SMA ili SMP spojeva je što ih može aktivirati određena temperatura. To znači da se velika količina električne ili elektroničke opreme može rastaviti aktiviranjem u isto vrijeme, oslobađajući spojeve i razdvajajući komponenti.

Konvencionalni spojevi se obično rabe jednokratno i zbrinjavaju se na kraju životnog vijeka proizvoda. Spojevi od pametnih materijala se mogu višekratno rabiti jer je mehanizam promjene oblika reverzibilan. To bi moglo pospješiti primjenu sustava aktivnog rastavljanja koji omogućava recikliranje ili ponovnu uporabu komponenti proizvoda ali i spojeva koje ih drže zajedno. [8]

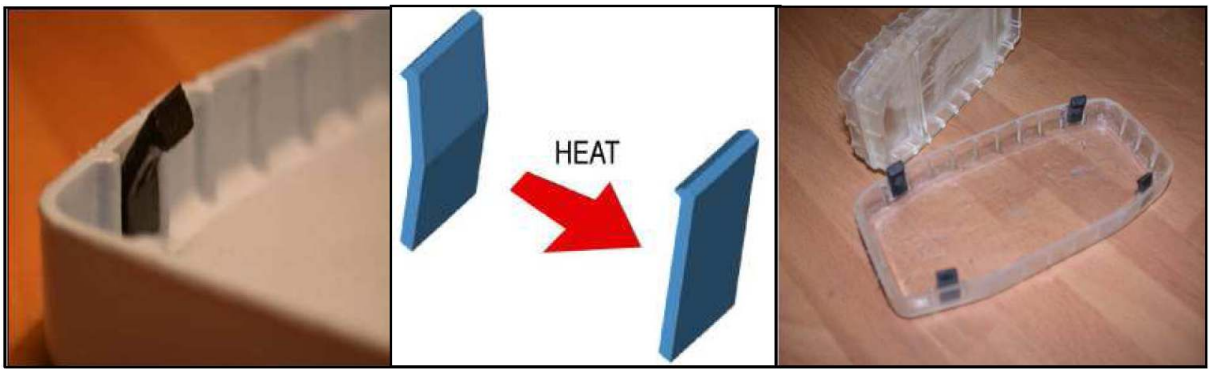
Daljnja njihova prednost kod izrade spojnica za aktivno rastavljanje je da su oni već prisutni na tržištu i primijenjeni su u raznim aplikacijama kao što su toplinski prekidači u čajnicima, izvršni elementi, fleksibilni okviri naočala i medicinski uređaji. Stoga, je njihova funkcionalnost prilično dobro poznata.

Međutim, glavni nedostatak korištenja pametnih materijala u električnoj i elektronskoj opremi je ta da su skupi u odnosu na konvencionalne spojeve. Razlika u cijeni je jedan od glavnih razloga zašto tehnologija aktivnog rastavljanja teško postaje ekonomski održiva i šire primjenjiva.

PRIMJENA AKTIVNE RASTAVLJIVOSTI

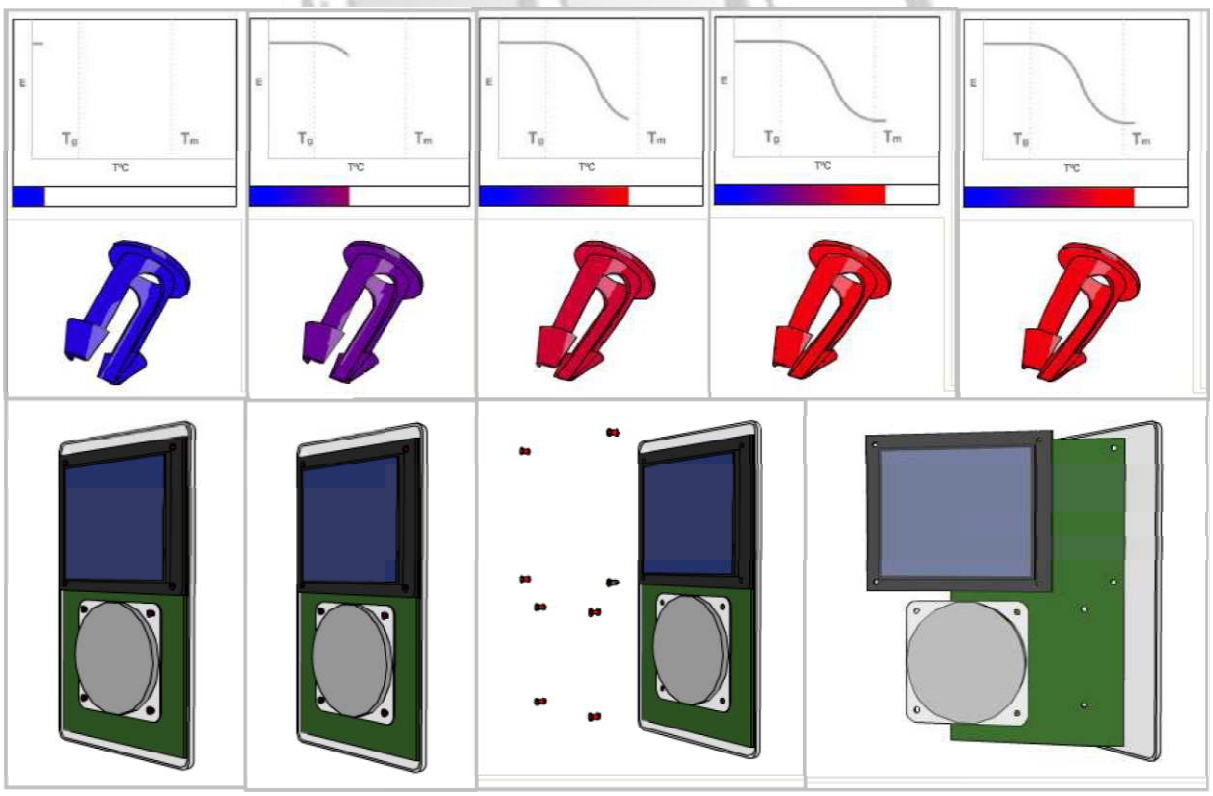
Istraživanja primjene aktivnog rastavljanja započela su u Velikoj Britaniji na Sveučilištu Brunel, koje je ispitivalo uporabu SMA u svrhu uklanjanja čipova s tiskanih pločica radi ponovne uporabe. U istraživanju su korištene SMA u obliku spiralnih zavojnica koje su istisnule čipove s tiskane pločice. Međutim, recikliranje čipova se nije smatralo komercijalno atraktivnim pa se istraživanje ograničilo na razdvajanje otrovnih materijala i polimera iz EE-otpada. [7] Nakon razvoja SMP u Japanu, konzorcij europskih organizacija pokušava od 2000. do 2003. godine razviti nekoliko varijanti spojnica za aktivno rastavljanje kroz Fifth Framework Program (FP5) koji je bio financiran od EU. Tu je suradnju koordinirao Odjel za konstruiranje na Sveučilištu Brunela u projektu su sudjelovale tvrtke Nokia, Motorola, Sony, Fundacion Gaiker, Indumental Recyclings i Universität Stuttgart. Ciljevi istraživanja bili su prikazati primjenljivost ADSM za uporabu na elektroničkoj i električnoj opremi. To je učinjeno preinakama postojećih proizvoda tako da koriste SMA i SMP spojnice i

odgovarajuće otpusne mehanizama te prikazivanjem rastavljanja tih proizvoda u različitim pilot postrojenjima za aktivno rastavljanje. Rezultati ovog programa su nekoliko prototipova spojnica, neki od kojih su navojni čep, stisnuta matica i spojna konzola (Slika 2.), svi napravljeni od materijala koji pamte oblik. [8]



Slika 2. Spojna konzola razvijena kroz Fifth Framework Program. Nakon zagrijavanja spojnice će se izravnati i osloboditi gornji poklopac kućišta

Slika 3. prikazuje primjenu SMP uskočnika. Kao što dijagram prikazuje, kako se temperatura povećava s vremenom, uskočnik mijenja svoj oblik sve dok lagano ne isklizne iz rupe, omogućavajući razdvajanje komponenata električnog proizvoda te njihovo recikliranje ili ponovnu uporabu komponenti.



Slika 3. Kako bi aktivno rastavljanje moglo fukcionirati uporabom SMP uskočnika [4]



Slika 4. Vijak kojem isčezava navoj

Glavne prepreke u značajnijoj primjeni aktivnog rastavljanja su povećani troškovi i bojazan proizvođača i korisnika kako bi aktivne spojnice mogle uzrokovati rastavljanje proizvoda u neželjenim situacijama. Budući da je temperatura često okidač za ove spojnice, proizvođači i korisnici mogu zamisliti situacije u kojima bi neki elektrotehnički proizvodi, kao što su mobiteli, mogli doseći visoke temperature, na primjer, ako budu ostavljeni na nadzornoj ploči automobila tijekom vrućeg dana. Ove sumnje su uglavnom neutemeljene jer aktivacijska temperatura može biti projektirana tako da bude iznad bilo koje temperatura kojoj bi proizvod mogao biti izložen tijekom njegovog životnog vijeka. [10]

Sve više tvrtki počinje uviđati komercijalne pogodnosti proizvodnje ekološki prihvatljivijih elektroničkih uređaja i to vješto koriste kao prednost pri promociji i prodaji svojih proizvoda. Jedna od tih tvrtki je Apple koji je ugradio nekoliko ekoloških rješenja u svoj model MacBook koji sadrži reciklični aluminijski pokrov, manje ožičenja i smanjenje količine opasnih tvari. Iako one još uvijek ne uključuju tehnologiju aktivnog rastavljanja, kako ekološka svijesti potrošača raste, većina tvrtki bi mogla uključiti ekološki povoljnija rješenja u u svoje proizvode. [10]

ZAKLJUČAK

Vrlo je vjerojatno kako će konstruktori električne i elektroničke opreme posvećivati sve više pozornosti preradi svojih dotrajalih proizvoda. Za očekivati je kako će tehnologije, kao što je aktivno rastavljanje, postati sastavni dio budućih postrojenja za recikliranje i ponovnu uporabu.

Uvođenje spojeva za aktivno rastavljanje u proizvode može dodatno biti korisno u fazi sastavljanja proizvoda, jer se predviđa kako bi se proizvod koji je konstruiran sa svrhom bržeg i učinkovitijeg rastavljanja, mogao i lakše i učinkovitije sastaviti, posljedično smanjujući troškove sastavljanja.

Daljnja istraživanja i razvoj će unaprijediti materijale i tehnologiju, odnosno poraditi na prevladavanju prepreka u vidu troškova i pouzdanosti proizvoda. Napredak u istraživanju materijala bi trebao dovesti do proizvodnje jeftinijih i učinkovitijih pametnih materijala s naglaskom na proizvodnju specijalnih materijala za specifične spojeve. Teži se stvaranja zatvorenih proizvodnih sustava u kojima se cijeli proces od početne proizvodnje do rastavljanja, ponovne uporabe i recikliranja provodi u istoj zemlji.

Uz neizbježno povećanje navedenih poticaja, vrlo je vjerojatno da će u budućnosti, aktivno rastavljanje postati dio procesa recikliranja i ponovne uporabe, ako i kada svi drugi čimbenici (regulatorni, zaštita okoliša, ekonomski i tehnološki) postanu spremni za provođenje iste.

LITERATURA

[1] Jef R. Peeters1, Paul Vanegas1,2, Wim Dewulf 1,3, Joost R. Duflou1, Active Disassembly for the End-of-Life Treatment of Flat Screen Televisions: Challenges and Opportunities (https://lirias.kuleuven.be/handle/123456789/343377 - posjećeno 30.04.2014.)

[2] A. Pintarić, G. Rozing, Aktivno rastavljanje, Zbornik radova 4. međunarodnog skupa o prirodnom plinu, toplini i vodi, Osijek, 2013., 172-182.

[3] A.J.D. Lambert, Surenda M. Gupta, Disassembly Modeling for Assembly, Maintenance, Reuse and Recycling , CRS Press, 2005.

[4] J.D.Chiodo: Design principles for active disassembly - inital findings, Active Disassembly Research (http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F1-4020-4617-0_6#page-1 - posjećeno 2.05.2014.)

[5] Zhifeng Liu, Xinyu Li, Huanbo Cheng and Yifei Zha, Research on Multi-Step Active Disassembly Method of Products Based on ADSM http://cdn.intechopen.com/pdfs/37115/InTech-Research_on_multi_step_active-disassembly_method_of_products_based_on_adsm.pdf (posjećeno 10.04.2014.)

[6] J.D.Chiodo, D.J.Harrison, E.H.Billett: An initial investigation into active disassembly using shape memory polymers, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture Vol. 215, No. 733, 2001. (http://pib.sagepub.com/content/215/5/733.short (posjećeno 02.05.2014.)

[7] J. D. Chiodo, C. Boks: A feasibility study on active disassembly using smart materials - a comparison with conventional End-of-Life strategies (http://link.springer.com /article/10.1023%2FB%3AJSPD.0000016422.01386.7c#page-1 - posjećeno 4.5.2014.)

[8] J.D.Chiodo, N.Jones, E.H.Billett and D.J.Harrison: Shape memory alloy actuators for active disassembly using 'smart' materials of consumer electronic products, Materials and Design 23, 2002, 471-478

[9] W.L.Ijomah, J.D.Chiodo: Application of active disassembly to extend profitable remanufacturing in small electrical and electronic products, International Journal of Sustainable Engineering 3(2010)4, 246–257

[10] M. Vešić, Aktivna rastavljivost, seminarski rad, Elektrotehnički fakultet Osijek, Osijek, 2011.

[11] http://www.bis.gov.uk/policies/business-sectors/environmental-and-product-regulations/environmental-regulations/end-of-life-vehicles (posjećeno 5.5.2014.)

EFFECT OF COMPOSITION AND HEAT TREATMENT ON PROPERTIES OF H11 TOOL STEEL

Bojan Podgornik[1], Vojteh Leskovšek[1], Matjaž Godec[1]

[1] Institute of Metals and Technology, Lepi pot 11, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Tools and dies used in different sectors of forming industry are exposed to very demanding contact conditions, including elevated temperatures, high contact pressures and abrasive flow of work material. Thus tool surface is subjected to complex combination of thermal, mechanical, chemical and tribological loads, which lead to thermal and mechanical cracking, plastic deformation and wear of the tool. As the market focus toward the use of new light-weight high-strength materials, which are more and more difficult to form, also requirements on tool properties including fracture toughness and wear resistance, are becoming more demanding. One way of improving wear resistance of tools is application of hard wear resistant coatings. However, beside complex shape of forming tools, which makes them very difficult to coat, limited load-carrying capacity of tool steels greatly restricts the use of hard coatings in forming applications.
The aim of the current research work was to investigate the effect of heat treatment conditions on properties of hot work tool steel and to improve its fatigue and wear properties through proper surface engineering. Investigation was performed on H11 type hot work tool steel subjected to different combinations of vacuum heat treatment, plasma nitriding and PACVD coating deposition, with the effect of austenitizing and tempering temperature on fracture toughness being determined on the non-standard circumferentially notched and fatigue pre-cracked tensile specimens. Results show that optimal vacuum heat treatment mainly depends on the properties required. In terms of load-carrying capacity and coating support high core hardness is of primary importance followed by sufficient fracture toughness level. However, for tool steel wear resistance good fracture toughness prevails over the ultimate core hardness.

Keywords: tool steel, vacuum heat treatment, fracture toughness, load-carrying capacity, wear.

INTRODUCTION

Tools and dies used in hot metal forming, especially in hot forging are exposed to very demanding contact conditions, including elevated temperatures, high contact pressures, impact loading and abrasive flow of work material. Thus tool surfaces are subjected to a very complex combination of thermal, mechanical, chemical and tribological loads, which lead to thermal and mechanical cracking, plastic deformation and wear and consequently to different types of tool damage [1]. However, the three main failure modes of in-service dies are plastic deformation, wear and fatigue [2,3]. In this respect, tool material needs to fulfil many requirements in terms of heat resistance, strength, toughness, ductility, hardness and wear resistance, which, to a certain extent, are not mutually compatible, i.e. high hardness and high toughness [4].

Type of die failure mode is mainly determined by the tool material and its microstructure, with the properties' profile of the tool material greatly influencing the die lifetime [3,5]. Basic properties of the tool material that govern the performance of the die are the toughness and ductility, which prevent instantaneous fracture and control crack initiation and propagation, and the hardness, which must be sufficiently high to avoid local plastic deformation and provide required wear and galling resistance [6,7]. Therefore, beside hardness level also information on the achievable fracture toughness of the selected material needs to be provided [8]. It is well known that material properties, including hardness and fracture toughness depend on the microstructure, which is affected by the steel composition, production process and heat treatment. Vacuum heat treatment allows optimization of the tool steel microstructure, which satisfies ever greater demands on tools and dies properties, particularly in respect of greater fracture toughness while maintaining or even increasing hardness [4,5].

As the market, especially in the automotive sector focus toward the use of new light-weight high-strength materials, which are more and more difficult to form, also requirements on tool properties are becoming more demanding [9]. One way of improving properties of tool material is by using different heat and thermo-chemical treatment processes and parameters, thus modifying its microstructure and optimizing it for a specific application [5,10]. Another way of improving wear resistance of tools, already very successfully proven in cutting tool operations is application of hard wear resistant coatings. However, limited load-carrying capacity of the steel substrate, depending on hardness and fracture toughness restricts the use of hard coatings in forming applications. Therefore proper combination and optimization of the tool fracture toughness and hardness is required in order to improve forming tool performance and lifetime, and to prepare its surface for potential coating application [11].

The aim of the current research work was to investigate the effect of heat treatment conditions on properties of hot work tool steel and to improve its fatigue and wear properties through proper surface engineering.

MATERIALS AND METHODS

Material used in this investigation was commercially available AISI H11 type hot work tool steel. It had the following chemical composition (wt. %): 0.38% C, 1.00% Si, 0.30% Mn, 5.30% Cr, 1.30% Mo, and 0.40% V. Material was delivered in the shape of rods ϕ20x125 mm, cut from forged and soft annealed master blocks in the short transverse direction and testing specimens machined from the delivered rods.

Heat treatment of specimens was performed in a vacuum furnace with nitrogen gas quenching at a pressure of 1.05 bar and quenching speed of 3°C/s. Specimens were heated at 10°C/min to the austenitizing temperature, soaked for 20 min, gas quenched to a temperature of 80°C, and then double tempered for 2h in the same furnace. Two austenitizing temperatures of 1000°C and 1030°C were used and tempering temperature varied in the range of 560°C to 630°C. After quenching and tempering specimens aimed to evaluate effect of heat treatment parameters on the load carrying capacity and wear resistance were further plasma nitrided in a Metaplas Ionon HZIW 600/1000 reactor. Plasma nitriding was carried out at 540°C for 20 hours using two gas mixtures. One set of specimens was plasma nitrided in 25% N_2: 75% H_2 gas mixture, which resulted in the formation of compound layer over a diffusion zone. Another set was nitrided in 5% N_2: 95% H_2 mixture, resulting in compound layer free diffusion zone. After plasma nitriding specimens were surface polished (R_a = 0.1 μm) and final set of specimens coated with a commercial 2 μm thick PACVD TiN/TiB_2 multilayer coating (3000 HV).

Due to the high notch sensitivity of hard and brittle metallic materials circumferentially notched and fatigue-precracked K_{Ic}-test specimens [12] were used in this investigation. K_{Ic}-test specimens (16 for each point on the HRc/K_{Ic} tempering diagram) were first fatigue pre-cracked using rotating-bending loading of 450 N for 4500 bending cycles. Pre-cracked specimens were then vacuum heat treated and subjected to tensile loading where tensile-load/displacement relationship until failure was monitored and load at failure P recorded. After the tensile test the diameter of the instantly fractured area d was measured across the two main axes and fracture toughness K_{Ic} calculated according to Eqn. (1), valid for linear elastic behavior and 0.5 < d/D < 0.8:

$$K_{Ic} = \frac{P}{D^{3/2}}\left(-1.27 + 1.72\frac{D}{d}\right) \qquad (1)$$

Core hardness of the investigated hot-work tool steels subjected to different vacuum heat treatment conditions was measured on each K_{Ic}-test specimen using Willson-Rockwell B 2000 machine. On the other hand, increased surface hardness obtained by plasma nitriding was evaluated by Vickers Microhardness measurement.

Abrasive wear resistance of vacuum heat treated, plasma nitrided and/or hard coated hot work tool steel was determined under reciprocating sliding conditions using ball-on-flat configuration. With the aim to concentrate all the wear on the hot work tool steel disc (ϕ20 x 8mm) alumina ball (ϕ10 mm) was used as an oscillating counter-body. Wear tests under dry sliding conditions were performed at room and typical tool working temperature of 150°C, average sliding speed of 0.025 m/s, load of 10 N and total sliding distance of 30 m.

Galling resistance and the ability of the hot work tool steel, nitrided or hard coated to prevent transfer of work material were examined under progressively loading dry sliding conditions, using load-scanning test rig [13], Figure 1. Tests where polished AISI H11 hot work tool steel cylinder (ϕ10 x 100 mm) was sliding against tempered 36MnVS4 steel cylinder (300 HV, $R_a \approx 0.2$ μm) were performed at the elevated temperature of 500°C, sliding speed of 0.01 m/s and normal load range from 100 to 700 N. Galling resistance was determined by examining contact surfaces after sliding and defining critical loads for galling initiation and 36MnVS4 steel transfer layer formation.

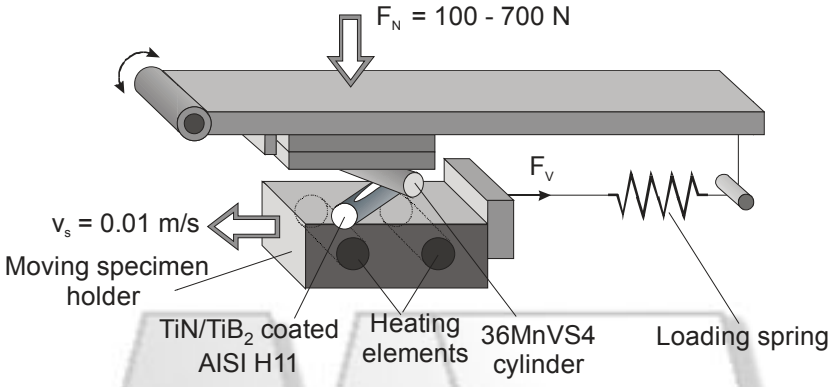


Figure 1. Galling and load-scanning test configuration

Load scanning test rig was also used to determine load-carrying capacity of TiN/TiB_2 coated hot work tool steel subjected to different combinations of vacuum heat treatment and plasma nitriding. In the load-scanning tests PACVD coated cylinder was loaded against polished WC cylinder ($Ra \approx 0.05$ μm, ~2200 HV) and test performed under dry sliding conditions at room temperature, sliding speed of 0.01 m/s and normal load in the range of 400 – 4,000 N (p_H = 2.8 – 6.1 GPa). Load-carrying capacity was evaluated on the basis of critical load for coating cracking initiation and coating spallation.

RESULTS AND DISCUSSION

Microstructure

Characteristic microstructure of AISI H11 hot work tool steel vacuum heat treated under different combinations of austenitizing and tempering temperature is shown in Figure 2. Microstructure of quenched and tempered AISI H11 hot work tool steel consists of fine tempered martensite with more or less uniformly distributed small secondary carbides and some undissolved eutectic carbides of M_6C type. In terms of tempering temperature, increased tempering temperature results in a similar fine martensitic microstructure, but in the increased volume fraction of precipitated secondary carbides (Figure 2a,b). Austenitizing temperature on the other hand influences on the dissolution of primary eutectic carbides, with higher austenitizing temperature leading to increased dissolution of the primary carbides. Furthermore, higher austenitizing temperature also leads to increased austenitic grain size and carbide particles coarsening [14], Figure 2c.

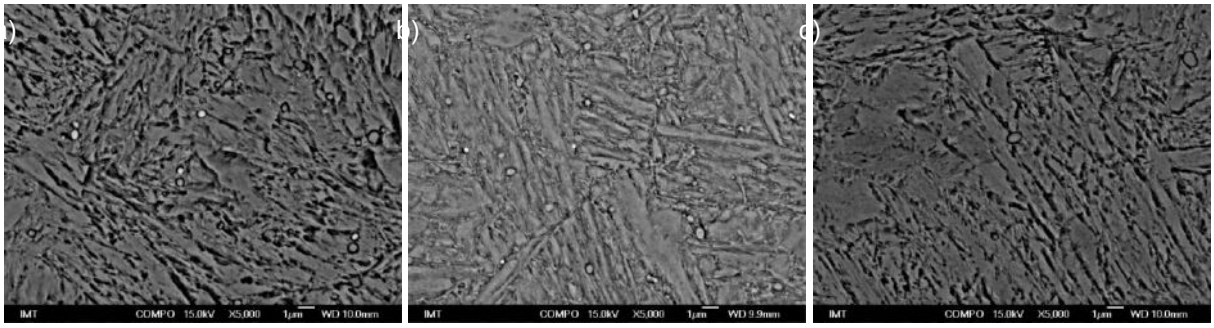


Figure 2. Typical microstructure of vacuum heat treated AISI H11 tool steel; (a) T_A = 1000°C, T_T = 560°C, (b) T_A = 1000°C, T_T = 630°C and (c) T_A = 1030°C, T_T = 560°C

After vacuum heat treatment specimens for wear and load carrying capacity tests were further plasma nitrided. In the case of 5% N_2: 95% H_2 gas mixture diffusion zone without any compound layer on the surface was obtained, with the case depth of the diffusion zone being of about 230 μm (Figure 3a). However, in the case of 25% N_2: 75% H_2 gas mixture diffusion zone depth has increased to 265 μm and about 5 μm thick γ' compound layer was formed on the surface (Figure 3b). On the other hand, plasma nitriding had no effect on the core microstructure.

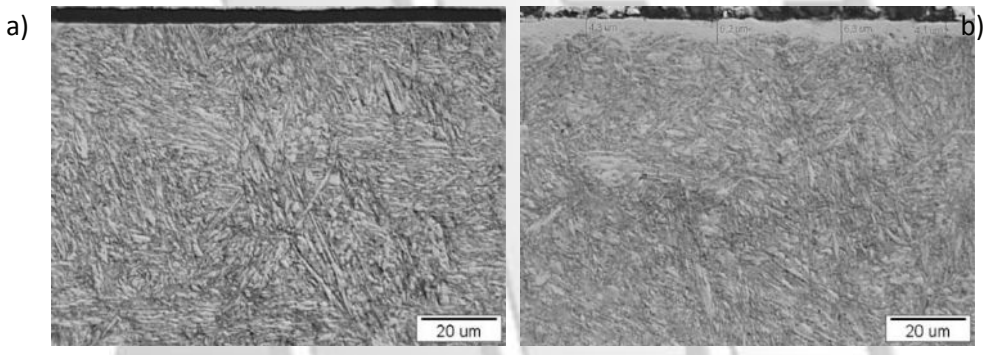


Figure 3. Cross-section of plasma nitrided surface of batch A steel, nitrided in (a) 5% N_2: 95% H_2 and (b) 25% N_2: 75% H_2 gas mixture

Fracture toughness and hardness

Tempering diagram for the investigated AISI H11 tool steel displaying K_{Ic} fracture toughness and Rockwell-C hardness as a function of austenitizing and tempering temperature is shown in Figure 4. Austenitization at 1000°C and double tempering at 560°C resulted in fracture toughness of 30.2 MPa·$m^{1/2}$ and hardness of 52.3 HRc. Increasing tempering temperature increased fracture toughness to 89.8 MPa·$m^{1/2}$ but reduced hardness to 39.8 HRc when using the highest tempering temperature of 630°C. On the other hand, higher austenitizing temperature results in increased amount but also coarser carbide particles thus increasing hardness and reducing fracture toughness. The largest drop in fracture toughness caused by increase in austenitizing temperature was found for the tempering temperatures between 590 and 610°C, as shown in Figure 4.

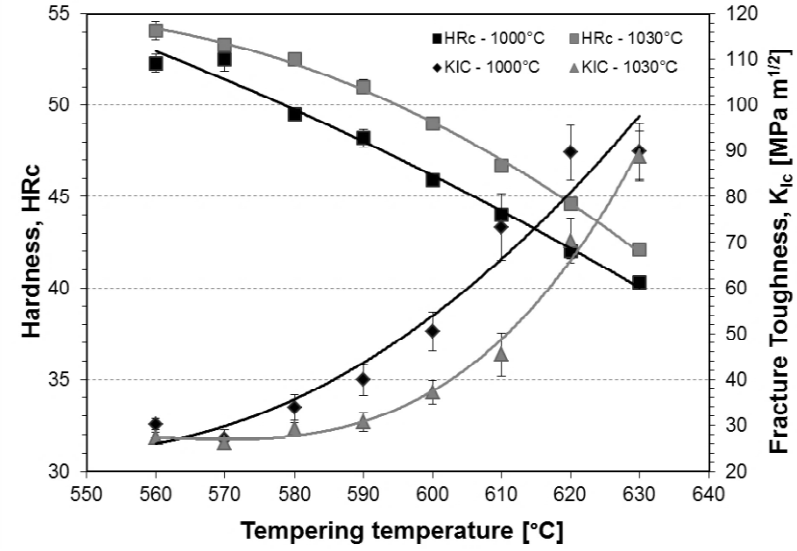


Figure 4. Tempering diagram for the investigated AISI H11 hot work tool steel

Based on the obtained core hardness values and requirements in hot forging applications (>50 HRc) tempering temperatures between 570°C and 590°C were selected for second stage of this investigation including plasma nitriding. Plasma nitriding in 25% N_2: 75% H_2 gas mixture led to surface hardness increase of about 1200 HV0.05 and in 5% N_2: 95% H_2 gas mixture to 1100 $HV_{0.05}$, being more or less independent on the core hardness level.

Wear and friction

Regardless of the vacuum heat treatment and obtained core hardness and fracture toughness all specimens showed similar coefficient of friction of about 0.9, obtained for sliding at room and elevated temperature of 150°C. However, although for all cases abrasive wear inside the nitrided zone was found as the prevailing wear mechanism combination of core hardness and fracture toughness affected tool steel wear resistance (Figure 5). For austenitizing temperature of 1000°C and double tempering at 570°C steel disc wear volume after 30 m of sliding at room temperature was $8 \cdot 10^{-3}$ mm^3 and for elevated testing temperature (150°C) $21 \cdot 10^{-3}$ mm^3. Increasing tempering temperature, which results in higher fracture toughness but reduced core hardness, also led to accelerated wear, as shown in Figure 5. On the other hand, by increasing austenitizing temperature, resulting in higher core hardness but greatly reduced fracture toughness (Figure 4) wear volume of the investigated hot work tool steel increased to $12 \cdot 10^{-3}$ mm^3 for room temperature sliding and to $27 \cdot 10^{-3}$ mm^3 for elevated temperature. In this case wear resistance was more or less independent on the tempering temperature and core hardness level obtained, and was mainly governed by low fracture toughness. Microstructure of more inhomogeneous distribution of coarser carbide particles [14] and low fracture toughness lead to accelerated and easier removal of carbides, as also shown by accelerated process of attaining steady-state conditions, thus reducing material wear resistance.

It is obvious from the wear results (Figure 5) that although surface is nitrided core microstructure plays an important role in reducing tool steel wear. However, when coated with TiN/TiB_2 wear resistance of the investigated tool steel surface has improved by two orders of magnitude. Wear

volume for TiN/TiB_2 coated surfaces dropped to $7 \cdot 10^{-3}$ mm^3 for room temperature sliding and to $14 \cdot 10^{-3}$ mm^3 for elevated temperature, regardless of the substrate vacuum heat treatment and plasma nitriding conditions used. Furthermore, coating of the steel surface also resulted in more stable and reduced coefficient of friction (0.4 – 0.8).

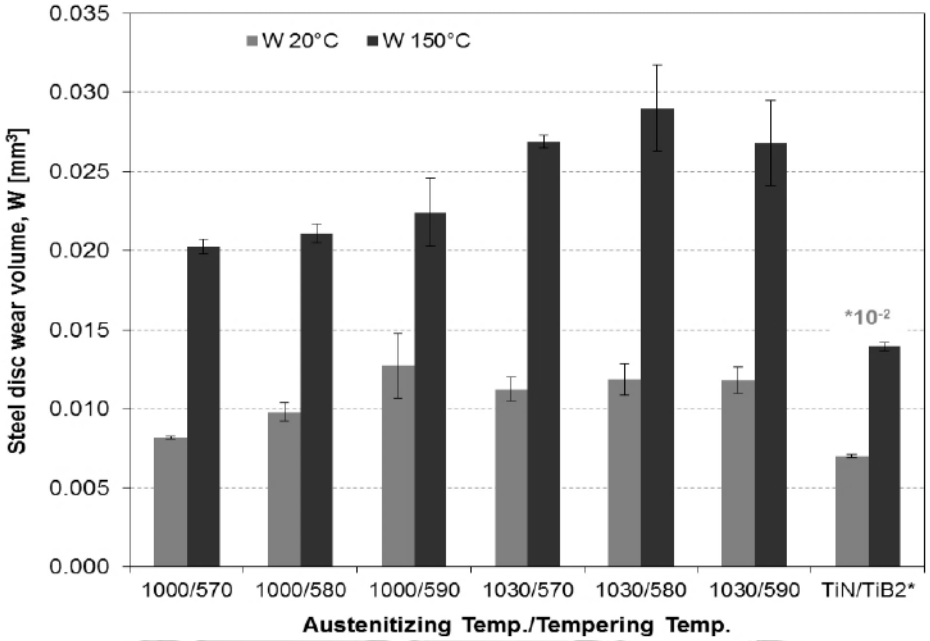


Figure 5. Wear volume for AISI H11 tool steel subjected to different combinations of vacuum heat treatment, plasma nitriding and/or hard coating

In galling tests resistance of the AISI H11 tool steel surface to prevent adhesion of the 36MnVS4 steel was determined in terms of critical loads for galling initiation L_{GC1} and transfer layer build up L_{GC2} [13]. Galling resistance was found to be independent on the vacuum heat treatment conditions when tool steel surface is plasma nitrided. However, it depends on the plasma nitriding conditions and eventual coating deposition, as shown in Figure 6. For surface plasma nitrided in 5% N_2: 95% H_2 gas without any compound layer first signs of adhesion of 36MnVS4 were observed at 125 N load and transfer layer build-up at about 250 N load. Although compound layer can be beneficial in cold forming applications [15] it led to reduced galling resistance in the current case. Critical load for galling initiation (L_{GC1}) was reduced to 100 N and for transfer layer build-up (L_{GC2}) even to 150 N. TiN/TiB_2 coating on the other hand had no effect on galling resistance, as shown in Figure 6. High temperature galling resistance against 36MnVS4 even dropped by ~20% as compared to nitrided surface (5% N_2: 95% H_2).

Load-carrying capacity

In the case of coated surfaces load-carrying capacity and the ability of the substrate to support the coating and prevent coating cracking are of the main requirement for the successful performance of the coating. In this respect effect of vacuum heat-treatment and plasma nitriding conditions on cracking resistance of TiN/TiB_2 coated H11 tool steel was investigated and critical loads for coating cracking L_{LC1} and cracking densification and spallation L_{LC2} determined.

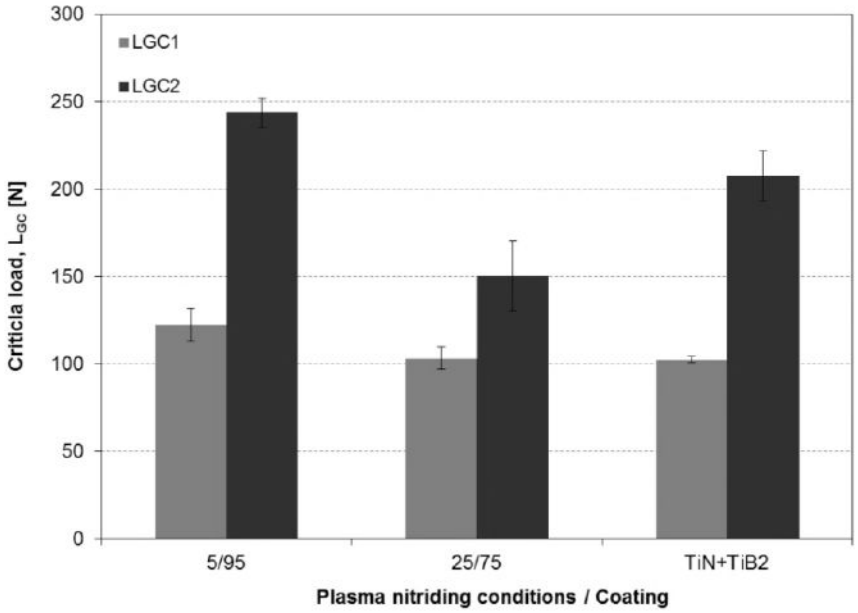


Figure 6. Critical loads for high temperature galling against 36MnVS4

Results for the load-carrying capacity are shown in Figure 8. In the case of plasma nitrided (25% N_2: 75% H_2) tool steel austenitized at 1000°C and double tempered at 570°C first cracks in the coating appeared at the load of 1000 N (3.8 GPa). By increasing substrate tempering temperature to 590°C, which results in decreased core hardness critical load for coating cracking dropped to about 700 N (3.4 GPa). Although compound layer may give additional support to the top coating, due to brittleness its cracking resistance greatly depends on the core hardness with the cracks from the compound layer directly propagating into and through the top coating. By removing or avoiding formation of the compound layer (25% N_2: 75% H_2) load-carrying capacity of coated surface becomes dependent on the combined effect of core hardness and fracture toughness. For low austenitizing temperature (1000°C) increased fracture toughness prevailed over the drop in core hardness in terms of improved cracking resistance when increasing tempering temperature. With increased tempering temperature critical load for the beginning of coating cracking increased from ~600 N to 1000 N, thus reaching level for plasma nitrided substrate with a compound layer (Figure 7). Higher austenitizing temperature (1030°C) on the other hand results in increased core hardness but also in reduced fracture toughness. Although double tempering at 570°C gave ~10% higher core hardness as compared to austenitization at 1000°C followed by double tempering at 590°C, more than 35% lower fracture toughness led to similar critical load for coating cracking of about 1000 N. Increase in tempering temperature to 580°C improved steel substrate fracture toughness but only marginally reduced its hardness thus improving critical load for coating cracking (L_{LC1}) to almost 1400 N (4.3 GPa). However, with further increase in tempering temperature more pronounced drop in hardness below 51 HRc coupled with poor fracture toughness (Figure 4) resulted in the lowest load-carrying capacity, with L_{LC1} dropping below 500 N (3 GPa). Similar trends can be seen also for critical load L_{LC2}, where denser cracks and coating spallation were observed (Figure 7).

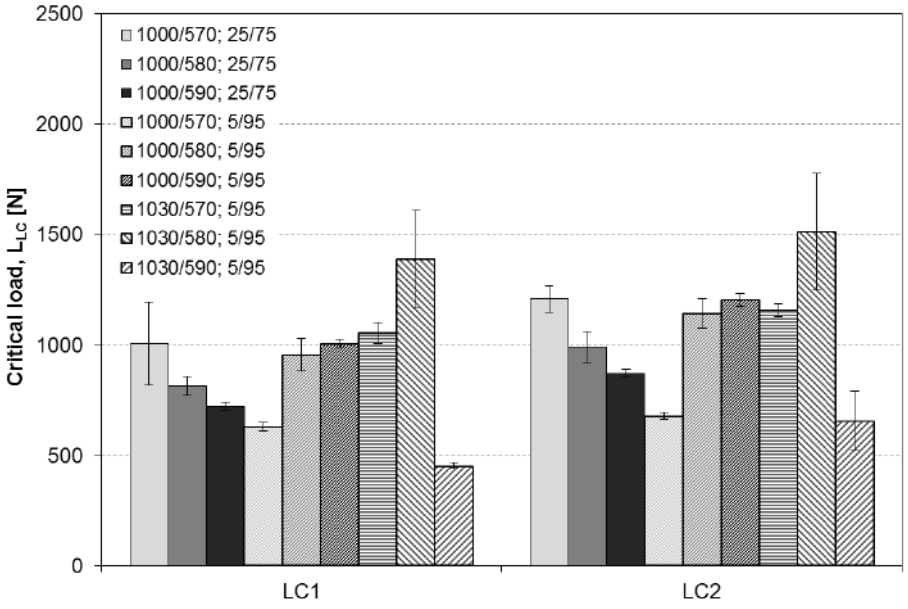


Figure 7. Effect of vacuum heat treatment and plasma nitriding conditions on the load-carrying capacity of TiN/TiB_2 coated AISI H11 tool steel

CONCLUSIONS

Results of the investigation can be summarized in the following conclusions:

- Through combination of austenitizing and tempering temperature fracture toughness and hardness of hot work tool steels can be altered and their ratio optimized in terms of wear resistance or load-carrying capacity. Increasing tempering temperature results in reduced hardness but in considerably improved fracture toughness. However, due to coarsening of the microstructure higher austenitizing temperature leads to increased hardness but also to a much reduced fracture toughness.
- Even when plasma nitrided wear resistance of hot work tool steel depends on vacuum heat treatment conditions. Increasing core hardness improves surface resistance to abrasive wear, but first sufficient level of fracture toughness needs to be obtained. On the other hand galling resistance mainly depends on the surface condition, with plasma nitrided surface without compound layer providing the very best results.
- Coating reduces wear by up to two orders of magnitude, but steel substrate needs to provide proper support and load-carrying capacity. Compound layer may act as an additional interlayer but its brittleness leads to reduced cracking resistance as soon as core hardness is reduced. Even for compound layer free surface high core hardness level is the main requirement in providing good load support, but it needs to be supported by adequate fracture toughness level.

REFERENCES

[1] O. Barrau, C. Boher, C. Vergne, F. Rezai-Aria, Investigations on friction and wear mechanisms of hot forging tool steels, 6th International Tooling Conference, Karlstad University, September 2002, Karlstad, Sweden, pp. 95-111.
[2] R. Ebara, Fatigue crack initiation and propagation behavior of forging die steels, International Journal of Fatigue, Vol. 32 (2010) pp. 830-840.
[3] P.H. Hansen, Analysis of wear distribution in forging dies, PhD. thesis, Technical University of Denmark, Lyngby, 1990.
[4] V. Leskovšek, B. Šuštaršič, G. Jutriša, The influence of austenitizing and tempering temperature on the hardness and fracture toughness of hot-worked H11 tool steel, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 178 (2006) pp. 328-334.
[5] B. Podgornik, V. Leskovšek, Microstructure and origin of hot-work tool steel fracture toughness deviation, Metallurgical and materials transactions A, Vol. 44 (2013) pp. 5694-5702.
[6] H. Jesperson, Influence of the heat treatment on the toughness of some hot-work tool steel grades, La Metallurgia Italiana, Vol. 2 (2006) pp. 29-37.
[7] P. Karlsson, A. Gåård, P. Krakhmalev, J. Bergström, Galling resistance and wear mechanisms for cold-work tool steels in lubricated sliding against high strength stainless steel sheets, Wear, Vol. 286-287 (2012) pp. 92-97.
[8] V. Leskovšek, B. Ule, B. Liscic, Relations between fracture toughness, hardness and microstructure of vacuum heat-treated high-speed steel, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 127 (2002) pp. 298-308.
[9] P. Groche, M. Christiany, Evaluation of the potential of tool materials for the cold forming of advanced high strength steels, Wear, Vol. 302 (2013) pp. 1279-1285.
[10] V. Leskovšek, B. Podgornik, Vacuum heat treatment, deep cryogenic treatment and simultaneous pulse plasma nitriding and tempering of P/M S390MC steel, Materials Science and Engineering: A, Vol. 531 (2012) pp. 119-129.
[11] B. Podgornik, V. Leskovšek, B. Arh, The effect of heat treatment on the mechanical, tribological and load-carrying properties of PACVD-coated tool steel. Surface and Coatings Technology, Vol. 232 (2013) pp. 528-534.
[12] B. Podgornik, V. Leskovšek, Experimental evaluation of tool and high-speed steel properties using multi-functional KIc-test specimen, Steel Research International, Vol. 84 (2013) pp. 1294-1301.
[13] B. Podgornik, S. Hogmark, J. Pezdirnik, Comparison between different test methods for evaluation of galling properties of surface engineered tool surfaces, Wear, Vol. 257 (2004) pp. 843-851.
[14] R.A. Mesquita, C.A. Barbosa, H.-J. Kestenbach, Carbide precipitation and mechanical properties in H11 tool steel with various silicon content, Proceedings 8th Int. Tooling Conference, RWTH Aachen University, June 2009, Aachen, Germany, pp. 533-543.
[15] B. Podgornik, S. Hogmark, O. Sandberg, V. Leskovsek, Wear resistance and anti-sticking properties of duplex treated forming tool steel, Wear, Vol. 254 (2003) pp. 1113-1121.

THE REPRODUCIBILITY OF COATING THICKNESS MEASUREMENT RESULTS

OBNOVLJIVOST REZULTATA MJERENJA DEBLJINE SLOJA PREMAZA

Biserka Runje, Vesna Alar, Željko Alar, Ivan Stojanović, Marija Marković,

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

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
This paper deals with research pertaining to the influence of surface roughness on the reproducibility of coating thickness measurement results. These measurements were carried out on four sandblasted samples by using the gages QuaNix 1500 and Elcometer 456. The surface roughness of these samples ranged from *R*z = 30 μm to *R*z = 130 μm. The influence of the gage adjustment on the measurement results of coating thickness was specifically analyzed.

Keywords: dry film thickness, surface roughness, sandblasting, reproducibility

Sažetak
U radu je provedeno istraživanje utjecaja hrapavosti površine na obnovljivost rezultata mjerenja debljine suhog sloja premaza. Mjerenja debljine sloja premaza provedena su na četiri pjeskarena uzorka hrapavosti *R*z = 30 μm do *R*z = 130 μm primjenom uređaja QuaNix 1500 i Elcometer 456. Posebno je analiziran utjecaj podešavanja instrumenta na rezultate mjerenja debljine sloja premaza.

Ključne riječi: debljina suhog premaza, hrapavost površine, pjeskarenje, obnovljivost

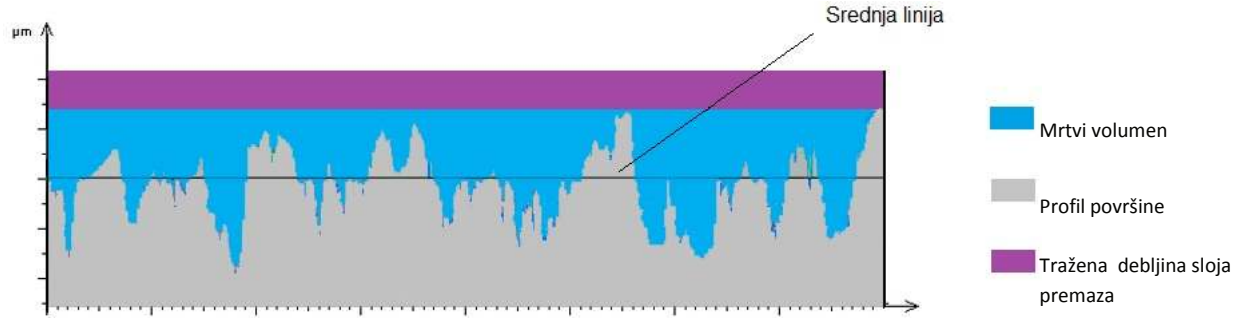
UVOD

Primjena premaza je jedna od i najvažnijih metoda zaštite od korozije i to posebno kad su u pitanju čelične konstrukcije. Kontrola kvalitete tehnologije nanošenja premaza provodi se prije, za vrijeme i nakon samog nanošenja premaza. Ona uključuje kontrolu kvalitete odabranog premaza, vizualnu kontrolu i mjerenje hrapavosti površine na koju se nanosi premaz, mjerenje debljine mokrog sloja, mjerenje debljine suhog sloja te mjerenje prionjivosti i poroznosti. Sve faze kontrole se provode u skladu sa odgovarajućim normama. Norme za osiguravanje kvalitete sustava nanošenja premaza mogu se navesti kako slijedi: norma ISO 19840:2012., ISO 12944: 1999., ISO 8044: 2001., ISO 2808: 2007. S obzirom da debljina sloja premaza neposredno utječe na poroznost, postojanost, kao i kvalitetu zaštitnog djelovanja, na procese nanošenja i mjerenja debljine premaza se postavljaju sve oštriji zahtjevi. Kod većine premaza korozijska otpornost raste s povećanjem debljine, ali također rastu i proizvodni troškovi pa je kontrola debljine premaza neophodna i iz ekonomskih razloga. Dok pretanki sloj, zbog mogućih pora ili nedovoljne pokrivenosti površine, najčešće ne daje zadovoljavajuće zaštitno djelovanje, prevelika debljina filma može za posljedicu imati duže vrijeme sušenja, pucanje premaza, defekte u filmu, a ujedno je skupa [1]. U cilju osiguravanja kvalitete procesa nanošenja premaza provode se i analize rezultata mjerenja koje uključuju primjenu složenih statističkih alata i metoda.

DISTRIBUCIJA SLOJA PREMAZA

Od cijelog niza parametara hrapavosti i valovitosti koji opisuju mikrogeometrijsko stanje površine najznačajniju ulogu u opisu funkcionalnosti površine na koju se nanosi premaz, imaju amplitudni parametri hrapavosti *Rz* - najveća visina profila, *Rv* – najveća dubina dola profila, *Rp* – najveća visina vrha profila, te parametar *Rmr* koji se temelji na krivulji udjela materijala profila (Abbott – Fireston krivulja).

Prilikom aplikacije premaza jedan se dio troši na punjenje tzv. mrtvog volumena (različit za svaki profil hrapavosti površine), a drugi dio za postizanje tražene debljine sloja (Slika1.).



Slika 1. Aplikacija premaza [2]

Debljina premaza preko vrhova važna je s obzirom na zaštitnu ulogu premaza. Stoga se smatra da premaz koji ne doprinosi toj debljini predstavlja utrošak mrtvog volumena, ali ne i gubitak. Osim toga premaz ukopavanjem u profil hrapavosti mrtvog volumena osigurava prionjivost za podlogu (adhezija).

EKSPERIMENTALNI DIO

U okviru eksperimentalnog dijela rada provedeno je mjerenje debljine sloja suhog filma na četiri pjeskarena uzorka različite hrapavosti. Čelični uzorci su, prema navedenim normama, adekvatno pripremljeni za nanošenje zaštitnog premaza. Priprema podloge je obuhvaćala čišćenje i kondicioniranje, kojim je postignuta različita hrapavost površine. Čišćenje i kondicioniranje čelične površine uzoraka provedeno je mlazom abraziva, tj. pjeskarenjem s granulatom (grit). Rezultati mjerenja parametara hrapavosti *R*z i pripadne proširene mjerne nesigurnosti *U* dani su u tablici 1. Mjerenja su provedena uređajem za mjerenje hrapavosti Perthometer S8P.

Tablica 1. Rezultati mjerenja parametra hrapavosti *R*z

Uzorak br.	*R*z , µm	*U*, *k* =2, *P* = 95 % µm
1	31	2,0
2	83	4,0
3	118	
4	131	

Nakon pripreme podloge na uzorke je nanesen premaz (jednokomponentni alkid). Na sve uzorke premaz je nanesen pod istim uvjetima i u jednakoj količini. Na jedan dio površine uzorka nije nanošen premaz zbog mogućnosti podešavanja uređaja na nepremazanom dijelu. Mjerenja debljine sloja premaza provedena su magnetskom metodom primjenom uređaja QuaNix 1500 i Elcometer 456. Na svakom uzorku mjerenja su provedena na četiri mjerna mjesta uz 30 ponavljanja. Uzorak i mjerna mjesta prikazani su na slikama 1a i 1b.





Slika 1.a) Mjerni uzorak Slika 1.b) Mjerna mjesta

U postupku mjerenja podešavanje mjernih instrumenta je provedeno sukladno normi ISO 19840:2004. Kako je premaz nanesen na pjeskarenu površinu podešavanje uređaja provedeno je na dva načina. U prvom slučaju instrumenti su podešeni na nulu primjenom etalona glatke površine, a rezultati mjerenja korigirani za iznose dane u tablici 2.

Tablica 2. Vrijednosti korekcije

Rz , µm	Vrijednost korekcije, µm
25 – 60 (isključujući 60 µm)	10
60 – 100 (isključujući 100 µm)	25
100 – 150 (isključujući 150 µm)	40

U drugom slučaju podešavanje instrumenata je provedeno na nepremazanom hrapavom dijelu uzorka uz primjenu dvije folije poznatih debljina. Načini podešavanja instrumenata prikazani su na slikama 2a i 2b.



Slika 2.a) Podešavanje uređaja QuaNix na glatkoj površini



Slika 2.b) Podešavanje uređaja Elcometer 456 na nepremazanom hrapavom dijelu uzorka uz primjenu dvije folije

Mjerenja su provedena u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina i Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

ANALIZA REZULTATA MJERENJA

Analiza rezultata mjerenja provedena je sukladno normi ISO 5725: 1994 -Točnost (istinitost i preciznost) mjernih metoda i rezultata - 2. dio. Analiza rezultata uključuje statistički postupak procjenjivanja ponovljivosti i obnovljivosti rezultata mjerenja.

Izrazi za provođenje analize sukladno normi ISO 5725 dani su u tablici 3., a rezultati mjerenja i rezultati provedene analize u tablici 4.

Tablica 3. Izrazi za provođenje analize sukladno normi ISO 5725

br. niza *i* / br. mjer. *j*	1	2	...*i*...	*m*-1	*m*
1	x_{11}	x_{21}	x_{i1}	$x_{(m-1)1}$	x_{m1}
2	x_{21}	x_{22}	x_{i2}	$x_{(m-1)2}$	x_{m2}
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.

j .	x_{1j} .	x_{2j} .	x_{ij} .	$x_{(m-1)j}$.	x_{mj} .
n-1	$x_{1(n-1)}$	$x_{2(n-1)}$	… $x_{i(n-1)}$ …	$x_{(m-1)(n-1)}$	$x_{m(n-1)}$
n	x_{1n}	x_{2n}	… x_{in} …	$x_{(m-1)n}$	x_{mn}
$\bar{x}$					
s_i					

OZNAKA	NAZIV	ZNAČENJE	IZRAZ
$\bar{x}_i$	aritmetička sredina i-tog mjernog niza (n_i rezultata mjerenja)		$\bar{x}_i = \frac{\sum_{j=1}^{n} x_{ij}}{n_i}$
$\bar{\bar{x}}$	aritmetička sredina od N rezultata mjerenja		$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^{m} \bar{x}_i \cdot n_i}{N} = \frac{\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n} x_{ij}}{N}$
s_i	eksperimentalno (procijenjeno) standardno odstupanje pojedinačnih opažanja (mjerenja) unutar i-tog mjernog niza	opisuje rasipanje pojedinačnih opažanja/mjerenja (unutar jednog niza) oko njihove aritmetičke sredine	$s_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n}\left(x_{ij} - \bar{x}_i\right)^2}{n_i - 1}}$
s_r	skupno eksperimentalno (procijenjeno) standardno odstupanje pojedinačnih opažanja (mjerenja) unutar mjernih nizova	opisuje rasipanje pojedinačnih opažanja/mjerenja (unutar mjernih nizova) oko njihove aritmetičke sredine	$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m}(n_i - 1){s_i}^2}{\sum_{i=1}^{m}(n_i - 1)}}$
s_L	međulaboratorijsko eksperimentalno (procijenjeno) standardno odstupanje		$s_L = \sqrt{\frac{s_d^2 - s_r^2}{\bar{n}}}$ $\bar{n} = \frac{1}{m-1}\left(\sum_{i=1}^{m} n_i - \frac{\sum_{i=1}^{m} n_i^2}{\sum_{i=1}^{m} n_i}\right)$
s_d		rasipanje aritmetičkih sredina ($\bar{x}_i$) mjernih nizova oko aritmetičke sredine svih opažanja (mjerenja) ($\bar{\bar{x}}$)	$s_d = \sqrt{\frac{1}{m-1}\sum_{i=1}^{m} n_i \cdot (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}$
s_R	eksperimentalno (procijenjeno) standardno odstupanje obnovljivosti		$s_R = \sqrt{s_r^2 + s_L^2}$
r	ponovljivost rezultata mjerenja	vrijednost unutar koje se može	$r = t\sqrt{2}s_r$

		očekivati da leži razlika dvaju pojedinačnih rezultata mjerenja, uz vjerojatnost P = 95 %	
R	obnovljivost rezultata mjerenja	vrijednost unutar koje se može očekivati da leži apsolutna razlika između dva rezultata mjerenja, uz vjerojatnost P = 95 %	$R = t\sqrt{2}s_R$
t	Studentov faktor (za broj stupnjeva slobode $\nu = n$ - 1 i prag signifikantnosti α)	potrebno je očitati iz tablice Studentove raspodjele ili izračunati korištenjem programa *Excel* s naredbom TINV	ponovljivost TINV(0,05; n – 1) obnovljivost TINV(0,05; m – 1)
C_rD_r	kritična razlika ponovljivosti	vrijednost unutar koje se može očekivati da leži razlika dvaju pojedinačnih rezultata mjerenja, uz definiranu vjerojatnost	za m mjernih nizova $C_rD_r(\lvert\bar{x}_{max} - \bar{x}_{min}\rvert) = \frac{r}{\sqrt{n}}$
C_rD_R	kritična razlika obnovljivosti	vrijednost unutar koje se može očekivati da leži apsolutna razlika između dva rezultata mjerenja, uz definiranu vjerojatnost	za m mjernih nizova $C_rD_R(\lvert\bar{x}_{max} - \bar{x}_{min}\rvert) = \sqrt{R^2 - r^2\left(1 - \frac{1}{n}\right)}$

U okviru rada je utvrđeno da nema značajne razlike između rezultata mjerenja kod primjene različitih instrumenata ako su podešeni na isti način. Rezultati nisu prezentirani u radu, ali se nalaze pohranjeni u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina.

Nadalje, u radu su analizirani rezultati sa stanovišta utjecaja načina podešavanja instrumenta u postupku mjerenja debljine sloja na hrapavim površinama.

Tablica 4. Rezultati mjerenja i rezultati provedene analize

Uzorak br.	Podešavanje instrumenta						Kritične razlike ponovljivosti i obnovljivosti
	Na glatkoj površini etalona		Na nepremazanom hrapavom dijelu uzorka		Na nepremazanom hrapavom dijelu uzorka pomoću folija		
	Debljina premaza µm	Standardno odstupanje, µm	Debljina premaza, µm	Standardno odstupanje, µm	Debljina premaza, µm	Standardno odstupanje, µm	
1	62	5,5	60	4,5	63	4,4	$C_rD_r(3) = 1{,}2$ $C_rD_R(3) = 45{,}4$
2	41	4,9	52	4,8	55	4,7	$C_rD_r(14) = 1{,}2$ $C_rD_R(14) = 52{,}2$
3	37	6,6	56	8,6	56	7,9	$C_rD_r(19) = 1{,}9$ $C_rD_R(19) = 85{,}7$
4	39	5,2	38	4,7	56	6,1	$C_rD_r(18) = 1{,}4$ $C_rD_R(18) = 129{,}8$

Rezultati mjerenja ostvareni podešavanjem instrumenta na glatkoj površini i na nepremazanom hrapavom dijelu uzorka pomoću folija testirani su Studentovim *T* – testom (tablica 5). Rezultati su dani uz broj stupnjeva slobode *DF* = 58 i α_{rizik} = 5 %.

Tablica 5. Rezultati *T* - testa

Uzorak br.	*T* - vrijednost	*P* - vrijednost
1	-0,78	0,440
2	-11,29	0,000
3	-10,11	0,000
4	-11,62	0,000

Na osnovu rezultata *T* – testa može se zaključiti da na uzorcima 2, 3 i 4 postoji statistički značajna razlika u rezultatima mjerenja debljine sloja premaza. Rezultati mjerenja ostvareni podešavanjem instrumenta na nepremazanom hrapavom dijelu uzorka bez korištenja folija nisu testirani *T* – testom jer metoda nije propisana normom i služi samo kao mogući smjer danjih istraživanja utjecaja podešavanja instrumenta na rezultate mjerenja.

ZAKLJUČAK

Provedena analiza ukazuje na značajno rasipanje rezultata mjerenja debljine sloja premaza na hrapavim površinama. Iz kritičnih razlika se može zaključiti da su rezultati obnovljivi ali nisu ponovljivi. Analiza rezultata mjerenja također je pokazala da podešavanje mjernog instrumenta značajno utječe na rezultate mjerenja debljine sloja premaza. Debljina suhog sloja jest tipična debljina iznad vrhova profila promatrane hrapave površine. Izmjerena vrijednost debljine premaza će iz tog razloga biti veća od stvarne vrijednosti debljine premaza iznad vrhova profila površine. Prema preporukama normi ukoliko se podešavanje mjernog instrumenta provodi na glatkoj površini potrebno je provesti korekciju rezultata mjerenja. Ukoliko je u postupku mjerenja dostupna nepremazana površina uzorka preporuča se podešavanje instrumenta upotrebom folija poznatih debljina. Iako su mjerenja provedena sukladno važećim normama na uzorcima 2, 3 i 4 je utvrđena značajna razlika između rezultata mjerenja debljine sloja premaza. Kako bi se ostvarila bolja kompatibilnost rezultata mjerenja standardizirane metode je potrebno dodatno analizirati te je potrebno provesti dodatna istraživanja utjecaja hrapavosti površine na debljinu sloja premaza.

LITERATURA

[4] Stojanović I.: (Doktorski rad): Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, 2010.
[5] M. Marković: (Diplomski rad): Obnovljivost rezultata mjerenja debljine sloja premaza, FSB, Zagreb, 2013.
[6] ISO 19840:2004. Paints and varnishes — Corrosion protection of steel structures by protective paint systems — Measurement of, and acceptance criteria for, the thickness of dry films on rough surfaces
[7] B. Runje, M. Markovic, I. Stojanović, S. Jakovljevic, Ž. Alar: Coating Distribution Depending on Surface Microgeometry. // MP Materials Testing. 56(2013) , 5/2013; 345-348
[8] B. Runje, V. Alar, I. Grdenić.: Analysis of the coating thickness measurement results in accordance to the ISO 5725 norm // International Conference on Materials, Tribology, Recycling, Vela Luka, Croatia, 2011.
[9] V. Alar, I. Stojanović, B. Židov: Dependence of steel workpiece corrosion rate on the emulsion concentration for machining. // *Materials testing*. 54 (2012) ; 314-317.
[10] V. Alar, I. Stojanović, I. Mihalic: Protection of steel by waterborne coatings // Materials protection. 52 (2011) , 3; 201-203.
[11] M. Marković, I. Stojanović, B. Runje: Propagataion of Nonlinear Phenomena in a Measurement Sequence. Interdisciplinary Description of Commplex Systems 10(1), str. 50-56, 2012., http://indecs.eu/2012/indecs2012-pp50-56.pdf.

EROSION MECHANISMS OF SLIP CAST COMPOSITE AL_2O_3-ZrO_2 CERAMICS

Matija Sakoman[1], Krešimir Grilec[1], Lidija Ćurković[1], Marijana Majić Renjo[1], Milan Sladojević[2]

[1] Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 1, Zagreb, Croatia
[2] Applied Ceramics d.o.o., Braće Kavurić 10b, 44010 Sisak, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
In this paper highly concentrated (70 wt. %) aqueous Al_2O_3 and Al_2O_3–t-ZrO_2 suspensions were prepared. Dispersant DOLAPIX CE64 was used for stabilization.
Green bodies were formed by slip casting process in plaster mould. After drying, green bodies were sintered at a temperature of 1650 °C. SEM-EDS analysis of prepared samples confirmed the homogeneous distribution of ZrO_2 in Al_2O_3 matrix.
Erosive wear resistance of sintered monolithic Al_2O_3 and composite Al_2O_3–t-ZrO_2 ceramics was determined by SEM analysis of the sample surface morphology before and after erosion at impact angle of 90° and SiO_2 as erodent particles.
Surface morphology analysis after erosion showed that wear scars were significantly larger on Al_2O_3 than on Al_2O_3–t-ZrO_2 samples.
All conducted tests showed that tribological properties of monolithic Al_2O_3 can be improved with the addition of t-ZrO_2.

Keywords: Al_2O_3, Al_2O_3–t-ZrO_2, slip casting, solid particle erosion.

INTRODUCTION

Alumina (AI_2O_3) is the most widely used engineering ceramic material due to its high hardness value, high melting point (2054 ° C), low thermal expansion and high compressive strength, as well as good thermal shock resistance [1]. Alumina also shows good electrical insulation at high temperatures, good wear resistance and high hardness, making it suitable for components such as ball valves, piston pumps and deep drawing tools.

Nowadays the advantageous properties of monolithic ceramics fabricated from stabilized and partially stabilized zirconia have been recognized. The elimination of the damaging monoclinic/tetragonal phase transformation and the improved purity of modern synthetic zirconia powders have greatly enhanced the utilization of this material for structural applications. In addition to high strength over a wide temperature range, partially stabilized zirconia has exceptional fracture toughness at low temperatures. Based on this fact, it is assumed that mechanical and tribological properties of alumina can be improved by adding zirconia particles into alumina matrix.

Wear is one of the most commonly encountered industrial problems, leading to frequent replacement of components [2]. Solid particle erosion can be defined as the degradation of material that results from repeated impacts of small solid particles. Solid particle erosion can occur in a gaseous or a liquid medium containing solid particles. In both cases, particles can be accelerated or decelerated, and their directions of motion can be changed by the fluid [3]. The erosion occurring at impact angles between 0° and 30° is called abrasive erosion. On the other hand, if the impact angle is between 60° and 90°, the erosion is regarded as impact erosion [4].

Erosive wear occurs by plastic deformation and/or brittle fracture, depending on the material being eroded away and on operating parameters. Ductile materials will undergo wear by a plastic deformation process in which the material is removed by the displacing or cutting action of the eroding particle. In a brittle material, on the other hand, the material will be removed by the formation and intersection of cracks that cause grain ejection from the surface of the tested material [4].

In this paper, erosion mechanisms of slip cast alumina and zirconia toughened alumina (ZTA) ceramics, at impact angle of 90° and SiO_2 as erodent particles, are investigated. Scanning electron microscopy was used to determine surface morphology to compare erosion wear resistance of monolithic (Al_2O_3) and composite (Al_2O_3–t-ZrO_2) ceramics.

MATERIALS AND METHODS

Green bodies of alumina and alumina toughened zirconia ceramics were formed by slip casting process and formed in plaster mould. Slip casting method provides superior surface quality, density and uniformity in casting of high-purity ceramic materials. A slip is a suspension of fine powder in a liquid with small amounts of additives – dispersants, binders, plasticizers or sintering agents. In this investigation, alumina and zirconia powders were dispersed in water, with DOLAPIX CE64 as a dispersant. The plaster mould draws water from the poured slip to compact and form the casting at the mould surface. This forms a dense cast form removing deleterious air gaps and minimizing shrinkage in the final sintering process [5]. After drying, green bodies were sintered at a temperature of 1650 °C. Figure 1 shows the planetary ball mill for suspension preparation (A), and

removal of alumina balls used for homogenization (B). It is important to achieve optimal viscosity of ceramic suspension prior to slip casting [6–8]. Therefore, for all used suspensions (Table 1) the optimal amount of DOLAPIX CE64 was determined in preliminary experiments. Obtained minimal viscosity is also presented in Table 1.

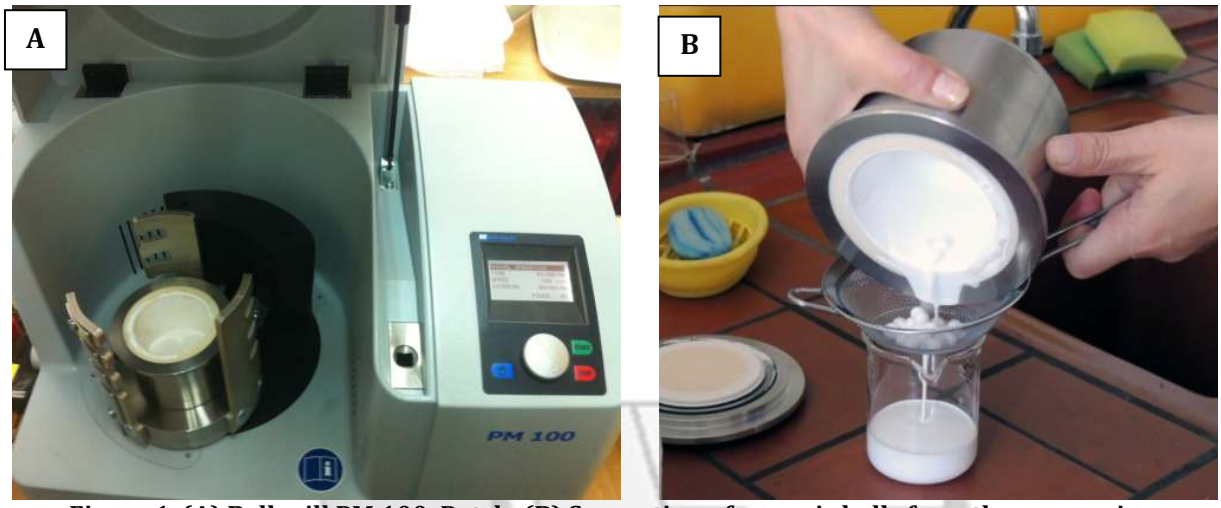


Figure 1. (A) Ball mill PM 100, Retch; (B) Separation of ceramic balls from the suspension

Table 1. Chemical composition of 70 wt. % aqueous suspensions for slip casting

w (Al_2O_3+ ZrO_2), %	*w* (H_2O), %	*w* (Al_2O_3, in powder mixture), %	*w* (ZrO_2, in powder mixture), %	*w** (DOLAPIX CE64), %	Viscosity, mPas
70	30	100	-	0.25	6.47
70	30	95	5	0.4	8.54
70	30	90	10	0.5	10.62

**w*, weight percent based on the applied ceramic dry powder

Sintered samples (dimensions of 17×17×5 mm) of Al_2O_3 and Al_2O_3–t-ZrO_2 (with addition of 5 and 10 wt. % ZrO_2) ceramics were prepared for erosion test by grinding and polishing. Erosion test was carried out by an erosion testing apparatus shown in Figure 2, where samples were subjected to erosive wear of SiO_2 particles as erodent. Detail shown in Figure 2 is a sample supporter within the erosion testing apparatus. When placed in supporters, samples are span at about 1440 rpm through the seeping beam of erodent powder. Two samples are eroded at the same time. The erodent powder is taken away by means of gravity, and stored. Each testing lasted 13 minutes and 53 seconds, in order to achieve roughly 20 000 impact per sample, and was carried out at room temperature. For each sample and each impact angle test was repeated two times.

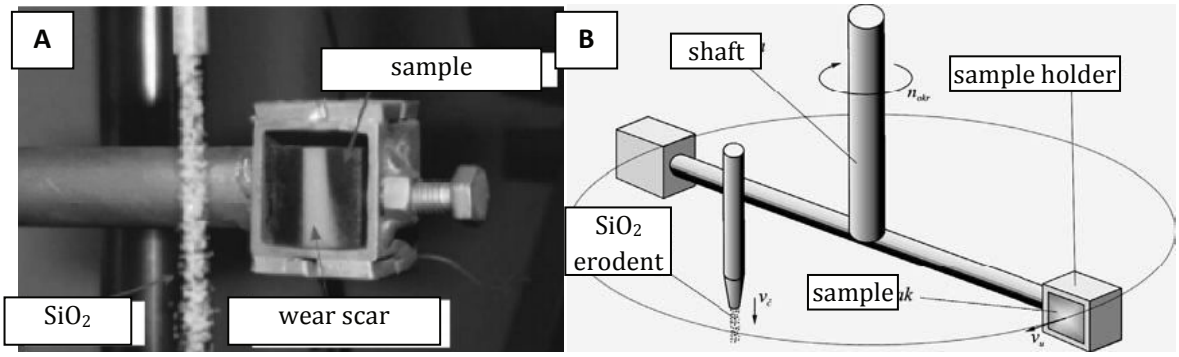


Figure 2. (A) Sample holder in apparatus for erosion testing (B) Erosion testing with sand apparatus scheme

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 3 shows the results of SEM-EDS analysis for samples with 10 wt. % ZrO_2. In both samples, containing 5 wt. % and 10 wt. % of ZrO_2, a homogenous distribution of ZrO_2 particles is confirmed.

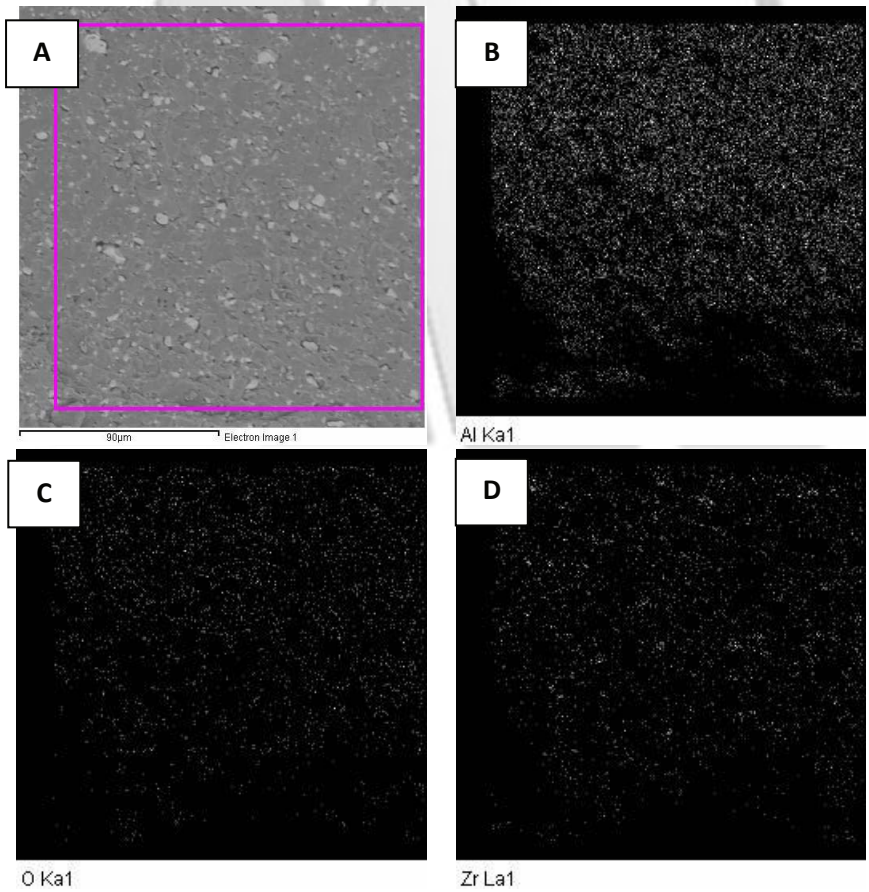


Figure 3. (A) SEM micrograph of composite (Al_2O_3–t-ZrO_2) ceramics (with addition of 10 wt. % ZrO_2); Distribution of chemical elements on sample surface: (B) aluminium (C) oxygen (D) zirconium

Surface topography plays an important role in surface analysis after solid particle erosion [9]. Figure 4 shows the Al_2O_3 ceramic sample obtained by SEM scanning of surface before and after

erosion testing at the impact angle of 90°. In the case of impact angles close to 90°, the dominant material removal mechanism was grain ejection and low, but existing, plastic deformation. At impact angles close to 90°, the material removal rate is high. Alumina ceramics has low fracture toughness, and therefore cracks readily propagate to form a crack network propagating across the grain boundaries. The subsequent impacts will easily remove the surface material via the ejection of the upper layer grains.

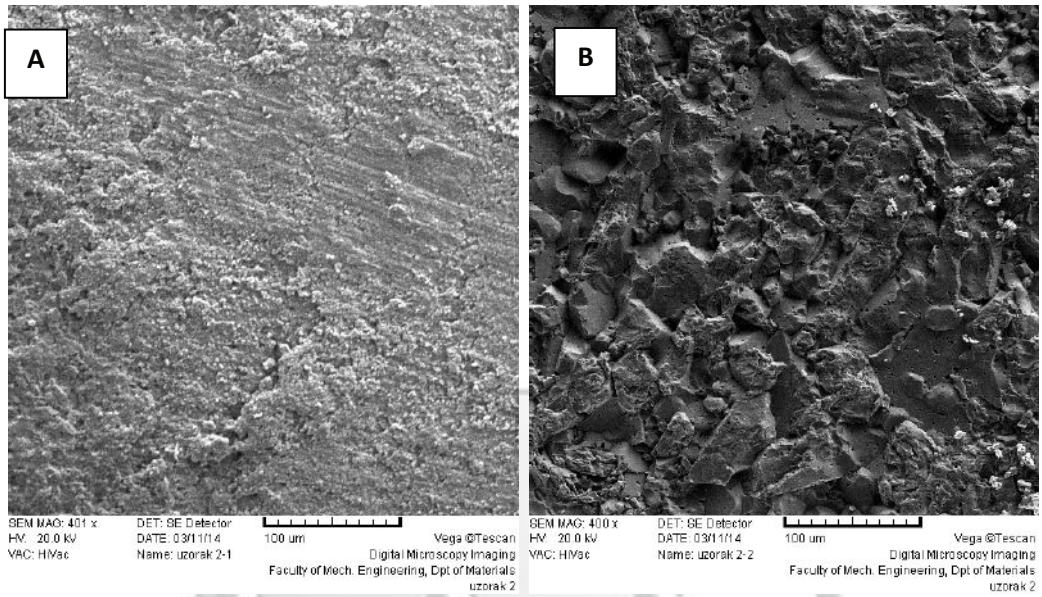


Figure 4. SEM micrographs of surfaces (A) before and (B) after erosion testing for Al_2O_3 samples at an impact angle of 90° with magnification of 400 ×

Without the ZrO_2 addition, the surface of samples containing only Al_2O_3, due to its low fracture toughness, were damaged most, as show in Figure 5 at magnification of 2000 ×.

In Figure 5 significant difference in surface morphology between monolithic Al_2O_3 ceramics (A) and composite Al_2O_3–t-ZrO_2 ceramics (B and C) after erosion wear at the impact angle of 90° is visible. The SiO_2 erodent at the impact angle of 90° significantly damages the alumina surface, in which the craters of ejected grains are visible. With the addition of ZrO_2 in Al_2O_3 matrix, the traces of wear are reduced, which indicates the grain ejection has been slowed down.

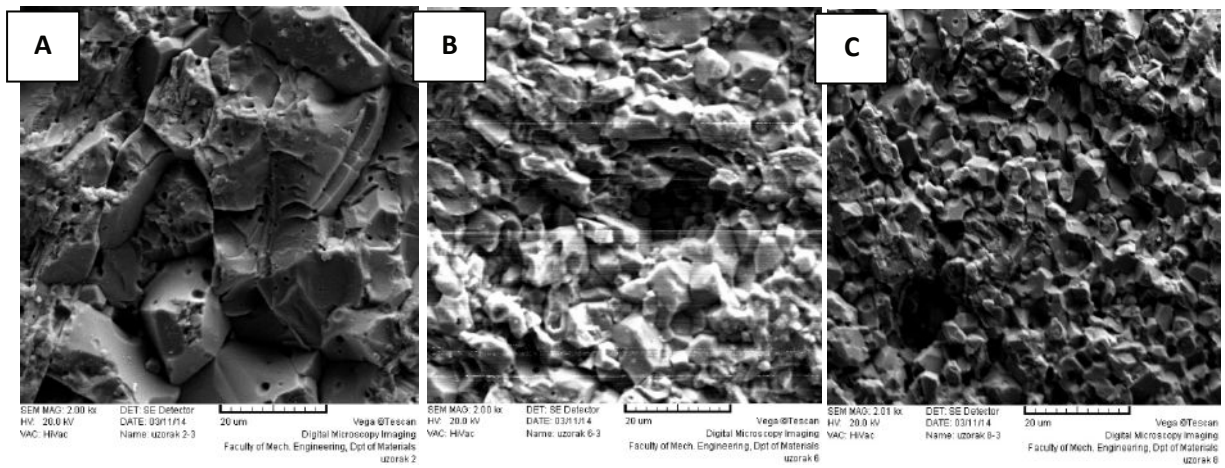


Figure 5. SEM micrographs of surfaces after erosion testing for (A) Al_2O_3; (B) Al_2O_3–t-ZrO_2 (5 wt. % of ZrO_2); (C) Al_2O_3–t-ZrO_2 (10 wt. % of ZrO_2) at the impact angle of 90° with magnification of 2000 ×

CONCLUSION

SEM-EDS analysis of prepared composite ceramics showed that ZrO_2 particles are homogenously dispersed in Al_2O_3 matrix, for both samples (containing 5 wt. % and 10 wt. % of ZrO_2).

The SEM micrographs of investigated samples before and after erosion tests clearly show that wear scars were larger on the surface of monolithic Al_2O_3 than on the composite Al_2O_3–t-ZrO_2 ceramics. The wear scars were in the form of ejected grains. The increase in the ZrO_2 amount resulted in reduced wear scars of composite ceramics, which indicates that the grain ejection has been slowed down by the addition of ZrO_2.

Conducted tests indicate that tribological properties of monolithic Al_2O_3 can be improved with the addition of t-ZrO_2.

REFERENCES

a. D. Zeng, N. Katsube and W. O. Soboyejo, Discrete modeling of transformation toughening in heterogeneous materials Mechanics of Materials, 36 (2004) pp 1057-1071
b. H. Gitzen, Alumina as a Ceramic Material, The American Ceramic Society, Westerville, OH, USA, 1970.
c. Y. Sahin, O. Durak, Abrasive wear behaviour of austempered ductile iron, Mater. Design 28 (2007) 1844–1850.
d. Friction, Lubrication, and Wear Technology, ASM Handbook, vol. 18, ASM International, 1992.
e. D. Askeland, P. Fulay, W. Wright, The science and engineering of materials, sixth edition, Cengage Learning, Inc. 2010.
f. S. Ramesh, L. Siah, A. Nor Azmah, Sintering behavior of slip-cast Al_2O_3-Y-TZP composites, Kluwer Academic Publishers (2000) 5509-5515
g. K. Kuneš, J. Havarda, K. Haronikova, E. Gregorova, W. Pabst, Stabilisation of bioceramic suspensions prepared form alumina-containing zirconia powders, Ceramics - Silikaty 44 (2000) 1-8
h. S. Vallar, D. Houviet, J. El Fallah, D. Kervadec, J. M. Haussonne, Oxide slurries stability and powders dispersion: Optimization with zeta potential and rheological measurements, Journal of the European Ceramic Society 19 (1999) 1017-1021
i. L. Ćurković, I. Kumić, K. Grilec, Solid particle erosion behaviour of high purity alumina ceramics, Ceramics International, 37 (2011) 29–35.

MICROSTRUCTURE AND HARDNESS OF TI-CR-CO BIOMEDICAL ALLOYS AFTER COMPRESSIVE TEST

MIKROSTRUKTURA I TVRDOĆA BIOMEDICINSKIH TI-CR-CO LEGURA NAKON TLAČNOG TESTA

Ljerka Slokar, Mihael Šipuš, Tanja Matković, Prosper Matković
University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia
e-mail: slokar@simet.hr

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
The use of titanium alloys as biomaterials has been growing due to their good mechanical properties, excellent corrosion resistance and biocompatibility. Even though mechanical tests have not reached the level of clinical simulation, they represent an important parameter of analyses. So, in this work microstructure and mechanical properties after compressive test of four Ti-Cr-Co alloys (Ti75Cr20Co5, Ti70Cr25Co5, Ti75Cr15Co10, Ti70Cr20Co10) were examined. All alloys were metallographically prepared and etched for microstructural examinations. Their microstructure was analyzed by means of light microscope equipped with software for quantitative analysis and by scanning electron microscope with energy-dispersive sprectrometer as well. Hardness of experimental alloys was tested by Vickers method. Results of this investigation show that alloys containing 5 at.% of cobalt have β single-phase microstructure, while alloys with 10 at.% of this element have three-phases microstructure which consists of β-, α-phase and intermetallic compound Ti2Co. Compressive test caused decrease in average area of grains in single-phase alloys and increase in heterogeneous alloys respectively. Also, compressive test revealed that single-phase alloys were brittle and heterogeneous alloys were ductile. Hardness values of heterogeneous alloys are higher than those for homogenous alloys due to the presence of intermetallic compound in their microstructure. According to their microstructure and hardness after compressive test, alloys Ti75Cr20Co5 and Ti70Cr25Co5 may have the potential for biomedical application.
Key words: Ti-Cr-Co alloys, microstructure, hardness, compressive test, biomedical alloys

Sažetak
Upotreba legura titana kao biomaterijala je u stalnom porastu zahvaljujući njihovim dobrim mehaničkim svojstvima, izvrsnoj otpornosti na koroziju i biokompatibilnosti. Iako ispitivanja mehaničkih svojstava nisu dosegla razinu kliničke simulacije, ona predstavljaju važan parametar analize. Stoga su u ovom radu istraživane mikrostruktura i tvrdoća četiri Ti-Cr-Co legure (Ti75Cr20Co5, Ti70Cr25Co5, Ti75Cr15Co10, Ti70Cr20Co10) nakon tlačnog testa. Sve su legure metalografski pripremljene, a za mikrostrukturna ispitivanja i nagrizane. Njihova mikrostruktura je analizirana pomoću svjetlosnog mikroskopa opremeljenog programom za kvantitativnu analizu, te pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa s energijsko-disperzivnim spektrometrom. Tvrdoća istraživanih legura određena je Vickersovom metodom. Rezultati ovog istraživanja pokazuju da legure s 5 at.% kobalta imaju jednofaznu β mikrostrukturu, dok one s 10 at.% kobalta sadrže β- i α-fazu te intermetalni spoj Ti2Co. Tlačni test je doveo do smanjenja prosječne površine zrna u jednofaznim legurama, te povećanja u heterogenim legurama. Tlačni test je pokazao i da su jednofazne legure vrlo krhke, a heterogene duktilne. Tvrdoća heterogenih legura je veća od one jednofaznih legura zahvaljujući prisustvu intermetalnog spoja Ti2Co. Prema mikrostrukturi i tvrdoći nakon tlačnog pokusa, legure Ti75Cr20Co5 i Ti70Cr25Co5 bi mogle imati potencijal za primjenu u biomedicini.
Ključne riječi: Ti-Cr-Co legure, mikrostruktura, tvrdoća, tlačni test, biomedicinske legure

1. INTRODUCTION

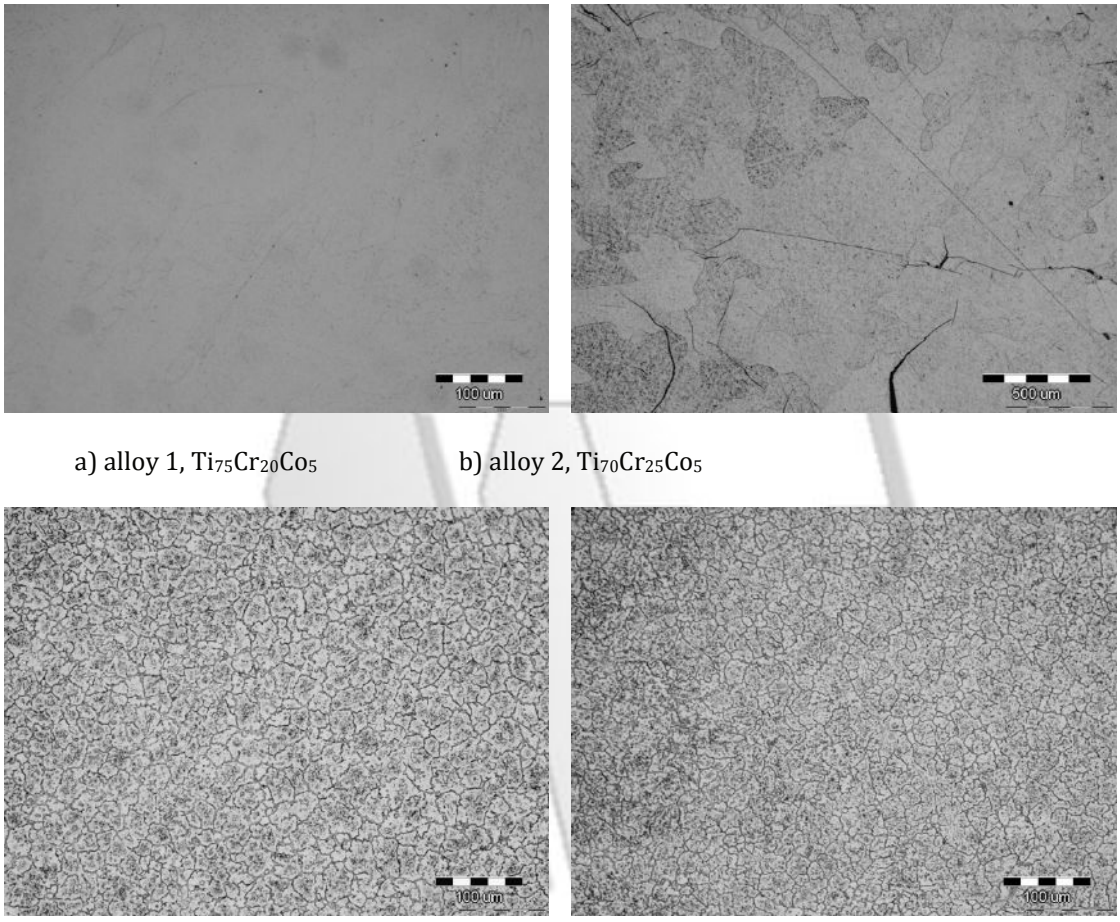
Since the population ratio of the aged people is rapidly growing, the demand for innovative implant materials has increased. The use of titanium alloys as biomaterials has been growing due to their favorable mechanical properties, biocompatibility, and enhanced corrosion resistance when compared to more conventional stainless steel and Co-Cr or gold alloys.
Although the mechanical properties do not necessarily represent actual clinical performance of biomedical materials, they are used to guide the effects of changes in their composition or processing on these properties. In dental field, most of mastication forces are compressive in nature, so it is important to investigate materials under this condition. This test is more suitable to compare brittle materials, which show relatively low result when subject to tension. Surface characteristics are also a determinant factor when the material is in service in oral or body environment. Surfaces characteristics can influence on polishing ability, on the scratching occurrence and on the resistance to load application. Then, surface hardness is a parameter frequently used to evaluate material surface resistance to plastic deformation by penetration. Even thought mechanical tests have not reached the level of clinical simulation, they represent an important parameter of analyses. The knowledge of the principal laboratory tests is of high importance.[1-5]

2. MATERIALS AND METHODS

This work is a continuation of research [6]. Two Ti-Cr-Co alloys containing 5 at.% ($Ti_{75}Cr_{20}Co_5$, $Ti_{70}Cr_{25}Co_5$) and two containing 10 at.% of cobalt ($Ti_{75}Cr_{15}Co_{10}$, $Ti_{70}Cr_{20}Co_{10}$) were selected for examination of their microstructure and mechanical properties after compressive test. Circular samples Ø5 mm x 1.2 mm were tested in uniaxial compression using a mechanical testing machine Instron at a cross-head speed of 0.5 mm/min. The test was performed at room temperature. Then, alloys were metallographically prepared by grinding and polishing. For microstructural observation samples were etched in Kroll's reagent. Light microscopy was performed on Olympus GX51 microscope equipped with Olympus Analysis Materials software for quantitative analysis. Detailed microstructural observations were realized by scanning electron microscope Tescan Vega TS 5136 MM with Bruker energy-dispersive spectrometer. Hardness of experimental alloys was tested by Vickers method on Leica VMHT tester at five spots.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 LIGHT MICROSCOPY



a) alloy 1, $Ti_{75}Cr_{20}Co_5$ b) alloy 2, $Ti_{70}Cr_{25}Co_5$

c) alloy 3, $Ti_{75}Cr_{15}Co_{10}$ d) alloy 4, $Ti_{70}Cr_{20}Co_{10}$

Figure 1. Light micrographs of etched alloys

Figure 1 shows micrographs of etched experimental alloys taken with light microscope at magnification of 200 x. It can be seen that microstructure of alloys 1 and 2 (Figs. 1a, 1b) consists of one phase identified as beta phase and it has coarse grains similar to that of biomedical Ti-Cr alloys with 5-30 wt. % of chromium [6,7]. Alloys 3 and 4 (Figs. 1c, 1d) have three-phases microstructure which consists of matrix, second phase on grain boundaries and inside the grains is a third phase.

3.2 QUANTITATIVE METALLOGRAPHY

Results of quantitative metallography (Table 1) show that in alloys containing a lower cobalt content (5 at.%), the average area of grains affects the chromium content, so that higher chromium content increase the average area of grains (Table 1) and therefore reduces their number (Table 2). Heterogeneous alloy 1 containing higher titanium percentage has grains with larger an average area than alloy 2 containing lower titanium percentage (Table 1). Accordingly, number of grains per mm^2, labeled by the corresponding number G (ASTM E112-96), in the alloy 1 is lower than that in the alloy 2 (Table 2).

Table 1. Results of quantitative analysis by program Image Tool UTHSCSA

Alloy No.	Alloy composition, at.%	Average area of grains, μm^2	Perimeter of grains, μm	Vol.% of matrix	Vol.% of interphase
1	$Ti_{75}Cr_{20}Co_5$	38.11	26.78	98.96	1.043
2	$Ti_{70}Cr_{25}Co_5$	92.28	127.91	100	0
3	$Ti_{75}Cr_{15}Co_{10}$	160.77	116.51	67.71	2.29
4	$Ti_{70}Cr_{20}Co_{10}$	94.30	97.88	63.13	36.87

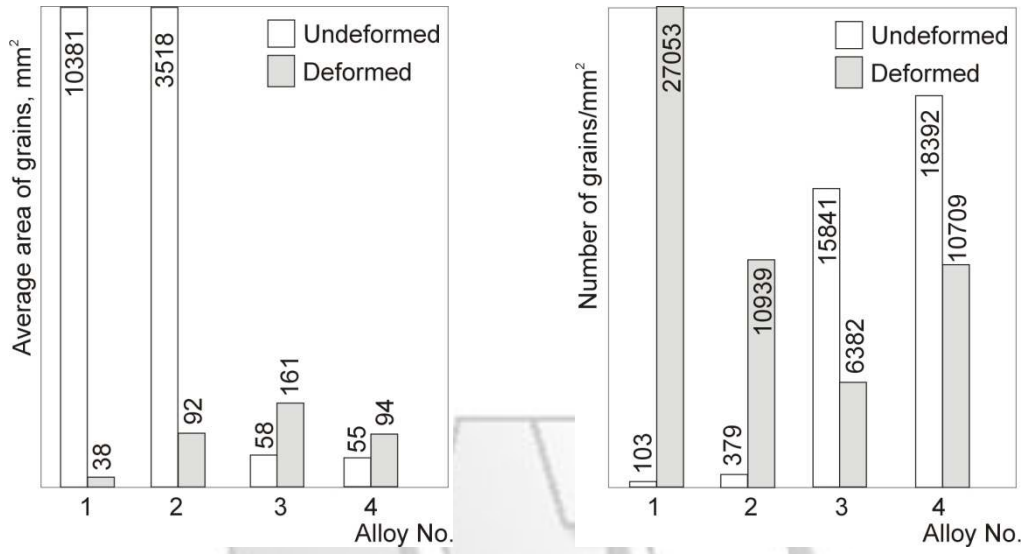
Results in Table 1 show that alloys 1 and 2 contain a lower cobalt portion which is not enough to form a second phase on grain boundaries, so they remain single-phase alloys. Higher vol. % of matrix in alloy 3 than that in alloy 4 is due to higher titanium content.

Table 2. Number and size of β-phase grains (ASTM E112-96)

Alloy No.	Alloy composition, at.%	Number of grains/mm^2	Grain size, G
1	$Ti_{75}Cr_{20}Co_5$	27052.67	11.75
2	$Ti_{70}Cr_{25}Co_5$	10939.31	10.46
3	$Ti_{75}Cr_{15}Co_{10}$	638178	9.67
4	$Ti_{70}Cr_{20}Co_{10}$	10759.96	10.43

When these values are compared with those before the compressive test it can be seen that deformation by compression has significantly decreased the average area of grains for homogenous alloys 1 and 2 and increased it for heterogeneous alloys 3 and 4 (Fig. 2a). It means that very large grains in microstructure of alloys 1 and 2 have reduced by compression indicating them as very brittle alloys. Accordingly, there is an increase in the number of grains per mm^2 (Fig. 2b). Further,

compression strain caused increase in perimeter of grains in alloys 3 and 4, which is followed by decrease of number of grains per mm^2 (Fig. 2b). So, they were indicated as ductile alloys.

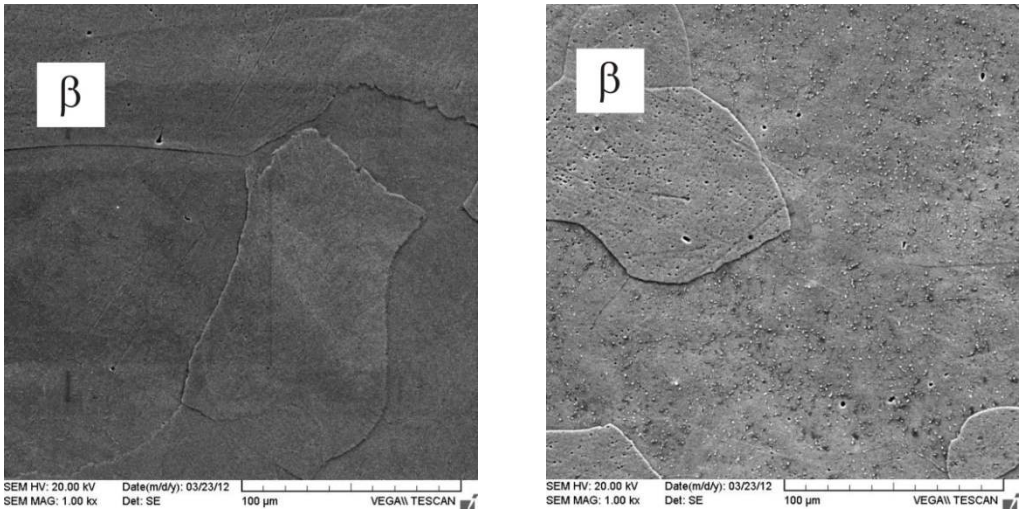


(a) **(b)**

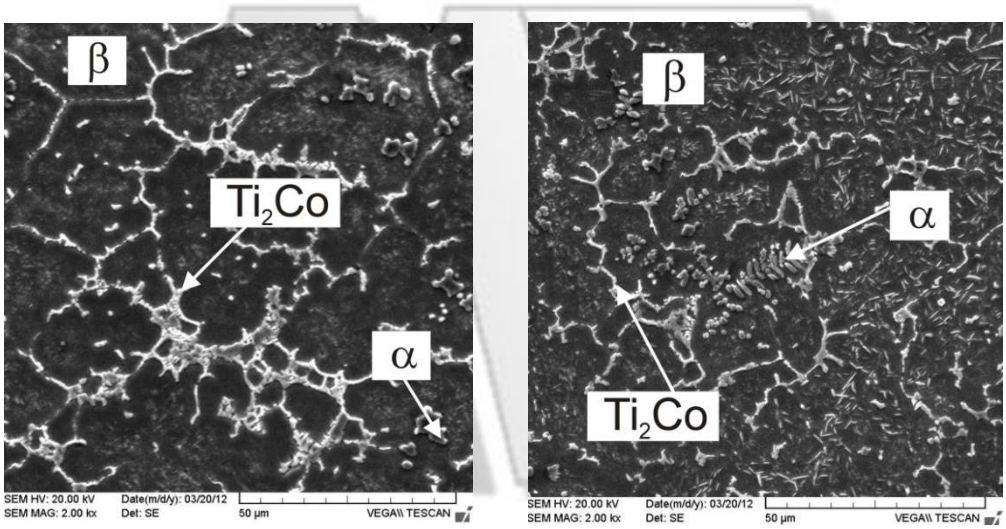
Figure 2. Comparison of the average area (a) and number (b) of grains before and after compressive test

3.3 SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND ENERGY-DISPERSIVE SPECTROMETRY

Microstructure of experimental alloys was analyzed in detail by means of scanning electron microscope (SEM). Figures 3a and 3b show only matrix in alloys 1 and 2, while in figures 3c and 3d matrix (gray area), grain boundaries (light area) and dark phase are visible. So, SEM analysis confirmed that microstructure of alloys 1 and 2 is single-phase, while alloys 3 and 4 have three-phase microstructure.



a) alloy 1, $Ti_{75}Cr_{20}Co_5$ b) alloy 2, $Ti_{70}Cr_{25}Co_5$



c) alloy 3, $Ti_{75}Cr_{15}Co_{10}$ d) alloy 4, $Ti_{70}Cr_{20}Co_{10}$

Figure 3. SEM micrographs of experimental alloys with phases determined by EDS

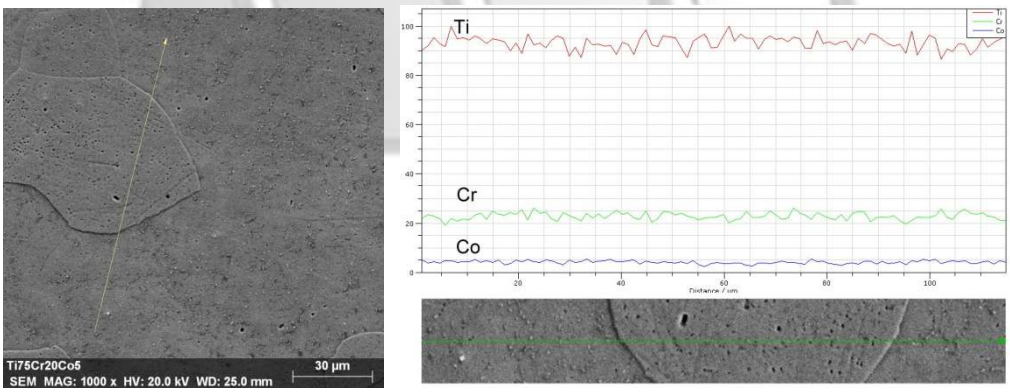
All alloys were analyzed by energy-dispersive spectrometer (EDS) to determine the phase composition and content of individual elements in them. Point analysis was performed on five spots and the mean value of element atomic percentage in each phase was given in Table 3.

Point analysis by EDS of alloys 1 and 2 reveals that chemical composition in every spot is identical, which indicates homogeneous alloys. Results given in Table 3 show that composition of matrix, i.e. β phase, in alloys 1 and 2 corresponds to chemical composition of adequate alloy as well as in alloys 3 and 4. EDS analysis for alloys 3 and 4 shows that light phase on the β-grain boundaries has composition which matches with that for intermetallic compound Ti_2Co, while composition of light phase within the grains corresponds to that of α phase.

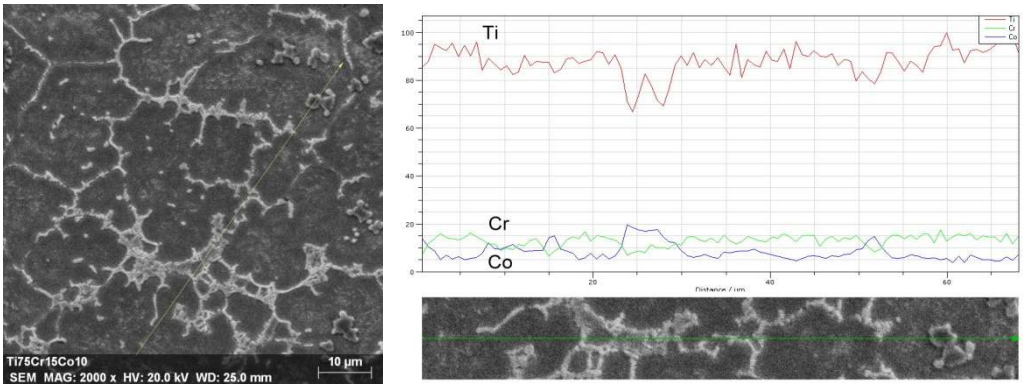
Table 3. Average chemical composition of phases in experimental Ti-Cr-Co alloys

Alloy No.	Alloy composition, at.%	Element	Chemical composition of phases, at. %		
			β phase	Ti_2Co	α phase
1	$Ti_{75}Cr_{20}Co_5$	Ti	78	-	-
		Cr	17	-	-
		Co	5	-	-
2	$Ti_{70}Cr_{25}Co_5$	Ti	72	-	-
		Cr	22	-	-
		Co	6	-	-
3	$Ti_{75}Cr_{15}Co_{10}$	Ti	77	67	77
		Cr	14	6	14
		Co	9	27	9
4	$Ti_{70}Cr_{20}Co_{10}$	Ti	71	66	69
		Cr	21	6	18
		Co	8	28	13

Line analysis of alloys 1 and 4 (Fig. 4) shows concentration profile of elements at default line on a sample surface.



a) alloy 1, $Ti_{70}Cr_{25}Co_5$



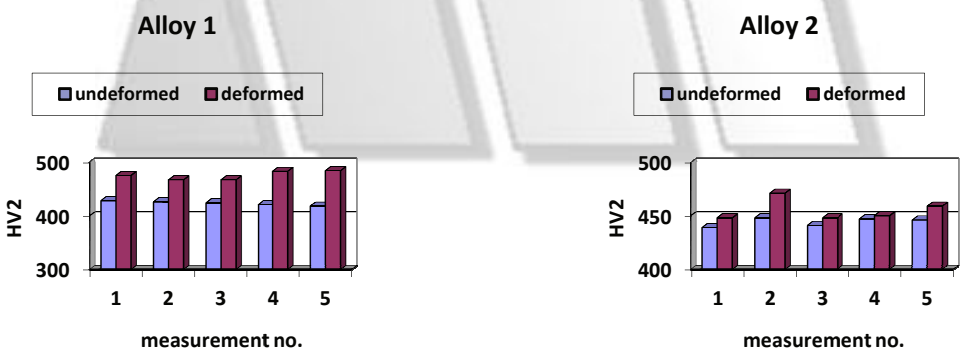
b) alloy 4, $Ti_{75}Cr_{15}Co_{10}$

Figure 4. Line analysis of alloys 1 and 4

Figure 4a shows stable lines for titanium, chromium and cobalt, and there are no significant changes in concentration of any element. In Figure 4b is evident that lines for titanium and cobalt are changing going through the various phases. It indicates a change in their concentration. So, going through grain boundaries, decreasing of titanium and increasing of cobalt concentration are obvious and confirmed the presence of Ti_2Co. All these confirm the results of the point analysis.

3.4 VICKERS HARDNESS

Hardness measurement results by Vickers method show significant effect of chemical composition and microstructure of experimental alloys on hardness values (Fig. 5).



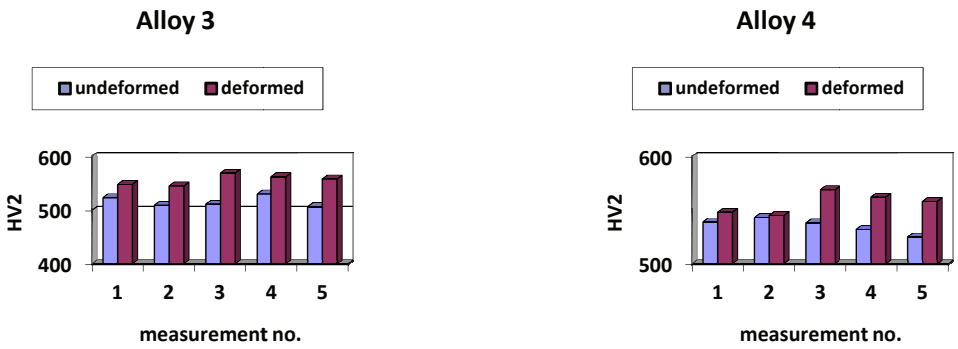


Figure 5. Comparison of alloys hardness values before and after compressive test

Results of hardness measurements given in Figure 5 show that values for alloys after compressive test (455-572 HV2) are slightly higher than those for undeformed alloys (423-535 HV2). The crucial impact on HV2 values in single-phase alloys 1 and 2, despite a significant decrease in grain size, has beta phase. In alloys 3 and 4 decisive effect on hardness values has intermetallic compound Ti_2Co and not the grain size. Since Ti_2Co possess higher hardness than β matrix, increasing of its content i.e. decreasing of β-matrix portion, increases the hardness of alloy. In addition, the presence of α phase, which has higher hardness than a β phase, contributes to increasing of alloys hardness values. Further, it can be seen that three-phase alloys 3 and 2 exhibited higher hardness values than single-phase alloys 1 and 2 due to their higher cobalt content (10 at. %) which is creditable to form intermetallic compound Ti_2Co. Hardness of single-phase alloys 1 and 2 decreases with increasing chromium content which obviously affect on a coarse grain microstructure formation. Obtained values are similar to that for some biomedical β-type alloys such as $TiCr_{13}Cu_3$ (300 HV) and $TiCr_{19}Cu_3$ (350 HV) **[**8**]**.

4. CONCLUSIONS

In this work microstructure and hardness of four as cast biomedical Ti-Cr-Co alloys after compressive test were examined. From the obtained results it can be concluded:

- Microstructure of alloys $Ti_{75}Cr_{20}Co_5$ and $Ti_{70}Cr_{25}Co_5$ consists of one phase (β).
- Microstructure of alloys $Ti_{75}Cr_{15}Co_{10}$ and $Ti_{70}Cr_{20}Co_{10}$ is heterogeneous and it consists of three phases: β matrix, intermetallic compound Ti_2Co on β grain boundaries and α phase within its grains.
- Chemical compositions of β and α phase are very similar and correspond to alloy composition.
- Average area of grains in homogenous alloys grains are bigger for alloy with higher chromium content (25 at. %), while in heterogeneous alloys is bigger for alloy with higher titanium content (75 at. %).
- Compressive test caused decrease in average area of grains in single-phase alloys and increase in heterogeneous alloys.

- Compressive test revealed that single-phase alloys were brittle and heterogeneous alloys were ductile.
- Content of cobalt in experimental Ti-Cr-Co alloys affects on number of present phases in a way that with its increase the number of phases increases. At sufficiently low cobalt content (5 at. %) alloys are single-phase.
- Hardness of experimental alloys decreases with increasing chromium content.
- Hardness values of heterogeneous alloys are higher than those for homogenous alloys due to the presence of intermetallic compound in their microstructure, which has higher hardness than β phase.
- Among homogenous as well as heterogeneous alloys, higher hardness values exhibited alloy with lower chromium and higher titanium content.
- Hardness values of alloys before and after compressive test were similar depending on presented phases, but not the grain size.

Finally, deformation by compressive test of $Ti_{75}Cr_{20}Co_5$ and $Ti_{70}Cr_{25}Co_5$ alloys did not jeopardize significantly their microstructure and hardness, which retain them good enough to have potential as a good biomaterial, but due to a britlement, with a shorter durability.

Acknowledgements

This work was supported by Ministry of Science, Education and Sports of the Republic of Croatia

5. REFERENCES

[1] L.J. Xu, Y.Y. Chen, Zh.G. Liu, F.T. Kong, The microstructure and properties of Ti-Mo-Nb alloys for biomedical application, Journal of Alloys and Compounds 453 (2008) 320- 324

[2] X. Zhao, M. Niinomi, M. Nakai, J. Heida, T. Ishimoto, T. Nakano, Optimization of Cr content of metastable β-type Ti-Cr alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications, Acta Biomaterialia 8 (2012) 2392-2400

[3] M. Balazic, J. Kopac, Review: titanium and titanium alloy applications in medicine, International Journal of Nano and Biomaterials 1 (2007) 1, p.3-34

[4] M. Niinomi, M. Nakai, J. Heida, Development of new metallic alloys for biomedical applications, Acta Biomaterialia 8 (2012) 3888-3903

[5] L. Wang, P.H.P. D'Alpino, L.G. Lopes, J.C. Pereira, Mechanical properties of dental restorative materials: Relative contribution of laboratory tests, Journal of Applied Oral Science 11 (2003) 3, p.162-167

[6] Lj. Slokar, T. Matković, P. Matković, Microstructural and mechanical characteristics of biomedical Ti-Cr alloys with 5 and 10 at.% of cobalt, MATRIB 2010 International Conference Proceedings, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 2010, p. 402-408

[7] H-C. Hsu, S-C. Wu, T-Y. Chiang, W-F. Ho, Structure and grindability of dental Ti-Cr alloys, Journal of Alloys and Compounds 476 (2009) 817-825

[8] M. Koike, M. Itoh, O. Okuno, K. Kimura, O. Takeda, T.H. Okabe, T. Okabe, Evaluation of Ti-Cr-Cu alloys for dental applications, Journal of Materials Engineering and

[9] Performance 14 (2005) 6, 778-783, City, Country, pp.

HITEMAL® COMPOSITE MATERIAL FOR PISTONS OF INTERNAL COMBUSTION ENGINE

Matej Štěpánek[1,2], Martin Balog[1], Miroslav Čavojský[1], Peter Krížik[1], František Simančík[1]

[1]Institute of Materials & Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences
Račianska 75, 83102 Bratislava 3, Slovakia (ummsnagy@savba.sk)
[2]Faculty of Materials Science and Technology STU in Trnava
Paulínska 16, 917 24 Trnava, Slovakia

Rewiev paper / Pregledni rad

Abstract

In this article is presented new material made from ultrafine 99.8% pure aluminium powder called HITEMAL. The properties of ultrafine atomized compacts stem from extraordinary stabilization and strengthening effects of in situ introduced nano-metric Al_2O_3 skeleton. It is presented as a superior material for pistons. The prepare technology of material, microstructures and thermal properties are presented. CNC made pistons from HITEMAL was tested in racing two stroke Piaggio racing engine with very good results.

Key words: powder metallurgy, aluminium alloys, pistons of combustion engine

1.Introduction

Precipitation hardened high strength aluminum alloy generally lose their properties at a temperature of about 200 °C, which is due to the coarsening of the grain, respectively. dissolving the intermetallic precipitates. Ensure temperature stability and retain good mechanical properties up to temperatures close to the melting point of the matrix, allowing stabilization of a dispersion method.

Fundamental principle of stabilizing with a dispersion elements is the introduction of the secondary phase - dispersoid in a metal-matrix at a certain stage of preparation of the material. In contrast to precipitates, the particles of the secondary phase (oxides, nitrides, borides, carbides) thermodynamically stable [1].

Sintered aluminium powder (*SAP*) materials gained considerable scientific attention in the middle of the last century. *SAP* includes a broad range of dispersion-strengthened Al-Al_2O_3 composites, with the Al_2O_3 content typically spanned between ~5-15vol%, produced primarily from mechanically milled or further oxidised Al powders . *SAP* shows superior mechanical properties, enhanced creep performance and increased thermal stability at elevated temperatures even after prolonged high temperature exposures [1]. However, *SAP* has inconsistent properties, inferior high temperature plasticity in addition to high production costs. These issues prohibited the widespread use of *SAP*.

Nowadays, high quality fine Al powder, with particle size 1-10 μm, produced by gas-atomization is now available in commercial quantities at an affordable price. Fine as-atomised Al powders have a large surface area (up to 5 $m^2.g^{-1}$) and contain relatively high volume of native oxide layers. Compaction of such fine Al powder allows fabrication of ultrafine-grained (UFG) Al composites reinforced by evenly distributed nanometric Al_2O_3 dispersoids, which are a result of the fragmented thin (~2 nm) native oxide layers on the Al powder [2]. We named these composites *HITEMAL®* (high temperature aluminium). In general, *HITEMAL* fabrication comprises powder green compaction realized by cold isostatic pressing (CIP), degassing of green compacts followed by a final hot compaction (extrusion, forging, sintering, etc.). On one hand, the relatively high Al_2O_3 volume is attained right after atomisation where the problematic operations of powder milling or further oxidation are avoided. On the other hand, the content of in-situ introduced Al_2O_3 phase in *HITEMAL* is < ~2.5vol%, what is less compared to typical *SAP* . However, due to the unique strengthening and stabilizing effects of the nanometric Al_2O_3 dispersoids along the submicron Al grain boundaries *HITEMAL* materials show superior or similar properties to SAP, but achieved at significantly lower Al_2O_3 volume, in addition to simplified processing and the decreased cost. Depending on processing route and used technological parameters, native Al_2O_3 layer either disrupts into separate nanometric dispersoids (in the case of extrusion, equal channel angular pressing, hot isostatic pressing and sintering) or remains as continuous interpenetrating layer within final compacts (forging) [2]. The quantity and distribution of Al_2O_3 dispersoids significantly affect the properties of *HITEMAL* . In our previous work we have found that the forged *HITEMAL*_2.3 (with 2.3vol% Al_2O_3 content) shows superior creep performance and the high temperature mechanical properties when compared to *HITEMAL* materials fabricated by other compaction methods using the same fine Al powder [2]. The superior performance of forged *HITEMAL*_2.3 was attributed preliminary to beneficial effect of spatial skeleton of native Al_2O_3 reinforcing UFG Al matrix.

Pistons in internal combustion engines are the most stressed parts. They are loaded mechanically (transformation pressure to move, inertial forces), thermally (heating by fuel combustion and cooling by fresh mixture) and chemically (reactions from burning fuel), therefore the material requirements are very high. Temperature at the surface of the piston is moving up to about 400 °C, so it is difficult to use of precipitation strengthening. It is commonly used in the manufacture of pistons alloy Al-Si plus various alloying elements such as Ti [3]. With regard to the requirements of the material appears to be a Hitemal as an ideal material for the manufacture of pistons.

2. Experimental

For testing HITEMAL for pistons has been selected 50 ccm two stoke engine from racing scooter for reasons that has maximum power at high revs and relatively small bore, where can be used laboratory prepared samples of material. Basic technical parameters are presented in Tab.1

Tab.1 Basic parameters of tested engine

Engine type	Piaggio HiPer 2
Cylinder Capacity	49.8 cm^3
Bore x stroke	40 mm x 39.3 mm
Max. power at rpm	About 11kW at 13000 rpm

Two stroke engine was selected because there is high demands on piston material. At four stroke engines are pistons cooled by oil spray, but two stroke pistons are cooled only by fresh mixture intake to the crankcase space. Moreover, the mixture exchange in the cylinder quite is problematic process and combustion is highly susceptible to detonation combustion. Only a few seconds of detonation combustion may result in total destruction of the piston and the engine. Exhaust gas temperature (EGT) at the end of exhaust port can be achieved 950° C, but the normal EGT is around 550 °C, the surface of the piston at the spark plug temperature reaches about 250 °C [5]. Standard material for pistons are Al-Si alloy (content of Si from 10 to 14% for cast pistons or up to 40% for forged piston) with some alloying elemnts such as Ti, Cr etc.) [4,5].
The main objective of the design of new pistons are reducing their weight while maintaining or increasing their strength. Weight commonly available pistons is specified in Table 2. The first series of pistons was designed equally weighted as the lightest available piston. On this series was verified life and behavior of materials in real conditions. Based on testing in racing mode (about 20mth) was made changes to the design in order to maximum lighten up the piston. The resulting weight ranged approx 18% less than the lightest standard piston with some possibility of further lighten. CAD software was used to design pistons and then was CNC machine used to mill pistons from forged solid material. Piston skirt was finished by piston manufacturer on the basis of material properties. Piston pin and piston ring was selected standard racing. Piston skirt thickness is only 1.2 mm, which is not possible make with traditional casting or forging (usually is thickness about 2-3 mm). Piston head had “honeycomb” design from bottom side for better stiffness and cooling (Fig.1.)

Tab.2 Weights of commercial pistons and comparison with the HITEMAL pistons

Piston (manufacturer, type)	**Weight**
Malossi MHR team 50	53g
Hebo Manston 50	68g
Motoforce Racing 50	57,8g
Minarelli standard piston	53g
Piaggio standard piston	64g
Polini evolution 50	62g
Stage 6/ Athena alu 50	63g
CNC HITEMAL piston evo1	53g
CNC HITEMAL piston evo2	**43,5g**

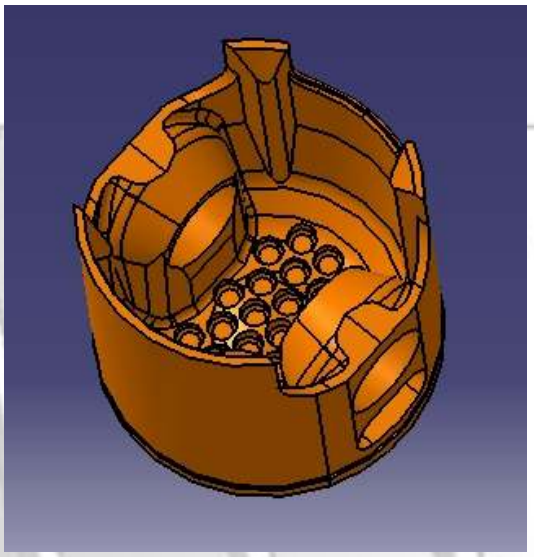


Fig.1 CAD model of piston

To prepare HITEMAL material commercially available gas-atomised Al powder of a technical purity (Al > 99.8wt%) with the median particle size (d_{50}) 1.3 μm was used. Powder was supplied by *NMD* GmbH **Error! Reference source not found.**[6]. The powder was atomised or collected under air. The particle size distribution (PSD) was analysed by a *Fritsch* Analysette 22 MicroTec laser diffraction system by wet dispersion. The powder was dispersed prior size analyse in 20 ml of H_2O+0.1% $Na_4P_2O_7$ for 10 min using *Fritsch* Ultrasonic Bath Laborette 17. The equivalent BET diameter (d_{BET}, μm) was calculated according to the relation $d_{BET} = 6 / (BET \cdot \rho_{Al})$, where ρ_{Al} is the density of Al (2.7 $g.cm^{-3}$) and BET ($m^2.g^{-1}$) is the powder surface area determined by physical adsorption with multipoint Brunauer, Emmett, Teller analysis using nitrogen gas according to ISO 9277. The oxygen content of as-atomised powders was measured immediately after atomisation by hot gas extraction using *Ströhlein* machine. The Al_2O_3 volume was calculated from the oxygen content detected on as-atomized powders and d_{BET}. All detected oxygen was assumed to be present within Al_2O_3.

Loose powder was cold isostatically pressed (CIP) at 200 MPa. The forging blanks with diameter of Ø86 mm and height of 75 mm were machined from CIP processed powder green compacts. The forging blanks were subjected to vacuum degassing at 420 °C for 12 h at 5.10^{-2} Pa vacuum prior to

forging. Degassed forging blanks were heated in air to the forging temperature of 430 °C and held at the temperature for 60 min. Quasistatic forging compaction was performed using *Lasco* SPR 1000 screw press at 57 kJ press energy and a maximal speed of 550 mm.s^{-1}. The forging die was preheated to 110 °C. The die walls were lubricated by graphite water solution.
The density of the forged materials was measured by Archimedes' method. Samples were examined using a transmission electron microscopy (TEM, *Jeol* JEM 200CX) and a scanning electron microscopy (SEM, *Jeol* 7600F). Energy dispersive spectrometry (EDS, *Oxford* Instruments X-Max 50) and electron backscatter diffraction (EBSD, *HKL Nordlys*) was used to assist in the analysis under SEM.

3. Results

In **Tab. 3** the properties of as-atomised powder are summarized. Depending on the d_{BET} and the oxygen content of the particular powder the calculated content of Al_2O_3 native layers was 2.3 vol.%. The calculated thicknesses of Al_2O_3 native layers was 1.23 nm. In **Fig.2** bright field TEM images of as-forged HITEMAL_2.3 material are shown. As indicated in **Fig.2**, the forged HITEMAL consists of two distinctive faces; Al grains (light contrast face) strengthened with Al_2O_3 layers (dark contrast face) found along the grain boundaries. The microstructure of HITEMAL was homogenous where no distinct microstructural differences in respect to the forging direction were confirmed. **Fig. 2** also shows the reinforcing continuous Al_2O_3 skeleton obtained by etching away Al grains of HITEMAL_2.3.

Tab.3 The properties of as-atomised powder A27A; d_{10}, d_{50} and d_{90} particle sizes, d_{BET} – the equivalent particle diameter, the powder surface area (BET), the calculated Al_2O_3 content and the thickness of the native Al_2O_3 layer (calculated from oxygen content using d_{BET}).

Powder	d_{10}	d_{50}	d_{90}	d_{BET}	BET	Al_2O_3	Al_2O_3 thickness	density
	µm	µm	µm	µm	$m^2.g^{-1}$	obj.%	nm	% THD
A27A	0.6	1.3	2.2	0.46	4.83	2.3	1.23	99.6

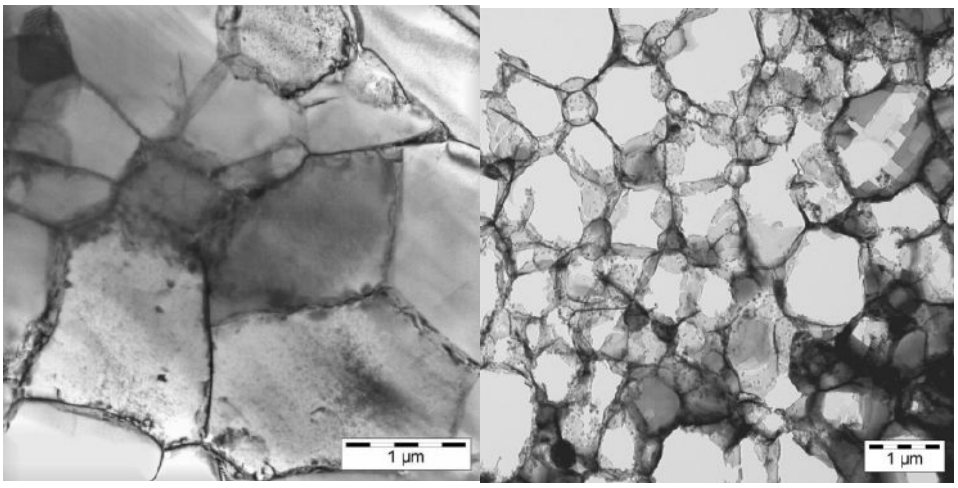


Fig. 2 Bright field TEM image of Al_2O_3 skeleton of as-forged HITEMAL_2.3

The mechanical tensile properties of HITEMAL materials obtained at room temperature (RT) and at the testing temperature of 300 °C are summarized in **Tab. 4**. In distinct contrast to conventional ingot metallurgy of Al alloys, ε of HITEMAL decreases with increasing temperature. The finer the powder used the more pronounced drop in high temperature ε was confirmed. For example, ε of HITEMAL_2.3 dropped significantly from 7 (±2) % at RT down to 2 % at 300 °C. The room temperature Young's modulus (E) of as-forged HITEMAL material decreased with an increase of the testing temperature.

Tab.4 The tensile properties of as-forged HITEMAL materials measured at room temperature (RT) and the testing temperature of 300 °C; $YS_{0.2}$ – the yield tensile strength, UTS – the ultimate tensile strength, ε – the strain at fracture, E – the Young`s modulus. HITEMAL materials were annealed at 300 °C for 24 h prior testing. The standard deviation of the value is found in brackets. E values obtained from DMA tests.

Forged material	at RT				at 300 °C			
	$YS_{0.2}$ MPa	UTS Mpa	ε %	E Gpa	$YS_{0.2}$ Mpa	UTS Mpa	ε %	E Gpa
HITEMAL_2.3	266 (5)	280 (8)	7 (2)	66	213 (3)	219 (3)	2	57

4. Conclusions

HITEMAL material keep his mechanical properties (UTS, YS, ε and E) even after prolonged annealing at 400 and 450 °C for 24 h. However, long term annealing over the temperature of Al_2O_3 transformation (450 °C) yielded already some changes in mechanical properties.Pistons was tested in real operation within the International Slovak scooter racing championship 2013. During the operation was a failure of one piston, when as a result of detonation combustion overburn head of the piston. Other pistons worked until their were removed without any problems and after removed did not show any signs of damage or wear. Due to the weight reduction of the piston to achieve a higher revs of engine from 13200 rpm to 14000 rpm and thus also significantly increased the range of useful engine revs. HITEMAL and standard racing piston and HITEMAL piston after overburn are shown in Fig. 3.



Fig. 3 HITEMAL piston in comparison with standard piston, and failured piston

Acknowledgement
This contribution was elaborated with financial support of European Regional Development Found under the contracts "ITMS 26220220034 – Innovation centre of SAS for aluminium processing

technologies (INOVAL)", "ITMS 26220220154 – Competence centre for new materials, advanced technologies and power engineering (KC – Bratislava)", "ITMS 26240120020 – Creating of CE for research and development of structural composite materials (CEKOMAT 2)" and within the project "APVV-0647-10 – Application of advanced metallic materials for stiffness enhancement of lightweight structural components - ULTRALIGHT" financed by Slovak Research and Development Agency.

References

[1] MICHNA, Š.: Encyklopedie hliníku. Prešov: Adin, s.r.o., 2005 ISBN 80-89041-88-4
[2] BALOG, M., POLETTI, C., SIMANČÍK, F., WALCHER, M., RAJNER, W.: The effect of native Al_2O_3 skin disruption on properties of fine Al powder, Journal of alloys and compounds, 2010, p.5236-5238
[3] RIEGER, A.: Písty a jejich příslušenství, Státní nakladatelství technické literatury, 1955
[5] <:http://www.malossistore.eu/en/products/ALUM-CYL-KIT-%C3%98-47-6-H2O-7T-MHR-TEAM-modul-head_3112099?M=250&MM=MO%2FPIZS00&FG=G.TER&Type=M> [accessed 2013-12-5]
[4] <:http://www.pit-lane.biz/t117-gp125-all-that-you-wanted-to-know-on-aprilia-rsa-125-and-more-by-mr-jan-thiel-and-mr-frits-overmars-part-1-locked> [accessed 2013-12-5]
[6] <:http://www.nmd.at/> [accessed 2013-7-13]

ATMOSPHERIC DEPOSITION IN THE SURROUNDINGS OF OPEN PITS AND FLOTATION TAILINGS

TALOŽNE TVARI U OKOLINI POVRŠINSKIH KOPOVA I FLOTACIJSKIH JALOVIŠTA

Snežana Šerbula[1], Natalija Dolić[2], Srećko Manasijević[3], Tanja Kalinović[1], Milena Ljubomirović[1]

[1] Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Vojske Jugoslavije 12, 19 210 Bor, Srbija
[2] Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44 103, Sisak, Hrvatska
[3]Istraživačko razvojni institut LOLA d.o.o., Kneza Višeslava 70A, 11030 Beograd, Srbija

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
This paper deals with the particulate matter in the surroundings of surface mining and flotation tailings Veliki Krivelj and Cerovo in Serbia, as well as in the direction of the dominant winds at 17 measuring sites in the period from 2010 - 2012 . The mean annual and maximum monthly total atmospheric deposition rates, pH values, and the mean annual and maximum monthly concentrations of sulfate, zinc, arsenic, lead, cadmium and nickel from the atmospheric depositions were examined. Analysing the average annual deposition rate of the total atmospheric depositions for three years, it was found that there was no significant exceeding of the maximum allowable value, while the maximum monthly atmospheric deposition rates were generally higher during the summer months. Higher concentrations of sulphate in the atmospheric depositions were in the surroundings of the mine complex Cerovo and Veliki Krivelj, while the concentrations of arsenic and zinc were increased in the vicinity of the quarry, ore waste heap of the Bor mine, limekiln in Zagrađe, as well as in Veliki Krivelj and Cerovo. Lead, cadmium and nickel in the atmospheric depositions, during the observation period did not exceed the limit values.

Keywords: Total Atmospheric Deposition, Open Pit, Cadmium, Arsenic, Lead

Sažetak
U ovom radu određivane su taložne tvari u okolini površinskih kopova i flotacijskih jalovišta Veliki Krivelj i Cerovo u Srbiji, kao i na pravcu dominantnih vjetrova, na 17 mjernih mjesta u vremenskom periodu od 2010 - 2012 godine. Ispitivane su srednje godišnje i maksimalne mjesečne brzine taloženja ukupnih taložnih tvari, pH vrijednosti taložnih tvari, kao i srednje godišnje i maksimalne mjesečne koncentracije sulfata, cinka, arsena, olova, kadmija i nikla iz taložnih tvari. Analizom srednjih godišnjih brzina taloženja ukupnih taložnih tvari za tri godine, utvrđeno je da nije bilo značajnijih prekoračenja maksimalno dozvoljene vrijednosti, dok su maksimalne mjesečne brzine taloženja uglavnom bile povećane tokom ljetnih mjeseci. Veće koncentracije sulfata u taložnim tvarima bile su u blizini rudničkih kompleksa Cerovo i Veliki Krivelj, dok su koncentracije arsena i cinka bile povećane u blizini kamenoloma, odlagališta Borskog kopa, krečane u Zagrađu, kao i u Velikom Krivelju i Cerovu. Olovo, kadmij i nikal u taložnim tvarima, tokom promatranog perioda nisu prelazile graničnu vrijednosti.

Ključne riječi: ukupne taložne tvari, površinski kop, kadmij, arsen, olovo

UVOD

Zagađenje zraka je postalo kako lokalni tako i regionalni problem velikih gradova, industrijskih centara i okoline transportnih putova [1]. Zrak može biti zagađen tvarima u obliku čestica, aerosola, plinova, para i dr. Postoji više vrsta izvora zagađenja a mogu se podijeliti na prirodne i umjetne (antropogene). U prirodne izvore zagađenja zraka spadaju erupcije vulkana, šumski požari, prašina nošena vjetrovima, dok su antropogeni izvori saobraćaj, energane, metalurški kompleksi, rudarske aktivnosti, proizvodnja građevinskog materijala, sagorijevanje otpadnih tvari i dr. [2].
Ekstrakcijom i preradom mineralnih sirovina sa površinskih kopova i kamenoloma ispuštaju se značajne količine kemijski štetnih tvari u obliku plinova i čestičnih tvari koje nastaju kao posljedica miniranja, iskopavanja, transporta, drobljenja, mljevenja, skladištenja i prerade rude [3]. Kontinuirana izloženost površinskih kopova vanjskoj atmosferi, dovodi do odnošenja finih i grubih čestica vjetrom i transporta u okolnu životnu i radnu sredinu [4]. Do ovog zagađenja dolazi i kada rudnici nisu u funkciji.
Također, čestice sa napuštenih depozita rudarskog otpada mogu biti značajan izvor zagađenja i mogu imati značajan utjecaj na životnu sredinu i nakon prestanka eksploatiranja rudnih tijela [5]. Veći dio rudarskog otpada sadrži visoke koncentracije teških metala kao što su olovo, bakar, cink, aluminij, živa, koji su štetni za okolinu [6]. Teški metali se u atmosferu emitiraju kao aerosoli, i mogu se naći i do nekoliko kilometara daleko od svojih izvora. Na tlo se prenose suhom ili mokrom depozicijom. Ova depozicija šteti prirodnim vodama, zemljištu, kopnenim i vodenim organizmima [7]. Utjecaji koje rudarske aktivnosti imaju na okolinu, ovise prije svega od klime (suha ili vlažna), rudarskih metoda (površinske ili podzemne), geoloških uvjeta (nagib i topografija) i sadašnjeg stanja rudnika (aktivan ili napušten) [8]. Može se reći da površinski kopovi imaju više negativnih utjecaja u usporedbi sa podzemnom eksploatacijom [6]. Najveće aerozagađenje potječe iz rubnih dijelova kopova, dok se sa udaljavanjem od ruba, u smjeru kretanja vjetrova, aerozagađenje smanjuje, odnosno razrjeđuje. Ovo pravilo važi za krute čestice jer plinovi, uglavnom, difundiraju. Cattle i suradnici [9] navode da je utjecaj rudnika na depoziciju prašine najveći u neposrednoj blizini kopa, dok su srednje brzine depozicije prašine trostruko veće na mjestima gdje vjetar ne puše iz pravca rudnika. Emisija prašine u okolini kopova zavisi i od veličine čestica prašine koje se putem vjetrova transportiraju. Čestice veće od 10 μm počinju da se talože u neposrednoj blizini ruba kopova, dok se sitnije čestice (manje od 10 μm) energijom vjetra u pravcu njegovog kretanja transportiraju i talože dalje od ruba [10].
Flotacijska jalovišta su izvori zagađenja ne samo zbog degradiranja područja gdje je jalovište locirano, već i zbog emitiranja prašine sa njihove površine koja zagađuje zrak i raznosi se na okolno zemljište, zbog ispiranja flotacijskog materijala putem kiše, prodora zagađene vode i njenog dospijevanja u vodotokove [4]. Čestice koje se emitiraju sa rudarskih jalovišta različitog su opsega veličina i sastava [11]. Pod djelovanjem atmosferskih padalina dolazi do sekundarnih kemijskih reakcija i stvaranja novih spojeva na površini jalovišta koje se, uglavnom, u obliku sitnih čestica putem vjetra raznose na okolno područje. Disperzija može dovesti do povećanja nivoa metala ili metaloida u obližnjim ruralnim i urbanim područjima što zavisi od vremenskih uvjeta (pravac vjetra, kiše, itd.) [12]. Jalovina može sadržati i sulfide čiji se spojevi ispiru uslijed promjena okolišnih uvjeta [8].

Koncentracije taložnih tvari u rudarskim područjima su obično visoke, jer za vrijeme rudarskih aktivnosti nastaju velike količine čestica različitih vrsta i veličina što je štetno za ljudsko zdravlje i okolinu [13, 14]. Ukupna koncentracija taložnih tvari u zraku uvjetovana je različitim meteorološkim faktorima kao što su brzina i pravac strujanja zraka, atmosferske padavine, temperatura, vlažnost zraka [1]. Također, meteorološki uvjeti su jedan od dominantnih faktora koji utječu na sezonske varijacije koncentracija. Soriano i suradnici [7] su primijetili da su najviše koncentracije taložnih tvari u mjesecima koje karakteriziraju periodi obilnih kiša.
Brojna epidemiološka istraživanja su pokazala jake korelacije između povišenog nivoa taložnih tvari u zraku i povećane stope morbiditeta (broj oboljelih u odnosu na ukupno stanovništvo) i mortaliteta [15]. Najviše se to odnosi na respiratorne i kardiovaskularne probleme kao i na preranu smrtnost [15, 16]. Csavina i suradnici [11] navode da je za vrijeme nedavne procjene najvećih problema zagađivanja životne sredine, rudarstvo (uključujući rudnike zlata i urana, taljenje i preradu metala) četvrto od ukupno deset najvećih svjetskih problema u vezi sa zagađenjem. Radi emitiranja čestica prašine u okolinu rudnika, potrebno je praćenje koncentracija suspendiranih čestica i brzine taloženja ukupnih taložnih tvari u odnosu na dozvoljene vrijednosti [11]. Također, treba imati u vidu da je važan cilj u ocjeni kvalitete zraka stjecanje znanja vezanih za koncentracije i transport elemenata koji imaju toksikološki i geokemijski značaj [17].
Izvori zagađenja zraka u Boru se mogu podijeliti na primarne i sekundarne. Primarni izvori zagađenja zraka su rudarstvo (površinska i podzemna eksploatacija rude bakra) i pirometalurška proizvodnja bakra iz sulfidnih ruda: halkopirit ($CuFeS_2$), halkozin (Cu_2S) i kovelin (CuS). Pored proizvodnje i prerade rude bakra, zagađenje izazivaju i velike količine rudarskog otpada na površinskim kopovima i jalovištima. Sekundarno zagađenje izaziva sagorijevanje fosilnih goriva koje potiče od dva izvora: prometa, čija emisija stalno zagađuje zrak i gradske toplane čije izgaranje ugljena zagađuje zrak za vrijeme sezona grijanja [18].
Kruti otpad se deponira na otvorenom prostoru ili u krugu odgovarajućih pogona. Osnovne otvorene deponije rudničke raskrivke i jalovine nalaze se pored grada Bora, Velikog Krivelja i Cerova, a deponije flotacijske jalovine su u Boru i Velikom Krivelju.

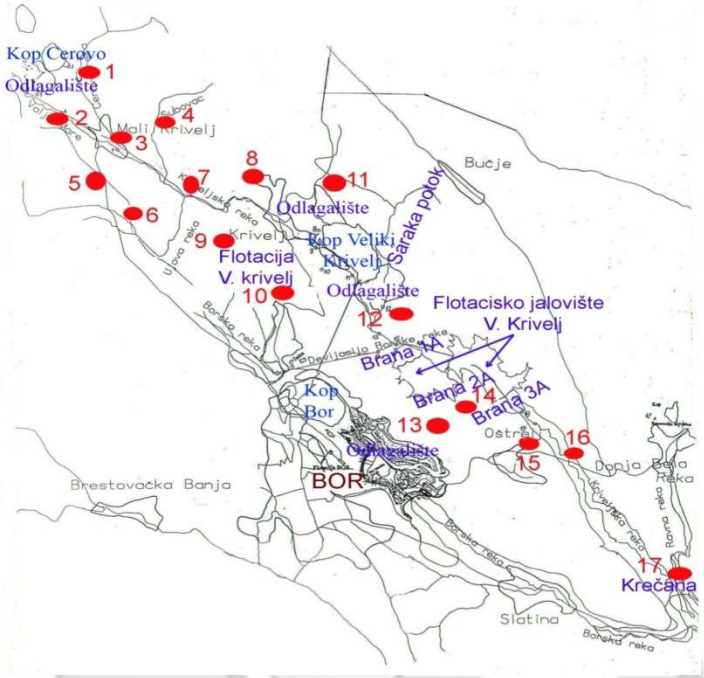
Svakodnevna emisija čestica sa površinskih kopova i jalovišta, koja se nalaze na Borskom području, utječe na kvalitetu zraka i na zdravlje ljudi. U ovom radu prikazane su brzine taloženja ukupnih taložnih tvari (UTT), sulfata (SO_4^{2-}), cinka (Zn), arsena (As), olova (Pb), kadmija (Cd) i nikla (Ni) iz taložnih tvari, kao i pH vrijednosti taložnih tvari iz zraka u okolini površinskih kopova i jalovišta Veliki Krivelj i Cerovo.

MATERIJALI I METODE

Mjerna mjesta za uzorkovanje taložnih tvari

Mjerna mjesta (u daljnjem tekstu MM) za uzorkovanje taložnih tvari iz zraka u okolini rudarskih kompleksa Cerovo i Veliki Krivelj, određena su prostornim planom iz 1995. godine. Uslijed rudarskih aktivnosti tijekom više od 15 godina topografija terena se mijenjala vremenom, dok su mjerna mjesta za uzimanje uzoraka taložnih tvari ostala ista. Uzimanje uzoraka taložnih tvari provodilo se na ukupno 17 mjernih mjesta, čije su točne pozicije prikazane na slici 1, a ilustrirani prikazi nekih od njih i na slici 2. Ova mjerna

mjesta se nalaze u okolini površinskih kopova, jalovišta i transportnih putova kao i na pravcu dominantnih vjetrova.



Slika 1. Mjerna mjesta za uzorkovanje taložnih tvari u okolini rudničkih kompleksa Cerovo i Veliki Krivelj



a) Površinski kop Veliki Krivelj



b) Dio odlagališta raskrivke rudarskog kompleksa Veliki Krivelj





c) Flotacijsko jalovište rudarskog kompleksa Veliki Krivelj

d) Površinski kop Cerovo

Slika 2. Ilustrirani prikaz nekih mjesta na kojima je provedeno uzorkovanje taložnih tvari

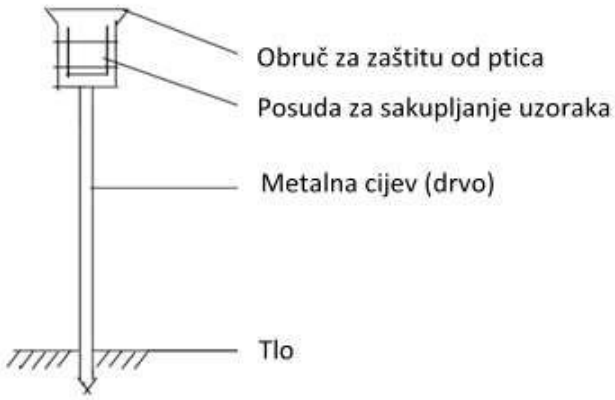
Mjerna mjesta 1, 2, 3 i 5 nalaze pod utjecajem zagađujućih tvari koje se emitiraju iz rudničkog kompleksa Cerovo, slika 1. Mjerno mjesto 4 se nalazi između površinskog kopa Cerovo i odlagališta Todorov potok kopa Veliki Krivelj. Osim površinskih kopova rude bakra i jalovišta u promatranom području nalazi se i kamenolom, koji je u odnosu na ostale emitere na najvećoj nadmorskoj visini. Tako su mjerna mjesta 6, 7 i 9 pod dodatnim utjecajem emisije sa kamenoloma. U blizini odlagališta Todorov potok kopa Veliki Krivelj su mjerna mjesta 8 i 11. Mjerno mjesto 10 se nalazi u blizini pogona za drobljenje i flotaciju rude iskopane na površinskom kopu Veliki Krivelj. Pod utjecajem odlagališta Saraka potok kopa Veliki Krivelj i brane 1A flotacijskog jalovišta Veliki Krivelj je mjerno mjesto 12. Mjerna mjesta 13 i 14 nalaze se između odlagališta Borskog kopa i flotacijskog jalovišta Veliki Krivelj, dok su mjerna mjesta 15 i 16 blizu brane 3A flotacijskog jalovišta Veliki Krivelj. Mjerno mjesto 17 je udaljeno oko 6 km od flotacijskog jalovišta Veliki Krivelj, a u neposrednoj blizini se nalazi krečana, koja također može imati utjecaj na koncentracije zagađujućih tvari.

Same aparature za uzorkovanje taložnih tvari nalaze se u dvorištima domaćinstava, koja su pod utjecajem atmosferskog zagađenja. U blizini ovih emitera nalaze se ruralna naselja: Mali Krivelj, Veliki Krivelj i Oštrelj. Površinski kop i odlagalište u Boru imaju direktan utjecaj na stanovništvo samog grada i okolnih naselja.

Uzorkovanje i analiza taložnih tvari

Prema Uredbi o uvjetima za monitoring i zahtjevima kvalitete zraka Republike Srbije [19], ukupne taložne tvari (UTT) su čestice promjera većeg od 10 μm koje se uslijed vlastite težine prenose iz zraka na razne površine (zemljište, vegetacija, voda, građevine i dr.). Uzorkovanje i analiza taložnih tvari provedena je u Institutu za Rudarstvo i Metalurgiju Bor [20].

Određivanje taložnih tvari obično se zasniva na gravitacijskom uzorkovanju [21]. Tokom sedimentacije, čestice se prikupljaju na osnovu svoje sposobnosti da se akumuliraju na određenom području uslijed vlastite težine [13]. Uzorkovanje taložnih tvari iz zraka provodilo se u sedimentatoru [21]. Sedimentatori su postavljeni na otvorenom prostoru na visini oko 1,5 m. Na slici 3. prikazana je aparatura za uzorkovanje taložnih tvari [22].



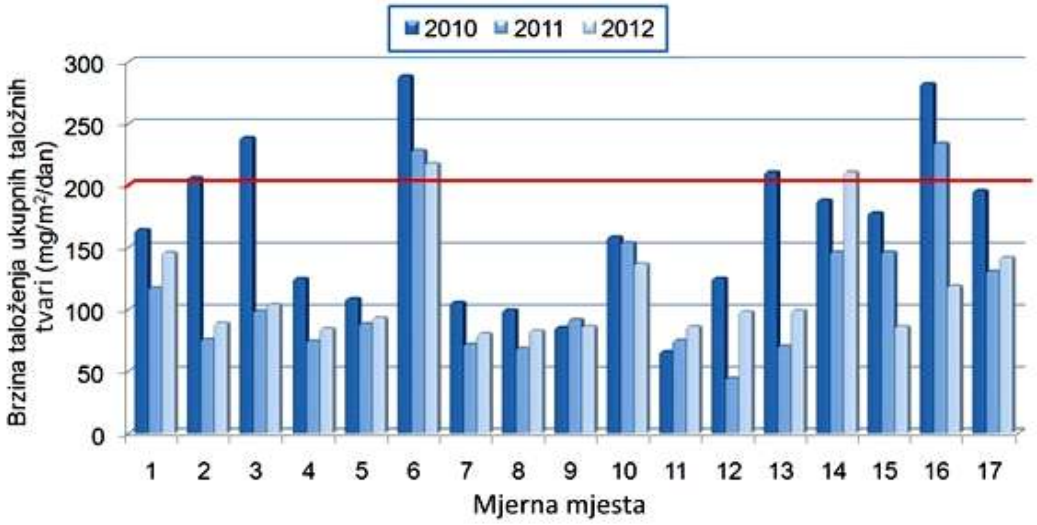
Slika 3. Aparatura za uzorkovanje taložnih tvari (sedimentator) [21]

Uzorkovanje se provodilo 30±2 dana poslije čega se posuda zamjenjuje novom (čistom) posudom dok se uzorak odnosi u laboratorij gdje se vrši priprema za kemijsku analizu. U ljetnom periodu u posudu za uzorkovanje stavlja se otopina bakar(II)-sulfata kao preventiva od razvoja algi. Ovakav način uzorkovanja UTT primijenjen je i u radovima [5, 21, 23]. Odvajanje tekuće od krute faze provedeno je filtriranjem u akreditiranom laboratoriju koji posjeduje licencu za uzorkovanje i analizu taložnih tvari [20]. Kiselost otopine i sulfatni ioni određuju se iz tekuće faze, dok je iz krute faze određivan sadržaj teških metala.
Određivanje sadržaja sulfata u uzorcima taložnih tvari određuje se nefelometrijski u naturbidimetru. Određivanje teških metala (Zn, As, Pb, Ni, Cd) u uzorcima taložnih tvari provedeno je metodom atomske emisijske spektroskopije s inducirano spregnutom plazmom (ICP-AES (Model „Spectro Ciros Vision“)[20].

REZULTATI I DISKUSIJA

Ukupne taložne tvari i pH vrijednost ukupnih taložnih tvari

Na slici 4. prikazane su srednje godišnje brzine taloženja UTT na 17 mjernih mjesta tokom 2010., 2011. i 2012. godine. Crvena linija na slici predstavlja maksimalno dozvoljenu vrijednost (MDV) za jednu kalendarsku godinu i iznosi 200 mg/m^2/dan [19].

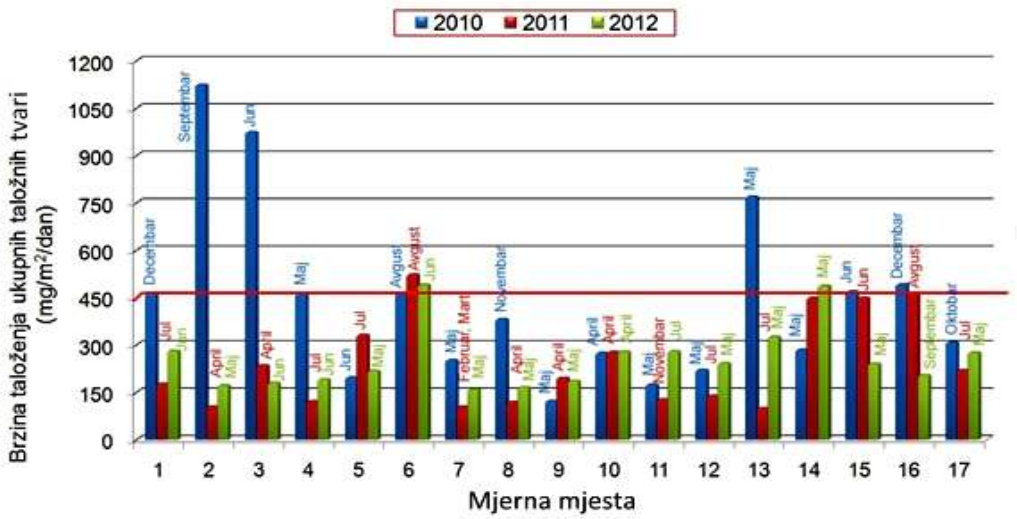


Slika 4. Srednje godišnje brzine taloženja ukupnih taložnih tvari za 2010. (travanj - prosinac), 2011. i 2012. godinu

Godišnje brzine taloženja UTT za navedene godine kretale su se: za 2010. godinu: od 66 mg/m^2/dan na MM 11 do 288,7 mg/m^2/dan na MM 6; za 2011. godinu: od 44,5 mg/m^2/dan na MM 12 do 234,3 mg/m^2/dan na MM 16; te za 2012. godinu: od 80,5 mg/m^2/dan na MM 7 do 218 mg/m^2/dan na MM 6. Najveće brzine taloženja bile su tokom 2010. godine, sa prekoračenjima MDV na mjernim mjestima 2, 3, 6, 13 i 16. Tokom 2011. i 2012. godine, povećane vrijednosti UTT u odnosu na MDV bile su na mjernim mjestima 6 i 16 kao i 6 i 14.

Prema vrijednostima sa slike 4 u toku trogodišnjeg perioda nije bilo značajnijih prekoračenja MDV.
Csavina i suradnici [11] navode da su čestice koje potječu od rudarskih aktivnosti skoncentrirane u finije frakcije, gdje je veličina čestica uglavnom manja od 2 μm odakle se može zaključiti da, iako koncentracije UTT u ovom istraživanju nisu bitno povećane, to ne znači da ispitivano područje nije zagađeno.
Na osnovu srednjih brzina taloženja UTT za tri godine, utvrđeno je da su najveće vrijednosti bile na mjernim mjestima 6, 14 i 16. Povećana brzina taloženja UTT na mjernom mjestu 6 može se objasniti dodatnim utjecajem kamenoloma koji je na mnogo većoj nadmorskoj visini, pa SI vjetrovi koji pušu iz pravca kamenoloma nanose čestične tvari na ovo mjerno mjesto. Mjerno mjesto 14 se nalazi između odlagališta Borskog kopa i flotacijskog jalovišta Veliki Krivelj, dok se mjerno mjesto 16 nalazi u blizini flotacijskog jalovišta Veliki Krivelj tako da SZ vjetrovi koji pušu sa brane ovog jalovišta nanose taložne tvari na ovo mjerno mjesto.
U istraživanju koje su proveli Moreno-Grau i suradnici [21], gdje su izvori zagađenja rudarske i metalurške aktivnosti, brzine taloženja UTT na godišnjem nivou iznose: 787,5 mg/m^2/dan u urbano-industrijskoj zoni, 331,3 mg/m^2/dan u urbanoj zoni i 386,4 mg/m^2/dan u među zoni, odakle se može zaključiti da su ove vrijednosti veće od onih koje su zabilježene u Boru.

Maksimalne mjesečne brzine taloženja UTT u toku 2010., 2011., i 2012. godine prikazane su na slici 5. Crvena linija na slici predstavlja MDV koja na mjesečnom nivou iznosi 450 mg/m^2/dan [19].



Slika 5. Maksimalne mjesečne brzine taloženja ukupnih taložnih tvari u toku 2010. (travanj - prosinac), 2011. i 2012. godine

U toku promatranog trogodišnjeg perioda brzine taloženja su bile u opsegu od 100 mg/m^2/dan na MM 13 do 1124 mg/m^2/dan na MM 2. Analizom maksimalnih mjesečnih vrijednosti UTT u toku ove tri godine utvrđeno je da je najviše prekoračenja MDV bilo tokom 2010. godine i to na mjernim mjestima 1, 2 (1124 mg/m^2/dan, skoro tri puta više u odnosu na MDV), 3 (974 mg/m^2/dan), 4, 6, 13, 15 i 16. U periodu od 2011. do 2012. godine nije bilo značajnijih prekoračenja, osim na MM 6 tokom 2011. i na mjernim mjestima 6 i 14

tokom 2012. godine. Zapaženo je da su maksimalne mjesečne brzine taloženja UTT uglavnom bile za vrijeme ljetnih mjeseci. Inače, vrijednosti taložnih tvari mijenjaju se pod utjecajem meteoroloških uvjeta i geografskog položaja [24]. Na mjernim mjestima 2 i 3 do povećanih brzina taloženja UTT dolazi uslijed utjecaja rudničkog kompleksa Cerovo sa koga ZSZ vjetrovi nanose čestične tvari, dok se MM 13 nalazi između odlagališta Borskog površinskog kopa sa koga pušu zapadni vjetrovi, i flotacijskog jalovišta Veliki Krivelj sa koga SSI vjetrovi nose zagađujuće tvari.
Srednja brzina taloženja taložnih tvari na 17 mjernih mjesta, koje potiču od antropogenih izvora zagađenja u Amanu (Jordan), bila je 163,6 mg/m^2/dan, dok je opseg bio od 80,4 mg/m^2/dan do 212,4 mg/m^2/dan [23]. Ovi podaci pokazuju uglavnom niže vrijednosti od maksimalnih mjesečnih na mjernim mjestima u našem istraživanju, pa se može zaključiti da je okolina kopova, jalovišta i odlagališta u Cerovu i Velikom Krivelju mnogo više zagađena, po pitanju taložnih tvari. Uzrok tome može biti i odsustvo padavina u toku perioda uzorkovanja taložnih tvari u radu [23].

U tablici 1 prikazane su vrijednosti za pH (srednje vrijednosti SV i standardne devijacije SD) u periodu od 2010. do 2012. godine. Srednje vrijednosti pH za svaku godinu dobivene su od srednjih mjesečnih na svim mjernim mjestima. Najniža pH vrijednost je zabilježena 2012. i iznosila je 5,5, dok je najviša vrijednost bila tokom 2010. godine i iznosila je 6,8. U oba slučaja radi se o kiseloj sredini, s obzirom da je pH < 7. Što se tiče standardne devijacije, za sve tri godine nisu dobivene velike vrijednosti, što ukazuje da je čitavo područje ispitivanja pod utjecajem sličnih koncentracija zagađivača koji utječu na kiselost sredine.

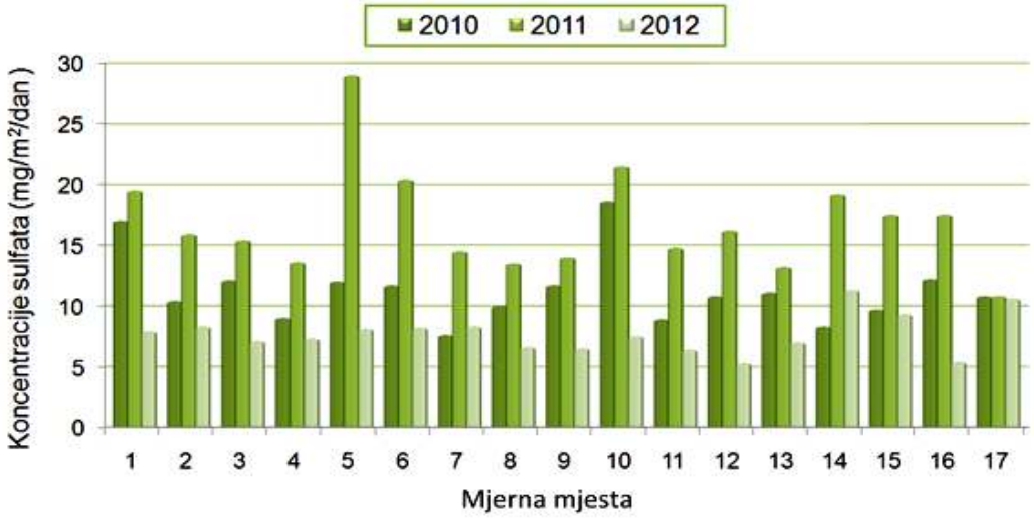
Tablica 1. Srednje vrijednosti pH i standardna devijacija u toku 2010., 2011. i 2012. godine, n – broj mjeseci

Godina	n	pH	SV±SD
2010.	9	5,7 - 6,8	6,28 ± 0,31
2011.	12	6,2 - 6,7	6,44 ± 0,13
2012.	12	5,5 - 5,8	5,71 ± 0,08

Slična pH vrijednost od 6,1 na godišnjem nivou u industrijskoj zoni je bila u Cartageni gdje su glavni izvori zagađenja bile rudarske i metalurške aktivnosti iz rudnika olova, srebra i cinka [21].

Sulfati u taložnim tvarima

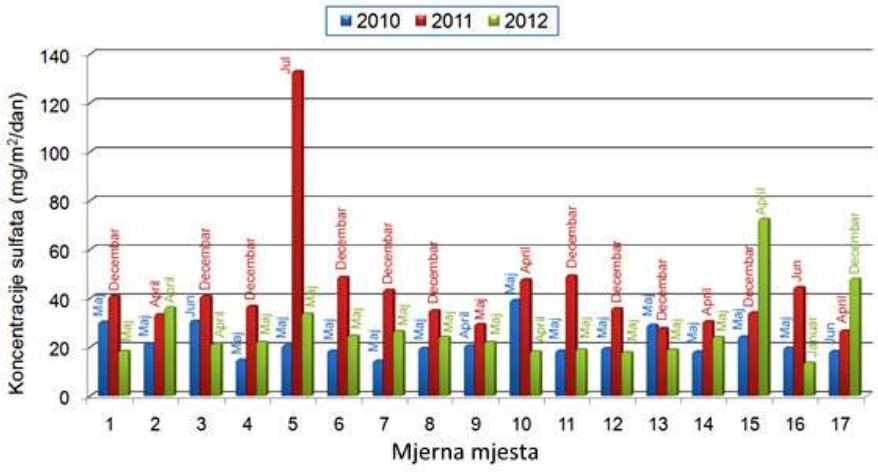
Na slici 6 prikazane su srednje godišnje koncentracije sulfata u okolini površinskih kopova i jalovišta rudničkih kompleksa Cerovo i Veliki Krivelj tokom 2010., 2011. i 2012. godine.



Slika 6. Srednje godišnje koncentracije sulfata u taložnim tvarima za 2010. (travanj - kolovoz), 2011. (travanj - prosinac) i 2012. godinu

Godišnje vrijednosti sulfata iz UTT za navedene godine kretale su se: za 2010. godinu: od 8,3 mg/m^2/dan na MM 14 do 18,6 mg/m^2/dan na MM 10; za 2011. godinu: od 10,8 mg/m^2/dan na MM 17 do 29 mg/m^2/dan na MM 5; te za 2012. godinu: od 5,3 mg/m^2/dan na MM 12 do 11,3 na MM 14. Pravilnikom Republike Srbije [19] nisu definirane MDV za sulfate iz UTT. Sa slike 6 se može vidjeti da su najveće srednje godišnje koncentracije sulfata bile tokom 2011. godine dok su najniže vrijednosti bile tokom 2012. godine. Pored velikih koncentracija sulfata na mjernom mjestu 5, koje se nalazi na pravcu odlagališta u Cerovu sa koga vjetrovi SZ pravca nose čestične tvari, nešto više koncentracije su bile i na mjernim mjestima 6 i 10 (u blizini pogona za drobljenje, i flotaciju rude iskopane na površinskom kopu Veliki Krivelj). Dodatni utjecaj na količinu sulfata u taložnim tvarima imaju i spojevi sumpora koji isparavaju sa površina otpadnih voda koje nastaju djelovanjem atmosferskih padavina na jalovišta.

Na slici 7 prikazane su maksimalne mjesečne koncentracije sulfata u toku 2010., 2011. i 2012. godine.



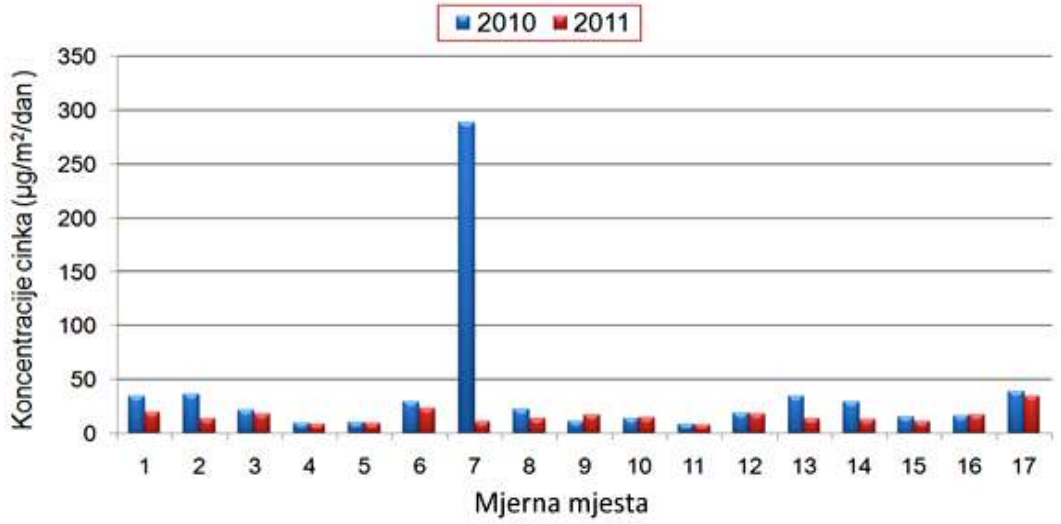
Slika 7. Maksimalne mjesečne koncentracije sulfata u taložnim tvarima u toku 2010.

(travanj - kolovoz), 2011. (travanj - prosinac) i 2012. godine

Sa slike 7 se može vidjeti da su maksimalne mjesečne vrijednosti zabilježene u toku 2011. godine, od kojih je najveća bila na MM 5 (133 mg/m^2/dan) koje se nalazi na pravcu odlagališta u Cerovu. Tokom 2012. godine nešto više koncentracije su bile na MM 15 (koje se nalazi u blizini brane flotacijskog jalovišta Veliki Krivelj) i 17 koje je u blizini krečane u Zagrađu. Najniže mjesečne koncentracije sulfata bile su u toku 2010. godine. Maksimalne mjesečne vrijednosti sulfata tokom 2010. i 2012. godine zabilježene su uglavnom tokom travnja, svibnja i lipnja, a u toku 2011. godine na većini mjernih mjesta maksimalne mjesečne koncentracije sulfata bile su u prosincu. Različiti trendovi koncentracija mogu biti posljedica intenziteta rudarskih aktivnosti, kao i meteoroloških parametara, gdje količina padavina ima najveći utjecaj. Uvjeti za odigravanje fotokemijskih reakcija također u velikoj meri utječu na količinu sulfata u okolini izvora taložnih tvari [25].

Cink u taložnim tvarima

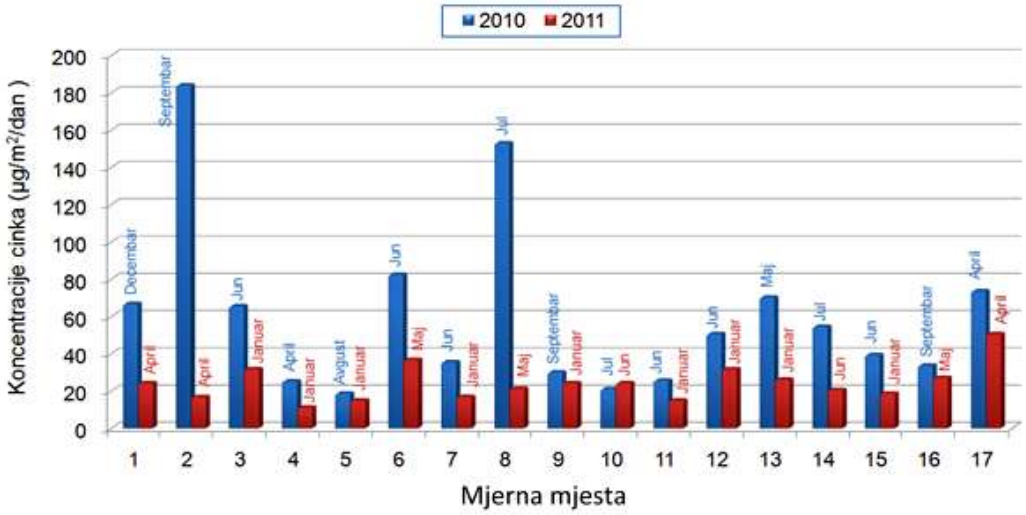
Godišnje koncentracije cinka na 17 mjernih mjesta u toku 2010. i 2011. godine prikazane su na slici 8. Kretale su se od 7,8 µg/m^2/dan na MM 11 do čak 288,7 µg/m^2/dan na MM 7 tokom 2010. godine i od 7,5 µg/m^2/dan na MM 11 do 34,3 µg/m^2/dan na M 17 tokom 2011. godine. Kao što se sa slike može vidjeti, najveća godišnja vrijednost cinka bila je na MM 7 tokom 2010. godine. Na ostalim mjernim mjestima u toku ove dvije godine ne zapažaju se veće vrijednosti. Tokom 2012. godine, nisu provedena mjerenja koncentracije cinka na ovim mjernim mjestima. U pravilniku Republike Srbije [19] nisu određene dozvoljene vrijednosti cinka u taložnim tvarima na godišnjem nivou.



Slika 8. Srednje godišnje koncentracije cinka u taložnim tvarima tokom 2010. (travanj - prosinac) i 2011. (siječanj - lipanj) godine

Maksimalne mjesečne koncentracije cinka u toku 2010. i 2011. godine prikazane su na slici 9. Za vrijeme promatranog perioda koncentracije su bile u opsegu od 11,2 µg/m^2/dan na MM 4 do 184 µg/m^2/dan na MM 2. Iako novim pravilnikom Republike Srbije nisu definirane gornje granične vrijednosti (GV) za teške metale u taložnim tvarima, u starom

pravilniku Republike Srbije GV za cink na mjesečnom nivou iznosi 400 μg/m^2/dan [26]. Na osnovu ovoga se može zaključiti da nije bilo prekoračenja GV tokom ove dvije godine.

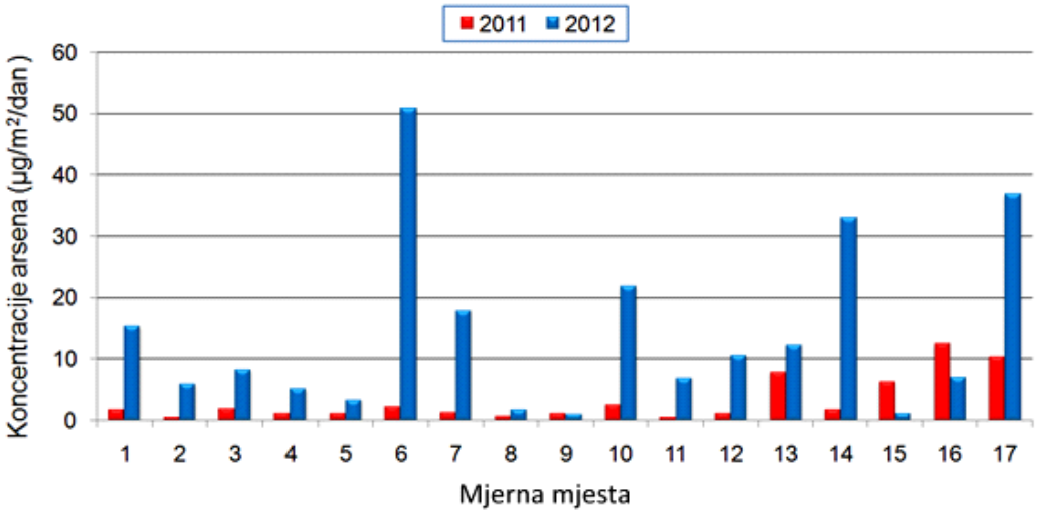


Slika 9. Maksimalne mjesečne koncentracije cinka u taložnim tvarima u toku 2010. (travanj - prosinac) i 2011. (siječanj - lipanj) godine

Sa slike 9 se također može vidjeti da su maksimalne mjesečne koncentracije bile najniže tokom 2011. godine, dok su tokom 2010. bile najveće i to na mjernim mjestima 2 (184 μg/m^2/dan) koje se nalazi u dolini rijeke Valja Mare i na pravcu odlagališta u Cerovu i 8 (153 μg/m^2/dan) koje je u blizini odlagališta Todorov potok kopa Veliki Krivelj, što također može utjecati na veće vrijednosti cinka iz UTT.

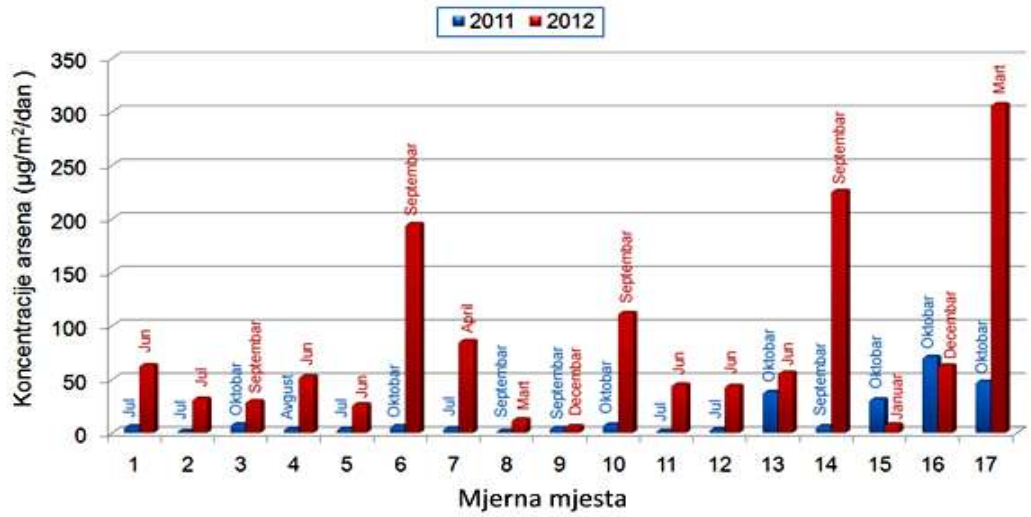
Arsen u taložnim tvarima

Godišnje koncentracije arsena u toku 2011. i 2012. godine prikazane su na slici 10. U toku 2010. godine, arsen iz UTT nije određivan. Godišnje koncentracije su se kretale od 0,5 μg/m^2/dan na MM 2 tokom 2011. godine do 50,8 μg/m^2/dan na MM 6 tokom 2012. godine. Znatno više koncentracije arsena su bile tokom 2012. godine, i to na mjernim mjestima 6, 14 i 17. Kako se ova mjerna mjesta nalaze u blizini kamenoloma, odlagališta Borskog kopa, flotacijskog jalovišta Veliki Krivelj i krečane, respektivno, može se zaključiti da upravo oni imaju utjecaj na povećane vrijednosti arsena u UTT. Također, na ove vrijednosti može utjecati i dim iz Borske talionice koji stiže do ovih mjernih mjesta. Pravilnikom Republike Srbije [19] nisu propisane dozvoljene vrijednosti arsena u UTT niti na godišnjem niti na mjesečnom nivou.



Slika 10. Srednje godišnje koncentracije arsena u taložnim tvarima u toku 2011. (srpanj - prosinac) i 2012. godine

Maksimalne mjesečne koncentracije arsena u ispitivanom području u periodu od 2011. do 2012. godine prikazane su na slici 11. U toku ovog perioda vrijednosti su se kretale u opsegu od 0,9 µg/m²/dan na MM 2 tokom 2011. godine do čak 307 µg/m²/dan na MM 17 tokom 2012. godine. Može se reći da su mnogo više maksimalne mjesečne koncentracije bile tokom 2012. godine nego tokom 2011. godine. Povećane koncentracije arsena bile su na mjernim mjestima 6, 14 i 17, što je slučaj kao i kod godišnjih vrijednosti. U zavisnosti od mjernog mjesta, mjesečne vrijednosti dostigle su svoj maksimum u mjesecima od srpnja do listopada 2011. godine. Za 2012. godinu, može se reći da su u zavisnosti od mjernog mjesta skoro svi mjeseci bili zastupljeni.



Slika 11. Maksimalne mjesečne koncentracije arsena u taložnim tvarima u toku 2011. (srpanj - prosinac) i 2012. godine

Olovo, kadmij i nikal u taložnim tvarima

Tokom 2010. godine, olovo nije nađeno ni na jednom mjernom mjestu. Godišnje koncentracije olova, tokom 2011. i 2012. godine na svim mjernim mjestima su bile < 50 μg/m^2/dan. Novim pravilnikom Republike Srbije [19] nisu definirane GV za olovo u taložnim tvarima, ali prema starom pravilniku [26] GV iznosi 250 μg/m^2/dan. To znači da nije bilo povećanih vrijednosti olova tokom 2011. i 2012. godine. Tokom 2010. godine, kadmij u UTT nije nađen ni na jednom mjernom mjestu.
Koncentracije kadmija su tokom 2011. godine bile < 0,8 μg/m^2/dan a tokom 2012. godine na svim mjernim mjestima < 0,002 μg/m^2/dan. Prema starom pravilniku Republike Srbije [26], GV za kadmij u taložnim tvarima iznosi 5 μg/m^2/dan, pa se može vidjeti da nije bilo prekoračenja tokom promatranog perioda.
U 2010. godini nikal u UTT nije nađen ni na jednom mjernom mjestu. Koncentracija nikla tokom 2011. godine bila je < 1,9 μg/m^2/dan, dok je u 2012. godini na svim mjernim mjestima bila < 0,006 μg/m^2/dan. Pravilnikom Republike Srbije [19] nisu propisane dozvoljene vrijednosti nikla ni na godišnjem ni na mjesečnom nivou.
Taložne tvari, sa šest različitih mjernih mjesta u Cartagini, sadržale su visoke koncentracije teških metala (Zn, Pb, Cu i Cd), pogotovo u industrijskoj i među zoni, osim za Cd, a najniže vrijednosti su zabilježene u urbanoj zoni [21]. U usporedbi sa koncentracijama iz rudarskih područja Cerovo i Veliki Krivelj, vrijednosti iz ovog istraživanja bile su mnogo više (cink se kretao u opsegu 2,3-15,9 mg/m^2/dan, olovo 0,5-3,7 mg/m^2/dan, kadmij 0,01-0,5 mg/m^2/dan i nikal 0,01-0,05 mg/m^2/dan).
Momani i suradnici [23] su našli da su mnogo veće koncentracije (i do 7 puta više) Zn, Cu, Pb i Cd bile u suspendiranim česticama nego u taložnim tvarima. Ovo ukazuje na to da je mali dio ovih teških metala uklonjen iz atmosfere uslijed djelovanja gravitacije. Oni su zaključili da ispitivani teški metali egzistiraju u manjim česticama, pa su zato više koncentracije u suspendiranim česticama. Također, prema ovim autorima, cink ima najveću brzinu taloženja a kadmij najnižu.

ZAKLJUČAK

Analizom kemijskog profila taložnih tvari koje sadrže sulfate i teške metale (Zn, As, Pb, Cd, Ni) na sedamnaest mjernih mjesta u periodu od tri godine, određen je nivo zagađenja zraka u okolini rudničkih kompleksa Cerovo i Veliki Krivelj.

Najveće godišnje brzine taloženja ukupnih taložnih tvari (UTT) bile su na mjernim mjestima koja se nalaze pod dodatnim utjecajem kamenoloma, odlagališta Borskog kopa i flotacijskog jalovišta Veliki Krivelj sa kojih dominantni vjetrovi raznose čestične tvari. Što se tiče maksimalnih mjesečnih brzina taloženja, najviše prekoračenja MDV bilo je oko rudničkog kompleksa Cerovo i u području koja se nalazi između odlagališta Borskog kopa i flotacijskog jalovišta Veliki Krivelj tokom ljetnih mjeseci.

Najviša pH vrijednost UTT je zabilježena 2010. godine, dok je najniža bila tokom 2012. Što se tiče standardne devijacije, za sve tri godine nisu dobivene velike vrijednosti.

Najveće godišnje koncentracije sulfata zabilježene su u područjima pogona za drobljenje i flotaciju rude iskopane na površinskom kopu Veliki Krivelj, kamenoloma i odlagališta u

Cerovu. Maksimalne mjesečne koncentracije sulfata u UTT bile su u blizini brane flotacijskog jalovišta Veliki Krivelj, odlagališta u Cerovu i krečane u Zagrađu.

Veće godišnje koncentracije arsena u UTT bile su na mjernim mjestima u blizini kamenoloma, odlagališta Borskog kopa, flotacijskog jalovišta Veliki Krivelj i krečane, što se poklapa i sa maksimalnim mjesečnim vrijednostima.

Najveća godišnja koncentracija cinka u UTT bila je u području oko kamenoloma, dok su maksimalne mjesečne koncentracije zabilježene oko rudničkog kompleksa Cerovo i odlagališta Todorov potok kopa Veliki Krivelj.

Olovo, kadmij i nikal u taložnim tvarima, tokom promatranog perioda nisu prelazili GV.

Mjerna mjesta za uzorkovanje taložnih tvari iz zraka određena su prostornim planom iz 1995. godine, a kako se uslijed rudarskih aktivnosti topografija terena promijenila sa vremenom, potrebno je odrediti nove lokacije za uzorkovanje i napraviti novu mapu mjernih mjesta. Također, posude za uzimanje uzoraka taložnih tvari koje se koriste već godinama, poželjno je zamijeniti novim, zakonom standardiziranim sedimentatorima, radi dobivanja pouzdanih rezultata, na koje ne bi utjecali vanjski faktori.

LITERATURA

[1] Z. Hrdličková, J. Michálek, M. Kolář, V. Veselý, Identification of Factors Affecting Air Pollution by Dust Aerosol PM10 in Brno City, Czech Republic, Atmospheric Environment, 42(2008), 8661-8673.
[2] M. Pantelić, D. Golubović, D. Brković, Ekologija i tehničko obrazovanje, Tehničko (Tehnološko) obrazovanje u Srbiji, (2006).
[3] A. Dedijer, M. Mitrović-Josipović, E. Radulović, B. Dimić, L. Marić, M. Krunić-Lazić, G. Špegar, D. Vidojević, M. Jovanović, N. Veljković, M. Jovičić, N. Redžić, S. Popović, N. Pajčin, D. Lekić, T. Popović, A. Mijović, Environment in Serbia: an indicator – Based Review, Serbian Environmental Protection Agency, Belgrade, 2007.
[4] J. Lilić, V. Filipović, M. Žikić, S. Stojadinović, The Recultivation of the RBB - Bor Cerovo - Cementacija 1 Open Pit Waste Dump, Journal of Agricultural Sciences, 1(2008)53, 53-61.
[5] S. Castillo, J.D. de la Rosa, A.M. Sánchez de la Campa, Y. González-Castanedo, J.C. Fernández-Caliani, I. Gonzalez, A. Romero, Contribution of Mine Wastes to Atmospheric Metal Deposition in the Surrounding Area of an Abandoned Heavily Polluted Mining District (Rio Tinto Mines, Spain), Science of the Total Environment, 449(2013), 363-372.
[6] M. Monjezi, K. Shahriar, H. Dehghani, F. Samimi Namin, Environmental Impact Assessment of Open Pit Mining in Iran, Environmental Geology, 58(2009), 205-216.
[7] A. Soriano, S. Pallarés, F. Pardo, A.B. Vicente, T. Sanfeliu, J. Bech, Deposition of Heavy Metals from Particulate Settleable Matter in Soils of an Industrialised Area, Journal of Geochemical Exploration, 113(2012), 36-44.
[8] M.P. Jonathan, M. Jayaprakash, S. Srinivasalu, P.D. Roy, N. Thangadurai, S. Muthuraj, V. Stephen-Pitchaimani, Evaluation of Acid Leachable Trace Metals in Soils Around a Five Centuries Old Mining District in Hidalgo, Central Mexico, Water, Air, and Soil Pollution, 205(2010), 227-236.

[9] S.R. Cattle, K. Hemi, G.L. Pearson, T. Sanderson, Distinguishing and Characterising Point - Source Mining Dust and Diffuse - Source Dust Deposits in a Semi - Arid District of Eastern Australia, Aeolian Research, 6(2012), 21-29.
[10] M. Mikić, D. Kržanović, M. Jovanović, Suzbijanje stvaranja i podizanja prašine na površinskim kopovima pri kamionskom transportu, IR-1/2009, 3-14.
[11] J. Csavina, J. Field, M.P. Taylor, S. Gao, A. Landázuri, E.A. Betterton, A.E. Sáez, A Review on the Importance of Metals and Metalloids in Atmospheric Dust and Aerosol from Mining Operations, Science of the Total Environment, 433(2012), 58-73.
[12] D. Meza-Figueroa, R.M. Maier, M. de la O-Villanueva, A. Gómez-Alvarez, A. Moreno-Zazueta, J. Rivera, A. Campillo, C.J. Grandlic, R. Anaya, J. Palafox-Reyes, The Impact of Unconfined Mine Tailings in Residential Areas from a Mining Town in a Semi - Arid Environment: Nacozari, Sonora, Mexico, Chemosphere, 77(2009), 140-147.
[13] Ž. Cvetković, M. Logar, A. Rosić, Mineralogy and Characterization of Deposited Particles of the Aero Sediments Collected in the Vicinity of Power Plants and the Open Pit Coal Mine: Kolubara (Serbia), Environmental Science and Pollution Research, 20(2013)5, 3034 – 3049.
[14] J.I. Huertas, M.E. Huertas, D.A. Solís, Characterization of Airborne Particles in an Open Pit Mining Region, Science of the Total Environment, 423(2012), 39-46.
[15] B. Dubey, A. Kumar Pal, G. Singh, Trace Metal Composition of Airborne Particulate Matter in the Coal Mining and Non – Mining Areas of Dhanbad Region, Jharkhand, India, Atmospheric Pollution Research, 3(2012), 238-246.
[16] S. Gautam, B. Kumar Prusty, A. Kumar Patra, Pollution Due to Particulate Matter From Mining Activities, Reciklaža i održivi razvoj, 5(2012), 53-58.
[17] P. Avino, G. Capannesi, A. Rosada, Heavy Metals Determinations in Atmospheric Particulate Matter by Instrumental Neutron Activation Analysis, Microchemical Journal, 88(2008), 97-106.
[18] S.M. Šerbula, M.M. Antonijević, N.M. Milošević, S.M. Milić, A.A. Ilić, Concentrations of Particulate Matter and Arsenic in Bor (Serbia), Journal of Hazardous Materials, 181(2010), 43-51.
[19] Službeni glasnik Republike Srbije (2010), Uredba o uslovima za monitoring i zahtevima kvaliteta vazduha, br. 11/2010 i 75/2010.
[20] Izveštaji o kvalitetu vazduha u Boru od 2010-2012, Sektor za merenje i kontrolu emisije i imisije, Odeljenje za hemijsko-tehničku kontrolu, Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor (IRM) (2010-2012).
[21] S. Moreno-Grau, J.A. Cascales-Pujalte, M.J. Martínez-García, J.M. Angosto, J. Moreno, J. Bayo, A. García-Sánchez, J. Moreno-Clavel, Relationships Between Levels of Lead, Cadmium, Zinc, and Copper in Soil and Settleable Particulate Matter in Cartagena (Spain), Water, Air, and Soil Pollution, 137(2002), 365-383.
[22] S.M. Šerbula, Ž.B. Grbavčić, Zagađenje i zaštita vazduha, Tehnički fakultet u Boru Univerziteta u Beogradu, Bor, (2011).
[23] K.A. Momani, A.G. Jiries, Q.M. Jaradat, Atmospheric Deposition of Pb, Zn, Cu, and Cd in Amman, Jordan, Turkish Journal of Chemistry, 24(2000), 231-237.
[24] S.M. Šerbula, Kvalitet vazduha u Boru i okolini, Zbornik radova, XVII Naučno stručni skup "Ekološka istina", (ur. Zvonimir D. Stanković), Univerzitet u Beogradu – Tehnički fakultet u Boru, 31.05. –02.06. 2009., Kladovo, Srbija, 9-16.

[25] P. Lestari, A.K. Oskouie, K.E. Noll, Size Distribution and Dry Deposition of Particulate Mass, Sulfate and Nitrate in an Urban Area, Atmospheric Environment, 37(2003), 2507-2516.

[26] Službeni glasnik Republike Srbije (2006), Pravilnik o graničnim vrednostima, metodama merenja imisije, kriterijumima za uspostavljanje mernih mesta i evidenciji podataka, br. 54/92, 30/99 i 19/2006.

MICROSTRUCTURAL INVESTIGATIONS OF NiCrBSi ALLOY COATINGS

ISTRAŽIVANJE MIKROSTRUKTURE SLOJEVA OD NiCrBSi LEGURA

Katica Šimunović, Tomislav Šarić, Goran Šimunović

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Mechanical Engineering Faculty in Slavonski Brod, Trg I. Brlić-Mažuranić 2, 35000 Slavonski Brod, Croatia

Rewiev paper / Pregledni rad

Abstract
Apart from the wear and corrosion investigations of NiCrBSi alloy coatings, which are the most numerous, microstructural investigations are frequent too. In fact, some papers deal only with microstructure, but it is important to note that the study of the microstructure is almost inevitable in all other investigations (wear, corrosion, cracks, residual stresses ...), since the properties of a coating, and consequently the performance in service, depend on the structure. In this paper, a review of microstructural researches of NiCrBSi alloy coatings is presented, taking into account the whole process, from the particle spray stream, through the splat formation to the cooling and solidification of splats and coating formation.

Keywords: NiCrBSi alloy coatings, microstructure.

Sažetak
Uz istraživanja otpornosti NiCrBSi slojeva na trošenje i koroziju, koja su najbrojnija, česta su i istraživanja mikrostrukture. Iako pojedini radovi istražuju samo mikrostrukturu, važno je napomenuti da je istraživanje mikrostrukture gotovo nezaobilazno i u svim ostalim istraživanjima (trošenje, korozija, pukotine, zaostala naprezanja...), jer o strukturi ovise svojstva sloja, a time i ponašanje u eksploataciji. U ovome radu dan je pregled mikrostrukturalnih istraživanja NiCrBSi slojeva, uzimajući u obzir cijeli proces, od rastaljenih čestica, preko udara čestica u podlogu do nastajanja sloja.

Ključne riječi: slojevi, NiCrBSi legura, mikrostruktura.

UVOD

Kako se slojevi od NiCrBSi legura često upotrebljavaju za povećanje otpornosti na trošenje i koroziju, veliki je broj istraživanja i objavljenih radova iz tih područja. Međutim, ovi slojevi se nanose i na dijelove koji su mehanički opterećeni te se u velikoj mjeri istražuje otpornost, ne samo na trošenje i koroziju, nego i otpornost na djelovanje vanjskog mehaničkog opterećenja, ali i utjecaj zaostalih naprezanja. Uz to, istraživanja mikrostrukture su isto tako jako važna, jer o strukturi ovise svojstva sloja, a time i ponašanje u eksploataciji. Već karakteristike rastaljenih čestica i način nastajanja sloja na podlozi, značajno utječu na mikrostrukturu, odnosno svojstva sloja.
U radu su sistematizirana novija istraživanja mikrostrukture slojeva od NiCrBSi legura (od 2000. godine do danas), uz naglasak na svojstva rastaljenih čestica i oksidaciju [1-10] te faze i morfologiju [11-52]. Poseban osvrt je dan na istraživanja poroznosti [9, 15, 23, 27-40] te miješanje sloja i podloge i degradaciju faza [9-11, 20, 34-37, 41-52].
Obuhvaćeni su postupci naštrcavanja pomoću plinskog plamena, plazmom, laserom, električnim lukom i detonacijskim pištoljem te HVOF postupak.

SVOJSTVA RASTALJENIH ČESTICA I NASTAJANJE SLOJA

U posljednje vrijeme, tematici vezanoj za stanje rastaljenih čestica posvećuje se dosta pažnje, s ciljem povezivanja svojstava rastaljenih čestica i svojstava sloja. No, da bi se mogla izmjeriti/odrediti svojstva čestica i ostalih čimbenika u sustavu, potrebno je imati i suvremenu opremu i senzore za on-line praćenje i dijagnostiku u ekstremnim uvjetima. Ova činjenica ukazuje na to da prijašnjih godina nije bilo toliko istraživanja ove vrste, a u nekim ustanovama ih je i danas nemoguće realizirati. Prvenstveno su praćeni i određivani temperatura, brzina, veličina, oblik i trajektorije rastaljenih čestica te isparavanje i brzina hlađenja čestica.
Autori [1, 2] zaključuju da udio čvrste faze u parcijalno rastaljenoj čestici pri HVOF postupku ima pozitivan utjecaj na čvrstoću prianjanja (tvrdnja vrijedi za veće čestice praška). Osim stupnja rastaljenosti čestica, istražili su i utjecaj temperature i brzine čestica koje su procijenili na principu toplinske radijacije čestica u spreju te je dokazano da nisu značajni, suprotno uvriježenom čestom mišljenju. U radu [3] autori su primijenili naštrcavanje električnim lukom s punjenim žicama (mijenjali su udaljenost naštrcavanja od 45 do 150 mm), prateći postupak korištenjem visokobrzinske kamere, mjereći temperaturu i veličinu čestica te određujući brzinu te strukturu čestica. Kako bi odredili veličinu i strukturu čestica, skupljali su ih u vodi. Dokazali su da se za udaljenost naštrcavanja do 60 mm, smanjuje brzina i temperatura čestica zbog turbulencije, te da je za NiCrBSi legure veća brzina i temperatura čestica u odnosu na ove vrste legura na osnovi željeza.
U radovima [4, 5] se spominje važan utjecaj stvaranja Si, B i C oksida, za vrijeme plazma naštrcavanja na zraku. Stvaranjem oksida ovih elemenata (pri tome su Si i B oksidi isparili) spriječeno je stvaranje oksida na površini letećih rastaljenih čestica te je primijećena neznatna oksidacija, za razliku od Ni20Cr legure. Zaključci doneseni u [4, 5] vrijede za više temperature (plazma i naštrcavanje električnim lukom). Inače, oksidni uključci se u sloju pojavljuju zbog oksidacije rastaljenih čestica na putu prema podlozi (oksidacija tijekom kretanja čestica do podloge), kao i zbog oksidacije već skrutnutih spljoštenih čestica na podlozi [4]. Za vrijeme kretanja čestica polaznog materijala s određene udaljenosti

nanošenja prema podlozi, dolazi do njihova taljenja u izvoru toplinske energije, ali i reakcije s kisikom, te se oko polurastaljene čestice praška stvara sloj površinskog oksida ili oksidna ljuska ili u slučaju potpuno rastaljene čestice postoji pojava konvekcije kroz česticu [6-8]. I autori [4, 5] su, kao i autori [3] mijenjali udaljenost naštrcavanja te su proučavali mikrostrukturu skupljenih rastaljenih čestica (u tekućem dušiku ili u ulju za kaljenje), ali i mikrostrukturu nastalog sloja. Ukazali su na mogućnost isparavanja tekućeg dušika (ali i ulja za kaljenje, još više) ako je mala udaljenost za skupljanje čestica.
Različiti postupci toplinskog naštrcavanja (plazma, plinskim plamenom i HVOF postupak) su primijenjeni u istraživanju autora [9]. Koristili su senzor na optičkom principu za mjerenje temperature, brzine i veličine čestica. Najveće brzine čestica postignute su za HVOF postupak uz najmanje temperature (moguća i slabija degradacija faza), dok obrnuto vrijedi za naštrcavanje pomoću plinskog plamena (najduže vrijeme boravka u spreju, te je i oksidacija izraženija). Dokazano je da temperatura i brzina čestica ovise o promjeru čestica (što je veći promjer, brzina i temperatura se smanjuju). Slojevi dobiveni naštrcavanjem pomoću plinskog plamena su imali najveću razinu poroznosti i oksida, a najmanju tvrdoću (slabija kohezija zbog manje gustoće uslijed manjih brzina čestica) i čvrstoću prianjanja te Youngov modul elastičnosti. Autori [10] su analitičkim modeliranjem i eksperimentalnim istraživanjem, pokazali da će se temperatura čestica povećati povećanjem snage lasera i smanjenjem srednjeg promjera čestica, a utjecaj na temperaturu čestica ima i kut nanošenja.

FAZE I MORFOLOGIJA

Istraživači su pri istraživanju mikrostrukture, faza i kemijskog sastava primjenjivali različite suvremene tehnike i opremu. U istraživanim člancima, pronađene su različite faze (tablica 1) i γ-Ni plošno centrirana kubična rešetka, a ponekad i amorfna čvrsta otopina.

Tablica 1. Pronađene faze u slojevima od NiCrBSi legura

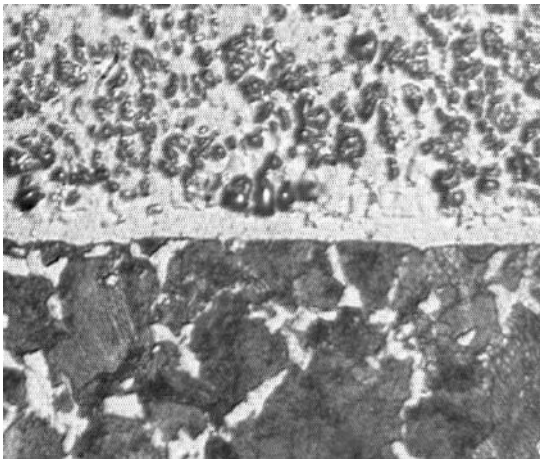
Spojevi	Vrsta
Karbidi	Cr_3C_2; Cr_7C_3; $M_{23}C_6$; $M_{12}C$; M_6C; M_7C_3; M predstavlja Cr, W, Fe i Ni; $(Fe{\cdot}Ni)_{23}C_6$; $(Cr,Fe)_7C_3$; $(Cr,W)_7C_3$; $Cr_2Fe_{14}C$; B_4C; TiC; Ni_3C; $Cr_{16}Fe_6NiC_6$
Boridi	Ni_3B; Fe_3B; Fe_2B; Ni_6Si_2B; Ni_4B_3; Ni_3B_4; Cr_3B_4; TiB_2; NiB; CrB; Cr_2B; Cr_3B_5; CrB_{41}; W_2B; M_3B_2; $Fe_{23}B_6$; $(Cr,Mo)_3B_2$; Ni-Ni_3B
Karboboridi	$(Ni,Fe)_3(B,C)$; $M_3(C,B)$; $M_7(C,B)_3$; $M_{23}(C,B)_6$
Silicidi	$W_5(Si,B)_3$; Ni_2Si; Ni_3Si; Ni_4Si; Cr_3Si; B_4Si; $CeNi_8Si_5$; $C_{0.17}Fe_{0.81}Si_{0.02}$
Ostalo	$Ni_{2.9}Cr_{0.7}Fe_{0.36}$; Ni_3Fe; Cr_2Ti; Fe_7Sm; NiAl; Ni_3Al; $NiAl_3$; $FeNi_3$; Ti_2Ni; Al_3Ni_2; Cr_3Ni_2; δ-(Cr,Ni); $NiCr_2O_4$

U radu [11] je dan pregled različitih faza koje se mogu pojaviti u slojevima od NiCrBSi legura (točnije Colmonoy 6) ovisno o tehnologiji nanošenja i vrsti podloge. Što se tiče struktura, pronalaze se dendritne, martenzitne i eutektičke strukture. Autori [12] dokazuju da određene vrste naknadne toplinske obrade imaju utjecaj na strukturu, a time i na tvrdoću HVOF toplinski naštrcanih slojeva (na primjer obrada u argon atmosferi i u vakuumu). Utjecaj male količine WC (10 %) dodane u laserom utaljene slojeve, na mikrostrukturu (sloja, osobito zone sloj/podloga i zone utjecaja topline), istraživan je u radovima [13, 14]. Ovi autori spominju tri zone: zona sloj/podloga, legirana

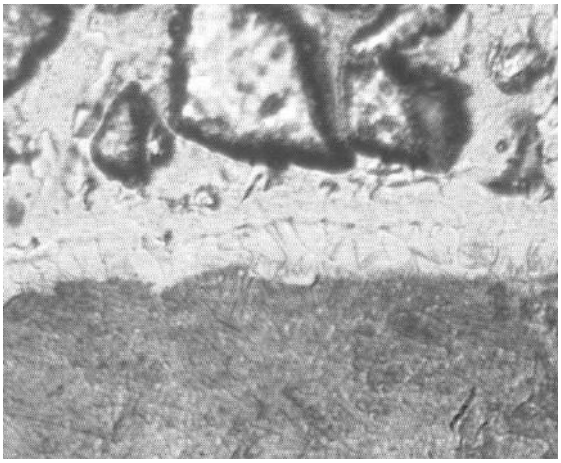
zona i zona utjecaja topline te zaključuju da se zone razlikuju za sloj sa i bez dodatka WC. Zona sloj/podloga je ravnija kod sloja bez WC i sastoji se od γ-(Fe,Ni) čvrste otopine. Rad [15] se bavi istraživanjem mikrostrukture HVOF sloja kao polazištem za moguće zaključke o ponašanju slojeva u uvjetima vruće korozije. Ovi autori zaključuju da je mikrotvrdoća podloge u zoni sloj/podloga malo viša u odnosu na samu podlogu zbog otvrdnjavanja za vrijeme pripreme površine podloge, ali i zbog udara rastaljenih čestica tijekom HVOF postupka. U radu [16] simulirani su radni uvjeti za plazma naštrcane i utaljene slojeve na cijevima kotlova. Nastanak Fe_2B precipitata u zoni sloj/podloga na radnoj temperaturi kotlovskih cijevi nije utjecao na smanjenje čvrstoće prianjanja, jer je povećana adhezija zbog interdifuzije sloj/podloga. Kao i u radu [16], u radu [17] su istraživani slojevi s visokim sadržajem Cr i B, dobiveni plazma postupkom naštrcavanja s utaljivanjem, ali bez naknadne toplinske obrade. U članku [18] autori su razmatrali interakciju sloja i podloge, difuziju, interakciju tvrde faze i matrice, raspodjelu pora kroz sloj, interakciju sloja s okolinom na temperaturi višoj od 1000°C i na povišenim tlakovima. Autori [19] dokazuju da samo mala razlika u kemijskom sastavu NiCrBSi legure može utjecati na stvaranje različitih faza u sloju plazma naštrcanom s prijelaznim lukom i zaključuju da se nisu stvorile različite zone, i to suprotno autorima [20] koji su se isto bavili slojevima naštrcanim plazmom s prijelaznim lukom i zaključili da postoje tri zone, ovisno o udaljenosti od zone sloj/podloga. Ovi autori [20] su primijenili taj postupak za nanošenje sloja od NiCrBSi legure na nehrđajući čelik koji se koristi za spremnike u nuklearnom postrojenju. Ovisno o vrsti podloge (čelik i željezni lijev), plazma sloj može biti kristalne strukture - γ Ni površinski centrirana kristalna rešetka s amorfnim fazama (na čeličnoj podlozi) ili se mogu pojaviti još i Ni_3B, CrB, $Cr_{23}C_6$ (na podlozi od željeznog lijeva), zaključuju autori [21]. Ovi autori [21] su koristili prašak dobiven mehaničkim miješanjem WC, NiCr, CuAlZn, NiAl i Ni, Cr, C, B, Si i Fe kao posebnih elemenata. I u radu [22], autori su dokazali da se različite podloge (toplinski obrađeni ugljični i legirani čelik, slika 1a) i b) i austenitni čelik, slika 1c)) različito ponašaju tijekom naštrcavanja pomoću plinskog plamena i istovremenog utaljivanja, ali i da je zona sloj/podloga različita po obliku i strukturi.

Ekodizajn i LCA pristup (eng. Life Cycle Assesment) su primijenjeni u radu [23]. Autori ovdje, kao i u [24] razmatraju slojeve od NiCrBSi legura kao alternativu ekološki izrazito neprihvatljivom postupku tvrdog kromiranja. Dokazali su da je istovremeno lasersko utaljivanje utjecalo na strukturu plazma naštrcanih slojeva smanjujući poroznost, pukotine i stvarajući metaluršku vezu između sloja i podloge. Proučavanjem mikrostrukture HVOF naštrcanih slojeva na čeličnoj podlozi, autori [25] su pronašli boride uz tvrdnju da još to tada nisu pronađeni u literaturi, najvjerojatnije zbog njihove male veličine, što se ne bi moglo uzeti kao točno.

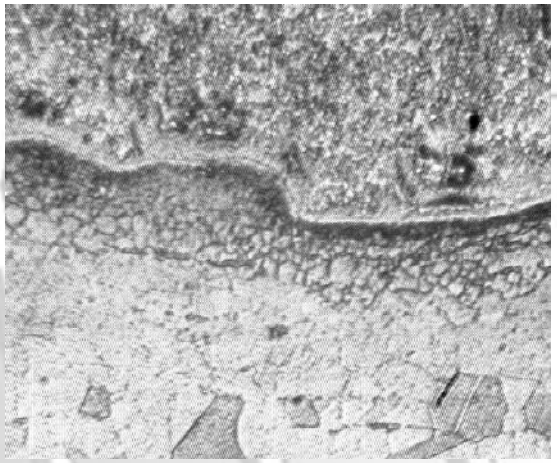
Autori [26] su jedini primijenili samarijev oksid prašak (Sm_2O_3) mikro i nano dimenzija dodan NiCrBSi leguri (1.5 i 3 %).



a) čelik C45 + sloj NiCrBSi



b) čelik 42CrMo4 + sloj NiCrBSi+WC



c) čelik X6CrNiMo18-10-2 + sloj NiCrWBSi

Slika 1. Mikrostruktura sloj/podloga, nagrizanje: nital 2.5 %; povećanje 450x [26]

Utjecaj udaljenosti naštrcavanja (380, 425 i 470 mm), kao i u istraživanjima [3-5], pri HVOF postupku, na tvrdoću, Youngov modul elastičnosti, vlačnu čvrstoću, površinsku hrapavost, zaostala naprezanja, poroznost i mikrostrukturu, proučavan je u radu [27]. Primijenjen je statistički pristup (statistički kvantitativni model i koeficijent determinacije). Povećana udaljenost naštrcavanja negativno je utjecala na površinsku hrapavost, količinu nerastaljenih čestica i prisutnost pora i pukotina između lamela.

POROZNOST

Pore u sloju mogu nastati zato što se nanesene čestice na podlozi ne dodiruju u potpunosti, a i zbog prisutnosti nerastaljenih čestica (zato postoje interlamelarne i globularne pore [28]). Poroznost slojeva značajno može utjecati i na trošenje i koroziju. Toplinski naštrcani slojevi s manjim brzinama čestica (plinskim plamenom, plazma i električnim lukom) uglavnom sadrže određenu količinu poroznosti, odnosno imaju manju gustoću.

Radovi [29-33] se primarno bave poroznošću, dok je u radu [28] opisana metoda analize slike s tvrdnjom da se može primijeniti za karakterizaciju poroznosti toplinski naštrcanih slojeva. U radovima [9, 15, 23, 27, 34-40] poroznost nije primarno istraživana, ali je uzeta u obzir i zauzima značajno mjesto. Primijenjeni standardi su bili sljedeći:
- ASTM E2109 - Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings
- ASTM E562 - Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count
- MIL STD-1687A(SH) - Thermal Spray Processes for Naval Ship Machinery Applications; to je vojni standard, koji pored ostalog sadrži usporedbene dijagrame za poroznost i okside.

Pri tome je primjenjivan i standard ASTM E1920 - Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings.

U radovima [29-32] je za supersonično plazma naštrcavanje, istraživan utjecaj: brzine protoka praška (20, 25, 30, 35, 40 g/min) [29]; brzine protoka praška, brzine protoka sekundarnog plina vodika i snage naštrcavanja [30]; brzine protoka sekundarnog plina vodika [31]; snage naštrcavanja [32] na poroznost i ostala svojstva sloja (mikrotvrdoća, zaostala naprezanja, Youngov modul elastičnosti). Autori zaključuju da je pri nižim brzinama protoka praška bolje taljenje čestica i da nema mikropukotina i interlamelarnih pora [29], a da se poroznost povećala smanjenjem brzine protoka sekundarnog plina vodika i snage naštrcavanja [30], dok nakon određene snage (57 kW), više ne postoji utjecaj na poroznost [32]. Statistički pristup istraživanju poroznosti primijenjen je u radu [31]. Doneseni su slični zaključci kao i u [29, 30], ali sada s naglaskom na statistički pristup problemu. I u radu [33] je primijenjen statistički pristup istraživanju poroznosti (regresijski modeli i korelacija između linearnih i prostornih parametara poroznosti), uz stereometrijsku metalografiju, s ciljem određivanja 3D parametara poroznosti plazma naštrcanih i plazma naštrcanih i sinterirarnih (plazma plamenom) slojeva od NiCrBSi legura. Naknadnom toplinskom obradom smanjen je promjer pore, ali ne i količina pora. U radovima [29-32] dan je prijedlog nove metode za određivanje razine poroznosti, koja se sastoji od 4 koraka.

Hibridni postupak (indukcijsko predgrijavanje podloge i lasersko naštrcavanje) primijenjen je u [10, 34-37]. Naglašen je pozitivan utjecaj indukcijskog predgrijavanja, jer je izbjegnuta pojava poroznosti i pukotina. Autori [38] zaključuju da je primjenom postupka naštrcavanja pomoću plinskog plamena i naknadne toplinske obrade smanjena poroznost, povećana tvrdoća i postignuta sitnozrnatija struktura. Za HVOF nanesen sloj pore su se uglavnom nalazile prema granicama lamela, zaključuju autori [39] i više ih je bilo na površini sloja, dok su u strukturi bile prisutne i nerastaljene čestice koje su uzrokovale interlamelarne pukotine. Autori [40] istražuju utjecaj utaljivanja (pomoću plinskog plamena ili u peći) na poroznost (izveli su i formulu za proračun poroznosti nakon toga postupka), kao i na preraspodjelu tvrdih faza u plazma naštrcanim slojevima s dodacima TiC, WC, Cr_3C_2, TiCN, ZrB_2, CrB_2, TiB_2, $TiCrB_2$ (autori ih nazivaju i prevode kao infusible additives - netaljivi dodaci). Ovih posljednjih pet tvrdih faza nije se pojavilo niti u jednom članku. Zaključuju da se početna poroznost od 20 do 26 % smanjila nakon utaljivanja na 10 do 15 %, a uz dodatak tvrdih faza na 3 do 4 %.

MIJEŠANJE SLOJA I OSNOVNOG MATERIJALA I DEGRADACIJA FAZA

Kod tehnologija kao što su lasersko naštrcavanje i plazma naštrcavanje prijelaznim lukom, ali i nakon toplinske obrade, uz povišene temperature, česte su pojave degradacije ili otapanja pojedinih faza ili elemenata i miješanje materijala sloja i materijala podloge, odnosno stvaranje metalurške veze. Stoga je dosta autora spomenulo i obradilo ove pojave [9-11, 20, 34-37, 41-52].

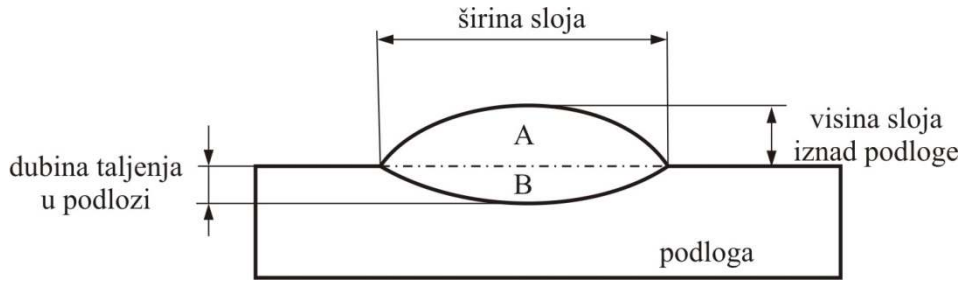
Pojava degradacije na povišenim temperaturama je česta kod tvrdih čestica dodanih NiCrBSi leguri, kao na primjer WC, TiC, TiN ili postoji samo otapanje nekih elemenata u podlozi ili sloju. Istraživači [10] zaključuju da treba smanjiti snagu lasera i povećati polumjer WC čestica da bi se smanjila njihova razgradnja i time povećala mikrotvrdoća sloja nanesenog hibridnim postupkom indukcijskog predgrijavanja i laserskog naštrcavanja. Primjer je i razgradnja WC na W_2C i C (grafit). Dalje, grafit može reagirati s kisikom iz atmosfere i stvoriti CO i CO_2, koji ne mogu izaći iz rastaljene kupke, te može nastati poroznost [34]. Sljedeći primjer je da Ni, Cr i W iz NiCrBSi legure mogu biti otopljeni u rastaljenoj podlozi, a element Fe iz podloge može difundirati u rastaljenu NiCrBSi leguru. Na taj način, dolazi do miješanja rastaljenih metala [36]. Mijenjanjem brzine lasera utvrđen je značajan utjecaj na strukturu i na otapanje WC (za veću brzinu, WC uglavnom nije otopljen i postignuta je fina struktura). Kao i u mnogim drugim radovima, kada je u pitanju lasersko naštrcavanje, i u radu [41] je istraživana razgradnja primarnih karbida. Zaključeno je da će razgradnja primarnih karbida biti manja uz pažljivi izbor parametara laserskog naštrcavanja, ali i da ovisi o njihovoj veličini, kao i u [10], te volumnom udjelu u sloju. Ovi autori [41] ukazuju i na postojanje tzv. zone utjecaja topline u samom sloju zbog preklapanja pojedinih slojeva, uz postojanje prijelazne zone i zone utjecaja topline u podlozi. Utjecaj oksida rijetkih zemnih elemenata CeO_2 na laserom utaljene slojeve istraživan je u [42] te je dokazano da se stvaraju nove faze, na primjer $CeNi_8Si_5$, $(Cr,W)_7C_3$, odnosno da dodatak cerijevog dioksida potiče razgradnju WC. Mijenjanjem sadržaja WC i parametara laserskog naštrcavanja, autori [43] su istraživali utjecaj na strukturu; otapanje WC je primijećeno uz veće gustoće energije.

Autori [44, 45] su laserski utalili prethodno nanesen sloj od NiCrBSi legure, uz dodatak TiC, na Ti leguru kao podlogu. Primijećeno je otapanje TiC u rastaljenoj NiCrBSi leguri, a dokazano je, i ovdje, da se miješanje i otapanje TiC mogu kontrolirati procesnim parametrima (specifična energija lasera kJ/cm^2). U radu [46] je također korištena podloga od Ti legure (prethodno toplinski obrađena) na koju je plinski naštrcana i laserski utaljena NiCrBSi legura uz dodatak TiN. Kao i u [44, 45] primijećeno je parcijalno otapanje tvrdih čestica (ovdje TiN [46]) u rastaljenoj Ni leguri te nastanak Ti-N i Ti-Ni faza između područja miješanja i sloja.

Pojava miješanja rastaljenog materijala sloja i podloge, odnosno difuzija u tekućem stanju između sloja i podloge, može biti izraženija pri većoj razlici temperature taljenja sloja i podloge [20]. Za proračun stupnja miješanja D, izraz 1, uglavnom se koristi omjer maksimalne dubine taljenja u podlozi i zbroja maksimalne visine sloja iznad podloge i maksimalne dubine taljenja u podlozi, slika 2.

$$D = \frac{B}{A+B} \cdot 100 \quad [\%] \tag{1}$$

Za omjer miješanja se koristi i izraz u kojem se od 1 oduzima omjer visine sloja i dubine taljenja, ali i izraz u kojem se koriste sadržaji elementa Fe (u sloju, podlozi čeliku i polaznom materijalu) [11].



Slika 2. Shematski prikaz pojave miješanja sloja i podloge

Smatra se da je prihvatljiva razina miješanja za lasersko naštrcavanje, ako je manja od 10 % [35, 47]. U radu [37] autori su za hibridni postupak indukcijskog predgrijavanja i laserskog naštrcavanja došli do zaključka da vrsta podloge, odnosno njena svojstva (točka taljenja) imaju značajan utjecaj na miješanje kao i temperatura predgrijavanja, parametri tehnologije i gustoća praška. Autori [48] su uspoređivali laserski naštrcane slojeve s nižim i višim sadržajima legirnih elemenata (C, B, Si, Cr) te su ustvrdili i pozitivan utjecaj miješanja na povećanje čvrstoće prianjanja. Istraživačima [49] je bilo primarno istražiti difuziju Fe iz podloge u sloj, kod postupka laserskog naštrcavanja. Ukazali su na pozitivan utjecaj malog omjera miješanja zbog dobrog prianjanja između sloja i podloge, ali i negativan utjecaj kada je taj omjer velik (smanjena je mikrotvrdoća sloja). Jedni od rijetkih, autori [50] su laserski utalili prethodno nanesen NiCrBSi sloj uz dodatak B_4C, na podlogu od Ti-6Al-4V legure. Dokazali su da se zona miješanja sastoji od tvrdih čestica, a ukazali su i na reakciju Ti (iz podloge) i B (iz sloja) te stvaranje TiB_2 i TiC. I autori [44, 45] su laserski utalili prethodno nanesen sloj, ali uz dodatak TiC, na Ti leguru kao podlogu. Ti-6Al-4V podloga na koju je nanesen sloj i laserski utaljen, ali i uz dodatak TiC, odnosno TiN primijenjena je u istraživanju autora [51], koji zaključuju da se područje između sloja i zone miješanja razlikuje za sloj bez i s dodacima tvrdih čestica. Autori [52] spominju dvije različite zone u sloju; središnje područje je bogatije elementom Ti zbog više temperature u središtu, a pokrajnje područje je siromašnije zbog niže temperature. U sloju je, između ostalih faza, nastao i TiC spajanjem Ti iz Ti-6Al-4V legure (podloga) i C iz NiCrBSi legure, ali i TiB_2 okolo TiC (borid je nastao okolo TiC, jer je tu bilo područje osiromašeno C); slični zaključci doneseni su u radu [50]. Osim zone sloj/podloga i pojave miješanja, ovi autori su proučavali i područje WC/Ni matrica i dokazali da je došlo do difuzije Ni i Fe u WC.

ZAKLJUČAK

Vezano za istraživanje rastaljenih čestica, može se zaključiti da su uglavnom naglašavane brzina, temperatura, promjer i oblik čestica, a uzet je u obzir i odnos polazni materijal sloja-struktura rastaljenih čestica-struktura nastalog sloja kao i parametri i vrsta tehnike nanošenja. Uvriježeno mišljenje da će se povećanjem brzine čestica povećati i čvrstoća prianjanja, za HVOF postupak je pobio prof. Li sa suradnicima [1, 2], koji je dokazao da temperatura i brzina čestica nemaju utjecaj na čvrstoću prianjanja nego udio čvrste faze u parcijalno rastaljenim česticama. U istraživanjima [9, 10] donesen je i zaključak, da se povećanjem promjera čestica smanjuje njihova brzina i temperatura. Važan naglasak je stavljen i na istraživanje razine oksidnih uključaka, gdje je istaknuta pozitivna uloga sadržaja C, B i Si [4, 5].
Što se tiče mikrostrukture slojeva od NiCrBSi legura, ključne riječi koje bi ju mogle opisati bi bile: različite zone (sloj, zona sloj/podloga, zona utjecaja topline), miješanje materijala sloja i podloge-

metalurška veza, degradacija i otapanje faza, poroznost, oksidni uključci, pukotine, lamele, karbidi, boridi, silicidi, karboboridi, složene faze, dendritna struktura, γ-Ni čvrsta otopina. Parametri tehnike nanošenja i naknadna ili istovremena toplinska obrada, kemijski sastav polaznog materijala sloja i podloge te stanje rastaljenih čestica glavni su utjecajni čimbenici na strukturu.
U istraživanju poroznosti uglavnom su obuhvaćene tehnologije s manjim brzinama čestica, tj. naštrcavanje pomoću plinskog plamena, električnim lukom i plazma naštrcavanje, a zaključci autora istraživanih članaka su da se optimiranjem parametara tehnologije značajno može utjecati na poroznost, kao i istovremenom i naknadnom toplinskom obradom sloja, ali i predgrijavanjem podloge. U istraživanju [33] je dokazano, što je rijetko, da se nakon toplinske obrade sloja nije smanjila poroznost. Poroznost sloja može ovisiti o brzini čestica, kutu naštrcavanja, stezanju čestica pri hlađenju i oslobađanju naprezanja te geometriji podloge.
Za slojeve dobivene laserskim naštrcavanjem, plazma naštrcavanjem prijelaznim lukom i toplinski obrađene, mnogi autori navode dendritnu strukturu u zoni miješanja sloja i podloge, a da degradacija pojedinih faza (osobito tvrdih čestica) i miješanje sloja i podloge mogu ovisiti o parametrima tehnologije nanošenja, svojstvima podloge i sloja, razlici između točke taljenja sloja i podloge, veličini i količini karbida, odnosno tvrdih čestica. Utvrđena je i povezanost između degradacije faza i nastanka poroznosti [34].
Konačno, na osnovi čak suprotnih tvrdnji pojedinih istraživača, može se zaključiti da je struktura slojeva od NiCrBSi slojeva često i nepredvidiva, jer se radi o velikim brzinama nanošenja i hlađenja.

LITERATURA

[1] C.-J. Li, Y.-Y. Wang, Effect of Particle State on the Adhesive Strength of HVOF Sprayed Metallic Coating, Journal of Thermal Spray Technology, 11(2002)4, pp. 523-529
[2] Y.-Y. Wang, C.-J. Li, A. Ohmori, Examination of Factors influencing the Bond Strength of High Velocity Oxy-Fuel Sprayed Coatings, Surface & Coatings Technology, 200(2006), pp. 2923-2928
[3] W. Tillmann, E. Vogli, M. Abdulgader, M. Gurris, D. Kuzmin, S. Turek, Particle Behavior during the Arc Spraying Process with Cored Wires, Journal of Thermal Spray Technology, 17(2008)5-6, pp. 966-973
[4] Z. Zeng, S. Kuroda, J. Kawakita, M. Komatsu, H. Era, Effects of Some Light Alloying Elements on the Oxidation Behavior of Fe and Ni-Cr Based Alloys during Air Plasma Spraying, Journal of Thermal Spray Technology, 19(2010)1-2, pp. 128-136
[5] Z. Zeng, S. Kuroda, H. Era, Comparison of Oxidation Behavior of Ni-20Cr Alloy and Ni-Base Self-Fluxing Alloy During Air Plasma Spraying, Surface & Coatings Technology, 204(2009), pp. 69-77
[6] P. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle, M. Vardelle, Knowledge Concerning Splat Formation: An Invited Review, Journal of Thermal Spray Technology, 13(2004)3, pp. 337-360
[7] V.V. Sobolev, J.M. Guilemany, Flattening of Droplets and Formation of Splats in Thermal Spraying: A Review of Recent Work - Part 1, Journal of Thermal Spray Technology, 8(1999)1, pp. 87-101
[8] V.V. Sobolev, J.M. Guilemany, Flattening of Droplets and Formation of Splats in Thermal Spraying: A Review of Recent Work - Part 2, Journal of Thermal Spray Technology, 8(1999)2, pp. 301-314

[9] M.P. Planche, H. Liao, B. Normand, C. Coddet, Relationships between NiCrBSi Particle Characteristics and Corresponding Coating Properties using Different Thermal Spraying Processes, Surface & Coatings Technology, 200(2005), pp. 2465-2473
[10] S. Zhou, X. Dai, H. Zheng, Analytical Modeling and Experimental Investigation of Laser Induction Hybrid Rapid Cladding for Ni-Based WC Composite Coatings, Optics and Laser Technology, 43(2011), pp. 613-621
[11] P.R. Reinaldo, A.S.C.M. D Oliveira, NiCrSiB Coatings Deposited by Plasma Transferred Arc on Different Steel Substrates, Journal of Materials Engineering and Performance, 22(2013)2, pp. 590-597
[12] M.A. Rodriguez, L. Gil, M.H. Staia, Post-Heat Microstructural Treatment Changes in Nickel Based HVOF Coating, Surface Engineering, 18(2002)5, pp. 358-362
[13] Y.M. Zhang, M. Hida, A. Sakakibara, Y. Takemoto, Influence of WC Addition on Microstructures of Laser-Melted Ni-Based Alloy Coating, Journal of Materials Engineering and Performance, 11(2002)6, pp. 667-674
[14] Y.M. Zhang, M. Hida, A. Sakakibara, Y. Takemoto, Effect of WC Addition on Microstructures of Laser Melted Ni-Based Alloy Powder, Surface & Coatings Technology, 169-170(2003), pp. 384-387
[15] T.S. Sidhu, S. Prakash, R.D. Agrawal, Performance of High-Velocity Oxyfuel-Sprayed Coatings on an Fe-Based Superalloy in Na_2SO_4-60%V_2O_5 Environment at 900 °C Part I: Characterization of the Coatings, Journal of Materials Engineering and Performance, 15(2006), pp. 122-129
[16] F. Otsubo, H. Era, K. Kishitake, Interface Reaction between Nickel-Base Self-Fluxing Alloy Coating and Steel Substrate, Journal of Thermal Spray Technology, 9(2000)2, pp. 259-263
[17] F. Otsubo, H. Era, K. Kishitake, Structure and Phases in Nickel-Base Self-Fluxing Alloy Coating Containing High Chromium and Boron, Journal of Thermal Spray Technology, 9(2000)1, pp. 107-113
[18] N.A. Rudenskaya, New Multipurpose Plasma Coatings and their Self Organizing, Protection of Metals, 40(2004)2, 159-163, prevedeno iz Zashchita Metallov, 40(2004)2, pp. 173-177
[19] T. Liyanage, G. Fisher, A.P. Gerlich, Influence of Alloy Chemistry on Microstructure and Properties in NiCrBSi Overlay Coatings Deposited by Plasma Transferred Arc Welding (PTAW), Surface & Coatings Technology, 205(2010), pp. 759-765
[20] C. Sudha, P. Shankar, R.V. Subba Rao, R. Thirumurugesan, M. Vijayalakshmi, Baldev Raj, Microchemical and Microstructural Studies in a PTA Weld Overlay of Ni-Cr-Si-B Alloy on AISI 304L Stainless Steel, Surface & Coatings Technology, 202(2008), pp. 2103-2112
[21] H. Skulev, S. Malinov, W. Sha, P.A.M. Basheer, Microstructural and Mechanical Properties of Nickel-Base Plasma Sprayed Coatings on Steel and Cast Iron Substrates, Surface & Coatings Technology, 197(2005), pp. 177-184
[22] K. Simunovic, I. Kladaric, D. Krumes, Investigation of Substrate Microstructure after Flame Spraying and Fusing, Strojarstvo, 50(2008)4, pp. 213-220
[23] N. Serres, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi, Microstructures and Environmental Assessment of Metallic NiCrBSi Coatings Manufactured via Hybrid Plasma Spray Process, Surface & Coatings Technology, 205(2010), pp. 1039-1046

[24] N. Serres, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi, Microstructures of Metallic NiCrBSi Coatings Manufactured via Hybrid Plasma Spray and In Situ Laser Remelting Process Coatings, Journal of Thermal Spray Technology, 20(2011), pp. 336-343
[25] L. Gil, M.H. Staia, R. Guevara, E.S. Puchi-Cabrera, D.B. Lewis, Microstructural Characterisation of NiWCrBSiC Alloy Coating Produced by HVOF Thermal Spraying, Surface Engineering, 22(2006)4, pp. 304-313
[26] S.H. Zhang, M.X. Li, T.Y. Cho, J.H. Yoon, W. Fang, Y.K. Joo, J.H. Kang, C.G. Lee, Effect of the Addition of Sm_2O_3 on the Microstructure of Laser Cladding Alloy Coating Layers, Metals and Materials International, 14(2012)3, pp. 315-319
[27] J.G. La Barbera-Sosa, Y.Y. Santana, E. Moreno, N. Cuadrado, J. Caro, P.O. Renault, E. Le Bourhis, M.H. Staia, E.S. Puchi-Cabrera, Effect of Spraying Distance on the Microstructure and Mechanical Properties of a Colmonoy 88 Alloy Deposited by HVOF Thermal Spraying, Surface & Coatings Technology, 205(2010), pp. 1799-1806
[28] S. Deshpande, A. Kulkarni, S. Sampath, H. Herman, Application of Image Analysis for Characterization of Porosity in Thermal Spray Coatings and Correlation with Small Angle Neutron Scattering, Surface & Coatings Technology, 187(2004), pp. 6-16
[29] X.C. Zhang, B.S. Xu, Y.X. Wu, F.Z. Xuan, S.T. Tu, Porosity, Mechanical Properties, Residual Stresses of Supersonic Plasma-Sprayed Ni-Based Alloy Coatings Prepared at Different Powder Feed Rates, Applied Surface Science, 254(2008), pp. 3879-3889
[30] X.C. Zhang, B.S. Xu, F.Z. Xuan, S.T. Tu, H.D. Wang, Y.X. Wu, Porosity and Effective Mechanical Properties of Plasma-Sprayed Ni-Based Alloy Coatings, Applied Surface Science, 255(2009), pp. 4362-4371
[31] X.C. Zhang, B.S. Xu, F.Z. Xuan, H.D. Wang, Y.X. Wu, S.T. Tu, Statistical Analyses of Porosity Variations in Plasma-Sprayed Ni-Based Coatings, Journal of Alloys and Compounds, 467(2009), pp. 501-508
[32] X.C. Zhang, B.S. Xu, F.Z. Xuan, H.D. Wang, Y.X. Wu, Microstructural and Porosity Variations in the Plasma-Sprayed Ni-Alloy Coatings Prepared at Different Spraying Powers, Journal of Alloys and Compounds, 473(2009), pp. 145-151
[33] A.K. Das, Stereometric Analysis and Relation Between the Porosity of Sprayed and Sintered NiCrSiB Plasma Spray Protective Coating, Journal of Materials Processing Technology, 101(2000), pp. 322-331
[34] S. Zhou, Y. Huang, X. Zeng, A Study of Ni-Based WC Composite Coatings by Laser Induction Hybrid Rapid Cladding with Elliptical Spot, Applied Surface Science, 254(2008), pp. 3110-3119
[35] S. Zhou, X. Dai, Laser Induction Hybrid Rapid Cladding of WC Particles Reinforced NiCrBSi Composite Coatings, Applied Surface Science, 256(2010), pp. 4708-4714
[36] S. Zhou, Y. Huang, X. Zeng, Q. Hu, Microstructure Characteristics of Ni-Based WC Composite Coatings by Laser Induction Hybrid Rapid Cladding, Materials Science and Engineering A, 480(2008)1-2, pp. 564-572
[37] S. Zhou, X. Dai, X. Zeng, Effects of Processing Parameters on Structure of Ni-Based WC Composite Coatings during Laser Induction Hybrid Rapid Cladding, Applied Surface Science, 255(2009), pp. 8494-8500
S.P. Sharma, D.K. Dwivedi, P.K. Jain, Study of Mechanical and Metallurgical Characteristics of Flame Sprayed NiCrBSi As-Sprayed and Continuous Compacted Coating, Proceeding of the Institute of Mechanical Engineering, Part J, 224(2010)J1, pp. 107-114

UTILIZING EQUAL CHANNEL ANGUAR PRESSING FOR TITANIUM POWDER CONSOLIDATATION

Mateja Šnajdar Musa, Zdravko Schauperl

University of Zagreb, Faculty of mechanical engineering and naval architecture, Ivana Lučića 1, 10000 Zagreb, Hrvatska
e-mails: mateja.snajdar@fsb.hr, zdravko.schauperl@fsb.hr

Rewiev paper / Pregledni rad

Abstract
Titanium and its alloys represent a very attractive group of materials due to their specific combination of physical and chemical properties including high specific strength and stiffness, high melting point, low density, fatigue strength and corrosion resistance. All of the mentioned properties make this material important for wide range of industrial applications such as aerospace, automotive and biomedical industry. Despite property supremacy over some conventional metals and alloys titanium is still rather expensive material mostly due to high production costs. Main problem occurring during process of Ti production is its high reactivity with oxygen at elevated temperatures. Since Ti reactivity grows with temperature, finding a way to produce titanium shapes at relatively low temperatures presents a very interesting field of research. Previous attempts of solving this issue turned to powder metallurgy methods such as cold isostatic pressing, hot isostatic pressing etc. Equal channel angular pressing (ECAP) was developed primarily as a severe plastic deformation method with main goal of reducing grain size of metals but recently it has showed some advantages over conventional powder metallurgy procedures. This article will give a concise overview of the principles and possibilities of ECAP as titanium powder consolidation procedure.

Key words: Titanium, powder, consolidation

INTRODUCTION

Despite property supremacy of titanium over some mainstream metals and alloys titanium is still rather expensive material mostly due to high production costs. Steps of complex titanium production include: reduction of titanium ore in a form of sponge, melting of sponge to form an ingot and then converting ingot into products such as billet, plate etc. Main problem occurring during this multistep process of Ti production is its high reactivity with oxygen at elevated temperatures making it impossible to produce it by reduction of Ti02. Titanium is mostly commercially produced by expensive Kroll process which inludes another high price metal, magnesium. At room temperature however, titanium reactivity drops due to formation of a thin oxide layer at the metal surface which presents a tight barrier for any corrosion process. This layer is formed from TiO2 which is very stable and can be formed again if mechanically removed. Since Ti reactivity grows with temperature, finding a way to produce titanium shapes at relatively low temperatures presents a very interesting field of research. Powder metallurgy has been used in Ti production for some time now including methods such as die cold istostatic pressing (CIP), hot isostatic pressing (HIP) and isostatic forging (IF). [1] During these types of die pressing procedures, titanium powder is subjected to pressure and elevated temperatures enabling its consolidation below melting point. Equal channel angular pressing (ECAP) was developed primarily as a deformation method but recently it has showed some advantages over conventional PM procedures listed above. This article will give a concise overview of the principles and possibilities of ECAP as titanium powder consolidation procedure.

CONSOLDATION OF TI POWDER BY EQUAL CHANNEL ANGULAR PRESSING

Initial field of interest was using ECAP as method for refining grain size in different metals at room temperature by imposing large shear on the material, reducing material grain size thus improving its mechanical properties. ECAP proved to be very efficient technique for obtaining ultrafine grain structure when repeated for several times on a single sample. During equal channel angular pressing material in form of a billet is pressed through a die with geometrically equal channels intersecting at the certain angle Φ and severely deformed. Since channels are of same shape and size, sample does not experience any transverse section change during processing. Figure 1 gives a general ECAP process setup for metal powder consolidation.

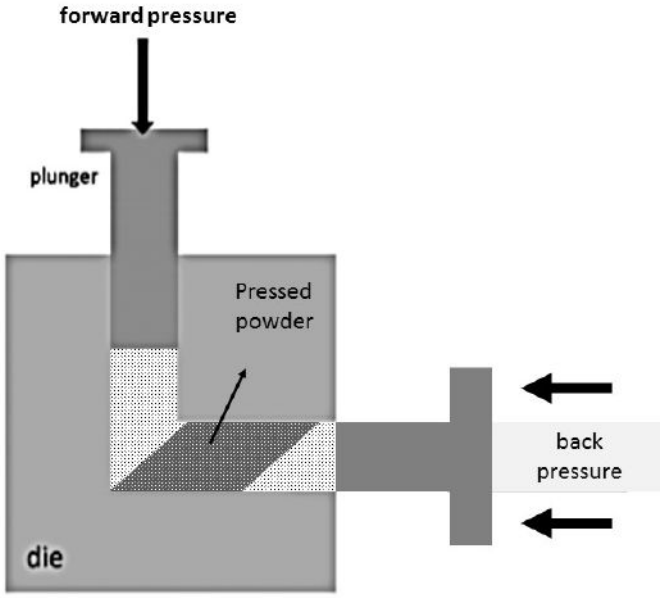


Figure 1. ECAP setup for powder consolidation

Illustrated method can be applied to material in the form of powder or to green body i.e. cylinder filled with powder, previously prepared by cold isostatic pressing or some other method. Powder or cylinder is placed into entry channel with back pressure punch at the end of the exit channel. When forward pressure exceeds amount of back pressure shear plastic deformation occurs and consolidation starts. [2]

Another very important possibility of described procedure is its application for production of titanium and other metal matrix composites reinforced with different types of materials such as ceramic particles.

If described process is repeated for several times reduction of grain size can be achieved resulting in an ultrafine grain structure of titanium which makes it very interesting for all sorts of applications at elevated temperatures. [3] Die for ECAP is usually constructed of two parts so that easy extraction of billet after one pass is enabled. Very important factor that will influence quality of final product and adequate pressure during ECAP is tight and safe joining of these two parts. There are four basic routes for ECAP processing based on billet rotation between individual ECAP passes. Every of these routes are attributed with different slip system and strain value. During route A there is no rotation of the billet, while during route C the billet gets rotated for 180° between each pass. For routes BA and BC rotation of 90° in the same and opposite direction occurs between passes. [4]. Figure 2 shows described basic routes of ECAP.

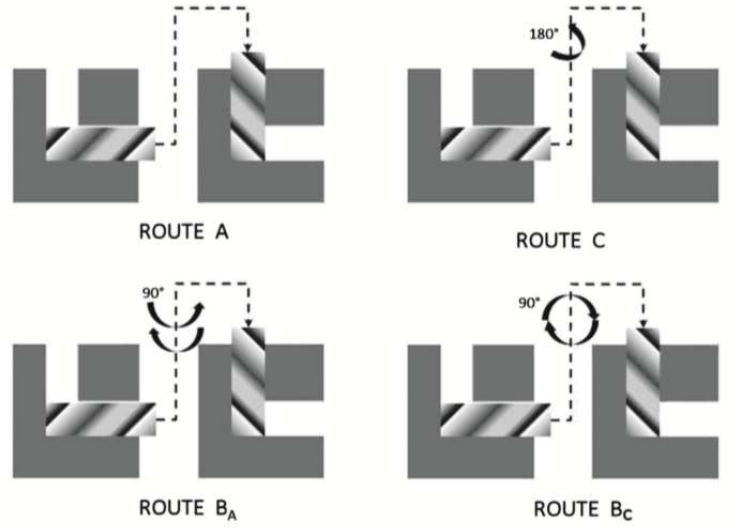


Figure 2. Different routes for multi-step ECAP process

ECAP process parameters include lubrication, temperature, pressing routes, speed, force, channel geometry and back pressure presence. Pressing temperature depends mostly on type of billet material. Pressing Ti alloys demands slightly elevated temperatures. [2] Large sheared deformation that occurs during pressing causes breakage of the Ti particles oxide layer and adequate contact between particles, even when pressing at lower temperatures which is a lot less time consuming than diffusion during sintering. [5]. Processing powders with ECAP at low temperatures enables production of bulk materials with grain size from nano to micron size scale. Desired type of microstructure will be key variable when deciding on optimal pressing route since single route involves specific slip systems. Channel cross section size is governed by maximum force since its reduction will reduce necessary pressing forces [6]. Materials processed by this technique will display properties governed by de-formation behavior during pressing through the die in which die geometry has very important role. Other important variables include general properties of pressed material such as strain hardening behavior and previously mentioned process parameters [7].

During powder consolidation raw powders have to be diffused in solid phase at temperatures below materials melting point. Surface of powder particles is covered by oxide layer which acts as an obstacle during particle bonding. In order to consolidate powders that barrier needs to be broken so clean particle surface can interact with each other. ECAP as a method proved to be efficient in doing that since it generates severe plastic deformation through high pressure which imposes high shear stress on powder mixture thus enabling particle consolidation.

First attempts of consolidating titanium powder were aimed at production of titanium base composite type Ti-6Al-4V, where two types of Al-V powder alloys were added to the titanium base powder and subjected to ECAP. Green densities of around 99 % where accomplished at 400°C. Micrographs of generated structure after ECAP in Figure 3. do not show significant porosity but rather homogeneous structure with few Al-V segregations.

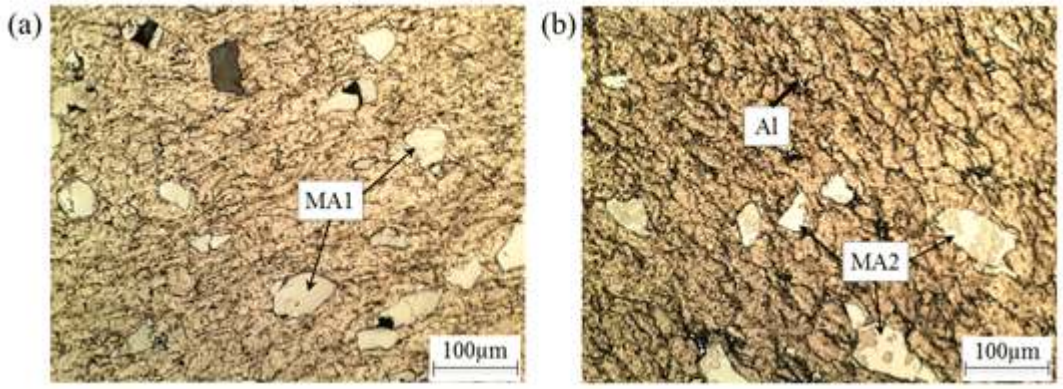


Figure. 3 Microstructures of ECAP-ed samples (a) titanium + one MA1 (Al-V alloy type1) and (b) titanium + MA2 (Al-V alloy type1) + aluminium

Results of this study imply that using ECAP as consolidation method actually reduces sintering temperature after compaction by 150-250 °C mainly due to high green density and formation of efficient diffusion paths along dislocations and grain boundaries. Mechanical properties also showed increased values. Increased strength was detected for both alloys investigated and even exceeded ASTM standard values. [8]

CONCLUSION

Concept of using equal channel angular pressing as consolidation method for metal powders is still rather new. Only few papers have been published on the subject mainly with focus on production titanium metal matrix composites. All such studied showed ECAP to be a valid method of producing high density samples with good mechanical properties. There is still a lot of uninvestigated aspects of both consolidation process and powder preparation parameters. Still if future investigations find ECAP to be efficient titanium consolidation method it would present a significantly cheaper processing route for titanium thus eliminating its main disadvantage - high production cost.

REFERENCES

[1] W.Chen, Y. Yamamoto, W.H. Peter, S.B. Gorti, A.S. Sabau, M.B.Clark, S.D.Nunn, J.O. Kiggans, C.A. Blue, J.C. Williams, B. Fuller, K. Akhtar, Cold compaction study of Armstrong process Ti-6Al-4V powders, Powder technology, 214(2011),194-199
[2] M. Šnajdar Musa, Z. Schauperl, ECAP – New consolidation method for production of aluminium metal matrix composites with ceramic reinforcement, Processing and Application of Ceramics, 7 (2013) 2, 63-68
[3] M. Ravi Shankar, Balkrishna C. Rao, Seongeyl Lee, Srinivasan Chandrasekar, Alexander H. King, W. Dale Compton, Severe plastic deformation (SPD) of titanium at near ambient temperature, Acta Materialia, 54 (2006), 3691-3700

[4] F. Djavanroodi, M. Ebrahimi, Effect of die param- eters and material properties in ECAP with parallel channels, Mater. Sci. Eng. A, 527 (2010) 7593–7599
[5] A.A.M. Filho, E.F. Prados, G.T. Valio, J.B. Rubert, V.L. Sordi, M. Ferrante, Severe plastic deforma- tion by equal channel angular pressing: Product qual- ity and operational details, Mater. Res., 14 (2011), 335–339
[6] S.C. Yoon, S.I. Hong, S.H. Hong, H.S. Kim, "Densifi- cation and consolidation of powders by equal channel angular pressing", Mater. Sci. Forum, 534-536 (2007) 253–256
[7] C. Poletti, M. Balog, T. Schubert, V. Liedtke, C. Edtmaier, Production of titanium matrix composites reinforced with SiC particles, Composite science and technology, 2008
[8] Ng, H., Haase, C., Lapovok, R.Y., Estrin, Y., 2013, Improving sinterability of Ti-6Al-4V from blended elemental powders through equal channel angular pressing, Materials Science & Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, vol 565, pp. 396-404
[9] C. Poletti, M. Balog, T. Schubert, V. Liedtke, C. Edtmaier, Production of titanium matrix composites reinforced with SiC particles, Composite science and technology, 2008

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF MOLD MATERIALS FOR GLASS INDUTRY

UTJECAJ TOPLINSKE OBRADE NA TRIBOLOŠKA SVOJSTVA KALUPNIH MATERIJALA ZA STAKLARSKU INDUSTRIJU

Sanja Šolić, Zdravko Schauperl, Tihomir Papa

University of Zagreb, Faculty of mechanical engineering and naval architecture, Ivana Lučića 1, 10000 Zagreb, Hrvatska

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Application of different heat treatment processes and combinations of heat treatment with deep cryogenic treatment showed significant influence on mechanical and tribological properties of tool steels. These results indicated possibility of positive influence of deep cryogenic treatment on properties of mold materials for glass industry, especially grey and ductile iron. This paper describes investigation of influence of deep cryogenic treatment on abrasion and erosion wear resistance of gray and ductile iron.

Key words: grey cast iron, ductile cast iron, deep cryogenic treatment, abrasion wear, erosion wear

Sažetak
Primjena različitih toplinskih obrada i kombinacija toplinskih obrada i dubokog hlađenja pokazala je značajan utjecaj na mehanička i tribološka svojstava alatnih čelika. Iz tih rezultata proizašla je ideja o mogućem pozitivnom utjecaju dubokog hlađenja na svojstva materijala koji se koriste za izradu kalupa u staklarskoj industriji, prvenstveno sivi i nodularni lijev. U ovom radu prikazano je ispitivanje utjecaja dubokog hlađenja na abrazijsko i erozijsko trošenje sivog i nodularnog lijeva.

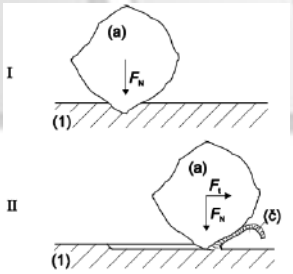
Ključne riječi: sivi lijev, nodularni lijev, duboko hlađenje, abrazijsko trošenje, erozijsko trošenje

UVOD

Zbog svojih dobrih svojstava i relativno jeftine proizvodnje ljevovi su našli široku primjenu u proizvodnji različitih proizvoda. Kao i čelici ljevovi se također toplinski obrađuju. Duboko hlađenje je postupak u toplinskoj obradi kod kojeg se materijal podvrgava djelovanju niskih temperatura. Provodi se tijekom klasične toplinske obrade s ciljem postizanja povećane otpornosti na trošenje te poboljšanja toplinske stabilnosti. Duboko hlađenje se danas provodi na alatnim čelicima, maraging čelicima, ljevovima, poboljšanim čelicima, tvrdom metalu, aluminiju i drugim materijalima [1 - 5].

U praksi se razlikuju dva područja ohlađivanja na temperature ispod 0 °C, pothlađivanje i duboko hlađenje. Pothlađivanje (eng. Cold Treatment ili Shallow Cryogenic Treatment), na temperaturama od cca -80 °C („suhi led“) do -120 °C dovoljno je za transformaciju zaostalog austenita u kaljenom čeliku u martenzit i u širokoj je komercijalnoj primjeni, posebno za uklanjanje zaostalog austenita u pougljičenim i površinski kaljenim slojevima. Duboko hlađenje (eng. Deep cryogenic treatment) koje se provodi na temperaturama ispod -196 °C (tekući dušik i ostali ukapljeni plinovi) poboljšava određena svojstva, prvenstveno otpornost na trošenje, znatno više od pothlađivanja. Kod visokolegiranih alatnih čelika primjenom dubokog hlađenja dodatno se postiže i toplinska stabilnost. Pri dubokom hlađenju pojavljuju se dva metalurška fenomena: pretvorba zaostalog (pothlađenog) austenita u martenzit uz istovremeni raspad martenzita, te početak nukleacije za naknadnu precipitaciju vrlo finih karbida pri naknadnom popuštanju. Pojedina istraživanja napravljena na alatnim čelicima ukazuju na to da su upravo ti karbidi odgovorni za povećanje otpornosti na trošenje [1, 6, 7] .

Abrazijsko trošenje je istiskivanje materijala izazvano tvrdim česticama ili tvrdim izbočinama [8]. Oko 50% svih slučajeva trošenja otpada upravo na abrazijsko trošenje. Može se opisati kao mikrorezanje abrazivom nedefinirane geometrije oštrice, s dvije faze jediničnog događaja, slika 1.



Slika 1: Dvije faze jediničnog događaja pri mehanizmu abrazijskog trošenja [8]

Mehanizam abrazije moguće je analizirati s nekoliko različitih gledišta:

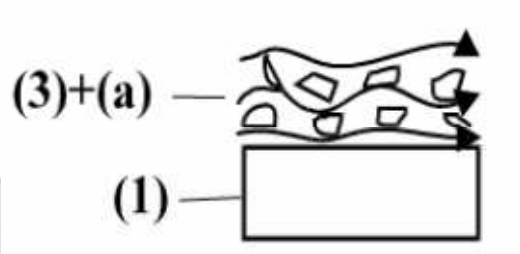
- Ovisno o strukturi tribosustava u kome se zbiva abrazija mogu se pojaviti dva oblika abrazije:

  a) Abrazija u dodiru dva tijela – tribosustav se sastoji od dva funkcionalna dijela (abrazivno tijelo i abrazijsko protutijelo)

b) Abrazija u dodiru tri tijela – tribosustav se sastoji od dva funkcionalna dijela (abrazivno tijelo i protutijelo), te međutijela (čestice) koje se gibaju slobodno između funkcionalnih dijelova i djeluju abrazijski.

- Ovisno o međusobnom djelovanju između abrazijskih čestica i trošene površine to su: mikrobrazdanje, mikrorezanje, mikronaprsnuća i mikroumor.
- Ovisno o međusobnom odnosu tvrdoća abraziva i materijala moguća su tri praktična slučaja: "čista" abrazija, selektivna abrazija i "nulta" abrazija

Erozija česticama je gubitak materijala s površine krutog tijela zbog relativnog gibanja (strujanja) fluida u kojem se nalaze krute čestice. Shema procesa erozije česticama prikazana je na slici 2 [8].



Slika 2. Shema procesa erozije česticama [8]

Gdje je:
(1) – funkcionalni dio,
(3) – fluid,
(a) – čestica.

Relativno gibanje se može opisati kao strujanje. Budući da je osim mehanizma abrazije u procesima erozije česticama značajan i mehanizam umora površine, njihovi učinci i utjecaji različitih čimbenika opisuju se na razini jediničnog sudara čestice s trošenom površinom. Jedinični sudar sastoji se od dvije faze [8]:

I. „Upad" krute čestice određenom brzinom gibanja i pod određenim kutom, te njezin trenutni sudar s trošenom površinom materijala.

II. Odbijanje krute čestice od trošene površine uz prateće razaranje površine otkidanjem djelića materijala u obliku čestice trošenja.

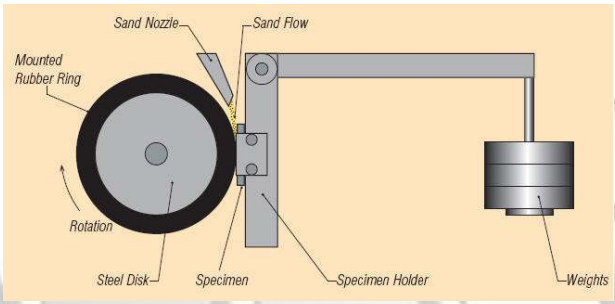
Pokazatelj otpornosti na trošenje je udio i tvrdoća tvrde faze odnosno dinamička izdržljivost površine ovisno o kutu upada čestica.

Erozija kod koje je strujanje pod malim kutom u odnosu na površinu naziva se abrazivna erozija**,** a kad čestice udaraju o površinu gotovo okomito to je udarna erozija

Kako duboko hlađenje ljevova nije pretjerano istraženo područje, tako je u ovom radu ispitan utjecaj dubokog hlađenja na svojstva Fe-ljevova.

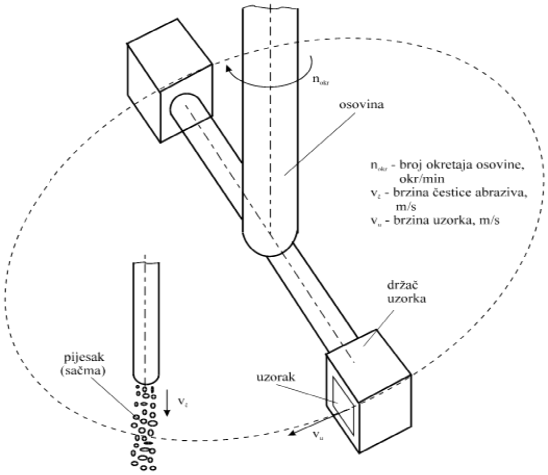
MATERIJALI I POSTUPCI ISPITIVANJA

U eksperimentalnom dijelu korišteni su Fe ljevovi koji se najčešće koriste za izradu kalupa u staklarskoj industriji. To su nodularni i sivi lijev s dvije vrste grafita. Dio uzoraka je nakon izrezivanja iz kalupa uronjen u tekući dušik na temperaturi -196°C u trajanju od 24 h. Na uzrocima je zatim ispitana mikrostruktura te otpornost na abrazijsko i erozijsko trošenje.
Analiza mikrostrukture provedena je na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX 51. Za analizu mikrostrukture uzorci su pripremljeni standardnom procedurom te su nagrizeni 3% NITAL-om.
Abrazijsko trošenje provedeno je prema ASTM G65 - 94 postupkom „dry sand/rubber wheel". Uzroci za ispitivanje abrazijskog trošenja dimenzija 80×25×10 mm pritisnuti su silom od 130 N ili 45 N na rotirajući gumeni kotač tvrdoće 60 Shore A. Između kotača i uzroka konstantnom brzinom pada abraziv. U ovom ispitivanju kao abraziv je korišten kvarcni pijesak nedefinirane geometrije. Shema postupka prikazana je na slici 2.



Slika 2: Shema postupka „suhi pijesak / gumeni kotač" prema ASTM G65 – 94 [9]

U ispitivanju provedenom na ispitnim uzorcima sila pritiska uzorka na gumeni kotač bila je 130 N, a gubitak mase mjeren je nakon 100, 200, 500, 1000 i 2000 okretaja kotača, čime je dobivena krivulja trošenja u ovisnosti o broju okretaja. Gubitak mase mjeren je na preciznoj vagi METLER B5C 1000, s mjernim područjem 0 - 1000 g i s tolerancijom u mjernom području 0,0001 g. Na svakom uzorku provedena su četiri mjerenja, a rezultati su iskazani kao srednja vrijednost četiri mjerenja.
Erozija česticama je ispitivana na uređaju prikazanom na slici 3. Kut upada čestica bio je 90° tako da je ispitivana erozija bila udarnog karaktera.

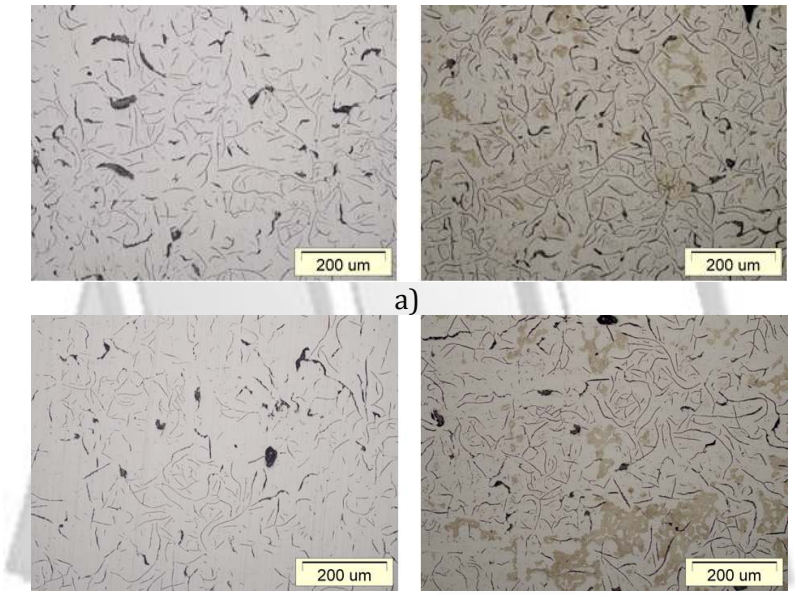


Slika 3: Shema uređaja za ispitivanja otpornosti na eroziju česticama [8]

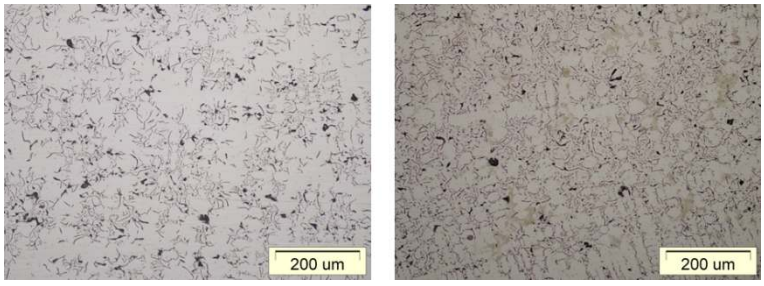
Korišteni erodent bio je kvarcni pijesak nedefinirane geometrije. Ispitni uzorci bili su dimenzija 17×17×17 mm. Erozijsko trošenje mjereno je preko gubitka mase nakon svakih 15 min trošenja, a rezultat erozijskog trošenja iskazan je kao srednja vrijednost tri ponavljanja. Korištena je precizna vaga opisana kod abrazijskog trošenja.

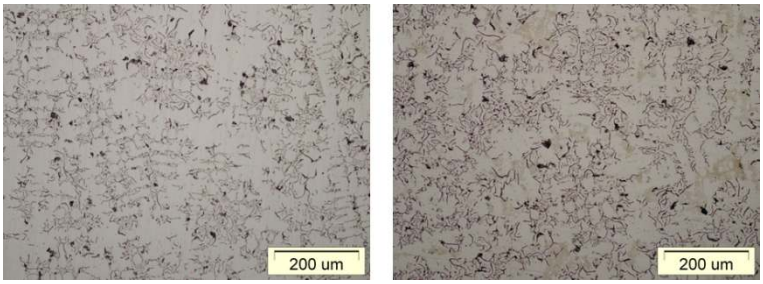
REZULTATI I DISKUSIJA

Na slikama 4, 5 i 6 prikazana je mikrostruktura sivog lijeva s grafitom A, sivog lijeva s grafitom D te nodularnog lijeva prije i nakon provedenog dubokog hlađenja.



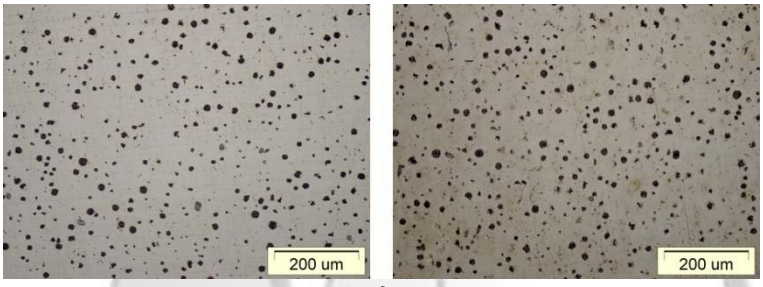
Slika 4: Mikrostruktura sivog lijeva sa grafitom tipa A
a) klasična obrada
b) duboko hlađeno



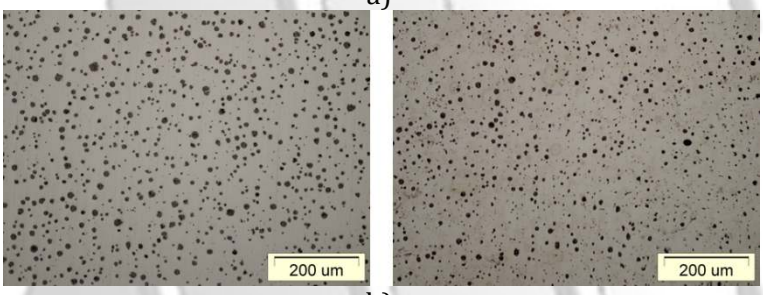


b)

Slika 5: Mikrostruktura sivog lijeva sa grafitom tipa D
a) klasična obrada
b) duboko hlađeno



a)

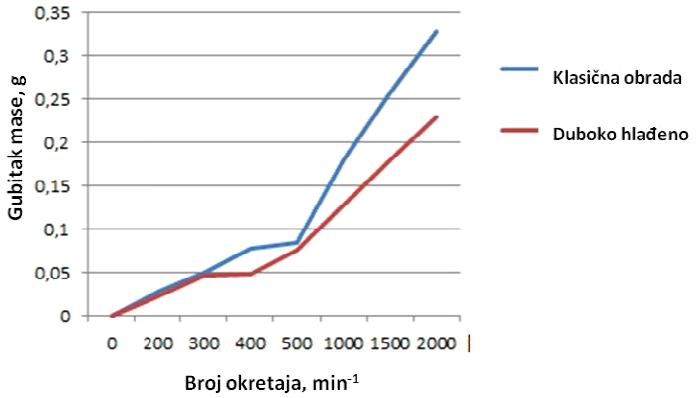


b)

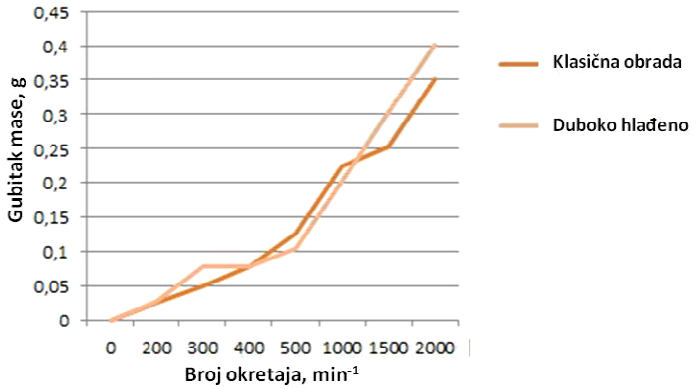
Slika 6: Mikrostruktura nodularnog lijeva
a) klasična obrada
b) duboko hlađeno

Analiza mikrostrukture nije pokazala promjenu u prisutnim mikrostrukturnim fazama te obliku, rasporedu i udjelu grafita.

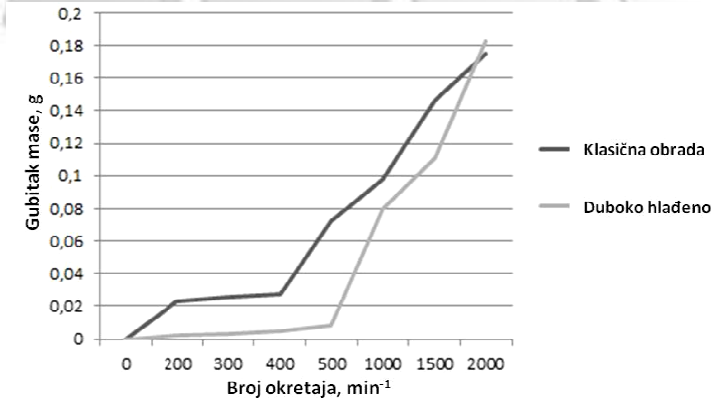
Dijagrami na slikama 7, 8 i 9 prikazuju gubitak mase pri abrazijskom trošenju uzoraka.



Slika 7: Abrazijsko trošenje uzoraka sivog lijeva s A tipom grafita prije i nakon dubokog hlađenja



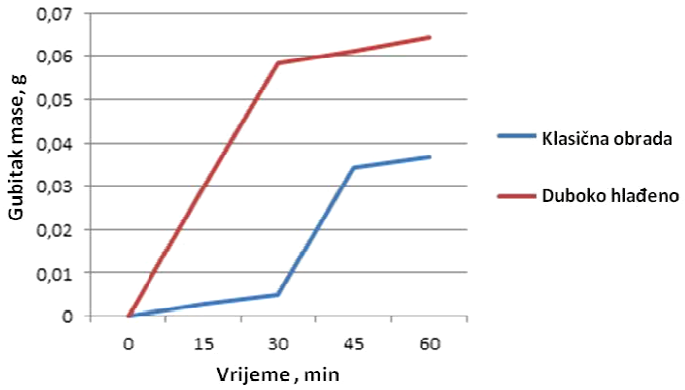
Slika 8: Abrazijsko trošenje uzoraka sivog lijeva s D tipom grafita prije i nakon dubokog hlađenja



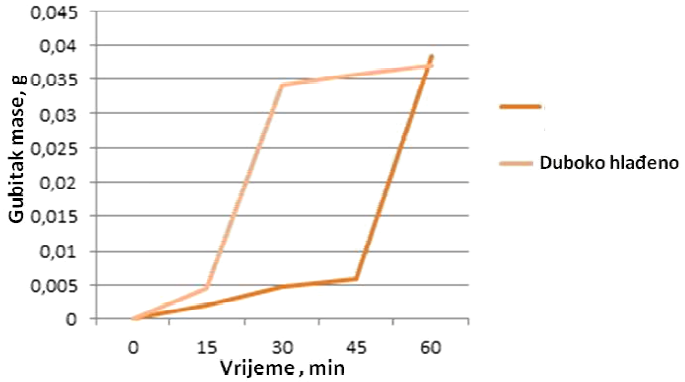
Slika 9: Abrazijsko trošenje uzoraka nodularnog lijeva prije i nakon dubokog hlađenja

Rezultati pokazuju manji gubitak mase kod duboko hlađenih uzoraka sivog lijeva s A tipom grafita i kod nodularnog lijeva. Gubitak mase kod sivog lijeva s tipom grafita D je u prosjeku bio jednak kod obje grupe uzoraka.

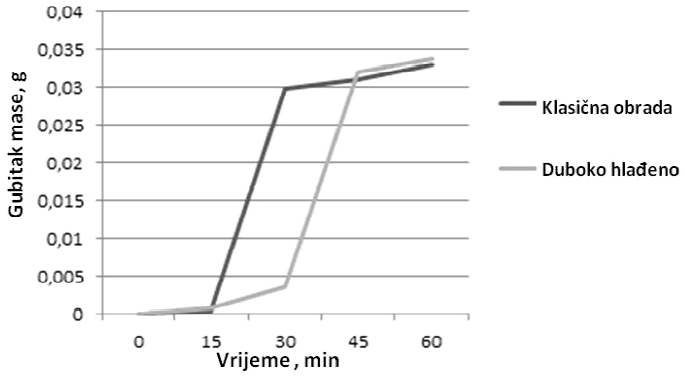
Slike 10, 11 i 12 prikazuju gubitak mase kod erozijskog trošenja ispitnih uzoraka.



Slika 10: Gubitak mase uzoraka sivog lijeva s A tipom grafita prije i nakon dubokog hlađenja uslijed erozijskog trošenja



Slika 11: Gubitak mase uzoraka sivog lijeva s D tipom grafita prije i nakon dubokog hlađenja uslijed erozijskog trošenja



Slika 11: Gubitak mase uzoraka nodularnog lijeva prije i nakon dubokog hlađenja uslijed erozijskog trošenja

Rezultati ispitivanja erozijskog trošenja pokazuju da je kod uzorka sivog lijeva s A grafitom došlo do značajnog povećanja gubitka mase uslijed dubokog hlađenja. Ostale dvije grupe uzoraka su pokazale nešto manji gubitak mase duboko hlađenih uzorka.

ZAKLJUČAK

U radu su prikazani rezultati ispitivanja otpornosti na abrazijsko i erozijsko trošenje uzorka Fe lijevova koji se najčešće koriste za izradu kalupa u staklarskoj industriji, a to su sivi lijev s dva tipa grafita, A i D te nodularni lijev.

Rezultati ispitivanja otpornosti na abrazijsko trošenje pokazali su da je duboko hlađeni uzorak sivog lijeva s A grafitom imao 29,85 % manji gubitak mase klasično obrađen uzorak. Uzorak sivog lijeva s D grafitom koji nije duboko hlađen imao je 12,34 % manji gubitak mase od duboko hlađenog uzorka. Uzorak nodularnog lijeva bez dubokog hlađenja imao je 4,32 % manji gubitak mase od uzorka koji je duboko hlađen.

Rezultati ispitivanja otpornosti na eroziju česticama pokazuju da je uzorak sivog lijeva s A grafitom klasično obrađen imao 42,99 % manji gubitak mase od uzorak koji je duboko hlađen. Duboko hlađeni uzorak sivog lijeva s D grafitom izgubio je 3,39 % manje mase nego uzorak koji nije duboko hlađen, što je zanemarivo. Uzorak nodularnog lijeva koji nije duboko hlađen izgubio je 2,37 % mase manje nego uzorak koji je duboko hlađen što je također zanemariv gubitak.

Iz rezultata je moguće zaključiti da je kod sivog lijeva s A grafitom došlo do povećanja otpornosti na abrazijsko trošenje uslijed dubokog hlađenja, dok se otpornost na eroziju česticama smanjila.

Kod sivog lijeva s D grafitom situacija je obrnuta. Dubokim hlađenjem došlo je do povećanja otpornosti na eroziju česticama, dok se otpornost na abrazijsko trošenje smanjilo.

Rezultati ispitivanja nodularnog lijeva ne pokazuju povećanje otpornosti na abrazijsko trošenje, a ni otpornosti na eroziju česticama.

Analiza mikrostrukture korištenim metodama nije pokazala nikakve vidljive razlike u mikrostrukturi prije i nakon dubokog hlađenja svih grupa uzoraka. Za detaljniju analizu iz koje bi se objasnilo uslijed čega je došlo promjene u trošenju uslijed dubokog hlađenja potrebno bi bilo napraviti analize na skenirajućem elektronskom mikroskopu te rendgensku difrakciju.

LITERATURA

[1] Stratton P.F.: «Process optimisation for deep cold treatment of tool steels», 1st International conference on heat treatment and surface engineering of tools and dies, IFHTSE 2005. Pula, pp. 11-19

[2] Barron R.F.: «Cryogenic treatment of metals to improve wear resistance», Cryogenics, Vol.22, No. 8, pp 409-413, 1982.

[3] Yang, H.S., Wang., J., Shen, B.L., Liu, H.H., Gao, S.J., Huang, S.J.: „Effect of cryogenic treatment on the matrix structure and abrasion resistance of white cast iron subjected to destabilization treatment“, Wear 261, 2006., 1150-1154

[4] T. Slatter, R. Lewis, A.H. Jones: The influence of cryogenic processing on wear on the impact wear resistance of low carbon steel and lamellar graphite cast iron, Wear 271 (2011) 1481–1489

[5] R. Thornton, T. Slatter, A.H. Jones, R. Lewis: The effects of cryogenic processing on the wear resistance of grey cast iron brake discs, Wear 271 (2011) 2386– 2395

[6] S. Šolić: „Influence of the high speed steel microstructure on tribological properties of cutting tools“, Doctoral thesis, University of Zagreb, 2011. (in Croatian)

[7] Šolić S., Cajner F., Leskovšek V, MP Materials Testing. 2012/10, 2012, pp. 688-693

[8] V. Ivušić: “Tribologija”, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2002.

[9] J.D. Gates, Two-body and three-body abrasion: a critical discussion, Wear 214 (1998) 139–146

LOW CYCLE FATIGUE MATERIAL PARAMETERS OF GREY CAST IRON AT ELEVATED TEMPERATURES

Matjaž Šraml[1], **Grega Oder**[2], **Iztok Potrč**[2], **Miha Pevec**[2]

[1] University of Maribor, Faculty of Civil Engineering, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenia [2] University of Maribor, Faculty of Mech. Engineering, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

The paper evaluates the low cycle fatigue material parameters of low carbon grey cast iron (EN-GJL-250) at elevated temperatures. The tension, compression and low cycle fatigue properties were examined at room temperature and 500 °C, 600 °C and 700 °C. Tensile stress-strain curves, cyclic hardening/softening curves, stress-strain hysteresis loops and fatigue life curves were obtained for all abovementioned temperatures. All mechanical properties remained quite stable until 500 °C, where at 700 °C all deteriorated drastically.

Keywords: grey cast iron, automotive brake disc, fatigue testing, low cycle fatigue parameters.

INTRODUCTION

Disc brakes are exposed to large thermal stresses during routine braking and extreme thermal stresses during hard braking. It is not unusual that the temperatures at the brake disc surface reach 700 °C and even more [1]. Such severe thermal processes modify friction properties of the materials in contact, cause wear and, on a large scale, result in brake disc deflection and cracking. All these changes inevitably affect brake performance and life. The analyses have shown that thermal cracking of automotive disc brakes is a low cycle thermo-mechanical fatigue and occurs on brake disc friction surface [2].

In recent time, the numerical prediction of fatigue life has become available due to costs reduction and speed increases of the computational systems [3-6]. Such methodology of validating the brake disc is very practical but detailed mechanical and fatigue material properties are needed.

Although in recent years new advanced materials are being developed, such as MMC (metal matrix composite), carbon-ceramic, carbon-carbon and other, graphite flake cast iron has long been used as the material for brake discs because of its overall excellence in thermal fatigue strength, anti-squeal and anti-vibration characteristics, low cost and wear resistance [4]. In the case of small- and medium- sized vehicles, low carbon graphite flake grey cast iron (EN-GJL-250) is widely used as it provides optimal mechanical and thermal properties [7]. Yamabe et al. [7] investigated thermal fatigue strength of grey cast iron by simulating high-speed braking test using an actual brake disc. Based on this study, they developed a new, low cost material for brake discs using some additives. Kim et al. [3] conducted high cycle fatigue tests of the EN-GJL-250 material at room temperature (RT) and at 300 °C. Maluf et al. [4] conducted low cycle isothermal and thermo mechanical fatigue tests performed on four grey cast iron alloys with different chemical composition that are used in the production of automotive brake discs. Samples were taken from casted Y-shaped blocks. The tests were conducted only at deformation amplitude of 0,3 % and at temperatures RT, 300 °C and 600 °C and are therefore incomplete for the usage in numerical prediction of fatigue life. The results showed the alloys under study did not show a significant difference at RT, 300 °C and 600 °C, as indicated by the ε–N (strain amplitude vs. cycles to failure) curves. The carbon equivalent (CE) was apparently uncorrelated with the fatigue life.

Šamec et al. [8] published a study of low cycle fatigue material properties of EN-GJS-500-7 nodular cast iron used for the production of railway brake discs. The temperature and strain ranges were chosen to enable the universal usage of the material properties in brake disc fatigue estimation in most braking procedures.

Grey cast iron is a group of materials which can be produced to have a wide range of properties through controlling the microstructure. The mechanical properties of grey cast irons are directly related to their matrix microstructure. As-cast matrix microstructure of grey cast irons is often entirely pearlitic, with graphite lamellas finely distributed in the matrix.

When analyzing the materials properties, it is important to measure material parameters in the temperature range where material will be operating or will be tested, in order to be able to optimize the construction made from that material – in our case, the brake disc. The results shown in this research are to the best of the authors' knowledge, the first published detailed low cycle fatigue material properties of EN-GJL-250 grey cast iron at brake disc operating temperatures. The presented data is therefore essential in predicting the low-carbon grey cast brake disc low cycle fatigue life, particularly during the standard brake disc fatigue homologation tests. The reason for a

lack of such data is that the low cycle fatigue tests at elevated temperatures are very time consuming and very costly due to the need of a special-purpose testing machine.
The main aim of present study is to investigate the mechanical properties and low cycle fatigue (LCF) behaviour of grey cast iron EN-GJL-250 at room and elevated temperatures. Constant amplitude axial fatigue tests provide the necessary information about the strain–life curve and cyclic stress–strain behaviour of the material. As previously used in our research [9, 10], a reasonable expected fatigue life (number of cycles to crack initiation N_i), can be determined iteratively using Coffin–Manson equation [11]:

$$\varepsilon_a = \frac{\Delta\varepsilon_e}{2} + \frac{\Delta\varepsilon_p}{2} = \frac{\sigma_f'}{E} \cdot (2 \cdot N_i)^b + \varepsilon_f' \cdot (2 \cdot N_i)^c , \quad (1)$$

where ε_a is total strain amplitude, $\Delta\varepsilon_e$ and $\Delta\varepsilon_p$ are elastic and plastic strain range, E is Young's modulus, σ_f' the fatigue strength coefficient, b the fatigue strength exponent, ε_f' the fatigue ductility coefficient and c is the fatigue ductility exponent. The Eq. 1, called the Coffin - Manson equation, is the foundation for the strain-based approach for fatigue life prediction.

MATERIALS AND METHODS

Using the brake dynamometer testing and the finite element methods (FEM) analyses it was found out that during the standard brake disc fatigue homologation test also known as crack test [12], the maximum temperatures reached are between 500 °C and 700 °C. The maximal temperature is reached at the brake disc rubbing surface and depends from the brake disc geometry, vehicle inertia, effective diameter, etc. To ensure that the presented material properties can be universally employed in predicting the brake disc fatigue life for most of the automotive brake discs, room temperature (RT) and temperatures 500 °C, 600 °C and 700 °C were chosen for the experiments. The specimens for metallographic examinations, static and fatigue tests were taken from the actual brake discs. On each brake disc, three specimens were taken from the outer friction plate (orientation as in the location in the vehicle) and three from the inner friction plate. All brake disc used in this research were casted in the same batch. Table 1 shows the actual chemical composition of the discussed material.

Table 1. Chemical composition of the brake disc material (EN-GJL-250)

Element	CE	C	Si	Mn	P	S	Cr
weight %	4,02	3,32	2,11	0,56	0,055	0,09	0,098

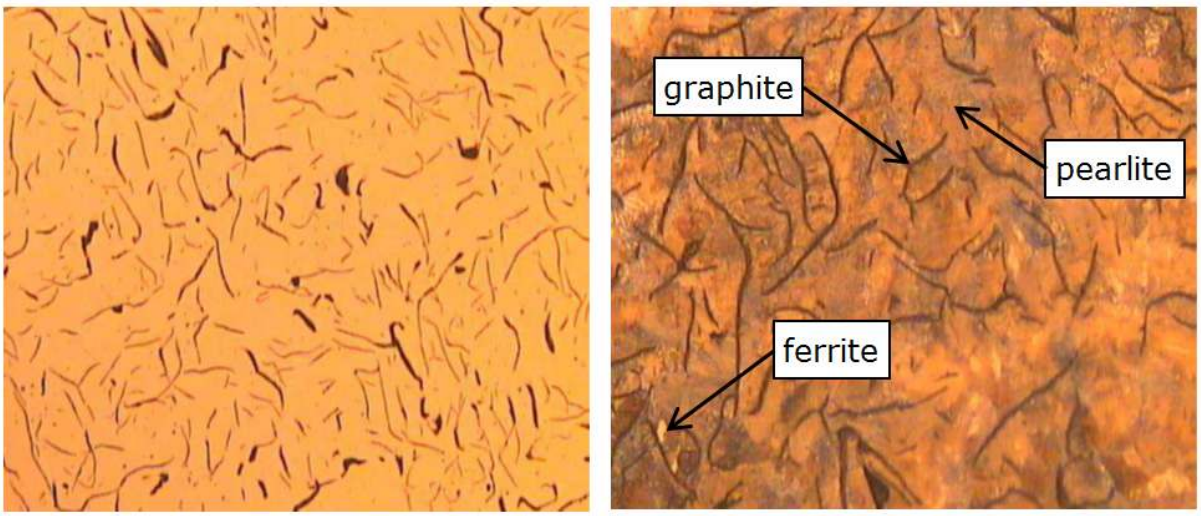


Figure 1. Microstructure of the material at RT; left: un-etched, 100X right: etched, 200X.

A metallographic analysis was carried out in order to investigate the material's microstructure. Samples were metallographically prepared and observed in an optical microscope in both un-etched and etched with 2% nital solution. Fig. 1 shows the micrographs of the material at inner friction plate. Microstructure consists of a pearlite matrix with graphite flakes (dark areas). Some traces of ferrite are also visible (white areas located next to the graphite flakes). For the desired heat transfer properties the flakes should be as large in as un-oriented ("A" type – eutectic graphite) as possible. Also for the desired fatigue properties, the flakes should be as un-oriented, but as small as possible, as graphite flakes represents micro cracks, which results in low tensile ultimate strength and in undesired fatigue properties.

The monotonic tensile and compression tests have been done to evaluate the mechanical properties of the material. The tensile and compressive tests were carried out at RT, 500 °C, 600 °C and 700 °C, where four specimens were tested at each temperature. The results were then analyzed with the Weibull probability theory and only those with 50 % probability are presented in this paper. Cylindrical specimens, 7 mm in diameter, with a gage length of 50 mm were prepared in accordance with the EN 1563 standard (Fig. 2b). Strain was measured with an extensometer of gauge length of 40 mm (Fig. 2c), until the specimen was fractured.

For determination of LCF parameters, the same specimen geometry in accordance to the ASTM E 606 [13] standard has been used. Strain controlled fatigue testing has been carried out at the same temperatures used for tensile tests. Tensile and LCF tests were conducted using a servo-hydraulic MTS 810 material testing system of 100 kN dynamic load capacity (Fig. 2a), equipped with an induction heating system in company CIMOS d. d. The temperature of a specimen was monitored by a thermocouple welded on the specimen surface and controlled by an induction heating system. Prior to fatigue test, temperature calibration was conducted. The temperature at the center of the specimen was controlled by a thermocouple welded in the bottom of gauge length, based on the calibration results. Considering that the brake disc undergoes repeated tension and compression during braking cycle [1], applied strain was a symmetrical triangular waveform with a load ratio of R = –1. Cycling frequency was set to 2 Hz. At each strain level and each temperature, two specimens were tested.

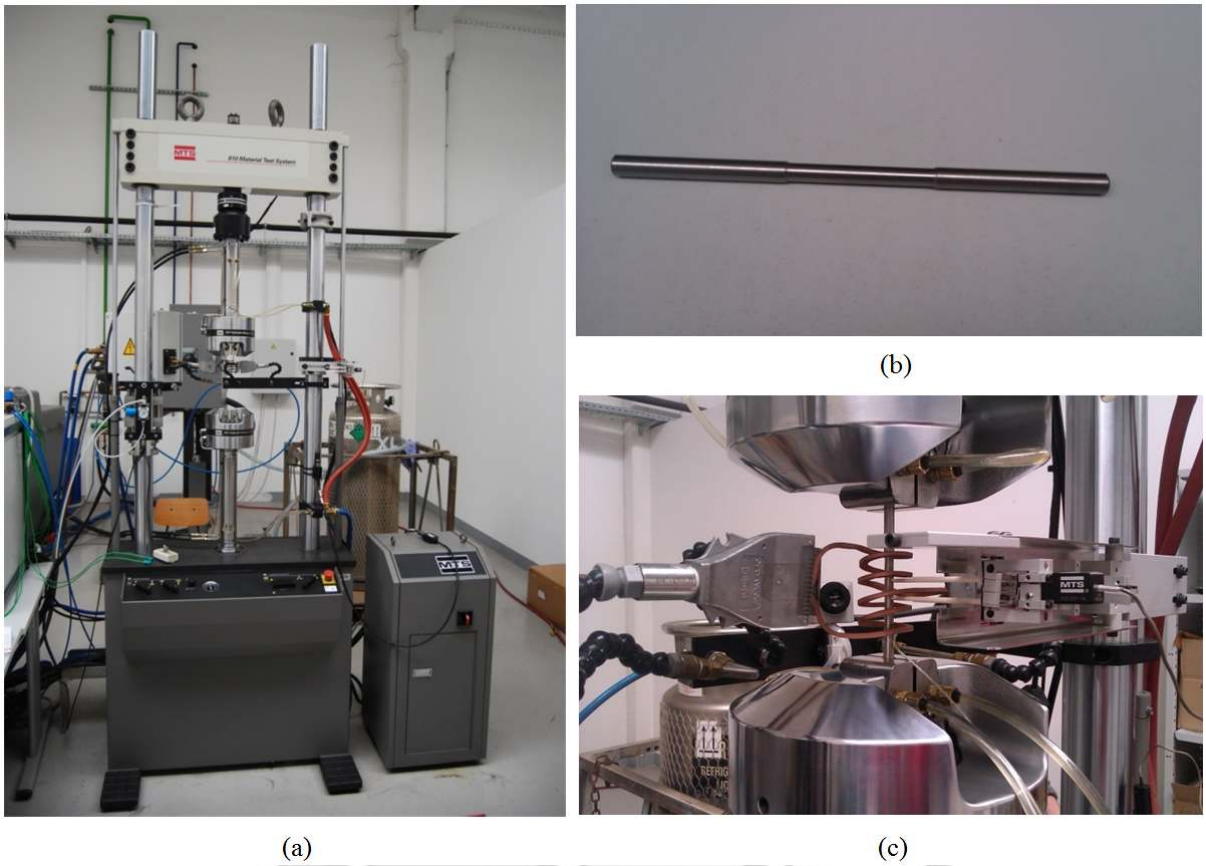


Figure 2. Material testing machine MTS 810 (a), test specimen (b), induction heater and MTS ceramic extensometer (c).

RESULTS AND DISCUSSION

The monotonic stress-strain curves of EN-GJL-250 tested at different temperatures are shown in Fig. 3 and 4. It was established that the tested grey cast iron is a very brittle material, with low plastic deformation and that its behaviour is different in tension and compression. Its compressive strength is even comparable to low and medium carbon steel. Table 2 and 3 summarizes the Young's modulus, yield strength, ultimate tensile/compressive strength (UTS/UCS) and elongation/deformation. Young's modulus was obtained by fitting a curve using the least square method, to the average curve of the tensile/compression tests. It must be clearly noted, that the Young's modulus of the grey cast iron is not constant as it is in the case of steel, but decreases with strain. Therefore, when analysing the loadings with small deformations, such as vibrations that produce noise, the incremental value of Young's modulus must be considered [14]. Young's modulus is comparable in both tension and compression, but yield strength and ultimate strength are approximately twice as large in compression as in tension. The deformation in compression tests was limited to max. 2 % due to the limitation of the testing machine. Only a small reduction in tensile material properties occurs at 500 °C compared to RT. There is a 20 % drop in average

Young's modulus and 24 % in average yield strength. Average UTS at 500 °C is 80 % of that at RT. At 700 °C material parameters are greatly affected by the temperature. Average yield strength is 20 %, while average UTS is only 18 % of that at RT. Average Young's modulus is less affected and is still at 46 % compared to RT. The reason is the eutectoid transformation of grey cast iron that takes place at around 738 °C [15]. Conclusion can be made that because of significant drop of material properties, 700 °C should be the maximal allowed operational temperature of a grey cast brake disc. Table 5 shows number of cycles to failure at different strain amplitudes at RT, 500 °C, 600 °C and 700 °C. Strain - amplitude curves are presented in the diagram (Fig. 5). At 500 °C samples endured on average around 50 % of cycles to failure at RT. Similar to other material properties, cycles to failure have dropped significantly at 700 °C.

Table 2: Tensile properties at different temperatures (50 % Weibull)

Temp. [°C]	Young's Modulus, E [GPa]	Yield strength, $R_{p0,2}$ [MPa]	UTS, R_m [MPa]	Elongation, A_{10mm} [%]
RT	104	244	284	0,75
500	84	182	228	1,488
600	77	133	158	2,020
700	48	48	53	4,439

Table 3: Compressive properties at different temperatures (50 % Weibull)

Temp. [°C]	Young's Modulus, E [GPa]	Yield strength, $R_{p0,2}$ [MPa]	UCS, R_m [MPa]	Deformation, A_{10mm} [%]
RT	109	411	>578	N/A (>2)
500	88	305	>441	N/A (>2)
600	86	206	>287	N/A (>2)
700	43	68	>98	N/A (>2)

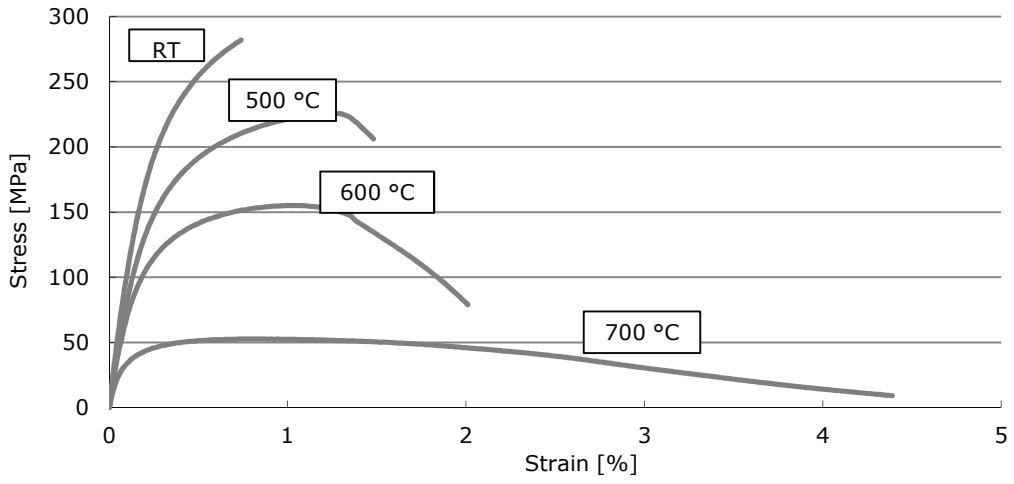


Figure 3. Tensile stress–strain curves at RT, 500 °C, 600 °C and 700 °C.

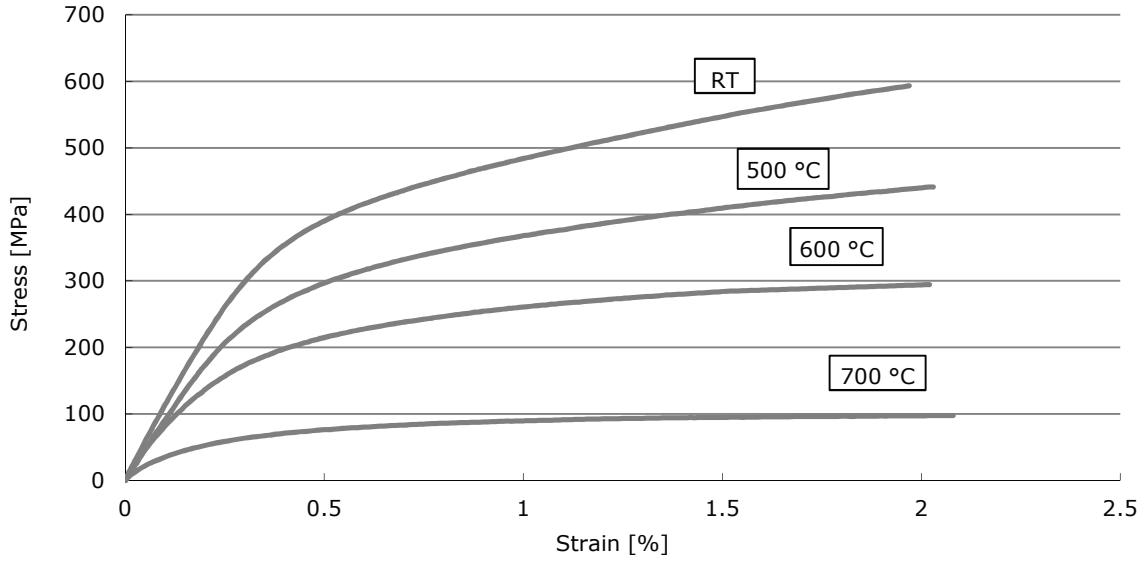


Figure 4. Compression stress–strain curves at RT, 500 °C, 600 °C and 700 °C.

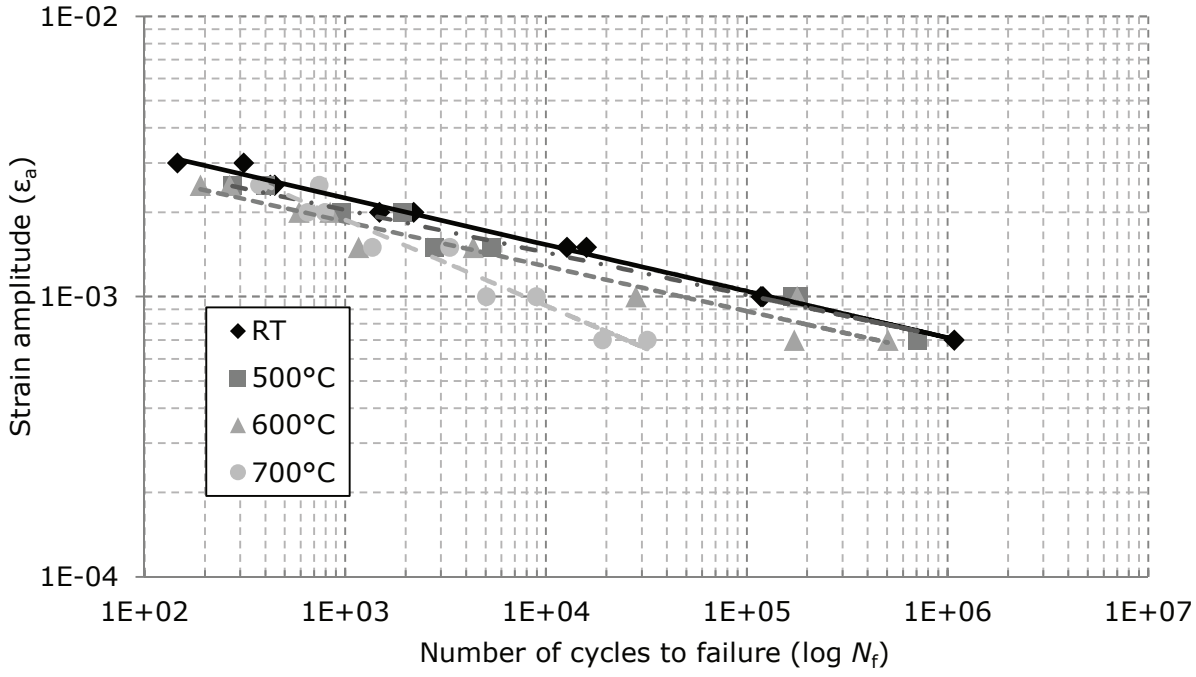


Figure 5. Number of cycles to failure as a function of amplitude loading.

Diagrams in Fig. 6 show the log (ε_a) - log ($2N_f$) for all obtained temperatures, where $2N_f$ is the number of reversals to failure for each tested specimen. When the magnitude of plastic strain amplitude is equal to the magnitude of elastic strain amplitude, transition fatigue life point occurs

($2N_t$).The transition fatigue life is the intersection of the elastic and plastic strain lines. The region to the left of this point is considered the plastic strain dominant region, the so-called LCF region. The region to the right, where fatigue life is higher than the transition fatigue life, is the elastic strain dominant region, the so-called high cycle fatigue (HCF) region. The transition from LCF to HCF conditions occurred at $2N_t$ = 76 at RT, $2N_t$ = 225 at 500 °C, $2N_t$ = 542 at 600 °C and $2N_t$ = 1332 at 700 °C, where $2N_t$ is transition fatigue life. At these fatigue cycles, the total strain ranges were 0,65 %, 0,37 %, 0,24 % and 0,22 % at RT, 500 °C, 600 °C and 700 °C respectively. The curve for each temperature is actually a graphic representation of the Eq. (1). Strain–life fatigue properties σ_f', b, ε_f' and c, are shown in Table 4.

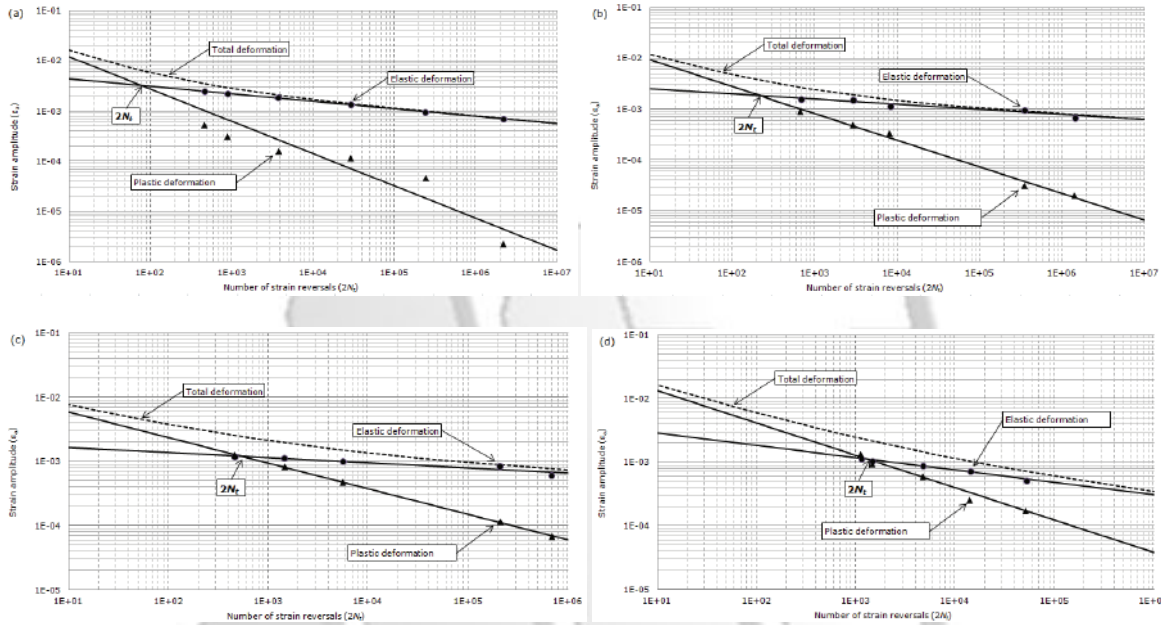


Figure 6. Strain–life curves at (a) RT, (b) 500 °C, (c) 600 °C and (d) 700 °C.

Table 4. Low cycle fatigue properties of EN-GJL-250 at RT, 500 °C, 600 °C and 700 °C

Temperature	σ_f' [MPa]	ε_f'	b	c
RT	659,2	0,0533	-0,1495	-0,6428
500 °C	274,7	0,0318	-0,1022	-0,5258
600 °C	163,2	0,0149	-0,0793	-0,3983
700 °C	205,3	0,0434	-0,1939	-0,5087

The following conclusions can be obtained:

- It was found out that during the standard brake disc fatigue homologation test also known as crack test [12], the maximum temperatures reached are between 500 °C

and 700 °C. Therefore the material and fatigue properties of the low carbon brake disc grey cast iron (EN-GJL-250) were analyzed at room temperature (RT), 500 °C, 600 °C and 700 °C.

- Microstructure of the analyzed material is pearlitic with graphite flakes finely distributed in its matrix.
- The tested grey cast iron is a very brittle material, with low plastic deformation and behaves differently in tension and compression. Young's modulus is comparable in both tension and compression, but yield strength and ultimate strength are approximately twice as large in compression as in tension. Young's modulus, yield strength and ultimate tensile strength remained quite stable until 500 °C, where at 700 °C all the mechanical properties deteriorated drastically.
- At room temperature straining is characterized by slight softening towards the end of fatigue life. The softening becomes more pronounced at 500 °C, while at 700 °C the softening is most evidently. No hardening occurs.
- A total of 74 specimens were tested at brake disc operating temperatures and strain amplitudes to ensure the universal usage of the results in a brake disc fatigue life prediction.

Acknowledgement: Operation part financed by the European Union, European Social Fund Special thanks to CIMOS automotive industry, Slovenia on their support on the research.

REFERENCES

[1] M. Pevec, I. Potrč, G. Bombek. Prediction of cooling factors of a vehicle brake disc and its influence on results of thermal numerical simulation. International Journal of Automotive Technology. 13 (2012) 725-733.
[2] T.J. Mackin, S.C. Noe, K.J. Ball, B.C. Bedell, D.P. Bim-Merle, M.C. Bingaman, et al. Thermal cracking in disc brakes. Engineering Failure Analysis. 9 (2002) 63-76.
[3] D.J. Kim, C.S. Seok, J.M. Koo, W.T. We, B.C. Goo, J.I. Won. Fatigue life assessment for brake disc of railway vehicle. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures. 33 (2010) 37–42.
[4] O. Maluf, M. Angeloni, M. T. Milan, D. Spinelli, W. W. B. Filho. Development of Materials for Automotive Disc Brakes. Pesquisa e Technologia Minerva. 2 (2004) 149-158.
[5] P. Dufrenoy, D. Weichert. A thermomechanical model for the analysis of disc brake fracture mechanisms. Journal of Thermal Stresses. 26 (2003) 815-828.
[6] F. Bagnoli, F. Dolce, M. Bernabei. Thermal fatigue cracks of fire fighting vehicles gray iron brake discs. Engineering failure analysis. 16 (2009) 152-163.
[7] J. Yamabe, M. Takagi, T. Matsui. Development of Disc Brake Rotors for Heavy- and Medium-Duty Trucks with High Thermal Fatigue Strength. Technical Review. 15 (2003) 42-51.
[8] B. Šamec, I. Potrč, M. Šraml. Low Cycle Fatigue of Nodular Cast Iron used for Railway Brake Discs. Engineering Failure Analysis. 18 (2011) 1424-1434.
[9] M. Šraml, J. Flašker, I. Potrč. Numerical procedure for predicting the rolling contact fatigue crack initiation. International Journal of Fatigue. 25 (2003) 585-95.
[10] S. Glodež, M. Knez, N. Jezernik, J. Kramberger. Fatigue and fracture behaviour of high strength steel S1100Q. Engineering Failure Analysis. 16 (2009) 2348-56.

[11] L.F. Coffin, N.Y. Schenetody. The flow and fracture of a brittle material. Journal of Applied Mechanics. 72 (1950) 233-248.
[12] ESSE. Corporate engineering test procedure - Brake dynamometer: Rotor thermal Cracking. Engineering Standards & Systems Engineering (ESSE), 2010.
[13] ASTM E 606. Standard Practice for Strain-Controlled Fatigue Testing, ASTM Standard, 1998.
[14] G. Bombek, M. Pevec, D. Vraneševič. Research into the possible causes of squealing brake-drums. Journal of Vibration and Control. (2013).
[15] T. Sjögren, H. Svensson. Study of the eutectoid transformation in Grey Cast Irons and its Effect on Mechanical Properties. Key Engineering Materials. 457 (2010), 157-162.

MODELING OF STATIC ADSORPTION SYSTEM METALLURGY WASTE/Cu^{2+} IONS

MODELIRANJE STATIČKOG ADSORPCIJSKOG SUSTAVA METALURŠKI OTPAD/Cu^{2+} IONI

Anita Štrkalj*, Zoran Glavaš*, Krešimir Maldini, Damir Hršak*, Ivica Šipuš*****

*Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Hrvatska
** Hrvatske vode, Glavni vodnogospodarski laboratorij, Ulica grada Vukovara 220, 10000 Zagreb, Hrvatska
*** Jadranski naftovod d. d., Miramarska 24, 10000 Zagreb, Hrvatska

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Static adsorption process of waste mold sand/Cu^{2+} ions and waste steel shot/Cu^{2+} ions was studied in this paper. These wastes represent a non-hazardous waste from metallurgical production. Wastewater from thermal power plant loaded with Cu^{2+} ions was used as adsorbate. Adsorption systems were modeled using the following models: Adams-Bohart, Thomas and Yoon-Nelson.

Key words: metallurgical waste, Cu^{2+} ions, modeling

Sažetak
U ovom radu proučavan je statički adsorpcijski proces sustava otpadna kalupna mješavina/ Cu^{2+} ioni i otpadna čelična sačma/Cu^{2+} ioni. Spomenuti otpadi predstavljaju neopasni otpad iz metalurške proizvodnje. Kao adsorbat korištena je otpadna voda iz termoelektrane opterećena Cu^{2+} ionima. Provedeno je modeliranje adsorpcijskih sustava koristeći sljedeće modele: Adams-Bohart, Thomas i Yoon-Nelson.

Ključne riječi: metalurški otpad, Cu^{2+} ioni, modeliranje

UVOD

Poznato je da su teški metali najtoksičniji zagađivači otpadnih voda [1]. Krajnji efekt njihovog toksičnog djelovanja na žive organizme su smanjenje rasta, fiziološke promjene, opadanje reproduktivnosti, a često i povećanje mortaliteta. Najvažniji način djelovnja teških metala u živim bićima je inhibiranje enzimskih sustava [2]. Elektronegativniji teški metali poput žive, bakra i srebra imaju veliki afinitet prema amino, imino i SH-grupama koje predstavljaju aktivne centre mnogih enzima [3]. Već spomenuti bakar predstavlja esencijalni element za normalno funkcioniranje stanica, međutim u količinama iznad zakonski dopuštenih postaje jedan od najopasnijih zagađivača[4]. Upravo to je razlog zbog kojeg treba provoditi česte kontrole, ali i pročišćavanje otpadnih voda. Tradicionalni načini pročišćavanja otpadnih voda postaju sve skuplji, a samim time i ekonomski neprihvatljivi, stoga se prednost daje postupcima pročišćavanja koji koriste neopasni industrijski otpad kao sredstvo za pročišćavanje otpadih voda [5].
Metalurška industrija uvelike opterećuje okoliš zbog velike potrošnje energenata, vode, proizvodnje buke, ali i velikih količina opasnog i neopasnog otpada. Novije studije pokazale su da se neopasni metalurški otpad može koristiti kao sredstvo za pročišćavanje otpadnih voda [6 - 8]. Iz tog razloga su u ovom radu promatrana dva adsorpcijska sustava: otpadna kalupna mješavina/Cu^{2+} ioni i otpadna čelična sačma/Cu^{2+}ioni. Spomenuti sustavi modelirani su pomoću nekoliko empirijskih modela.

MATERIJALI I METODE

Otpadna voda

U ovom radu korištena je otpadna voda iz termoelektrane. Kemijski sasatav otpadne vode prikazan je u tablici 1.

Tablica 1. Kemijski sastav otpadne vode

Element	Cu	Ni	Zn	Cd	As	Pb	Cr	Fe
Koncentracija, mg/L	0,00338	0,00247	0,0205	-	-	-	-	-

Budući da je koncentracija teških metala, posebno bakra u dozvoljenim količinama [4] spomenutu otpadnu vodu namjerno je dodana otopina bakrovih iona kako bi ukupna koncentracija u otpadnoj vodi bila 100 mg/L. Na ovaj način simulirani su uvjeti koji bi mogli nastati uslijed kvara na postrojenjima u termoelektrani pri čemu bi mogla nastati otpadna voda s povećanom koncentracijom bakra. Otopina bakrenih iona koja je dodana u otpadnu vodu pripremljena je otapanjem soli $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ u ultra čistoj vodi.

Sredstva za pročšićavanje otpadne vode

Otpadna kalupna mješavina nastaje pri proizvodnji odljevaka od željeznogčeličnih i željeznih ljevova. Svježa kalupna mješavina koristi se za formiranje kalupa u koji će se prilikom proizvodnje odljevaka ulijevati talina. Kalupna mješavina koristi se u nekoliko postupaka lijevanja pri čemu nakon svakog lijevanja prolazi postupak regeneracije. Kada više nije moguće provesti postupak regeneracije, takva kalupna mješavina postaje neopasni otpad (tablica 2).

Tablica 2. Kemijski sastav otpadne kalupne mješavine

Element	SiO_2	Al_2O_3	Fe	Ca	Mg	Ni	Cr	C	Mn
Udio, %	90,0	1,6	6,8	0,55	0,08	0,004	0,01	0,98	0,04

Čelična sačma se u lijevaonicama korisi za čišćenje odljevaka. Prilikom procesa lijevanja i skrućivanja odljevaka na površini odljevaka nastaje tanki sloj željezovog oksida. Prilikom razrušavanja kalupa osim željezovog oksida na površini odljevaka ostaje i dio kalupne mješavine. Kalupna mješavina i oksid uklanjaju se s površine postupkom tzv. sačmarenja. Kuglice čelične sačme (tablica 3) udaraju u površinu odljevaka pri čemu otpada željezov oksid i kalupna mješavina s površine odljevka. Zbog velike brzine udaranja o površinu odljevaka, čelična sačma bude oštećena, mijenja joj se dimenzija i zbog toga nije više pogodna za postupak sačmarenja.

Tablica 3. Kemijski sastav otpadne čelične sačme

Element	Fe	C	Mn	Si	S	P
Udio, %	98,05	0,85	0,60	0,40	0,05	0,05

Oba spomenuta otpada korištena su za uklanjanje Cu^{2+} iona iz otpadne vode termoelektrane.

Postupak pročišćavanja otpadne vode

Proces pročišćavanja otpadne vode proveden je statičkim postupkom u staklenim kolonama promjera 15 mm. Kolone su napunjene otpadom do visine od 40 mm. Otpadna voda propuštana je kroz kolonu odozgora prema dolje uz protok od 1 mL/min. Nakon određenog vremena protoka uzimani su uzorci koji su analizirani atomskom apsorpcijskom spektrometrijom. Ispitivani parametri korišteni su za modeliranje adsorpcijskih procesa.

Obrada rezultata

Modeliranje kinetičkih sustava provedeno je prema sljedećim modelima [9 - 13]:

Adams–Bohart-ov model

$$\ln\frac{C_t}{C_0} = k_{AB}C_0 t - k_{AB}N_0\frac{Z}{F} \qquad (1)$$

gdje su: C_0 i C_t (mg/L) ulazna i koncentracija Cu^{2+} iona nakon vremena t, k_{AB} (L/mg·min) Adams-Bohart –ova konstanta, F (cm/min) linearna brzina izračunata iz protoka kroz kolonu, Z (cm) mrtva zona u koloni i N_0 (mg/L) koncentracija zasićenja.
Thomas -ov model

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}-1\right)=\frac{k_{Th}q_0w}{v}-k_{Th}C_0t \qquad (2)$$

gdje su: C_0 i C_t (mg/L) ulazna i koncentracija Cu^{2+} iona nakon vremena t, k_{Th} (mL/min.mg) Thomas-ova konstanta; q_0 (mg/g) količina Cu^{2+} iona vezana na otpad, w (g) masa adsorbensa i v (mL/min) protok.

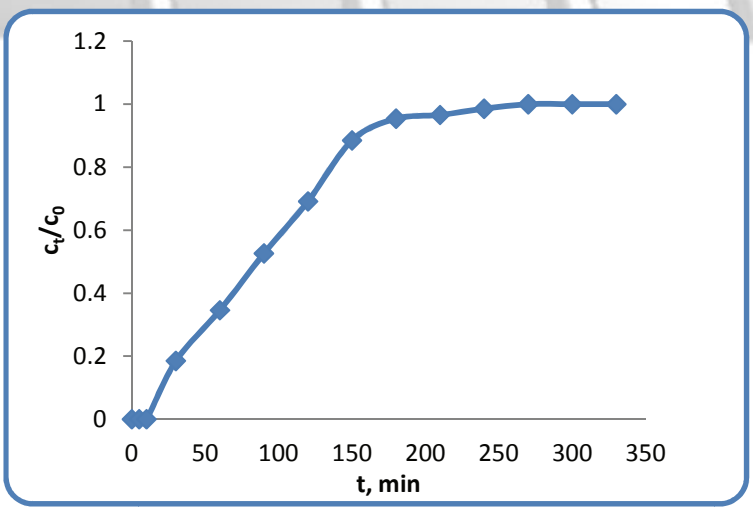
Yoon–Nelson -ov model

$$\ln\frac{C_t}{C_0-C_t}=k_{YN}t-\tau k_{YN} \qquad (3)$$

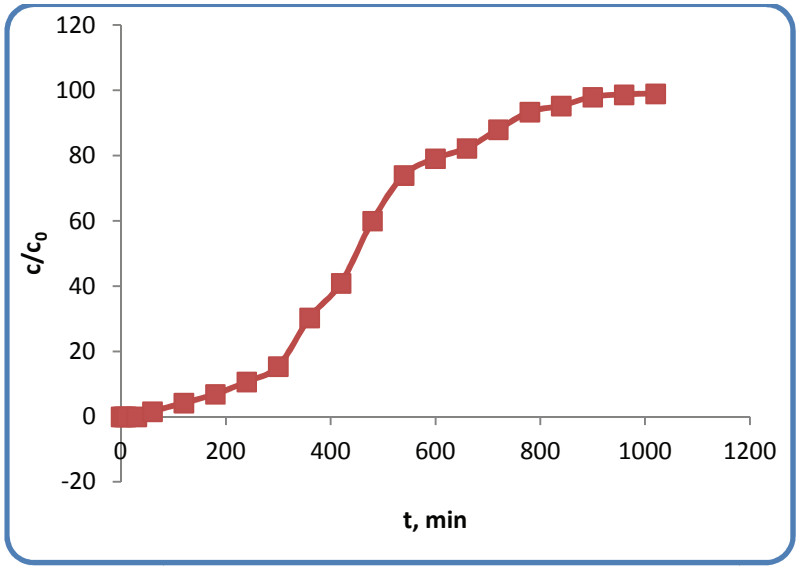
gdje su: C_0 i C_t (mg/L) ulazna i koncentracija Cu^{2+} iona nakon vremena t, k_{YN} (L /min) Yoon-Nelson-ova konstanta, τ (min) vrijeme potrebno za 50% proboja adsorbata.

REZULTATI I DISKUSIJA

Na slikama 1 i 2 prikazan su krivulje proboja za otpadnu kalupnu mješavinu i otpadnu čeličnu sačmu.



Slika 1. Krivulja proboja za otpadnu kalupnu mješavinu



Slika 2. Krivulja proboja za otpadnu čeličnu sačmu

Iz slike 1 vidljivo je da je točka proboja ispitivanog sustava otpadna kalupna mješavina/Cu^{2+} ioni nastupila nakon 30 minuta. Točka zasićenja postignuta je nakon što je ispitivani sustav bio u kontaktu 270 minuta. Točka proboja postignuta je u onom trenutku kada se metalni ioni počnu pojavljivati u efluentu.

Otpadna čelična sačma (slika 2) pokazala je znatno različite rezultate. Naime, u ispitivanom sustavu otpadna čelična sačma/ Cu^{2+} ioni postignuta je točka proboja nakon 60 minuta, a točka zasićenja nakon 1020 minuta. Istovremeno se u točki proboja na otpadnu kalupnu mješavinu do točke proboja vezalo 81,49 mg/L Cu^{2+} iona, dok se u točki proboja na otpadnoj čeličnoj sačmi vezalo 98,43 mg/L Cu^{2+}. Iz navedenog je vidljivo da je otpadna čelična sačma bolje sredstvo za vezanje mg/L Cu^{2+} iona, jer ne samo da ima dulji period do pojave zasićenja, već na samom početku procesa veže znatno veću količinu mg/L Cu^{2+} iona.

U tablicama 4 i 5 prikazani su parametri ispitivanih modela dobiveni linearnom regresijskom analizom za oba ispitivana sustava.

Tablica 4. Parametri ispitivanih modela za sustav otpadna kalupna mješavina/Cu^{2+} ioni

MODEL	PARAMETRI			
Adams–Bohart	Jednadžba	R^2	k_{AB} (L/mg·min)	N_0 (mg/L)
	y=0,004x-1,201	0,695	$4 \cdot 10^{-5}$	$10{,}92 \cdot 10^{5}$
Thomas	Jednadžba	R^2	k_{Th} (mL/min·mg)	q_0 (mg/g)
	y=-0,028x+0,672	0,930	$28 \cdot 10^{-5}$	261,95
Yoon–Nelson	Jednadžba	R^2	k_{YN} (L/min)	τ (min)
	y=0,027x-2,317	0,991	$27 \cdot 10^{-3}$	85,81

Tablica 5. Parametri ispitivanih modela za sustav otpadna čelična sačma/Cu^{2+} ioni

MODEL	PARAMETRI			
Adams–Bohart	Jednadžba	R^2	k_{AB} (L/mg·min)	N_0 (mg/L)
	y=0,003x-4,119	0,800	$3\cdot10^{-5}$	$26,28\cdot10^{5}$
Thomas	Jednadžba	R^2	k_{Th} (mL/min·mg)	q_0 (mg/g)
	y=-0,067x+2,168	0,879	$67\cdot10^{-5}$	351,07
Yoon–Nelson	Jednadžba	R^2	k_{YN} (L/min)	τ (min)
	y=0,008x-4,209	0,992	$8\cdot10^{-3}$	526,13

Vrijednost koeficijenta korelacije, R^2 za pojedini model uvjetuje njegovu ocjenu prema sljedećim kriterijima [10]:

$0,95 < R^2 < 1,00$ ➢ model jako dobro opisuje eksperimentalne rezultate

$0,75 < R^2 < 0,95$ ➢ model prilično dobro opisuje eksperimentalne rezultate

$R^2 < 0,75$ ➢ model dobro opisuje eksperimentalne rezultate

Usporedbom koeficijenata korelacije ispitivanih modela za adsorpcijski sustav otpadna kalupna mješavina/Cu^{2+} ioni vidljivo je da Adams-Bohart-ov model [11] dobro opisuje spomenuti sustav (R^2=0,695). Isti model prilično dobro opisuje sustav otpadna čelična sačma/ Cu^{2+} ioni (R^2=0,800). Razlog tome je što se Adams-Bohart-ov model koristi za opis početnog dijela krivulje proboja. Temelji se na teoriji reakcija na površini koja pretpostavlja da uspostavljanje ravnoteže nastaje postepeno. Ovaj model uspostavljen je na temeljnu jednadžbe koje opisuju odnos između c_t/c_0 i t u kontinuiranom sustavu.

Također se može primjetiti da Thomas-ov model prilično dobro opisuje, a Yoon-Nelson-ov model jako dobro opisuje oba ispitivana sustava. Koeficijenti korelacije za Thomas-ov model su relativno visoki što ukazuje da vanjska i unutarnja difuzija nisu bile ograničavajući korak [12].

Yoon-Nelson-ov model je jednostavniji model. Yoon i Nelson [13] razvili su model baziran na pretpostavci da je smanjenje vrijednosti adsorpcije na adsorbensu proporcionalna vjerojatnosti adsorpcije i proboju adsorbata na adsorbent. Ovaj model najbolje opisuje sustav otpadna kalupna mješavina/Cu^{2+} ioni kao i sustav otpadna čelična sačma/Cu^{2+} ioni (R^2=0,991 i 0,992).

ZAKLJUČAK

- Otpadna kalupna mješavina i otpadna čelična sačma mogu se koristiti kao sredstva za uklanjanje Cu^{2+} iona iz otpadne vode.
- U statičkom adsorpcijskom procesu točka proboja za sustav otpadna kalupna mješavina/Cu^{2+} ioni postignuta je za 30 minuta, a u sustavu otpadna čelična sačma/Cu^{2+} ioni za 60 minuta.
- Točka proboja za sustav otpadna kalupna mješavina/Cu^{2+} ioni pojavila se nakon 270 minuta, a za sustav otpadna čelična sačma/Cu^{2+} ioni za 1020 minuta.
- Modeliranje adsorpcijskih sustava provedeno je s Adams-Bohart, Thomas i Yoon-Nelson-ovim modelima. Može se zaključiti da se oba ispitivana sustava najbolje modeliraju Yoon-Nelson-ovim modelom.

LITERATURA

[16] F. Kemmer, Nalkov priručnik za vodu, Savez inženjera i tehničara Srbije, Beograd, 2005.
[17] P. Karlson, Biokemija, Školska knjiga, Zagreb, 1993.
[18] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, Biochemistry, W. H. Freeman New York, 2002.
[4] Narodne novine (2008): Pravilnik o graničnim vrijednostima pokazatelja opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama, NN 94/2008.
[5]V. C. Renge, S. V. Khedkar, S. V. Pande, Removal of heavy metals from wastewater using low cost adsorbenta, A Review, Scientific Reviews Chemical Communication, 2(2012)4, 580-584.
[6] E. Oquz, Thermodynamic and kinetic investigation of PO_4^{3-} adsorption blast furnace sludge, Journal of Colloid and Interface Science 281(2005), 62-67.
[7] Y. Xue,H. Hou, S Zhu, Adsorption removal of reactive dyes from aqueous solution by modified basic oxygen furnace slag: Isotherm and kinetic study, Chemical Engineering Journal, 147(2009),2-3, 272-279.
[8] I. Šipuš, A. Štrkalj, Z. Glavaš, Removal of Cr (VI) ions from aqueous solution using foundry waste material: Kinetic and equilibrium studies, Canadian Metallurgical Quarterly, 51(2012)4, 413-418.
[9] G. Yan, T. Viraraghavan, M. Chen, A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column Adsorption Science & Technology, 19(2010)1, 25-43.
[10] P. Pandey, S. S. Sambi, S. K. Sharma, S. Singh, Batch Adsorption Studies for the Removal of Cu(II) Ions by ZeoliteNaX from Aqueous Stream, Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2009 Vol I, WCECS 2009, October 20.-22. 2009, San Francisco, USA.
[11] M. M. Sekhula, J. O. Okonkwo, C. M. Zvinowanda, N. N. Agyei, A. J.Chaudhary, Fixed bed Column Adsorption of Cu (II) onto Maize Tassel-PVA Beads, Chemical Engineering & Process Technology, 3(2012)2, 1-5.
[12] N. Oztürk, D. Kavak, Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies, Journal of Hazardous Materials, B127(2005), 81–88.
[13] Y. H. Yoon, J. H. Nelson, Application of gas adsorption kinetics. Part 1. A theoretical model for respirator cartridge service time, American Industrial Hygiene Association Journal, 45(1984), 509–516.

QUALITY EVALUATION OF MATERIALS FOR THE PURPOSE OF THE CLOTHING FIT ASSESSMENT

VREDNOVANJE KVALITETE OSNOVNIH MATERIJALA U SVRHU OCJENE PRISTALOSTI ODJEVNOG PROIZVODA

Antoneta Tomljenović[1], Vedrana Šehagić[1], Slavenka Petrak[1]

[1]University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, Prilaz baruna Filipovića 28a, HR-10000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

In this paper was evaluated the quality of materials for the purpose of the designed model fit assessment during the 3D simulation of clothing, based on the values of physicaly-mechanical properties of materials determined with the level of loading and test conditions customized to real conditions of use. Testing was performed at Faculty of Textile Technology, Department of Materials, Fibers and Textile Testing, on five materials of different characteristics (different woven fabrics, knitted fabric and leather), using the existing Department's equipment by simulating the work of FAST system units and measuring - the surface mass of materials; thickness of materials with the different loads and calculation of compressibility; bending length of materials and calculation of bending rigidity; extensibility of materials under small loads and calculation of shear rigidity and formability of materials. The results were applied for the purpose of women's dresses fit evaluation through 3D computer simulation of the designed model, but also for the assessment of rigidity, flexibility, compressibility and elasticity of materials, i.e. hand and drape of materials in the finished product, estimation of its shape and tailorability. It was confirmed the validity of the modified testing methodology and justification of the application of the results obtained for garment product prototype 3D computer simulation. Visualization on the virtual body with fit evaluation also allows assessment of the applicability of certain materials for the selected model.

Keywords: quality of materials, woven fabric, knitted fabric, leather, clothing fit, 3D simulation

Sažetak

U radu je vrednovana kvaliteta osnovnih materijala u svrhu ocjene pristalosti kreiranog modela tijekom 3D simulacije odjeće, na temelju vrijednosti fizikalno-mehaničkih svojstava materijala utvrđenih uz razine opterećivanja i uvjete ispitivanja prilagođene realnim uvjetima za koje se procjenjuje ponašanje. Ispitivanje je provedeno na Tekstilno-tehnološkom fakultetu, pri Zavodu za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila na pet uzoraka materijala različitih karakteristika (tkanine različitog sirovinskog sastava, pletivo i ovčja koža), uz uporabu postojeće opreme Zavoda simulirajući rad mjernih jedinica FAST sustava mjerenjem: plošne mase materijala; debljine materijala uz različito opterećenje te izračun stlačivosti; savojne duljine materijala i izračun savojne krutosti materijala; istezljivosti materijala uz mala opterećenja i izračun smične krutosti te sposobnosti oblikovanja materijala. Dobiveni rezultati su primijenjeni u svrhu što vjerodostojnijeg ispitivanja pristalosti ženske haljine kroz računalnu 3D simulaciju budućeg modela, ali i za ocjenu krutosti, savitljivosti, stlačivosti i elastičnosti materijala, odnosno pada i nabiranja materijala u gotovom proizvodu te procjenu njegova oblika. Potvrđena je valjanost modificirane metodike ispitivanja i opravdanost primjene dobivenih rezultata za 3D simulaciju računalnog prototipa odjevnog proizvoda. Vizualizacija na virtualnom tijelu uz ocjenu pristalosti, omogućuje i ocjenu primjenjivosti pojedinih materijala za odabrani model.

Ključne riječi: kvaliteta materijala, tkanina, pletivo, koža, pristalost odjeće, 3D simulacija

UVOD

Za proizvodnju kvalitetnog odjevnog predmeta izrazito je bitan odabir odgovarajućih materijala. Kvaliteta materijala za izradu odjeće utječe na njihovu preradivost i ponašanje tijekom proizvodnje te pristalost i ponašanje gotovog odjevnog proizvoda tijekom nošenja i nakon njege. Za objektivno vrednovanje ovih teško egzaktno mjerljivih i složenih svojstava materijala primjenjuju se sofisticirani sustavi, a najpoznatiji su: KES (Kawabata Evaluation System) i FAST (Fabric Assurance by Simple Testing), primjenom kojih se na temelju egzaktnog mjerenja točno određenog niza jasno postavljenih i mjerljivih fizikalnih veličina i pokazatelja, a o kojima teško mjerljiva složena svojstva ovise, donose odgovarajuće ocjene [1-3]. Cilj rada je vrednovati karakteristike osnovnih materijala u svrhu ocjene pristalosti kreiranog modela tijekom 3D simulacije odjeće, temeljem vrednovanja fizikalno-mehaničkih svojstava materijala uz razine opterećivanja i uvjete ispitivanja prilagođene realnim uvjetima za koje se procjenjuje ponašanje, koja se razlikuju od uvjeta ispitivanja i karakterizacije fizikalno-mehaničkih svojstava plošnih materijala u svrhu utvrđivanja njihovih tehničkih karakteristika. Ispitivanje je provedeno na Tekstilno-tehnološkom fakultetu, pri Zavodu za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila (ZMVIT) na pet odabranih uzoraka materijala različitih karakteristika (tkanine različitog sirovinskog sastava, pletivo i ovčja koža) uz uporabu postojeće opreme Zavoda simulirajući rad mjernih jedinica FAST sustava mjerenjem: plošne mase materijala; debljine materijala uz različito opterećenje te izračun stlačivosti; savojne duljine materijala i izračun savojne krutosti materijala; istezljivosti materijala uz mala opterećenja i izračun smične krutosti te sposobnosti oblikovanja materijala. Dobiveni rezultati su primijenjeni u svrhu što vjerodostojnijeg ispitivanja pristalosti ženske haljine kroz računalnu 3D simulaciju budućeg modela, ali i za ocjenu krutosti, savitljivosti, stlačivosti i elastičnosti materijala, odnosno pada i nabiranja materijala u gotovom proizvodu te procjenu njegova oblika.

MATERIJALI I METODE

Materijali

Ispitivanja su provedena na pet uzoraka osnovnih materijala različitih karakteristika (tablica 1) u crnoj boji, primjenjivih za izradu ženske haljine odabrane za ocjenu pristalosti – tri tkanine različitog sirovinskog sastava, efektnom naslojenom desno-lijevom kulirnom pletivu i koži.

Tablica 1. Karakteristike primijenjenih materijala

Oznaka uzorka	Opis uzorka	Sirovinski sastav	Vez	Plošna masa (g/m^2)	Broj niti/cm (osnova/potka)
Uzorak 1	tkanina, saten	100% svila	atlasni	73,74	118/78
Uzorak 3	tkanina	96% pamuk 4% elastan	keperni 3/1	147,17	54/22
Uzorak 4	tkanina	100% pamuk	keperni 2/1	252,80	38/20
Uzorak 5	ovčja koža	periva koža	-	333,30	-

			Preplet		Broj nizova/redova
Uzorak 2	efektno naslojeno pletivo	100% poliester, nasloj: PVC	desno-lijevo kulirno pletivo	169,99	20/20

Metode

Objektivno vrednovanje pristalosti modela, ali i ocjena savitljivosti, podatnosti, istezljivosti, pada, nabiranja i sposobnosti oblikovanja materijala, primjenom KES ili FAST sustava se provodi na temelju egzaktnog mjerenja točno određenog niza jasno postavljenih i egzaktno mjerljivih fizikalnih veličina i pokazatelja o kojima ova teško mjerljiva složena svojstva ovise. Važno je istaknuti da je utvrđena funkcionalna zakonitost te ovisnost na temelju čega su postavljeni kriteriji vrednovanja i ocjene - translacijske jednadžbe, nomogrami i grafički prikazi za kvantitativnu ocjenu tkanina određenog sirovinskog sastava. U svrhu ocjene pristalosti ženske haljine kroz 3D simulaciju i postizanje čim vjerodostojnijeg prikaza računalnog prototipa na virtualnom tijelu u 3D aplikaciji PDS (Patern Design System) CAD sustava za konstrukciju i simulaciju odjeće Optitex, potrebno je poznavati fizikalno-mehanička svojstva osnovnih materijala definirana uz primjenu jednog od navedenih sustava [4, 5].

Današnji FAST razvio je CSIRO *(Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation Australia),* s primarnom namjenom ocjene kvalitete vunenih tkanina. Sastoji se od 4 mjerene jedinice – za ocjenu stlačivosti, savitljivosti, istezljivosti i dimenzijske stabilnosti [6]. Kako su u radu za pribavljanje potrebitih karakteristika različitih plošnih materijala korišteni instrumenti koji se inače primjenjuju za karakterizaciju fizikalno-mehaničkih svojstava plošnih tekstilija u svrhu utvrđivanja njihovih tehničkih karakteristika, ali simulirajući rad jedinica FAST sustava (primjenjujući mala opterećenja koja odgovaraju realnim uvjetima uporabe tijekom nošenja), u tekstu je dan usporedni prikaz metodike rada na FAST sustavu i prilagođenog ispitivanja simuliranjem njegova rada.

Stlačivost materijala

Mjeri se *debljina* materijala, d_2 i d_{100} (mm), pomoću debljinomjera uz dva različita opterećenja: 2 gf/cm² (1,96 cN/cm² ≈ 2 cN/cm²) i 100 gf/cm² (98,07 cN/cm² ≈ 100 cN/cm²). Provodi se pet mjerenja po uzorku - primjenom debljinomjera uz digitalno očitanje rezultata (FAST 1) odn. primjenom dva debljinomjera uz definirana opterećenja (slika 1). Izračunava se prosječna debljina materijala uz definirano opterećenje i *stlačivost, ST* (mm) materijala prema izrazu (1):

$$ST = d_2 - d_{100} \quad (mm) \tag{1}$$



a. FAST 1



b. Debljinomjer (ZMVIT)

Slika 1. Ispitivanje debljine materijala

Savitljivost materijala

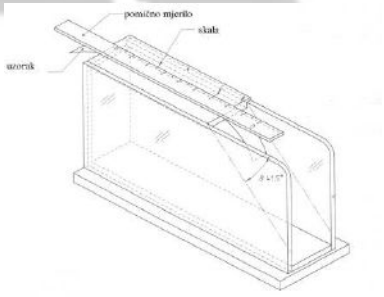
Mjeri se vrijednost *savojne duljine materijala* u smjeru duljine i širine, a izračunava *savojna krutost, B* materijala kojom iskazujemo *savitljivost*. Savojna krutost se karakterizira kao otpornost tkanine na pregibanje. Ispitivanje se provodi na 3 epruvete dimenzija 200 mm x 50 mm, s duljom dimenzijom u smjeru duljine i širine. Na svakoj epruveti se provode dva mjerenja, a rezultat iskazuje kao prosječna vrijednost šest mjerenja. Vrijednost izvučenog dijela epruvete se bilježi kada njezin rub prođe ravninu uporišta i uslijed vlastite težine savije pod kutom od 41,5° - uz digitalno očitanje rezultata (FAST 2) odn. primjenom fleksometra (slika 2). Savojna duljina jednaka je polovici duljine izvučenog dijela epruvete. Zasebno za smjer duljine i smjer širine, izračunava se savojna krutost materijala *B* (µNm) prema izrazu (2):

$$B = W \cdot L_s^{\,3} \cdot 9{,}807 \cdot 10^{-6} \qquad (2)$$

gdje su: *B* – savojna krutost (µNm), *W* – plošna masa (g/m²), *Ls* - savojna duljina (mm).



a. FAST 2



b. Fleksometar (ZMVIT)

Slika 2. Ispitivanje savitljivosti materijala

U svrhu utvrđivanja plošne mase, materijale je potrebno kondicionirati, prema zahtjevima norme (HRN ISO 3801:2003) izrezati uzorke površine 100 cm², izvagati ih (m_k), a plošnu masu izračunati prema izrazu (3):

$$W = m_k \cdot 100 \ (g/m^2) \quad (3)$$

Istezljivost materijala

Na mjernoj jedinici FAST 3 (slika 3a) ispituju se vlačna svojstva materijala na instrumentu koji radi na principu dvokrake vage. Poluga je povezana s donjom pomičnom stezaljkom i utegom, dok je gornja stezaljka nepomična. Mjeri se *istezljivost*, ε (%) ispitivanog materijala uz definirana mala opterećenja: 5 gf/cm odn. 4,9 cN/cm (ε_5); 20 gf/cm odn. 19,6 cN/cm (ε_{20}) i 100 gf/cm odn. 98,1 cN/cm (ε_{100}) - opterećenja se odnose na jediničnu širinu od 1 cm ispitivane epruvete. Epruvete dimenzija 50 mm x 200 mm za smjer duljine i širine se opterećuju uzastopno različitim opterećenjima (od manjeg k većem) i bilježe vrijednosti istezanja pri svakom opterećenju. Istezljivost uz odgovarajuće opterećenje se računa kao prosječna vrijednost 3 mjerenja zasebno za smjer duljine i širine.

Uz najmanje opterećenje od 4,9 cN/cm ispituju se i uzorci izrezani pod kutom od 45° i 145° u odnosu na smjer potke (horizontalni smjer). Izračunava se prosječna vrijednost istezanja (ε_{B5}) na osnovi 6 mjerenja (3 u svakom smjeru) i koristi za izračun *smične krutosti tkanine* (izraz 4). Pod pojmom *smične krutosti*, *G* (N/m), razumijeva se otpornost na smično deformiranje materijala uslijed istezanja, presavijanja i uvijanja.

$$G = \frac{123}{\varepsilon_{B5}} \quad (4)$$

gdje su: *G* – smična krutost (N/m), ε_{B5} - istezljivost uz optrećenje 4,9 cN/cm (%).

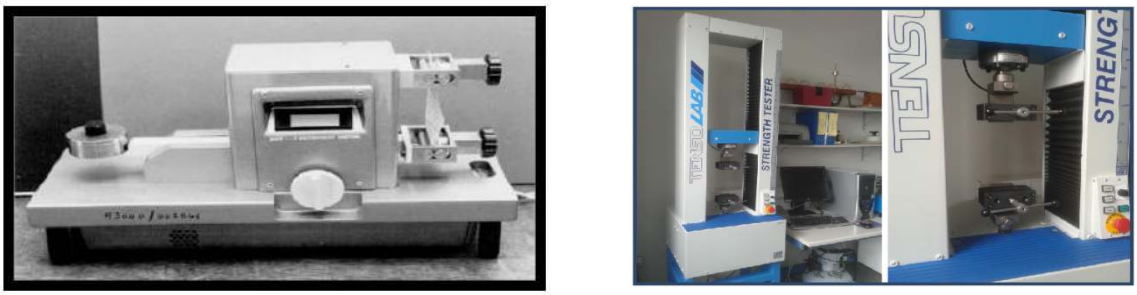
Sposobnost oblikovanja tkanine, *F* (mm²), se iskazuje kao umnožak savitljivosti *B* i relativnog istezanja tkanine, ε izmjerenog uz malo opterećenje. Sposobnost oblikovanja tkanine (FAST) se računa pomoću rezultata istezljivosti materijala utvrđenih za smjer duljine i širine pri opterećenjima od 19,6 cN/cm i 4,9 cN/cm prema izrazu (5):

$$F = \frac{(\varepsilon_{20} - \varepsilon_5) \cdot B}{14{,}7} \quad (5)$$

gdje su: ε_{20}, ε_5 – istezljivost pri definiranom opterećenju (%), *F* - sposobnost oblikovanja tkanine (mm²), *B* – savojna krutost (μNm).

Za simulaciju ispitivanja na jedinici FAST 3 primijenjena je digitalno vođena kidalica Tensolab 3000, tt. Mesdan (slika 3b). Ispitivanje uzoraka izvedeno je na epruvetama izrezanim u smjeru duljine, širine i pod kutom 45° i 315°. Kako je za ispitivanje istezljivosti uzorka u smjeru duljine i širine, na kidalici bilo neizvedivo istu epruvetu sukcesivno izložiti različitim opterećenjima (od manjeg ka većem), bilo je potrebno prirediti po 3 epruvete (kod tkanih i pletenih struktura) iz istih niti pređe duljine i širine, koje su zasebno opterećivane definiranim opterećenjem. Epruvete pripremljene za utvrđivanje istezljivosti u smjeru duljine i širine su izložene opterećenjima od 0,25 N, 1 N i 5 N, dok su epruvete pripremljene za ispitivanje pod kutom izložene ispitivanju samo uz najmanje opterećenje od 0,25 N. Pritom je udaljenost između stezaljki kidalice bila 100 mm, gornja stezaljka je pokretna, a opterećenje definirano na sljedeći način:

1. F_1 = 5 cN/cm x 5 cm (širina epruvete) = 25 cN/ 5 cm = 0,25 N/5 cm
2. F_2 = 20 cN/cm x 5 cm (širine epruvete) = 100 cN/ 5 cm = 1 N/ 5 cm
3. F_3 = 100 cN/cm x 5 cm (širina epruvete) = 500 cN/ 5 cm = 5 N/5 cm



a. FAST 3 b. Kidalica (ZMVIT)

Slika 3. Ispitivanje istezljivosti materijala

Ocjena pristalosti

Za ocjenu pristalosti modela ženske haljine primjenom računalne 3D simulacije na ljudskoj figuri u 3D aplikaciji CAD sustava Optitex se u odgovarajući izbornik unose utvrđene vrijednosti fizikalno-mehaničkih svojstava ispitivanih materijala: plošna masa, stlačivost te savojna krutost, istezljivost definirana pri opterećenju od 100 cN/cm i smična krutost za smjer duljine i širine.

REZULTATI I RASPRAVA

Vrednovanje kvalitete pet osnovnih materijala različitih karakteristika odabranih za ispitivanje pristalosti ženske haljine provedeno je uz iste uvjete ispitivanja, a rezultati prikazani tablično (tablice 2 - 4).

Tablica 2. Prosječne vrijednosti debljine ispitivanih materijala izmjerene uz opterećenje od 2 cN/cm² i 100 cN/cm² i pripadne vrijednosti stlačivosti

Uzorak	1, saten	2, pletivo	3, tkanina	4, tkanina	5, koža
d_2 (mm)	0,180	0,541	0,340	0,504	0,963
d_{100} (mm)	0,165	0,448	0,283	0,476	0,712
ST (mm)	0,020	0,100	0,050	0,030	0,250

Kako su ispitivani različiti materijali – tkanine različitog sirovinskog sastava i strukture (uzorak 1, 3 i 4), naslojeno pletivo (uzorak 2) te prirodna koža (uzorak 5) i utvrđene vrijednosti debljine materijala se razlikuju (tablica 2). Prema očekivanju su uz veći pritisak utvrđene niže vrijednosti debljine ispitivanih materijala. Izračunate vrijednosti stlačivosti ukazuju na veću voluminoznost pletiva u odnosu na odabrane tkane strukture. Kod ovčje kože je zbog specifične strukture materijala utvrđena i najveća stalčivost materijala.

Tablica 3. Plošna masa (*W*) ispitivanih materijala i prosječne vrijednosti savojne duljine (L_s) te izračunate savojne krutosti (*B*) materijala utvrđene za smjer duljine i širine

Uzorak		1, saten	2, pletivo	3, tkanina	4, tkanina	5, koža
W (g/m²)		73,71	169,99	147,17	252,80	333,30
L_s (mm)	duljina	16,5	10,5	27,5	17,5	15,0
	širina	10,0	10,0	17,0	23,0	16,0
B (μNm)	duljina	3,2	1,9	30,0	13,2	11,0
	širina	0,7	1,6	7,0	30,1	13,3

Savitljivost odn. krutost materijala je posebice važno poznavati zbog ocjene pristalosti odjevnog proizvoda. Kako su u tablici 3 prikazane prosječne vrijednosti savojne duljine materijala definirane za smjer duljine i širine, usporedbom rezultata su utvrđene veće razlike za smjer osnove i potke tkanih materijala (uzorci 1, 3 i 4), dok su kod uzoraka 2 (pletivo) i 5 (koža), uzoraka veće istezljivosti i drugačije strukture, utvrđene veoma male razlike (kod pletiva u smjeru nizova i redova, odn. kod kože u smjeru centralne osi i okomito na smjer centralne osi).
Kako i plošna masa uvelike ovisi o vrsti ispitanog materijala, potvrđeno je da uzorak 1 (svilena tkanina), najmanje debljine te velike prozračnosti, ima daleko najmanju plošnu masu, dok prirodna koža (uzorak 5), materijal vrlo kompaktne stukture i veće debljine ima najveću plošnu masu. U tablici 3 su prikazani i rezultati izračunate savojne krutosti ispitivanih materijala, vrijednosti ovisne o savojnoj duljini uzoraka te utvrđenoj plošnoj masi. Sukladno izmjerenim vrijednostima savojne duljine, utvrđeno je i da se savojna krutost tkanih materijala (uzorci 1, 3 i 4) razlikuje za smjer osnove i potke, dok su kod uzoraka 2 (pletivo) i 5 (koža), utvrđene veoma male razlike. S tim u vezi za očekivati bi bilo da s povećanjem plošne mase materijala dolazi i do povećanja savojne krutosti. No, meka ovčja koža, iako najdeblja i najteža (uzorak 5), zbog za nju specifične mekoće, je manje krutosti od primjerice tkanine (uzorak 4). Kod tkanog uzorka 3 uočeno je da udio elastanskih vlakana (uvedenih u smjeru potke) svakako utječe na smanjenje krutosti tkanine u smjeru širine. Najfiniji materijali 1 i 2 (saten i naslojeno efektno pletivo) su očekivano najmanje krutosti, što nam posljedično ukazuje na to da će ti materijali biti mekšeg opipa i imati najbolji pad.

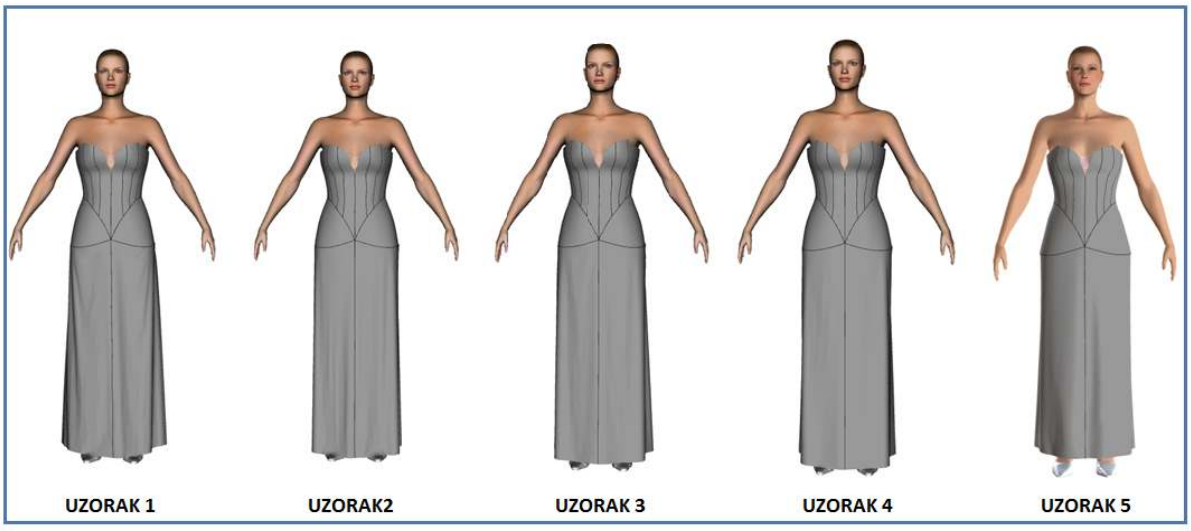
Tablica 4. Prosječne istezljivosti materijala (ε_5, ε_{20} i ε_{100}) utvrđene uz opterećenje (0,25; 1 i 5 N), prosječne istezljivosti (ε_{B5}) utvrđene na uzorcima izrezanim pod kutom od 45° i 315° uz opterećenje od 0,25 N, izračunate vrijednosti sposobnosti oblikovanja (F) materijala za smjer duljine i širine te smične krutosti (G) materijala

Uzorak		1, saten	2, pletivo	3, tkanina	4, tkanina	5, koža
ε_5 (%)	duljina	0,4	2,3	0,5	0,6	2,0
	širina	0,7	7,1	2,2	0,1	1,1
ε_{20} (%)	duljina	1,2	8,3	0,7	0,8	5,9
	širina	1,6	26,6	4,9	0,4	3,4
ε_{100} (%)	duljina	2,8	27,9	1,1	2,6	14,9
	širina	4,2	114,3	18,3	2,4	7,7
ε_{B5} (%)		8,1	5,5	2,5	2,4	1,2
F (mm²)	duljina	0,17	0,77	0,40	0,17	2,89
	širina	0,04	2,12	1,28	0,61	2,08
G (N/m)		15	22	49	50	102

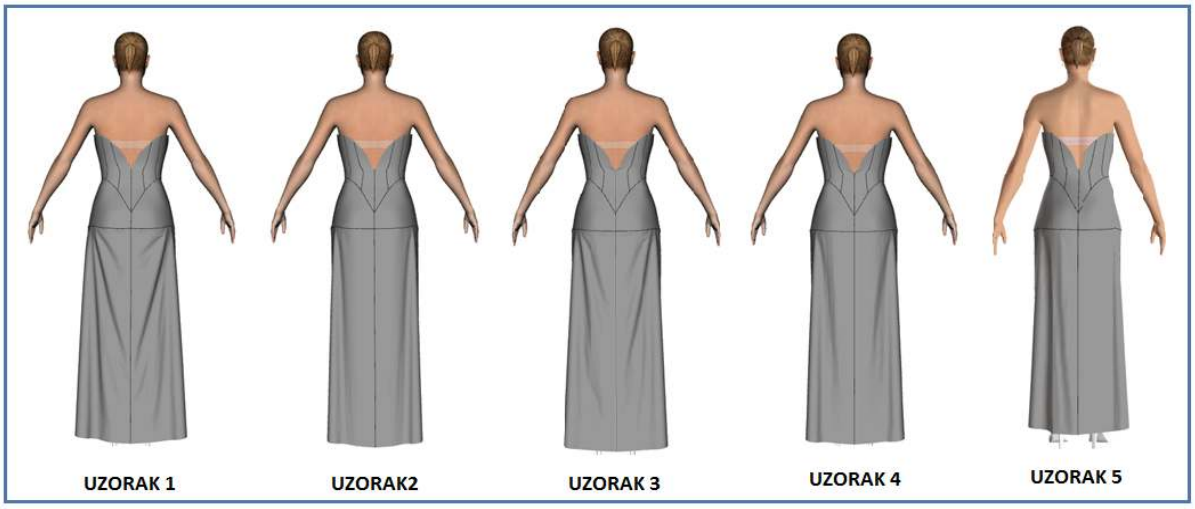
Kod svih ispitanih materijala je, prema očekivanju, u smjeru duljine i širine utvrđeno veće istezanje s povećanjem opterećenja (tablica 4). Za tkanine je karakteristična veća istezljivost u dijagonalnom smjeru u odnosu na smjer duljine i širine [7]. To je, uz najmanje opterećenje, i potvrđeno kod tkanih uzoraka 1 i 4. Kod tkanog uzorka 3, s dodatkom elastanskih vlakana u smjeru potke, u smjeru širine je utvrđena veća istezljivost. Pletiva su u odnosu na tkanine veće istezljivosti [7], a istezljiva su u svim smjerovima (duljina, širina i dijagonalnom) što je i potvrđeno rezultatima kod uzorka 2. Koža zbog svoje specifične strukture, iako veće čvrstoće, je veoma elastična i veće istezljivosti u smjeru duljine (u smjeru centralne osi). Prema očekivanju fina svilena tkanina u atlasnom vezu (uzorak 1) pokazuje najmanju istezljivost uz sva primijenjena opterećenja.

Temeljem izmjerenih vrijednosti, za sve ispitivane materijale izračunate su vrijednosti sposobnosti oblikovanja i smične krutosti (tablica 4). Na rezultate sposobnosti oblikovanja materijala utječu vrijednosti istezanja (izmjerene uz dva manja opterećenja) i savojna krutost. Utvrđeno je da je sposobnost oblikovanja pletiva (uzorak 2) bolja u smjeru širine, u kojem ispitano pletivo pokazuje i najveću istezljivost. Isto vrijedi i za tkani uzorak 3 koji je istezljiviji u smjeru potke (zbog dodatka elastanskih vlakana). Koža je istezljivija u smjeru uzdužne osi [8] što utječe i na veću sposobnost oblikovanja materijala u smjeru duljine. Poznato je da su materijali niske smične krutosti skloniji deformabilnosti, dok se materijali izrazito velike smične krutosti teže trodimenzionalno oblikuju. Iz rezultata prikazanih u tablici 4 je vidljivo da finiji uzorci 1 (svilena tkanina) i 2 (pletivo), zbog najviše utvrđene prosječne istezljivosti u dijagonalnom smjeru, su i najmanje smične krutosti. Kod ostalih uzoraka materijala s smanjenjem istezljivosti u dijagonalnom smjeru se i smična krutost povećava.

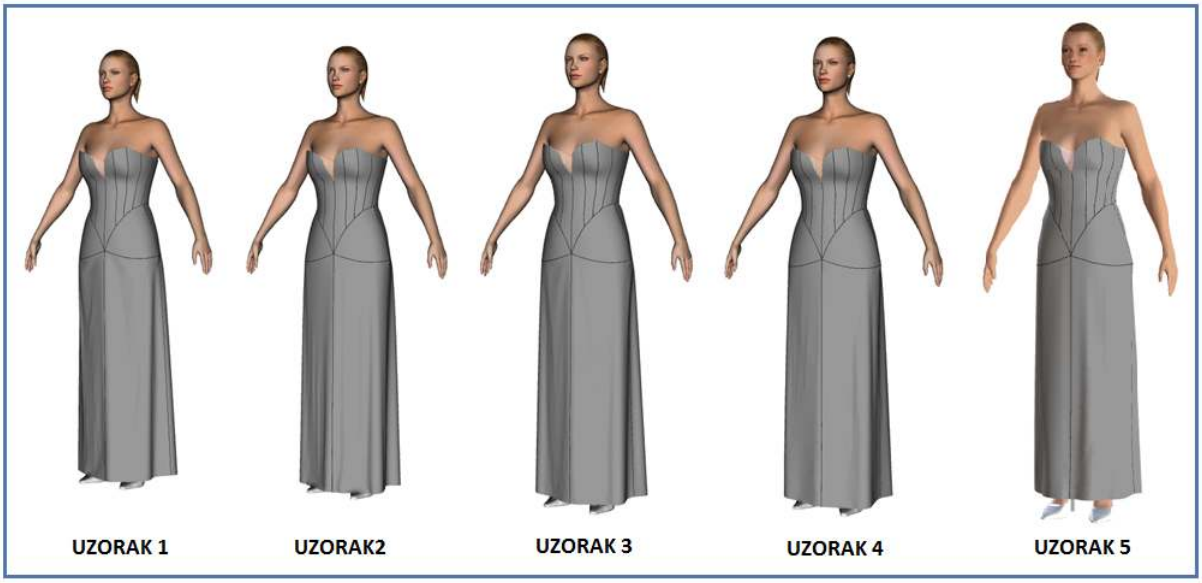
U svrhu ocjene pristalosti modela ženske haljine je za svaki ispitivani materijal zasebno u 3D aplikaciju CAD sustava Optitex neophodno unijeti definirane parametre kvalitete te ih konvertirati u vrijednosti prepoznatljive sustavu. 3D simulacija računalnog prototipa kroz vizualizaciju gotovog proizvoda na virtualnom tijelu uz ocjenu pristalosti, omogućuje i ocjenu primjenjivosti pojedinih materijala za odabran model. Promjene uvjetovane primjenom različitih osnovnih materijala vidljive su u donjem dijelu haljine odn. suknji prototipa na slici 4.



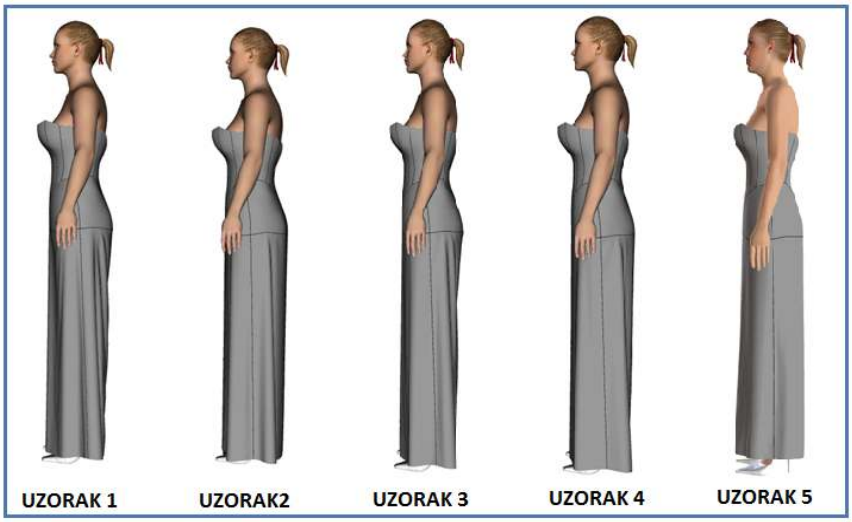
a.



b.



c.



d.

Slika 4. a.-d. Prikaz pristalosti modela ženske haljine uz primjenu različitih materijala

3D simulacija izgleda odjevnog proizvoda vjerodostojno prikazuje pristalost, ali i pad donjeg dijela haljine projektirane iz različitih materijala (slika 5).



Slika 5. Prikaz drapiranja donjeg dijela ženske haljine, odnosno formiranja nabora na duljini uz primjenu različitih materijala

Na slici 4 je vidljivo da lagana svilena tkanina u atlasnom vezu označena kao uzorak 1, primijenjena na modelu duge haljine, pada uz formiranje dosta nabora. Uzorak 2 odnosno pletivo korišteno za donji dio haljine na duljini kroja prema slici simuliranog modela ukazuje na mogućnost velikog istezanja materijala. Primjeri modela izrađenog u tkanom materijalu kepernog veza sirovinskog sastava: mješavine pamuka i elastanskih vlakana (uzorak 3), ukazuju na deformiranje donjeg dijela haljine i neodgovarajući odabir materijala. Pogledamo li model izrađen u grubljoj pamučnoj tkanini (uzorak 4), vidljivo je da teži i kompaktniji materijal daje poželjniji pad donjeg dijela haljine, ali i nedovoljno nabiranje. Prirodna koža je vrlo čvrst ali i istezljiv materijal, posebice u smjeru duljine, i pada s relativno jasno naznačenim naborima. Slika 5 prikazuje drapiranje donjeg dijela haljine i formirnje oblika donjeg ruba, a različit izgled zasjenjene površine nam sugerira i pad pojedinih materijala. Lakši materijali se lakše drapiraju, boljeg su pada i slijede liniju tijela, dok teži materijali na donjem dijelu haljine daju manje ravnomjernih nabora.

ZAKLJUČAK

U radu je vrednovana kvaliteta osnovnih materijala u svrhu ocjene pristalosti kreiranog modela tijekom 3D simulacije odjeće na temelju vrijednosti fizikalno-mehaničkih svojstava materijala, utvrđenih uz razine opterećivanja i uvjete ispitivanja prilagođene realnim uvjetima za koje se procjenjuje ponašanje. Ispitivanje je provedeno na Tekstilno-tehnološkom fakultetu, pri Zavodu za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila na pet uzoraka materijala različitih karakteristika uz uporabu postojeće opreme Zavoda simulirajući rad mjernih jedinica FAST sustava, dok je ispitivanje pristalosti modela izvođenjem 3D simulacija izvedeno na CAD sustavu za konstrukciju i simulaciju odjeće u Zavodu za odjevnu tehnologiju. Potvrđena je valjanost modificirane metodike ispitivanja kroz analizu stlačivosti, savitljivosti i istezljivosti materijala te opravdanost primjene dobivenih rezultata za 3D simulaciju računalnog prototipa odjevnog predmeta. Vizualizacija na virtualnom tijelu uz ocjenu pristalosti, omogućuje i ocjenu primjenjivosti pojedinih materijala za odabrani model.

LITERATURA

[19] M. Bona, Textile Quality – Physical methods of product and process control, Textilia, Biella 1994.
[20] B. P. Saville, Phisical testing of textiles, The Textile Institute, Woodhead Publishing, Cambridge England 1999.
[21] J. Geršak, Mehanske in fizikalne lastnosti tekstilnih materijalov, Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Maribor, 2006.
[22] S. Petrak, B. Glavica, J. Geršak, M. Mahnić, D. Rogale, D. Ujević, Garments Prototype Development Using an Innovative Computer Technology, Book of Proceedings of the 5th International Textile, Clothing and Design Conference – Magic World of Textiles, (Ed. Z. Dragčević), Faculty of Textile Technology University of Zagreb, October 3rd – 6th, 2010., Dubrovnik, Croatia, pp. 488-493
[23] V. Šehagić, Vrednovanje svojstava materijala u svrhu 3D simulacije ženske haljine, 17. međunarodna konferencija tiskarstva, dizajna i grafičkih komunikacija Blaž Baromić 2013, (Ur. M. Mikota), Hrvatsko društvo grafičara, 02.-05.10., 2013., Senj, Hrvatska, str. 611-626 (mentor: izv.prof.dr.sc. A. Tomljenović)
[24] A. Hursa, D. Rogale, J. Geršak, FAST mjerni sustav za objektivno vrednovanje mehaničkih i fizikalnih svojstava tkanina, Tekstil, 47 (1998.) 8, str. 401-408
[25] R. Čunko, E. Pezelj, Tekstilni materijali, Zrinski d.d., Čakovec, 2002.
[26] A. Tomljenović, J. Akalović, Otpornost kože na djelovanje vlačnih opterećenja, Koža & obuća, 60 (2013.) 11-12, str. 24-26

MATRIB 2014
International conference on materials, tribology, recycling
Vela Luka, 26 - 28 June 2014

DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF PRODUCTION OF FLAX FIBER REINFORCEMENTS FOR BIOCOMPOSITE MATERIALS

RAZVOJ I OPTIMIRANJE POSTUPKA IZRADE OJAČALA OD LANENIH VLAKANA ZA BIOKOMPOZITNE MATERIJALE

Antoneta Tomljenović[1], Željko Knezić[1], Ružica Brunšek[1], Kristina Rusak[1], Morana Krstić[1]

[1] University of Zagreb Faculty of Textile Technology, Prilaz baruna Filipovića 28a, HR-10000

Preliminary notice/Prethodno priopćenje

Abstract

The mechanical properties of fiber reinforced composites depends on the type and characteristics of the components – the type of fiber and matrix, the fiber orientation, the type of matrix reinforcement and the quality of adhesion between matrix and reinforcement. Knowing that the technical flax fibers are extremely resistant to tensile load and that due to the relatively low specific density contribute to reducing the weight of composites, the paper presents the results related to the development and optimization of the process for producing the reinforcements from flax fibers based on previous research and published results within research directed to the *development of high performance bio-composites reinforced with cellulose fibers from domestic sources*. It is improved the process of production: a) of highly oriented parallel ribbon-shaped yarns without twist (roving yarn) for woven reinforcements and b) of woven reinforcement cloth in plane wave similar to the standard glass-fiber reinforcements. Technical fibers of cultivar Viola planted at the location Križevci, of defined length, fineness, breaking force, elongation, breaking strength and module of elasticity were used for woven reinforcements. With the purpose of production of roving yarn of higher fineness, lower thickness, more equal diameter and better oriented fibers, it was carried out, with prior removal of short fibers, parallelizing of fibers slivers of equal mass and their linking trough pre-wet process using for this purpose-made device. Following the examples of standard reinforcements made of glass fibers, 2D reinforcement in plane wave of lower thickness and higher number of threads per cm was woven on the waving loom, with the purpose of comparing the unsaturated polyester resin based composites reinforced with glass and flax fibers.

Keywords: bio-composite materials, technical bast fibers, flax roving, woven reinforcement, optimization of production, property characterization

Sažetak

Mehanička svojstva vlaknima ojačanih kompozita ovise o vrsti i svojstvima gradbenih komponenti odn. vrsti vlakana i matrice, o usmjerenosti vlakana, načinu ojačanja matrice te kvaliteti adhezije između matrice i ojačala. Znajući da su tehnička lanena vlakna iznimno otporna na vlačna opterećenja te da zbog relativno male specifične gustoće doprinose smanjenju mase gotovih kompozita, u radu su prikazani rezultati vezani uz razvoj i optimiranje postupka izrade ojačala iz lanenih vlakana, a temeljeni na prethodno provedenim istraživanjima i publiciranim rezultatima u okviru istraživanja usmjerenih uz *razvoj visokovrijednih biokompozita s ojačalom od celuloznih vlakana iz domaćih izvora*. Razrađen je postupak izrade: a) visoko orijentirane neuvijene pređe iz paraleliziranih lanenih vlakana (roving pređe) za izradu tkanih ojačala i b) tkanih ojačala u platnenom vezu po uzoru na standardna ojačala iz staklenih vlakana. U istraživanju su primijenjena tehnička lanena vlakna iz kultivara Viola zasijanog na lokaciji Križevci, definirane duljine, finoće, prekidne sile i istezljivosti te pripadajuće čvrstoće i modula elastičnosti. U svrhu izrade roving pređe veće finoće, manje debljine i ravnomjernijeg promjera te bolje orijentiranosti vlakana provedeno je, uz prethodno intenzivno iščešljavanje (uklanjanje kraćih vlakana), usmjeravanje i paraleliziranje, njihovo povezivanje u roving pređu uz prednamakanje pramena vlakana jednake mase u toploj vodi i međusobno sljepljivanje (bez škrobnog nanosa) primjenom u tu svrhu izrađenog uređaja. Primjenom uređaja za izradu tkanih struktura prilagođenog specifičnoj namjeni, iz lanene roving pređe otkano je 2D ojačalo u platnenom vezu manje debljine i većeg broja niti na jediničnoj duljini, a sa svrhom realne usporedbe svojstava kompozitnih materijala s poliesterskom matricom višeslojno ojačanih ojačalom iz staklenih vlakna i lanenih vlakna približno istih dimenzijskih i konstrukcijskih karakteristika (debljine, broja niti/cm).

Ključne riječi: biokompozitni materijali, tehnička lanena vlakna, lanena roving pređa, tkano ojačalo, optimiranje izrade, karakterizacija svojstava

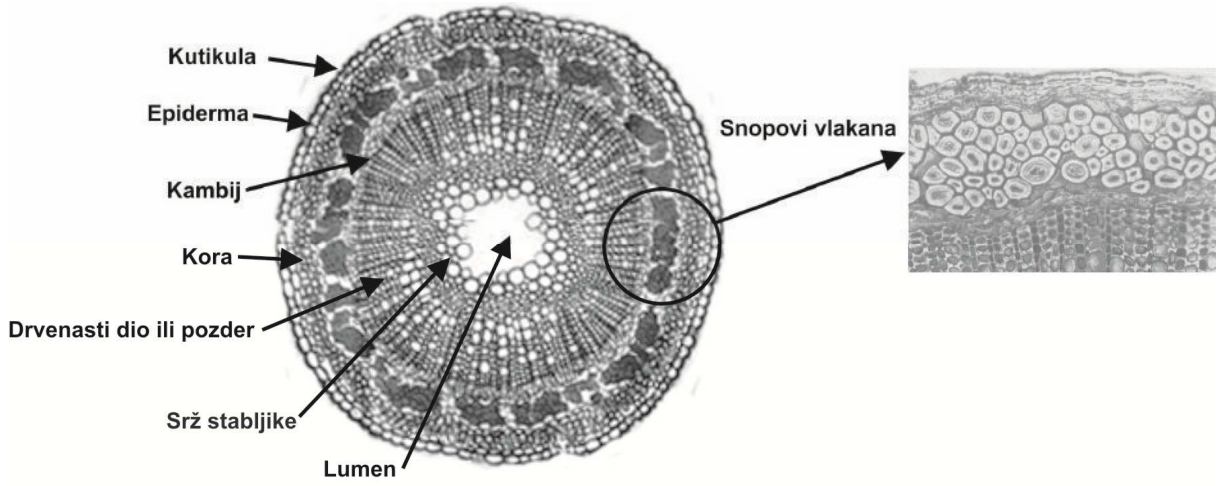
UVOD

Lanena vlakna pripadaju skupini prirodnih celuloznih vlakana, a dobivaju se iz stabljike jednogodišnje biljke običnog ili plavog lana, *Linum usitatissimum*. Rod Linum obuhvaća više od 200 vrsta, neke od njih uzgajaju se s ciljem dobivanja sjemenki za preradu u laneno ulje (sjemenski ili uljni lan), a za dobivanje vlakana uzgaja se predivi lan.
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 [1]. Danas je u Hrvatskoj uzgoj lana (kao i konoplje) većma orijentiran proizvodnji ulja, pri čemu je odabir kultivara biljke predodređen čim većem prinosu sjemena. Sjemenski lan karakteriziraju razgranate biljke s većim prinosom sjemena, kraćih stabljika s manjim prinosom, uglavnom, kraćih vlakana [2] s manjim udjelom celuloze. Uz celulozu, stabljična vlakna sadrže i hemicelulozu, pektin, voskove i masnoće, lignin, vodotopljive tvari i drvenasti ostatak biljke. U tablici 1 dan je prikaz kemijskog sastava nekih stabljičnih vlakna.

Tablica 1. Kemijski sastav stabljičnih vlakna [1, 3-7]

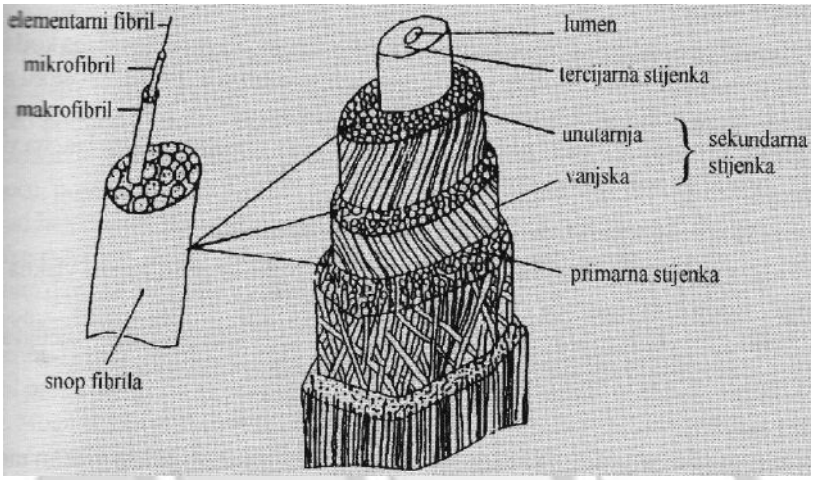
Vrsta vlakna	Celuloza (%)	DP celuloze	Hemi-celuloza (%)	Lignin (%)	Pektin (%)	Vosak i masti (%)	Minerali i pepeo (%)	Voda (%)
Lan	64,1-71,9	2500	18,6-20,6	2,0-2,2	1,8-2,3	1,7	1-2	8-12
Lan, sjemenski	43-47	-	24-26	21-23	-	-	5	-
Kudjelja	70,2-74,4	2200	17,9-22,4	3,7-5,7	0,9	0,8	0,8	6-12
Juta	61-71,5	1900	13,6-20,4	11,8-13	0,2	0,5	0,5-2	12-13

Lignini s celulozom, posebice starenjem biljke, tvore čvrstu i žilavu građu staničnih stijenki čime se povećava otpornost vlakna na vlak, ali im se smanjuje elastičnost. 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).



Slika 1. Poprečni presjek stabljike lana [1]

Tehničko laneno vlakno sastavljeno je od velikog broja elementarnih vlakana (i preko 20000) koja su međusobno slijepljena unutarnjim pektinom. Duljina im može biti različita – od nekoliko desetaka cm do duljine stabljike. Elementarno laneno vlakno sadrži primarnu, sekundarnu i tercijarnu stjenku, a u središnjem dijelu je lumen (slika 2). Vanjski sloj čini tzv. intercelularna tvar, pretežito građena od pektina koji povezuje vlakna. Vanjska primarna stjenka je tanka, a izgrađena je od mrežasto raspoređenih fibrila. Sekundarnu stjenku čini više slojeva celuloze u kojima su celulozni fibrili helikoidalno smješteni i nagnuti pod različitim kutovima s obzirom na os vlakna. Vanjski sloj sekundarne stjenke je uvijen pod kutom od 10°, a unutarnji slojevi pod kutom od 5° u odnosu na uzdužnu os vlakna. Visoko orijentirana fibrilarna struktura i sređenost elementarnih vlakna čini lanena vlakna iznimno otpornim na vlačna opterećenja, pa se ova vlakna ubrajaju u najjača prirodna vlakna [1, 8].



Slika 2. Shematski prikaz građe elementarnog lanenog 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. Nakon močenja stabljike se ispiru i suše. Suhe stabljike se podvrgavaju mehaničkim obradama - stupanju, trlenju i grebenanju [1, 8].

Sva prirodna vlakna, pa tako i stabljična, i unutar istog uzorka, pokazuju visoku varijabilnost svojstva koja su uvjetovana i varijabilnostima njihove mikrostrukture. Kvaliteta vlakana je uvjetovana: uvjetima rasta i uzgoja biljke (uključujući i kultivar biljke, geografsku lokaciju, klimatske uvjete, karakteristike tla i primjenu agrotehničkih mjera), načinom prerade stabljike i izolacije vlakana (uključujući i starost biljke, dio stabljike iz koje su izolirana, način močenja, stupanja i češljanja) i preradom vlakana u oblik pređe (predene ili roving pređe), netkanih i tkanih struktura. Za ojačala kompozita visoke kvalitete preporuča se koristiti vlakna dobivena čim jednostavnijim postupkom močenja uz minimalan udio mehaničkih obrada te koristiti ojačala visokog stupnja orijentiranosti i usmjerenosti vlakna. Povećanje uvoja u pređi u pravilu loše utječe na svojstva gotovih kompozita, uključujući pritom lošiju impregnaciju smolom, smanjenu promočivost, povećanu mogućnost stvaranja pora unutar pređe i značajnog smanjenja vlačne čvrstoće uslijed smanjenja orijentacije vlakana. Stoga, a u svrhu postizanja zadovoljavajućeg kompromisa između navedenih zahtjeva, se za ojačanje kompozita najčešće primjenjuju

vlakna priređena u oblik pramena visoke orijentiranosti, roving pređe (neuvijene pređe iz paraleliziranih vlakna) te finije predene pređe [9, 10]. Pritom se za proizvodnju pređe iz stabljičnih vlakna uobičajeno primjenjuje industrijski postupak suhog predenja za predene pređe i mokrog predenja za pripravu roving pređe, kojim se dobivaju pređe veće kompaktnosti i čvrstoće. Tijekom izrade roving pređe, mokra kompozitna vlakna prolaze kroz vruću vodu, zaostali pektini se omekšavaju, a pređa oblikuje i usmjerava prolaskom između valjaka [11].
Na mikrostrukturu tkanih ojačala utječe kompaktnost vlakana u pređi, finoća i jednolikost poprečnog presjeka pređe, kompaktnost pređe u tkanini te jednolikost raspodjele i orijentacija vlakna u tkanoj strukturi. Za izradu tkanih ojačala biokompozita poželjno je koristiti čim dulja stabljična vlakna, dok su za izradu netkanih ojačala, ojačanja vlaknima uz primjenu termoplastičnih matrica, primjenjiva i kraća vlakna.

Mehanička svojstva vlaknima ojačanih kompozita ovise o vrsti i svojstvima gradbenih komponenti odn. vrsti vlakana i matrice, o usmjerenosti vlakana, načinu ojačanja matrice te kvaliteti adhezije između matrice i ojačala. Znajući da su tehnička lanena vlakna iznimno otporna na vlačna opterećenja te da zbog relativno male specifične gustoće (1,45 g/cm^3) doprinose smanjenju mase gotovih kompozita, u radu su prikazani rezultati vezani uz razvoj i optimiranje postupka izrade ojačala iz lanenih vlakana predivog lana, a temeljeni na prethodno provedenim istraživanjima i publiciranim rezultatima [12] u okviru istraživanja usmjerenih uz *razvoj visokovrijednih biokompozita s ojačalom od celuloznih vlakana iz domaćih izvora*. Razrađen je postupak izrade: a) visoko orijentirane neuvijene pređe iz paraleliziranih lanenih vlakana (roving pređe) za izradu tkanih ojačala i b) tkanih ojačala u platnenom vezu po uzoru na standardna ojačala iz staklenih vlakana u laboratorijskim uvjetima.

MATERIJALI I METODE

U istraživanju su primijenjena tehnička lanena vlakna iz kultivara Viola (Van de Bilt Zaden, Nizozemska) zasijanog 2009. godine na lokaciji Križevci. 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. Uzgoj predivog lana i prerada stabljike do vlakana 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 2) na uzorku od 300 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 kidalici za vlakna Vibrodyn 400 tt. Lenzing te izračunom vlačne čvrstoće i modula elastičnosti.

Radni parametri instrumenata su 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 brzinu istezanja od 3 mm/min i duljinu ispitivanog uzorka od 5 mm.

Tablica 2. Karakterizacija svojstava tehničkih lanenih vlakana kultivara Viola, uzgoj 2009.

Duljina	$\overline{x}$ [cm]	31,49
	V [%]	18,46
Finoća	$\overline{x}$ [dtex]	36,46
	V [%]	25,40
Prekidna sila	$\overline{x}$ [cN]	315,94
	V [%]	30,68
Specifična čvrstoća	$\overline{x}$ [cN/tex]	89,55
	V [%]	34,88
Prekidno istezanje	$\overline{x}$ [%]	4,49
	V [%]	15,89
Modul elastičnosti	$\overline{x}$ [cN/tex]	1516,00
	V [%]	32,60
Broj mjerenja	300	

$\overline{x}$ - aritmetička sredina, V – koeficijent varijacije

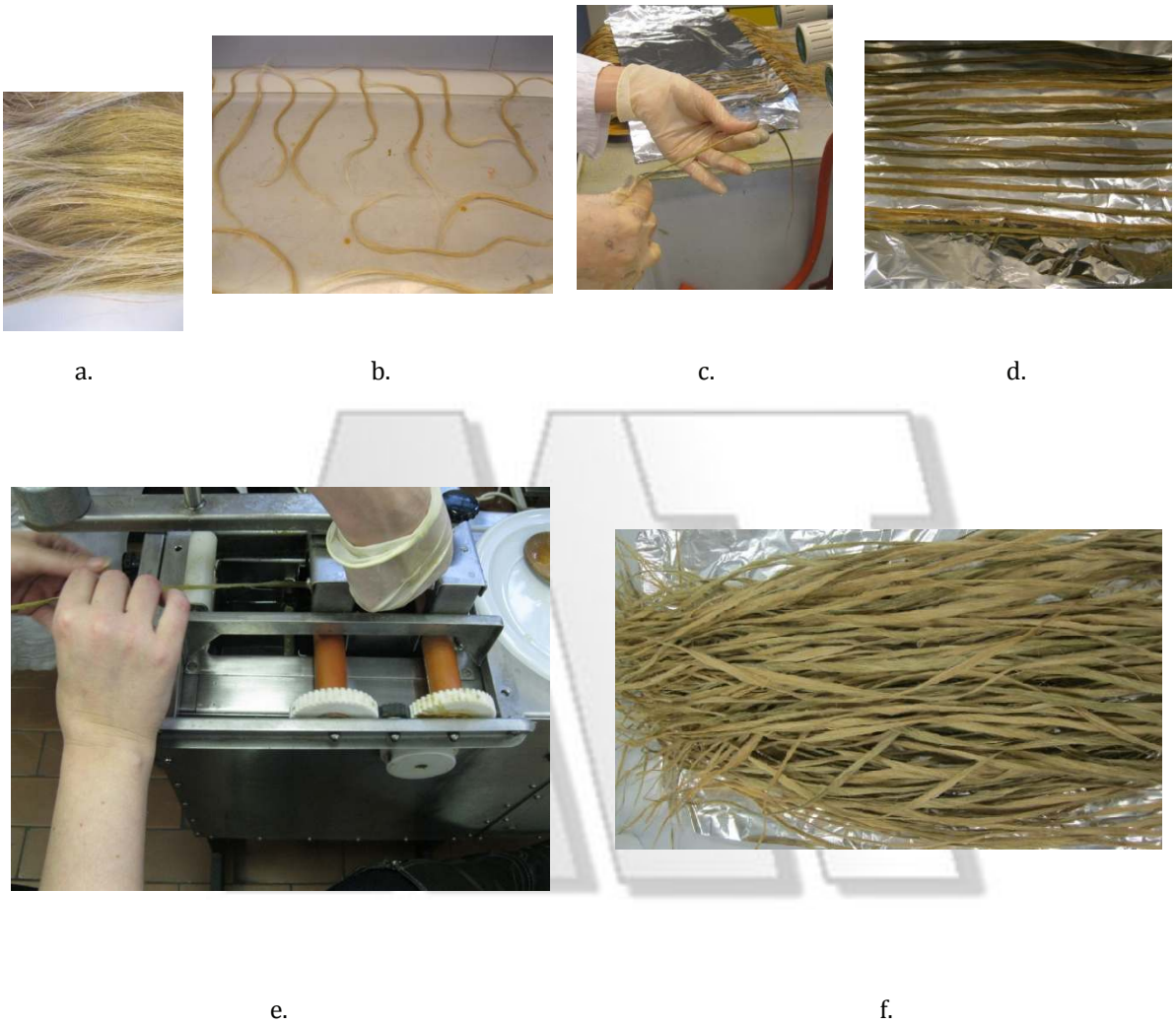
REZULTATI I RASPRAVA

Optimiranje postupka izrade lanene roving pređe i karakterizacija

S obzirom na ograničenu duljinu vlakana, a sa svrhom priprave visoko orijentirane neuvijene pređe iz paraleliziranih vlakana - roving pređe u prethodnim istraživanjima [12] je provedeno škrobljenje snopića vlakana jednake mase s prednamakanjem u vodi. Iz uzorka tehničkih vlakna su odvajani snopići vlakana mase od 0,5 g i duljine 50 do 60 cm. Zbog velike nejednolikosti i neravnomjerne raspoređenosti vlakana u snopićima (posebice na rubnim dijelovima), spajana su dva snopića vlakana u jedan čime je osigurana veća jednolikost 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 (slika 3). Škrobljenje je provedeno na laboratorijskom škrobljarskom uređaju u tri faze: namakanje pređe u škrobnu masu (temperatura: 70 °C, koncentracija škrobnog sredstva: 2,5 %), cijeđenje i sušenje (temperatura: 100 °C) prijelazom preko grijanog cilindra, a sa svrhom priprave što kompaktnije neuvijene pređe iz paraleliziranih vlakna odn. njihova povezivanja.

Na ovaj način je dobivena relativno gruba pređa finoće 1450 tex, nejednolikog promjera, velike voluminoznosti i debljine. Njezinom primjenom za izradu tkanih ojačala dobiveni su proizvodi značajno veće debljine u usporedbi s standardnim tkanim ojačalima izrađenim iz staklene roving

pređe i gustoće od 2 niti osnove i potke po cm. Dodatno je, zbog visokih sorpcijskih svojstava prirodnih celuloznih vlakna, došlo do značajnog povećanja mase ojačala apsorbiranim škrobnim nanosom.



a. b. c. d.

e. f.

Slika 3. Priprema tehničkih lanenih vlakna i izrada roving pređe: a. očišćena i paralelizirana vlakna, b. priređeni snopići vlakna, c. i d. prednamakanje snopića vlakana i njihovo spajanje, e. proces škrobljenja, f. lanena roving pređa nakon škrobljenja [12]

Analizom karakteristika tržišno dostupnih proizvoda utvrđeno je da je roving pređa iz lanenih vlakna najčešće dostupna u finoći 200, 400, 500, 1000 i 2000 tex. Primjenom pređa finoće do 1000 tex, ovisno o vezu i vrsti tkanog ojačala (2D, UD 0° i UD 90°), postiže se plošna masa tkanog ojačala od 200 do 580 g/m^2.
Stoga je u nastavku istraživanja s ciljem optimiranja postupka izrade ojačala iz lanenih vlakana, a u svrhu izrade roving pređe veće finoće, manje debljine i ravnomjernijeg promjera te bolje orijentiranosti vlakana provedeno uz prethodno intenzivno iščešljavanje (uklanjanje kraćih

vlakana), usmjeravanje i paraleliziranje vlakna, njihovo povezivanje u roving pređu uz prednamakanje pramena vlakana jednake mase u toploj vodi i međusobno sljepljivanje (bez škrobnog nanosa) primjenom u tu svrhu izrađenog uređaja.

Pritom su u svrhu zadržavanja približno jednake mase vlakna na jediničnoj duljini tkanog ojačala, ali uz dvostruko veću gustoću niti (3,5 - 4 niti/cm), izdvajani snopići vlakana od 0,5 g te vlakna jednoliko raspoređena na dvostrukoj duljini (s ciljem dobivanja pređe finoće oko 600 - 650 tex). Snop vlakna je namočen u hladnoj vodi te razvučen na duljinu ca 90 – 100 mm te u vremenu od 8 - 10 s izložen djelovanju vode temperature 70 °C u svrhu omekšavanja zaostalih pektina u lanenim vlaknima. Na taj način pripremljen snop vlakna položen je u utor (širine 2,5 mm i duljine 1,5 m) na podlozi uređaja za formiranje niti pređe. Uz opterećenje od 1 kg i 6 uzastopnih prolaza pritisnim dijelom uređaja s kotačićem širine jednake širini utora provedeno je završno oblikovanje pređe te naknadno sušenje na sobnoj temperaturi (slika 4).



a.



b.



c.



d.



e.



f.



g.



h.



i.



j.

Slika 4. Priprema tehničkih lanenih vlakna i izrada roving pređe optimiranim postupkom: a. uzorak lanenih vlakna, b. češljanje, paraleliziranje i uklanjanje kratkih vlakna, c. raspored vlakna na dvostrukoj duljini, d. i e. namakanje snopića vlakana u vodi i formiranje niti, f. prednamakanje u toploj vodi, g. i h. oblikovanje niti, i. sušenje, j. pripravljena lanena roving pređa

Visoko orijentiranoj neuvijenoj pređi iz paraleliziranih lanenih vlakana (roving pređi) pripravljenoj primjenom modificiranog postupka izrade (uzorak 2), utvrđene su finoća i vlačna svojstva:

- *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 kidalici Tensolab 300 tt. Mesdan uz 20 mjerenja, duljinu ispitivanog uzorka od 100 mm i brzinu istezanja od 500 mm/min.

te su u tablici 3 uspoređene s prethodno dobivenim rezultatima na uzorku 1 [12].

Tablica 3. Karakterizacija svojstava lanene roving pređe

Roving pređa	Finoća [tex]	Prekidna sila		Prekidno istezanje	
Uzorak 2	600	$\overline{x}$ [N]	93,06	$\overline{x}$ [%]	1,58
		V [%]	26,83	V [%]	37,89
Uzorak 1 [12]	1400	$\overline{x}$ [N]	142,48	$\overline{x}$ [%]	2,43
		V [%]	33,08	V [%]	36,03

$\overline{x}$ - aritmetička sredina, V – koeficijent varijacije

Optimiranjem postupka izrade lanene roving pređe u laboratorijskim uvjetima dobivena je pređa definiranog promjera, male debljine, dvostruko veće finoće i zadovoljavajuće vlačne čvrstoće uz približnu jednaku varijabilnost svojstava, a bez primjene škrobnog nanosa za povezivanje kratkih vlakna.

Optimiranje postupka izrade tkanih ojačala i karakterizacija

Sa svrhom realne usporedbe svojstava kompozitnih materijala s poliesterskom matricom višeslojno ojačanih tkanim ojačalom iz staklenih vlakna i lanenih vlakna približno istih dimenzijskih i konstrukcijskih karakteristika (debljine, broja niti/cm), u radu je optimiran postupak izrade tkanog ojačala iz lanene roving pređe primjenom uređaja za izradu tkanih struktura prilagođenog specifičnoj namjeni.

U okviru prethodnih istraživanja tkano ojačalo 2D (kod kojeg su i osnova i potka iz lanene roving pređe) ručno je otkano u platnenom vezu na vertikalno postavljenom okviru za tkanje [12], u koji su uvedene osnovine niti lanene roving pređe i utkane istim potkinim nitima (slika 5) uz gustoću od dvije niti/cm. 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.



a. b.

Slika 5. Tkanje ojačala na okviru za tkanje: a. uvedene osnovine niti, b. ispreplitanje osnovinih i potkinih niti roving pređe [12]

U nastavku istraživanja, optimiranjem postupka izrade tkanog ojačala iz lanene roving pređe ručno je otkano 2D ojačalo u platnenom vezu manje debljine, približno jednake plošne plošne mase i većeg broja niti na jediničnoj duljini primjenom horizontalnog tkalačkog stana s dva lista prilagođenog specifičnoj namjeni (radne širine: 100 cm; tvorbe zijeva u visini ca 6 cm; s mehanizmom koji pri stvaranju zijeva otpušta niti odn. nadoknađuje duljinu kojom se stvorio zijev jer se kod stvaranja zijeva ne smije povećavati napetost) .



a. b.



c.



d.

Slika 6. Tkanje ojačala na prilagođenom horizontalnom tkalačkom stanu: a. priprava osnove, b. uvođenje osnove, c. uvedena osnova d. tkanje na tkalačkom stanu

Kako bi se osigurale 4 niti osnove/cm, osnova se u brdo (gustoće 40 uzubina/dm) uvodila na način da se u svaku uzubinu uvela po jedna nit. Na slici 6 prikazano je tkanje ojačala, a na slici 7 izgled tkanih ojačala dobivenih tkanjem lanene roving pređe prvotnim (uzorak 1) i optimiranim postupkom ručnog tkanja (uzorak 2) te izgled usporednog tkanog ojačala iz staklenih vlakna (debljine 0,55 mm i gustoće 3 niti/cm) .



a. b. c.

Slika7. Tkano ojačalo 2D: a. iz lanene roving pređe otkano na okviru za tkanje [12] , b. iz lanene roving pređe otkano optimiranim postupkom izrade, c. iz staklene roving pređe

Debljina, plošna masa i broj niti na jediničnoj duljini otkanih 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 usporedbe karakteristika ojačala (uzorak 2) dobivenog primjenom optimiranog postupka izrade i uzorka otkanog na okviru za tkanje (uzorak 1) prikazani u tablici 4.

Tablica 4. Karakterizacija svojstava tkanih ojačala iz lanene roving pređe

2D tkano ojačalo	Plošna masa [g/m^2]	Debljina [mm]	Broj niti /cm	
			osnova	potka
Uzorak 2	500	0,60	3,5	3,5
Uzorak 1 [12]	560	1,82	2	2

Optimiranjem postupka izrade tkanog ojačala iz lanene roving pređe u laboratorijskim uvjetima dobiveno je 2D ojačalo u platnenom vezu manje debljine i plošne plošne mase te većeg broja niti na jediničnoj duljini - karakteristika usporedivih s tkanim ojačalom iz staklenih vlakna.

ZAKLJUČAK

U radu je optimiran postupak izrade ojačala iz lanenih vlakna za biokompozitne materijale – izradom roving pređe iz lanenih vlakna finije, jednoličnije strukture, te tkanjem ojačala veće gustoće i manje debljine čim sličnijeg ojačalu izrađenim iz staklene roving pređe.
U nastavku istraživanja provest će se kemijske i fizikalne modifikacije površine ojačala iz lanenih vlakana u svrhu povećanja kompatibilnosti ojačala i poliesterske matrice te na taj način, ali i primjenom suvremenih metoda povezivanja slojevitih konstrukcija uz primjenu tehnike vakuuma utjecati na dobivanje kompozitnih materijala čim jednolikijih dimenzijskih karakteristika u svrhu čim bolje usporedivosti s istim ojačanih staklenim vlaknima.
Za izradu tkanih ojačala biokompozita poželjno je koristiti čim čvršća i dulja lanena vlakna, dok su za izradu netkanih ojačala, ojačanja vlaknima uz primjenu termoplastičnih matrica, primjenjiva i kraća vlakna. Kako se pritom, za izradu novih visokoučinkovitih biokompozitnih materijala uglavnom primjenjuju tehnička vlakna predivog lana, postavlja se pitanje primjenjivosti vlakana dobivenih iz stabljika sjemenskog lana koje se u pravilu neiskorištene odbacuju ili zbrinjavaju na odgovarajući način.

Zahvala

Zahvaljujemo Sveučilištu u Zagrebu na financijskoj potpori istraživanju 1 vezanoj uz *Razvoj visokovrijednih biokompozita s ojačalom od celuloznih vlakana iz domaćih izvora*, voditelja izv.prof.dr.sc. Antonete Tomljenović.

LITERATURA

[27] R. Čunko, M. Andrassy, Vlakna, Sveučilište u Zagrebu, Zrinski d.d., Čakovec, 2005.
[28] T. Rijavec, A. Tomljenović, S. Janjić, D. Kocjan Ačko, Tekstilno-tehnološke lasnosti vlaken iz semenskih sort lana (Linum usitatissimum L.), Zbornik izvlečkov 45. simpozija o novostih v tekstilstvu - Napredne tekstilije za družbo in gospodarstvo Simončič, (Ed. B. Tomšič, B. Simončič), Univeza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 03.06.2014., Ljubljana, Slovania, pp. 28
[29] R. Malkapuram, V. Kumar, Y.S. Negi, Recent Development in Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composites, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 28 (2009) 10, pp. 1169-1189
[30] P.K. Bajpai, I. Singh, J. Madaan, Development and characterisation of PLA-based green composites: A review, Journal of Thermoplastic Composite Materials, 27 (2012)1, pp. 52-81

[31] T.K. Sathishkumar, P. Navaneethakrishan, S. Shankar, R. Rajasekar, N. Rajini, Characterisation of natural fiber and composites – A review, Journal of Reinforced Plastic and Composites, 32 (2013) 19, pp. 1457-1476
[32] B. Ndazi, J.V. Tesha, E.T.N. Bisanda, Some opportunities and challenges of producing bio-composites from non-wood residues, Journal of Materials Science 41(2006), pp. 6984-6990
[33] S. Kalia, B.S. Kaith, I. Kaur, Cellulose Fibers: Bio- and Nano- Polymer Composites: Chapter 3: J. Foluk, D. Akin, R. Dodd, C. Ulven: Production of Flax Fibers for Biocomposites, Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2011, pp.
[34] C. Miao, W.Y. Hamad, Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review, Cellulose, 20 (2013), pp. 2221-2262
[35] D.U. Shah, Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: a critical review, Journal of Materials Science, 48 (2013), pp. 6083-6107
[36] D. U. Shah, P.J. Schubel, P. Licence, M.J. Clifford, Hydroxyethylcellulose surface treatment of natural fibres: the new 'twist' in yarn preparation and optimization for composites applicability, Journal of Materials Science, 47 (2012), pp. 2700-2711
[37] H.S. Shekhar Sharma, C.F. Van Sumere: The Biology and Processing of Flax: Chapter 14: T. Ross, Preparation and spinning of flax fibre, M Publications, Belfast, 1992, pp. 275-296
[38] I. Vojnović, R. Šurina, I. Gudlin Schwarz, Ž. Knezić, G. Marić, A. Tomljenović, Preparation of Flax Fibres for Composite Materials Reinforcements, Proceedings of International Conference MATRIB 2013, materials/tribology/recycling, (Ed. Ž. Alar), Croatian Society for Materials and Tribology, 27-29.06.2013., Vela Luka, Korčula, Hrvatska, pp. 434-443

THE INFLUENCE OF STRONTIUM ADDITION ON THE TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF Zn25Al3Si ALLOY IN BOUNDARY LUBRICATED CONDITION

Aleksandar Vencl[1], Ilija Bobić[2], Filip Vučetić[1], Biljana Bobić[3], Mara Kandeva[4]

[1] Faculty of Mechanical Engineering, University of Belgrade, Kraljice Marije 16, 11120 Belgrade 35, Serbia; avencl@mas.bg.ac.rs; vucetic_filip90@yahoo.com
[2] Institute of Nuclear Sciences "Vinca", University of Belgrade, Mike Petrovića Alasa 12-14, 11001 Belgrade, Serbia; ilijab@vinca.rs
[3] Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, 11000 Belgrade, Serbia; biljanabobic@gmail.com
[4] Faculty of Industrial Engineering, Technical University – Sofia, Boulevard Kliment Ohridski 8, 1156 Sofia, Bulgaria; kandeva@tu-sofia.bg

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

The zinc-aluminium based casting alloy ZA-27 is well-established alloy and is frequently used materials for sleeves of plain bearings. It has good physical, mechanical and tribological properties. However, one of the major disadvantages is its dimensional instability over a period of time (ageing). To overcome this, the copper in the alloy may be replaced by silicon. Coarsening of the silicon particles is controlled by suitable additions of strontium. The influence of the strontium addition on friction and wear properties in boundary lubricated conditions was done on block-on-disc tribometer. The tests were carried-out for three Zn25Al3Si alloys with variable strontium content (0 wt. %, 0.03 wt. % and 0.05 wt. %), and, for the purpose of comparison, for standard ZA-27 alloy. Tests have confirmed that the wear rate of zinc-aluminium alloys with silicon is lower than the standard ZA-27, and have shown that the strontium addition lowers that rate additionally, with the slight increase of the coefficient of friction.

Keywords: Zn-Al alloys, strontium addition, sliding, boundary lubrication, friction, wear.

INTRODUCTION

Zinc-aluminium (ZA) alloys are zinc alloys with high aluminium content (8 to 28 wt. %). They have been used for decades to produce castings for various applications [1]. The alloy with 25 to 27 wt. % Al (ZA-27 alloy) is characterized by the highest strength and the lowest density of all conventional ZA alloys. In addition, this alloy is distinguished with excellent casting properties and easy machining, as well as with good tribological properties and high corrosion resistance in natural atmospheres [1,2]. Due to the high strength and good wear resistance the alloy is used for making sliding bearings intended for high load/low speed applications [3].
The main disadvantages of ZA-27 alloy are porosity (due to the wide temperature range between liquidus and solidus temperatures), deterioration of mechanical properties at temperatures above 80 °C [1,2] and dimensional instability caused by the presence of copper in the alloy [4]. In order to improve the dimensional stability of ZA-27 alloy, copper in the alloy has been replaced with silicon [5]. Produced Zn-Al-Si alloys were shown to possess higher dimensional stability and more favourable tribological characteristics compared to the standard ZA27 alloy. However, Zn-Al-Si alloys with silicon content above 2 wt. % have shown an increase in porosity, which resulted in the deterioration of mechanical properties of these alloys [5].

Properties of aluminium-silicon alloys were improved due to the modification with strontium [6,7], which brought about strontium addition in the ZA-27 alloy containing silicon instead of copper [8].

The aim of this work was to make a set Zn25Al alloys with 3 wt. % of silicon and different content of strontium (0, 0.03 and 0.05 wt. %), and to examine basic tribological properties of these alloys.

EXPERIMENTAL DETAILS

Materials

Four sets of specimens were used for testing; one was fabricated from the commercial ZA-27 alloy, for the purpose of comparison, and the other three were: Zn25Al3Si alloy, Zn25Al3Si-0.03Sr alloy and Zn25Al3Si-0.05Sr alloy. Technically pure zinc and aluminium were used to obtain the Zn25Al1Si alloys, with the addition of master alloys Al7Si and Al18Si for achieving the desired content of silicon. Strontium was added in the alloys using the master alloy Al10Sr. The alloys were melted in the laboratory electric resistance furnace. The molten alloys (570 °C) were poured in the steel moulds preheated to 200 °C. Immediately before pouring the melts were intensively mixed by hand. Prismatic castings with dimensions 120 x 30 x 20 mm were obtained. Samples for structural, mechanical and tribological examinations were obtained via machining of the castings. The casting procedure was the same for all specimens and materials.

Structural investigations were carried out using optical microscopy on plate-like samples (15 × 15 × 6 mm). The samples were ground using silicon carbide papers of progressively fine grades (P80, P360 and P600 grit) and then polished using a polishing cloth and polishing paste with Al_2O_3 particles. Etching of the samples was performed in a water solution of HNO_3 (9 vol. %). The microstructures are shown in Figure 1. The microstructure of the conventional ZA-27 alloy is

dendritic (Figure 1a). Dendrites are complex and consist of the core rich in aluminium (α phase) and the periphery (a mixture of α and η phase). The η phase (containing about 93 wt. % zinc [9]) is located between the dendrites, as indicated in Figure 1a. The solidification rate of the alloy has a large impact on the structure of dendrites and porosity of the alloy. A fine dendritic structure is achieved at higher solidification rates, although with increase in the alloy porosity. In this work casting of the conventional ZA-27 alloy was carried-out in the preheated steel moulds, in order to achieve a favourable relationship between the fineness of structure and porosity.

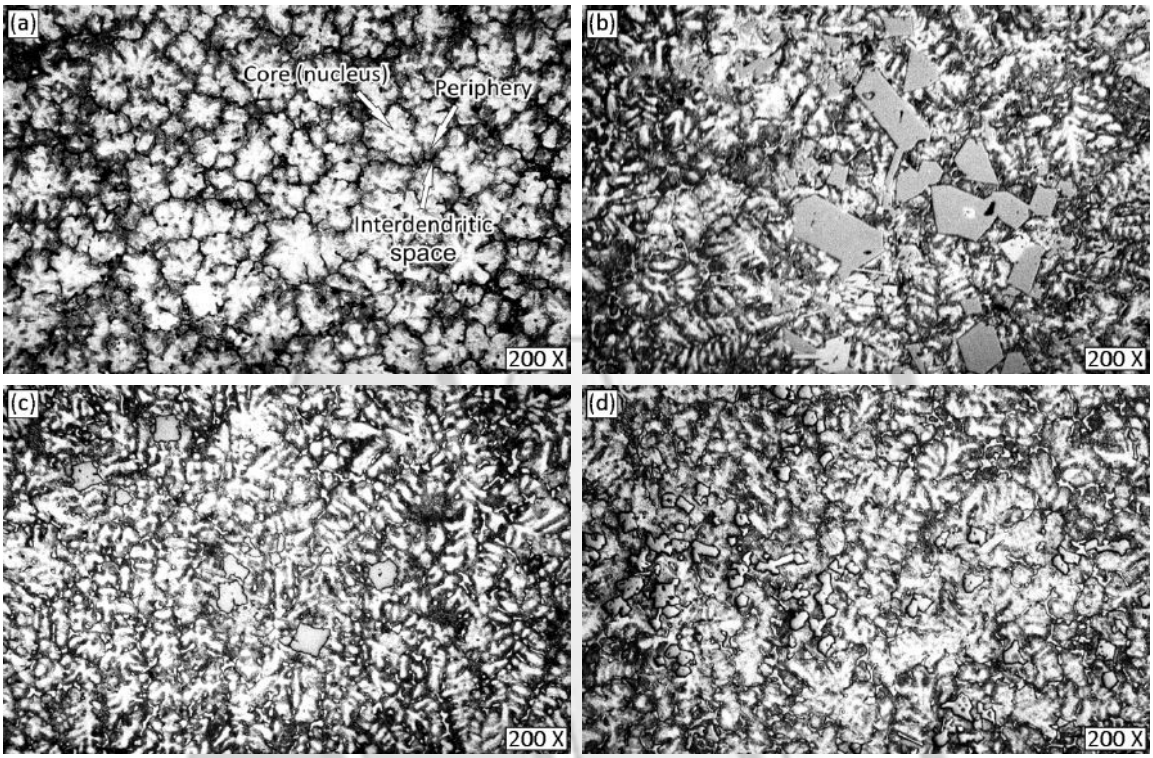


Figure 1. Microstructures of tested materials: (a) ZA-27 alloy, (b) Zn25Al3Si alloy, (c) Zn25Al3Si-0.03Sr alloy and (d) Zn25Al1Si-0.05Sr alloy

Microstructures of Zn25Al3Si alloy and alloys modified with strontium (Zn25Al3Si-0.03Sr and Zn25Al3Si-0.05Sr) are shown in Figures 1b-d, respectively. The addition of silicon in the Zn25Al3Si alloy has resulted with some reduction in the fraction of α phase, as well as with finer dendritic structure, comparing with the conventional ZA-27 alloy. This is in accordance with some previous experiments where Si content was 1 wt. % [10]. However, the shape and size of silicon particles have changed when its content is increased from 1 to 3 wt. %. Silicon particles are in the shape of plates (Figure 1b), and are much larger than the individual micro-constituents in the structure. By adding 0.03 wt. % strontium in Zn25Al3Si alloy, the morphology of silicon particles have changed. Silicon particles in the form of nodules are uniformly distributed in the structure of Zn25Al3Si-0.03Sr alloy (Figure 1c). Further reduction in size of silicon particles, rounding of the particles and an improvement of their distribution in the structure of the alloy has been noticed, when 0.05 wt. % strontium was added in the Zn25Al3Si alloy (Figure 1d).

Hardness of tested materials was measured five times at different locations on each sample, and the averaged values are given in Table 1. The measured hardness of the ZA-27 alloy is in accordance with the value prescribed in the standard [11]. Hardness of Zn25Al3Si alloy reached the hardness of ZA-27 alloy. Zn25Al3Si alloy with 0.03 wt. % strontium is characterized by the highest hardness value. The increase in hardness with addition of strontium can be explained by its influence on the morphology of the silicon particles and their distribution in the alloy structure. The increase in strontium content to 0.05 wt. % resulted with a certain decrease in hardness. It can be assumed that 0.05 wt. % strontium is the limiting value and that further increase of strontium content would have an adverse effect on the hardness of the alloy.

Table 1. Hardness of the zinc-aluminium alloys (average values)

Alloy designation	Hardness HV5
ZA-27	119.0
Zn25Al3Si	119.2
Zn25Al3Si-0.03Sr	125.7
Zn25Al3Si-0.05Sr	114.0

Tribological testing

Tribological tests were carried out on the block-on-disc tribometer under lubricated sliding conditions, in ambient air at room temperature (≈ 28 °C). A schematic diagram of tribometer is presented in Figure 2a. Rectangular blocks of tested materials having 6 mm width and 16 mm length were used as wear test samples. Disc (hereafter referred to as counter body) of 44 mm diameter and 10 mm thickness was made of steel C60E (46 to 48 HRC). Lubrication was provided by revolving of the disc which was sunk into oil container (Figure 2a). Lubricant was mineral engine oil (SAE 15W-40, ACEA E3). Lubricant temperature during the tests was more or less constant (at the end of test it was ≈ 31 °C).

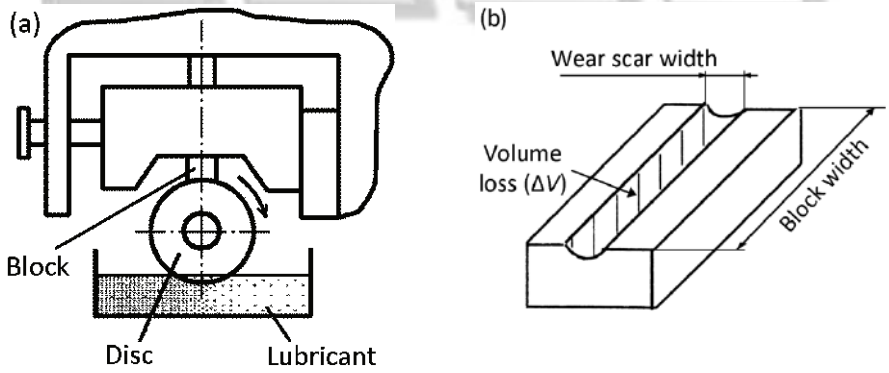


Figure 2. Tribological testing: (a) schematic diagram of the block-on-disc tribometer and (b) block wear scar measurements

Before and after testing, both the block and the counter body were degreased and cleaned with benzene. Wear scars on pins were measured in accordance with ASTM G77 [12] with accuracy of 0.05 mm, after each test to calculate the volume loss ΔV (Figure 2b). The values of oil temperature,

friction coefficient, normal and friction force were monitored during the test and through data acquisition system stored in the PC. Tests were carried out at selected test conditions: sliding speed of 0.5 m/s, sliding distance of 1000 m and normal load of 100 N. Calculated pressure at the end of tests was app. 5 MPa for ZA-27 alloy and app. 11 MPa for the other alloys. After testing, worn surfaces of blocks were examined by scanning electron microscope (SEM).

RESULTS AND DISCUSSION

Tribological investigation of these materials was just an initial one, with preliminary results and some more experiments to be done to completely understand its tribological behaviour. In order to achieve a higher confidence level in evaluating test results, three to five replicate tests were run for all the tested materials. The values of the coefficient of friction are presented in Figure 3.

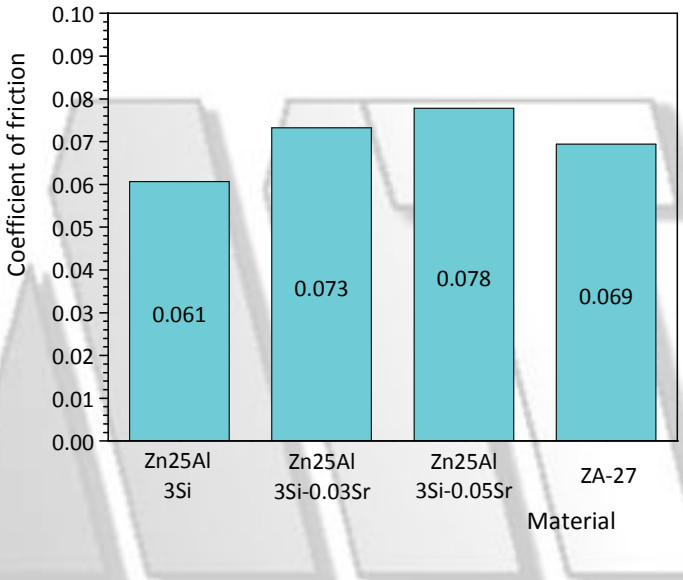


Figure 3. Steady-state averaged values of the coefficient of friction

The obtained values of the coefficient of friction (0.06 to 0.08) suggest that the sliding was performed in boundary lubrication regime (app. values for the boundary lubrication are from 0.05 to 0.15 [13,14]). The hardness of the materials (Table 1) did not have noticeable influence on friction values, since the test was not performed in dry sliding conditions. The value of the coefficient of friction for ZA-27 alloy is in accordance with the data from literature, obtained for the permanent mould casted ZA-27 alloy under somewhat similar conditions [15].

The Zn25Al3Si alloy shows the lowest values of the coefficient of friction, but the replacement of copper with silicon did not lowers the values of the coefficient of friction significantly (comparing to the conventional ZA-27 alloy). Generally all materials show similar values of the coefficient of friction. On the other hand, addition of strontium has negative effect on the coefficient of friction, i.e. with increase of Sr content coefficient of friction also increase. For the addition of 0.05 wt. % Sr coefficient of friction is even higher than for the conventional ZA-27 alloy. The same dependence of the coefficient of friction on Sr content in Zn25Al1Si alloy was obtained in some previous experiments [10].

The dominant wear mechanism, according to the SEM analysis (which is not presented in this paper), is a combination of adhesion and abrasion. Adhesive wear occur in highly-loaded, poorly lubricated sliding contacts, and was noticed at all sliding pairs. Abrasive wear was mostly pronounced at ZA-27 alloy, and this is the reason why this material showed the worse wear resistance (highest wear rate). Risdon et al. [15] tested differently obtained ZA-27 alloys on block-on-disc tribometer with slightly different geometry, i.e. the test specimens were blocks conformed to fit the ring geometry. The normal load was 6.9 MPa; sliding speed 0.15 m/s; lubricant was hydraulic oil (ISO VG 68) and lubricant temperature was 50 °C. Nevertheless the wear rate for the permanent mould casted ZA-27 alloy was app. between 5.2×10^{-4} and 1.7×10^{-3} mm^3/m. This corresponds to the value obtained in this study, which was 1.41×10^{-3} mm^3/m (Figure 4). Wear process was not tracked during the tests, hence, the results in Figure 4 present total wear rates.

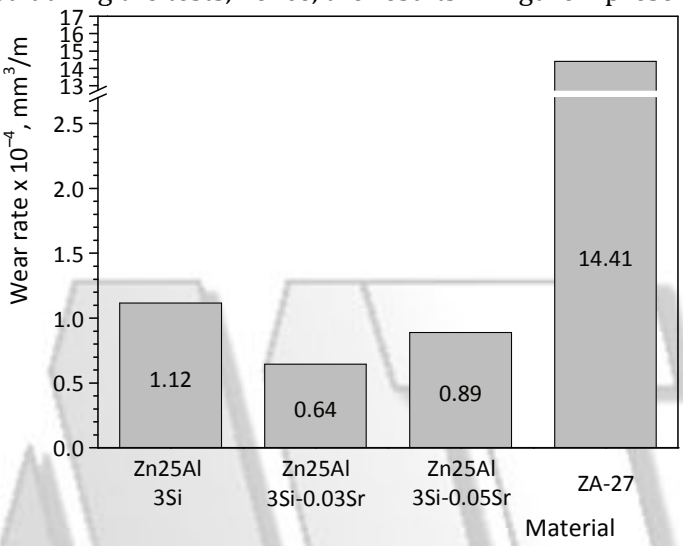


Figure 4. Total wear rates for the tested materials

The wear rate of ZA-27 alloy was more than one order of magnitude higher than the rest of tested materials (Figure 4), which suggests that the addition of Si instead of Cu in conventional ZA-27 alloy significantly improves its wear resistance.

Similar dependence was obtained by Savaskan and Murphy [16], who tested several Zn25Al based alloys with silicon and copper addition. The alloys were produced by gravity casting in the preheated (250 °C) steel mould. The testing conditions were as follows: block-on-disk tribometer (with conformed geometry of the block); normal load of 329 N (7.1 MPa); sliding speed of 1.73 m/s and motor oil (SAE 30) as a lubricant. The authors showed that the as-cast Zn25Al alloy containing 2.7 wt. % Si wear resistance was 4.5 to 12 times (after 1495 km and after 150 km sliding distance) higher than the same alloy containing 3.1 wt. % Cu. It is interesting to note that the wear rates of these two alloys were unproportional to its hardness, i.e. Zn25Al-2.7Si alloy showed higher wear resistance despite the fact that its hardness (81.6 HRF) were lower than the hardness of Zn25Al-3.1Cu alloy (93.7 HRF). Similar to this, in this study the hardness did not show significant influence on the wear rate, since the values of hardness for all materials were very similar (Table 1).

In the study conducted by Jian et al. [8] alloys containing Si instead of Cu also showed wear resistance one order of magnitude higher than the alloy containing Cu. All tested materials (Zn27Al, Zn27Al-2Si, Zn27Al-2Si-0.05Sr and Zn27Al-2Si-0.5Sr alloy) were sand casted. They used block-on-disk tribometer (with conformed geometry of the block); normal load of 8 MPa; sliding speed of 0.21 m/s and grease as a lubricant. The authors also showed that the modification with strontium additionally improves the wear resistance by reducing the silicon particle size. The alloy containing

0.05 % Sr showed the highest wear resistance. At the same time the alloy containing 0.5 % Sr showed wear resistance lower than the alloy that was not modified with Sr (Zn27-2Si alloy), suggesting that over modification with Sr is possible situation. Nevertheless, with further testing, by continuously increasing normal load from 4 to 18 MPa, the influence of strontium addition on wear rate becomes lower and insignificant.

The differences in wear rates between tested materials containing Si are not too high (Figure 4). One of the reasons could be the sufficiently high applied normal load in this study (at the end of test for these materials it were app. 11 MPa), so the full effect of strontium could not be seen clearly. Similar dependence of strontium addition on wear rate at higher normal load was, as previously noticed, observed by Jian et al. [8]. No matter what the addition of strontium did decrease the wear rate, and in the case of 0.03 wt. % Sr it was almost twice lower. The fact that the addition of 0.03 wt.% Sr decreased wear rate more than addition of 0.05 wt.% Sr suggest existence of the optimum value of Sr, which in this case was 0.03 wt. %. In addition this material showed the highest hardness (Table 1).

In a previous study [10] the authors investigated the influence of strontium addition on the wear rate of Zn25Al-1Si alloy. By comparing these results with the results obtained in this study it could be noticed that the wear rates were higher with Zn25-1Si alloy than with Zn25-3Si alloy containing the same strontium wt. %. In addition strontium wt. % in alloy that showed highest wear resistance was different. All this suggest that an optimal content of Si, as well as, optimal content of Sr should be determined for each particular combination, in order to get the best wear behaviour.

CONCLUSION

The microstructure of the Zn25Al3Si alloy was improved with addition of strontium. The addition of strontium (0.03 wt. %) changed the shape of silicon particles from plates to nodules and makes its distribution more uniform. Further reduction in size of silicon particles, rounding of the particles and an improvement of their distribution in the structure of the alloy were obtained by increase of strontium addition from 0.03 to 0.05 wt. %.

The hardness of the alloys containing silicon instead copper were very similar, and for alloy containing 0.03 wt. % Sr the hardness was even higher than the ZA-27 alloy.

Tribological tests have confirmed that the replacement of copper with silicon in the ZA-27 alloy gave greatly improved wear resistance (more than one order of magnitude), while the coefficient of friction value was slightly lower. Strontium modification of Zn25Al3Si alloy improved wear resistance additionally, with the slight increase of the coefficient of friction. The highest wear resistance showed alloy Zn25Al3Si-0.03Sr, which suggest that 0.03 wt. % Sr is an optimal value for this alloy.

ACKNOWLEDGEMENT

This work has been performed as a part of activities within the projects TR 34028 and TR 35021. These projects are supported by the Republic of Serbia, Ministry of Education, Science and Technological Development, whose financial help is gratefully acknowledged. These investigations were also within the frame of the International Faculty Agreement of Cooperation between the Faculty of Mechanical Engineering at the University of Belgrade and the Faculty of Industrial Technology at the Technical University of Sofia and within the CEEPUS III Network: CIII-BG-0703.

REFERENCES

[1] E.J. Kubel Jr., Expanding horizons for ZA alloys, Advanced Materials & Processes, 132 (1987) 1, 51-57.
[2] E. Gervais, R.J. Barnhurst, C.A. Loong, An analysis of selected properties of ZA alloys, Journal of Metals (JOM), 37 (1985) 11, 43-47.
[3] M. Babic, R. Ninkovic, A. Rac, Sliding wear behavior of Zn-Al alloys in conditions of boundary lubrication, The Annals of University "Dunărea de Jos" of Galaţi, Fascicle VIII, Tribology, (2005), 60-64.
[4] B.K. Prasad, A.H. Yegneswaran, A.K. Patwardhan, Characterization of the wear response of a modified zinc-based alloy vis-à-vis a conventional zinc-based alloy and a bearing bronze at a high sliding speed, Metallurgical and Materials Transactions A, 27 (1996) 11, 3513-3523.
[5] S. Murphy, T. Savaskan, Metallography of zinc-25% Al based alloys in the as-cast and aged conditions, Practical Metallography, 24 (1987) 5, 204-221.
[6] A.K. Dahle, K. Nogita, J.W. Zindel, S.D. McDonald, L.M. Hogan, Eutectic nucleation and growth in hypoeutectic Al-Si alloys at different strontium levels, Metallurgical and Materials Transactions A, 32 (2001) 4, 949-960.
[7] Q.G. Wang, Microstructural effects on the tensile and fracture behavior of aluminum casting alloys A356/357, Metallurgical and Materials Transactions A, 34 (2003) 12, 2887-2899.
[8] L. Jian, E.E. Laufer, J. Masounave, Wear in Zn-Al-Si alloys, Wear, 165 (1993) 1, 51-56.
[9] H. Lehuy, Mechanical properties of zinc-aluminium alloys extruded in the liquid-solid state, Journal of Materials Science, 23 (1988) 8, 2943-2950.
[10] A. Vencl, I. Bobić, F. Vučetić, B. Bobić, The influence of strontium addition on the tribological properties of Zn25Al1Si alloy in boundary lubricated condition, Tribological Journal BULTRIB, 4 (2014), 25-30.
[11] EN 12844:1998 Zinc and zinc alloys - Castings - Specifications.
[12] ASTM G77-98 Standard test method for ranking resistance of materials to sliding wear using block-on-ring wear test.
[13] A. Rac, *Basics of Tribology*, Faculty of Mechanical Engineering, University of Belgrade, Belgrade (Serbia), 1991, pp. 7-23 (in Serbian).
[14] B.J. Hamrock, S.R. Schmid, B.O. Jacobson, *Fundamental of Fluid Film Lubrication*, Marcel Dekker, Inc., New York (USA), 2004, ch. 1.
[15] T.J. Risdon, R.J. Barnhurst, W.M. Mihaichuk, Comparative wear rate evaluation of zinc aluminum (ZA) and bronze alloys through block on ring testing and field application, SAE Technical Paper 860064, (1986).
[16] T. Savaskan, S. Murphy, Mechanical properties and lubricated wear of Zn-25Al-based alloys, Wear, 116 (1987) 2, 211-224.

CHANGING THE CHARACTERISTICS OF LUBRICATING OILS DURING USE

PROMJENA SVOJSTAVA MINERALNIH MAZIVIH ULJA TIJEKOM UPORABE

Ivana Vrca, Ivka Klarić

Zavod za organsku tehnologiju, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska, e-mail: ivana.vrca5@gmail.com

Techicalc paper / Stručni rad

Abstract
The largest part of modern lubricating oils are mineral oils that are obtained by processing crude oil. Mineral lubricating oils consist of mineral base oil and additives. The primary function of lubricating oil is lubricating the moving parts of machinery in order to reduce friction and prevent wear surface of materials that are in the mutual relative motion. Lubricating oils also slow down corrosion, improves sealing and cooling machine by conducting heat away from moving parts. While using lubricating oil changed its characteristics due to pollution and degradation of the oil. In assessing the condition of lubricating oils are used various methods of analysis that are often applied and effective in a system of monitoring equipment. By spending control of lubricant condition, it is possible to refresh lubricant or replace it before any serious damage to the machine. In this paper were analysed compressor and motor oils taken from the lubrication systems after a certain number of hours of operation. Physical (kinematic viscosity, density, pour point and flash point) and chemical (oxidation, nitration, sulfation, and the presence of soot, fuel, water, antifreeze and additives) characteristics of samples of new and used mineral lubricating oils are determined according to the applicable standards. Chemical characteristics of oils are determined by infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) and acid numbers are determined by titration method. By using energy dispersive x-ray fluorescence (EDXRF) method of analysis are determined the contents of various metals and non-metals in lubricating oils derived from additives (assessment wear oil), from wear of material surfaces, the coolant or other sources. Based on the overall results of the analysis it can be concluded about the need to replace the used lubricating oil to new one.
Keywords: EDXRF (Energy dispersive x-ray fluorescence) method, physical characteristics, infrared spectroscopy with Fourier transform, chemical characteristics, mineral lubricating oils

Sažetak
Najveći dio suvremenih mazivih ulja jesu mineralna ulja koja se dobivaju preradom nafte. Mineralna maziva ulja sastoje se od mineralnog baznog ulja i aditiva. Njihova primarna funkcija je podmazivanje pokretnih dijelova strojeva kako bi se smanjilo trenje i spriječilo habanje površine materijala koji se nalaze u međusobnom relativnom gibanju. Maziva ulja također usporavaju koroziju, poboljšavaju brtvljenje i hlade stroj odvođenjem topline s pokretnih dijelova stroja. Tijekom uporabe mazivog ulja mijenjaju se njegova funkcionalna svojstva uslijed zagađenja i razgradnje ulja. U procjeni stanja mazivog ulja koriste se razne metode analize koje se često primjenjuju i učinkovite su i u sustavu praćenja stanja mehanizacije. Provodeći kontrolu stanja maziva, moguće je izvršiti osvježenje maziva ili njegovu zamjenu prije ozbiljnijeg oštećenja stroja. U ovom radu analizirana su kompresorska i motorna ulja uzeta iz sustava za podmazivanje nakon određenog broja sati rada. Određene su fizikalne (kinematička viskoznost, gustoća, stinište i plamište) i kemijske karakteristike uzoraka novih i rabljenih mineralnih mazivih ulja prema važećim normama (oksidacija, nitracija, sulfatacija, te prisutnost čađe, goriva, vode, antifriza i aditiva mjereno infracrvenom spektroskopijom te vrijednosti kiselinskog broja). EDXRF (Energy dispersive x-ray fluorescence) metodom analize određen je sadržaj različitih metala i nemetala u mazivom ulju koji potječu iz aditiva (procjena istrošenosti ulja), od habanja površine, iz rashladne tekućine ili drugih izvora. Temeljem rezultata cjelokupno provedene analize donosi se zaključak o potrebi zamjene mazivog ulja novim.
Ključne riječi: EDXRF (Energy dispersive x-ray fluorescence) metoda, fizikalna svojstva, infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, kemijska svojstva, mineralna maziva ulja

Uvod

Maziva ulja su proizvodi koji su čovjeku od velike važnosti a koji se primjenjuju u industriji i u svakodnevnom životu. Za proizvodnju mazivih ulja upotrebljavaju se bazna mineralna ulja dobivena iz nafte i sintetička ulja dobivena kemijskim sintezama [1]. Primarna upotreba mazivih ulja je podmazivanje pokretnih dijelova strojeva kako bi se smanjilo trenje i omogućio njihov neometani rad. Maziva ulja također usporavaju koroziju, poboljšavaju brtvljenje i hlade stroj odvođenjem topline s pokretnih dijelova [2]. Postoje razne metode za analizu mazivog ulja, a koje se koriste u procjeni njegovog stanja. Takve metode analiziranja ulja često su primjenjivane i učinkovite su u sustavu praćenja stanja mehanizacije. Na taj način omogućava se kvalitetan nadzor i otkrivanje problema nastalih u procesu podmazivanja, odnosno omogućeno je određivanje stanja mehanizma/stroja, samog maziva i nečistoća u mazivu [3]. Da bi se poboljšala pojedina svojstva mazivih ulja, posebno eksploatacijsko – tehnička, ulju je potrebno dodati različite aditive. Najčešće su to kemijski spojevi koji poboljšavaju indeks viskoznosti, snižavaju stinište, sredstva za zaštitu okretnih dijelova motora od trošenja, deterdženti, korozijski inhibitori i ostali [4]. Sva svojstva maziva mogu se podijeliti na: fizikalna, kemijska i eksploatacijska. Važna svojstva koja se ispituju radi kontrole mazivih ulja su: kinematička viskoznost, indeks viskoznosti, gustoća, stinište i plamište, odabrane značajke kvalitete ulja određene IR spektrofotometrijski (oksidacija, nitracija, sulfatacija, prisutnost čađe, goriva, vode, antifriza i aditiva), kiselinski broj te kvantitativno određivanje metalnih čestica nastalih trošenjem, zaprljanjem, unesene aditivima i dr. Nakon određenog perioda uporabe, ako je došlo do nedozvoljenih promjena njegovih svojstava, mazivo ulje zamjenjuje se novim. Staro ulje postaje štetni otpad, a njegovo nepropisno odlaganje predstavlja opasnost za čovjeka i okoliš. Određenim analizama dolazi se do pokazatelja temeljem kojih se otpadna ulja mogu iskoristiti u nekim drugim postupcima ili se reciklirati za ponovnu uporabu.

Materijali i metode

Promjene svojstava mineralnih mazivih ulja nastale tijekom uporabe, u ovom radu, istražene su kod kompresorskih i motornih ulja. Maziva ulja su proizvodi INE, Industrija nafte d.d., Zagreb. Rabljena ulja su iz podmazivanog sustava izuzimana nakon određenog broja sati rada. (Napomena: ulja su izuzeta nekad iz istog a nekad iz različitih kompresora, odnosno motora).
Istraživani uzorci kompresorskih i motornih ulja s radnim brojem sati prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Kompresorska i motorna ulja s radnim brojem sati

Mineralno mazivo ulje	Broj sati rada				
Kompresorsko ulje	0	1750	3994	4195	4550
Motorno ulje	0	720	1082	1586	2500

Osim istraživanih mazivih ulja u ovom radu upotrijebljene su sljedeće kemikalije:
n-Hexane (ACS – for analysis Reag. Ph. Eur, CARLO ERBA REAGENTS) za pranje kristala IR spektrometra,
toluen (Kemika), 2-propanol (Kemika) i KOH (lach:ner) za određivanje kiselinskog broja.
Metode određivanja fizikalnih značajki bile su:
Viskozimetrija (Cannon – Fenske) prema normi ASTM D445 [5],
Gustoća pri 15°C („metoda piknometra"),
Stinište prema normi ASTM D97,
Plamište (Pensky-Martens) prema normi HRN EN ISO 2719:2002 [6].

FT-IR spektrometrom (Perkin-Elmer Spectrum One) snimljeni su IR-spektri, prema normi ASTM E 2412 – 10 [7], iz kojih su određene sljedeće značajke: oksidacija, nitracija, sulfatacija, prisutnost čađe, goriva, vode, antifriza i aditiva.
Određivanje kiselinskog broja izvršeno je prema standardnoj metodi HRN ISO 6618:1997 [8].
Kvantitativno određivanje metalnih iona provedeno je EDXRF tehnikom po metodi razvijenoj za rabljena ulja TXMET-06A.V1, aparatom TWIN-X, Oxford Instruments, Engleska [9].

Rezultati i rasprava

Mineralno mazivo ulje	Kinematička viskoznost pri 40 °C, ν/(mm²/s)	Gustoća pri 15 °C, ρ/(kg/dm³)
Novo kompresorsko ulje	126,65	0,8851
Kompresorsko ulje nakon 1750 h rada	127,41	0,8842
Kompresorsko ulje nakon 3994 h rada	123,37	0,8853
Kompresorsko ulje nakon 4195 h rada	128,17	0,8849
Kompresorsko ulje nakon 4550 h rada	129,18	0,8847

Vrijednosti viskoznosti i gustoće kompresorskih ulja prikazane su u tablici 2.

Tablica 2. Kinematička viskoznost i gustoća novog i rabljenih kompresorskih ulja

Kod kompresorskog ulja nakon 1750 h rada, 4195 h rada i 4550 h rada došlo je do blagog porasta viskoznosti u odnosu na novo ulje. Mogući razlozi za povećanje viskoznosti maziva su oksidacija maziva, kavitacija uslijed pjenjenja maziva, miješanje maziva s vodom, punjenje sustava mazivom veće viskoznosti od preporučene i zaprljanje maziva čvrstim česticama. Rabljenom kompresorskom ulju izuzetom nakon 3994 h rada izmjerena je viskoznost niža od viskoznosti novog ulja, što je izuzetak u ovom slijedu promjena viskoznosti. Smanjenje viskoznosti maziva može biti posljedica zaprljanja maziva gorivom, smanjenja molekulske mase, zaprljanja maziva bez njegovog miješanja s vodom, punjenja sustava mazivom manje viskoznosti od preporučene i utjecaj sredstva za hlađenje. Smanjenje viskoznosti smatra se opasnijim od njenog povećanja. Tijekom rada kompresora i protokom vremena očekuje se porast viskoznosti maziva.

Rezultati dobiveni viskozimetriranjem motornih ulja prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Kinematička viskoznost i gustoća novog i rabljenih motornih ulja

Mineralno mazivo ulje	Kinematička viskoznost pri 40 °C, ν/(mm²/s)	Gustoća pri 15 °C, ρ/(kg/dm³)
Novo motorno ulje	122,87	0,8711
Motorno ulje nakon 720 h rada	127,41	0,8731
Motorno ulje nakon 1082 h rada	134,22	0,8756
Motorno ulje nakon 1586 h rada	123,63	0,8729
Motorno ulje nakon 2500 h rada	134,73	0,8768

Rabljeno ulje nakon 2500 h (najveći broj sati rada) pokazuje pri 40 °C kinematičku viskoznost 134,73 mm²/s što je u odnosu na novo ulje povećanje za 11,9 mm²/s. Svim uzorcima rabljenih motornih ulja viskoznost se također povećala povećanjem broja radnih sati, ali ulje izuzeto nakon 1586 h rada ne slijedi logiku povećanja viskoznosti. Prema normi za viskoznost motornih ulja [5] dozvoljeno odstupanje je +20 % iznad nominalne vrijednosti i –10 % ispod nominalne vrijednosti. Budući da se viskoznost istraživanih rabljenih ulja maksimalno povećala 9,7 %, ova su ulja još upotrebljiva i nije potrebna njihova zamjena kad je viskoznost u pitanju.
Mjerenjem gustoće rabljenih ulja iz podataka prikazanih u tablicama 2 i 3 nije nađeno značajnije odstupanje gustoće rabljenih ulja u odnosu na gustoće novih ulja. Maksimalne promjene su 0,10 % za kompresorska, odnosno 0,65 % za motorna ulja. Određivanje gustoće i usporedba rezultata sa specifikacijom produkta, može se inače koristiti kao potvrda ispravnosti ulja u uporabi [10], zahvaljujući svojoj funkcijskoj povezanosti s drugim veličinama (sadržaj sumpora, Conradson ugljika, viskoznost, sadržaj asfaltena i smola, sadržaj dušika) [11].

Izmjerene vrijednosti plamišta i stiništa istraživanih uzoraka mazivih ulja prikazane su u tablicama 4 i 5.

Tablica 4. Plamište i stinište novog i rabljenih kompresorskih ulja

Mineralno mazivo ulje	Plamište / °C	Stinište / °C
Novo motorno ulje	251	-19
Motorno ulje nakon 720 h rada	250	-18
Motorno ulje nakon 1082 h rada	248	-18
Motorno ulje nakon 1586 h rada	246	-18
Motorno ulje nakon 2500 h rada	244	-16

Plamišta svih rabljenih kompresorskih ulja (tablica 4) u odnosu na plamište novog ulja (206 °C) su snižena. Najveće sniženje iznosi 40 °C za ulje izuzeto nakon 3994 rada, što upućuje i na moguću promjenu i drugih svojstava maziva. Budući da je tijekom dulje uporabe kompresorskog ulja došlo do značajnog snižavanja plamišta koje je veće od dozvoljenog (20 °C) preporuča se zamjena ovih rabljenih ulja.

Plamišta rabljenih motornih ulja prikazana u tablica 5 također su snižena u odnosu na plamište novog ulja.

Tablica 5. Plamište i stinište novog i rabljenih motornih ulja

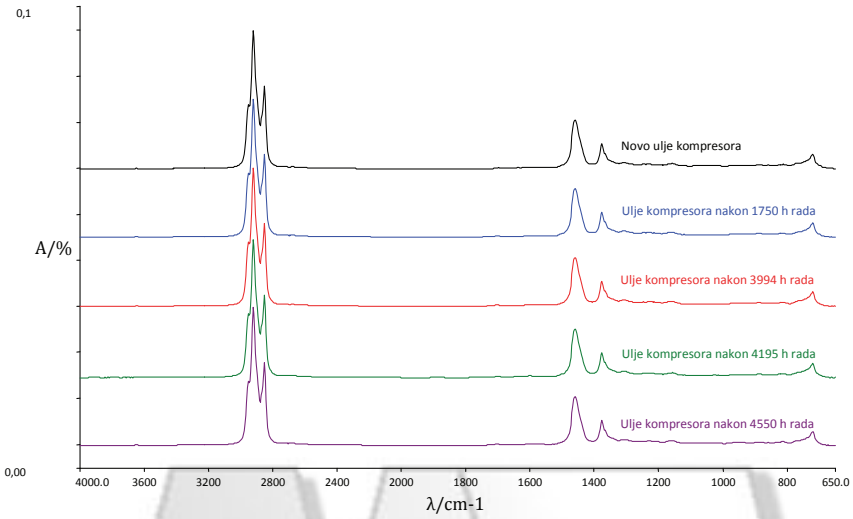
Najveće sniženje plamišta (7 °C) u odnosu na plamište novog ulja (251 °C) nastupilo je kod

Mineralno mazivo ulje	Plamište / °C	Stinište / °C
Novo kompresorsko ulje	206	-17
Kompresorsko ulje nakon 1750 h rada	196	-16
Kompresorsko ulje nakon 3994 h rada	166	-15
Kompresorsko ulje nakon 4195 h rada	187	-15
Kompresorsko ulje nakon 4550 h rada	174	-16

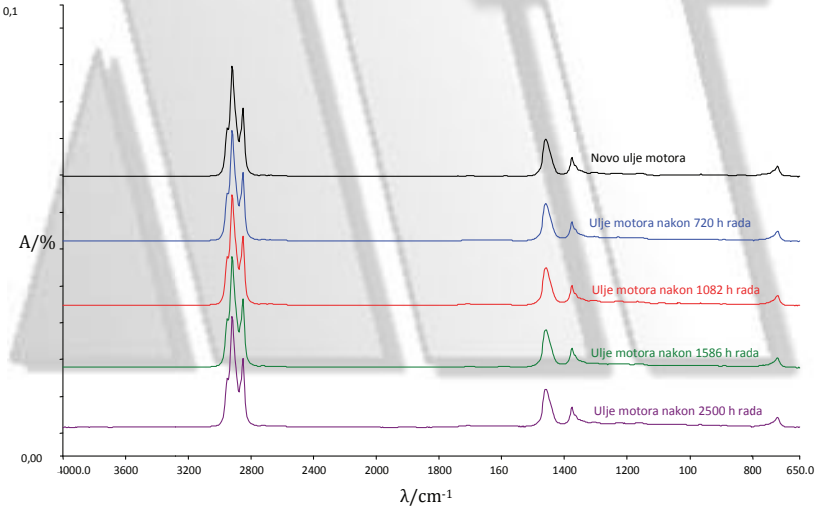
istraživanog motornog ulja nakon 2500 sati rada, vjerojatno uslijed razrjeđenja benzinom. Snižavanje vrijednosti plamišta ulja moguće je inače zbog zagađenja gorivom.

Porast vrijednosti stiništa iznosi za kompresorska rabljena ulja najviše 2 °C (tablica 4), odnosno 3 °C za motorna ulja (tablica 5). Usporedbom stiništa rabljenih motornih i kompresorskih ulja vidljivo je da je „kvarenje“ stiništa, kao i viskoznosti, izraženije kod motornog mazivog ulja.

Svi uzorci istraživanih novih i rabljenih mazivih ulja snimljeni su FT-IR spektrometrom u području valnih brojeva 4000 cm^{-1} – 650 cm^{-1}. IR-spektri kompresorskih ulja prikazani su na slici 1, a motornih ulja na slici 2.



Slika 1. FT-IR spektri novog i rabljenih kompresorskih ulja

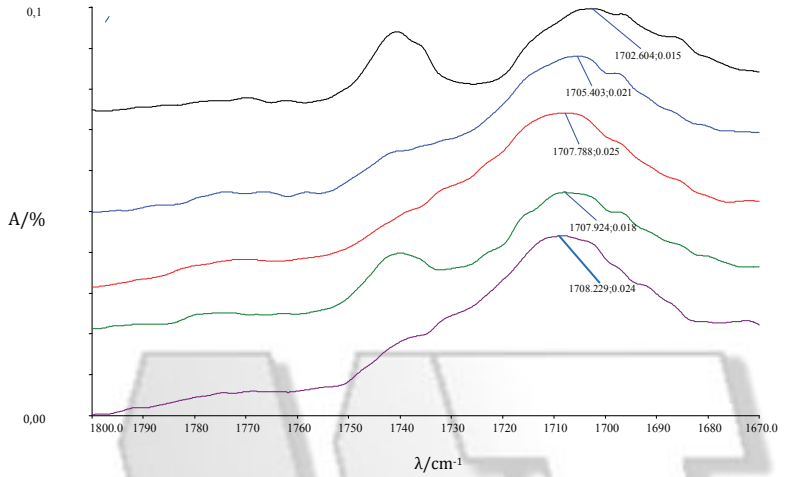


Slika 2. FT-IR spektri novog i rabljenih motornih ulja

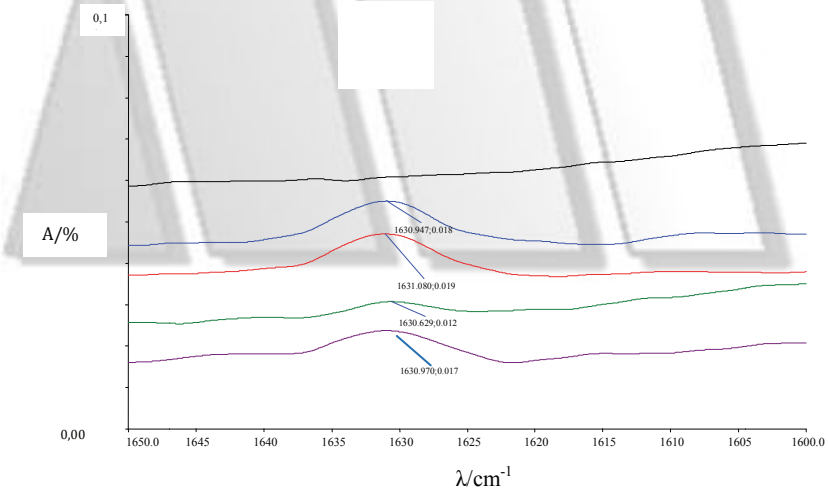
Usporedbom spektara rabljenih ulja sa spektrom novih ulja vidljivo je da su odstupanja mala ili neznatna što je potvrđeno izoliranjem dijelova spektra karakterističnih za oksidaciju (1800 cm^{-1} – 1670 cm^{-1}), nitraciju (1650 cm^{-1} - 1600 cm^{-1}), sulfataciju (1180 cm^{-1} - 1120 cm^{-1}), prisutnost čađe (2000 cm^{-1}), prisutnost goriva (815 cm^{-1} - 805 cm^{-1}), prisutnost vode (3500 cm^{-1} - 3150 cm^{-1}), prisutnost antifriza (1100 cm^{-1} - 1030 cm^{-1}) i aditiva (1025 cm^{-1} - 960 cm^{-1}).

Najveće promjene apsorbancije izmjerene su za uzorke motornih ulja. Intenzitet apsorpcijskih vrpci karakterističnih za oksidaciju (slika 3) i nitraciju (slika 4) pomiče se prema višim vrijednostima što ukazuje na povećani sadržaj produkata oksidacije i nitracije u rabljenim motornim uljima. Oksidacija je mjera razlaganja maziva uslijed starenja i uvjeta rada, sprječava ispravno djelovanje aditiva, te utječe na povišenje sadržaja kiselina i

viskoznosti ulja. U svim sustavima s podmazivanjem, maziva su izložena visokim temperaturama i tlakovima te u prisutnosti kisika oksidiraju. Pri tome nastaju razni spojevi poput estera, ketona, aldehida i karboksilnih kiselina. Neke od tih spojeva otope sama ulja ili aditivi u uljima. Nitracija je drugi oblik oksidacije i posljedica je reakcije komponenti ulja s oksidima dušika (NO, NO_2 i N_2O_4) nastalim oksidacijom atmosferskog dušika tijekom procesa sagorijevanja goriva. Nitracija ukazuje i na prisutnost nitratne kiseline koja ubrzava oksidaciju.



Slika 3. FT-IR spektri novog i rabljenih motornih ulja u području 1800 cm^{-1}-1670 cm^{-1} (oksidacija)



Slika 4. FT-IR spektri novog i rabljenih motornih ulja u području 1650 cm^{-1}-1600 cm^{-1} (nitracija)

Slobodne kiseline nastale oksidacijskim promjenama mazivih ulja određene su preko kiselinskog broja (KB). Vrijednosti kiselinskog broja kompresorskih ulja prikazane su u tablici 6. Sva rabljena kompresorska ulja pokazuju povećane vrijednosti kiselinskog broja u odnosu na KB novog ulja. Nakon 1750 h, 4195 h i 4550 h kiselinski brojevi rabljenih kompresorskih ulja povećali su se više od dvostruko (iznad 100%), dok je izuzetak uzorak izuzet iz sustava za podmazivanje nakon 3994 h rada.

Tablica 6. Kiselinski broj novog i rabljenih kompresorskih mazivih ulja

U tablici 7 prikazane su vrijednosti kiselinskog broja motornih ulja.

Tablica 7. Kiselinski broj novog i rabljenih motornih mazivih ulja

Mineralno mazivo ulje	Kiselinski broj, KB/(mg KOH/g)
Novo motorno ulje	1,512
Motorno ulje nakon 720 h rada	1,625
Motorno ulje nakon 1082 h rada	2,032
Motorno ulje nakon 1586 h rada	2,135
Motorno ulje nakon 2500 h rada	2,738

Kod rabljenih motornih ulja kiselinski broj se povećava porastom broja radnih sati, dakle najveća vrijednost kiselinskog broja (2,738 mg KOH/g) izmjerena je kod rabljenog ulja nakon 2500 sati rada. U odnosu na novo ulje to povećanje iznosi 1,226 mg KOH/g ili 81,08 % što znači da su oksidacijske promjene još prihvatljive,tj. u početnoj fazi. Nagli porast kiselinskog broja može upućivati na njegovo zagađenje. Rabljeno ulje za koje je vrijednost

Mineralno mazivo ulje	Kiselinski broj, KB/(mg KOH/g)
Novo kompresorsko ulje	1,258
Kompresorsko ulje nakon 1750 h rada	2,620
Kompresorsko ulje nakon 3994 h rada	1,384
Kompresorsko ulje nakon 4195 h rada	2,765
Kompresorsko ulje nakon 4550 h rada	2,688

kiselinskog broja dvostruko veća ili veća za 2,0 mg KOH/g od vrijednosti kiselinskog broja novog ulja, ne smije se više koristiti i treba ga zamijeniti [2].

U rabljenim mazivim uljima određena je koncentracija iona (metalnih i nemetalnih) primjenom EDXRF metode. Rezultati određivanja prikazani su u tablici 8 za kompresorska ulja.

Tablica 8. Koncentracija iona u kompresorskim mazivim uljima

Koncentracija iona / (%m/m)	Novo kompresorsko ulje	Kompresorsko ulje nakon 1750 h rada	Kompresorsko ulje nakon 3994 h rada	Kompresorsko ulje nakon 4195 h rada	Kompresorsko ulje nakon 4550 h rada
Mg	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
P	0,0290	0,0290	0,0290	0,0290	0,0300

S	0,9350	0,9400	0,9390	0,9410	0,9380
Cl	0,0450	0,0470	0,0460	0,0480	0,0460
Ca	0,1040	0,1060	0,1080	0,1050	0,1030
Ti	0,0015	0,0015	0,0019	0,0012	0,0016
V	0,0007	0,0005	0,0007	0,0004	0,0009
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Fe	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Co	0,0004	0,0001	0,0003	0,0004	0,0005
Ni	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
Cu	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
Zn	0,0312	0,0311	0,0307	0,0310	0,0320
Mo	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Sn	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Pb	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Prikazani podatci pokazuju povećani sadržaj sumpora, kalcija i klora u rabljenim uljima u odnosu na novo ulje. Atomi sumpora, fosfora i klora predstavljaju osnovu EP aditiva (aditivi za zaštitu od ekstremno visokih pritisaka i udarnih opterećenja). Porast koncentracije iona sumpora potječe dijelom iz goriva, a dijelom iz EP aditiva za poboljšanje svojstava ulja. U rabljenom kompresorskom ulju nakon 4550 h rada povećao se i sadržaj titanija, cinka i vanadija u odnosu na novo ulje.
U tablici 9, prikazani su rezultati dobiveni snimanjem rabljenih motornih ulja, a koji ukazuju na povećan udio pojedinih nemetalnih i metalnih iona u odnosu na novo ulje i to naročito fosfora, kalcija, željeza, bakra i cinka. Povećanje koncentracije iona kalcija može se objasniti hlađenjem motora vodom i temperaturnim razlikama, što pogoduje izdvajanju iona kalcija. Povećan sadržaj bakra, željeza i kroma primijećen kod rabljenih ulja motora može ukazivati na trošenje sustava koji se podmazuje. Aditivi na bazi cinka
dodaju se mazivim uljima jer su najučinkovitiji pri visokim temperaturama kada smanjuju koeficijent trenja i trošenje metala u dodiru.

Tablica 9. Koncentracije iona u motornim mazivim uljima

Koncentracija iona / (%m/m)	Novo motorno ulje	Motorno ulje nakon 720 h rada	Motorno ulje nakon 1082 h rada	Motorno ulje nakon 1586 h rada	Motorno ulje nakon 2500 h rada
Mg	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
P	0,0300	0,0340	0,0340	0,0330	0,0400
S	0,2880	0,2830	0,2920	0,2840	0,3140
Cl	0,0130	0,0110	0,0120	0,0130	0,0150
Ca	0,1420	0,1530	0,1720	0,1510	0,1970
Ti	0,0037	0,0031	0,0037	0,0035	0,0038
V	0,0012	0,0017	0,0011	0,0007	0,0016
Cr	0,0000	0,0003	0,0000	0,0002	0,0005
Mn	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Fe	0,0001	0,0008	0,0008	0,0007	0,0006
Co	0,0009	0,0006	0,0005	0,0007	0,0007
Ni	0,0001	0,0001	0,0002	0,0003	0,0001
Cu	0,0002	0,0002	0,0002	0,0008	0,0009
Zn	0,0348	0,0390	0,0392	0,0369	0,0467
Mo	0,0000	0,0006	0,0006	0,0000	0,0000
Sn	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Pb	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Dio metalnih iona prisutnih u uljima unesen je aditivima (EP aditivi, AW aditivi), dio je nastao trošenjem dijelova motora (bakar, željezo, krom) a dio potječe iz goriva (sumpor). Metalni ioni u novim uljima potječu iz aditiva koji su dodani radi poboljšanja njihovih svojstava.

Zaključak

U ovom radu analizirana su kompresorska i motorna ulja uzeta iz sustava za podmazivanje nakon određenog broja sati rada. Uzorci rabljenih ulja uglavnom pokazuju povećane vrijednosti viskoznosti u odnosu na nova ulja, dok se gustoća rabljenih ulja praktički ne mijenja. Vrijednosti plamišta rabljenih ulja snižavaju se, dok su vrijednosti stiništa povišene u odnosu na nova ulja. Infracrvenom spektroskopijom utvrđeno je da kod istraživanih uzoraka rabljenih ulja ne postoje ili su neznatna odstupanja vrijednosti kemijskih značajki kvalitete ulja, što upućuje na to da se dodatkom različitih aditiva baznim uljima uistinu poboljšavaju eksploatacijsko - tehnička svojstva mineralnih mazivih ulja i da su ona „očuvana“ pod uvjetima rada kojima su bili podvrgnuti. Vrijednosti kiselinskog broja za sva ulja povećale su se povećanjem broja radnih sati, dakle nastupile su oksidacijske promjene i povećao se sadržaj kiselih komponenti u uzorku. Rezultati dobiveni EDXRF metodom ukazuju na promjenu koncentracije iona u rabljenim uljima u odnosu na nova ulja. Utvrđena je prisutnost teških metala u novim i rabljenim uljima. Kod rabljenih ulja

kritične vrijednosti pojedinih metalnih i nemetalnih iona povišene su u odnosu na nova ulja i posljedično utječu na promjenu kvalitete ulja. Temeljem svih provedenih ispitivanja nad kompresorskim i motornim uljima tijekom određenog broja sati rada u sustavu kojega podmazuju može se zaključiti da, slijedom parametara koji pokazuju prekoračenje od dozvoljenih vrijednosti, kompresorsko ulje treba zamijeniti.

Literatura

[1] E. Cerić, Nafta: procesi i proizvodi, INA - Industrija nafte d.d., Biblioteka INA, Kigen, Zagreb, 2006.
[2] D. Doležal, T. Belamarić, Praćenje ulja za podmazivanje pomoću isplative metodologije, Naftaplin – znanstveno-stručno glasilo Hrvatske udruge naftnih inženjera i geologa, 68/12, Zagreb, 2012, 73-81.
[3] N. Repčić, E. Mešić, Savremene metode analize ulja u mašinskim konstrukcijama, Mašinski fakultet Sarajevo, Univerzitet u Sarajevu, Mašinstvo 4(7), 2003, 277-226.
[4] P. Dabić, P. Krolo, S. Lucić, Promjena pojedinih svojstava rabljenih motornih ulja, Zbornik radova MATRIB – Savjetovanje o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju, Vela Luka, 2007, 46-51.
[5] Certificate of Calibration Viscometer No. 300, Cannon-Fenske routine type for transparent liquids, Cannon Instrument Co., State College, PA 16803, USA, 2006.
[6] HRN EN ISO 2719:2002: Određivanje točke paljenja – Metoda u zatvorenoj posudi po Pensky – Martensu, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, 2003.
[7] ASTM E 2412–10: Standard Practice for Condition Monitoring of In-Service Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry, West Conshohocken, 2010.
[8] HRN ISO 6618:1997: Naftni proizvodi i maziva – Određivanje kiselinskog i baznog broja, Metoda kolorimetrijske titracije, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, 2005.
[9] Oxford Instruments Twin-X for the determination of additive elements and wearmetals in used lubricating fuel oils, Method Sheet TXMS-06A.V1, Oxford Instruments Analytical Ltd, 2003.
[10] S. Marinović, Predviđanje svojstava rabljenih mazivih ulja primjenom Infracrvene spektroskopije i Multivarijantne analize, Goriva i maziva, 51,3, 2012, 194-204.
[11] K. Sertić–Bionda, Procesi prerade nafte, Interna skripta za vježbe, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006.

CERAMIC PACKAGING AS A PART OF CROATIAN VISUAL IDENTITY

KERAMIČKA AMBALAŽA KAO DIO HRVATSKOG VIZUALNOG IDENTITETA

Sanja Zlatar[1], Kristijan Golubović[1], Dražen Kirša[2]

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

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
By joining the EU system, the Republic of Croatia has proven a need for positioning our country whithin the framework of different communities. Considering Croatia as a popular touristic destiantion, an important factor is the definition of indgenious coulinary product.
Packaging is one of the main factors in product placement therefore product design should be approached with particular care. At the same time it is important to consider packaging design, as well as mechanical properties and factor of suitability of such packaging for food products. In addition to an innovative approach to the packaging design, it is necessary to choose non-standard materials in order to further highlight the product. One of these materials suitable for packaging of food products is ceramics. This research analysis the suitability of ceramic packaging for products of olives and olive oil. The research takes into account the attractiveness of ceramic packaging that has considered by the survey as well as the mechanical and chemical properties of such packaging in the purpose of the proposal of product line which will contribute positioning of Croatia on the rich market of similar products from other Member States.
Keywords: *contrast brightness, assimilation, T-junctions, achromatic environment*

Sažetak
Ulaskom RH u sustav EU pokazala se potreba za pozicioniranjem naše države unutar različitih okvira zajednice. S obzirom na poziciju RH kao popularne turističke destinacije značajan je segment pozicioniranje kroz gastronomske autohtone proizvode. Ambalaža je jedan od osnovnih čimbenika prilikom plasmana proizvoda, te se dizajnu iste treba pristupiti s posebnom pažnjom. Pri tom je bitno uzeti u obzir i izgled ambalaže, ali i mehanička svojstva kao i podobnost takve ambalaže za prehrambene proizvode. Osim inovativnog pristupa dizajnu abmalaže, potrebno je odabrati nestandardne materijale u svrhu dodatnog isticanja proizvoda. Jedan od tih materijala pogodnih za ambalažu prehrambenih artikala je keramika. U radu se istražuje pogodnost keramičke ambalaže za proizvode od maslina i maslinovo ulje. Pri tom se uzima u obzir atraktivnost keramičke ambalaže koja se ispitivala putem ankete, te mehanička i kemijska svojstva takve ambalaže, u svrhu prijedloga linije proizvoda kojima će se RH pozicionirati na bogatom tržištu sličnih proizvoda drugih članica EU.

Ključne riječi: svjetlosni kontrast, asimilacija, T-junctions, akromatsko okruženje

UVOD

Izuzetno važna privredna grana u ekonomiji RH je turizam. Kao zemlja s dugom turističkom tradicijom, te korjenima koji sežu daleko u prošlost, unutar Hrvatske razvili su se mnogi specifični autohtoni proizvodi. Osim neupitne kvalitete tih proizvoda, za percepciju i definiranje istih među mnoštvom sličnih proizvoda drugih članica EU, ključan je vizualni identitet kao factor isticanja. Jedna takva grupa proizvoda koji su vrlo cijenjeni, jesu autohtoni prehrambeni proizvodi. Za plasman tih izuzetno kvalitetnih proizvoda, ključna je njihova prezentacija. Mnogo je puta dokazano da je upravo ambalaža ta koja služi kao posrednik u komunikaciji između proizvođača i potrošača, te kao takva izdvaja pojedni proizvod iz mnoštva sličnih na tržištu. Zbog specifičnog geografskog i klimatskog položaja RH, na tržištu su prisutni mnogi proizvodi prehrambenih kultura koji se koriste u gastronomiji. Ambalaža za takve proizvode bitna je iz više razloga. Osnovna joj je funkcija zaštititi proizvod i produljiti mu trajnost, te s druge strane učiniti proizvod atraktivnijim za kupca i dati mu dimenziju vrijednosti i ekskluzivnosti. U radu se razmatra izbor keramičke ambalaže kao alternative mnogo češće korištenoj staklenoj ambalaži, promatranoj s aspekta zaštite proizvoda, mehaničkih svojstava, te vizualne atraktivnosti. Cilj rada je dati dizajneru potencijalni temelj za izbor materijala za ambalažu kao važnog faktora za planiranje proizvodnje autohtonog hrvatskog suvenira.

Prehrambena ambalaža igra značajnu ulogu u povijesti i razvoju čovječanstva. U samim počecima, čovjek je, kao lovac i sakupljač, hranu konzumirao na licu mjesta ili nedugo nakon pribavljanja. No, s prelaskom na sjedilački način života i ratarstvo, pokazala se potreba da se hrana (naročito ratarski proizvodi) sačuva za kasnije vrijeme i konzervira za doba nestašice (zima, suša, duga putovanja…). Zbog potrebe za duljim skladištenjem pri različitim uvjetima, čovjek je počeo koristiti posude. Isprva se radilo o modificiranim sirovinama iz prirode, kao što su trava, savinuti listovi biljaka, kože i sl., no takva ambalaža nije bila dovoljno trajna i nije zadovoljavajuće štitila sadržaj. Prve keramičke posude javljaju se prije 8000 godina na Srednjem istoku, dok prve staklene posude počinju proizvoditi Feničani i Sirijci prije 2500 godina.

TEORETSKI DIO

Vrlo je bitno razmotriti prikladnost pojedinih materijala za čuvanje prehrambenih namirnica. Staklo, kao ambalažni materijal, prikladno je za takvu svrhu radi inertnosti silicijevog dioksida. Namirnice čuvane u staklenoj ambalaži neće kemijski reagirati s posudom, pa neće doći do promjene organoleptičkih svojstava sadržaja, kao ni do kontaminacije štetnim kemijskim produktima is sastava same posude. Dodatno, staklo je zbog svoje strukture nepropusno za zrak i druge plinove, za tekućine i vlagu, pa se sadržaj može hermetički zatvoriti unutar posude, bez bojazni da će doći do prodora neželjenih tvari iz okoline i kvarenja ili oksidacije namirnice.[1]

Keramika, u svome tradicionalnom obliku, poroznija je radi svog sastava (pretežno oksidi metala kao što su Al_2O_3, SiO_2, ZnO, MgO, MnO, Na_2O, Fe_2O_3, CaO, TiO_2, K_2O, te niz drugih spojeva u tragovima) i načina izrade. Sama keramika u stanju je propuštati plinove i tekućine, pa je kontaminacija namirnice vjerojatna. Zbog toga se keramika mora dodatno prevući inertnim i nepropusnim površinskim slojem – glazurom. Materijali koji se koriste za izradu glazure (Al_2O_3, SiO2) imaju relativno visoko talište, pa se smjesi često dodaju spojevi olova koji snižavaju talište na

ekonomski i tehnički prihvatljivu temperaturu. Ukoliko je pečenje keramike provedeno na dosta visokoj temperaturi, dolazi do vitrifikacije (stvaranja staklastog sloja) glazure, te ona postaje praktički nepropusna, a migracija teških metala u namirnicu smanjena je na minimum. Do problema može doći ukoliko je posuda pečena na nižim temperaturama, pa je sloj glazure zadržao kristalnu strukturu. U tom obliku će puno lakše doći do reakcije sastojaka namirnice (naročito ako je ona kiselog karaktera) i migracije teških metala u prehrambeni proizvod. [2-3] Zbog toga su unutar EU definirane odredbe koje reguliraju materijale za prehrambenu ambalažu(EU Framework Regulation EC 1935/2004) [4], kao i metode ispitivanja prikladnosti keramičke ambalaže za tu svrhu (Directive EC 31/2005). [5] Zakonski su ustanovljene dozvoljene količine koje smiju u definiranim uvijetima doći u hranu – 1,5 mgL^{-1} za Pb i 0,1 mgL^{-1} za Cd. Migracija teških metala prepoznata kao značajan problem i tema je istraživanja mnogih znanstvenika. Zahvaljujući strogoj regulativi i interesu znanosti za ovu problematiku, keramički proizvodi proizvedeni i dozvoljeni za prodaju u EU nalaze se unutar dozvoljenih granica. [6]

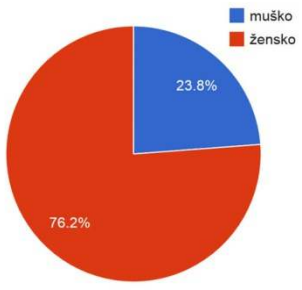
Ambalaža osim svoje osnovne funkcije da zaštiti proizvod od vanjskih utjecaja, te olakša skladištenje i transport, također je bitan segment u pozicioniranju nekog proizvoda na tržištu izdvajajući ga među mnoštvom sličnih. Ambalaža svojim izgledom, estetikom, informacijama koje pruža i praktičnošću primjene utjeće na kupca pri odabiru određenog proizvoda. Danas važnost ambalaže i njezina osnovna funkcija više nije samo zaštititi proizvod nego i izazvati određene emocije kod kupca, te komunicirati s njim. Dizajn pakiranja proizvoda postao je jednako važan kao i sam proizvod, te su atraktivna i funkcionalna ambalaža postali jedan od ključnih alata prodaje. Utvrđeno je da je za gotovo 90% proizvoda jedino sredstvo komunikacije upravo ambalaža. Bez dizajna pakiranja nema proizvoda, odnosno funkcija i komunikacija koju postavljamo dizajnom ambalaže tek je ono što stvara proizvod, definira njegovu svrhu ili upotrebu idiferencira ga u odnosu na konkurenciju. S obzirom da se danas sve više teži održivom dizajnu koji je u skladu sa strategijom održivog razvoja, te praktičnosti upotrebe, tržište zahtjeva nove materijale i "pametne" oblike ambalaže. Provedena su brojna istraživanja dizajnera i marketinških agencija kojima se pokušalo utvrditi što kupce privlači kod određene vrste ambalaže. Pri tom je utvrđeno da boja igra važnu ulogu, kao i raspored i omjer grafičkih elemenata, te praktičnost primjene. Na kraju bitna je i cijena i svrha, ovisno da li je riječ o kratkotrajnoj tj, jednokratnoj ambalaži ili onoj za višekratnu upotrebu. [7-8]
Jedan od takvih novih materijala koji zadovoljavaju nove potrebe tržišta definitivno je keramika, koja se svojim svojstvima održivosti, te izgledom izdvaja od do sada uobičajenih ambalažnih materijala. Prateći trendove u dizajnu primjećen je porast bijelih i minimalistički oblikovanih pakiranja. Takva je i keramika u svojem najprepoznatljivijem obliku, a takvi proizvodi u kombinaciji s bijelim prostorom i jednom dodatnom bojom kao grafičkim elementom nailazi sve većuprimjenu u segmentu premium proizvoda. U ovom radu keramika je razmatrana s aspekta komuniciranja vizualnog identiteta hrvatskog autohtonog gastro proizvoda, u svrhu pakiranja maslinovog ulja kao ekskluzivnog visokokvalitetnog hrvatskog brenda.

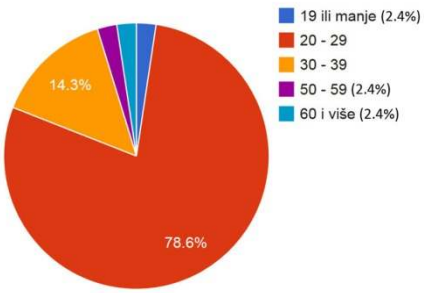
PRAKTIČNI DIO

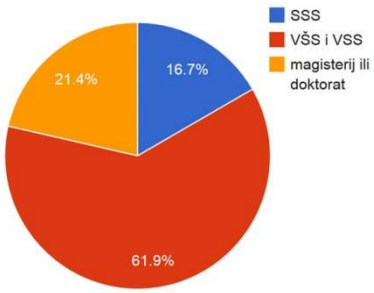
Za potrebe ovog rada uzet je primjer tipičnog autohtonog hrvatskog proizvoda – maslinovo ulje, te je razmatrana staklena i keramička ambalaža za fiktivni proizvod. Dvije vrste ambalaže uspoređene su s estetskog aspekta, te s gledišta pogodnosti primjene za prehrambene proizvode. Također nije zanemaren niti marketinški aspekt. Pošto su mehanička i biokemijska svojstva sagledana u prijašnjim radovima drugih autora, naglasak je stavljen na vizualni i marketinški segment. Zapotrebe rada provedena je online anketa u kojoj su ispitanici procjenjivali atraktivnost dvaju materijala za izradu ambalaže za maslinovo ulje.
Anketa je strukturirana na način da se dobijeuvid u profil ispitanika, te njihove navike kupovanja suvenira. Zatim je od ispitanika traženo da daju mišljenje o ekonomsko jopravdanosti kupovanja autohtonih suvenira i predmeta od posebnih materijala. Nakon toga ispitivana je percepcija tih materijala (stakla i keramike) kao ambalažnog materijala za ulja. Dodatno se tražilo od ispitnika da detaljnije objasne kriterij svog odabira.

REZULTATI I DISKUSIJA

Anketa je provedena putem jednog od standardnih internetskih anketnihsoftvera, te je obuhvatila nekoliko područja bitnih za istraživanje. U prvom dijelu ankete dobili smo uvid u profil ispitanika(Slika 1). Tako rezultati pokazuju da su većina ispitanika žene (Grafikon 1), dobne granice od 20 – 29 godina starosti (Grafikon 2), te višeg i visokog stupnja obrazovanja (Grafikon 3).



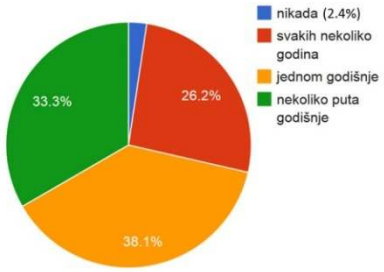




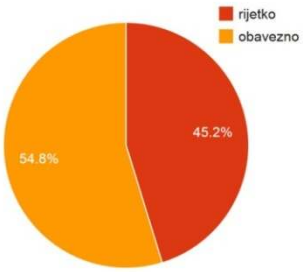
Grafikon 1.Spol **Grafikon 2. Dob** **Grafikon3. Stručna sprema**

Slika 1. Profil ispitanika

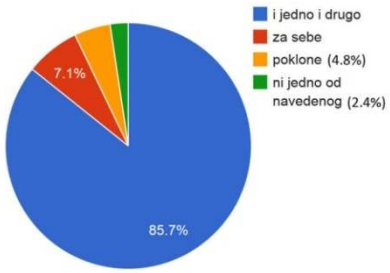
Sljedeći dio ankete odnosio se na navike ispitanika kao turističkih gostiju neke zemlje, te njihove preference pri kupnji suvenira (Slika 2).
4.Da li često turistički putujete? (Grafikon 4)
5. Kada posjećujete neku zemlju kupujete li tradicionalne suvenire te države?
(Grafikon 5)
6. Kupujete suvenire za sebe ili poklone? (Grafikon 6)



Grafikon 4. Učestalost putovanja



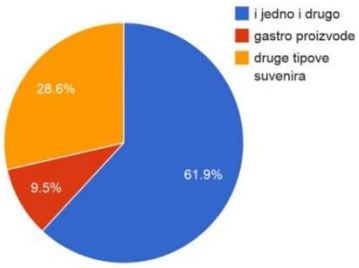
Grafikon 5. Navika kupnje suvenira



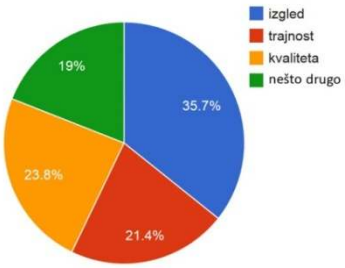
Grafikon 6. Suveniri za poklon ili osobno

Slika 2. Navike ispitanika kao turističkih gostiju

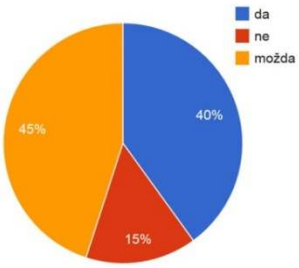
7. Da li preferirate tradicionalne autohtone gastro proizvode ili neke druge tipove suvenira? (Grafikon 7)
8. Zbog čeka preferirate takve suvenire? (Grafikon 8)
9. Kada bi kupovali gastro autohtoni proizvod kao suvenir (osim kvalitete) da li bi izdvojili više novca za takav proizvod u kvalitetnijoj ambalaži? (Grafikon 9)



Grafikon7.Gastro naspram drugih suvenira



Grafikon 8. Preference suvenira za više novca



Grafikon 9. Kvalitetnija ambalaža za veću cijenu

Slika 3. Preference ispitanika prilikom kupnje suvenira

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da prosječan turist u pravilu kupuje suvenire i u svrhu poklona i za vlastite potrebe. Nadalje, pokazalo se da se kao suvenir često kupuju i gastro proizvodi. Više od polovice ispitanika izjasnilo se da se prilikom odabira suvenira vode izgledom i kvalitetom proizvoda, što je potvrđeno i slijedećim pitanjem gdje se pokazalo da je 40% potencijalnih kupaca spremno izdvojiti više novca za kvalitetniju ambalažu (Slika 3).

U desetom pitanju ispitanici su trebali odgovoriti zbog čega bi se odlučili izdvojiti više novca za gastro autohtoni suvenir. Iz odgovora vidljivo je da je estetska komponenta kupcu

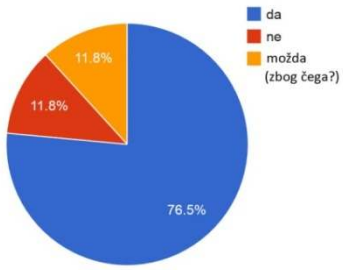
izrazito bitna, a zatim po učestalosti slijedi simbolika, tj. asocijacija proizvoda sa državom ili regijom, te sam gastronomski proizvod, odnosno sadržaj. U nastavku navodimo neke od odgovora ispitanika.

- „Zbog dizajna i moguće ponovne upotrebe ambalaže (npr. zanimljive kutije, boce i sličnog).“
- „Zbog truda uloženog u taj proizvod, a i zbog toga što on predstavlja baš tu zemlju.“
- “Zbog izgleda, trajnosti, uspomene, kvalitete i naravno ukusne delicije.”
- “Za 10-20 godina mi sigurno neće biti žao veće cijene.”
- „Zbog boljeg očuvanja proizvoda u kvalitetnijoj ambalaži i zbog atraktivnog izgleda ambalaže.“
- „Zato što želim suvenir koji izgledom opisuje svoju zemlju.“
- “Kada bi imao prepoznatljivu ambalažu koja poslije ostaje kao suvenir.”
- “Ako povećava vrijednost i jedinstvenost suvenira.”
- “Upravo zato jer je autohtoni proizvod.”
- „Kada bi njegova ambalaža mogla biti trajni suvenir, tj. kada bi to bio klasični suvenir i gastro suvenir u jednom.“
- „Ako bi se pritom radilo o proizvodu koji bi ostao kao suvenir, odlučio bih se izdvojiti više novca.“

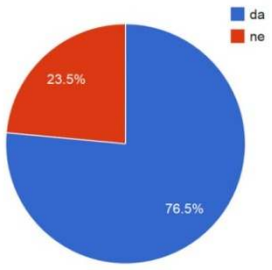
11. Da li bi češće kupovali gastro proizvod kao suvenir kada bi imao atraktivnu i autohtonu ambalažu koja je dio vizualnog identiteta te države? (Grafikon 11)

12. Smatrate li staklo dovoljno atraktivnim materijalom za takvu vrstu ambalaže? (suveniri kao gastro autohtoni proizvodi) (Grafikon 12)

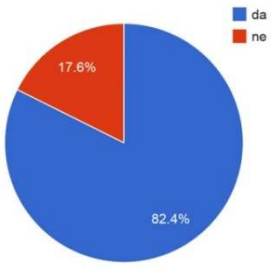
13. Smatrate li da bi keramika mogla zamijeniti staklo kod ovakvih proizvoda za suvenire od maslinovog ulja i proizvoda od masline? (suvenir kao gastro autohtoni proizvodi Hrvatske) (Grafikon 13)



Grafikon11.Autohtona ambalaža kao dio vizualnog identiteta države



Grafikon 12. Atraktivnost suvenira od staklene ambalaže



Grafikon 13. Staklo ili keramika za suvenire od maslinovogulja

Slika 4. Vrsta ambalaže koju ispitanici preferiraju

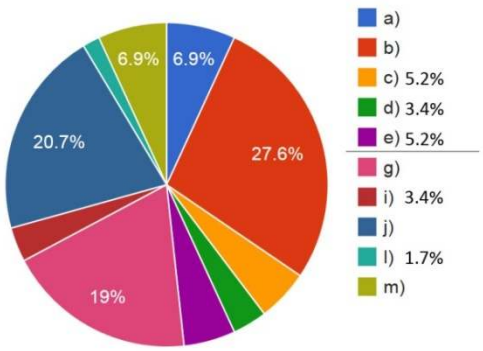
U pitanjima 11-13 ispitanici su trebali procijeniti koliko povezuju ambalažu s vizualnim identitetom određene države, te pogodnost keramike za tu svrhu(Slika 4.). Vidljivo je da

preko 75% ispitanika smatra ambalažu značajnim faktoroma vizualnog identiteta, te da promjena materijala za ambalažu sa stakla na keramiku ne bi promijenio takvu percepciju.

14. Odaberite dva proizvoda koji bi po vašem mišljenju najbolje predstavili hrvatski suvenir u obliku boce za maslinovo ulje (Grafikon 14)



Slika 5. Primjeri keramičke naspram staklenoj ambalaži



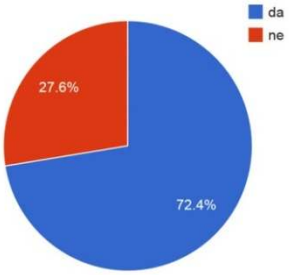
Slika 6. Keramička naspram staklenoj ambalaži

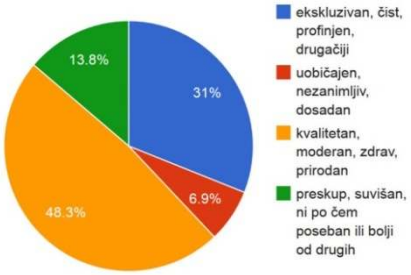
Nakon odgovaranja navedenih pitanja, ispitanicima je bila pokazana slika s različitim primjerima boca za maslinovo ulje napravljenih od keramike (a-f) i stakla (g-m) (slika5). Od ponuđenih slika, većina je ispitanika prednost dala jednom obliku keramičke ambalaže (b – 27,6 %) koju po broju glasova slijedi varijanta od stakla (j – 20,7%) (Slika 6.).

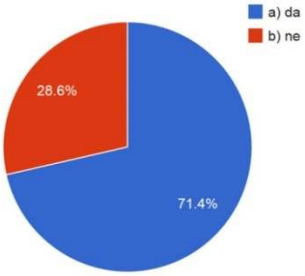
15. Da li je po vašem mišljenju keramika dovoljno atraktivan i drugačiji material koji nosi prepoznatljivost i izdvaja proizvod od sličnih? (Grafikon 15)

16. Kakav dojam na vas ostavlja keramika kao ambalaža za gastro autohtoni proizvod i zbog čega bi kupili takav proizvod? (Grafikon 16)

17. Smatrate li da je keramika dobar izbor materijala za gastro promociju hrvatskog vizualnog identiteta? (suvenir kao gastro autohtoni proizvod Hrvatske) (Grafikon 17)







Grafikon15. Atraktivnost keramike

Grafikon 16. Emocionalni doživljaj keramike

Grafikon 17. Keramika kao ambalaža hrvatskog vizualnogidentiteta

Slika 7. Mišljenje ispitanika o vizualnoj atraktivnosti ambalaže od keramike i stakla

Na kraju ankete ispitanici su trebali dati svoje mišljenje o vizualnoj atraktivnosti keramike i njezinoj uporabi za gastro autohtoni proizvod i dio hrvatskog vizualnog identiteta. Kao što

je vidljivo (Grafikoni 15 – 17), većina ispitanika smatra keramičku ambalažu dovoljno atraktivnom i pogodnom za autohtoni hrvatski suvenir.

ZAKLJUČAK

Stvaranjem i širenjem EU, te nestankom granica između zemalja članica, neminovno se povećava mobilnost stanovnika Zajednice. U takvom okruženju, Hrvatska može očekivati povećanje broja turista iz zemalja članica, te sukladno tome i povećanje potražnje za turistima interesantnim proizvodima kao što su suveniri. Kao destinacija sa raznolikom geografskom strukturom i kulturnim bogatstvom, Hrvatska bi trebala razviti paletu specifičnih suvenira, u što ulazi i niz atraktivnih i cijenjenih autohtonih gastro proizvoda. Iz anketom dobivenih rezultata vidljivo je da su posjetitelji spremni kupiti takve suvenire, te da odluku donose na temelju kvalitete samog proizvoda, ali i vizualne atraktivnosti istoga. U tom segmentu proizvoda, maslinovo ulje zauzima vrlo važno mjesto. Upravo zato bitno je posvetiti pažnju vizualnom oblikovanju ambalaže i odabiru materijala. Keramika je potencijalno interesantan i inovativan materijal odabira prilikom oblikovanja ambalaže za maslinovo ulje u svrhu kreiranja jedinstvenog autohtonog gastro proizvoda koji bi mogao predstavljati Hrvatsku kao originalan suvenir.

LITERATURA

[1] Learn About Glass; http://www.gpi.org/learn-about-glass/benefits-glass-packaging
[2] Qin-Bao Lin, Yue Chen, Huan Song, Hai-Jun Wu, Xiao-Yun Wang: Kinetic Migration of Chemical Elements from Ceramic Packaging into Simulated Foods and Mature Vinegar; Packaging Technology and Science, Volume 27, Issue 1, pages 59–67, January 2014
[3] URMC Health Encyclopedia: http://www.urmc.rochester.edu/encyclopedia/content.aspx?ContentTypeID=1&ContentID=1135
[4] EU Framework Regulation EC 1935/2004: http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:338:0004:0017:en:PDF
[5] Directive EC 31/2005: http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2005:110:0036:0039:en:PDF
[6] Gonzalez-Soto, E., et al., Migration of lead and cadmium from ceramic materials used in food preparation. Bull Environ Contam Toxicol, 2000. 65(5): p. 598-603
[7] http://poslovnavizija.hr/hr/graficki-dizajn/ambalaza
[8] http://www.jatrgovac.com/2014/05/uzbudljivo-vrijeme-za-dizajn-ambalaze/

CHARACTERIZATION OF NOVEL MULTICOMPONENT AlSi9MgMn ALLOY AT LOW COOLING RATE

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

[1] University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia
[2] CIMOS - P.P.C. Buzet d.o.o., Most 24, 52420 Buzet, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract
Novel multicomponent AlSi9MgMn alloy has been investigated due to unusual chemical composition. An AlSi9MgMn alloy is the first aluminum alloy with low iron and intentionally high manganese content developed for structural automotive casting produced by high pressure die casting process. This alloy has been characterized by enhanced mechanical properties of castings such as ductility and toughness at high cooling rates due to evolution of intermetallic $Al_xMn_yFe_zSi_u$ phase in globular manner. Characterization of novel multicomponent AlSi9MgMn alloy at low cooling rate indicates evolution of same intermetallic phases in different morphology which directly influence on development of mechanical properties.

Investigation revealed evolution of of characteristic microstructural constituents on the base of their morphology and chamical composition: primary aluminum (α_{Al}), complex intermetallic phase Al_xMn_y,Fe_zSi_u, unfavorable blocky Al_5FeSi, main eutectic (α_{Al} + β_{Si}), low temperature complex $Al_8Mg_3FeSi_6$ phase and secondary eutectic phase Mg_2Si. Different morphology related to low cooling rate induced lower values of mechanical properties.

Characterization of novel multicomponent AlSi9MgMn alloy indicates applicability of this material for certain automotive industry cast at low cooling rates.

Keywords: AlSi9MgMn alloy, microstructure development, mechanical properties, low cooling rate.

INTRODUCTION

Since aluminium alloys have found their wide application in numerous industries, quality requirements allocated new features regarding microstructural, mechanical and technological properties. Novel multicomponent AlSi9MgMn alloy is the first one with low iron and intentionally high manganese content developed for structural automotive casting produced by high pressure die casting process. Characteristics of this technology favourably affect the microstructure development through evolution of intermetallic $Al_xMn_yFe_zSi_u$ phase in globular manner and thus enhance mechanical properties of castings such as ductility and toughness.

Since this alloy has not been classified in international norm, neither EN nor AA, only briefly described in manufacturer norm [1], it represents challenge for understanding of its solidification mechanism. Addition of particular alloying elements such as magnesium as well as manganese and iron can improve mechanical and technological properties of casting. Therefore, it is necessary to determine the morphology evolution in different kinetic conditions in relation to mechanical properties development.

Magnesium is one of essential alloying elements commonly added to Al–Si castings to increase their strength, although this improvement occurs at the expense of ductility [2-5], when evaluate in corresponded morphology.

Iron containing phase evolution and therefore solidification sequence of Al-Si alloys was described in detail elsewhere [2-6]. An emphasis was given on $Al_xMn_yFe_zSi_u$ phase evolution in two main manners: firstly by high temperature peritectic reaction of Al_3Fe (Al_6Mn) in liquid due to Al↔Si and later Si↔Mn position exchange in crystal lattice and secondly by independently nucleation of $Al_xMn_yFe_zSi_u$ phase [4,5].

Iron is usually considered as an inevitable impurity element in aluminum alloys and is mainly precipitated in the form of $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ or Al_5FeSi crystals [7]. Phase Al_5FeSi is naturally a hard and brittle precipitate in three-dimensional platelet form, which usually acts as a stress raiser and interferes with liquid flowing in interdendritic channels during solidification [8]. Generally, Al_5FeSi is the primary phase and the precipitation approaches the solidification onset of eutectic Al–Si when the cooling rate is increased [9,10]. Nevertheless $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ crystals occur during eutectic solidification with α_{Al} and usually appear in polyhedral or Chinese script morphologies. The polyhedral structure forms as a primary phase [11], whereas the Chinese script structure forms at a relatively lower temperature as a coupled eutectic structure together with α_{Al} [12]. Transition elements content and there ratio have significant influence on evolution of the Al-(Mn,Fe)-Si phase [5], as well as cooling rate.

Compared overview of chemical composition of AlSi9MgMn alloy [13,14,15] with high Mn content required by manufacturer norm [1] reveals significant matching of required values.

Numerical modelling of equilibrium phase diagram (TCW) and performed differential scanning calorimetry (DSC) analysis and simple thermal analysis (STA) correlated to microstructure

investigations resulted in solidification sequence determination of AlSi9MgMn alloy, as follows in Table 1 [13,14, 15].

Table 1. Solidification sequence of AlSi9MgMn alloy [13,14,15]

Reaction No.	Reaction	Temperature TCW/°C	Temperature DSC/°C
1	$L \rightarrow L_1 + Al_3Fe/(Al_6Mn) \leftrightarrow Al_xMn_yFe_zSi_u$	612,85	>612
2	$L_1 \rightarrow L_2 + Al_xMn_yFe_zSi_u + \alpha_{Al}$	589,85	588
3	$L_2 \rightarrow L_3 + \alpha_{Al} + Al_xMn_yFe_zSi_u + Al_5FeSi$	573,85	573,4
4	$L_3 \rightarrow L_4 + \alpha_{Al} + \beta_{Si}$	565,85	571,5
5	$L_4 + Al_5FeSi \rightarrow L_5 + Al_8Mg_3FeSi_6$	-	566,7
6	$L_5 \rightarrow \alpha_{Al} + Mg_2Si$	489,85	553

Thermodynamic calculation revealed solidification sequence with corresponded temperatures as follows: precipitation of high temperature $Al_xMn_yFe_zSi_u$ phase development of primary dendrite network, main eutectic reaction and finally secondary eutectic phase Mg_2Si. The significant differentiations occur in morphology of $Al_xMn_yFe_zSi_u$ developed under different kinetic factors.

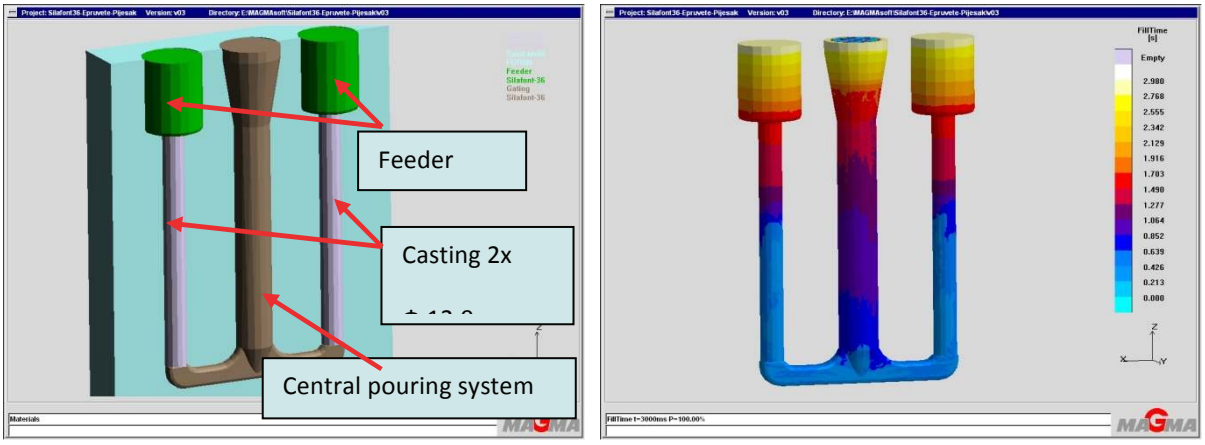
Morphology of the present phase, dependent from the cooling rate, will influence on mechanical properties development. The aim of this article was to characterized novel muticomponent technical AlSi9MgMn alloy with high addition of Mn and corresponded mechanical values at low cooling rate.

MATERIALS AND METHODS

An AlSi9MgMn alloy samples was previously investigated by multidisciplinary approach in order to determine solidification sequence and mechanism [13,14,15].

Pouring and solidification of castings/test samples were accompanied by numerical simulation by MAGMASoft. Castings were investigated in both, in as cast and melt treated i.e. modified state, comparably. Modification was performed by AlSr10 master alloy.

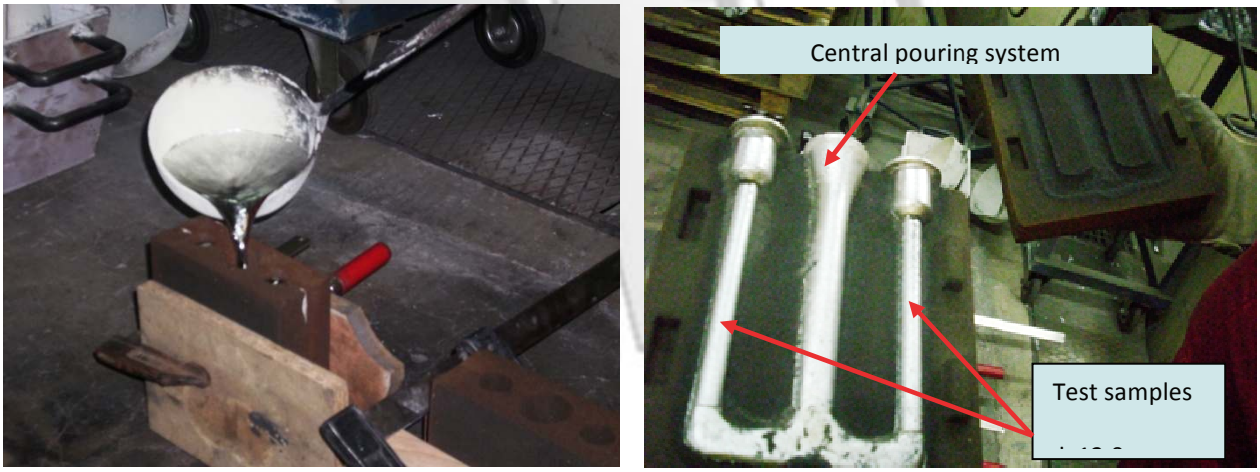
Pouring and solidification simulation in green sand mould was performed by standard procedure. Complete sand mould geometry 3D models was prepared in CATIA and converted in STL format and afterward imported in MAGMA preprocessor. Corresponded group of materials and corresponded properties selected from data base have been assigned: casting, pouring system, feeder, sand mould (Figure 1a). Simulation was performed in order to predict the pouring and solidification path and confirm adequate technological development of casting (Figure 1b).



a) b)

Figure 1. Numerical simulation by MAGMASoft
a) Complete geometry of sand mould and casting accompanied with pouring and feeding system
b) Criteria: FillTime (t= 3,0 s)

Casting was performed at low cooling rate devoted to the special green sand mould intended for casting of mechanical investigation test samples (PSA *Peugeot Citroën internal norm), according to* EN 10002-1 i EN 1706 norms (Figure 2).



a) b)

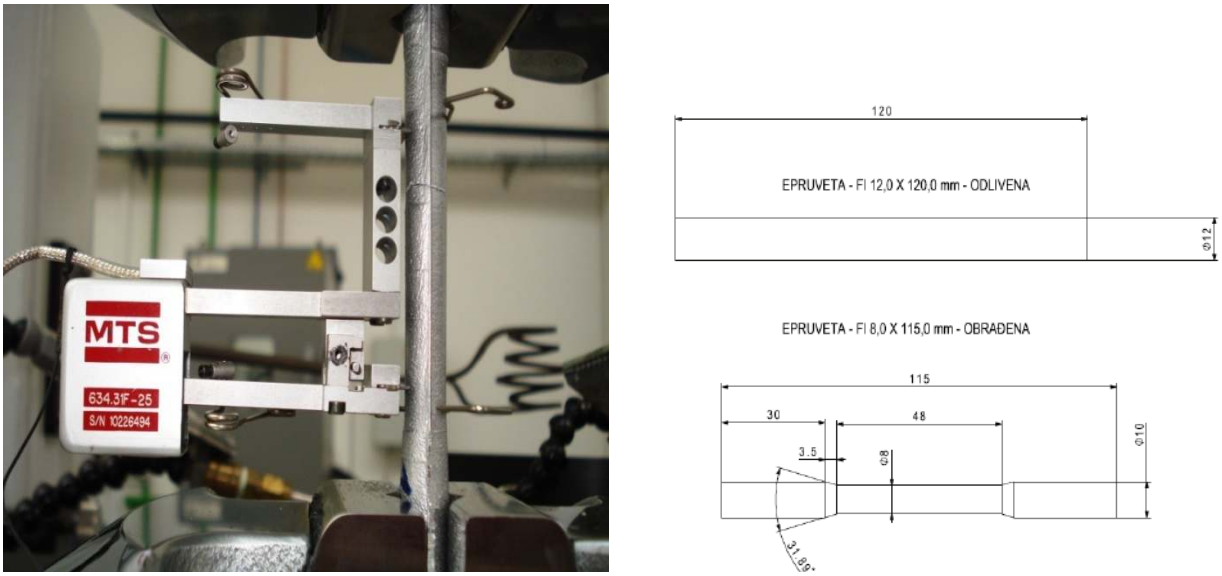
Figure 2. Casting of AlSi9MgMn alloy in green sand mould

a) Pouring of AlSi9MgMn alloy melt in the mould

b) Casting consisted from 2 test samples

Cooling rate was predicted by numerical simulation and confirmed by simple thermal analysis. Established cooling rate in as cast state was r_c = 12,4 K/s and for modified state r_c = 13,9 K/s.

Investigation of mechanical properties of prepared samples was performed on universal testing machine MTS 810 equipped by electronic extensimeter (Figure 3). Tensile strength, yield strength and elongation of test samples in both, as cast and melt treated state were determined.



a) b)

Figure 3. Mechanical properties investigation
a) Investigation "in situ"
b) Test sample prior and after mechanical treatment for mechanical properties investigation.

Also, Brinell hardness was established $HB_{5/250/15}$ on hardness tester WOLPERT DIA TESTOR 3a.

Metallographic analysis was performed on test samples after mechanical properties investigation. Metallographic samples were prepared by standard procedure of grinding and polishing for aluminum alloys. For microstructure revealing the etching in 0,5% HF was performed. Metallographic analysis was performed on optical microscope Olympus GX 51 in order to identify particular microstructural constituents. Samples micrographics were acquisitioned by digital camera Olympus DP70, while the analysis was performed by Analysis®MaterialsResearchLab software at different magnification. Microstructural investigation indicated distribution and morphology of particular phase. Particular phases were recognized by chemical composition on scanning electron microscope Tescan Vega by EDS investigation (energy dispersive spectrometry).

RESULTS AND DISCUSSION

Chemical composition of castings in both, as cast and modified state, is shown in table 2.

Table 2. Chemical composition of AlSi9MgMn alloy castings

State	Elements (wt. %)										
	Si	**Fe**	**Cu**	**Mn**	**Mg**	**Zn**	**Ti**	**Ni**	**Cr**	**Pb**	**Sr**
As cast	10,493	0,0944	0,021	0,793	0,3238	0,0066	0,0740	0,0039	0,0052	0,0036	0,0097
Modified	10,655	0,1056	0,0502	0,7815	0,3094	0,0145	0,0819	0,0116	0,0041	0,0005	0,0268

Microstructural investigation of AlSi9MgMn alloy was performed in optical and scanning electron microscope. Optical microscopy enables visual recognition of particular phases on the base of their

morphology and colour by comparison with those in atlas of microstructure. Characteristic microstructure in comparative overview of melt treatment state i.e. as cast and modified one (Figure 4).

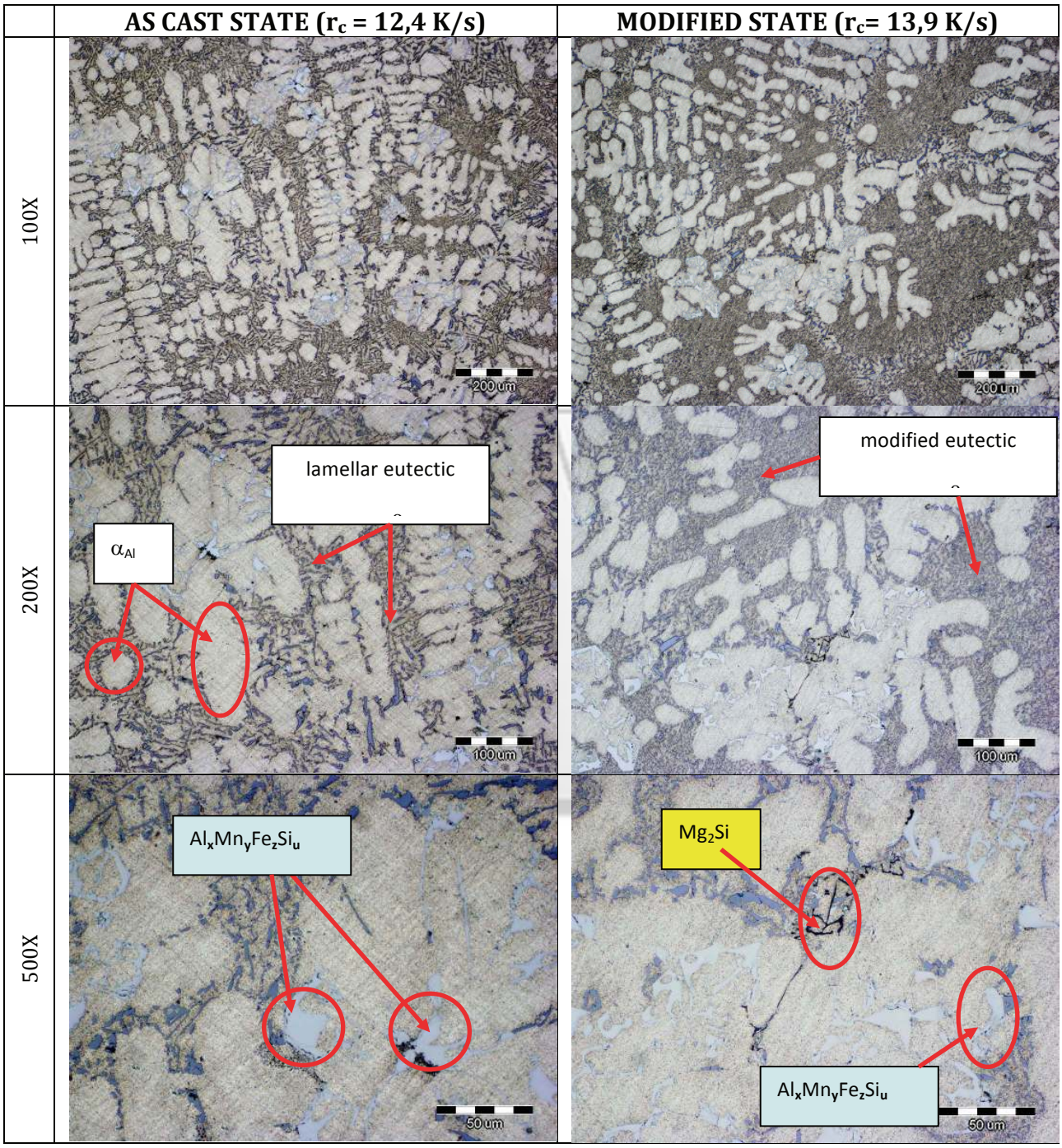
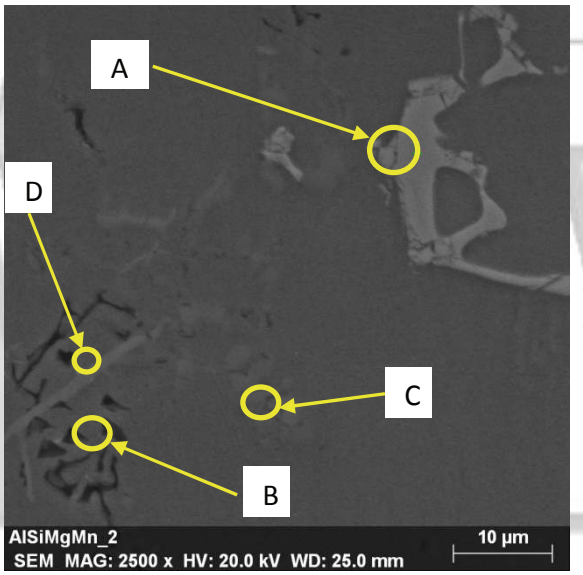


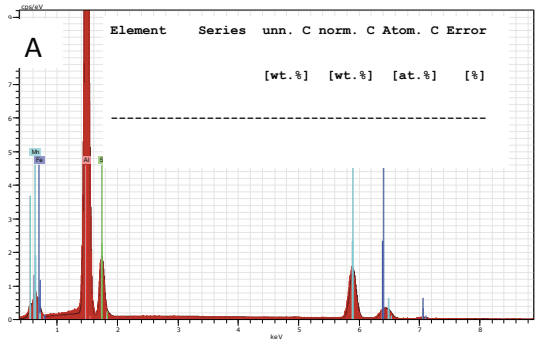
Figure 4. Microstructural analysis of test samples in comparative overview related to magnification (100, 200 and 500X) with labelled characteristic phases.

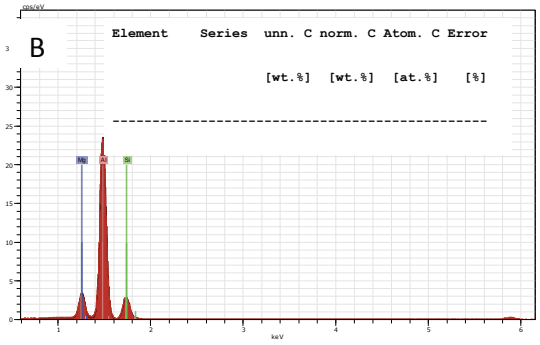
Microstructural analysis enable visual recognition of characteristic phases present in AlSi9MgMn alloy: primary aluminum (α_{Al}), complex intermetallic phase $Al_xMn_yFe_zSi_u$ in irregular coarse morphology, unfavorable blocky Al_5FeSi, main eutectic in interdendritic spaces (α_{Al} + β_{Si}). Morphology of eutectic differes related to melt treatment state. Final precipitated phases are those on the magnesium base $Al_8Mg_3FeSi_6$ evolution on Al_5FeSi needles and secondary eutecic phase Mg_2Si in characteristic ramified morphology distributed on the grain boundaries.

It has been noticed that eutectic posses coarse lamelar morphology in as cast state and finely disperged, fibrous one in modified state due to chemical influence of Sr. On the base of phase distribution it can be concluded that $Al_xMn_yFe_zSi_u$ and Al_5FeSi phases were developed in synergy with primary dendrite network (α_{Al}).

Exact identification of particular microstructural components was performed by scanning electron microscopy using energy dispersive spectrometer (Figure 5).







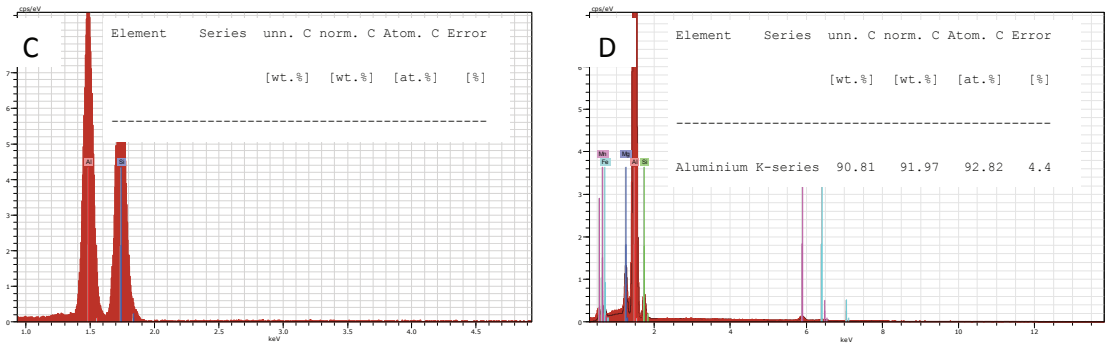


Figure 5. EDS investigation of particular intermetallic constituents:
A) $Al_xMn_yFe_zSi_u$
B) α_{Al} + Mg_2Si
C) $\alpha_{Al}+\beta_{Si}$
D) $Al_8Mg_3FeSi_6$

Investigation of particular phases by EDS reveals presence of $Al_xMn_yFe_zSi_u$ (A), main eutectic $\alpha_{Al}+\beta_{Si}$ (C), complex intermetallic iron-magnesium phase $Al_8Mg_3FeSi_6$ (D) and secondary eutectic phase Mg_2Si in a form of binary eutectic (B).

Intermetallic phase $Al_xMn_yFe_zSi_u$ evoluated at low cooling rate reveals irregular coarse morphology which indicate slow development on the base of peritectic transformation. Also, low cooling rates promotes Al_5FeSi phase evolution insted of morphological favourable $Al_xMn_yFe_zSi_u$ phase.

Mentioned metallographic features of microstructural constituents have a significant impact on mechanical properties development.

Mechanical properties investigation resulted in yield and tensile strength, elongation and Brinell hardness determination in both state (Table 3).

Table 3. Mechanical properties values for AlSi9MgMn alloy castings in as cast and modified state

State/Property	$R_{p0,2}$ (N/mm²)	R_m (N/mm²)	Δl (%)	HB
As cast	**101,78**	**166,00**	**1,71**	**75,47**
Modified	**102,14**	**165,43**	**1,79**	**73,80**

Obtained mechanical properties were rather low due to unfavourable low cooling rate which do not promote evolution of microstructural components in adequate morphology ($Al_xMn_yFe_zSi_u$, great amount of Al_5FeSi, Mg_2Si). Versus to expect, the modified microstructure did not indicate higher values of mechanical properties due to large amount of secondary eutectic phase Mg_2Si in coarse ramified morphology.

CONCLUSIONS

Novel multicomponent technical AlSi9MgMn alloy with high manganese content usually intended for high pressure die casting was investigated in this work at low cooling rate conditions.

- Optical and scanning electron microscopy enables identification of characteristic microstructural constituents on the base of their morphology and chamical composition: primary aluminum (α_{Al}), complex intermetallic phase Al_xMn_y,Fe_zSi_u, unfavorable blocky Al_5FeSi, main eutectic (α_{Al} + β_{Si}), low temperature complex $Al_8Mg_3FeSi_6$ phase and secondary eutectic phase Mg_2Si.
- Main eutectic (α_{Al} + β_{Si}) evaluate in different morphology related to melt treatment: coarse lamellar morphology in as cast state and finely dispersed, fibrous one in modified state due to chemical influence of Sr.
- Mechanical properties of both states do not differ significantly, although they are lower then those in high pressure die casting due to different morphology of microstructural constituents attributed to low cooling rate (R_m~165,7 N/mm^2, $R_{p0,2}$~102 N/mm^2, Δl~1,75 %, HB~74,6). Modification influenced only on increase of elongation.

Characterization of novel multicomponent AlSi9MgMn alloy, with little bit lower but still satisfactory mechanical properties, indicates applicability of this material in certain automotive industry parts and sets, cast at low cooling rates taking into account the target and quality melt treatment.

REFERENCES

[1] RHEINFELDEN, catalogue: SILAFONT 36- AlSi9MgMn
[2] G. Barlock, L. F. Mondolfo, Structure of some aluminium-iron-magnesium-manganese-silicon alloys, ZeitschriftfürMetallkunde /Materials Research and Advanced Techniques, 66 (10), 1995, 605-611
[3] J. E. Tibballs, J. A. Horst, C. J. Simensen, Precipitation of a-Al(Fe,Mn)Si from the melt, Journal of materials science 36 (2001), 937-941
[4] M. Warmuzek, K. Rabczak, J. Sieniawski, The course of the peritectic transformation in the Al-rich Al–Fe–Mn–Si alloys, Journal of Materials Processing Technology 162–163 (2005) 422–428
[5] M. Warmuzek, J. Sieniawski, K. Wicher, G. Mrówka, The study of the distribution of the transition metals and Si during primary precipitation of the intermetallic phases in Al–Mn–Si alloys, Journal of Materials Processing Technology 175 (2006) 421–426
[6] L. Backerund, G. Chai, J. Tamminen, Solidification Characteristics of Aluminium Alloys, Volume 2, Foundry Alloys, AFS/Skanaluminium, Stockhlom, 1999.
[7] M.V. Kral, A crystallographic identification of intermetallic phases in Al–Si alloys, Mater. Lett., 59 (2005), pp. 2271–2276
[8] M. Tash, F.H. Samuel, F. Mucciardi, Effect of metallurgical parameters on the hardness and microstructural characterization of as-cast and heat-treated 356 and 319 aluminum alloys Mater. Sci. Eng. A, 443 (2007), pp. 185–201
[9] S. Belmares-Perales, M. Castro-Román, M. Herrera-Trejo, L. E. Ramírez-Vidaurri, Effect of cooling rate and Fe/Mn weight ratio on volume fractions of α-AlFeSi and β-

AlFeSi phases in Al−7.3Si−3.5Cu alloy, Metals and Materials International, (14) 2008, 3, 307-314

[10] A. Couture, Iron in aluminum casting alloys - a literature survey, International cast metals journal, 6 (1981), 4, 9-17

[11] P. N. Crepeau, Effect of Iron in Al-Si Casting Alloys: A Critical Review, AFS Transactions, 103 (1995), 361-366.

[12] C.M. Dinnis, J.A. Taylor, A.K. Dahle, As-cast morphology of iron-intermetallics in Al–Si foundry alloys, Scripta Mater., 53 (2005), pp. 955–958

[13] Z. ZovkoBrodarac, D. Stanić, F. Unkić, Investigation of AlSi9MgMn alloy solidification by thermal analysis, Conference Proceedings of 52nd International Foundry Conference Portorose 2012, Slovenia, 58-59

[14] D. Stanić, Influence of the solidification conditions and melt treatment on microstructural and mechanical properties of AlSi9MgMn alloy, PhD Thesis, University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Sisak, 2012

[15] Z. Zovko Brodarac, D. Stanić, Effect of the cooling rate on distribution of transition elements in the intermetallic Al-Mn-Fe-Si phase in AlSi9MgMn alloy, 71st World Foundry Congress, Advanced Sustainable Foundry, May, 19-21, 2014., Bilbao, Spain, World Foundry Organization, Non ferrous_10

PRILOG I

MENTORIRANI STUDENTSKI RADOVI

UTJECAJ SASTAVA DETERDŽENTA NA PRIMARNI UČINAK U PRANJU KUGLOM

IMPACT OF DETERGENT COMPOSITION ON BIOWASHBALL® PRIMARY EFFECT

Dražen Ćutuk[1]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 28a, HR-10000 Zagreb

Mentor: Prof. dr. sc. Tanja Pušić

Sažetak
Sredstva za pranje ili deterdženti trebaju zadovoljiti cijeli niz zahtjeva koji objedinjuju tehnološka i ekološka mjerila. Suvremeni deterdženti sadrže brojne anorganske i organske komponente koje u sinergiji s mehanikom, kemijom, temperaturom i vremenom omogućavaju postizanje primarnog i sekundarnog učinka. Njihov sastav ovisi o namjeni i strateški definiranoj tržišnoj niši. Razvoj deterdženata je potaknut tehnološkim i ekološkim inicijativama. Formulacija deterdženta se prilagođava namjeni i uvjetima njegove primjene, pri čemu je temperatura pranja vrlo važan kriterij. Tendencija snižavanja temperatura pranja je prisutna već desetljećima. Ova ekološka i racionalna mjera nameće brojna pitanja, npr. kako formulirati deterdžent koji može zadovoljiti eko (E^2) zahtjeve koji se na njega postavljaju? kakav učinak takav proizvod može postići? da li za niskotemperaturne uvjete pranja odabrati praškasti, tekući ili gel deterdžent?
Odgovore na neka od ovih pitanja će dati ovo istraživanje utjecaja sastava deterdženta na primarni učinak u pranju pamučnih materijala. Pomno birani praškasti, tekući i gel deterdženti brenda Persil su istraženi kao dopuna u pranju kuglom - Biowashball®. Analitičkim metodama je određen pH, sadržaj površinski aktivnih sredstava i bjelila na bazi kisika u sastavu deterdženta. Prirodno zaprljane pamučne tkanine su oprane kuglom i kuglom uz dodatak reducirane količine deterdženata na 50 °C. Primarni učinak je vrednovan kao opći i specifičan na temelju mjerenja remisije i stupnja bjeline. Učinkovitost deterdženata u pranju je analitički razrađena kroz njihov sastav. Potvrđeno je da kugla nema kapacitet obezbojavanja i uklanjanja specifičnih mrlja, ali je vrlo pogodna za osvježenje pamučnih materijala. Dodatak deterdženata u količini 20% od preporučene utječe na povoljan učinak u pranju prirodno zaprljanih pamučnih materijala.

Ključne riječi: tekstil, pranje, deterdžent, Biowashball®

UVOD

Čimbenici u pranju su obuhvaćeni Sinner-ovim krugom i njihov odnos uvjetuje proces pranja. Voda je središnji dio kruga kao otapalo za vodotopive prljavštine i sastojke deterdženta, te prenosi kinetičku i toplinsku energiju (miješanje, cirkulacija, zagrijavanje). Fizikalno odvajanje hidrofobnih prljavština s vlakana odvija se zbog adsorpcije tenzida na graničnim površinama. Tenzidi se specifično adsorbiraju na granične površine, vlakna i čestice prljavštine, pri čemu se javljaju brojni fenomeni. Na česticama skinute prljavštine i kapljicama masnoće djeluju kao stabilizatori nastale disperzije i emulzije i sprečavaju njihovo ponovno taloženje na vlakno. Čestica prljavštine se zbog pokretanja vode otkine s vlakna i otplavi u kupelj. Neionski tenzidi ne djeluju na elektroforetsku pokretljivost pigmentnih čestica, ali su ipak djelotvorni u pranju. Kationski tenzidi se ne upotrebljavaju za pranje jer daju česticama pozitivan naboj, koji bi se poništio već kod prvog ispiranja i došlo bi do ponovnog taloženja (redepozicije) već skinutih čestica na drugim mjestima na vlaknu i do posivljenja. Skinute prljavštine ostaju u kupelji tijekom pranja, pa se tekstilije kroz izvjesno vrijeme peru u zaprljanoj kupelji. Čestice i molekule skinutih prljavština je potrebno zadržati u kupelji što se postiže solubilizacijom (vezanjem sitnih čestica bojila i prljavštine u koloidnu otopinu micela tenzida u vodi). Nađeno je da brzina solubilizacije raste s povišenjem temperature, a dodatno taloženje se sprečava zbog elektronegativnog naboja prljavštine i vlakna čemu doprinose i bilderi [1-6]. Bilderi čije se djelovanje temelji na kompleksnom vezanju ili ionskoj izmjeni zemnoalkalijskih iona metala omekšavaju vodu, reguliraju pH vrijednost i pomažu u uklanjanju prljavština. Nađeno je da bilderi na bazi zeolita A zbog velike aktivne površine imaju pozitivne učinke na vezanje bojila. Kobilderi, najčešće sekvestranti, mogu iz čestica prljavština izvući metalne ione čime čestice postaju šupljikave, lome se, čvrstoća vezanja za vlakno slabi i čestica se lakše odvaja. Sinergija pojedinih komponenti u pranju uz temeljito ispiranje doprinosi postizanju dobrog primarnog učinka, koji se ocjenjuje mjerenjem remisije (R_{460}) prije i nakon pranja [2]. U ovom radu je istražen primarni istražen učinak alternativnog sredstva kugle bez i uz dodatak deterdženta u pranju prirodno zaprljanih pamučnih tkanina na 60°C.

MATERIJALI I METODE

U radu je istražena moć uklanjanja specifičnih zaprljanja na pamučnoj tkanini u pranju pomoću Biowashball® (bio-kugla) uz dodatak reducirane količine deterdženta u usporedbi na pranje s bio-kuglom. U svrhu usporedbe učinka ovih sredstava komparativno je provedeno i pranje u vodi. Primijenjena pamučna tkanina tkana je u platno vezu, površinske mase 190 g/m^2, gustoće osnovinih niti 36 i potkinih 27 cm^{-1}, finoće pređe 23 tex nijansirana optičkim bjelilom (W_{CIE}= 152,3). Ova tkanina je prirodno zaprljana specifičnim tvrdokornim zaprljanjima, tablica 1.

Tablica 1. Prikaz specifičnih prirodnih zaprljanja i pripadajućim učinkom

Zaprljanje	Učinak
Žumanjak	Proteaze
Crveno vino	Izbjeljivanje
Kečap	Opći, izbjeljivanje
Pasta za cipele	Opći

Bio-kugla je korejski izum za pranje rublja. Sastoji se od netoksičnog plastičnog kućišta unutar kojeg su zrnaca minerala tourmalina, slika 1.



Slika 1. Biowashball®

U svrhu istraživanja mogućnosti pojačavanja učinka kugle su primjenjeni deterdženti poznate europske robne marke kao praškasti i gel proizvodi. Deklarirani sastav odabranih proizvoda prikazuje tablica 2.

Tablica 2. Deklatrirani sastav deterdženata

Deterdžent	**Komponenta**	**Sastav (%)**
Gel_duo	• Anionske površinsko aktivne tvari, neionske površinsko aktivne tvari, sapun • Fosfonati, optička bjelila, enzimi, mirisi	15-30 <5
Perlice	• Sapun,polikarboksilat, fosfonat, neionske površinsko aktivne tvari, alifatski ugljikovodik • Anionske površinski aktivne tvari, izbjeljivači na bazi kisika, zeoliti	<5 15-30
Gel	• Fosfonati, sapun • Neionske površinsko aktivne tvari • Anionske površinsko aktivne tvari	<5 5-15 15-30
Perlice_sensitive	• Neionske površinsko aktivne tvari, sapun, polikarboksilati, fosfonati • Anionske površinsko aktivne tvari • Zeolit, bjelilo na bazi kisika, optičko bjelilo, enzimi, mirisi	<5 5-15 15-30
Prašak	• Neionske površinsko aktivne tvari, sapuni, fosfonati, polikarboksilati • Anionske površinsko aktivne tvari,izbjeljivači na bazi kisika • Zeoliti	<5 5-15 15-30

Doziranje brendiranog deterdženta u količini 20% od preporučene deklarirane količine za jaki stupanj zaprljanja primijenjeno u pranju uz Biowashball® je naznačeno u tablici3.

Tablica 3. Oznake primijenjenih sredstava i njihovo doziranje u pranju

Sredstvo	20% doziranje (ml)
Biowashball®	-
Biowashball® Gel_duo	10 ml + 10 ml
Biowashball® Gel	30
Biowashball® Perlice	35
Biowashball® Prašak_sensitive	30
Biowashball® Prašak	48
Voda	-

Pamučne tkanine zaprljane prirodnim zaprljanjima su oprane uz pamučni balast (masa 3799 g) bio-kuglaom, bio-kuglaom uz dodatak deterdženta i vodom na 60°C u perilici, Whirlpool AWO/D 43136. Ukupno vrijeme ciklusa pranja na 60°C iznosi 70 min kroz navedene faze:

- Pranje = 38 min
- I ispiranje = 10 min
- II ispiranje = 10 min
- Omekšavanje = 4min (bez dodatka omekšivača)
- Centrifugiranje = 7 min + 1 min laganog reverzibilnog okretanja

Uzorci su nakon pranja sušeni na zraku u položenom stanju.

Sastav deterdženata je ispitan s ciljem određivanja pH, sadražaja ukupne aktivne tvari (PAT) i sadržaja bjelila ($NaBO_3$ x H_2O) na temelju kojih se može načiniti usporedba i predvidjeti učinak pri određenoj temperaturi. pH je ispitan elektrometrijiski, sadržaj ukupne aktivne tvari potenciometrijski a količina bjelila titrimetrijski [2,7].

Nakon sušenja je spektrofotometrijski analiziran primarni učinak u pranju. Rezultati spektralnih mjerenja, na instrumentu DataColor 3890, su iskazani preko remisije, energije svjetla reemitiranog od uzorka u odnosu na energiju svjetla reemitiranog od bijelog standarda. Učinak je iskazan razlikom srednjih vrijednosti četiri (4) pojedinačna mjerenja (4) remisije nakon (R_p) i prije pranja (R_0) kod valne duljine 460 nm (ΔR_{460}). Komparativno je mjerena bjelina pamučnih uzoraka (W_{CIE}) prije i nakon pranja u svrhu praćenja redepozicije.

$$\Delta R_{460} = R_{p460} - R_{0460} \quad (1)$$

REZULTATI I DISKUSIJA

Sadržaj površinski aktivnih tvari (PAT) u deterdžentu je važan, ali ipak nije ključni parametar za zadovoljavajući primarni učinak. Dobro formulirani deterdžent koji sadrži površinske aktivne tvari, bildere, bjelila, enzime i ostale dodatke može osigurati potrebnu sinergiju u pranju [8]. U svrhu boljeg tumačenja učinka u pranju je ispitan sadržaj osnovnih sastojaka u deterdžentu, ukupnog sadržaja tenzida (PAT) i sadržaja natrijevog perborata kao bjelila u sastavu deterdženta. Utjecaj svih komponenti u sastavu deterdženta se ogleda kroz pH, tablica 4.

Tablica 4. Sadržaj ukupne aktivne tvari i bjelila i pH

Uzorak	**Prašak**	**Perlice**	**Perlice_sensitive**	**Gel**	**Gel_duo**	**H_2O***
PAT (%)	21,8	31,36	25,33	33,95	84,21	-
$NaBO_3$ x H_2O	7,75	11,26	26,83	-	2,04	-
pH	10,62	9,95	7,59	7,57	7,61	7,33

tvrdoća vode, °dH=22,4

Odabrani deterdženti pripadaju istoj robnoj marki ali imaju drugačiji oblik (praškasti i gel). Rezultati ukupne aktivne tvari u deterdžentima je različit i vidljivo je da gel duo-kapsula ima izrazito visoki sadržaj PAT-a. Deterdžent prašak-perlice i gel imaju iznad 30% aktivne tvari što ih može svrstati u skupinu superkompakt proizvoda. Prašak-perlice sensitive i prašak sadrže iznad 20% PAT-a. Sadržaj bjelila nije usklađen sa sadržajem aktivne tvari; prašak-perlice sensitive posjeduje najveći sadržaj bjelila (26,83%). Gel ne sadrži bjelila, a gel duo-kapsula ima nizak sadržaj bjelila samo u jednoj kapsuli, dok je druga bez bjelila.

Ukupan sastav deterdženata se reflektira na alkalitet vodene otopine; visoki pH ima prašak i prašak-perlice, dok ostali deterdženti , gel, prašak-perlice sensitive i duo-kapsula imaju pH nešto viši od 7, tablica 4. Na temelju pH se može načiniti diferencijacija proizvoda prema namjeni, tako da deterdženti koji imaju visoki alkalitet (oko pH 10) pripadaju skupini univerzalnih, a proizvodi koji imaju pH iznad 7 se ubrajaju u skupinu specijalnih deterdženata za blago pranje. Načinjeno mjerenje pH vode u kojoj je bio-kugla odležavala tijekom 24 h je potvrdilo da ona nema utjecaj na pH vode. Ovo je i očekivano jer tijekom pranja mikro keramičke kuglice unutar bio-kugle razbijaju asocijate vode, čime se jača hidrodinamički utjecaj u pranju, što je i jedini mehanizam u procesu pranja bio-kuglom.

Izmjerene su spektralne karakteristike pranih i nepranih uzoraka i vrednovane putem remisije kod valne duljine 460 nm, $R_{460.}$ U tablici 5 su iskazane razlike prosječnih vrijednosti četiri pojedinačna mjerenja zaprljanih mjesta prije i nakon pranja,. $\Delta R_{460.}$

Tablica 5: Primarni učinak u pranju odabranim sredstvima na 60°C

Zaprljanje	ΔR_{460}						
	BW	BW _prašak	BW _perlice	BW _perlice_sensitive	BW _gel	BW _gel_duo	H_2O*
Žumanjak	66,52	53,83	70,05	72,79	70,35	77,50	66,47
Crveno vino	22,26	30,45	22,02	31,88	22,02	21,02	22,18
Kečap	43,44	49,38	58,49	61,48	49,88	60,29	54,98
Pasta za cipele	15,52	16,54	32,40	19,14	20,04	18,42	27,63

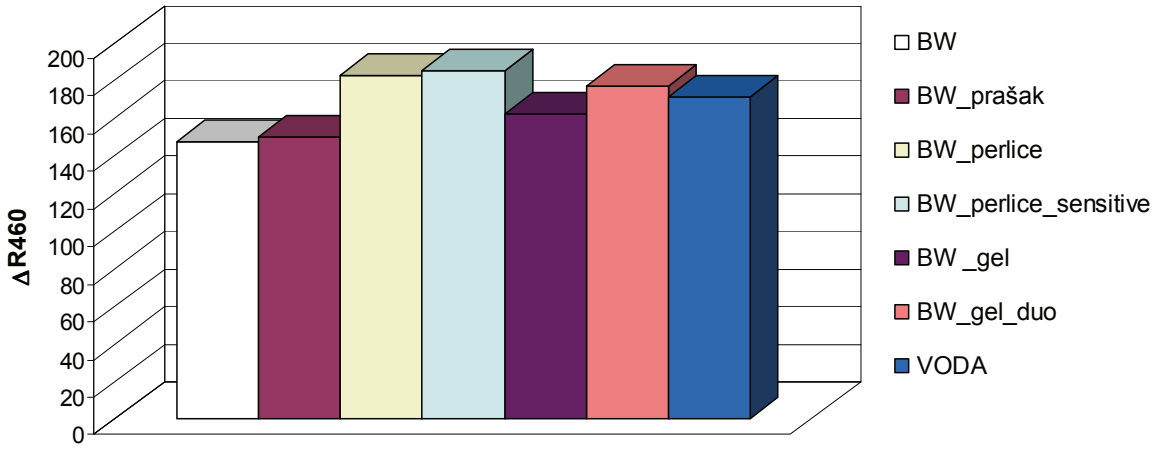
Žumanjak je proteinsko zaprljanje i moć uklanjanja ove mrlje se pripisuje proteolitičkom djelovanju enzima u pranju. Iskazane vrijednosti razlike remisije su dokazale da bio-kugla i bio-kugla uz dodatak svih deterdženata rezultira dobrim uklanjanjem ovog zaprljanja.

Slabiji učinak uklanjanja mrlje od crvenog vina potvrđuje da bio kugla uz dodatak deterdženata ne doprinosi povoljnom uklanjanju taninskog zaprljanja. Unutar ispitivanih detedženata, najbolji učinak je dao sensitive prašak-perlice koji ima najveći sadržaj natrijevog perborata, koji je nosilac izbjeljivanja obojenih mrlja. Bio-kugla ima gotovo identičan učinak kao i voda.

Kečap je specifično i tvrdokorno zaprljanje koje ukazuje na moć obezbojavanja i ukupni učinak u pranju. Bio-kugla je imala slabiji učinak uklanjanja od vode. Učinak bio-kugle je pojačan dodatkom deterdženta, a najveći stupanj je postignut deterdžentom perlice-sensitive koji ima najveći sadržaj natrijevog perborata u sastavu deterdženta.

Pasta za cipele je kompleksno zaprljanje koje se sastoji od pigmenta, sjajila, otapala, konzervansa i drugih aditiva i dokazuje opći učinak u pranju. Najbolji učinak u uklanjanju ove mrlje je postignut pranjem vodom i bio-kuglom uz dodatak praška perlice.

Ukupni učinak u pranju prikazuje slika 2.



Slika 2. Ukupni primarni učinak u pranju bio-kuglom, bio-kuglom uz dodatak deterdežnta učinak i vodom na 60°C

Bio-kugla je pokazala najslabiji opći učinak u pranju. Dodatak praška i gela u količini 20% nije poboljšao opći učinak. Međutim, prašak perlice u obje varijacije je za 30% pojačao djelovanje bio-kugle u pranju.

Tablica 6. Stupanj bjeline i posivljenje pamučne kontrolne tkanine s ispitivanim sredstvima

Sredstvo	**W_{CIE}**	**TV**	**TD**	**Y**
BW	150,7	-0,2		92,6
BW_gel_duo	152,7	-0,3		92,8
BW_gel	152,8	-0,3		92,9
BW_perlice	152,2	-0,3		93,5
BW_perlice_sensitive	154,9	-0,3		94,0
BW_prašak	153,3	-0,3		93,9
voda	152,2	-0,3		93,0
neprani	152,3	-0,8	R1	93,0

Stupanj bjeline rubnih dijelova tkanine na koju su nanešene mrlje ukazuje da je ona optički bijeljena. Pranje bio-kuglom u svim varijacijama nije značajno utjecalo na promjenu bjeline. U pranju bio-kuglom uz dodatak sensitive deterdženta u obliku perlica je došlo do povećanja bjeline, što pokazuje da ovaj deterdžent ima ugrađeno optičko bjelilo s najvišim stupnjem afiniteta za pamučni materijal. Ovu visoku bjelinu je uvjetovala i temeljna bjelina (Y) koja je osnova za djelovanje optičkog bjelila u pranju.

ZAKLUČAK

Ekološko sredstvo za pranje, Biowashball® u ispitivanim uvjetima nije dalo zadovoljavajući učinak u uklanjanju specifičnih tvrdokornih zaprljanja na pamučnoj tkanini. Povoljnim učinkom bio-kugle u pranju se jedino može smatrati sprečavanje redepozicije skinutih prljavština. Odabrani brendirani deterdžent u varijaciji prašak-perlice i sensitive-prašak-perlice dodani u količini 20% od uobičajene su pojačali učinak bio-kugle u pranju.

LITERATURA

[30] I. Soljačić I., T. Pušić., Njega tekstila (Čišćenje u vodenim medijima), Sveučilište u Zagrebu (TTF); Zageb (2005.).
[31] T. Pušić i sur., Primarni učinak praškastog i tekućeg deterdženta u pranju, Tekstil 55 (2005.) 1, 11-19
[32] P. Elsner,, Hatch, K. & Wigger-Alberti, W.,Textiles and the Skin, Karger, Basel, (2003.)
[33] I. Soljačić I., T. Pušić, L. Ćavara, Nauncieren von hellern Farbungen mit optischen Aufhellern " Melliand Textilberichte 73 (1992) 7, 582-58
[34] I. Soljačić, T. Pušić, L. Ćavara: Einfluss optischer Aufheller auf die Farbaenderung pastellgefärbter Textilien, Textilveredlung 27 (1992) 10, 326-328
[35] McLean, R.: Understanding Interactions between Detegents with Bleach and Textiles, Textile Chemist and Colorist 31 (1999) 4, 42-45
[36] T. Pušić, sur., Kvantitativno određivanje tenzida u deterdžentima potenciometrijskom titarcijom, Tekstil 52 (2003) 9, 467-473
[37] S. Fijan i sur., The Influence of Industrial Laundering of Hospital Textiles on the Properties of Cotton Fabrics, Textile Research Journal 77 (2007) 4, 247-255

PREPARATION AND PROPERTIES OF ENERGY EFFICIENT STRAW BRICK

PRIPRAVA I SVOJSTVA ENERGETSKI UČINKOVITE OPEKE OD SLAME

Domagoj Eršek, Juraj Šipušić
Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb, Croatia

Mentor: dr. sc. Iva Minga

ABSTRACT
Renewable source, high energy efficiency, recycler material, sustainable development and construction in the last decade become imperative in the relationship between man and nature. The fact that over 50% of the energy is consumed for heating building requires the development of new building materials that will significantly reduce that percentage. Wheat straw is produced as a waste during the wheat harvest, and is partly used in animal husbandry, gardening, plow or simply rot on the ground. Croatia has 300,000 tons of wheat straw annual capacity available for civil use, either as a structural and/or environmentally friendly insulation material. The quantity of straw is enough for erecting 5000 new mid-range homes annually. Bricks of straw are highly compacted straw bales where the straw was ground, pressed into a mold and subsequently heated to achieve crosslinking of fibers. Straw fibers that are randomly distributed in the brick are associated with lignin, which behaves as plastic binder at elevated temperatures. Straw bricks prepared are of high density and achieve good mechanical and thermoinsulating performance. Fire rating for straw bricks and its physical and mechanical properties are superior to that of straw bales, while the possibility of decay is reduced to a minimum by applying insulation that prevents access to air and moisture. Straw bricks considerably developed during past four years and are likely to become important building material in the near future.
Keywords: energy efficiency brick, straw, mechanical and thermophysical properties

SAŽETAK
Obnovljiv izvor, visoka energetska učinkovitost, reciklirabilni materijal, održivi razvoj i gradnja u zadnjih desetak godina postaju važni u odnosu čovjeka i prirode. Činjenica da se preko 50% energije troši na grijanje zgrada zahtjeva razvoj novih građevnih materijala koji će taj postotak znatno smanjiti. Pšenična slama nastaje kao otpad tijekom žetve pšenice, a koristi se u stočarstvu i povrtlarstvu, ili se zaore i trune na zemlji. Godišnje, Hrvatska raspolaže sa 300 000 tona slame dostupne za upotrebu građevinarstvu, bilo kao konstrukcijski i/ili izolacijski ekološki prihvatljiv materijal. Ova količina slame dovoljna je za izgradnju 5000 srednjih obiteljskih kuća godišnje. Opeka od slame priprema se prešanjem prethodno samljevene slame u kalupu koji se naknadno grije kako bi se povezala vlakna. Slučajno orijentirane vlati slame sadrže lignin koji se ponaša kao plastično vezivo pri visokoj temperaturi. Pripravljena opeka od slame ima visoku gustoću i bolja mehanička i termoizolacijska svojstva od bala slame, te bolju vatrotpornost dok je primjenom izolacijskih materijala spriječena mogućnost truljenja jer je onemogućen doticaj sa zrakom i vlagom. Opeke od slame su materijal koji se u zadnje četiri godine znatno istraživao i razvio, te je moguće da će postati važan građevni materijal u skoroj budućnosti.
Ključne riječi: energetski učinkovita opeka, slama, mahanička i termofizikalna svojstva

LEATHER QUALITY EVALUATION – INFLUENCE OF SAMPLING

VREDNOVANJE KVALITETE KOŽE - UTJECAJ MJESTA UZORKOVANJA

Ivan Kraljević[1]

[1] University of Zagreb Faculty of Textile Technology, Prilaz baruna Filipovića 28a, HR-10000 Zagreb

Mentor: Izv.prof. dr.sc. Antoneta Tomljenović

Abstract
Leather is one of the most important organs of the animal body, but also high-quality raw material for the production of leather clothing, footwear, accessories, interior design and various transport vehicles drive belts. Usage quality of leather depends on the type of raw leather, its quality and defects, the degree of processing, and the quality of the implemented technological process as well. It is most commonly defined by the requirements for color fastness and resistance to various loads to which finished products were exposed - bending, compressive and tensile loads. On the properties of finished leather significantly affect the type of tanning and finishing processes. Fibrous structure is an important feature common to all finished leather, but their properties does not depend only on the properties of collagen fibers, but also on their mutual position and microstructure of the material. The leather microstructure depends on the properties of individual topographic parts of row leather and the technological process of finishing. Some parts of the leather have different properties: bends, bellies and shoulders. Therefore, in this paper, with the purpose of leather quality evaluation, samples of two differently processed neat's leather were tested, sampled from the bends, bellies and shoulders with the aim of defining the influence of sampling on the results. In accordance with standard test methods, leather color fastness to rubbing, thickness, tensile strength and elongation, and resistance to tear load (single edge tear and double edge tear) of samples in the backbone direction and vertical to the central direction were determined. Due to the established differences in the observed properties, necessity of proper sampling, leather cutting from certain parts and selecting of appropriate leather for the target application are confirmed.
Keywords: leather, quality evaluation, sampling, colour fastness, physical and mechanical properties

Sažetak
Koža je jedan od najvažnijih organa životinjskog tijela, ali i visokovrijedna sirovina za izradu kožne odjeće, obuće, galanterije, presvlačenje namještaja, uređenja interijera raznih prometala te izradu pogonskog remenja. Uporabna kvaliteta kože ovisi o vrsti sirove kože, njenoj kvaliteti i nedostacima, stupnju obrade kože kao i kvaliteti provedenog tehnološkog procesa. Najčešće se definira kroz zahtjeve na postojanost obojenja i otpornost na različita opterećenja kojima su izloženi gotovi proizvodi – savijanje, tlačna i vlačna opterećenja. Na svojstva gotovih koža bitno utječu i vrsta štave te dovršne obrade. Vlaknata građa je bitno svojstvo zajedničko svim gotovim kožama, no svojstva gotovih koža ne ovise samo o svojstvima kolagenskih vlakana, već i o njihovom međusobnom položaju i građi tj. mikrostrukturi koža. Mikrostruktura koža ovisi o svojstvima pojedinih topografskih dijelova sirovih koža i o tehnološkom procesu njihove obrade. Pojedini dijelovi iste kože imaju različita kožarska svojstva: krupon (središnji dio leđa kože), vrat i okrajine (potrbušni dijelovi). Stoga su u radu u svrhu vrednovanja kvalitete kože ispitani uzorci dvije različito prerađene goveđe kože, uzorkovane iz leđnog, vratnog i okrajinskog dijela s ciljem utvrđivanja utjecaja mjesta uzorkovanja kože na rezultate ispitivanja. U skladu s normiranim metodama definirana je postojanost obojenja kože na trljanje, debljina, prekidna čvrstoća i prekidno istezanje te otpornost na daljnje trganje jednostrano i dvostrano zarezanih uzoraka u smjeru centralne osi i okomito na centralni smjer. Zbog utvrđenih razlika ispitivanih svojstava potvrđena je nužnost ispravnog uzorkovanja i iskrojavanja krojnih dijelova iz pojedinih dijelova kože te odabira odgovarajuće kože za ciljanu namjenu.

Ključne riječi: koža, vrednovanje kvalitete, uzorkovanje, postojanost obojenja, fizikalno-mehanička svojstva

UVOD

Koža je jedan od najvažnijih organa životinjskog tijela bez koje živi organizam ne može opstati, ali i visokovrijedna sirovina za izradu kožne odjeće, obuće, galanterije, presvlačenje namještaja, uređenja interijera raznih prometala te izradu pogonskog remenja. Uporabna kvaliteta kože ovisi o vrsti sirove kože, njenoj kvaliteti i nedostacima, stupnju obrade kože kao i kvaliteti provedenog tehnološkog procesa. Najčešće se definira kroz zahtjeve na postojanost obojenja i otpornost na različita opterećenja kojima su izloženi gotovi proizvodi – savijanje, tlačna i vlačna opterećenja. I vrsta štave bitno utječe na svojstva gotovih koža. Biljno štavljeno vlakno je deblje i punije, koža je gušće i zatvorenije građe od mineralno štavljenih koža. Dovršne obrade također znatno utječu na svojstva gotovih koža - prividno tijekom zbijanja i razvlačenja gdje se splet vlakana samo zgusne ili razrahli, odn. trajno nakon struganja, brušenja (lica) te cijepanja kože što utječe na čvrstoću, istezljivost, poroznost i sl. Vlaknata građa je bitno svojstvo zajedničko svim gotovim kožama, no svojstva gotovih koža ne ovise samo o svojstvima kolagenskih vlakana, već i o njihovom međusobnom položaju i građi tj. mikrostrukturi koža. Mikrostruktura koža ovisi o svojstvima pojedinih topografskih dijelova sirovih koža i o tehnološkom procesu njihove obrade. Pojedini dijelovi iste kože imaju različita kožarska svojstva: ***krupon*** (središnji dio leđa kože) se odlikuje podjednakom debljinom, zategnutošću, ravnomjernim i gusto isprepletenim kožnim tkivom (u njemu je najgušći splet kolagenskih vlakana koja su okomito položena); ***vrat*** je često deblji, ali ne i čvršći od krupona i rahlije građe (struktura mu je narušena prisutnošću „*kanalića"* u kojima se zadržavala masnoća tijekom života životinje), ima prirodne nabore, a položaj kolagenskih vlakana nije okomit već blago zakošen; ***okrajine*** (potrbušni dijelovi) su u pravilu tanje i mekše, rjeđe građe i manje vrijednosti (položaj kolagenskih vlakana je gotovo horizontalan Krupon čini 45-50 % površine kože, vrat 22-25 %, a okrajine 25-28 % površine kože [1-4].
Stoga su u radu u svrhu vrednovanja kvalitete kože ispitani uzorci dvije različito prerađene goveđe kože, uzorkovane iz leđnog, vratnog i okrajinskog dijela s ciljem utvrđivanja utjecaja mjesta uzorkovanja kože na rezultate ispitivanja. U skladu s normiranim metodama definirana je postojanost obojenja kože na trljanje, debljina, prekidna čvrstoća i prekidno istezanje te otpornost na daljnje trganje jednostrano i dvostrano zarezanih uzoraka u smjeru centralne osi i okomito na centralni smjer.

MATERIJALI I METODE

Materijali

U radu su primijenjene gotove goveđe kože koje su prošle proces konzerviranja i razvrstavanja sirovih koža, a zatim podvrgnute postupku močenja, luženja, mehaničkoj obradi tijekom luženja, ispiranju nakon luženja, nagrizanju kože, zakiseljavanju, štavljenju te završnom dovršavanju kože.

- Sirovina: goveđa W/B (eng. wet blue) koža, poluprerađena goveđa koža, kromno štavljena.
- Uzorci koža: 1 (goveđa napa) i 2 (goveđi anilin boks).
- Težinska kategorija: srednje teška (30 – 40 kg/kom)
- Štava: kombinirana vegetabilna i kromna.
- Opis uzoraka koža:

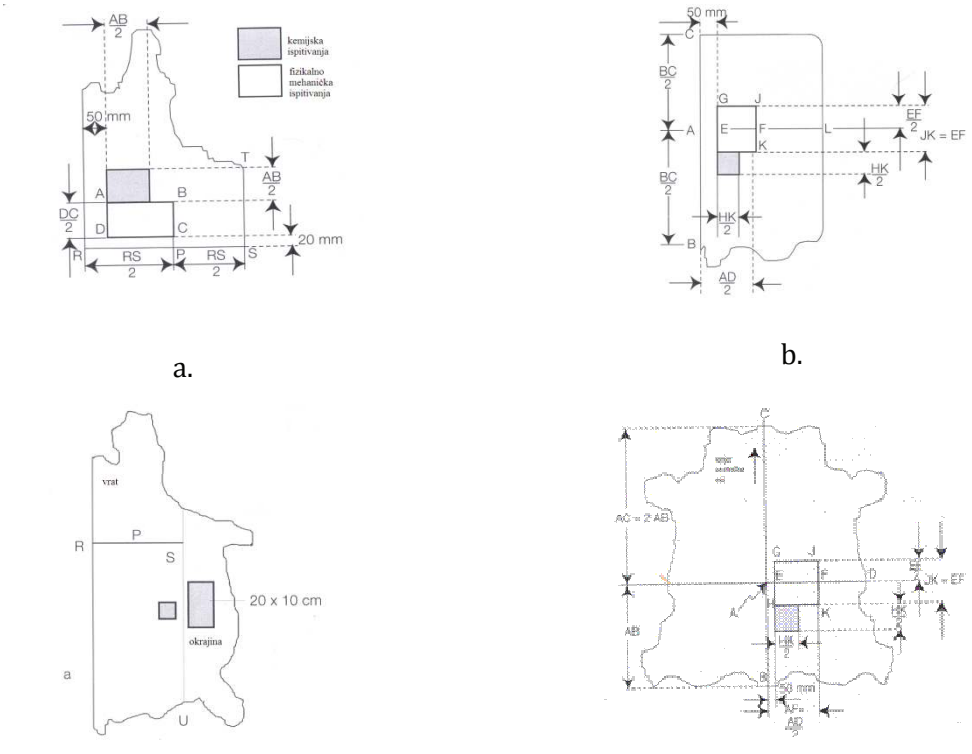
Goveđa napa, uzorak 1, je cijepana W/B koža (lice), kromno štavljena i vegetabilno doštavljena koža, osnovno obojana te polimerizacijski dogotovljena na prethodno brušenom licu (dovršena pokrivnim bojama), a prirodan izgled i svojstva ovise o stupnju korigiranosti lica. Boja: crna.

Anilin boks, uzorak 2, je cijepana W/B koža (lice), kromno štavljena i vegetabilno doštavljena koža, anilinski obojana, dogotova - prozirna apretura radi zadržavanja prirodnog izgleda lica koje je lagano korigirano prešanjem. Boja: crna.
Glavna svojstva ovih koža: punoća, gipkost, mekoća, dobra čvrstoća, elastičnost, gustoća kožnog tkiva; potpuna i ravnomjerna proštavljenost kroz cijeli presjek.

Metode

Kondicioniranje uzoraka kože je provedeno prema zahtjevima norme HRN EN ISO 2419 [5] u prostoru definirane temperature od 23 °C ± 2 °C i relativne vlažnosti od 50 % ± 5 % u vremenu od 48 sati prije ispitivanja.

Uzorkovanje se provodi prema zahtjevima norme HRN EN ISO 2418 [6]. Ona specificira položaj izuzimanja laboratorijskog uzorka na komadu kože i metodu označivanja laboratorijskog uzorka za kasniju identifikaciju. Područje izdvojeno za laboratorijski uzorak treba biti bez uočljivih oštećenja kao što su ogrebotine ili oštećenja nastala mehaničkim putem za vrijeme života životinje. Za fizikalno-mehanička ispitivanja i postojanost obojenja izuzimaju se uzorci iz područja naznačenim u bijeloj boji na slici 1, dok se za kemijska ispitivanja uzimaju uzorci iz područja naznačenih u crnoj boji. U radu je uzorkovanje goveđih koža provedeno je na polovici koža iz područja vrata, leđa i okrajinskog dijela (slike 1a., b., c.).



a. b.

c. d.

Slika 1. Prikaz uzorkovanja polovice goveđe kože: a. vratni dio, b. leđni dio, c. okrajinski dio; d. uzorkovanje cijele kože

U svrhu vrednovanja kvalitete kože uzorkovane iz leđnog, vratnog i okrajinskog dijela, a s ciljem utvrđivanja utjecaja mjesta uzorkovanja na rezultate ispitivanja, u radu je provedeno ispitivanje:

Postojanosti obojenja na trljanje (suho i mokro) prema HRN EN ISO 11640 [7]. Metoda se zasniva na trljanju komada referentnog vunenog filca (suhog i mokrog), učvršćenog na klin uz opterećenje od 500 g, o kožu uz definirani broj ciklusa (kod suhog trljanja: 50, a kod mokrog trljanja: 20 ciklusa) na uređaju za ispitivanje postojanosti obojenja uz duljinu hoda klina od 35 mm (slika 2a.). Ispitivanje se provodi u uvjetima standardne atmosfere temperature: 23 °C ± 2 °C i relativne vlažnosti: 50% ± 5%. Kao rezultat ispitivanja daje se ocjena promjene obojenja kože i promjena obojenja filca (prijelaz bojila na filc) u usporedbi s početnim uzorkom primjenom sivih skala [8, 9] – zasebno za smjer centralne osi i okomito na centralni smjer (slika 2b.). Ocjene mogu biti od 5 (najbolja - nema razlike između početnog i ispitivanog uzorka) do 1 (najlošija - razlika je velika).

Prekidne (zatezne) čvrstoće i prekidnog istezanja prema zahtjevima norme HRN EN ISO 3376 [10]. Iz uzorka kože se izrezuje 6 epruveta standardnih dimenzija, primjenom pritisnog rezača (po 3 za svaki smjer ispitivanja). Na svakoj epruveti se na njezinom središnjem dijelu utvrđuje debljina kože primjenom debljinomjera te širina pomoću pomičnog mjerila. Na istim se ispitana prekidna sila i istezljivost na računalno vođenoj kidalici Tensolab 3000 tt. Mesdan uz brzinu istezanja od 100 ± 20 mm/min (slika 2c.). Rezultati prekidne sile (N) i prekidnog istezanja (%) se statistički obrađuju te izračunava prosječna vrijednost triju mjerenja zasebno za svaki ispitivani smjer, ali u ukupni prosjek. Dodatno se izračunava i prekidna čvrstoća (T_n) iskazana u MPa prema izrazu (1), uključujući debljinu kože (d) te širinu (b) epruvete (10 mm):

$$T_n = \frac{F}{\overline{d} \cdot \overline{b}} \qquad (1)$$

Otpornosti na daljnje trganje na jednostrano zarezanim uzorcima prema zahtjevima norme HRN EN ISO 3377-1 [11] (tzv. *metodom hlača*). Broj uzoraka je isti kao u prethodno opisanom postupku ispitivanja, a dimenzije uzoraka su 40 x 70 mm uz duljinu zareza od 50 mm u smjeru dulje strane epruvete. Uzorak se postavlja u stezaljke kidalice tako da se 20 mm jedne nogavice učvrsti u gornju stezaljku, a druga nogavica okrenuta za 180° u donju stezaljku (slika 2e.). Ispitivanje je provedeno na kidalici Tensolab 3000 do prekida zarezanog uzorka, uz brzinu istezanja od 100 ± 20 mm/min, a ispis rezultata u obliku grafičkog prikaza sile se između prvog i zadnjeg pika podijeli u 4 sekcije. Za svaki uzorak se u smjeru uzdužne osi i okomito na centralni smjer izračunava prosječna vrijednost sile daljnjeg trganja (N) na temelju vrijednosti pikova iz 2. i 3. sekcije. Kao rezultat ispitivanja daju se prosječne vrijednosti na temelju 3 provedena ispitivanja zasebno za svaki ispitivani smjer, ali i prosječna vrijednost svih 6 izračunatih vrijednosti sile daljnjeg trganja.

Sile daljnjeg trganja dvostruko zarezanih uzoraka prema zahtjevima norme HRN EN ISO 3377-2 [12]. Uzorci za ispitivanje se pripremaju pomoću pritisnog rezača iz uzoraka kože (slika 2g.) s tim da se izreže 6 epruveta, po 3 za oba ispitna smjera. Trganje zarezanih epruveta je provedeno na kidalici Tensolab 3000 uz brzinu istezanja od 100 ± 20 mm/min i primjenu stezaljki specifičnih za ovu vrstu ispitivanja. Svaki držač epruvete se sastoji od šipke širine 10 ± 0,1 mm i debljine 2 ± 0,1 mm koja je na krajnjem dijelu svinuta pod pravim kutom, uz duljinu svinutog dijela od minimalno 12 ± 0,1 mm. Zarezani uzorak se postavi preko zakrivljenih krajeva tako da krajevi držača izlaze kroz prorez. Djeluje se vlačnom silom do prekida zarezanog dijela epruvete. Kao rezultat se daje

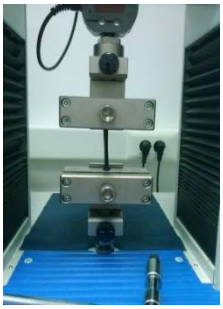
prosječna vrijednost sile daljnjeg trganja (N) dvostrano zarezanih uzoraka za svaki smjer kože te prosječna vrijednost 6 mjerenja.



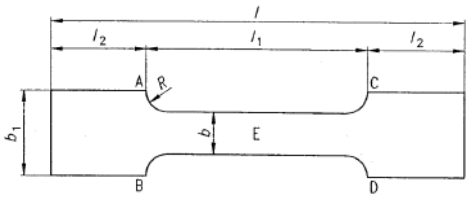
a.



b.



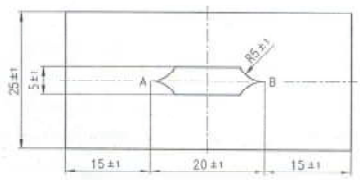
c.



d.



e.



f.



g.

Slika 2. Prikaz: a. uređaja za ispitivanje postojanosti obojenja pri trljanju, b. izgled uzorka nakon provedenog ispitivanja postojanosti obojenja, c. ispitivanja prekidne čvrstoće i istezanja kože, d. dimenzije epruvete za ispitivanje vlačne čvrstoće, e. ispitivanja otpornosti na daljnje trganje jednostrano zarezanog uzorka, f. i g. dvostrano zarezanog uzorka i pritisnog rezača

REZULTATI I RASPRAVA

Rezultati vrednovanja kvalitete kože prikazani su u tablicama 1-4. Postojanost obojenja kože na trljanje nakon 50 ciklusa (suhi filc) i 20 ciklusa (mokri filc) za obje ispitivane kože (1 – 2), na izuzetim uzorcima iz leđnog, vratnog i okrajinskog dijela kože, ocijenjena je promjenom obojenja kože i prijelazom bojila na filc u smjeru centralne osi i okomito na centralni smjer, usporedbom sa sivom skalom (ocjene od 1 do 5) i prikazana u tablici 1. Kako su koža i kožnati proizvodi u uporabi vrlo često izloženi trljanju s različitim površinama i drugim materijalima, na ovaj način moguće je

vrednovati kvalitetu kože, ali i trajnost obojenja koje između ostalog definira i estetska svojstva gotovog proizvoda odn. karakterizirati fiksiranje bojila nakon provedenog procesa bojanja.

Tablica 1. Rezultati postojanosti obojenja na trljanje uzoraka 1 i 2 (uz 1 i uz 2) – promjena obojenja kože i prijelaz boje na filc

Uz 1	Br. ciklusa	Suho trljanje	Br. ciklusa	Mokro trljanje	Uz 2	Br. ciklusa	Suho trljanje	Br. ciklusa	Mokro trljanje
		Ocjena		Ocjena			Ocjena		Ocjena
↑	50	Koža: 4	20	Koža: 3-4	↑	50	Koža: 4-5	20	Koža: 4
L	50	Filc: 5	20	Filc: 1-2	L	50	Filc: 4-5	20	Filc: 3
↑	50	Koža: 4-5	20	Koža: 3-4	↑	50	Koža: 4-5	20	Koža: 4
V	50	Filc: 4-5	20	Filc: 1-2	V	50	Filc: 5	20	Filc: 2-3
↑	50	Koža: 4	20	Koža: 4	↑	50	Koža: 4-5	20	Koža: 4
O	50	Filc: 5	20	Filc: 1-2	O	50	Filc: 5	20	Filc: 2
←	50	Koža: 4-5	20	Koža: 3-4	←	50	Koža: 4-5	20	Koža: 4
L	50	Filc: 4-5	20	Filc: 1-2	L	50	Filc: 4-5	20	Filc: 3
←	50	Koža:4-5	20	Koža: 3-4	←	50	Koža: 4-5	20	Koža: 4
V	50	Filc: 4-5	20	Filc: 1-2	V	50	Filc: 5	20	Filc: 2-3
←	50	Koža: 4	20	Koža: 4	←	50	Koža: 4-5	20	Koža: 3-4
O	50	Filc: 4-5	20	Filc: 1-2	O	50	Filc: 5	20	Filc: 1-2

Opis: L (leđa), V(vrat), O (okrajina), ↑ u smjeru centralne osi, ← okomito na centralni smjer

Iz tablice 1 je vidljivo da kod tanjeg uzorka kože označenim oznakom 1 nema značajnih razlika u ocjenama postojanosti obojenja kože na suho trljanje i prijelaza bojila na filc. Neovisno o mjestu uzorkovanja i ispitivanom smjeru ocjene su vrlo dobre (4 odn. 4-5). Prema očekivanju su ocjene postojanosti obojenja kod mokrog trljanja lošije u odnosu na suho. Kod mokrog trljanja također nisu uočene značajnije razlike među ocjenama ovisne o mjestu uzorkovanja i ispitivanom smjeru kože. No, ocjene promjene obojenja kože (3-4), a posebice prijelaza bojila na standardni vuneni filc (1-2) ne možemo smatrati zadovoljavajućim. Razlog tome je loša postojanost završnih filmova. Analizom ocjena postojanosti obojenja na trljanje debljeg crnog uzorka kože 2 i usporedbom s prethodnim uzorkom kože (1) utvrđena je: bolja postojanost obojenja kože u mokrom (iskazana uglavnom ocjenom 4) – što ukazuje na bolje proveden proces bojanja; te da su ocjene postojanosti obojenja kože, kao i prijelaza bojila na filc kod ispitivanja u mokrom najlošije u okrajinskom dijelu, posebice u smjeru okomitom na centralnu os. Razlog tome, u usporedbi s uzorkom 1, je vrsta primijenjenih vezivnih sredstava, ali i fiksiranost odn. vrsta primijenjene dogotove.

U tablici 2 prikazani su rezultati prosječnih vrijednosti prekidne sile i prekidnog istezanja te prosječne vrijednosti debljine kože nužne za izračun prekidne (zatezne) čvrstoće. Rezultati ispitivanja prikazani su za svaki uzorkovani dio kože i to zasebno za dva ispitivana smjera kože. Iz rezultata je vidljivo da deblja koža (uzorak 2) pokazuje više vrijednosti prekidne sile i čvrstoće, za razliku od tanjeg (uzorak 1) gdje su prema očekivanjima utvrđene niže vrijednosti. U skladu s teoretskim pojašnjenjima, kod svih ispitivanih koža je utvrđena najviša vrijednost prekidne sile i zatezne čvrstoće kod uzoraka izuzetih iz leđnog dijela. Koža je u vratnom dijelu deblja, ali malo manje čvrstoće. Kod uzoraka ispitnih koža utvrđene vrijednosti fizikalno-mehaničkih svojstava, ali i debljine, na okrajinskom dijelu kože nisu u skladu s očekivanjima (dakle, niže od onih utvrđenih u

vratnom i leđnom dijelu) što ukazuje na visoku kvalitetu ispitivanih koža. U pravilu je unutar skupine uzoraka uzorkovanih iz istog dijela kože u smjeru centralne osi prekidna sila, a time i zatezna čvrstoće veća u odnosu na smjer okomit na centralnu os.

Tablica 2. Rezultati čvrstoće i prekidnog istezanja uzoraka 1 i 2 (uz 1 i uz 2)

Uz 1	*d* [mm]	*F* [N]	*ε* [%]	*Tn* [MPa]	Uz 2	*d* [mm]	*F* [N]	*ε* [%]	*Tn* [MPa]
↑L	0,97	238,13	33,28	24,54	↑L	1,98	630,00	54,60	31,81
←L	0,98	165,40	47,33	16,87	←L	2,06	637,66	51,20	30,90
$L_{prosjek}$	0,97	201,76	40,30	20,70	$L_{prosjek}$	2,02	633,83	52,90	31,38
↑V	1,09	135,76	50,00	12,45	↑V	2,25	469,00	53,00	20,84
←V	1,08	92,56	44,60	8,57	←V	2,32	473,00	56,60	20,38
$V_{prosjek}$	1,08	114,16	47,30	10,51	$V_{prosjek}$	2,28	471,00	54,80	20,61
↑O	1,01	189,73	33,10	18,59	↑O	2,31	637,66	46,00	27,27
←O	0,99	109,13	79,06	11,05	←O	2,11	395,33	67,60	18,73
$O_{prosjek}$	1,00	149,43	56,08	14,82	$O_{prosjek}$	2,21	516,49	56,80	23,00

Opis: L (leđa), V(vrat), *O* (okrajina), ↑ u smjeru centralne osi, ← okomito na centralni smjer, *d*- prosječna debljina, *F*- prosječna prekidna sila, *ε*– prosječno prekidno istezanje, T_n-prekidna čvrstoća

Pri karakterizaciji fizikalno-mehaničkih svojstava kože, modificirani postupci ispitivanja primjenom vlačne sile na zarezanim uzorcima se primjenjuju za prognoziranje primjenjivosti i ponašanja već oštećenog materijala u primjeni te ocjenu podesnosti za sasvim određene namjene. U primjeni, do jednostranih zareza kože može doći uslijed oštećivanja gotovog proizvoda, ali i kod zarezivanja modela ovisno o konstrukciji (npr. za različite zakovice). U tablici 3 prikazane su prosječne vrijednosti sile daljnjeg trganja utvrđene na dva testirana uzorka kože uzorkovane iz različitih dijelova (leđa, vrat i okrajina) u dva smjera kože. Iz rezultata je vidljivo da su prosječne vrijednosti sile daljnjeg trganja kod svih uzoraka najveće u leđnom dijelu kože, a najniže u vratnom dijelu kože, što je u skladu s dobivenim rezultatima prikazanim u okviru tablice 2. Prema očekivanju veću otpornost na daljnje trganje pokazuje deblja koža (uzorak 2).

Tablica 3. Rezultati sile daljnjeg trganja jednostrano zarezanih uzorka 1 i 2 (uz 1 i uz 2)

	F [N]		*F* [N]		*F* [N]	
Uz 1	↑L	41,0	↑V	22,8	↑O	31,4
	←L	29,7	←V	20,8	←O	34,4
	$L_{prosjek}$	35,3	$V_{prosjek}$	21,8	$O_{prosjek}$	32,9
	F [N]		*F* [N]		*F* [N]	
Uz 2	↑L	129,7	↑V	93,2	↑O	128,7
	←L	144,2	←V	97,4	←O	131,3
	$L_{prosjek}$	136,9	$V_{prosjek}$	95,3	$O_{prosjek}$	130,0

Opis: L (leđa), V(vrat), O (okrajina), ↑ u smjeru centralne osi, ← okomito na centralni smjer

U primjeni do dvostranih zareza kože može također doći uslijed oštećivanja gotovog proizvoda, ali i kod zarezivanja modela (npr. za kopče). U tablici 4 prikazane su prosječne vrijednosti sile daljnjeg trganja utvrđene na dva uzorka dvostruko zarezanih uzoraka kože uzorkovane iz različitih dijelova (leđa, vrat i okrajina) u dva smjera kože. Iz prikazanih rezultata je, kao i u okviru prikazanih u prethodnoj tablici, vidljivo da su prosječne vrijednosti sile daljnjeg trganja kod svih uzoraka najveće u leđnom dijelu kože. Kod debljeg uzoraka 2 je razlika u dobivenim vrijednostima prosječne sile trganja u okrajinskom i vratnom dijelu kože veoma mala, dok je kod tanje kože (uzorak 1) značajno niža u vratnom dijelu kože. Kao što je i pretpostavljeno veću otpornost na daljnje trganje pokazuje deblja koža (uzorak 2), a manju tanji uzorak 1.

Tablica 4. Rezultati sile trganja dvostruko zarezanih uzoraka 1 i 2 (uz 1 i uz 2)

Uz 1		*F* [N]		*F* [N]		*F* [N]
	↑L	108,0	↑V	63,0	↑O	85,6
	←L	115,3	←V	50,3	←O	92,3
	$L_{prosjek}$	111,6	ΔV	56,5	$O_{prosjek}$	88,9
Uz 2		*F* [N]		*F* [N]		*F* [N]
	↑L	358,0	↑V	277,0	↑O	321,6
	←L	353,0	←V	267,66	←O	253,6
	$L_{prosjek}$	355,4	ΔV	272,1	$O_{prosjek}$	287,6

Opis: L (leđa), V(vrat), O (okrajina), ↑ u smjeru centralne osi, ← okomito na centralni smjer

ZAKLJUČAK

Vrednovanjem kvalitete kože utvrđeno je da ona značajno ovisi o mjestu uzorkovanja kože, o vrsti kože i načinu prerade kože. Fizikalno-mehanička svojstva gotovih koža uglavnom ovise o mikrostrukturi kože, mjestu uzorkovanja kože, vrsti kože i stupnju i načinu njezine obrade, dok postojanost obojenja kože ovisi o vrsti dogotove. Zbog utvrđenih razlika ispitivanih svojstava potvrđena je nužnost ispravnog uzorkovanja i iskrojavanja krojnih dijelova iz pojedinih dijelova kože te odabira odgovarajuće kože za ciljanu namjenu.

LITERATURA

[1] R. Hrnjić, D. Murko, Osnove kožarske struke, Svjetlost, Sarajevo, 1983.
[2] H. Grgurić, T. Vuković, Ž. Bajza, Tehnologija kože i krzna, Zajednica kemijskih, kožarskih, obućarskih, gumarskih i rudarskih organizacija udruženog rada odgoja i usmjerenog obrazovanja Hrvatske, Zagreb, 1985.
[3] Z. Radovanović, Poznavanje kožarskih materijala i njihovo ispitivanje, Zagreb, 1989.
[4] A. Tomljenović, J. Akalović, Otpornost kože na djelovanje vlačnih opterećenja, Koža & obuća, (2013), 10-12, str. 24-26
[5] HRN EN ISO 2419: 2012 Koža - Fizikalna i mehanička ispitivanja - Priprema uzorka i kondicioniranje
[6] HRN EN ISO 2418:2004 Koža - Kemijska, fizikalna i mehanička ispitivanja i ispitivanja postojanosti - Mjesto uzorkovanja

[7] HRN EN ISO 11640: 2004 Koža - Ispitivanja postojanosti obojenja - Postojanost obojenja na cikluse trljanja naprijed-nazad
[8] *HRN EN 20105-A02:* 2003 Tekstil - Ispitivanje postojanosti obojenja - Dio A02: Siva skala za ocjenu promjene obojenja
[9] *HRN EN 20105-A03:2003* Tekstil - Ispitivanje postojanosti obojenja - Dio A03: Siva Skala za ocjenu prelaska boje na popratnu tkaninu
[10] HRN EN ISO 3376:2012 Koža - Fizikalna i mehanička ispitivanja - Određivanje prekidne čvrstoće i postotka istezanja
[11] HRN EN ISO 3377-1:2012 Koža - Fizikalna i mehanička ispitivanja - Određivanje čvrstoće daljnjega kidanja - 1. dio: Jednostrani zarez
[12] HRN EN ISO 3377-2:2004 Koža - Fizikalna i mehanička ispitivanja - određivanje čvrstoće daljnjeg kidanja -2. dio: Dvostrani zarez

ISPITIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA HIBRIDNIH APM PJENA KAO ISPUNA ZA ŠUPLJE KONSTRUKCIJE

TESTING OF MEHANICAL PROPERTIES OF HYBRID APM FOAMS AS A FILLING FOR HOLLOW STRUCTURES

Daniel Pugar, Gojko Marić,

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

Ključne riječi: metalne pjene, APM tehnologija, šuplje konstrukcije, epoksidna smola

Key words: metal foams, APM technology, hollow structures, epoxy resin

Sažetak:
Svojstva koja posjeduju metalne pjene (niska gustoća, apsorpcija energije, prigušenje vibracija i zvuka) teško je bilo ostvariti u stvarnim životnim proizvodima. Napredne (APM) aluminijske pjene predstavljaju potpuno novi materijal i novi pojednostavljeni proces proizvodnje, usmjeren isključivo na ispunjavanje šupljih dijelova pjenom (npr. u autoindustriji). APM pjene izrađene su od kuglica pjene, malog volumena, međusobno spojenih u odvojenom koraku procesa. Spajanje kuglica pjene sa ljepilom rezultira kompozitnom pjenom s oko 80-95 % težine aluminijske pjene i 5-20 % težine ljepila. Uspostavljanje ćelijaste strukture od kuglica pjene omogućuje automatizaciju proizvodnje dijelova, dobru kontrolu pora i isplativu primjenu aluminijskih pjena. U ovom radu opisane su APM pjene, njihova struktura, te postupak proizvodnje. Također su navedena najvažnija područja primjene, te prednosti u usporedbi s konvencionalnom metalnom pjenom. Cilj eksperimentalnog dijela rada bio je ispitati mehanička svojstva hibridne APM pjene kao ispune za šuplje konstrukcije. Za usporedbu su napravljeni uzorci kod kojih je šuplja konstrukcija ispunjena sa konvencionalnom pjenom, uzorci ispunjeni samo sa polimernim vezivom, te uzorci bez ispune. Na ispitnim uzorcima je provedeno savojno i tlačno ispitivanje kako bi se utvrdio utjecaj različitih ispuna na mehanička svojstva šupljih konstrukcija.

Abstract:
Unique properties of closed cell metal foams (low density, efficient energy absorption, high vibration/sound attenuation) in real life products has often been difficult to realise. With advanced pore morphology (APM) aluminium foam–polymer hybrids a new and simplified process route targeted at application in foam-filled structures (e.g. in automotive) has been introduced. APM foams are made from spherical, small volume foam elements joined to each other in a separate process step. Joining the aluminium foam elements by adhesive bonding delivers composite foam with approximately 80–95 wt.% aluminium foam and 5–20 wt.% adhesive (polymer). Setting up cellular structures from spherical foam elements allows for automatic part production, good pore morphology control and cost effective aluminium foam application. This paper describes the APM foam, their structure and the manufacturing process. Also are listed the most important areas of application and advantages in comparison with conventional metal foam. The aim of the experimental part was to investigate the mechanical properties of hybrid APM foam as filling for hollow structures. For comparison, samples were made in which the hollow structure was filled with conventional foam, samples filled only with adhesive polymer, and samples without filling. On

the test samples were conducted flexural and compressive testing to determine the impact of different fillings on the mechanical properties of hollow structures.

1. UVOD

Oponašanje prirodnih struktura, te preuzimanje rješenja iz prirode jedan je od mogućih načina rješavanja problema u inženjerskoj praksi. U današnjem inženjerstvu teži se razvitku novih materijala niže gustoće, a jednakih uporabnih svojstava, kako bi se zamijenili postojeći materijali za određene konstrukcije, a sve to s ciljem smanjenja mase konstrukcija i uštede energije. U tu svrhu sve se više razvijaju porozni, ćelijasti materijali, zbog svojih prednosti, mehaničkih i toplinskih svojstava. Međutim, njihova struktura u smislu oblika i veličine, ne može biti u potpunosti kontrolirana sa postojećim procesima proizvodnje. To rezultira velikim rasipanjem svojstava tih materijala [1].
Čelijasti materijali imaju neka bolja mehanička i toplinska svojstva u usporedbi sa konvencionalnim krutim materijalima, na primjer, nisku gustoću (lagane konstrukcije), visoko prigušenje zvuka, visoku apsorpciju energije, izdržljivost na dinamička opterećenja i umor. Njihova mikroskopska i makroskopska svojstva čine ih veoma zanimljivim za primjenu u autoindustriji, brodogradnji i zrakoplovnoj industriji kao i u graditeljstvu, kao izmjenjivači topline, filtri, ležajevi, prigušivači zvuka, materijali jezgre u sendvič konstrukcijama, elementi za apsorpciju energije, itd. Jedan od najvažnijih područja primjene u budućnosti ćelijastih materijala je autoindustrija, gdje njihova velika apsorpcija udarne energije ima veliku važnost u povećanju sigurnosti vozila [2].
Među ćelijastim materijalima veoma su zanimljive metalne pjene (slika 1), koje karakterizira jedinstvena kombinacija niske gustoće, specifičnih mehaničkih svojstava i sposobnosti velike apsorpcije energije.

2. METALNE PJENE

Metalne pjene su visokoporozni ćelijasti materijali koji se danas komercijalno proizvode najviše na bazi aluminijskih i niklovih legura. Proizvode se još i metalne pjene od magnezija, olova, cinka, bakra, bronce, titana, čelika, pa čak i zlata. Osnovna svojstva metalnih pjena proizlaze od vrste materijala stijenki ćelija, oblika ćelija (zatvorene i otvorene) i procesa proizvodnje. Zbog svoje strukture metalne pjene posjeduju znatno kvalitetnija svojstva u odnosu na druge konstrukcijske materijale i stoga se svakim danom sve više primjenjuju. Karakteriziraju ih ekstremno niska gustoća i izvanredna kombinacija mehaničkih, električnih, toplinskih, i akustičnih svojstava [1].

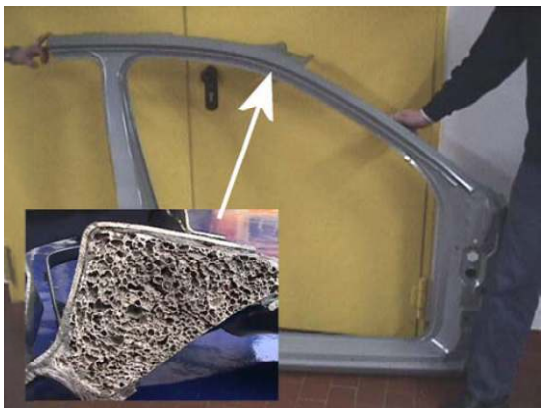


Slika 1. Komad izrađen od aluminijske pjene [3]

Metalne pjene izrađuju se novim procesnim tehnikama koje se iz dana u dan razvijaju i unapređuju kako bi se ostvarila što bolja svojstva metalnih pjena. Danas je u svijetu poznato devet načina proizvodnje metalnih pjena. Najčešće korišteni postupak proizvodnje metalnih pjena je proizvodnja iz metalnog praha (FOAMINAL postupak). Taj postupak se sastoji od taljenja metalnog praha, upjenjavanja rastaljenog metala, te skručivanja smjese [1].

Metalne pjene sadrže šupljine u materijalu, što rezultira mnogim zanimljivim značajkama, kao što su visoka krutost u sendvič konstrukcijama, visoka sposobnost apsorpcije energije udara, te dobro prigušenje mehaničkih vibracija i zvuka [4]. Ovisno o njihovoj strukturi metalne pjene mogu biti jako dobri toplinski izolatori ili mogu dobro provoditi toplinu. Također, još neka od dobrih svojstva su električna vodljivost, otpornost na koroziju, recikličnost itd. [5].

Pored svih navedenih prednosti, metalne pjene imaju i brojne nedostatke, koji se prvenstveno odnose na proces proizvodnje i kontrolu mikrostrukture. Nažalost, analizirajući (potencijalne i postignute) primjene aluminijskih pjena sa zatvorenim ćelijama uočeno je da se danas metalne pjene najviše koriste za ojačanja, odnosno kao ispune za šuplje konstrukcije, kako bi se poboljšala njihova dinamička izdržljivost i povećala apsorpcija udarne energije. Na primjer, mogu se primijeniti u automobilskim konstrukcijama (slika 2), u svrhu poboljšanja otpornosti na sudare [6].



Slika 2. A-nosač automobila ojačan umetanjem aluminijske pjene [7]

Takva primjena zahtijeva izradu metalnih pjena (na konačni oblik) koje će se umetnuti u šuplje konstrukcije ili njihovo izravno upjenjavanje u šupljim konstrukcijama. Umetanje pjene u šuplju konstrukciju može lako biti izvedivo ukoliko se radi o jednostavnim oblicima konstrukcija, no ukoliko postoje konstrukcije složenog oblika i nejednolikog poprečnog presjeka, onda je to gotovo nemoguće.
Izravno upjenjavanje u šupljoj konstrukciji je također teško izvedivo ukoliko se radi o većim dimenzijama i složenim oblicima konstrukcija. Naime, kod ovakvog postupka, potrebno je zagrijavati cijelu konstrukciju koja se ukručuje, te je potrebno osigurati jednoliki prijenos topline kroz nju. Također veoma je teško umetnuti polazni materijal (prekursor) u šuplju konstrukciju složenog oblika, osobito ako unutar konstrukcije postoje razne geometrijske prepreke koje služe za ukrutu same konstrukcije.
Analizom proizvodnje metalnih pjena sa zatvorenim ćelijama u kalupima, uočeno je da kombinacija širenja pjene pod utjecajem topline i jednoliki prijenos topline kroz kalup, zahtijevaju složeni upravljački menadžment. Ovakav proces može biti ekonomičan samo za serijsku proizvodnju pjenastih dijelova, iste geometrije. Također, struktura metalnih pjena, u smislu oblika i veličine, ne može biti u potpunosti kontrolirana sa postojećim procesima proizvodnje. To rezultira velikim rasipanjem svojstava tih materijala. Uz to, postoji još mnogo pitanja u vezi kontrole kvalitete, učinkovitosti, fleksibilnosti, i najvažnije cijene [7].
Zbog poteškoća u kontroliranju mikrostrukture, veoma složenog i zahtjevnog procesa proizvodnje metalnih pjena, te umetanja pjena u šuplje profile, razvijen je čitav niz koncepata unaprijeđenih materijala. Jedan od njih je i koncept APM (Advanced Pore Morphology) [7].

3. APM KONCEPT

Koncept APM (Advanced Pore Morphology - napredna morfologija pora), razvijen je na Fraunhoferovom institutu za proizvodnju i napredne materijale, u Bremenu. On predstavlja novi patentirani koncept za proizvodnju komponenti od metalnih pjena. Ovaj koncept izveden je iz konvencionalnog procesa FOAMINAL koji se temelji na termičkoj obradi prekursora koji sadrži sredstvo za upjenjavanje [8].
APM tehnologijom omogućeno je fleksibilnije korištenje ćelijastih materijala u različitim primjenama. Također, ovom metodom su prevladani tehnološki problemi koji se odnose na kontrolu strukture, što je rezultiralo homogenijom strukturom, te pravilnijom raspodjelom pora. Sve navedene prednosti omogućuju proizvodnju nove vrste ćelijastog materijala – APM pjene [2].

4. APM PJENE

Napredne (APM) aluminijske pjene predstavljaju potpuno novu vrstu hibridnog ćelijastog materijala. Struktura APM pjena sastoji se od brojnih, sferičnih, pjenastih elemenata (kuglica), malog volumena (<1cm^3) i standardne geometrije (slika 3), koje su međusobno povezane ljepilom. Imaju zatvorene pore i tanku čvrstu koru [9]. Kuglice pjene imaju izvrsna mehanička svojstva i jedinstvenu primjenu [2]. Proizvode se u masovnoj proizvodnji. Njihovo spajanje odvija se, u odvojenom koraku procesa, neovisno o postupku upjenjavanja kuglica. Povezivanje kuglica, od aluminijske pjene, sa ljepilom rezultira kompozitnom pjenom s oko 80-95 % težine aluminijske pjene i 5-20 % težine ljepila (polimera) [10].



Slika 3. Kuglice aluminijske pjene [8]

Uspostavljanje ćelijaste strukture od kuglica pjene omogućuje automatizaciju proizvodnje dijelova, dobru kontrolu pora i isplativu primjenu aluminijskih pjena. Osim nove vrste hibridnog ćelijastog materijala, APM aluminijske pjene predstavljaju i novi pojednostavljeni proces proizvodnje, usmjeren isključivo na ispunjavanje šupljih konstrukcija pjenom, npr. u autoindustriji [8].
Osim ispunjavanja šupljih konstrukcija, ovom tehnologijom može se proizvesti bilo koji proizvod od APM pjene ukoliko postoji odgovarajući kalup za taj proizvod.

4.1. STRUKTURA APM PJENA

Svaka struktura koja se sastoji od kuglica pjene posjeduje dvije vrste poroznosti:

- zatvorenu unutarnju poroznost svake kuglice pjene pojedinačno (0,63-0,82) i
- otvorenu vanjsku poroznost u prostoru između kuglica pjene, koja može varirati ovisno o veličini kuglica, a obično iznosi od 0,4 – 0,5.

Otvorena poroznost (oko 40-50 %) dovodi do daljnjeg smanjenja gustoće APM dijelova. Počevši od 300 kg/m^3 za aluminijske legure, što je manje od gustoće FOAMINAL dijelova koja se kreće od 400 – 500 kg/m^3 [9]. Morfologija pora ovisi o kuglicama pjene i o primijenjenom postupku spajanja, ali je neovisna o obliku, geometriji i volumenu dijelova [11].

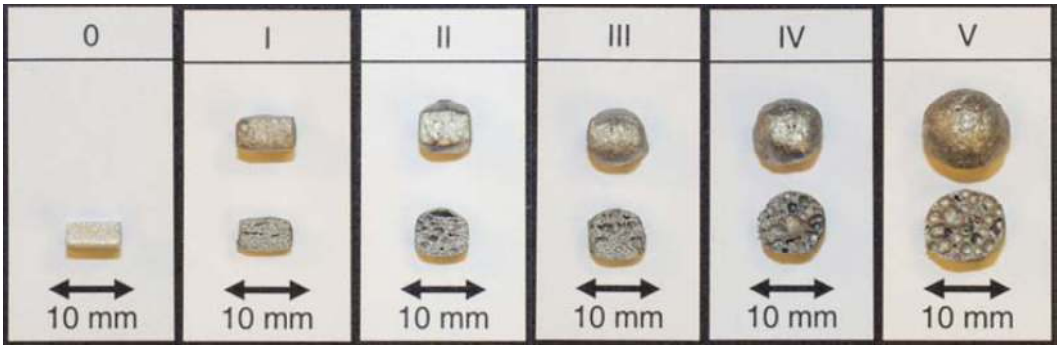
4.2. PROIZVODNJA APM PJENA

Uz naprednu (APM) tehnologiju, razvijen je i pojednostavljeni i mnogo fleksibilniji proces proizvodnje, koji omogućava proizvodnju aluminijske pjene bez upotrebe kalupa [12].
U usporedbi sa FOAMINAL procesom („near net shape“ proizvodnja) koncept APM tehnologije se temelji na razdvajanju dva glavna koraka procesa [8]:

- upjenjavanja i
- oblikovanja pjenastih dijelova.

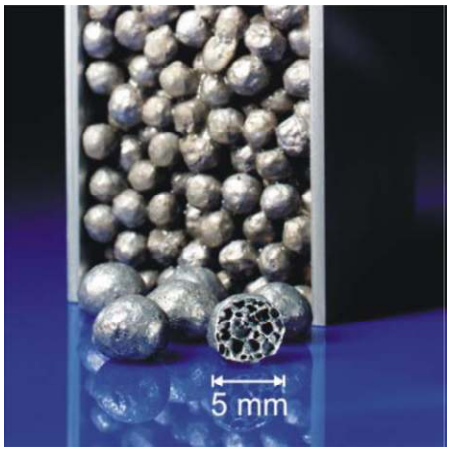
Razdvajanjem ta dva glavna postupka proizvodnje, složenost svakog pojedinog koraka je bitno smanjena, te svaki od njih može biti izveden s optimalnim parametrima, najboljom kontrolom procesa i uz minimalni napor [11].
Za proizvodnju kuglica pjene nije potreban nikakav kalup. Prekursor malih dimenzija ekspandira u oblik kuglice. Površinska napetost taline oblikuje kuglaste elemente (slika 4). Zbog djelovanja gravitacije, geometrija kuglice nije savršeno okrugla, već eliptična, usporediva sa kapljicom vode na ravnoj površini [7]. Za razliku od upjenjavanja u kalupu,

ovdje se toplina peći prenosi izravno na prekursor i njezino djelovanje nije usporeno od strane kalupa. Na taj način skraćeno je i samo vrijeme upjenjavanja. Također se ne troši energija za zagrijavanje i hlađenje kalupa.



Slika 4. Prikaz ekspanzije pjenastog prekursora [7]

Nakon ekspanzije, kuglice se prevlače polimerom (npr. poliamid) koji nije ljepljiv na sobnoj temperaturi. Prevučene kuglice se izravno sipaju u šuplji profil. Naknadne niske temperature (obično manje od 200˚ C) tope, odnosno aktiviraju prevlaku na kuglicama [7]. Prevlake susjednih kuglica se međusobno spajaju, te se također istim načinom kuglice spajaju sa okolnom strukturom s kojom su u kontaktu (slika 5).



Slika 5. Šuplji profil ispunjen hibridnom APM pjenom [7]

4.3. PRIMJENA APM PJENA

APM pjene su prvenstveno razvijene kao ispuna u hibridnim strukturama [7]. Zbog mehaničkih i toplinskih svojstava, APM kuglice imaju široki spektar potencijalne primjene, kao što su [2] :

- ojačanja konstrukcija (kod šupljih konstrukcija tanke stijenke),
- slojevi jezgra,
- konstrukcijski elementi za apsorpciju energije,
- elementi za prigušenje vibracija
- elementi sendvič konstrukcija ili
- komponente za izradu kompozitnih materijala.

Jedna od glavnih prednosti APM pjena je njihova jednostavna uporaba kao ispuna složenih šupljih profila, kako bi se povećala krutost, te apsorpcija udarne energije.
APM kuglice mogu također biti korištene kao jezgra za lagane sendvič konstrukcije. APM kuglice prevučene ljepilom postave se između površinskih ploča, te formiraju sendvič konstrukciju

4.4. PREDNOSTI APM PJENA

Važno je napomenuti da se kod ove tehnologije radi o proizvodnji bez kalupa, što stvara velike uštede i čini ovaj proces učinkovitijim i isplativijim. No, osim toga, postoje i dodatne prednosti ovakvog načina proizvodnje [8]:

- veličina najveće pore ne može premašiti veličinu pojedine kuglice,
- morfologija pora, a sukladno tome i mehanička svojstva, mogu se prilagođavati, a ovise o geometriji dijela i volumenu,
- kontroliranom proizvodnjom strukture, smanjeno je rasipanje svojstava,
- moguće je dobiti homogenu višefaznu strukturu,
- nema ograničenja visine pjene, izazvanih gravitacijom, kao što je to kod FOAMINAL procesa,
- ispunjavanje šupljih dijelova pjenom, u svrhu ojačanja konstrukcije, je uvelike olakšano, jer geometrijske prepreke za umetanje punjenja, unutar šupljih dijelova, mogu biti izbjegnute, a sjedinjavanje punjenja sa šupljim tijelom zahtijeva samo toplinu za stvrdnjavanje ljepila koje se koristi.

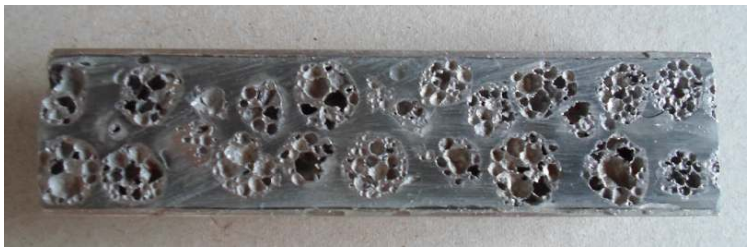
5. IZRADA UZORAKA ZA ISPITIVANJE

Za potrebe eksperimenta napravljeni su ispitni uzorci. Ispitni uzorci su izrađeni od aluminijskih cijevi s ispunama od različitih materijala. Korištene su aluminijske cijevi sastava AlMgSi0.5, promjera 22 mm, te debljine stijenke 1 mm. U ovom eksperimentu provodilo se ispitivanje mehaničkih svojstava ispuna, stoga su korištene cijevi sa tankom stijenkom kako ona ne bi imala preveliki utjecaj na rezultate ispitivanja. Nakon što su cijevi očišćene i odmašćene u njih su se ubacivale ispune od različitih materijala.
Jedan dio ispitnih uzoraka ispunjen je sa hibridnom APM pjenom. Za izradu takvog materijala prvo je bilo potrebno izraditi kuglice od metalne pjene. Kuglice su proizvedene klasičnim FOAMINAL postupkom. Pri proizvodnji kuglica pjene korišten je prekursor sastava AlSi10. To je mješavina metalnog praha pomiješanog s agensom TiH_2 koji potiče upjenjavanje u kalupu. Takva mješavina je kompaktirana u poluproizvod, najčešće u obliku pločice ili šipke. Za izradu kuglica pjene potrebno je imati prekursor u obliku granula. Pošto je prekursor, koji smo imali na raspolaganju, kompaktiran u obliku pločice, raznim postupcima obrade preoblikovan je u oblik žice, kako bi se iz njega mogle izrezivati sitne granule u obliku tableta. Nakon što su granule prekursora napravljene uslijedilo je njihovo upjenjavanje na temperaturi 700˚C, u trajanju od oko 2 minute. Na slici 6 prikazane su kuglice aluminijske pjene dobivene nakon upjenjavanja.



Slika 6. Kuglice od aluminijske pjene

Napravljene su kuglice u dvije različite veličine (manje kuglice Φ<10mm; veće kuglice Φ>10mm), kako bi se mogao ispitiati utjecaj veličine kuglica na rezultate mehaničkih svojstava. Na Fraunhoferovom institutu su nakon upjenjavanja kuglice prevlačili sa polimernim ljepilom (Araldite 1-1), koje je kasnije nakon aktivacije povezalo kuglice u strukturi. Zbog visoke cijene spomenutog ljepila, odlučeno je da će se koristiti epoksidna smola, te da se kuglice pjene neće prevlačiti, već će se epoksidna smola izravno lijevati u cijevi ispunjene kuglicama pjene. Epoksidna smola povezuje kuglice međusobno, te formira strukturu APM pjene (slika 7)



Slika 7. Struktura APM pjene

Drugi dio uzoraka ispunjen je konvencionalnom aluminijskom pjenom, kako bi se mogla usporediti svojstva konvencionalne i hibridne APM pjene.. Za proizvodnju konvencionalne aluminijske pjene korišten je kalup cilindričnog oblika. Kako bi se ravnomjerno umetnuo u kalup prekursor je izrezan na dimenzije prema dimenzijama kalupa i stavljen u kalup gdje se zagrijavao na temperaturu nešto višu od solidus temperature legure. Na taj način je došlo do upjenjavanja i proizvod je poprimio oblik kalupa. Na slici 8, prikazan je komad izrađen od konvencionalne aluminijske pjene, cilindričnog oblika, promjera 20 mm.



Slika 8. Komad cilindričnog oblika, izrađen od konvencionalne aluminijske pjene

Također, radi usporedbe svojstava, jedan dio uzoraka ispunjen je samo sa epoksidnom smolom, dok je jedan dio uzoraka ostavljen bez ikakve ispune. Nakon što su svi uzorci ispunjeni odgovarajućim materijalom potrebno ih je bilo izrezati na odgovarajuću duljinu. Za savojno ispitivanje uzorci su rezani na duljinu 200 mm, dok su za tlačno ispitivanje ispitni uzorci rezani na duljinu 50 mm. Po završetku izrade, dobili smo ukupno 30 uzoraka, po 15 za svako ispitivanje. Svako ispitivanje provodi se na 5 različitih vrsta uzoraka (slika 9) koji su označeni pripadajućim slovom (A - prazna cijev, B – cijev ispunjena APM pjenom sa malim kuglicama, C – cijev ispunjena APM pjenom s velikim kuglicama, D – cijev ispunjena epoksidnom smolom, E - cijev ispunjena konvencionalnom pjenom). Na svakoj vrsti materijala provodi se po 3 ponavljanja. Pripremljeni i pravilno označeni uzorci prikazani su na slici 10.



Slika 9. Prikaz ispitnih uzoraka sa ispunama od različitih materijala



Slika 10. Pripreljeni i pravilno označeni uzorci

6. ISPITIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA

Ispitivanjem mehaničkih svojstava usporediti će se svojstva hibridne APM pjene u odnosu na konvencionalnu aluminijsku pjenu. Također će se pokazati kako ispune šupljih konstrukcija utječu na povećanje njihove krutosti, te koja ispuna daje najbolje rezultate. Provedeno je trotočkasto savojno, te tlačno ispitivanje. Ispitivanje je provedeno na univerzalnoj kidalici VEB Werkstoffprufmaschinen GmbH, vrsta EU 40 mod, serijski broj 990.06/35/201

Kod trotočkastog savijanja, ispitna epruveta se opterećuje u sredini raspona savojnom silom pa je na tom mjestu maksimalni savojni moment. Pri ispitivanju se kontinuirano mjere sila i progib ispitne epruvete, te se grafički registrira dijagram „sila-progib“ [13]. Ispitivanje je provedeno uz konstantnu brzinu tlačnog opterećenja od 4,4 mm/min. Razmak među osloncima je 90 mm.

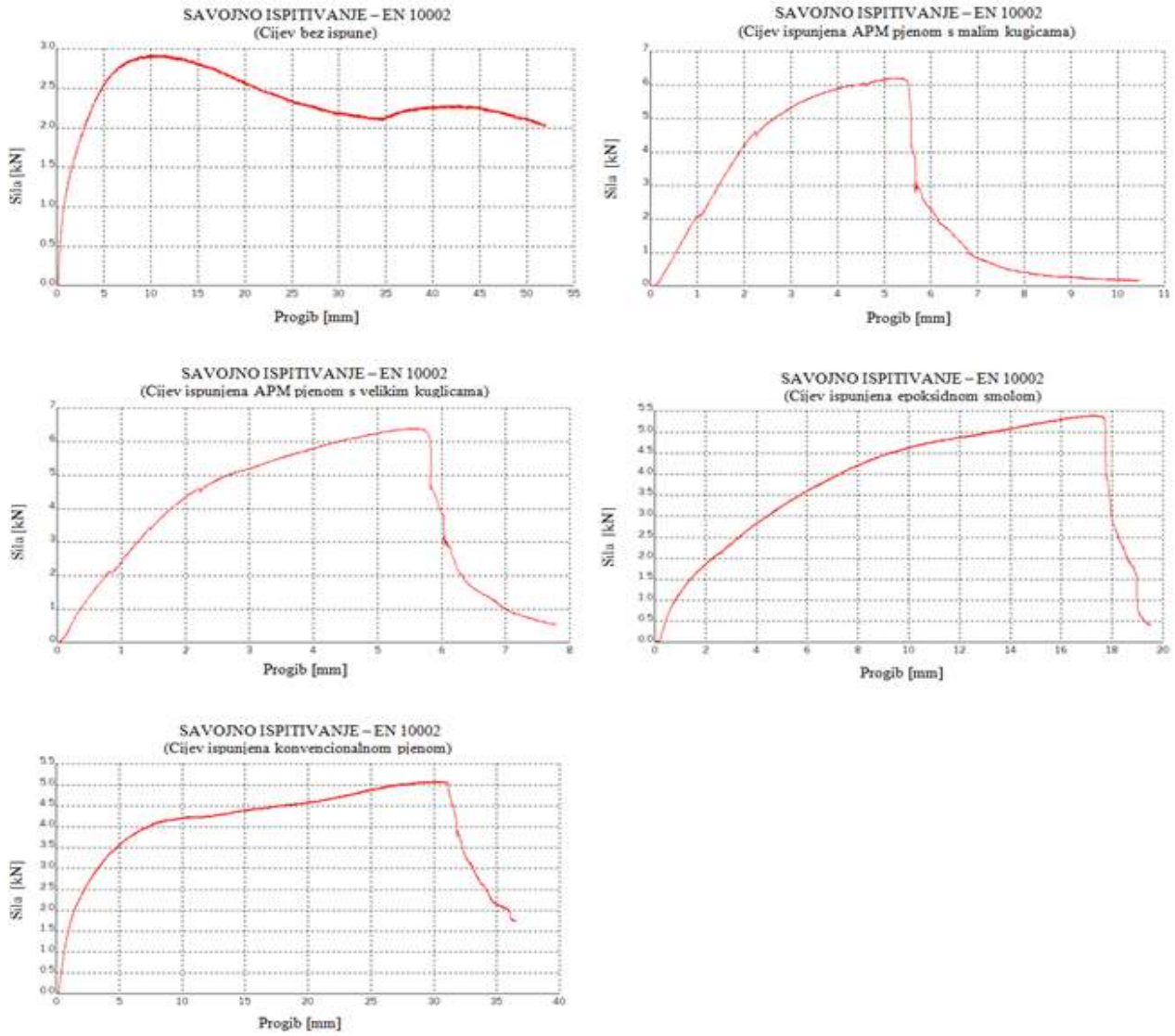
Kod statičkog tlačnog ispitivanja utvrđuju se mehanička svojstva pod djelovanjem normalnog jednoosnog tlačnog naprezanja. Ispitivanje se provodi na način da se ispitni uzorak postavi između dvije ravne ploče, te se tlači silom određenog iznosa. Tijekom ispitivanja se kontinuirano mjere sila i smanjenje dimenzije epruvete, te se grafički registrira dijagram [13]. Tlačno ispitivanje je provedeno uz konstantnu brzinu tlačnog opterećenja od 4,4 mm/min. Na slici 11 prikazani su ispitni uzorci nakon provedenog tlačnog, te trotočkastog savojnog opterećenja.



Slika 11. Ispitni uzorci nakon provedenog tlačnog, te trotočkastog savojnog ispitivanja

7. ANALIZA REZULTATA

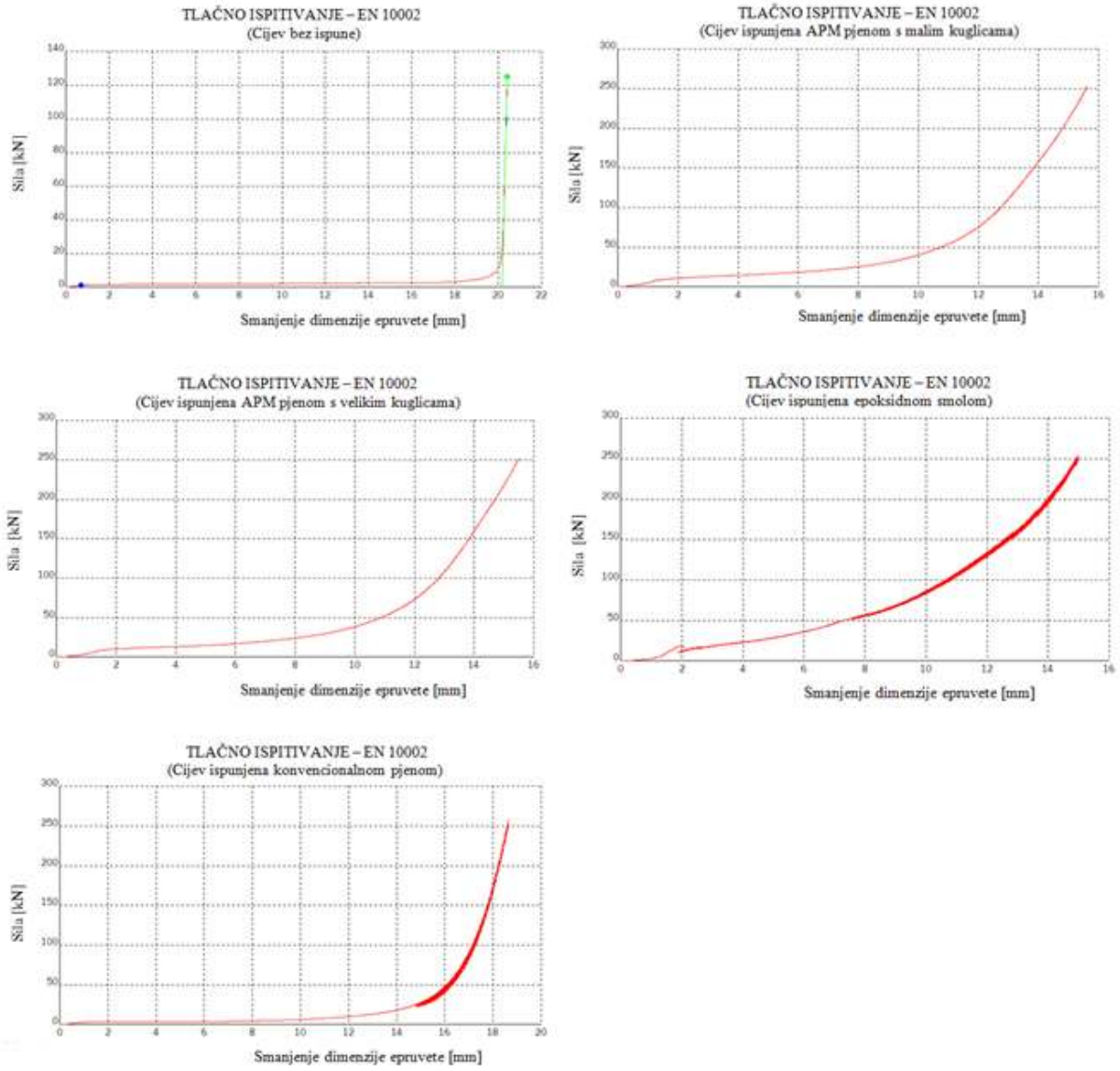
Na slici 12 prikazani su dijagrami „sila-progib“ za svih 5 vrsta uzoraka. Iz prikazanih dijagrama može se uočiti da ispuna od bilo kojeg materijala povećava krutost cijevi. Uzorci ispunjeni APM pjenom imaju najveću krutost, odnosno kod njih je sila pri kojoj dolazi do loma epruvete najveća. U usporedbi sa konvencionalnom pjenom, APM pjene imaju veću krutost, dok konvencionalne pjene imaju daleko veću istezljivost, odnosno apsorbiraju mnogo više energije prije nego dođe do loma ispitne epruvete. Važno je napomenuti da u uvjetima savojnog opterećenja nema neke uočljive razlike kod ispitivanja APM pjena s velikim i s malim kuglicama u strukturi. Ispitini uzorci ispunjeni epoksidnom smolom imaju manju krutost od uzoraka ispunjenih APM pjenom, te apsorbiraju više enregije prije loma. Također u usporedbi s uzorcima ispunjenim konvencionalnom pjenom, uzorci ispunjeni epoksidnom smolom imaju veću krutost, te manju apsorpciju energije.



Slika 12. Dijagrami „sila-progib“ za 5 različitih vrsta uzoraka

Na slici 13 prikazani su dijagrami dobiveni prilikom tlačnog ispitivanja. Na temelju tih dijagrama može se zaključiti da ispitini uzorci ispunjeni APM pjenom pokazuju znatno veći otpor tlačnoj sili u odnosu na uzorke ispunjene konvencionalnom pjenom. Štoviše, uzorci ispunjeni konvencionalnom pjenom pružili su tek nešto malo veći otpor tlačnoj sili u odnosu na uzorke bez ispune. Kao i kod savojnog ispitivanja, ni kod tlačnog ispitivanja nema neke razlike u rezultatima za APM pjene s velikim i malim kuglicama. Za točnije i preciznije rezultate, potrebno bi bilo ponoviti ispitivanje uz veći broj ponavljanja. Nadalje, ispitni uzorci ispunjeni samo sa epoksidnom smolom pokazali su najveći otpor tlačnoj sili, no kod njih se javlja problem raspada strukture već na samom početku ispitivanja. Kao što se vidi i na dijagramu, nakon početnog opterećenja, dolazi do naglog pada iznosa sile, koje je uzrokovano lomom krute epoksidne smole. Tek nakon sabijanja polomljenih dijelova,

sila počinje ponovno rasti. Kod ispitivanja uzoraka iste vrste, za većinu su rezultati približno jednaki, samo kod uzoraka ispunjenih konvencionalnom pjenom dolazi do većih odstupanja, što još jednom dokazuje nepredvidivost njihove strukture.



Slika 13. Dijagrami tlačnog ispitivanja za 5 različitih vrsta uzoraka

8. ZAKLJUČAK

Ovaj rad je fokusiran na ćelijste materijale i njihove kompozite, te objašnjava njihovu primjenu kao ispune za šuplje konstrukcije. Kako bi se novonastala aluminijska pjena mogla primjenjivati kao ispuna za šuplje konstrukcije, potrebno je dobro proučiti i shvatiti njezino ponašanje. Unatoč svim navedenim prednostima, i karakteristikama koje su dokazane u brojnim istraživanjima, svojstva APM pjena još uvijek nisu u potpunosti poznata, te su u fazi istraživanja. Svojstva APM pjena ovise o vrsti ljepila između kuglica, te

o njegovoj količini. Nadalje, vrlo važan utjecaj ima i gustoća kuglica, slično konvencionalnim aluminijskim pjenama.

U ovom radu, ponašanje APM pjena, određeno je provođenjem savojnog i tlačnog ispitivanja. Analizirajući rezultate tlačnog ispitivanja za sve vrste ispuna ispitinih uzoraka možemo zaključiti da upravo APM pjene daju najpovoljnije vrijednosti jer pokazuju veću otpornost tlačnoj sili od konvencionalnih pjena, te kod njih ne dolazi do raspada strukture kao što je to slučaj kod uzoraka ispunjenih samo sa epoksidnom smolom. Rezultati savojnog ispitivanja pokazuju da APM pjene mnogo više povećavaju krutost šupljih konstrukcija u odnosu na konvencionalne pjene, dok konvencionalne pjene mogu puno više apsorbirati energije prije nego dođe do loma konstrukcije. Usporedba uzoraka ispunjenih APM pjenom sa malim i velikim kuglicama pokazuje da je utjecaj volumena kuglica pjene gotovo zanemariv u oba slučaja. Vezivo se, također, može smatrati dodatnim parametrom, koji može uvelike utjecati na ponašanje hibridnih APM pjena. Važno je napomenuti da su rasipanja svojstava kod APM pjena znatno niža nego kod konvencionalnih aluminijskih pjena.

Povoljnija tlačna i savojna svojstva, uz jednostavniji i fleksibilniji proces proizvodnje, daju veliku prednost hibridnim APM pjenama (kao ispunama za šuplje konstrukcije) u odnosu na konvencionalne pjene.

LITERATURA

[1] T. Filetin, I. Kramer, G. Marić: «*Metalne pjene - proizvodnja, svojstva i primjena*», Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2003.

[2] M. Vesenjak, L. Krstulović-Opara, Z. Ren: *«Mehanical Properties of Advanced Pore Morphology Foam Composites»*, Advanced Composite Materials for Automotive Applications, 2014 John Wiley & Sons

[3] http://www.metalfoam.net/

[4] Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti; *Bilten razreda za tehničke znanosti*, broj 2, godište X, 2009.

[5] H. Haferkamp, J. Bunte, D. Herzog and A. Ostendorf : «*Laser based welding of cellular aluminium*», Science and Technology of Welding and Joining, Vol. 9, No. 1, Germany, 2004.

[6] K. Stöbener, D. Lehmhus, M. Avalle, L. Peroni, M. Busse: *«Aluminium foam-polymer hybrid structures (APM aluminium foam) in compression testing»*, International Journl of Solids and Structures, 45 (2008) 5627 – 5641

[7] K. Stöbener, G. Rausch: «*Aluminium foam – polymer composites: processing and characteristics»*, Journal of Material Science, 44 (2009), 1506 – 1511

[8] M. Busse, G. Rausch, K. Stöbener, J. Baumeister: *«Advanced Pore Morphology (APM) Foams»*, Fraunhofer Institute for Manufacturing and Advanced Materials, 2013

[9] M. Vesenjak, M. Borovinšek, T. Fiedler, Y. Higa, Z. Ren: *«Structural characterization of advanced pore morphology (APM) foam elements»*, Materials Letters 110 (2013) 201 – 203

[10] S. Kralj, D. Klobčar, Z. Kožuh, M. Bušić: *«Friction stir welding of advanced pore morphology sandwich panels»*, Zavarivanje (0044-1902) 56 (2013), 5/6; 163 – 172

[11] K. Stöbener, J. Baumeister, G. Rausch, M. Rausch: *«Forming metal foams by simpler methods for cheaper solutions»*, Metal Powder Report, January 2005, Pages 12 – 14, 16

[12] K. Stöbener, D. Lehmhus, M. Avalle, L. Peroni, M. Busse: *«Aluminium foam-polymer hybrid structures (APM aluminium foam) in compression testing»*, International Journl of Solids and Structures, 45 (2008) 5627 – 5641

[13] Franz. M: «*Mehanička svojstva materijala*», Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2005.

OBLIKOVANJE MONOLITNE I KOMPOZITNE KERAMIKE LIJEVANJEM SUSPENZIJE

FORMING OF MONOLYHTIC AND COMPOSITE CERAMICS WITH SLIP CASTING PROOCESS

Matija Sakoman
Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb
Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb

Mentori: Prof.dr.sc. Lidija Ćurković, Marijana Majić Renjo

Sadržaj

U radu je prikazan utjecaj polielektrolita DOLAPIX CE64, kao disperzanta, na reološke parametre visokokoncentrirane Al_2O_3 i Al_2O_3–t-ZrO_2 vodene suspenzije. Pripravljene su visokokocentrirane (70 %-tne) Al_2O_3 i Al_2O_3–t-ZrO_2 (sastava 95 % Al_2O_3 – 5 % t-ZrO_2 i 90 % Al_2O_3 – 10 % t-ZrO_2) vodene suspenzije sa različitim sadržajem DOLAPIX CE64 ovisno o sastavu.
Na osnovi mjerenja viskoznosti suspenzijama određena je minimalna potrebna količina disperzanta (DOLAPIX CE64) potrebna za daljnji postupak proizvodnje lijevanjem suspenzije.
Lijevanje suspenzije (*eng. slip casting*) je jednostavna, pouzdana, fleksibilna, ekonomski povoljnija i ekološki prihvatljivija tehnologija za proizvodnju monolitne i kompozitne keramike različite veličine i složenosti oblika proizvoda. Sirovci su oblikovani lijevanjem u gipsani kalup, te su nakon sušenja sinterirani na temperaturi od 1650 °C.

Ključne riječi: Al_2O_3, Al_2O_3–t-ZrO_2, lijevanje suspenzije, viskoznost

Abstract

In this paper, the effect of commercial polyelectrolyte DOLAPIX CE64, as dispersant, on rheological behavior of highly concentrated Al_2O_3 and Al_2O_3–t-ZrO_2 aqueous suspensions is investigated. Highly concentrate aqueous suspensions (70 wt.%) of Al_2O_3, Al_2O_3–t-ZrO_2 (95 *wt.* % Al_2O_3 – 5 *wt.* % t-ZrO_2 and 90 *wt.* % Al_2O_3 – 10 *wt.* % t-ZrO_2) with various content of DOLAPIX CE64 were prepared.
Based on viscosity measurements of the prepared suspensions, minimal required amount of dispersant needed for slip casting process was determined.
Slip casting is a simple, reliable, flexible, economically and ecologically acceptable technology for producing monolithic and composite ceramics of various product sizes and complexity of shapes. Green bodies were formed by slip casting process and formed in plaster mold. After drying, followed sintering at a temperature of 1650 ° C.

Keywords: Al_2O_3, Al_2O_3–t-ZrO_2, slip casting, viscosity

UVOD

Keramički materijali su anorganski materijali sastavljeni od metalnih i nemetalnih elemenata povezanih ionskim i/ili kovalentnim vezama. Specifična svojstva ovih materijala omogućuju njihovu široku primjenu. U izuzetno dobra svojstva ubrajaju se visoka tvrdoća, visoka tlačna i savojna čvrstoća, visoki modul elastičnosti, niska toplinska i električna vodljivost, visoka otpornost na trošenje, mala gustoća, niska toplinska rastezljivost i dobra kemijska postojanost.

Istraživanja na području materijala, izrazito su usmjerena na razvoj različitih kompozitnih materijala i tehničke keramike. Proučavanjem sastava, strukture i tehnologija preoblikovanja, žele se unaprijediti neka nepovoljna svojstva keramike, kao što su krhkost, nepredvidivost ponašanja u složenim uvjetima opterećenja, osjetljivost na pojavu napuklina, otpornost na toplinski umor i na toplinske šokove. Usporedno s time proširuje se polje primjene, od uvjeta rada gdje je tehnička keramika ponajprije upotrebljavana - postojanost prema različitim agresivnim medijima i visokim temperaturama, ka dodatno mehanički i/ili tribološki opterećenim dijelovima.

Prva faza u proizvodnji keramike je priprema mase za oblikovanje. Masa za oblikovanje može biti pripremljena u obliku praha za prešanje, u obliku keramičkog tijesta za ekstrudiranje, te u obliku suspenzije za lijevanje. U ovom radu korišten je postupak lijevanja suspenzije za oblikovanje monolitne (Al_2O_3) i kompozitne keramike (sastava Al_2O_3–*t*-ZrO_2). Postupak lijevanja suspenzije je jednostavna, pouzdana, fleksibilna, ekonomski povoljnija i ekološki prihvatljivija tehnologija za proizvodnju monolitne i kompozitne keramike različite veličine i složenosti oblika. Sirovci monolitne (Al_2O_3) i kompozitne keramike (sastava Al_2O_3–*t*-ZrO_2) su oblikovani lijevanjem stabilne suspenzije u gipsani kalup. Nakon oblikovanja sirovci su sinterirani u električnoj peći na temperaturi od 1650 °C.

MATERIJALI I METODE

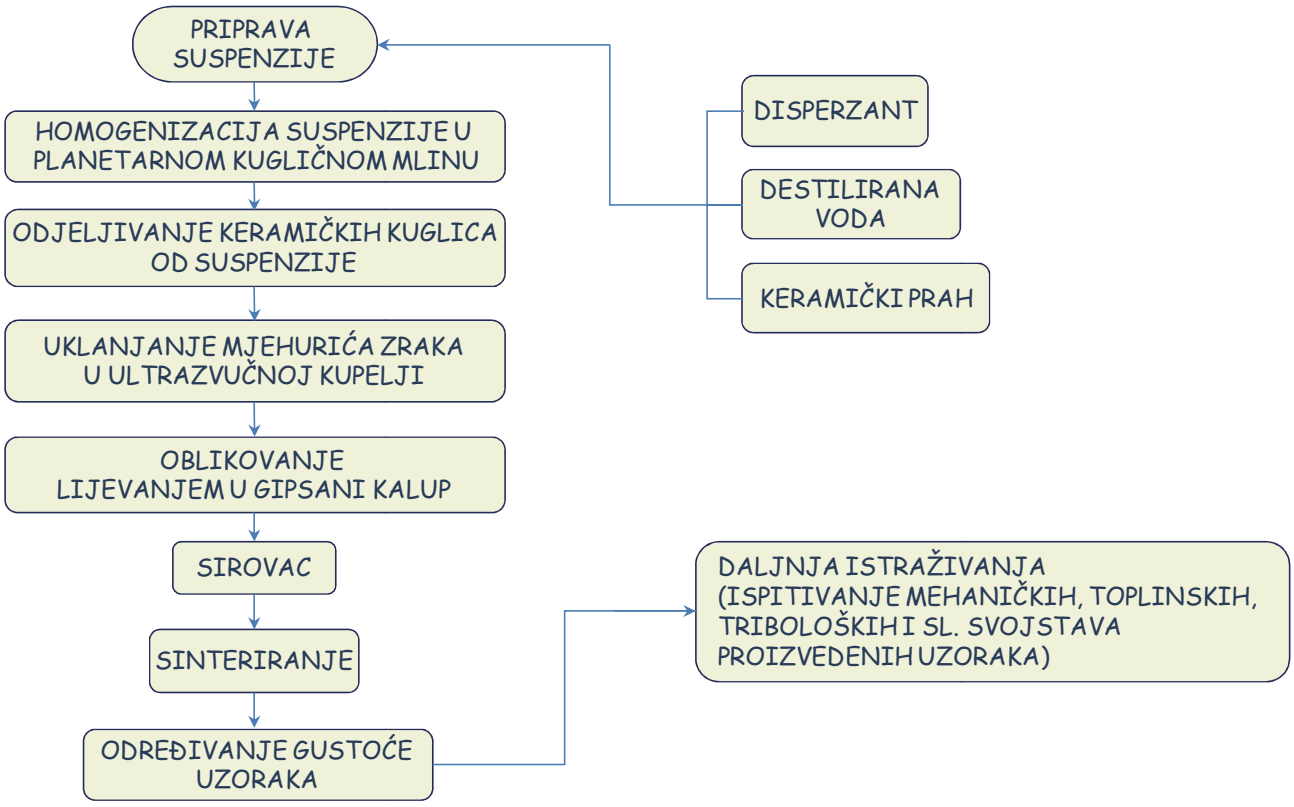
Postupak oblikovanja monolitne i kompozitne keramike lijevanjem suspenzije prikazan je slikom 1. Lijevanje stabilne suspenzije tehnologija je za proizvodnju prototipova i geometrijski kompliciranih dijelova, kao i relativno velikih izradaka kojom se mogu realizirati tanke stijenke i puna tijela. Pri lijevanju keramičke mase, stabilna se suspenzija ulijeva u porozne upijajuće gipsane oblike.

Svojstva tako proizvedenih keramičkih proizvoda ovisit će o veličini čestica keramičkog praha. Što su čestice praha manje, to se postiže veći stupanj sinteriranja, a time i bolja svojstva konačnog proizvoda. Nasuprot tome, čestice većih dimenzija (<1 μm) i visoka koncentracija suspenzije znatno smanjuju viskoznost, što je posljedica povećane interakcije među česticama. Ovdje se radi o van der Waalsovim privlačnim silama koje djeluju među česticama, uslijed kojih dolazi do aglomeracije čestica što ima negativan učinak na proces lijevanja suspenzija [1]. Povišena viskoznost suspenzija dakle otežava lijevanje u kalup. Kako bi se viskoznost smanjila i time olakšao proces lijevanja, suspenzijama se dodaju aditivi (disperzanti, veziva, deflokulanti i dr.) koji onemogućavaju interakcije među česticama mehanizmima stabilizacije [2,3].

Djelovanje aditiva temelji se na onemogućavanju interakcija između keramičkih čestica. U svrhu postizanja jednolične mikrostrukture, a time i homogenosti svojstava, nastoji se

postići što bolja disperzija (stabilna suspenzija) keramičkih prahova Al_2O_3 i t-ZrO_2 u volumenu kapljevitog medija.
Tri su najčešća mehanizma stabilizacije suspenzije [4-6]:

- elektrostatička stabilizacija koloida – električni dvosloj,
- sterička stabilizacija koloida – induciranim polimerom,
- elektrosterička stabilizacija koloida.



Slika 1. Oblikovanje monolitne i kompozitne keramike lijevanjem suspenzije

Jedan od načina određivanja stabilnosti suspenzije je mjerenje viskoznosti i snimanje reoloških dijagrama. Pojam reologija podrazumijeva znanstvenu disciplinu koja se bavi proučavanjem deformacija materijala (krutina) ili njihovog toka (tekućina) uslijed djelovanja sila [7]. Odziv materijala na djelovanje narinutih sila rezultirat će mogućim stanjima deformacije materijala: elastično i/ili plastično, kao i moguću razinu gibljivosti materijala, tj. viskoznost. Kako keramičku suspenziju u ovom slučaju lijevamo, ponašanje tog fluida treba opisati i promatrati s gledišta reologije. Kada na suspenziju djelujemo, tj. lijevamo ju u kalup, unutar samog sustava javit će se određena tromost promjeni oblika u kojem se nalazi. Privlačne sile koje djeluju među česticama uzrokovat će trenje unutar same kapljevine. Svojstvo otpornosti kapljevine tečenju definirana je pojmom viskoznosti, a pojava nedostatka otpora tečenju pojmom fluidnosti.

Kod otpora tečenja tekućine to unutrašnje trenje je, u idealnom slučaju, ovisno jedino o tlaku i temperaturi, a tada je uspostavljena brzina smicanja između pokretnih slojeva u fluidu proporcionalna smičnom naprezanju.

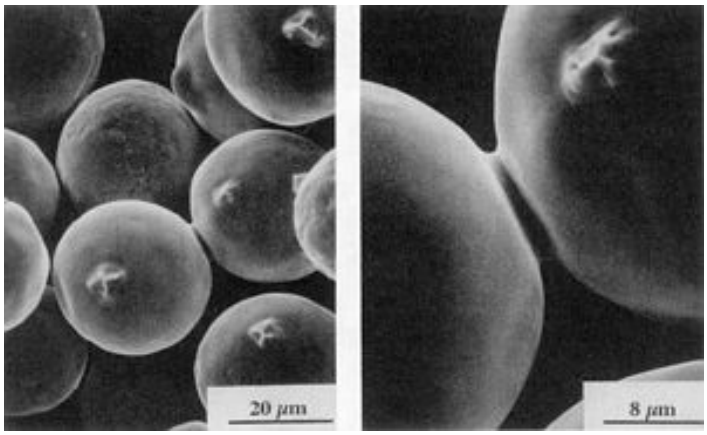
Viskoznost se mjeri rotacijskim viskozimetrom, što je ujedno i jedna od najraširenijih metoda mjerenja ove karakteristike suspenzije. Da bi se viskoznost smanjila, suspenzijama se dodaju različiti aditivi koji, uz sniženje viskoznosti, pospješuju i već spomenutu stabilnost suspenzije. Tako se svakodnevno razvijaju nove formule za proizvodnju još učinkovitijih disperzanata. Do sada je u različitim radovima objavljen i ispitan utjecaj različitih vrsta polielektrolita, kao što su PAA – poliakrilna kiselina, PMAA – polimetaakrilna kiselina, Chitosan – linearni polisaharid, PEG – polietilenglikol, AMPA – amonij polimetakrilat, polidialil-dimethylamonium klorid – PDADMAC itd. na stabilizaciju aluminij oksidnih, titan oksidnih, cirkonij oksidnih suspenzija [8-9].

Nakon lijevanja stabilne suspenzije, osim smjese keramičkog praha i aditiva (organska, pomoćna sredstva za tečenje, plastificiranje i vezivanje, kao i druge pomoćne tvari), sirovci u pravilu sadrže i vlagu. Svi sastojci koji bi mogli izgorjeti ili ishlapiti pri visokim temperaturama moraju se ukloniti iz sirovca prije sinteriranja, jer bi mogli utjecati na geometriju i dimenzije obratka ostavljajući iza sebe različite gradijente gustoće i teksture u materijalu. Budući da oblikovana masa sadrži vodu, najprije slijedi uklanjanje vode sušenjem. U oblikovanoj vlažnoj masi sve su čestice okružene vodenim filmom, a uklanjanjem vode čestice se međusobno približavaju, te dolazi do smanjivanja volumena, što se naziva skupljanje zbog sušenja. Što je veći sadržaj vlage u sirovcu, skupljanje će biti veće. Ono ovisi o vrsti sirovine, o veličini zrna i o postupku oblikovanja.

Sušenje se mora provoditi polagano i prilagoditi se pojedinim keramičkim izradcima jer pri prebrzom sušenju može doći do deformacije ili pojava pukotina.

Neki keramički materijali prije sinteriranja se podvrgavaju procesu prožarivanja (pretpečenja). Prožarivanje se obavlja uz malu brzinu skupljanja, čime se povećava čvrstoća. Uzorci dobiveni nakon prožarivanja imaju bolja mehanička svojstva od sirovca, a lošija od sinteriranog materijala, što omogućuje lakšu strojnu obradu.

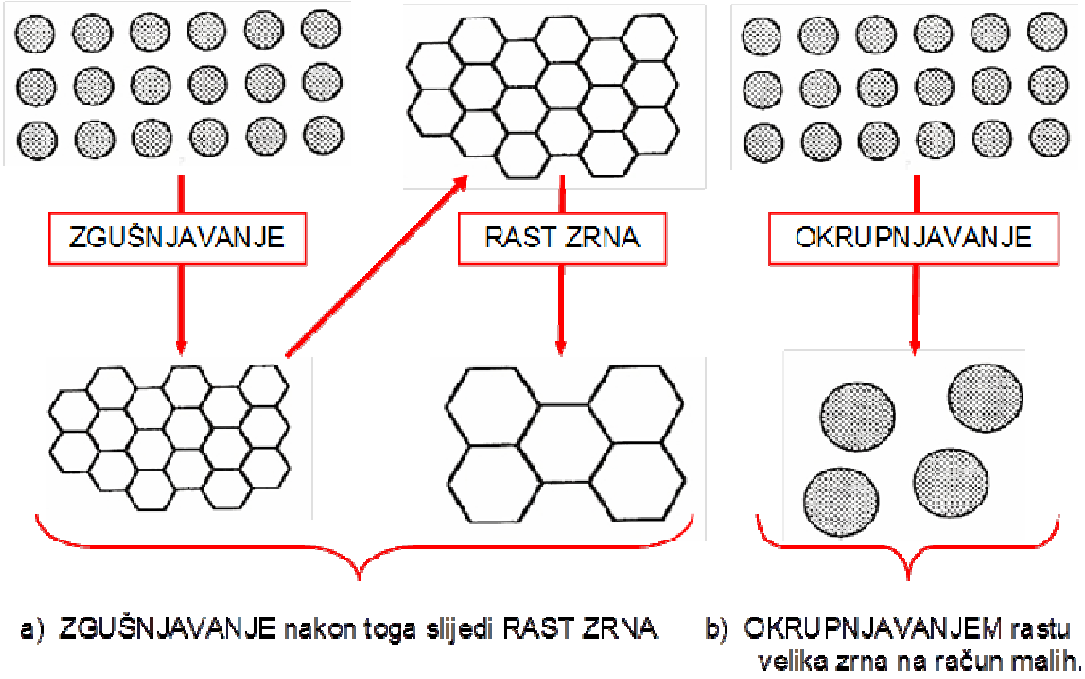
Sinteriranje je okrupnjavanje sitnih čestica materijala zagrijavanjem na temperaturu prije početka taljenja kako bi nastale veće nakupine (aglomerati) ili gotovi strojni dijelovi [7]. Iako se događa na temperaturama ispod temperature tališta (otprilike 2/3 T_t) u krutom stanju difuzijom atoma, u nekim se stadijima sinteriranja može javiti i talina. Veza među česticama ostvaruje se stvaranjem tzv. vrata na mjestu kontakta, kao što to prikazuje slika 2. Ta veza, a time i veća čvrstoća, postiže se tek pečenjem (sinteriranjem) pri visokim temperaturama, budući da u sirovom izratku postoje slabe veze između čestica.



Slika 2. Stvaranje veze između čestica kod postupka sinteriranja [10]

Čestice sraščuju kretanjem atoma koje smanjuju visoku površinsku energiju kuglica. Što su čestice manje, imaju višu površinsku energiju te sraščuju brže.

U slučaju Al_2O_3, ZrO_2, i njihovih kompozita, odvija se tzv. suho sinteriranje – proces u kojemu pokretačka sila počiva na redukciji površinske energije. Redukcija površinske energije može se postići okrupnjavanjem ili pak zgušnjavanjem (slika 3). Ukoliko je proces okrupnjavanja dominantniji, zrna, ali i pore, s vremenom rastu. U slučaju da je proces zgušnjavanja dominantniji (čemu valja težiti), pore se postupno smanjuju, te naposljetku nestaju, čime se postiže kompaktno skupljanje. Dakle, ovisno o tome kojim se mehanizmom reducira višak energije, mijenja se gustoća materijala i veličina kristalnog zrna [11]**Error! Reference source not found.**. U praksi se uvijek, iako je to nemoguće, teži postići gustoću jednaku teorijskoj, tj. sa 0 % udjela pora.



Slika3. Shematski prikaz dva moguća načina kojima čestice uslijed sinteriranja mogu sniziti svoju energiju: a) zgušnjavanje, b) okrupnjavanje Error! Reference source not found.

Ispitivanja u ovom radu provedena su u Laboratoriju za analizu metala, Zavoda za materijale pri Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

Pripremljene su visokokoncentrirane 70 %-tne Al_2O_3 i Al_2O_3–t-ZrO_2 suspenzije za mjerenje viskoznosti pri brzini smicanja od 50 s^{-1}, što odgovara gravitacijskom lijevu i za oblikovanje sirovaca lijevanjem u gipsani kalup. Nakon oblikovanja u gipsanom kalupu sirovci su sinterirani.

Za pripremu visokokoncentriranih 70 %-tnih Al_2O_3 i Al_2O_3–t-ZrO_2 suspenzija korišteni su:

- Al_2O_3 prah visoke čistoće s prosječnom veličinom čestica od 900 nm (prema deklaraciji proizvođača),
- t-ZrO_2 prah visoke čistoće, tetragonska modifikacija cirkonij oksida stabilizirana s 8 mol % itrij oksida, s prosječnom veličinom čestica od 300 nm (prema deklaraciji proizvođača),

- kao disperzant korištena je 70 %-tna vodena otopina etanolaminske soli limunske kiseline srednje molekulske mase 320 g/mol pod trgovačkim nazivom DOLAPIX CE64 (Zschimmer & Schwarz GmbH &Co KG, Chemische Fabriken).

Za mjerenje viskoznosti pripremljene su tri grupe 70 %-tnih suspenzija prikazanih u tablici 1:

- 70 %-tne Al_2O_3 suspenzije sa sadržajem 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8 i 1,0 % disperzanta DOLAPIX CE64.
- 70 %-tne Al_2O_3–t-ZrO_2 suspenzije (udio Al_2O_3 je 95 %, a ZrO_2 5 % u masi smjese prahova) u koju je dodavano 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8 i 1,0 % disperzanta DOLAPIX CE64.
- 70 %-tne Al_2O_3–t-ZrO_2 suspenzije (udio Al_2O_3 je 90 %, a ZrO_2 10 % u masi smjese prahova) u koju je dodavano 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 i 1,0 % disperzanta DOLAPIX CE64.

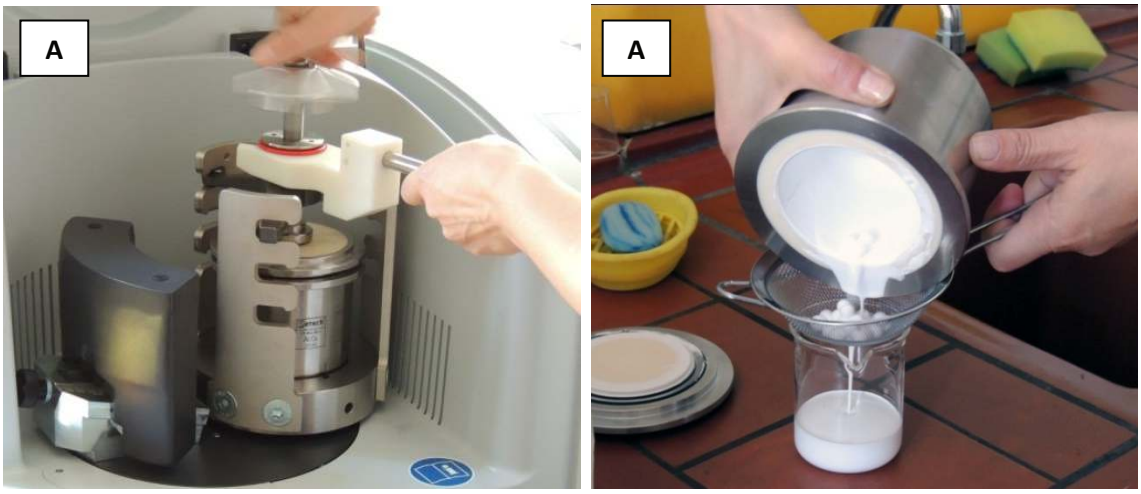
Za sve tri suspenzije variran je udjel disperzanta u svrhu određivanja njegove optimalne količine, tj. postizanja minimalne vrijednosti viskoznosti (tablica 1). Suspenzije s najmanjom vrijednosti viskoznosti (pri brzini smicanja of 50 s^{-1}, što odgovara gravitacijskom lijevu) koristit će se za oblikovanje lijevanjem u gipsani kalup.

Tablica 1. Sastav 70 %-tnih vodenih suspenzija za određivanje viskoznosti

***w*(Al_2O_3+ ZrO_2), %**	***w* (H_2O), %**	***w* (Al_2O_3, u smjesi praha), %**	***w* (ZrO_2, u smjesi praha), %**	****w* (DOLAPIX CE64), %**
70	30	100		0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8 i 1,0 %
70	30	95	5	0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8 i 1,0 %
70	30	90	10	0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 i 1,0 %

**w*, % maseni udio preračunat na masu suhe tvari

Priprava suspenzije započinje vaganjem keramičkih prahova na preciznoj analitičkoj vagi, kao i odgovarajuće količine disperzanta i deionizirane vode (prema podatcima prikazanim u tablici 1). Priređene 70 %-tne suspenzije homogenizirane su u planetarnom kugličnom mlinu PM 100, Retsch (slika 4A). Materijal stijenke posude za homogenizaciju je α-Al_2O_3, isto kao i materijal kuglica koje se koriste za homogenizaciju. Suspenzije su homogenizirane tijekom 120 min pri 300 o/min. Nakon homogenizacije filtriranjem su odvojene keramičke kuglice (slika 4B), potom su uklonjeni mjehurići zraka u ultrazvučnoj kupelji tijekom 10 min, te je suspenzijama izmjerena viskoznost.



Slika 4. (A) Kuglični mlin PM 100 Retsch; (B) Odjeljivanje keramičkih kuglica od suspenzije

Za određivanje viskoznosti korišten je rotacijski viskozimetar Brookfield DV-III Ultra. Kako je viskoznost definirana kao otpor tečenju, uređaj mjeri moment potreban za rotaciju uronjenog vretena u cilindar s fluidom, u ovom slučaju u pripravljenu keramičku suspenziju. Samo vreteno i cilindar obrađeni su na visoku kvalitetu površine minimalne hrapavosti, kako ne bi izazivali vrtložne struje i doveli do pogrešnog rezultata mjerenja. Vreteno je pogonjeno elektromotorom preko kalibrirajuće opruge, a na cilindar se spaja i sonda koja mjeri temperaturu. Poznavanje temperature važno je zbog ovisnosti iznosa viskoznosti o temperaturi mjerenja. Rezultati se prate i obrađuju preko pripadajućeg programa ReoCalc.

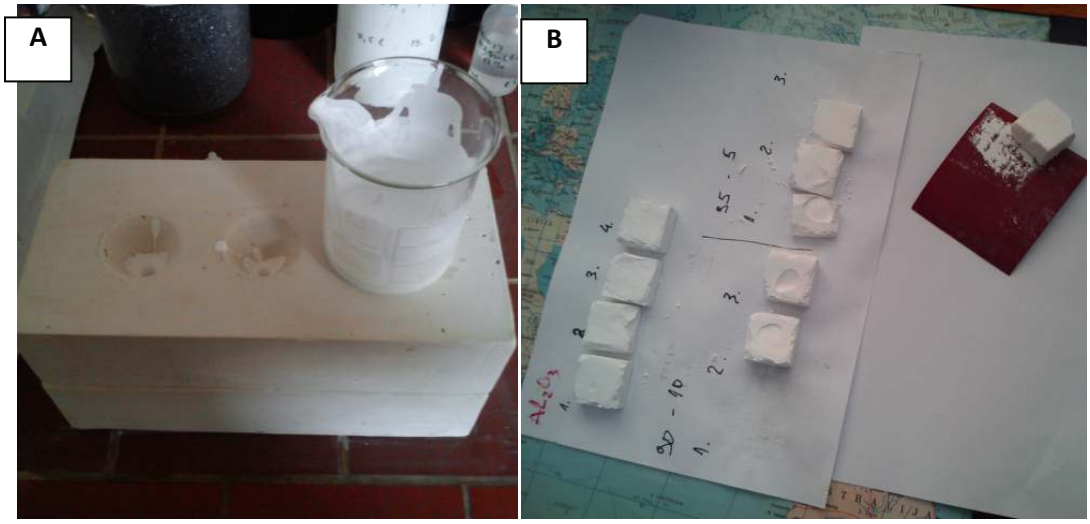
Izmjerena viskoznost pri konstantnoj temperaturi proporcionalna je brzini rotacije vretena, ali isto tako ovisi i o njegovoj veličini i geometriji. Iz tog razloga su u ReoCalc već predpodešeni programi za svako pojedino vreteno. Otpornost tečenju raste porastom veličine vretena i/ili porastom brzine rotacije cilindra, što rezultira jačim izvijanjem opruge. Na slici 5 prikazan je korišteni rotacijski viskozimetar.



Slika 5. Rotacijski viskozimetar Brookfield DV-III Ultra

Nakon mjerenja viskoznosti slijedi oblikovanje sirovaca lijevanjem stabilne suspenzije u gipsane kalupe. Za sve suspenzije (tablica 1) izmjerena je viskoznosti pri brzini smicanja od 50 s^{-1}, a za oblikovanje lijevanjem u gipsani kalup koristile su se stabilne suspenzije s izmjerenom minimalnom vrijednosti viskoznosti, tj. s optimalnom količinom disperzanta.

Po lijevanju stabilne suspenzije u gipsani kalup (slika 6A) i sušenja u kalupu u trajanju od dva dana izvađeni su sirovci (slika 6B) i ručno oblikovani brušenjem na brusnom papiru na dimenzije 17x17 mm, potrebne za erozijsko ispitivanje i uvećane za predviđeno skupljanje od 10 % pri sinteriranju. Na slici 6B prikazani su sirovci čiste Al_2O_3 keramike (četiri uzorka) te po tri uzorka kompozitne keramike (sastava 95 % Al_2O_3 – 5 % t-ZrO_2 te 90 % Al_2O_3 – 10 % t-ZrO_2).



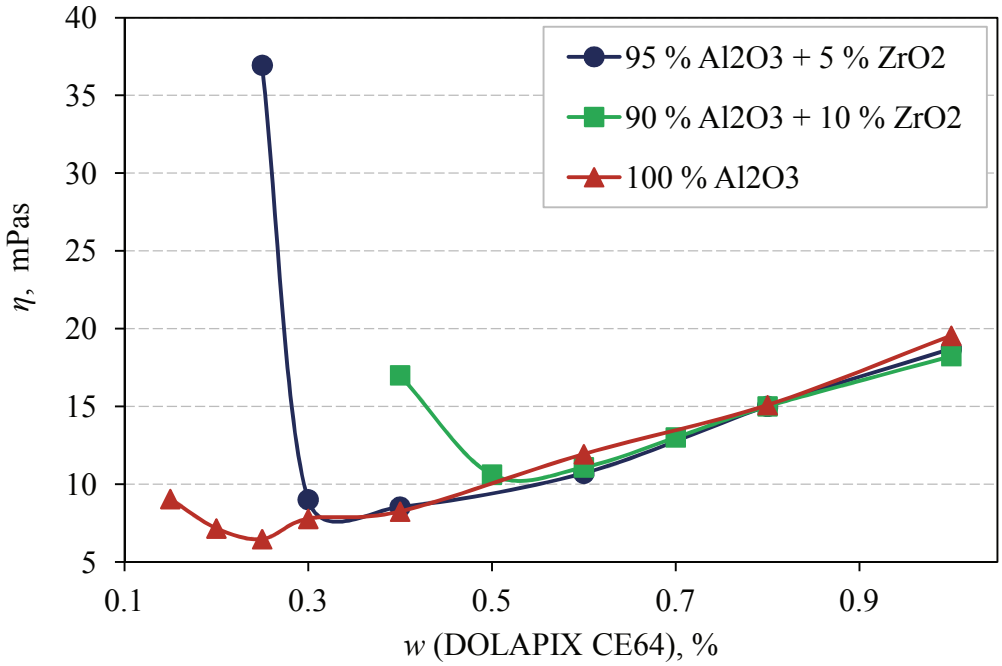
Slika 6. (A) lijevanje stabilne suspenzije u gipsani kalup, (B) sirovci izvađeni iz gipsanog kalupa

Sirovci su sinterirani u električnoj peći, Nabertherm P310. Postupak sinteriranja provođen je prema sljedećim parametrima:

- brzina zagrijavanja od 20 °C do 700 °C: 2 °C/min,
- izotermno držanje na temperaturi od 700 °C u trajanju od 120 min,
- brzina zagrijavanja od 700 °C do 1650 °C: 5 °C/min,
- izotermno držanje na temperaturi od 1650 °C u trajanju od 180 min,
- hlađenje u peći – brzina hlađenja određena je brzinom hlađenja peći.

REZULTATI I RASPRAVA

U svrhu utvrđivanja optimalne količine disperzanta za visokokoncentrirane suspenzije pogodne za oblikovanje lijevanjem priređene su 70 %-tne suspenzije s različitim udjelom disperzanta (tablica 1). Za sve priređene suspenzije izmjerena je viskoznost pri brzini smicanja od 50 s^{-1}. Na slici 7 prikazana je usporedba rezultata promjene viskoznosti s promjenom udjela disperzanata za 70 %-tne suspenzije.



Slika 7. Usporedba promjene vrijednosti viskoznosti s povećanjem udjela disperzanta za sve tri 70 %-tne suspenzije

Prema rezultatima prikazanim na slici 7 vidljivo je da se viskoznost mijenja promjenom udjela disperzanta (DOLAPIX CE64) i da je s povećanjem udjela t-ZrO_2 u smjesi prahova potrebna veća količina disperzanta za postizanje minimalne viskoznosti.

Minimalne potrebne količine disperzanta (DOLAPIX CE64) za ispitivane 70 %-tne suspenzije kojima se postižu najmanje vrijednosti viskoznosti pri odabranoj brzini smicanja od 50 s^{-1} su sljedeće:

- za 70 %-tnu Al_2O_3 suspenziju najmanja izmjerena vrijednost viskoznosti iznosi 6,47 mPas pri udjelu disperzanta od 0,25 %,
- za 70 %-tnu Al_2O_3–t-ZrO_2 suspenziju (95 % Al_2O_3 i 5 % t-ZrO_2 u smjesi prahova) najmanja izmjerena vrijednost viskoznosti iznosi 8,54 mPas pri udjelu disperzanta od 0,4 %.
- za 70 %-tnu Al_2O_3–t-ZrO_2 suspenziju (90 % Al_2O_3 i 10 % t-ZrO_2 u smjesi prahova) najmanja izmjerena vrijednost viskoznosti iznosi 10,62 mPas pri udjelu disperzanta od 0,5 %.

REFERENCE

[13] R. A. McCauley, Rheology, In Ceramic Monographs – Hand-book of Ceramics, Verlag Schmid GmbH, Freiburg, 1-7 (1983).

[14] M. Majić Renjo, L. Ćurković, I. Andrić, Preparation of stable suspensions for slip casting of alumina-zirconia composite, 4th International Scientific and Expert Conference TEAM 2012, Technique, Education, Agriculture & Management, Slavonski Brod, 81-84 (2012).

[15] K. Holmberg, L. Bergstrom, Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, Chapter 9: Colloidal Processing of Ceramics, John Wiley and Sons, Ltd, Stockholm, 202-203 (2001).
[16] M. Lalić, L. Ćurković, Utjecaj sadržaja Darvana na reološke karakteristike 70%-tne Al2O3 suspenzije, „International conference on materials, tribology, recycling, MATRIB 2010“, Vela Luka, 245-252 (2010).
[17] S. Vallar, D. Houivet, J. El Fallah, D. Kervadec, J. M. Haussonne, Oxide Slurries Stability and Powders Dispersion: Optimisation with Zeta Potential and Reological Measurments, Journal of the Europeian Ceramic Society ,19 (6), (1999) 1017-1021.
[18] A. Tsetsekou, C. Agrafiotis, A. Milias, Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications; Part I: Slip-casting, J. Eur. Ceram. Soc., 21 (2001) 363–373.
[19] Tehnička enciklopedija, JLZ, Zagreb, 75-78, (1963 – 1997).
[20] F. Shojai, A. B. A. Pettersson, T. Mantyla, J. B. Rosenholm, Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous slips of 3Y-ZrO2 powder, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000) 277-283.
[21] S. Gaydardzhiev, P. Ay, Evaluation of Dispersant Efficiency for Aqueous Alumina Slurries by Concurrent Techniques, Journal of Dispersion Science and Technology, 27 (2006) 413–417.
[22] Autofabrication Technologies Referance Info. Sintering Technology, http://www.turkcadcam.net/rapor/autofab/sintering.html, 2014
[23] M. W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill, 2003.

ISPITIVANJE UPORABNIH SVOJSTAVA VUNE OBRADAMA ULTRAZVUKOM PRI RAZLIČITIM FREKVENCIJAMA

USAGE PROPERTIES OF WOOL FABRICS TESTING UNDER DIFFERENT ULTRASOUND FREQUENCIES

Iva Samaržija[1]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 28a, HR-10000 Zagreb

Mentor: Doc. dr. sc. SANJA ERCEGOVIĆ RAŽIĆ

Sažetak

U radu je istraživan utjecaj dviju frekvencija ultrazvuka na morfološka, mehanička i uporabna svojstva ispitivanih uzoraka vune. Ultrazvučna obrada provedena je na vunenim tkaninama definiranih konstrukcijskih karakteristika primjenom ultrazvučne kade oznake Elmasonic P, pri frekvencijama od 37 kHz i 80 kHz, u vremenu od 30 minuta pri temperaturi od 30 ºC, u destiliranoj vodi kao mediju za širenje ultrazvučnih valova. Djelovanje ultrazvuka promatrano je na razini vlakana gdje su promjene i očekivane te na razini makro-konstrukcijskih karakteristika. Pritom su se pratile promjene morfologije odn. utjecaja ultrazvuka na promjene izgleda površine vunenog vlakna primjenom skenirajuće pretražne mikroskopije (SEM), a koje bi mogle utjecati na promjenu uporabnih svojstava. Ispitan je utjecaj ultrazvučne obrade na mehanička svojstva vune određivanjem prekidne sile i prekidnog istezanja primjenom standardizirane metode oznake HRN EN ISO 13934-1:2008, te ispitivanja krutosti savijanja tkanina nakon provedenih obrada (HRN EN ISO 9073-7:2008). Pored toga provedeno je ispitivanje otpornosti materijala na habanje u skladu s normom HRN EN ISO 12947-3:2008 i ispitivanje tkanine sklonosti pojavi pilinga (prema normi HRN EN ISO 12945-2:2008), primjenom modificirane metode po Martindale-u. Rezultati pokazuju da ultrazvučne obrade provedene pri različitim frekvencijama imaju utjecaj na promjene svojstava ispitivane vunene tkanine, a osobito su te promjene izražene na razini morfologije vlakana, otpornosti na habanje, te kod ispitivanja mehaničkih svojstava (prekidne sile i prekidnog istezanja). Pokazalo se da primijenjene frekvencije ultrazvuka ne djeluju jednoznačno na ispitana svojstva vunenih tkanina, stoga će se na temelju rezultata prikazanih u radu istaknuti značajnije promjene dobivene provedenim obradama.

Ključne riječi: vuna, ultrazvučna obrada, uporabna svojstva, mehanička svojstva.

PRIMJENA RAZLIČITIH MATERIJALA U AUTOMOBILSKOJ INDUSTRIJI

USE OF DIFFERENT MATERIALS IN CAR INDUSTRY

Vojvodić Hrvoje, Mišanec Josip

Fakultet prometnih znanosti, Vukelićeva 4, 10000 Zagreb

Sažetak: Tehnologija materijala u automobilskoj industriji je napravila ogroman „iskorak“ prema vrhuncu kvalitete sa upotrebom nano-materijala i kompozita. Općenito, proizvodnja i korištenje nano-materijala te kompozita započela je s razlogom smanjenja ekološkog zagađivanja (emisija ispušnih plinova vozila), većih performansi, manje potrošnje goriva, većoj trajnosti te na kraju što više povećati mogućnosti recikliranja. Sam početak primjene tih materijala je uvijek bio otežan primjenom čelika koji se proizvodi masovno i koji je već više od vijeka u širokoj primjeni. Već za vrijeme Drugog svjetskog rata su primjenjivana rješenja koja mi još doživljavamo kao neka moderna čuda. Jednako tako se svi kojima je brada već nekoliko godina bijela, dobro sjećaju sredine sedamdesetih godina kada je američki `General Dynamic` bučno najavio svoj novi lovački avion letjelicu čije su mnoge spojne površine napravljene od kompozita. Ali, mi smo obični smrtnici, mogli samo gledati visoko u zrak i diviti se što sve mogu strojevi napravljeni od tih, tada relativno novih, materijala. Ali, prvi susret s novim materijalima, za većinu prosječnih ljubitelja automobila na starom kontinentu, nije se sveo na tako nešto. Jedan od prvih automobila koji su doveli nove materijale u svijet masovne proizvodnje bio je Renault Clio II iz 1998. s prednjim blatobranima napravljenim od norila, materijala koji je razvio `General Electric` 1966. Riječ je o, relativno savitljivoj, plastici čija je velika prednost u činjenici da se nakon lakših udaraca vraća u početni oblik. Taj Renault Clio je bio jedan od najvećih početaka primjene novih materijala u automobilskoj industriji koji se odazvao na pozitivan način prema kupcima i samoj automobilskoj industriji.

Ključne riječi: nano-materijal, kompozit, automobilska industrija

Summary: Technology of materials in car industry has made a huge step to the top of the quality with use of nano-materials and composites. Generaly, production and use of nano-materials and composites has began with reason to reduce ecological contamination (emmision of exaust gas in vehicles), bigger performance, reduced fuel consumption, longer durability and in the end to increase possibility of recycling. The begining of use those materials has always been weighted with use of steel that has been manufactored massively and has been more then a era in width use. At the time of second World War there have already been used sollutions that we experienced as a modern miracle. One of those „miracles“ was in seventies when american 'General Dynamic' announced their new fighter whose sealing surface was made of composites. First encounter with new materials in Europe was in nineties when Renault Clio II began to use noril material for front bumpers. Noril is material which was developed by 'Genereal Electric' in 1966, it is relatively flexible plastic which has advantage that after minor accidents returns to its original edition. That Renault Clio from 1998 was one of the greatest beginnings of use new materials in car industry.

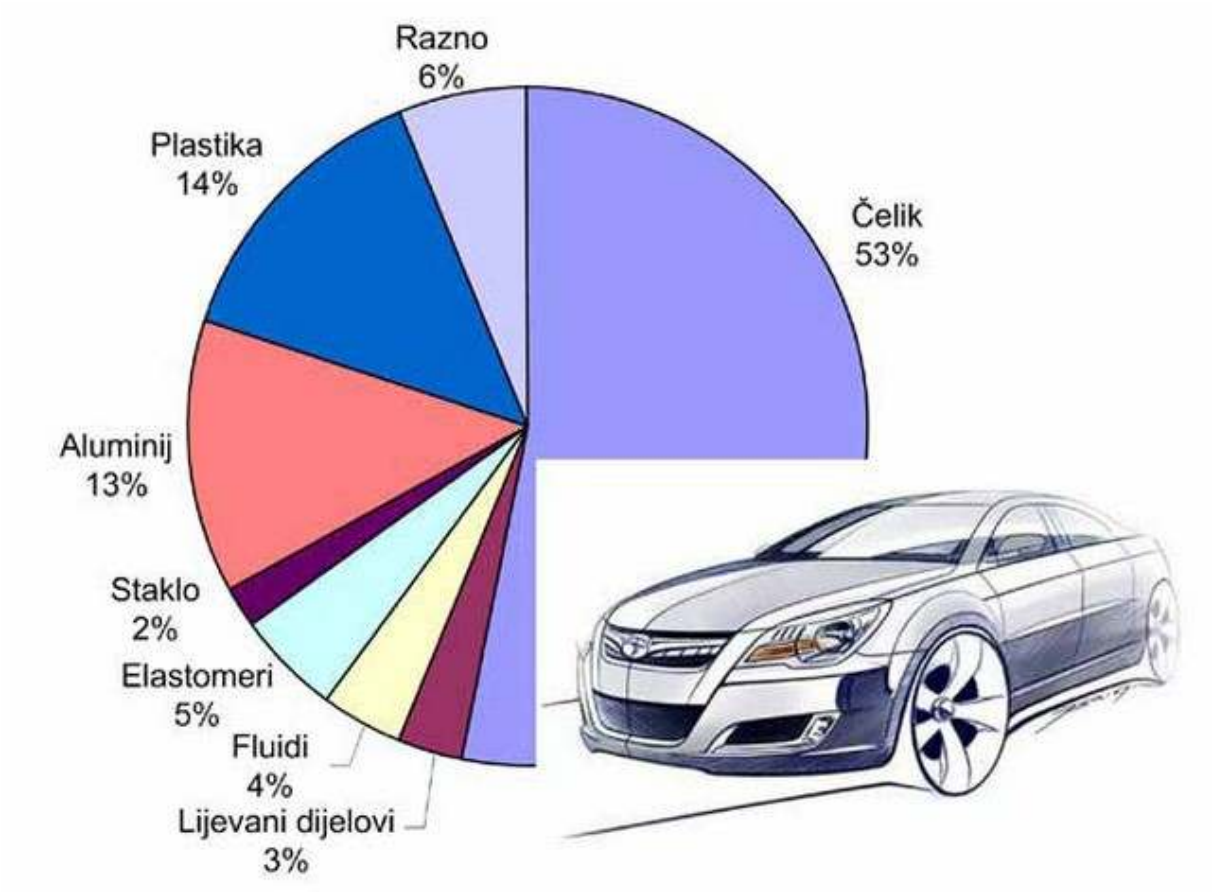
Key words: nano-materials, composites, car industry, noril material

2. Kompoziti u automobilskoj industriji

Kompoziti se u automobilskoj industriji upotrebljavaju još od 1950-ih. Već su tada bile jasne prednosti takve proizvodnje automobilskih dijelova: mala masa, niske investicije u proizvodnji, sniženje troškova ujedinjavanjem (konsolidacijom) dijelova, zadovoljavajuća mehanička svojstva, anti-korozivnost itd. Prednosti su tijekom godina prevagnule nad nedostacima kao što su viša cijena potrebnih sastojaka, izbjegavanje *novih i nedokazanih* materijala te teškoće u velikoserijskoj proizvodnji. Za proizvodnju velikih serija automobilskih dijelova danas se rabi injekcijsko i izravno prešanje te slaganje prepreka za skupe dijelove koji se proizvode u manjim serijama. Kompoziti koji se koriste za jeftinije primjene sastoje se od plastomerne ili duromerne matrice punjene staklenim vlaknima. Često takvi kompoziti radi niže cijene sadržavaju i čestice mineralnih punila. Danas se staklena vlakna polako zamjenjuju jeftinijim vlaknima biljnog podrijetla. Skuplje primjene uključuju osmoljene listove od ugljikovih vlakana i epoksidne smole.

U posljednjih 50 godina znatno je porasla upotreba polimernih kompozita u automobilskoj industriji, sukladno poboljšanju njihovih svojstava. Zbog svoje male mase koja znači manju potrošnju goriva te nižih investicijskih troškova koji olakšavaju prelazak na ovakvu proizvodnju polimerni kompoziti vrlo su perspektivni u automobilskoj industriji. U ovom tekstu opisana je povijest upotrebe kompozita u automobilskoj industriji te razlozi polaganoga, ali sigurnog potiskivanja ostalih materijala.

Danas su rijetki dijelovi automobila koji nisu napravljeni od kompozitnih materijala. Naglasak se stavlja u prvom redu na dobit, ali i na zaštitu okoliša. Stoga se provode brojna istraživanja i sve više raste upotreba bio-materijala u kompozitima. Za modele kod kojih cijena nije ograničavajući faktor upotrebljavaju se kompoziti od epoksidne duromerne matrice i ugljikovih vlakana. Osim razvoja lakših kompozita s boljim mehaničkim svojstvima radi se na razvoju uporabe svih komponenata u kompozitu.



Slika 1.: Primjena kompozita u automobilskoj industriji

2. 1. Zamjena staklenih vlakana biljnima

Upotreba plastike u automobilima u posljednjih se 25 godina udvostručila.Da bi se povisila mehanička svojstva matrice, služila su staklena vlakna (SV), koja se upotrebljavaju u duromernim kompozitima u automobilskoj industriji od 1950-ih godina. Takvi se kompoziti otežano recikliraju jer je staklena vlakna teško odvojiti od polimerne matrice. Njihova zamjena biljnim vlaknima kao rezultat ima ekonomske, socijalne i ekološke prednosti. Razlozi su mnogobrojni: biljna vlakna kao što su vlakna lana, jute, konoplje, agave, curaua (vrsta iz porodice ananasa) i dr. jeftinija su i lakša od staklenih vlakana te ih je lako uporabiti nakon upotrebe. Stoga primjena biljnih vlakana u kompozitima u automobilskom sektoru naglo raste, 20 % godišnje. Od navedenih posebno su zanimljiva vlakna lana i konoplje, koja se najviše koriste u automobilskoj industriji, te curaua vlakna, čija su fizikalna svojstva gotovo jednaka onima staklenih vlakana. Njihova primjena ne samo da je oko 50 % jeftinija nego bi i pridonijela ekonomskom razvoju amazonske regije gdje se uzgaja.

Najveći su nedostatak biljnih vlakana prevelike oscilacije u kvaliteti, koja ovisi o uvjetima uzgoja i apsorpciji vlage koja komplicira vanjsku primjenu. Upotrebu dodatno ograničava niža maksimalna temperatura prerade u usporedbi sa staklenim vlaknima te manja prekidna čvrstoća.

2. 1. Lanena vlakna

Lanena vlakna su među najboljim vlaknima dobivenima od biljaka koje rastu u umjerenoj klimi. Iako im je povijest kultivacije duga 10 000 godina, kao sastavni dio modernih plastomernih kompozita koriste se tek odnedavno. Biljka lana sastoji se od korijena, stabljike i grana koje nose kapsule sa sjemenjem. Za izradu lanenih vlakana pogodan je samo središnji dio stabljike, do 75 % visine biljke. Vlakna se odlikuju čvrstoćom i fleksibilnošću te slabim istezanjem prilikom naprezanja. Ova su vlakna i elastična, ali samo za mala istezanja. Stanična stijenka sastoji se od celuloze (70 – 75 %), hemi-celuloze (15 %), pektinske tvari (10 – 15 %), lignina (2 %) te voska (2 %). Do raspada vlakana dolazi pri temperaturama iznad 200 °C. Lanena vlakna postojana su na razrijeđene slabe kiseline te lužnate otopine. Ne podnose vruće razrijeđene kiseline, hladne koncentrirane kiseline, a na suncu postupno gube čvrstoću. Lanena su vlakna skupa zbog mnogih koraka u proizvodnji koji zahtijevaju ljudski rad. Koriste se kao ojačavala za kompozite koji izgrađuju proizvode visoke vrijednosti gdje je potrebno podnijeti malo do srednje opterećenje. Posebno su pogodna za izradu dijelova unutrašnjosti automobila, npr. zamjenjuju staklena vlakna u kompozitima od kojih su građeni unutrašnji paneli vrata, pregradne police, nasloni sjedala, pokrov rezervne gume te ostale unutrašnje presvlake.

Odnedavno velike svote ulažu se u istraživanja vezana za primjenu kompozita ojačanih lanenim vlaknima u eksterijerima automobila. Dva su glavna postupka proizvodnje takvih kompozita. Prvi se sastoji od miješanja vlakana s poli-etilenom ili poli-propilenom te se formira prepreg koji se koristi u više različitih slojeva. Alternativno se netkani mat okruži raspršenim poli-propilenskim vlaknima te poli-propilen povezuje slojeve netkanog materijala nakon prešanja u vrućoj preši. Drugi se postupak temelji na upotrebi duromernih matrica koje zagrijavanjem omekšaju, upiju se u preprege te se prešaju i hlade da bi se dobio gotovi proizvod. Rabe se epoksidne i poliuretanske matrice. Sanacija, kao i kod svih kompozita s biljnim vlaknima, provodi se spaljivanjem.

2. 3. Vlakna konoplje

Konoplja je vrlo zanimljiva biljka s agronomskoga gledišta. Za rast ne zahtijeva ništa ili zahtijeva vrlo malo herbicida, pesticida, fungicida i gnojiva. Karakterizira je brz rast, čime suzbija rast korova. Korisna je biljka za rotacijsku poljoprivredu jer obnavlja mineralni sastav tla. Ovisno o vrsti, 28 – 46 % biljke koristi se za dobivanje vlakana. Vlakna dostižu duljinu do 55 mm, postojana su na vodu, odlikuju se dobrom prekidnom čvrstoćom. Ova vlakna grublja su od lanenih i teško ih je izbijeliti. Čvršća su 20 % od lanenih vlakana, ali im je prekidno istezanje malo. Ugrađuju se u plastomerne matrice postupcima kao i lanena vlakna. U automobilskoj industriji sastavni su dio presvlaka.

2. 4. Prednosti biljnih vlakana u odnosu na staklena u automobilskoj industriji

Kad se usporede sa široko rabljenim staklenim vlaknima, biljna vlakna odlikuju se mnogim prednostima, koja su utoliko vrednija jer se postižu bez znatne promjene ili gubitka mehaničkih i akustičnih svojstava. Niža cijena većine biljnih vlakana (od 25 do 50 % u odnosu na staklena) jedan je od važnijih, ako ne i glavni razlog prelaska na kompozite punjene tim vlaknima. Biljna vlakna drastično snižavaju masu uz zadržavanje mehaničkih svojstava kompozita. Najbolji primjer je panel za vrata koji uz ista svojstva građen od kompozita od biljnih vlakana ima masu od 5 kg, dok je onaj punjen staklenim vlaknima mase 9 kg. Zbog niže gustoće, koja nikad nije viša od 1,5 g/cm3, komponente ne samo da su lakše nego i automobili građeni od njih troše manje goriva. Biljna vlakna pokazuju veću sigurnost u slučaju sudara jer se ne lome. Dobri su akustični izolatori zbog šuplje stanične strukture. Iz istog su razloga takvi kompoziti i dobri toplinski izolatori. Biljna vlakna lakše se režu i slabije su abrazivna prema opremi za preradu od staklenih vlakana. Za razliku od staklenih vlakana ne utječu negativno na zdravlje korisnika (dermatološki i respiratorni problemi). Budući da su poljoprivredni proizvod, biljna vlakna lako su dobavljiva i dostupna u cijelom svijetu. Proizvodnja nije u sukobu s održivim razvojem i zahtijeva malo energije, oko četiri puta manje nego za istu masu staklenih vlakana. Lako se kompostiraju ili oporabljuju spaljivanjem te su CO2 neutralna, tj. ne oslobađaju višak CO2 u atmosferu.

3. Nano-materijali u automobilskoj industriji

U automobilskoj industriji , primjena nano-tehnologije je višestruka. Ona seže od pogonskih jedinica, lake konstrukcije, pretvorbe energije, detekcije i smanjivanje onečišćenja, rashlađivanja, smanjenje potrošnje, dinamike vožnje, kontrole nadzora, sve do reciklažnog potencijala i puno toga drugoga. Dodatno, vizija *„nano u autima"* seže do doprinosa motora bez CO_2 emisija, sigurne vožnje, tihih automobila, samo-zacjeljujućih karoserija i vjetrobranskih stakala, sve do izbora boja ovisnih o raspoloženju itd. Sve to će udovoljiti trenutnim društvenim trendovima i zahtjevima kupaca za poboljšanom ekologijom, sigurnošću i udobnosti, često sažeto pod pojmom održivošću.

3. 1. Nanotehnologije za konstrukciju karoserije

Čelik je tradicionalno jedan od najbitnijih materijala u proizvodnji karoserije. Vrste upotrebljivanog čelika se stalno mijenjaju prema razredima visoke čvrstoće da bi zadovoljili buduće potrebe za lakom konstrukcijom i sigurnošću prilikom sudara.

Ugrađene nano-čestice ugljikovog nitrida mogu višestruko povećati jačinu čelika. Fine čestice koje su uniformno rasprostranjene preko cijele sredine , iskorištavajući proces raspršenog kaljenja, su odgovorne za trenutno upotrebljavane slitine čelika visoke čvrstoće. No taj proces nije ekonomičan za proizvodnju velikih količina čelika. Čelik sa udio-m kroma od 9% proizveden od strane japanskih znanstvenika je dodatno obogaćen ugljikom, dušikom i ostalim tvarima za očvršćivanje. U dugotrajnim testovima opterećenja, opaženo je da udio od 0.002 % fino raspršenih čestica ugljika može znatno povećati stabilnost čelika. Mala veličina od samo 5-10 nm čestica ugljik-nitrida je odgovorna za izvanredna svojstva. Prednost ovog novog materijala je da je znatno jeftiniji za proizvodnju.

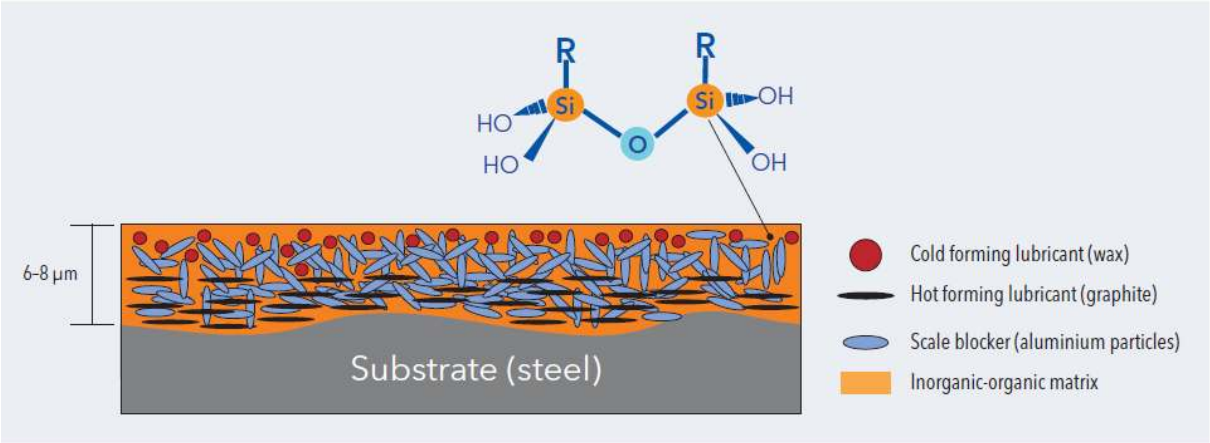
U proizvodnji raznih dijelova, proizvođači su morali uložiti veliki napor da ispune povišene potrebe za sigurnošću putnika i od sudara. Traže se tehnologije za formiranje i spajanje čeličnih ploča visoke čvrstoće. Ponovno hladno oblikovanje čelika povišene čvrstoće dovodi do problema preciznosti mjera, odnosno neželjenog efekta povratka materijala u početni oblik zbog elastične deformacije. Alternativni način je vruće formiranje gdje se ploče zagriju do 1000°C i formiraju te kasnije hlade.

Za proces očvršćivanja, čelične ploče se zagriju do 950°C te se oblikuju vruće u traženi oblik direktno iz peći sve dok ne postignu konačnu geometriju. Očvršćivanje se događa brzim i selektivnim hlađenjem na temperaturama ispod 200°C u traženom obliku. Premaz na pločama, koji mora ispuniti nekoliko funkcija, je presudan u kontroli procesa stvaranja. Premaz mora izbjeći nečistoće na površini prouzrokovane toplinskim tretmanom.

On je realiziran kroz kombinaciju nano-tehnološkog pristupa sa principima konvencionalne tehnologije bojenja. Time, stakleni i materijali nalik plastici u nano-metarskom području su vezani i spojeni zajedno sa aluminijskim česticama da tvore zaštitni sloj.

Lijepljenje dobiva na važnosti u industrijskoj proizvodnji, kako se različiti materijali mogu spojiti zajedno te se obrada spoja može izostaviti. Upotreba zalijepljenih spojeva obećava troškovne

prednosti. Procesi lijepljenja se mogu lako integrirati u automatizirane proizvodne sljedove. Za razliku od uobičajenih lijepila, mnoga industrijska lijepila se ne stvrdnjavaju na sobnoj temperaturi. Dodatnu energiju, uglavnom u obliku topline, je potrebno dovesti izvana da bi se počeo proces lijepljenja. U praksi, dijelovi koji se trebaju lijepiti se tretiraju u peći ili sa mlazom vrućeg zraka na otprilike 180°C. Kako su zalijepljene površine često pokrivene, spojni dijelovi su također zagrijani što dovodi do veće potrošnje energije i termičkog stresa dijelova.



Slika 2.: Nano-strukturiran čelik visoke čvrstoće u automobilskoj industriji

3. 2. Nano-tehnologije za unutrašnjost automobila

U unutrašnjosti automobila, sjedala otporna na prljavštinu, filteri zraka dizajnirani da filtriraju čestice i štetne plinove, ali i premazi protiv bliještanja za pokrove upravljačke ploče igraju bitnu ulogu. Ovdje su ne samo udobnost već i sigurnosni aspekti putnika presudni.

Klima u autu je bitan faktor među ostalim stvarima, poglavito što se tiče kvalitete zraka. Za poboljšanje kvalitete zraka, velika važnost je pridjeljenja filtriranju čestica i štetnih plinova. Unutrašnji filteri visoke kvalitete moraju ukloniti veliku količinu čestica kao i mirise iz zraka koji ulazi u auto. Filter mora funkcionirati na temperaturama između -40°C do +100°C pod promjenjivim uvjetima vlage i podnositi vibracije, vodena i mikrobiološka onečišćenja.

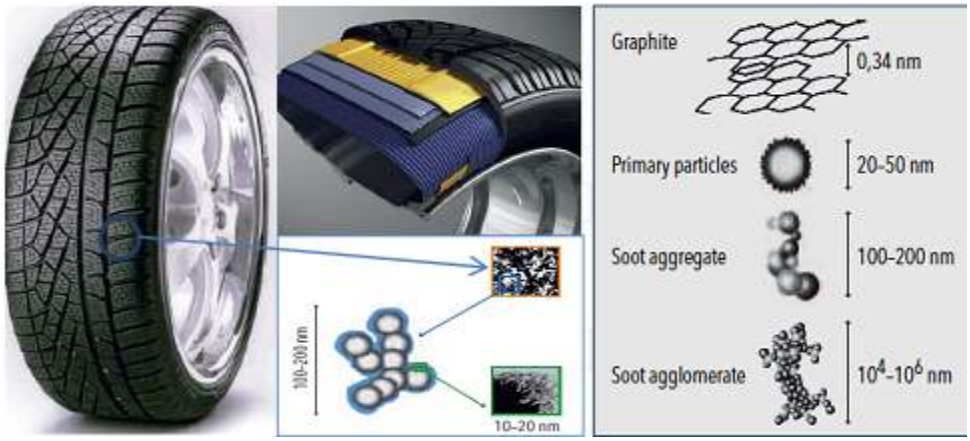
Novi filteri prekriveni nano-vlakanima pokazuju čak bolja filtracijska svojstva u usporedbi sa konvencionalnim rješenjima. Pošto su vlakna u nano-metarskom području, klasični zakoni dinamike fluida ne mogu se primijeniti. Rezultat je manji otpor zraka, tako da je energija sačuvana i zrak se može prevesti gotovo bez gubitka tlaka. Nano-filtracija je također upotrebljena u novo razvijenim filterima s čađom. Zadatak im je da značajno snize emisiju štetnih tvari u putničkim i komunalnim vozilima. Čestice čađe su uklonjene iz mlaza ispušnih plinova i sakupljene na metalno runo te tako eliminirajući ih iz ispušnih plinova. Čestice su nanijete u sićušne pore runa i spaljivane neprestano na temperaturama većim od 200°C.

3. 3. Primjena kod guma

Jedna od najvećih primjena nano-tehnologije u automobilskoj industriji nalazi se u proizvodnji guma. Upotreba nano čestica omogućava daljnji razvoj guma koji osigurava bolju kvalitetu vožnje i veću sigurnost.

Značajke gume uvelike ovise o mješavini guma. One određuju performanse vanjskog dijela gume koji dolazi u kontakt s podlogom. Uobičajeno oko 30 % vanjskog dijela gume sadržava pojačano punjenje koje omogućava karakteristike kao što su stezanje, otpornost na trenje, otpornost na početno kidanje i nastavak kidanja. Za optimizaciju guma katkad moraju biti zadovoljeni kontradiktorni zahtjevi. U jednu ruku trebaju biti otporne na trenje, dok u drugu ruku trebaju biti otporne i na klizanje sprječavajući da vozilo proklizi.

Tri su proizvoda koja značajno poboljšavaju karakteristike prirodne gume: čađ, silicij i organo-silicijev spoj. Nakon što se proizvedu, silicij i čađ imaju dimenzije na nano-metarskoj skali. Veličina i oblik dijelova kao i povezivanje s prirodnom gumom igra ključnu ulogu u za karakteristike gume. Upotrebljavanjem nano-struktura čađi kod guma povećana je izdržljivost i moguće je postići veću efikasnost goriva. Uslijed povećanja energije površine nano-struktura povećava se interakcija s molekulama prirodne gume. To dovodi do smanjenja unutrašnjeg trenja što dovodi do bolje otpornosti pri vožnji. U isto vrijeme smanjuju se vibracije do kojih dolazi pri visokim brzinama.



Slika 3.: Primjena nano-tehnologije u proizvodnji automobilskih guma

3. 4. Primjena u elektronici

U današnjem vremenu elektronika predstavlja komponentu koja je neizbježna u automobilskoj industriji, od kada su mnoge komponente kontrolirane električki, elektromehanički ili elektromagnetski. To otvara brojne mogućnosti iskoristivosti nano-struktura u automobilskoj industriji.

Kako se razvijaju razni hibridni koncepti u automobilskoj industriji, proučavaju se sistemi koji omogućuju ponovnu iskoristivost energije potrošene na kočenje, poznate kao rekuperacijske

energije. Time je omogućeno da se energija koja se potroši za vrijeme kočenja sprema u akumulatore ili kondenzatore, te se može ponovno iskoristiti pri akceleraciji automobila. Pritom se kondenzator pokazao kao bolji izbor zbog manjih gubitaka u odnosu na akumulator. Ipak, trenutno su u automobilskom sektoru iskorišteni kondenzatori s niskim kapacitetom.

Upotrebom nano-struktura, trenutno se proučavaju i implementiraju kondenzatori koji imaju visoki energetski kapacitet, drugim imenom super-kondenzatori. Super-kondenzator se sastoji od metalne folije i vrlo poroznog sloja elektroda s nano-strukturama, elektrolita i zaštitne folije. Super-kondenzatori su kapaciteta od 10 F do 1000 F. Jedan super-kondenzator kapaciteta 100 F je veličine kutije šibica, a odgovara kapacitetu 100 milijuna standardnih kondenzatora spojenih paralelno pri čemu svaki ima kapacitet 1 F. Nadalje, super-kondenzator je veza između konvencionalnog kondenzatora i baterije, te koristi prednosti obaju elemenata. U usporedbi s konvencionalnim kondenzatorima, materijal koji omogućava provođenje iona (ali ne i elektrona) je korišten umjesto neprovodljivog elektrolita. Punjenje je koncentrirano na vrlo tankom sloju debljine jednog nanometra, koji omogućuje jako visoki kapacitet. Nadalje, vrlo porozni sloj elektroda omogućava vrlo visoku iskoristivost, što također pridonosi količini punjivog kapaciteta. Super-kondenzatori posjeduju vrlo veliku gustoću energije i minimalne unutrašnje otpore, pa imaju mogućnost za predaju vrlo visoke struje u vrlo kratkom vremenu. Vrlo su trajni i omogućavaju vrlo visoki energetski balans.

4. Zaključak

Zahvaljujući mnogim istraživanjima, posljednjih 30-tak godina, znanost i inženjerstvo materijala obilježava generiranje novih spoznaja o vezama između sastava, nanostrukture, mikrostrukture, te svojstava i ponašanja materijala.

Današnja otkrića svih novih materijala koji su na mnogo načina kvalitetniji i jeftiniji za korištenje u automobilskoj industriji ne uspiju u masovnoj proizvodnji iz mnogo razloga koji javnosti nisu nikada objašnjeni. Na kraju, postavlja se pitanje za koji materijal ili za koju grupu materijala možemo reći da predstavljaju budućnost automobilske industrije? U vojnoj tehnologiji svari su jednostavnije postavljene i tamo je djelotvornost parametar broj jedan. Ali, osobni automobili su sasvim druga priča. Uz činjenicu da i ovakvi, tradicionalno napravljeni, auti kakve danas poznajemo, iz dana u dan su sve skuplji, u strahu gledamo na budućnost koja bi u cijelu priču uključivala i neke, nazovimo ih tako, egzotične materijale. Dakako, problem ne leži isključivo u činjenici da su ovakvi materijali skupi, već i u tome da je inercija automobilske industrije velika.

To je vidljivo i iz jednog sasvim drugog primjera, a to su alternativni pogoni koji praktično nemaju nikakvih izgleda da uđu u masovnu primjenu dok god svu moć u rukama drži naftna industrija. I tako, u nedogled s novim primjerima.

Literatura

[1]Milardović, G.: Kompoziti u automobilskoj industriji, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

[2]http://www.fer.unizg.hr/_download/repository/Primjena_nanomaterijala_u_automobilskoj_industriji.pptx (svibanj, 2014.)

IZLOŽBA STUDENTSKIH FOTOGRAFIJA „INSPIRACIJA MATRTIJALOM“

POPIS IZLAGAČA

1. Bačelić Tea
2. Badiei Nafiseh
3. Bančić Nina
4. Batušić Sonja
5. Bušić Ana
6. Cooze Nathan
7. Dobrovoljec Ivana
8. Ferencz Daniel
9. Fern Tomas and The Cyberterorism Project Team
10. Gray Owen
11. Hudika Tomislav
12. Jergović Enio
13. Jurić Josipa
14. Kos Jurica
15. Kurtović Mak
16. Lončar Matea
17. Malnar Marija
18. Mašturko Lena
19. Moody Suzy
20. Pavlović Ivana
21. Pintarić Marjana
22. Price Menna
23. Pugar Daniel
24. Razum Sven
25. Rebrnjak Jelena
26. Rončević Josip
27. Rossier Hollie Louise
28. Sladić Dino
29. Šarić Maja
30. Šoštarić Hana
31. Šparavec Ana
32. Šubat Tea
33. Tkalčević Karolina
34. Vragović Alma
35. Zulijani Neven
36. Žigić Lara



Tribometers
for friction and wear studies
in the nano- and micro range

- Friction and wear characterization
- Pin-on-disk, flat-on-flat, ball-on-disk
- High-temperature and vacuum options
- Test in liquid
- Compliant to ISO and ASTM standards

For more information on tribology,
visit www.anton-paar.com



Anton Paar® GmbH
Podružnica Zagreb
Tel.+385 (1) 6609829
info.hr@anton-paar.com

INDUSTRIJSKA DEFEKTOSKOPIJA

Kranjčevićeva 30,
10000 Zagreb Hrvatska
tel: (01) 36 46 637

tel./fax: (01) 36 46 635
E-mail: idef@idef.hr
www.idef.hr

VAŠ PARTNER ZA KVALITETU

GE
Measurement & Control Solutions

GE Measurement & Control Solutions

SEIFERT
- prijenosni industrijski rentgeni i rentgenski sustavi

HOCKING
- uređaji za ispitivanje vrtložnim strujama

Krautkramer
- ultrazvučni kontolni sustavi
- prijenosni mjerači tvrdoće
- phased array
- TOFD
- mjerači debljine
- sonde
- software i kontrolni sustavi

AGFA NDT
- filmovi
- kemikalije
- uređaji i pribor za razvijanje filmova
- prijenosna i stacionarna kompjuterizirana radiografija (CR)

MAGNAFLUX
Tiede
- ručni elektromagnet
- prijenosne i stacionarne jedinice za magnetnu kontrolu
- magnetne čestice
- UV LED svjetiljke
- penetranti

PRESI
- oprema i potrošni materijal za materijalografiju / metalografiju

Taylor Hobson PRECISION
- uređaji za ispitivanje stanja površine
- mjerači hrapavosti

LABINO
Labino
- UV svjetiljke jakog intenziteta
Ultra Violet Lamps and Special Lighting

KOWOTEST
- pribor za radiografiju

Nuclear
- teletron i pribor za gamagrafiju

ELMED MEASUREMENT TECHNOLOGY
- holiday detector ispitivanje izolacije

ElektroPhysik
Advancing with Technology
- mjerači debljine premaza (boje)

rte
- akustična rezonanca


Imagine... still cold
OPREMA
UREĐAJI d.d.
UREĐAJI ZA UGOSTITELJSTVO
UĐI U SVIJET PIVA...
OSJETI PIVO!
HLADNO I UVIJEK
OSVJEŽAVAJUĆE!
ZA ISTINSKI
DOŽIVLJAJ VINA!
JER VODA
TO ZASLUŽUJE!
www.oprema-uredjaji.com

8