International Conference

MATRIB 2015

MATERIALS, WEAR, RECYCLING

IN MEMORIAM prof. dr. sc. **GOJKO MARIĆ**

Vela Luka
25-27 June 2015
Island of Korčula, Croatia

PROCEEDINGS

ORGANIZATORI
ORGANIZERS

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
University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts – Croatia

SPONZOR
SPONSOR

Anton Paar GmbH

POKROVITELJ
PATRON

University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture - Croatia

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

Danko Ćorić, Irena Žmak

ISSN 1848-5359

Naslovnica
Cover
Nika Svilar

Likovno grafički urednik
Design and prepress
Nika Svilar

NAKLADA
ISSUE
100 kom

PROGRAMSKI ODBOR
PROGRAMME COMMITTEE

Zdravko Schauperl (Croatia)
predsjednik/president

Željko Alar (Croatia)
Matjaž Godec (Slovenia)
Maurice Grech (Malta)
Krešimir Grilec (Croatia)
Vinko Ivušić (Croatia)
Suzana Jakovljević (Croatia)
Jaroslav Jerz (Slovak Republic)
David Kennedy (Ireland)
Stanislav Kurajica (Croatia)
Igor Majnarić (Croatia)
Jan Meneve (Belgium)
Miroslav Mikota (Croatia)
Nikola Mrvac (Croatia)
Bojan Podgornik (Slovenia)
František Simančik (Slovak Republic)

ORGANIZACIJSKI ODBOR
ORGANIZING COMMITTEE

Vinko Ivušić
predsjednik/president

Darko Andreis
Denis Andreis
Petar Mladenko Cetinić
†Zoran Hlede
Ivan Kraljević
Josip Lovričević
Željko Maričić
Miroslav Mikota
Gorki Miletić
Iva Minga
Želimir Oršanić
Dinko Prižmić
Denis Prusac
Daniel Pugar
Nika Svilar
Mateja Šnajdar Musa
Danko Žuvela
Krešo Žuvela

RECENZIJSKI ODBOR
REVIEW COMMITTEE

Vesna Alar
Željko Alar
Tamara Aleksandrov Fabijanić
Martin Balog
Gorana Baršić
Branko Bauer
Damir Ciglar
Danko Ćorić
Tomislav Filetin
Mladen Franz
Krešimir Grilec
Tatjana Haramina
Hrvoje Ivanković
Frankica Kapor
Peter Križik
Stanislav Kurajica
Mile Matijević
Miroslav Mikota
Damir Modrić
Nikola Mrvac
Željko Penava
Vera Rede
Zdravko Schauperl
František Simančík
Juraj Šipušić
Antoneta Tomljenović
Ivana Žiljak Stanimirović
Irena Žmak

SADRŽAJ
CONTENTS

Željko Alar, Andrija Dugorepec, Marija Sakoman
INFLUENCE OF INDICATION ACCURACY OF INSTRUMENTED CHARPY PENDULUM ON RESULTS OF IMPACT TEST 8

Željko Alar, Nikola Kovačić, Tamara Aleksandrov-Fabijanić
INFLUENCE OF MEASUREMENT CAPABILITY OF HARDNESS TESTING MACHINE ON RESULTS OF VICKERS HARDNESS MEASUREMENT 18

Otto Bajana, Patrik Štefko, Andrea Adamčíková, Peter Petrík
INVESTIGATION OF POSSIBILITIES OF APPLICATION OF NONLINEAR ELASTIC WAVE SPECTROSCOPY FOR DETECTION OF TURBINE CONDENSER'S COOLING TUBES DAMAGE 29

Anita Begić Hadžipašić, Boris Maltar
UTJECAJ TEMPERATURE NA BRZINU KOROZIJE VIŠEFAZNIH KONSTRUKCIJSKIH ČELIKA U KISELOM MEDIJU 38

Ivana Bolanča Mirković, Marina Vukoje, Igor Majnarić, Zdenka Bolanča
LEP TECHNOLOGY PRINTS RECYCLING IN THE FUNCTION OF VOLTAGE CHANGES OF DEVELOPING DRUM AND SQUEEGEE ROLLER 55

Diana Bratić, Josip Jerić, Lara Horvat
ANALYSIS OF PAPER AS AN ALTERNATIVE SUBSTRATE FOR FUNCIONAL PRINTING 67

Zdenka Zovko Brodarac, Mario Targuš, Almir Mahmutović
OPTIMIZATION OF THE CASTINGS PRODUCTION USING SIMULTANEOUS ENGINEERING 76

Ivan Budimir, Miroslav Mikota, Iva Budimir
GESTALT PRINCIPLES IN PHOTOGRAPHY AND GOLDEN TRIANGLE 91

Tomislav Cigula, Sanja Mahović Poljaček, Thomas Hoffmann-Walbeck, Domagoj Veljačić, Tamara Tomašegović
CONSISTENCY OF THE DEVELOPMENT PROCESS OF THE PROCESSLESS OFFSET PRINTING PLATES 99

Danko Ćorić, Toni Begović, Tamara Aleksandrov-Fabijanić
INFLUENCE OF FOAMING TEMPERATURE ON MORFOLOGY OF METAL FOAMS 105

Danko Ćorić, Matija Sakoman, Marko Perković
TRANSITION TEMPERATURE ASSESMENT USING DIFFERENT METHODS 114

Natalija Dolić, Karlo Štengl
INFLUENCE OF HOMOGENIZATION TIME ON THE MICROSTRUCTURE DEVELOPMENT OF THE ALUMINIUM ALLOY EN AW-5083 123

Gorazd Fajdiga
COMPUTATIONAL ANALYSIS OF TYPICAL TRIBOLOGICAL PARAMETERS INFLUENCING THE CONTACT STRESS DISTRIBUTION 134

Zoran Glavaš, Anita Štrkalj
DETERMINATION OF ADSORPTION EFFICIENCY OF INDIVIDUAL COMPONENTS OF MOLDING MIXTURE 146

Krešimir Grilec, Suzana Jakovljević, Dean Novosel
WEAR ANALYSIS OF ROLLER BRAKE TESTER 151

Amalija Horvatić, Biserka Runje, Vesna Alar, Nastia Degiuli
COMPUTED TOMOGRAPHY – A NEW METHOD IN THE FIELDS OF DIMENSIONAL METROLOGY AND MATERIAL INSPECTION 159

Jelena Jakić, Ina Martić, Miroslav Labor, Vanja Martinac
THE EFFECT OF THE RINSING AGENT IN TREATMENT OF SEAWATER-DERIVED MAGNESIUM HYDROXIDE PRECIPITATE 166

Suzana Jakovljević, Marko Džoić
TRAJNOST MATRICE ZA IZVLAČENJE CIJEVI RASHLADNIH UREĐAJA
DURABILITY OF DIES FOR DRAWING COOLING DEVICE PIPES 177

Suzana Jakovljević, Nada Šućur
TROŠENJE KLIPNJAČE KOLJENASTOG VRATILA DVOTAKTNOG MOTORA S VANJSKIM PALJENJEM 186

David M. Kennedy, Maurice Collins
SURFACE TOPOGRAPHY AND MECHANICAL PROPERTIES RESULTING FROM MACHINING AND COATING PROCESSES 194

Martina Krešić, Miroslav Mikota, Ivana Pavlović, Nika Svilar, Mario Tomiša
DAGUERREOTYPE PHOTOGRAPHS REALIZED WITH BECQUEREL TECHNIQUE 204

Peter Krizik, Martin Balog, Martin Nosko, Oto Bajana, Peter Švec Sr.
FORMATION OF INTERFACIAL BONDING BETWEEN NATIVE AMORPHOUS Al_2O_3 LAYERS IN COLD FORGED Al POWDER 213

Miloš Lozo, Ivan Kraljević, Zlatko Vrljičak
THE INFLUENCE OF YARN FINENESS AND SINKING DEPTH OF KNITTING ON TENSILE PROPERTIES OF FINE WOMEN'S HOSIERY 221

Jadranka Malina, Frankica Kapor, Gordana Pustaj
MICROSTRUCTURAL ASPECTS OF STEEL CORROSION FOR GROUND ANCHORS 234

Vinko Mandić
WET CHEMISTRY APPROACH FOR CONTROLLABLE SYNTHESIS OF NiCo2O4 BASED SUPERCAPACITOR ACTIVE MATERIAL 241

Petar Miljković, Ivana Pavlović, Ana Muković
COMPUTER SYSTEMS USED FOR MODELLING OF GRAPHIC REPRODUCTION 254

Iva Minga, Vilko Mandić, Ivan Brnardić, Stanislav Kurajica
TITANATE NANOTUBES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY 261

Damir Modrić, Marin Milković, Robert Geček, Jelena Vlašić
THE EFFECT OF TRIBOLUMINESCENCE IN EVERYDAY MATERIALS 270

Mirna Nožić, Himzo Đukić
RESEARCH THE TOTAL LOAD MULTISTAGE TOOLS 280

Željko Penava, Diana Šimić Penava, Marija Nakić
EXPERIMENTAL DETERMINATION OF ELASTIC MODULUS AND SHEAR MODULUS OF WOVEN FABRIC 290

Ante Rončević, Nikola Mrvac, Marin Milković
NEW PARADIGMS STRATEGY OF INTERNATIONALIZATION OF BUSINESS 300

Matjaž Šraml, Janez Kramberger, Sašo Dervarič, Srečko Glodež
FATIGUE BEHAVIOUR OF LOTUS-TYPE POROUS STRUCTURE: NUMERICAL APPROACH 308

Matej Štěpánek, Martin Balog, Peter Krížik, Ľubomír Orovčík, František Simančík
DESIGN AND TESTING PROTYPE PISTONS MADE OF HITEMAL® (POWDER METALLURGY ALUMINIUM) 318

Antoneta Tomljenović, Marija Sinel
FEMALE SWIMSUIT - MODELS, FEATURES AND SELECTION OF MATERIALS 328

Nevenka Vrbos, Zita Turk, Juraj Šipušić
INFLUENCE OF ASH FROM BIOMASS COMBUSTION ON CEMENT HYDRATION 344

Nevenka Vrbos, Danijel Žagar, Neven Ukrainczyk
PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF ECOLOGICAL BUILDING MATERIALS 353

Marina Vukoje, Irena Bates, Ivana Plazonić
OPTICAL STABILITY OF PAPERS WITH WHEAT FIBERS AFTER ACCELERATED AGEING 362

Damir Vusić, Andrija Bernik, Branimir Podboj
THE ESSENTIALS OF TEXTURE MAPPING 370

Antonija Zimak, Daniel Pugar, Tatjana Haramina
MECHANICAL PROPERTIES OF A THERMALLY ACTIVATED SELF-HEALING IONOMER AFTER BALLISTIC PENETRATION 380

Teo Žeželj, Mile Matijević, Klaudio Pap, Miroslav Mikota
WebP AS A NEW TREND IN FILEFORMATS FOR DIGITAL PHOTOGRAPHY 389

Ivana Žiljak Stanimirović, Klaudio Pap, Vilko Žiljak, Jana Žiljak Vujić
MATTER OF DYES IN THE EXTENDED INFRAREDESIGN REALITY 397

Irena Žmak, Suzana Jakovljević, Marija Bernat
COMPARISON OF MICROSTRUCTURE OF THE ADRIATIC MONODONTA AND THE MEDITERRANEAN LIMPET 407

Irena Žmak, Karlo Kupres, Josip Župan
THERMAL PROPERTIES OF WASTE PAPER COMPOSITES 418

UTJECAJ TOČNOSTI POKAZIVANJA INSTRUMENTIRANOG CHARPY BATA NA REZULTATE MJERENJA UDARNOG RADA LOMA

INFLUENCE OF INDICATION ACCURACY OF INSTRUMENTED CHARPY PENDULUM ON RESULTS OF IMPACT TEST

Željko Alar, Andrija Dugorepec, Matija Sakoman

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

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Ispitivanjem udarnog rada loma utvrđuje se ponašanje materijala u uvjetima udarnog opterećenja. Udarni rad loma govori o energiji utrošenoj za lom epruvete određenog oblika i dimenzija. U cilju dobivanja što vjerodostojnijih rezultata mjerenja udarnog rada loma potrebno je analizirati utjecajne parametre na samo mjerenje. Da bi se utvrdila točnost pokazivanja instrumentiranog Charpy bata provedeno je umjeravanje indirektnom metodom pomoću referentnih epruveta izrađenih od certificiranog referentnog materijala. Nakon utvrđivanja točnosti pokazivanja, provedeno je ispitivanje udarnog rada loma na uzorcima od čelika i analizirano rasipanje rezultata. Na temelju ispitivanja doneseni su zaključci.

Ključne riječi: *udarni rad loma, instrumentirani Charpy bat, točnost pokazivanja*

Abstract

The behaviour of material under impact loading is determined by Charpy pendulum impact test. Impact test gives the information on used amount of energy to fracture the tested piece of a certain shape and dimensions. In order to obtain more reliable measurement results of Charpy pendulum test it's necessary to analyze the influential parameters on the measurement itself. To determine the accuracy of indication for instrumented Charpy pendulum test the calibration by indirect method using reference test pieces made of certified material was carried out. After determining the accuracy of indication, the impact test on steel samples was carried out and dissipation of the results was analysed. Based on the test results the conclusions have been brought.

Keywords: *impact test, instrumented Charpy pendulum, indication accuracy*

Corresponding author: Željko Alar, zeljko.alar@fsb.hr

UVOD

Za većinu mehanički opterećenih konstrukcija vrlo je važno osigurati kombinaciju dovoljne čvrstoće i žilavosti. Naime, praksa pokazuje da velik broj lomova nije rezultat prethodne plastične deformacije, nego posljedica nominalnog naprezanja nižeg od granice razvlačenja. Dakle, pojam žilavost je usko povezan s pojmom loma. Tako su poznati krhki i žilavi lom, odnosno govori se o krhkim i žilavim materijalima [1].

Žilavost materijala je svojstvo koje govori o sposobnosti apsorbiranja mehaničke energije, uzrokovane vanjskim, uglavnom udarnim opterećenjem, putem plastične deformacije materijala. Količina energije koja se utroši za plastičnu deformaciju i lom predstavlja mjeru žilavosti materijala [1].

Ispitivanjem udarnog rada loma utvrđuje se ponašanje metalnih i polimernih materijala u uvjetima udarnog opterećenja. Udarni rad loma govori o energiji utrošenoj za lom epruvete određenog oblika i dimenzija [1]. Koncentracije naprezanja, kao što su pukotine i zarezi, mjesta su gdje započinje umor materijala koji završava pucanjem. Poznato je da su pucanja materijala u prisutnosti zareza kontrolirana lomnom čvrstoćom materijala. Stoga se ispitivanja provode na epruvetama s utorima te se na taj način postiže višeosno stanje naprezanja u korijenu utora. Razvijene su i standardizirane mnoge metode kako bi se mjerila "čvrstoća zareza“ materijala. Ispitivanje se obično provodi pri sobnoj temperaturi ili pri sniženim temperaturama. Troosno stanje naprezanja, visoka stopa naprezanja te niske temperature doprinose krhkom lomu materijala. Stoga, kako bi se simulirali najteži uvjeti opterećenja, skoro svi testovi uključuju zarezan uzorak, koji biva lomljen pri raznim temperaturama. Vrijednost udarnog rada loma pokazuje hoće li se materijal ponašati žilavo ili krhko u uvjetima udarnog opterećenja. Udarni rad loma je potpuno usporedbena veličina i ne može koristi u proračunima pri dimenzioniranju dijelova konstrukcija [2].

ISPITIVANJE UDARNOG RADA LOMA PO CHARPYJU

Ispitivanje udarnog rada loma Charpyjevim batom propisano je normom HRN EN ISO 148-1. Glavna prednost metode je relativno jednostavna priprema uzoraka, lakoća izvođenja ispitivanja, brzina te niski troškovi. Izgled i dimenzije ispitnih uzoraka su točno definirane zahtjevima norme HRN EN ISO 148-1. Konvencionalna metoda ispitivanja udarnog rada loma mjeri energiju potrebnu za lom epruvete u uvjetima udarnog opterećenja. Prilikom izrade ispitnog uzorka potrebno je minimizirati bilo kakve promjene uzrokovane primjerice zagrijavanjem ili očvršćavanjem uslijed hladne deformacije. Isto tako, valja imati na umu kako rezultati mjerenja udarnog rada loma dobiveni konvencionalnom Charpy metodom su komparativnog karaktera odnosno nisu primjenjivi za izračune nekih drugih mehaničkih svojstava materijala. S obzirom na ovaj problem, razvijena je instrumentirana Charpy metoda pomoću koje se može puno bolje shvatiti lom materijala. Instrumentirana metoda ispitivanja na uzorcima s namjerno napravljenim pukotinama otvorila je put prema analizi parametara mehanike loma važnih kod stvaranja i rasta pukotine pri velikim opterećenjima. Ispitivanje se provodi sukladno normi HRN EN ISO 14556 (Ispitivanje udarne radnje loma ispitnog uzorka s V-zarezom Charpyjevim njihalom-Instrumentirana ispitna metoda). Ispitni uzorak je Charpyjev uzorak sa V-zarezom, sukladan normi HRN EN ISO 148-1. Instrumentirana metoda ispitivanja udarnog rada loma po Charpyju ne samo da mjeri ukupnu energiju potrebnu za lom epruvete, nego i energiju pri stvaranju pukotine u korijenu zareza,

energiju pri maksimalnoj sili i energiju na kraju nestabilnog loma. Metoda zahtjeva korištenje noževa koji imaju ugrađene tenzometre koji omogućuju dobivanje krivulje opterećenja kroz cijeli postupak ispitivanja. Time je omogućeno dobivanje podataka o sili, pomaku, vremenu te energijama koje se mogu povezati sa mehaničkim svojstvima kao što su žilavost, lomna žilavost K_{IC}, otpornost prema lomu, itd [3].
Umjeravanje instrumentiranih batova provodi se sukladno normi HRN EN ISO 148-2 kao i konvencionalnih batova, ali je preporučeno da se umjeravanje sile izvede s instrumentiranim nožem ugrađenim u sklop bata. Statička linearnost i pogreška histereze ugrađenog instrumentiranog noža, uključujući sve dijelove mjernog sustava sve do opreme za snimanje (printer, ploter itd.), trebaju biti unutar 2 % snimljene sile, između 50 % i 100 % nazivnog raspona sile, te unutar ±1 % cijele skale vrijednosti sile između 10 % i 50 % nazivnog raspona sile. U te svrhe umjeravanje bi trebalo biti provedeno na uzorcima koji su proizvedeni od certificiranih referentnih materijala.
U području mehaničkih ispitivanja, certificirani referentni materijali (CRM) su važan alat za uspostavljanje povjerenja i sljedivosti rezultata ispitivanja. Ispitne metode su obično definirane međunarodnim normama [4]. Priprema i karakterizacija ispitnih uzoraka za indirektnu provjeru uređaja za ispitivanje definirana je standardom HRN EN ISO 148-3:2008. Uzorak mora biti što homogenije strukture.
Jedan referentni komplet sadrži pet uzoraka te certifikat koji pruža informacije o proizvodnom postupku, certificiranoj referentnoj vrijednosti, te o mjernoj nesigurnosti. Referentni uzorci se proizvode u seriji od 2000 komada te se iz te serije uzima komplet od 25 uzoraka slučajnim odabirom. Uzorci se ispituju kako bi se mjerila apsorbirana energija. Kompleti se ispituju na jednom ili više uređaja. Prosječna vrijednost svih rezultata ispitivanja definirana je kao certificirana vrijednost KV_R. Standardna devijacija kod ispitivanja homogenosti računa se prema normi HRN EN ISO 148-3 te treba poštovati zahtjeve dane u tablici 1, gdje je KV_R certificirana vrijednost referentnog materijala [4].

Tablica 1: Vrijednosti standardne devijacije [4]

Energija KV_R	Standardna devijacija
< 40 J	≥ 2.0 J
≥ 40 J	≥ 5 % KV_R

Kako bi se izbjegao utjecaj uređaja na referentnu vrijednost, poželjno je izvesti testove na više uređaja. Prema međunarodnoj normi potrebno je barem šest laboratorija. Što veći broj uređaja sudjeluje u ispitivanju, to je veća mogućnost da dobivene vrijednosti budu točnije te objektivnije. Potrebno je da su svi uređaji na kojima se vrši ispitivanje vrlo visoke kvalitete, te da laboratoriji zadovoljavaju minimalne zahtjeve kvalitete, sukladno međunarodnoj normi [4].

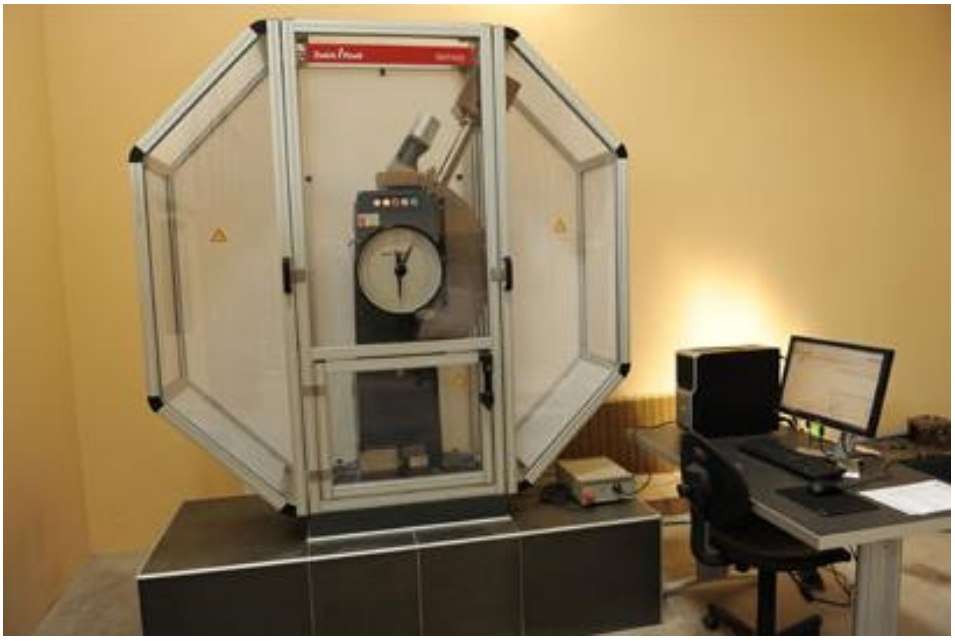
ODREĐIVANJE MJERNE SPOSOBNOST CHARPYJEVOG BATA

U eksperimentalnom dijelu rada su provedena ispitivanja u cilju provjere pokazivanja točnosti instrumentiranog Charpyjevog bata. U normi su definirane vrste provjera za direktnu i indirektnu metodu. No pored toga, za potrebe ovog rada napravljena su ispitivanja udarnog rada loma na standardnim epruvetama izrađenim od čelika S275J0.

Svrha ispitivanja je određivanje utjecaja točnosti očitanja i mjerne sposobnosti instrumentiranog Charpyjevog bata na rezultate mjerenja udarnog rada loma.

Umjeravanje instrumentiranog Charpyjevog bata

Umjeravanje instrumentiranog Charpyjevog bata proizvođača ZWICK/ROELL, tip: RKP 450, mjerno područje uređaja: 0-450 J (slika 1) provedeno je u svrhu utvrđivanja točnosti uređaja.



Slika 1: Instrumentirani Charpyjev bat, ZWICK/ROELL, RPK 450

Očitanje se vrši preko analogne kružne skale rezolucije 1 J, digitalnog pokazivača rezolucije 0,1 J te digitalnog očitanja na računalu rezolucije 0,01 J. Računalo koristi softver testXpert 2. Tip njihala uređaja je u obliku slova „U". Nož bata radijusa je 2 mm, širine 12,1 mm te dužine 15,5 mm. Radijus oslonaca je 1 mm, razmak između oslonaca je 40,02 mm te ukupna visina oslonaca 41,6 mm. Kut noža bata je 30°. Sve ove vrijednosti su u granicama propisanim normom.
Postupak ispitivanja proveden je indirektnim mjerenjem pomoću referentnih uzoraka, sukladno normi EN ISO 148-2:2009. Ispitivanje je provedeno na temperaturi od 20°C. Uzorci su kupljeni od instituta IfEP (Institut fűr Eignungsprűfung) koji je njemački nezavisni institut akreditiran za proizvodnju referentnih materijala. Korištena su dva kompleta referentnih uzoraka. Svaki komplet sastoji se od pet referentnih epruveta. Epruvete su standardnih dimenzija 55×10×10 mm s V-zarezom dubine 2 mm napravljenim pod kutom od 45°±2°. Jedan komplet referentnih epruveta je nazivne vrijednosti 70 J ± 1,1 J, oznake IfEP-K-042/143, a drugi komplet je nazivne vrijednosti 119,7 J ± 3,1 J, oznake IfEP-K-055/018. Prikaz rezultata dan je u tablici 2.

Tablica 2: Prikaz rezultata umjeravanja indirektnom metodom

$KV_{ref,}$ J	Redni br. mjerenja	KV_i J	KV_{sr} J	Odstupanje q J	%	Ponovljivost b J	%
70	1	69,56	69,64	-0,36	-0,5	2,11	3,0
	2	70,68					
	3	68,57					
	4	70,01					
	5	69,37					
120	1	118,75	121,68	1,68	1,4	6,10	5,1
	2	121,44					
	3	124,85					
	4	120,65					
	5	122,72					

Ispitivanje udarnog rada loma instrumentiranom metodom

Ispitivanje je provedeno na 31 ispitnom uzorku. Uzorci su izrađeni od čelika S275J0, standardnih dimenzija 55x10x10 mm sa V-zarezom dubine 2 mm, napravljenim pod kutem 45°±2°. Kako su dimenzije uzoraka propisane normom, provedena je njihova provjera i rezultati su prikazani u tablici 3, na svakoj epruveti su izmjerene tri karakteristične dimenzije: dužina *l*, širina *w* i visina *h* te kut zareza. Prilikom ispitivanja niti jedan uzorak nije potpuno slomljen. Prikaz slomljenih uzoraka dan je na slici 2.



Slika 2: Prikaz slomljenih uzoraka

Tablica 3: Dimenzije uzoraka

Red. br.	***h*, mm**	***w*, mm**	***l*, mm**	**Kut °**	**Red. br.**	***h*, mm**	***w*, mm**	***l*, mm**	**Kut °**
1	9,99	9,95	55,06	46,53	**17**	10,00	10,05	55,33	46,64
2	10,03	9,98	55,26	46,30	**18**	10,02	10,02	55,80	46,34
3	10,04	10,02	55,29	46,42	**19**	10,03	9,95	55,20	47,79
4	9,99	9,96	55,20	47,40	**20**	9,97	10,01	55,20	47,12
5	10,02	9,98	55,01	46,55	**21**	9,98	9,98	55,20	47,04
6	9,98	9,98	55,05	46,06	**22**	10,03	9,96	55,10	46,32
7	9,96	9,97	55,15	46,44	**23**	10,01	9,99	55,08	46,55
8	9,94	9,95	54,90	46,36	**24**	9,99	9,98	55,27	46,56
9	9,99	9,95	55,05	47,10	**25**	10,01	9,93	55,24	47,56
10	9,97	10,00	55,30	45,02	**26**	10,00	9,95	55,19	46,56
11	10,01	9,97	55,10	46,14	**27**	10,03	10,05	55,09	46,16
12	10,01	10,01	55,20	46,64	**28**	10,00	9,97	55,14	47,23
13	10,00	9,99	55,16	46,06	**29**	10,01	10,00	55,08	46,38
14	10,00	9,99	55,15	46,49	**30**	9,98	9,97	55,19	46,44
15	10,00	9,98	55,30	45,16	**31**	9,95	10,00	54,90	46,26
16	10,00	9,96	55,22	46,86	-	-	-	-	-

Rezultati udarnog rada loma dani su u tablici 4.

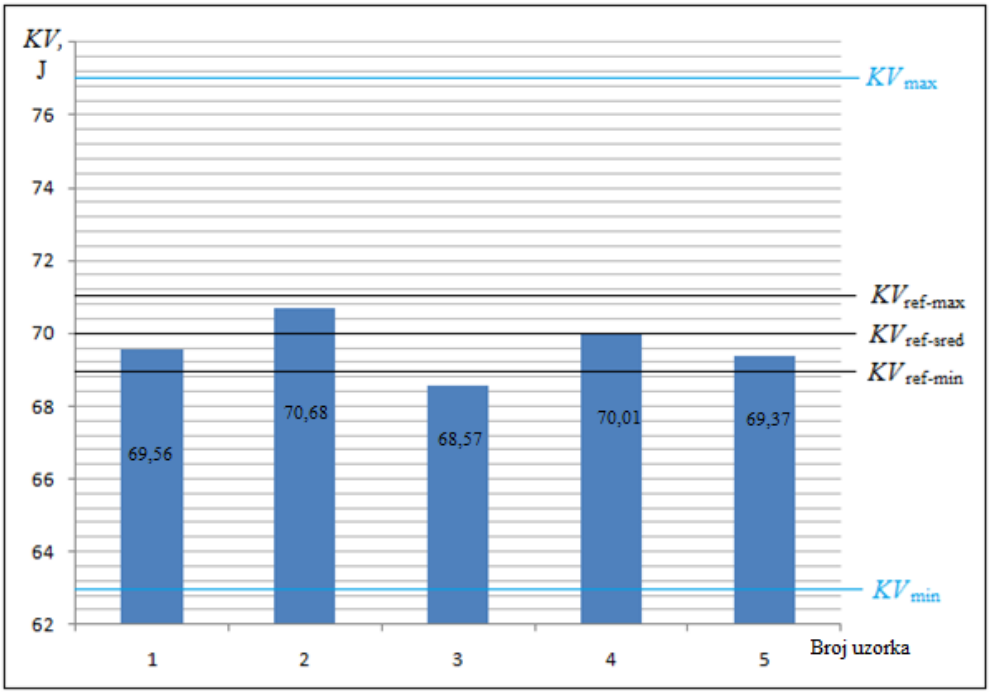
Tablica 4: Rezultati udarnog rada loma

Redni broj	*W*, J	Redni broj	*W*, J	Redni broj	*W*, J
1	170,3	12	160	23	164,47
2	159,11	13	161,79	24	162,38
3	185,35	14	155,84	25	159,55
4	185,5	15	158,66	26	162,08
5	168,35	16	157,03	27	184,44
6	163,28	17	161,04	28	165,81
7	171,35	18	188,83	29	165,07
8	186,71	19	174,5	30	158,51
9	189,58	20	187,01	31	172,4
10	156,14	21	162,38	-	-
11	187,92	22	160,3	-	-

ANALIZA UTJECAJA MJERNE SPOSOBNOSTI CHARPYJEVOG BATA

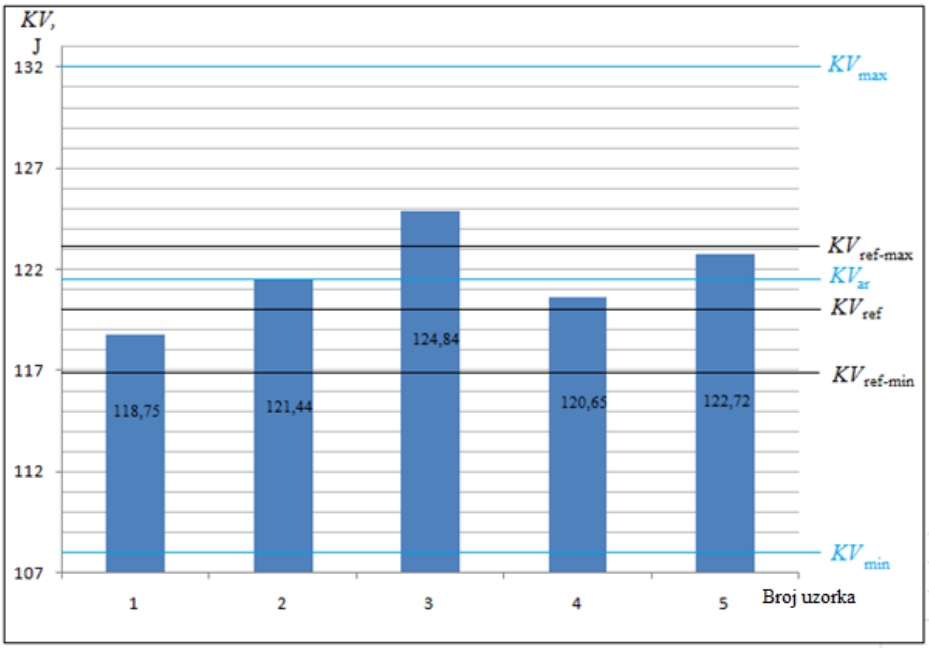
Analiza rezultata umjeravanja

Na temelju provedenih mjerenja u cilju određivanja točnosti pokazivanja instrumentiranog Charpyjevog bata utvrđene su sljedeće činjenice. Direktnom metodom utvrđeno je da su svi provjereni dijelovi instrumentiranog Charpyjevog bata u granicama sukladno normi HRN EN ISO 148-2. Indirektna metoda provjere provedena certificiranim referentnim epruvetama pokazala je da Charpyjev bat ima visoku razinu točnosti. Slika 3 pokazuje dijagram apsorbiranih energija referentnih uzoraka referentne vrijednosti 70±1,1 J. Sukladno normi HRN EN ISO 148-2 dozvoljeno odstupanje vrijednosti indirektnom metodom za vrijednosti ≥ 40 J iznosi ≤ 10% KV_{ref} (u ovom slučaju ±7 J).



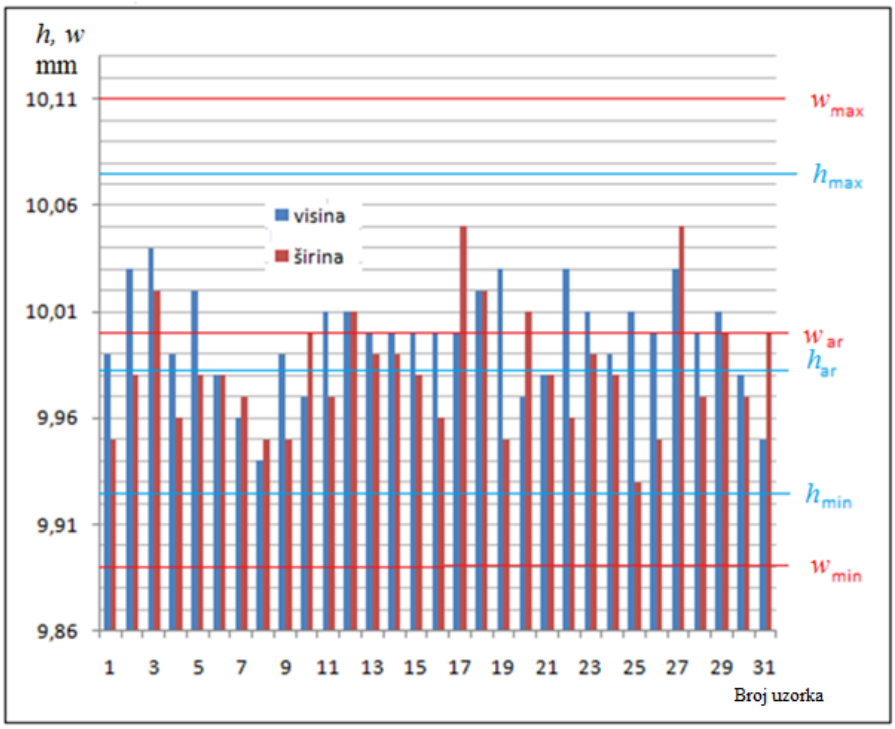
Slika 3: Dijagram udarnog rada loma referentnih uzoraka (70 J)

Dijagram pokazuje kako se svi rezultati provjere blisko nalaze u tolerancijskom polju samih referentnih epruveta. Aritmetička sredina svih ispitanih uzoraka iznosi 69,64 J što je odstupanje od 0,36 J ili 0,5 %. Slika 4 pokazuje dijagram apsorbiranih energija referentnih uzoraka referentne vrijednosti 120 ± 3,1 J. Sukladno normi HRN EN ISO 148-2 dozvoljeno odstupanje vrijednosti indirektnom metodom za vrijednosti ≥ 40 J iznosi ≤ 10% KV_{ref} (u ovom slučaju ±12 J). Aritmetička sredina svih ispitanih uzoraka iznosi 121,68 J što je odstupanje od 1,68 J ili 1,4 %.



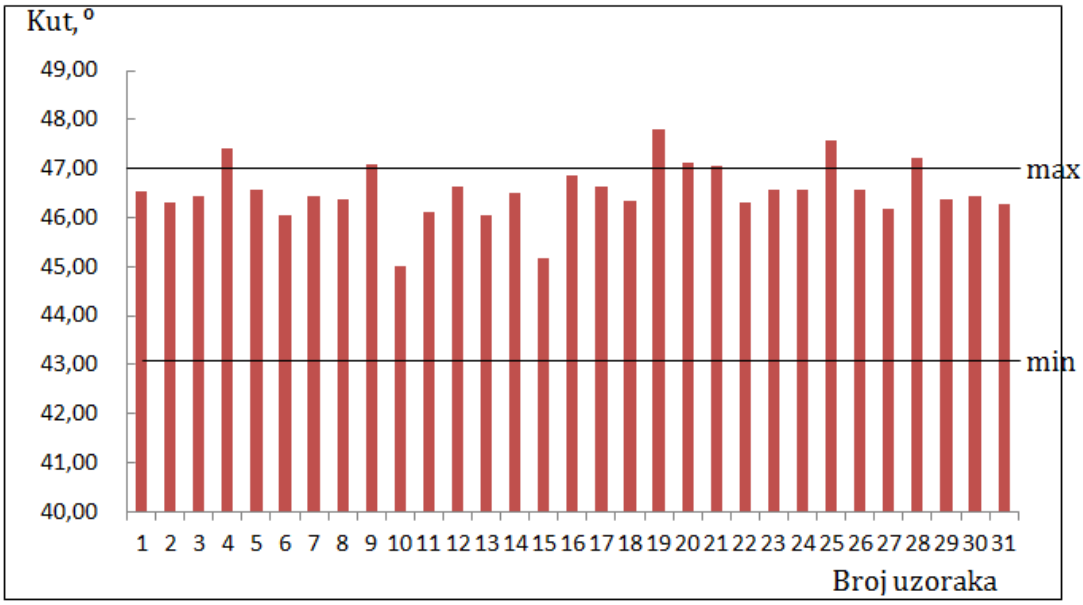
Slika 4: Dijagram udarnog rada loma referentnih uzoraka (120 J)

Iz ovih umjeravanja indirektnom metodom može se zaključiti da je Charpyjev bat vrlo dobrih karakteristika s obzirom da su dozvoljena odstupanja manja od 10 % KV_{ref} za nazivne vrijednosti $\geq$ 40 J (sukladno normi HRN EN ISO 148-2).Prije analize rezultata ispitivanja provedena je analiza vrijednosti dimenzija ispitnih uzoraka (dužina, širina, visina i kut V-zareza). Slika 5 pokazuje dijagramski prikaz visine i širine ispitnih uzoraka.



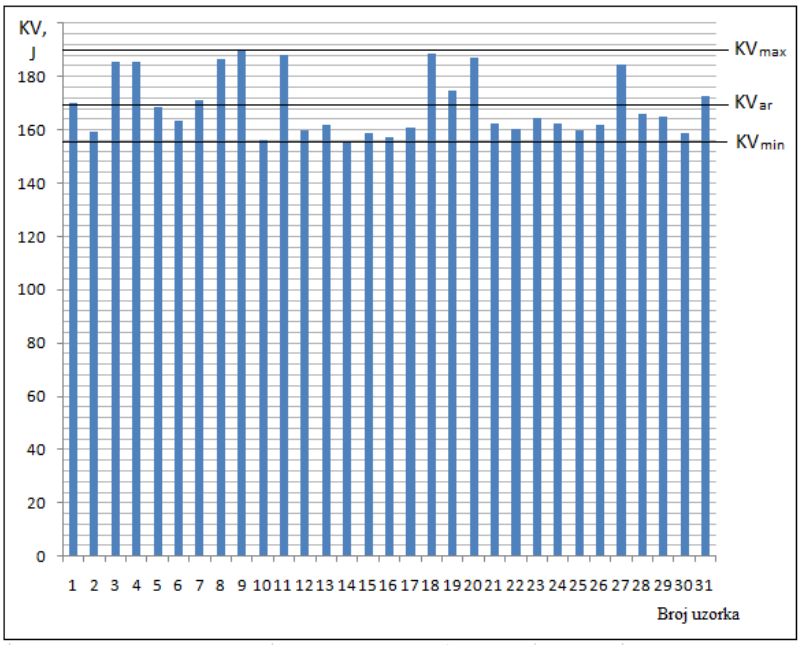
Slika 5: Dijagramski prikaz vrijednosti visine i širine ispitnih uzoraka

Analizom je utvrđeno da aritmetička sredina visine uzoraka iznosi 9,98 mm i ulazi u tolerancijsko polje 10±0,11 mm. Aritmetička sredina širine uzoraka iznosi 9,99 mm i također ulazi u tolerancijsko polje 10±0,75 mm propisano normom. Dužina ispitnih uzoraka je bila u granicama propisanim normom u tolerancijskom polju 55 mm±0,60 mm, a aritmetička sredina dužine uzoraka iznosila je 55,17 mm.



Slika 6: Dijagramski prikaz vrijednosti kutova ispitnih uzoraka

Analizom je utvrđeno da neki od uzoraka ne zadovoljavaju tolerancijsko polje 45°± 2°jer kut nije u potpunosti korektno izrađen. Naknadnim pregledom utvrđeno je da je razlog tome bilo oštećenje glodala.Analiza rezultata ispitivanja udarnog rada loma na čeliku S275J0 provedena je na temelju dobivenih rezultata ispitivanja. Slika 7 prikazuje dijagram vrijednosti udarnog rada loma slomljenih uzoraka.



Slika 7: Dijagram vrijednosti udarnog rada loma

Analizom je utvrđeno da je maksimalna vrijednost udarnog rada loma 189,58 J, minimalna vrijednost 155,84 J. Aritmetička sredina od 31 ispitnog uzorka je 169,21 J, a standardno odstupanje 11,56 J. Rasipanje rezultata je dosta veliko što se može pripisati i neadekvatnoj izvedbi kuta V-zareza.

ZAKLJUČAK

Iz provedenih eksperimentalnih istraživanja te dobivenih rezultata mogu se donijeti određeni zaključci. Primjena certificiranih referentnih materijala pri umjeravanju Charpyjevih batova pokazuje pravo stanje pokazivanja bata. Na temelju indirektnog umjeravanja epruvetama izrađenih od certificiranog referentnog materijala pokazano je da su odstupanja pokazivanja bata i ponovljivost mjerenja znatno manja od dozvoljenih vrijednosti sukladno normi HRN EN ISO 148-2. Iz toga proizlazi da instrumentirani batovi imaju veće mogućnosti u karakterizaciji materijala u odnosu na konvencionalne, a time i bolju mjernu sposobnost. Kvaliteta izrade ispitnih uzoraka ima veliki utjecaj na rezultate ispitivanja udarnog rada loma. Posebno veliki značaj ima kut V-zareza. Uslijed većih odstupanja kuta od 45° ± 2° veća su rasipanja rezultata ispitivanja udarnog rada loma.

LITERATURA

[1] Tomislav Filetin; Izbor materijala pri razvoju proizvoda, FSB, Zagreb, 2000.

[2] Marc Meyers and Kristian Chawla; Mechanical behavior of materials, Cambridge University press, New York, 2009.

[3] http://www.mpmtechnologies.com/PDF/Plastic%20Impact%20Testing/Instrumented%20Pendulum%20Impact%20Testing%20of%20Plastics.pdf (dostupno 24.4.2015)

[4] https://books.google.hr/books?id=fOpHJ2xGyf4C&pg=PA90&lpg=PA90&dq=certified+reference+material+impact&source=bl&ots=PlS0qWg (dostupno 13.4.2015)

UTJECAJ MJERNE SPOSOBNOSTI TVRDOMJERA NA REZULTATE MJERENJA TVRDOĆE VICKERS METODOM

INFLUENCE OF MEASUREMENT CAPABILITY OF HARDNESS TESTING MACHINE ON RESULTS OF VICKERS HARDNESS MEASUREMENT

Željko Alar, Nikola Kovačić, Tamara Aleksandrov-Fabijanić

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

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Na rezultate mjerenja tvrdoće utječe čitav niz faktora što otežava procjenu i proračun mjerne nesigurnosti mjerenja. Jedan od osnovnih izvora nesigurnosti je mjerna sposobnost tvrdomjera. U radu je opisano umjeravanje dva tvrdomjera koji posjeduju različite sustave za opterećivanje i sustave za očitanje veličine otiska. Umjeravanje je provedeno sukladno normi HRN EN ISO 6507-2. Analizirani su rezultati umjeravanja i procijenjene mjerne sposobnosti tvrdomjera. Nakon toga je provedeno ispitivanje tvrdoće na dva uzorka približnih vrijednosti tvrdoća 200 HV1 i 900 HV1. Na temelju rezlutata doneseni su zaključci o utjecaju mjerne sposobnosti tvrdomjera na rezultate mjerenja tvrdoće Vickers metodom i pripadajuću mjernu nesigurnost.

Ključne riječi: *Vickers tvrdoća, tvrdomjer, mjerna nesigurnost, mjerna sposobnost*

Abstract

The calculation and estimation of hardness measurement uncertainty is difficult due to the fact that many factors inclueence on it. One of the main source of measurement uncertainty is measurement capability of hardness testing machine. In this paper the calibration of two diffrent hardness testing machines with different load measuring system and optical measuring system is described. Calibration is carried out according to HRN EN ISO 6507-2. The results of calibration are analysed and measurement capabilities of hardness testing machines are estimated. Afterwards hardness testing was performed on two samples with hardenss values of aprox. 200 HV and 900 HV. Conclusions on the influence of measurement capability of hardness testing machines on the results of Vickers hardness and associated measurement uncertainty are brought.

Keywords: *Viceks hardness, hardness testing machine, measurement uncertainty, measurement capability*

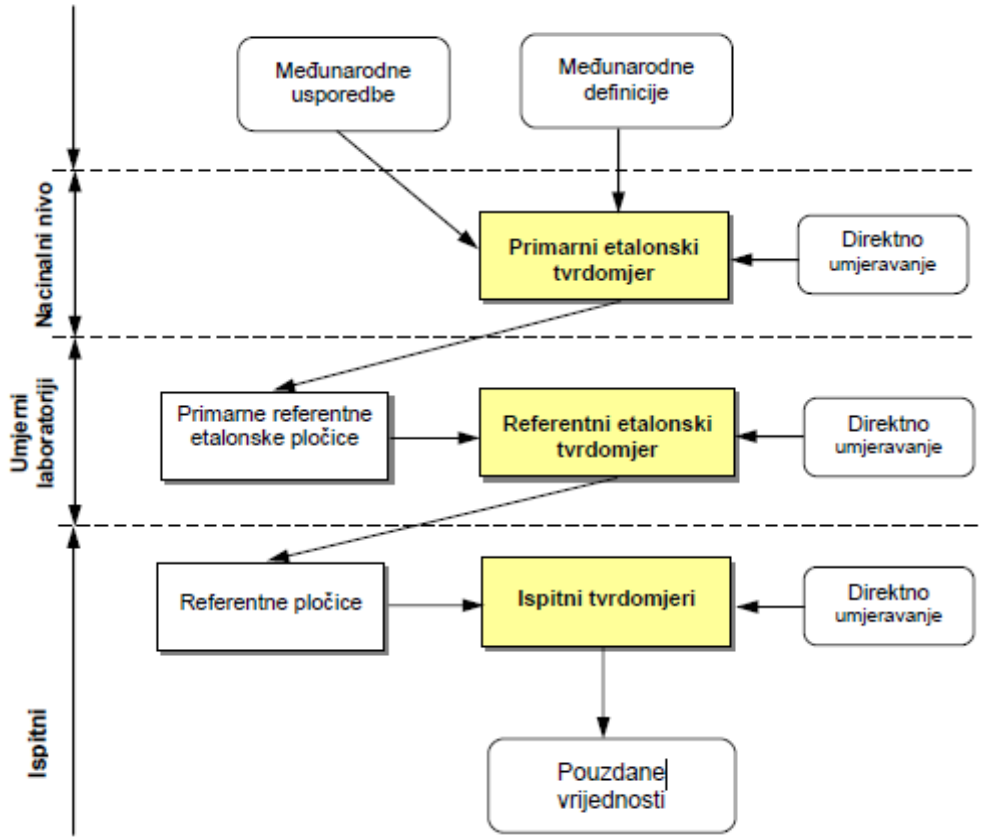
Corresponding author: Željko Alar, zeljko.alar@fsb.hr

UVOD

Tvrdoća se može definirati kao otpornost materijala prodiranju drugog, znatno tvrđeg tijela u njegovu površinu. Unatoč tome što tvrdoća ne predstavlja egzaktno definirano fizikalno svojstvo, mjerenje tvrdoće je jedan od najraširenijih postupaka ispitivanja mehaničkih svojstava. Razlog tome jest korelacija tvrdoće s nekim drugim mehaničkim svojstvima, a mjerenje tvrdoće je jednostavnije i znatno brže od ispitivanja drugih mehaničkih svojstava. Nadalje, za mjerenje tvrdoće nisu potrebni posebno izrađeni uzorci već je mjerenje moguće, ovisno o metodi, na poluproizvodima ili čak na gotovim proizvodima. Zbog toga su se s vremenom razvile različite metode mjerenja tvrdoće.
Mjerna sposobnost tvrdomjera se utvrđuje umjeravanjem istog. Prema Međunarodnom mjeriteljskom rječniku, ''umjeravanje je radnja kojom se pod određenim uvjetima u prvome koraku uspostavlja odnos između vrijednosti veličine s mjernim nesigurnostima koje daju mjerni etaloni i odgovarajućih pokazivanja kojima su pridružene mjerne nesigurnosti, a u drugome koraku ti se podaci upotrebljavaju za uspostavljanje odnosa za dobivanje mjernog rezultata iz pokazivanja'' [1]. Umjeravanje je uspostavljanje veze između pokazivanja mjerila i pokazivanja etalona, a rezultati umjeravanja se direktno odražavaju na rezultate mjerenja tvrdoće. Razni parametri utječu na nesigurnost mjerenja tvrdoće u većem ili manjem opsegu, a podijeljeni su u grupe prema mjestu nastanka: ispitni uzorak, uređaj za mjerenje tvrdoće, okoliš te mjeritelj. Kod tvrdomjera, kao samog uređaja, nesigurnosti mogu biti usljed njegove konstrukcije (gubici uslijed trenja, elastična odstupanja, nagib držača indentora), sposobnosti mjernog sustava (greška pokazivanja, slaba rezolucija, nelinearnost, histereza), sustava opterećivanja (odstupanje od nominalne sile, odstupanje od vremenskog intervala ciklusa, uvođenje sila opterećivanja), indentora (odstupanje od idealnog oblika, oštećenja, deformacija pod djelovanjem sile) [1]. U ovom radu se promatra utjecaj samog tvrdomjera na rezultate mjerenja tvrdoće. U radu je provedena analiza utjecaja mjerne sposobnosti samog tvrdomjera na rezultate mjerenja tvrdoće.

MJERNA SPOSOBNOST TVRDOMJERA

Općenito, umjeravanje mjerila provodi se mjernim etalonima, tj. mjerilima koja služe kao referenca za utvrđivanje vrijednosti veličina i pridružene mjerne nesigurnosti za dodjelu mjernih rezultata druge veličine iste vrste, uspostavljajući mjeriteljsku sljedivost. Mjerni etalon precizniji je od mjerila, na višoj je razini hijerarhijske ljestvice sljedivosti i ima manju mjernu nesigurnost od mjerila koja se njime umjeravaju. Umjeravanjem mjerila dobije se informacija koliko uređaj odstupa od vrijednosti koja bi se dobila mjerenjem s primarnim etalonom (etalon prema kojemu se ostvaruje sljedivost), a ovisno o uređaju i druge važne informacije za utvrđivanje kako se pokazivanje mjerila može dovesti u vezu s primarnim etalonom [2]. Tvrdomjeri se umjeravaju referentnim etalonskim pločicama, a cijela shema sljedivosti za veličinu tvrdoća prikazana je na slici 1.



Slika 1: Mjerna sljedivost za mjernu veličinu tvrdoća [2]

Prije ispitivanja tvrdoće tvrdomjer mora biti provjeren kako bi se osigurala funkcionalnost u skladu s uputama proizvođača. Provjera se provodi prema normi HRN EN ISO 6507-2[3]. Prema normi postupak provjere može se provesti pomoću dvije metode:

- Direktna metoda umjeravanja - osigurava da tvrdomjeri funkcioniraju pravilno, shodno definiciji tvrdoće i uzimajući u obzir odgovarajuće parametre.
- Indirektna metoda umjeravanja s etalonskim pločicama tvrdoće – obuhvaća provjeru karakteristika tvrdomjera kao cjeline.

Direktna metoda umjeravanja se sastoji od provjere sila opterećivanja, provjere dijamantnog indentora, provjere sustava za očitanje veličine otiska te provjere ispitnog ciklusa [4]. Svaka sila opterećivanja koju koristimo unutar mjernog područja tvrdomjera mora biti izmjerena. Provjera sila opterećivanja provodi se u tri različita položaja sustava za opterećivanje. Svako mjerenje sile opterećivanja mora biti unutar granice odstupanja, a kod sila $F \geq 1{,}961$ N maksimalno odstupanje može biti ± 1,0 % [4]. Rezolucija optičko mjernog sustava određuje se prema veličini mjerenja najmanjeg otiska. Mjerni sustav provjerava se objektmikrometrom u najmanje pet točaka za svako mjerno područje. Maksimalno dozvoljena pogreška ne smije prekoračiti vrijednosti dane u tablici 1.

Tablica 1: Podjela rezolucije mjernog uređaja i maksimalno dozvoljene pogreške prema duljini dijagonale kod direktne metode [4]

Duljina dijagonale, d mm	Rezolucija mjernog uređaja	Maksimalno dozvoljena pogreška
$d \leq 0{,}040$	0,0002 mm	0,0004 mm
$0{,}040 < d \leq 0{,}200$	0,5 % od d	1,0 % od d
$d > 0{,}200$	0,001 mm	0,002 mm

Provjera oblika indentora može se provjeriti direktnim mjerenjem ili mjerenjem njegove projekcije. Kut između nasuprotnih strana površine dijamantne piramide indentora mora biti 136° ± 0,5°. Površina četverostrane piramide mora biti polirana i bez oštećenja. Ispitni ciklus provjerava se s tolerancijom od ± 1,0 s. Provjera se provodi pomoću mjernog sata. Indirektna metoda umjeravanja provodi se pomoću referentnih etaloskih pločica a za svaku silu opterećivanja moraju biti upotrijebljene najmanje dvije različite etalonske pločice iz sljedećih različitih područja: $\leq 225\ HV$; $400\ HV - 600\ HV$; $> 700\ HV$.

EKSPERIMENTALNA ISPITIVANJA

Mjerenja su provedena na dva različita tvrdomjera koji se nalaze u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Umjeravanje je provedeno u svrhu procijene mjerne sposobnosti tvrdomjera za mjernu metodu HV1 s vrijednošću opterećenja 9,807 N. Nakon toga je provedeno mjerenje tvrdoće na dva uzorka, uspoređeni su rezultati mjerenja i provedena analiza utjecaja mjerne sposobnosti tvrdomjera na rezultate mjerenja tvrdoće. Na slici 2 je prikazan tvrdomjer njemačkog proizvođača ZWICK tipa 3212001, serijskog broja 115696. Kod tog tvrdomjera sila utiskivanja ostvaruje se direktno pomoću utega. Na slici 3 je prikazan tvrdomjer engleskog proizvođača INDENTEC tipa: 5030TKV, serijskog broja: 053081 koji silu utiskivanja ostvaruje pomoću utega i polužnog sustava.



Slika 2: Tvrdomjer ZWICK tip 3212001



Slika 3: Tvrdomjer INDENTEC tip 5030 TKV

Direktna i indirektna metoda umjeravanja tvrdomjera INDENTEC i ZWICK provedena je u skladu s normom HRN EN ISO 6507-2 za mjernu metodu HV1. Prvo je provedena direktna metoda umjeravanja sastoji od umjeravanja sila opterećivanja, provjere sustava za očitanje veličine otiska i provjere ispitnog ciklusa. Rezultati provjere sila opterećivanja prikazani su u tablicama 2 i 3.

Tablica 2: Rezultati umjeravanja sila opterećivanja na tvrdomjeru INDENTEC

Br. mjerenja	Nazivna sila F_N, N	Srednja vrijednost F_{sred}, N	Odstupanje q, %	Ponovljivost b, %	Nesigurnost (k=2; 95%) U_F, %
1	9,80665	9,8401	-0,34	0,09	±0,13
2	9,80665	9,8421	-0,36	0,05	±0,12
3	9,80665	9,8431	-0,37	0,02	±0,12

Tablica 3: Rezultati umjeravanja sila opterećivanja na tvrdomjeru ZWICK

Br. mjerenja	Nazivna sila F_N, N	Srednja vrijednost F_{sred}, N	Odstupanje q, %	Ponovljivost b, %	Nesigurnost (k=2; 95%) U_F, %
1	9,80665	9,79515	0,12	0,05	±0,12
2	9,80665	9,78615	0,21	0,16	±0,16
3	9,80665	9,79215	0,15	0,09	±0,13

Provjera sustava za očitanje veličine otiska provedena je pomoću objektmikrometra nazivne duljine 0,2 mm koji je umjeren u Laboratoriju za precizna mjerenja duljine FSB-a. Rezultati umjeravanja prikazani su u tablicama 4 i 5.

Tablica 4: Rezultati provjere sustava za očitanje na tvrdomjeru INDENTEC

	Duljina				Pogreška		Proširena mjerna nesigurnost U_L, %
Induciranа vrijednos, mm	l_1, mm	l_2, mm	l_3, mm	l_{sr}, mm	mm	%	
0,02	0,0201	0,0201	0,0201	0,0201	0,0001	0,50	0,44
0,04	0,0400	0,0401	0,0402	0,0401	0,0001	0,25	0,41
0,06	0,0599	0,0601	0,0602	0,0601	0,0001	0,11	0,41
0,08	0,0806	0,0807	0,0808	0,0807	0,0007	0,87	0,32
0,10	0,1004	0,1008	0,1009	0,1007	0,0007	0,70	0,42
0,12	0,1211	0,1212	0,1210	0,1211	0,0011	0,92	0,30
0,14	0,1408	0,1403	0,1405	0,1405	0,0005	0,38	0,36
0,16	0,1607	0,1602	0,1604	0,1604	0,0004	0,27	0,34
0,18	0,1808	0,1805	0,1805	0,1806	0,0006	0,33	0,31
0,20	0,2002	0,2005	0,2006	0,2004	0,0004	0,22	0,31

Tablica 5: Rezultati provjere sustava za očitanje na tvrdomjeru ZWICK

	Izmjerena duljina				Pogreška		Proširena mjerna nesigurnost, U_L, %
Inducirana duljina, mm	l_1, mm	l_2, mm	l_3, mm	l_{sr}, mm	mm	%	
0,02	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200	0,0000	0,00	0,29
0,04	0,0402	0,0404	0,0404	0,0403	0,0003	0,83	0,44
0,06	0,0602	0,0603	0,0603	0,0603	0,0003	0,44	0,29
0,08	0,0802	0,0801	0,0797	0,0800	0,0000	0,00	0,48
0,10	0,0980	0,1020	0,1000	0,1000	0,0000	0,00	0,33

Provjera ispitnog ciklusa provedena je mjerenjem trajanja postizanja zadane sile i trajanja djelovanja ispitne sile. U tablici 6 se nalaze podaci provjere ispitnog ciklusa.

Tablica 6: Rezultati provjere ispitnog ciklusa na tvrdomjerima

Tvrdomjer	Trajanje postizanja zadane sile, s		Trajanje djelovanja ispitne sile, s		Mjerna nesigurnost mjerenja, s
	zahtijevano	izmjereno	zahtijevano	Izmjereno	
INDENTEC	2-8	8	10-15	10	±0,5
ZWICK		5		12	±0,5

Indirektna metoda umjeravanja tvrdomjera je provedena pomoću etalonskih pločica tvrdoće. Korištene su sljedeće etalonske pločice: 206,7 HV1 ± 3 HV1; 461,9 HV1± 5 HV1 i 757,0 HV1 ± 8 HV1. U tablici 7 su prikazani rezultati indirektne metode umjeravanja.

Tablica 7: Rezultati indirektne metode umjeravanja

Uzorak	Tvrdomjer	Aritmetička sredina HV	Pogreška točnosti E_{rel}, %	Ponovljivost r_{rel}, HV	Proširena mjerna nesigurnost, U_{HTM}, HV
206,7 HV1 ±3 HV1	INDENTEC	208,1	0,667	8	± 5,2 HV1
	ZWICK	207,8	0,532	8	± 4,62 HV1
461,9HV1 ±5 HV1	INDENTEC	459,24	-0,575	7	± 12,99 HV1
	ZWICK	461,4	-0,108	24	± 14,01 HV1
757HV1 ±8 HV1	INDENTEC	774,3	2,283	15	± 17,4 HV1
	ZWICK	775,2	2,404	35	± 34,0 HV1

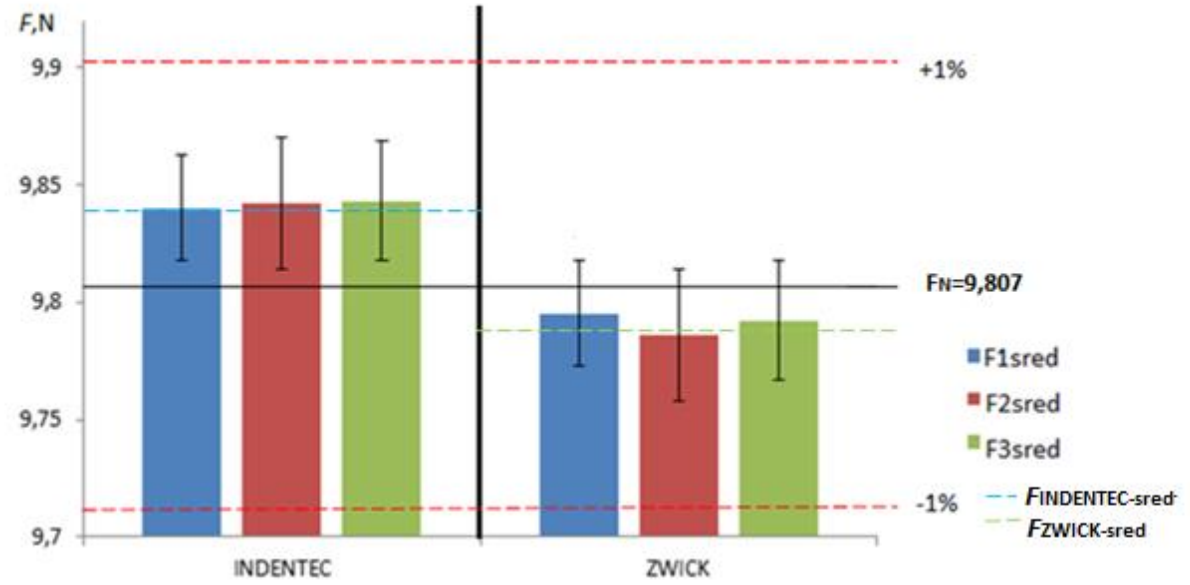
Na temelju provedenog umjeravanja procijenjena je mjerna sposobnost oba tvrdomjera. Procijenjena mjerna sposobnost tvrdomjera ZWICK iznosi 2% dok procijenjena sposobnost tvrdomjera INDENTEC iznosi 1%. U svrhu ispitivanja utjecaja mjerne sposobnosti tvrdomjera na rezultate mjerenja tvrdoće provedena su mjerenja tvrdoće na dva uzorka od različitih materijala te različite tvrdoće sukladno normi HRN EN ISO 6507-1 [5]. Na svakom uzorku izmjeren je niz od deset mjerenja mjernom metodom HV1. Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 8.

Tablica 8: Rezultati mjerenja tvrdoće

Uzorak	**Br. mjerenja**	**Izmjerena tvrdoća, HV1**		**Aritmetička sredina izmjerenih tvrdoća**		**Proširena mjerna nesigurnost, *U* HV**	
		ZWICK	**INDENTEC**	**ZWICK**	**INDENTEC**	**ZWICK**	**INDENTEC**
1	1	201	216,2	210,1	221,23	7,56	2,98
	2	209	215,3				
	3	200	222,4				
	4	213	213,9				
	5	229	232,0				
	6	205	227,9				
	7	213	225,9				
	8	208	222,4				
	9	209	213,9				
	10	214	222,4				
2	1	788	903,6	788,9	873,89	36,05	15,24
	2	788	915,7				
	3	763	936,4				
	4	812	835,8				
	5	812	857,6				
	6	779	801,5				
	7	788	895,7				
	8	805	895,7				
	9	772	853,9				
	10	782	843,0				

ANALIZA REZULTATA

Na temelju ispitivanja sila opterećivanja koja su provedena na INDENTEC-u i ZWICK-u, izvršena je analiza minimalnih, srednjih i maksimalnih vrijednosti sila te njihovih odstupanja od normom utvrđenih vrijednosti opterećenja. Na slici 4 prikazani su dijagramski rezultati provjere sile opterećivanja na tvrdomjerima INDENTEC i ZWICK.

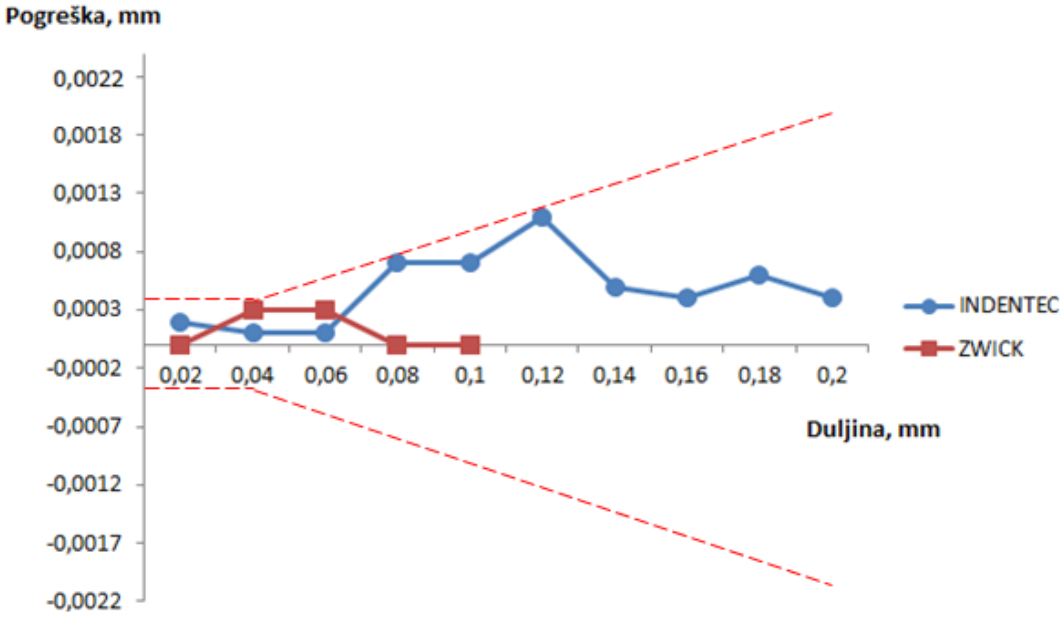


Slika 4: Dijagramski prikaz rezultata provjere sile optrećenja

Za opterećenje HV1 sila propisana normom iznosi F_N=9,807 N uz dozvoljeno odstupanje ± 1 % što je u dijagramu prikazano isprekidanim crvenim linijama. Iz dijagrama je vidljivo da je maksimalno odstupanje tvrdomjera ZWICK u drugom mjerenju $q = 0{,}21\ \% \pm 0{,}16\ \%$ što znači da maksimalna pogreška može biti 0,37 %, a to je daleko ispod dozvoljenih 1 %. Kod INDENTECA maksimalno odstupanje u trećem mjerenju je $q = 0{,}37\ \% \pm 0{,}12\ \%$ što znači da maksimalna pogreška može biti 0,49 % što je također ispod dozvoljenih 1 %. Srednja vrijednost sile opterećivanja za INDENTEC iznosi $F_{\text{INDENTEC-sred}}$ = 9,84176 N, a za ZWICK iznosi $F_{\text{ZWICK-sred}}$ = 9,79115 N. Iz toga možemo zaključiti da je sila opterećivanja za tvrdomjer INDENTEC nešto malo veća od sile propisane normom, dok je za tvrdomjer ZWICK sila opterećivanja manja od sile propisane normom, ali u oba slučaja unutar dozvoljenih odstupanja sukladno normi HRN EN ISO 6507-2.

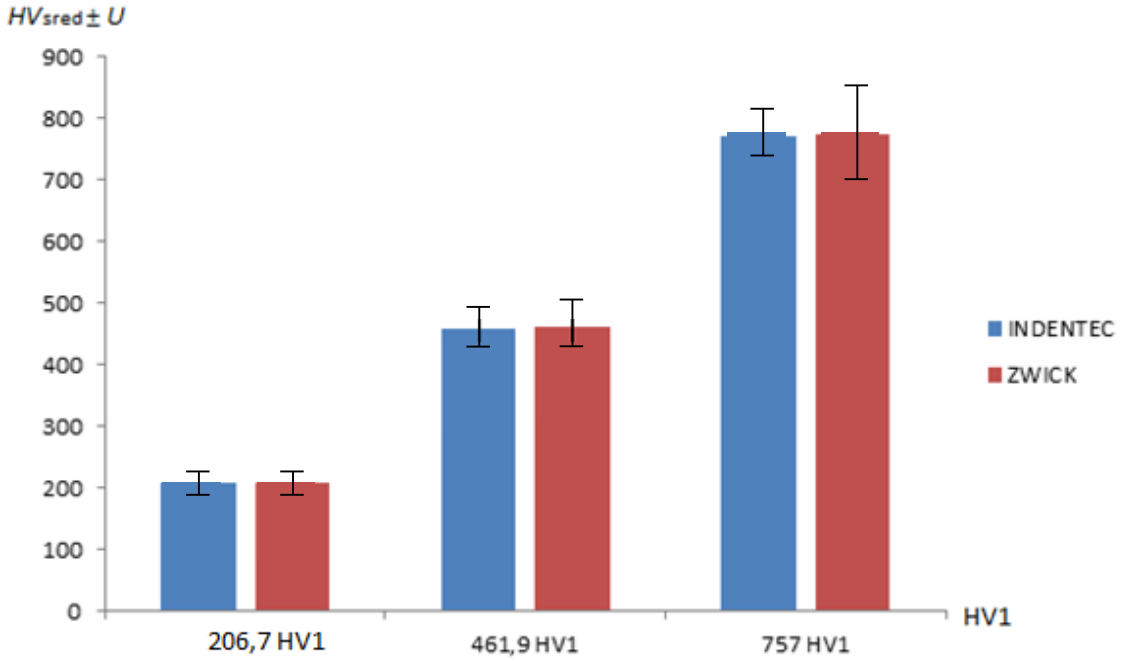
Na temelju provjere sustava za očitanje veličine otiska tvrdomjera INDENTEC i ZWICK izvršena je analiza pogreške na određenim mjernim duljinama (slika 5). Crvenom isprekidanom crtom označena je maksimalna dozvoljena pogreška sukladno tablici 1. Iz dijagramskog prikaza može se zaključiti da izmjerene vrijednosti nisu prekoračile maksimalno dozvoljenu pogrešku. Kod INDENTEC-ovog optičkog mjernog sustava pogreška se približava dozvoljenoj graničnoj vrijednosti sve do mjerne duljine do 0,12 mm, a nakon te vrijednosti pogreška se smanjuje.

Na temelju rezultata indirektne metode umjeravanja može se zamijetiti da je odstupanje srednje vrijednosti u odnosu na referentnu značajno veće kod viših vrijednosti tvrdoća (pločica 775 HV1). Razlog tome je mala duljina dijagonala otiska gdje sustavi za očitanje znatno pridonose svojom pogreškom.



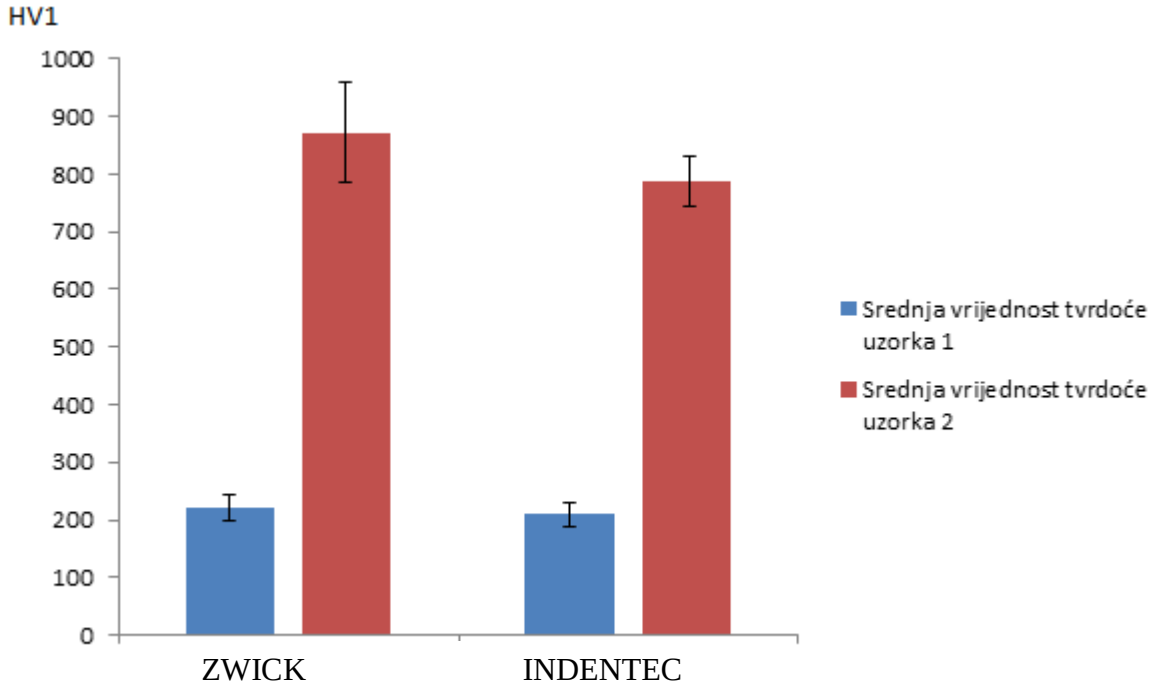
Slika 5: Dijagramski prikaz pogreške očitanja na određenim duljinama

Na slici 6 prikazan je dijagram izmjerenih srednjih vrijednosti tvrdoća pri umjeravanju sa proširenom mjernom nesigurnošću na tvrdomjerima INDENTEC i ZWICK za svaku etalonsku pločicu. Vidljivo je da su nesigurnosti mjerenja kod nižih vrijednosti tvrdoća približno jednake dok je kod vrijednosti tvrdoće 757 HV1 nesigurnosti rezultata viša kod ZWICK-ovog tvrdomjera.



Slika 6: Dijagramski prikaz izmjerenih srednjih tvrdoća s proširenom mjernom nesigurnošću na tvrdomjerima INDENTEC i ZWICK

Prema rezultatima mjerenja na dva ispitna uzorka provedena je analiza rezultata. Na slici 7 dan je dijagramski prikaz srednjih vrijednosti izmjerenih tvrdoća za oba uzorka sa standardnim odstupanjem.



Slika 7 : Dijagramski prikaz srednjih izmjerenih vrijednosti tvrdoće za oba uzorka sa tandardnim odstupanjem

Vrijednosti proširene mjerne nesigurnosti pri višim vrijednostima tvrdoće više su kod tvrdomjera ZWICK dok su kod nižih vrijenosti tvrdoća nesigurnosti približno jednake.

ZAKLJUČAK

U radu je promatran utjecaj mjerne sposobnosti tvrdomjera na nesigurnost mjerenja tvrdoće. Na temelju rezultata ispitivanja može se zaključiti da mjerna sposobnost tvrdomjera ovisi prvenstveno o kvaliteti uređaja za očitanje veličine otiska kao i odstupanju tvrdomjera od referentnih vrijednosti etalonskih pločica pri umjeravanju indirektnom metodom. Najveći doprinos mjernoj nesigurnosti mjerenja tvrdoće proizlazi iz rezolucije uređaja za očitanje veličine otiska kao i rezultata umjeravanja sustava za očitanje veličine otiska. Taj problem je jako izražen kod tvrdomjera s više mjernih metoda na način da granične metode kod kojih je mjerno područje optičkog mjernog sustava na rubu mjerne sposobnosti uvelike doprinose povećanju mjerne nesigurnosti. Sustav za opterećivanje ima mali doprinos mjernoj nesigurnosti ako je vrijednost sile unutar dopuštenih granica odstupanja sukladno normi. Procjena i proračun mjerne nesigurnosti mjerenja tvrdoće uvelike ovisi o poznavanju mjerne sposobnosti tvrdomjera na kojem se provodi mjerenje, te zahtjeva iskustvene i znanstvene prosudbe pri njenom određivanju.

LITERATURA

[1] JCGM 200:2008 Međunarodni mjeriteljski rječnik – Osnovni i opći pojmovi i pridruženi nazivi (VIM); DZM, Zagreb, 2009.

[2] EA 10-16, Guidelines on the Estimation of Uncertainty in Hardness Measurements, 2001.

[3] http://www.svijet-kvalitete.com/index.php/umjeravanje/1149-umjeravanje-i-sljedivost-rezultata-mjerenja

[4] HRN EN ISO 6507-2: Metallic materials - Vickers hardness test - Part 2: Verification and calibration of testing machines

[5] HRN EN ISO 6507-1: Metallic materials - Vickers hardness test - Part 1

INVESTIGATION OF POSSIBILITIES OF APPLICATION OF NONLINEAR ELASTIC WAVE SPECTROSCOPY FOR DETECTION OF TURBINE CONDENSER'S COOLING TUBES DAMAGE

Otto Bajana, Patrik Štefko, Andrea Adamčíková, Peter Petrík

Institute of Materials and Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Detection of the level of material damage is a very important issue in both maintenance and determination of operational lifetime of various components and constructions (such as power plants). This article contributes to the exploration of the less time demanding methods of the non-destructive material testing. The possible applications of the nonlinear elastic wave spectroscopy in the detection of material damage (corrosion, erosion) of cooling tubes of turbine condenser were studied. The method is based on simultaneous influence of two excitation waves, each of different frequencies, on material and on consecutive monitoring of their harmonic, cumulative, and differential frequencies. The experiment was carried out on a model of bank of condenser tubes with the dimensions and chemical composition corresponding to those of the actual power plant turbine condenser.

Keywords: *nonlinear elastic wave spectroscopy, corrosion, erosion, turbine, cooling tubes*

Corresponding author: Peter Krizik, ummskriz@svaba.sk

INTRODUCTION

Non-destruction testing has important role in process of early detection of damages and its localization. Detection of the level of material damage is a very important issue in both maintenance and determination of operational lifetime of various components and constructions (such as power plants).

The requirements for reducing the operating costs led to the search for new methods of minimizing the time required for the closures. One of the effective methods in laboratory conditions for successful detection of defects in material is nonlinear elastic waves spectroscopy (NEWS). The literature notes high sensitivity to defects like corrosion and crack of different materials (metal, composite, Plexiglas, sandstone, concrete) for samples and shaped parts of smaller dimensions [1].

This paper is focused on investigation possibility of using one method nonlinear elastic waves spectroscopy (NEWS), called modulation waves spectroscopy (NMWS) for investigation operational material damage of coolant tubes of power plant steam turbine condenser under realistic conditions during closure.

The theoretical description of the method

Materials without damage (e.g. aluminum, steel or Plexiglas) showed very small signs of nonlinear responses, which are difficult to measure. Non-linearity is on the atomic / molecular level. This non-linear behavior is known and described by classical nonlinear acoustic theory. The level of non-linearity in the elastic response of material containing the structural damage is much greater than the material without damage[1-2]. Material damage causes nonlinear distortion of waves spread in the material. This behavior causes spectral changes, what are the symptoms that may indicate the presence of defects. This is the basis for a set of methods called Nonlinear Elastic Wave Spectroscopy (NEWS), which are particularly sensitive to detect the progression of damage in materials.

One of these methods Nonlinear Wave Modulation Spectroscopy (NWMS), this is discussed in this paper.

This method consists of sample excitation by frequencies f_1, f_2 concurrently and monitoring response of harmonics $2f_1$, $3f_1$,…and intermodulation products of 1st resp. 2nd order $f_2 \pm nf_1$, where n is 1 or 2, the size indicate increase of nonlinearity caused by material damage.

The method is based on the classic model of non-linearity, which is based on the relationship between deformation ε and strain σ:

$$\sigma = \int K(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$K(\varepsilon) = K_0 [1+\beta\varepsilon+\delta\varepsilon^2]$$

Where K_0 is linear modul of elasticity β and δ are parameters of quadratic resp. cubic nonlinearity.

The amplitudes of the harmonic and intermodulation components of the spectrum depend on the amplitudes of excitation signals A_1, A_2.

It was shown in [3] that the amplitude of the first-order intermodulation products A ± and 2ndorderA2 ± are in these relations:

$A_{\pm} = C_{\beta} A_1 A_2$

$A_{2\pm} = C_{\beta\delta} A_1^2 A_2$

C_{β} is a constant proportional to parameter of quadratic nonlinearities.

$C_{\beta\delta}$ is a constant proportional to parameter of quadratic and cubic nonlinearities.

Similar relations can be also written for other harmonics.

EXPERIMENT

The model of the steam condenser´s tubes bundle of the low-pressure stage of steam turbine at a scale of 1: 1 from the real material tube (Figure 1) has been created to verify the possibility of using nonlinear wavelength modulation spectroscopy for damage detection.

Two identical sensors of type DAKEL MDK13were installed at the end of the test tubes as pulse emitters. Pulse emitters were excited through coaxial cable by two signals from RIGOL DG 1022A generator (Figure 2).

The same type of piezoelectric sensors were installed on the opposite end of monitored tube for acquisition of a response signal. Acoustic coupling was ensured by agents and sound conductive petrolatum.

Analyzer DAKEL XEDO transports the signal from the sensors through of coaxial cable. Software controls recording and analysis of acoustic signals in time and frequency domain on the control computer (Figure 3).



Figure 1: Testing stand of condenser tubes



Figure2: Pulser emitters with RIGOL generator



Figure 3: Analyser DAKEL XEDO with control computer

Due to absence of any previous experiences with measurements on long distance, it was necessary to perform testing experiments of signal propagation after manufacture and installation of the experimental stand. Pen-tests were done to determine sensibility of sensors and analyzer. Next, experiments were performed with different frequencies and amplitudes of the excitation signal. Test measurements were evaluated and were selected frequencies of excitation signals f_1 = 130 kHz and f_2 = 300 kHz. Gradually the measurements for the amplitude of drive sinus signals A_1 = 2 – 20$V_{PP}$and A_2 = 2, 4, 6V_{PP} were performed. Amplification of scanned signal was optimized because of minimize distortion during measurements. Measurement was performed on the tubes without damage and afterwards artificial defects were created to simulate real damage of tubes according to damage types originating during operation (see Figure 4). The same measurements were performed on that artificially damaged tube. DaeMon and DaeShow are application used for signals scanning. Afterwards was used MATLAB to data processing.

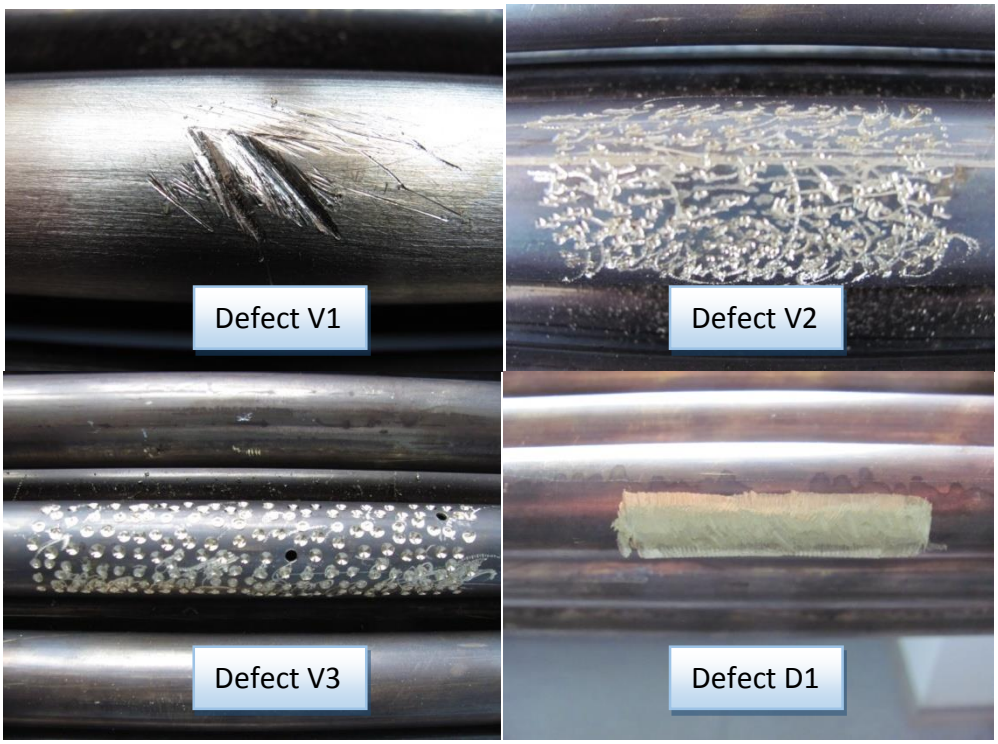


Figure 4: Simulation of tube damage

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 5 shows fast Fourier transformation (FFT) response signal of tube number 2 without damage and with damage V2. Tube was excited by sinusoidal signal at frequencies f_1 = 130 kHz and f_2 = 300 kHz with amplitude 12 Vpp. System shows nonlinear response also in state without damages, there is presence of harmonic and intermodulation products $2f_1$,$3f_1$, f_2+-f_1, f_2+-$2f_1$.

We consider, significant source of nonlinearity can be not exactly defined bedding of tubes in supports due to manufacturing tolerances (from solid to quasi loose fit), except of material defects.

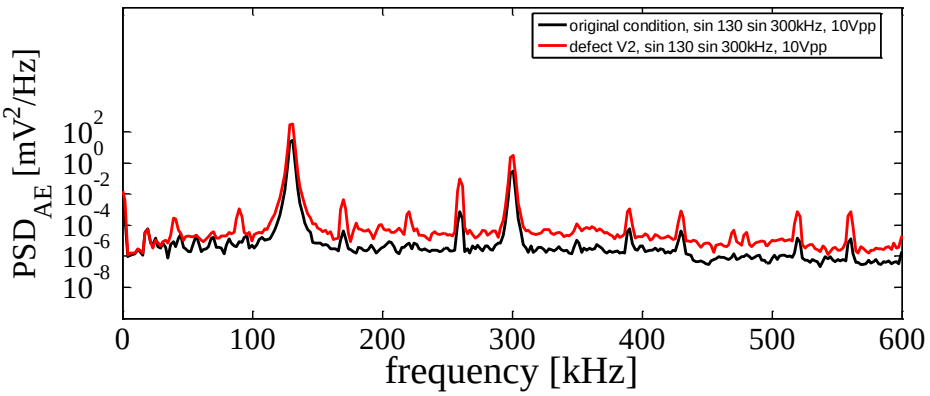


Figure 5: Example of comparison response signal in frequency area (FFT) on tube without damage and on tube with defined damage type V2.

Magnitude of a response was considerably affected by clamping of sensors or pulser emitters (treatment of contact surface, application of binding medium, contact force).For

that reason we used RMS of time domain response as a comparative level for different damages matching instead of a generator exciting voltage.

Figure 6 shows a graphical dependence of selected harmonic and intermodulation products for the responses of "undamaged" tubes and for different types of damage.

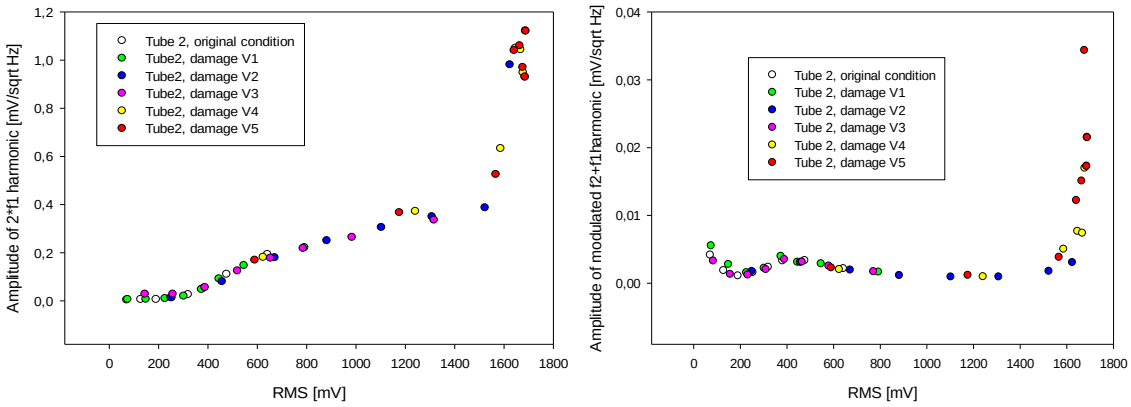


Figure 6: Response for different types of a damage

Similar trend was measured for the other harmonic and intermodulation products.

The measured responses were not significantly affected by applied mechanical damage including operational V3 serious damage with tube perforation. Scattering at lower RMS values is caused by measurement error due to noise and at high values of analyzer excitation.

Due to minimize the impact of mounting of the sensor on the measurement accuracy, we repeated measurements on the tube number 4 with mechanically fixed clamped pulse emitters and sensors. In addition, we removed the already damaged tube from bundle no. 2 in order to eliminate its impact on other measurements.

We applied the cumulative damage D1 to D3 type- loss of wall material (D2 and D3 were the type of damage D1 according to Figure 4).

Damage D2 was applied at the end area of the measuring model, where also were placed excitation sensors. Damage D1 and D3 were created in the middle of the model.

The measurements have been carried out separately for the excitation sensors 130- 300 kHz and300 - 130 kHz spatial arrangement, relative to signal propagation direction. Sensors location had an effect on changing the character of the response with increase/ suppression of amplitudes for different harmonics and intermodulation components. (Figure 7)

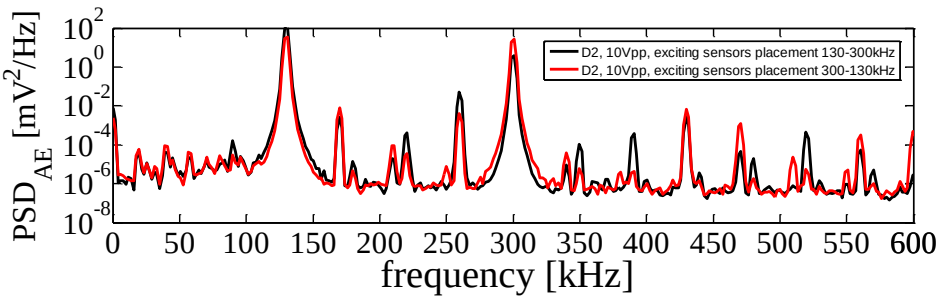


Figure 7: Comparison of driving sensor location effect on response for identical driving signals.

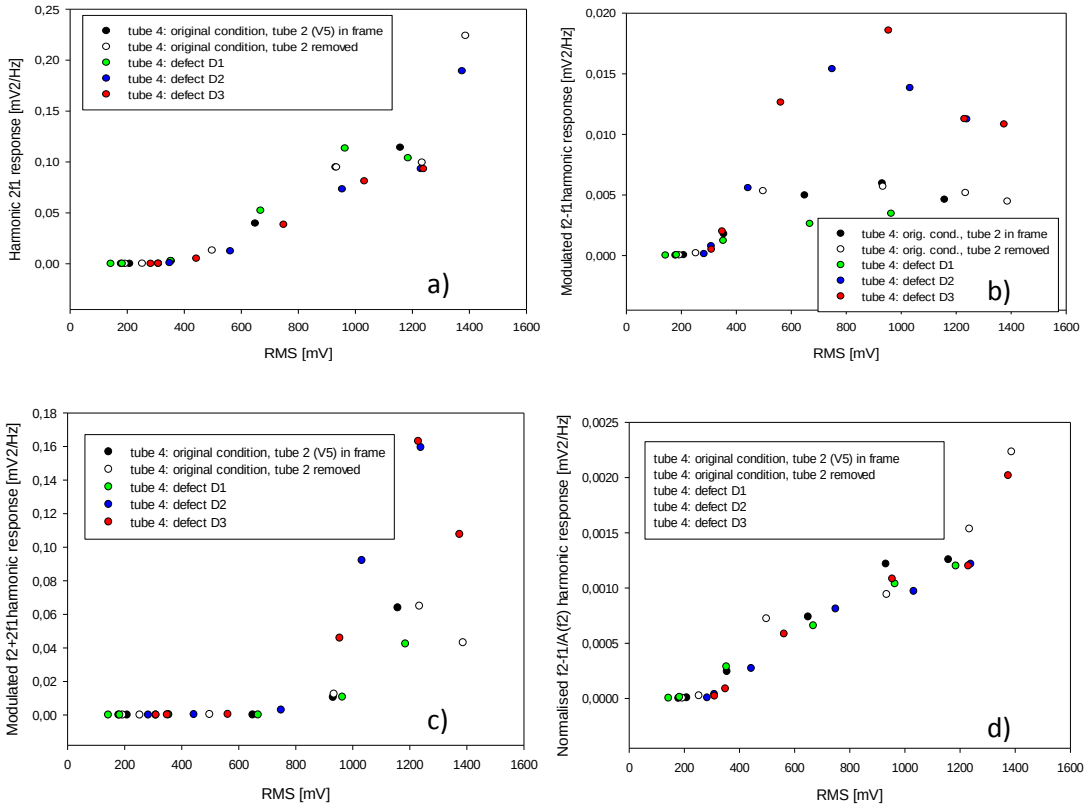


Figure 8: Response on tube no.4 for selected harmonic and intermodulation products and sensors location 130 - 300 kHz.

Results of repeated measurements show the change of response character after application of damage mainly on intermodulation products of 1st and 2nd grade. However, as can be seen on graph (Figure 8d) (there is intermodulation f_2-f_1 response normalized with amplitude of response at excitation frequency f_2) it is also related to the change of transmission resonance frequency, what mention possible effect of nonlinearities caused by construction of tube bedding (change tube bedding as effect of process of creating mechanical damage and subsequent attenuation or increase of ~~transport of some resonant frequency~~ response at different frequencies).

For further progress in this application, it would be necessary to perform measurement by more precise measurement systems (noise ratio and dynamic range, frequency range of sensors and pulse emitters) as well as measurements on tubes firmly clamped at both ends only to reconsider the effect of nonlinearities related to tube overpass seating.

CONCLUSIONS

Realistic model of steam turbine condenser was tested for the possibility to use modulation spectroscopy of elastic waves (NMWS) for detecting of operational material damage of cooling tubes for pitting defects, loss of material, tube perforation.

Condenser model shows nonlinear response also in state without tube damage (manufacture defects and effect of tube bedding).

The difference between the measured responses for various damages were not significant considering apparatus measurement errors.

Operationally significant damage V3 (tube perforation d = 3 mm) had not a significant effect on change of system response.

Location of excitation sensor affected the character of the response (increase/ suppression amplitudes of various harmonics and intermodulation products).

According to the effect of the change in various frequency components on excitation for applied defects, there is significant effect of nonlinearities resulting from quasi-cantilevered tube bedding, what overlaps effect our applied damages.

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]. K. Van Den Abeele, P. Johnson, and A. Sutin. 'Nonlinear elastic wave spectroscopy (NEWS) techniques to discern material damage, Part I: nonlinear wave modulation spectroscopy (NWMS)', Research in nondestructive evaluation, 12(1):17–30, 2000.

[2] K. E-A. Van Den Abeele, A. Sutin , J. Carmeliet , P. A. Johnson. 'Micro-damage diagnostics using nonlinear elastic wave spectroscopy (NEWS)', NDT&E International 34 (2001)

[3] J. Kober, Z. Převorovský. 'Hodnocení průběhu korozního poškození metodami akustické emisea nelineární ultrazvukové spektroskopie',Czech Society for Nondestructive Testing,NDE for Safety / DEFEKTOSKOPIE 2011 (zborník)

[4] J. Kober , Z. Prevorovsky. 'Nondestructive evaluation of corrosion damage of Al-alloys by in-situ AE monitoring and nonlinear elastic wave spectroscopy testing', 6th NDT in Progress 2011, International Workshop of NDT Experts, Prague, 2011

[5] M. Korenska, M. Matysik. 'Non-linear Ultrasonic Spectroscopy as an Assessment Tool for the Structure Integrity of Concrete Specimens',Transactions on transport sciences, Volume 3, Number 1, 2010

[6] J Hettler, J Kober, Z Převorovský. 'Monitorování rozvoje poškození v betonových dílcích pomocí metod nelineární spektroskopie elastických vln' (Monitoring of the damage evolution in concrete slabs by means of nonlinear elastic wave spectroscopy), Czech Society for Nondestructive Testing, NDE for Safety / DEFEKTOSKOPIE 2012

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE CORROSION RATE OF MULTIPHASE STRUCTURAL STEELS IN ACIDIC MEDIUM

UTJECAJ TEMPERATURE NA BRZINU KOROZIJE VIŠEFAZNIH KONSTRUKCIJSKIH ČELIKA U KISELOM MEDIJU

Anita Begić Hadžipašić, Boris Maltar

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

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Temperatura je vrlo utjecajan činitelj koji utječe na pojavu i brzinu razvoja korozije kod svih metala koji su skloni koroziji, pa time i kod modernih višefaznih konstrukcijskih čelika (TRIP-čelika). U radu je proučavana elektrokemijska korozija modernih višefaznih konstrukcijskih čelika u kiselom mediju, pri povišenim temperaturama. Provedena istraživanja i prikazani rezultati pokazuju da je funkcionalna ovisnost razvoja korozije i navedenih utjecajnih činitelja direktna i jaka.
Metodom potenciodinamičke polarizacije metala i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom ispitanih TRIP-čelika u kiselom mediju pri temperaturi od 20 °C korozijski otpornijim se pokazao uzorak K, dok se pri višim temperaturama pokazao korozijski otpornijim uzorak J. O tome svjedoče manji iznosi brzine korozije i veće vrijednosti otpora prijenosu naboja. Također, većoj korozijskoj otpornosti uzorka J pridonosi povoljnija mikrostruktura s više zaostalog austenita, drugačiji koncept očvršćavanja te veći sadržaj kroma u njegovom kemijskom sastavu.

Ključne riječi: *TRIP-čelik, elektrokemijska korozija, brzina korozije, impedancija, temperatura*

Abstract

Temperature is a very influential factor affecting the occurrence and speed of development of corrosion of all metals that are prone to corrosion, and therefore also in modern multiphase structural steels (TRIP-steels). In this paper, the electrochemical corrosion of modern multi-phase structural steels in an acidic environment at higher temperatures was studied. The conducted investigations and the given results show that the functional dependence between the corrosion rate and mentioned influential factors is direct and strong.
By method of potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy of examined TRIP-steels in acidic medium at a temperature of 20 ° C, sample K showed a higher corrosion resistance, whereas at higher temperatures sample J showed higher corrosion resistance. This is evidenced by smaller amounts of corrosion rate and higher values of charge transfer resistance. Also, to better corrosion resistance of the sample J contributes a favorable microstructure with more residual austenite, a different strengthening concept and higher chromium content in its chemical composition.

Keywords: *TRIP-steel, electrochemical corrosion, corrosion rate, impedance, temperature*

Corresponding author: Anita Begić Hadžipašić, begic@simet.hr

UVOD

Korozija (lat. *corrodere* = nagristi) je nenamjerno trošenje konstrukcijskih materijala usljed kemijskog, mehaničkog i biološkog djelovanja okoliša (plinova, para ili kapljevina) [1]. Iz razloga nastanka velikih šteta potrebno je proučavati mehanizme nastajanja i razvoja korozije, utjecaje pojedinih faktora, te funkcionalne ovisnosti utjecajnih veličina [1-3]. U tu svrhu provode se laboratorijska i druga istraživanja koja mogu dovesti do spoznaja koje objašnjavaju i daju odgovore na postavljena pitanja. Zbog iznimne važnosti korozije na trajnost i uporabljivost strojnih dijelova i uređaja, potrebno je također proučavati zaštitne sustave i njihova svojstva kao protumjeru za ublažavanje šteta od korozije [2-6].

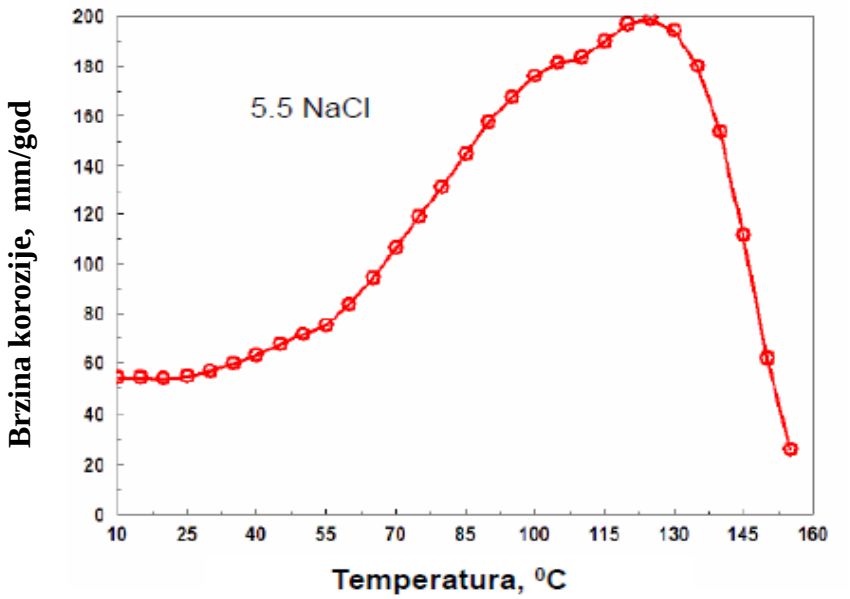
Poznavanje fizikalno-kemijskih značajki ubrzavanja brzine korozije metala je izuzetno važno za dugoročno predviđanje njegovog korozivnog ponašanja[6,7] . Mnoga različita znanstvena istraživanja su provedena u tu svrhu. Sve pojavne oblike korozije se već dugo i detaljno istražuje [1-10]. Nažalost, rezultati se još uvijek najčešće potpuno ne poklapaju s realnim mjerenjima, što samo govori o koliko se kompleksnom problemu radi, i koliko raznih utjecajnih činitelja utječe na proces. Brzina kemijskih reakcija ovisi o temperaturi, tlaku i koncentraciji tvari koje sudjeluju u reakciji. Općenito, brzina kemijske reakcije se povećava kako temperatura raste, na način kako to opisuje Arrhenius-ov zakon [11]:

$$\log K = \mathbf{A} - \mathbf{C}/\boldsymbol{T} \qquad (1)$$

gdje su A i C konstante, T je apsolutna temperatura medija, a K je konstanta brzina reakcije. Određeni mehanizmi korozije uključuju reakciju površine metala s kisikom. Primarna svrha svih istraživanja je utvrditi u kojoj mjeri su brzine korozije raznih metala ovisne o temperaturi i sadržaju kisika, za različite medije (elektrolite) [11]. Za veličinu ovisnosti brzine korozije o temperaturi ključan je koeficijent difuzije kisika koji ovisi o temperaturi medija [7]. S porastom temperature raste koeficijent difuzije kisika, što uzrokuje tendenciju porasta brzine korozije s temperaturom.

Za legure čija otpornost na koroziju ovisi o pasivnom filmu (zaštitnom sloju), učinci temperature mogu biti izraženiji [11]. Na povišenim temperaturama topljivost kisika potrebna za rast sloja zaštitnih oksida na površini metala, koji se tvori na mnogim pasivnim materijalima, se smanjuje i reakcije koje uzrokuju smanjenje ili razbijanje zaštitnog sloja će se ubrzavati s povećanjem temperature. Otpornost na koroziju nehrđajućih čelika, na primjer, ovisna je o tome kako se kisik kombinira s komponentama u leguri tvoreći čvrsti, zaštitni sloj oksida (rjeđe sulfida) na površini metala. Mnogi nehrđajući čelici imaju tzv. "kritičnu temperaturu rupičaste (*pitting*) korozije" u morskoj vodi koja se nalazi unutar raspona temperatura koje se pojavljuju u morskoj void [12]. U hladnim vodama ne nastaje rupičasta korozija, ali u toplijim vodama su takvi metali na tu pojavu osjetljivi. Kako se povećava temperatura, topljivost kisika u vodenoj otopini se smanjuje, sve dok se na temperaturi vrenja sav kisik ne ukloni iz medija, što djeluje na smanjenje brzine korozije.

Utjecaj na meki čelik pokazuje da se brzina korozije otprilike udvostručuje za svaki porast temperature od 30°C, sve do maksimalne temperature na oko 80°C. Brzina tada opada u otvorenom sustavu, jer smanjenje mogućnosti topljivosti kisika postaje najvažniji faktor. U zatvorenom sustavu, gdje kisik ne može pobjeći, brzina korozije će i dalje rasti neograničeno s temperaturom, sve dok sav kisik ne bude potrošen u procesu [12]. Na slici 1 prikazan je dijagram promjene brzine korozije s temperaturom. Graf se odnosi na konstrukcijski čelik u vodenoj otopini 5,5 % NaCl.



Slika 1. Promjene brzine korozije s temperaturom medija (elektrolita) [13]

Cilj ovog rada je proučavanje utjecaja temperature na brzinu korozije višefaznih konstrukcijskih (TRIP) čelika u kiselom mediju.
Stoga, u radu je proučavana elektrokemijska korozija modernih višefaznih konstrukcijskih čelika u kiselom mediju 0,5M H_2SO_4, pri povišenim temperaturama (20, 35 i 50°C). Područje razmatranja je vrlo važno iz praktičkih razloga, zbog vrlo širokog područja primjene čelika općenito, vrlo velikih šteta zbog uništenja opreme i strojnih dijelova, i posljedično velikih troškova održavanja koje zaštita od korozije zahtijeva.

MATERIJALI I METODE

Uzorci

Uzorci su pripremljeni iz dvije vrste čeličnih traka višefaznog TRIP-čelika dobivenog posebnim termomehaničkim postupcima. Radi preglednosti uvida u kvalitetu ispitanih materijala, u tablicama 1 i 2 dan je prikaz njihova kemijskog sastava i mehaničkih svojstava. Uzorci J i K predstavnici su TRIP-čelika dobivenog posebnim termomehaničkim postupcima, koji daju dobra mikrostrukturna obilježja zahvaljujući tzv. TRIP-efektu, tj. efektu transformacijom inducirane plastičnosti (EN 10336) [14]. Kod uzoraka J i K promatranih TRIP-čelika radi se o nisko legiranim čelicima različitog kemijskog sastava, a zajednički im je niski sadržaj sumpora i fosfora, čime se postiže smanjenje mogućnosti stvaranja uključaka i osigurava povećana čistoća i kvaliteta materijala.
Prema podacima iz tablice 2, vidljivo je da ovi TRIP-čelici pripadaju skupini visokočvrstih konstrukcijskih čelika, budući da posjeduju veliku vlačnu čvrstoću R_m [14]. K tome, karakterizira ih višefazna mikrostruktura dobivena kontroliranom termomehaničkom obradom (TMCP) i mikrolegiranjem, što omogućava veliku čvrstoću uz istovremeno povećanu sposobnost deformacije i mogućnost apsorbiranja visoke udarne energije (eng. *Stretch Efekt*). Stoga, ovi visokočvrsti konstrukcijski TRIP-čelici svoju su primjenu našli prvenstveno u automobilskoj industriji [14].

Tablica 1. Kemijski sastav ispitanih uzoraka TRIP-čelika (mas%) [14]

Kemijski element	Uzorak J	Uzorak K
C	0,2285	0,11
Mn	1,625	1,56
Si	0,178	1.18
P	0,017	0,009
S	0,0024	0,001
Al	1,427	0.054
N	0,0035	-
Cu	0,021	0,01
Nb	0,003	0,003
Ti	0,009	0,007
Mo	0,006	0,001
V	0,003	0,003
Cr	0,043	0,03
Ni	0,017	0,01
Sn	0,005	0,002
B	0,0003	-
As	0,006	0,003
Sb	0,012	-
Zr	0,003	-
Ca	0,0018	-

Tablica 2. Mehanička svojstva ispitanih uzoraka TRIP-čelika [14]

Oznaka uzorka	Granica razvlačenja R_e/MPa	Vlačna čvrstoća R_m/MPa	Istezljivost A/%	Kontrakcija Z/%
J	405	693	22,8	63,9
K	398	644	45,7	62,5

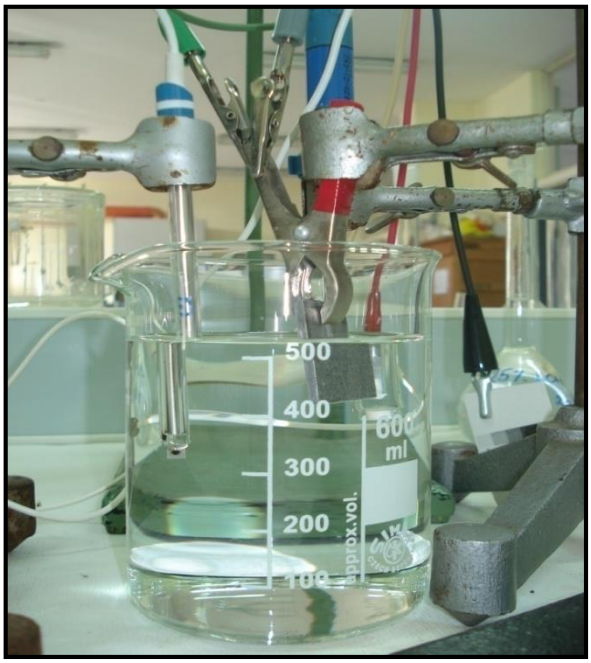
Metode ispitivanja

❖ Elektrokemijska ispitivanja (E_{corr}, EIS, Tafel)

✓ Određivanje korozijskog potencijala E_{corr}

Pri elektrokemijskom ispitivanju obično se mjeri vremenska promjena potencijala između elektroda galvanskog članka pomoću voltmetra kroz koji prolazi slaba električna struja. Za određivanje elektrodnog potencijala potrebno je mjeriti elektromotornu silu između radne elektrode i referentne elektrode poznatog i konstantnog potencijala, koja služi kao standard prema kojem se mjeri potencijal radne elektrode. U svrhu određivanja korozijskog potencijala E_{corr} ispitanih višefaznih konstrukcijskih čelika kao funkcije vremena, uzorci oblika pločice očišćeni su brusnim papirima gradacije No. 100, 220, 320, 400, 500 i 600, isprani u destiliranoj vodi i odmašćeni u etanolu. Zatim je uzorak kao radna elektroda jednim dijelom uronjen u medij 0,5 M H_2SO_4 u troelektrodnoj staklenoj ćeliji u kojoj su se nalazile zasićena kalomel elektroda (eng. *Saturated Calomel Electrode,* SCE),

kao referentna elektroda i Pt-elektroda kao protuelektroda, slika 2 [14-16]. Nakon toga pokrenuta je stabilizacija potencijala kod otvorenog strujnog kruga E_{ocp}, pomoću računalom upravljanog potenciostata/galvanostata („Parstat 2273“) u trajanju od 30 minuta. Sva elektrokemijska ispitivanja (E_{corr}, EIS, Tafel) za uzorke oznake J i K izvedena su u istoj aparaturi i pri temperaturama 20°C, 35°C i 50°C. Nakon stabilizacije E_{ocp} izvedena su elektrokemijska mjerenja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).



Slika 2. Troelektrodna ćelija za provođenje elektrokemijskih mjerenja

Određivanje korozijskih parametara primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)

Jedna od metoda mjerenja korozijskih parametara koja se temelji na primjeni izmjenične struje je elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS), koja se zasniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. U svrhu istraživanja granice faza elektroda/elektrolit, izvedeno je mjerenje impedancije u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz s amplitudom sinusoidnog napona u iznosu od 5 mV. Parametri impedancije analizirani su pomoću softvera ZSIMPWin 3.21. primjenom odgovarajućih modela električnog kruga [14-16]. Za svaki uzorak izvedena su dva impedancijska mjerenja, pri čemu je za obradu impedancijskih rezultata korištena srednja vrijednost dobivenih parametara impedancije. Nakon elektrokemijske impedancijske spektroskopije izvedena je potenciodinamička polarizacija ispitanih TRIP-čelika u mediju 0,5 M H_2SO_4.

Određivanje korozijskih parametara primjenom metode Tafelove ekstrapolacije

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućuje primjenu različitih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC tehnike) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC tehnike) [1,9]. Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja, potenciostatička i galvanostatička polarizacija. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon te na temelju anodnih i katodnih krivulja dobivanje slike o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Na potenciostatičkoj polarizaciji zasniva se više metoda za određivanje brzine korozije, kao što su Tafelova ekstrapolacija i određivanje polarizacijskog otpora. U ovom radu izvedena je potenciodinamička polarizacija u području potencijala od -250 mV do +250 mV vs E_{corr}, uz brzinu promjene potencijala od 5 mV/s, a korozijski parametri su određeni pomoću softvera PowerCorr™ primjenom Tafelove metode ekstrapolacije i Faradayevih zakona [15,16].

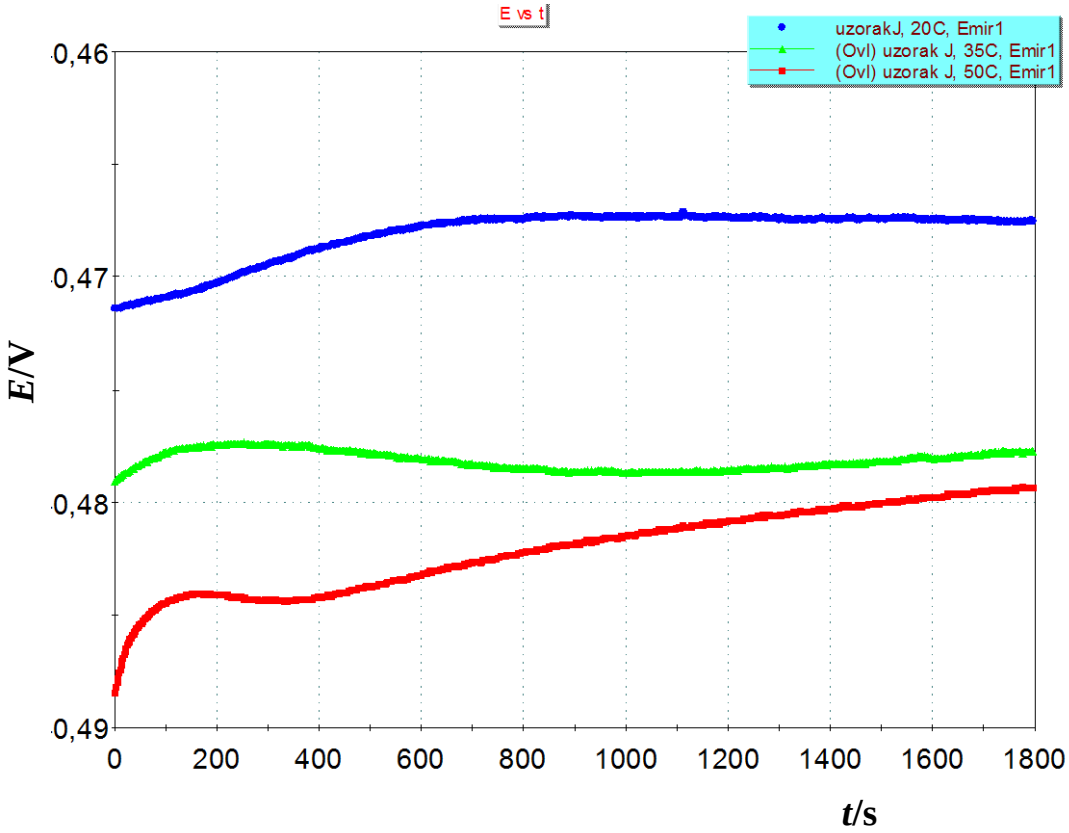
Metalografska ispitivanja

U svrhu ispitivanja mikrostrukture višefaznih konstrukcijskih čelika, metalografski se moraju pripremiti uzorci. Uzorci su metalografski pripremljeni tako da su izrezani uzdužno i poprečno na smjer valjanja te sprešani u konduktivnu masu pomoću uređaja za vruće prešanje uzoraka (SimpliMet® 1000) [14]. Nakon toga, uzorci su strojno izbrušeni (u raznim gradacijama No. 100, 220, 320, 400, 600 i 800, prema svrhi) i ispolirani (suspenzija Al_2O_3 u vodi) na automatskom uređaju za brušenje i poliranje (Büehler) te isprani destiliranom vodom i odmašćeni u etanolu. Tako pripremljeni uzorci promatrani su na optičkom mikroskopu s digitalnom kamerom (Olympus GX 51) i sustavom za automatsku obradu slike (AnalySIS® Materials Research Lab) u svrhu pronalaženja uključaka. Nakon mikrografije uključaka, uzorci su nagriženi u nitalu (5%-tna HNO_3 u etanolu) te su snimljene njihove mikrostrukture [14,17].

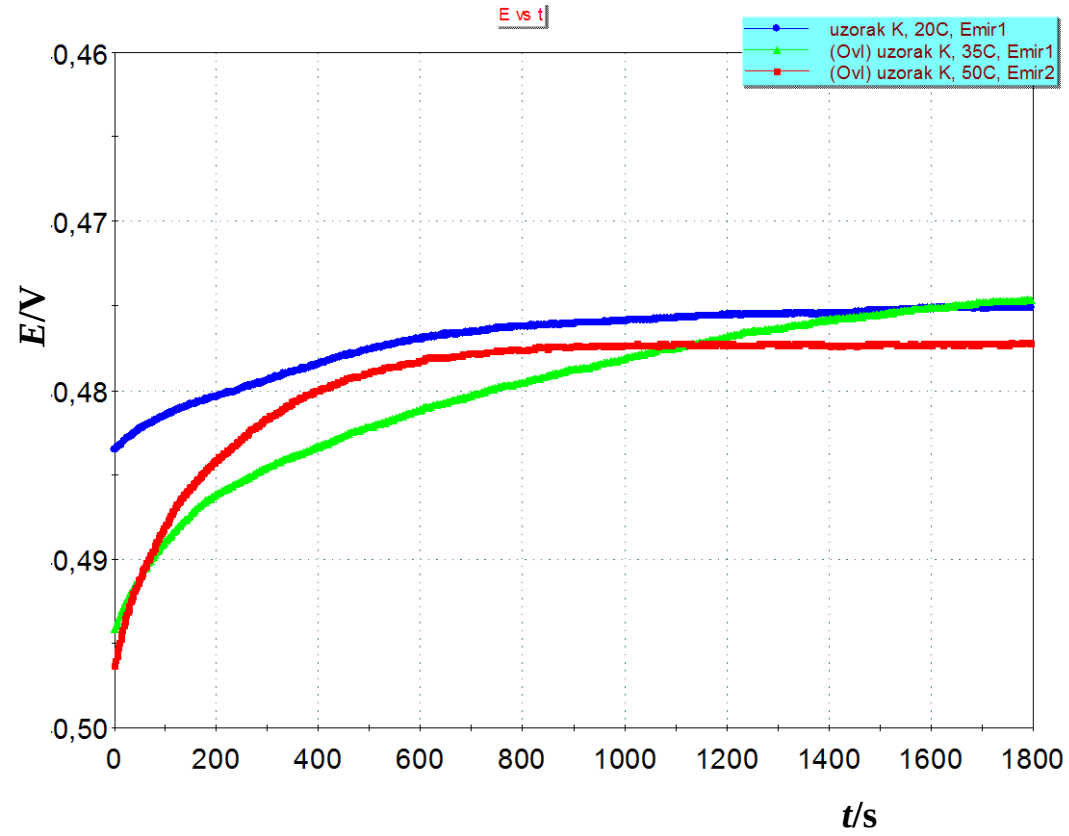
REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu su primijenjene i DC- i AC-tehnike u cilju određivanja korozijske otpornosti ispitanih konstrukcijskih čelika. Nakon mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ocp}, a u cilju istraživanja granice faza elektroda/elektrolit i dobivanja informacija o kinetici korozije ispitanih višefaznih čelika u kiselom mediju pri različitim temperaturama, izvedena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija pri potencijalu otvorenog strujnog kruga.

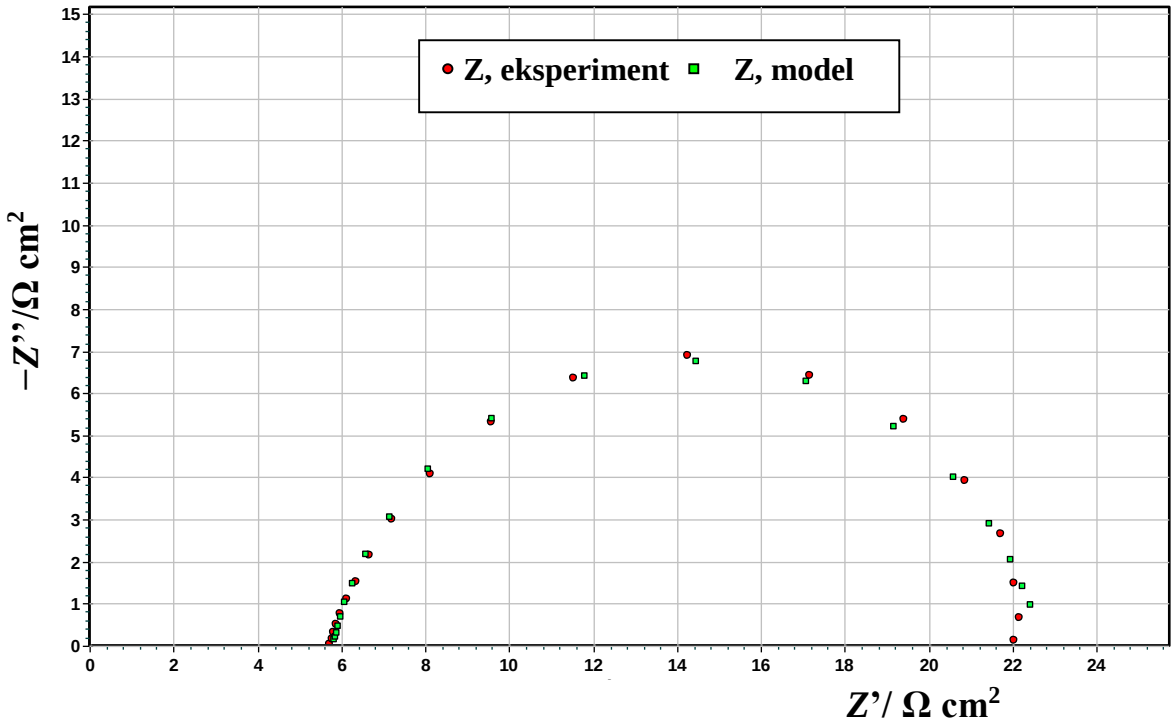
Ovisnosti potencijala kod otvorenog strujnog kruga o vremenu za ispitane konstrukcijske čelike u kiselom mediju pri različitim temperaturama prikazane su na slikama 3 i 4. Dobiveni Nyquistovi EIS-spektri za ispitane višefazne konstrukcijske čelike pri različitim temperaturama i njihove analize provedene su primjenom odgovarajućeg modela električnog kruga, što je prikazano na slikama 5-10. Modeliranjem EIS spektara dobiveni su parametri impedancije otpor elektrolita R_{el}, konstantno fazni element dvosloja Q_{dl}, mjera heterogenosti površine n i otpor prijenosu naboja R_{ct} te su navedeni u tablicama 3 i 4.



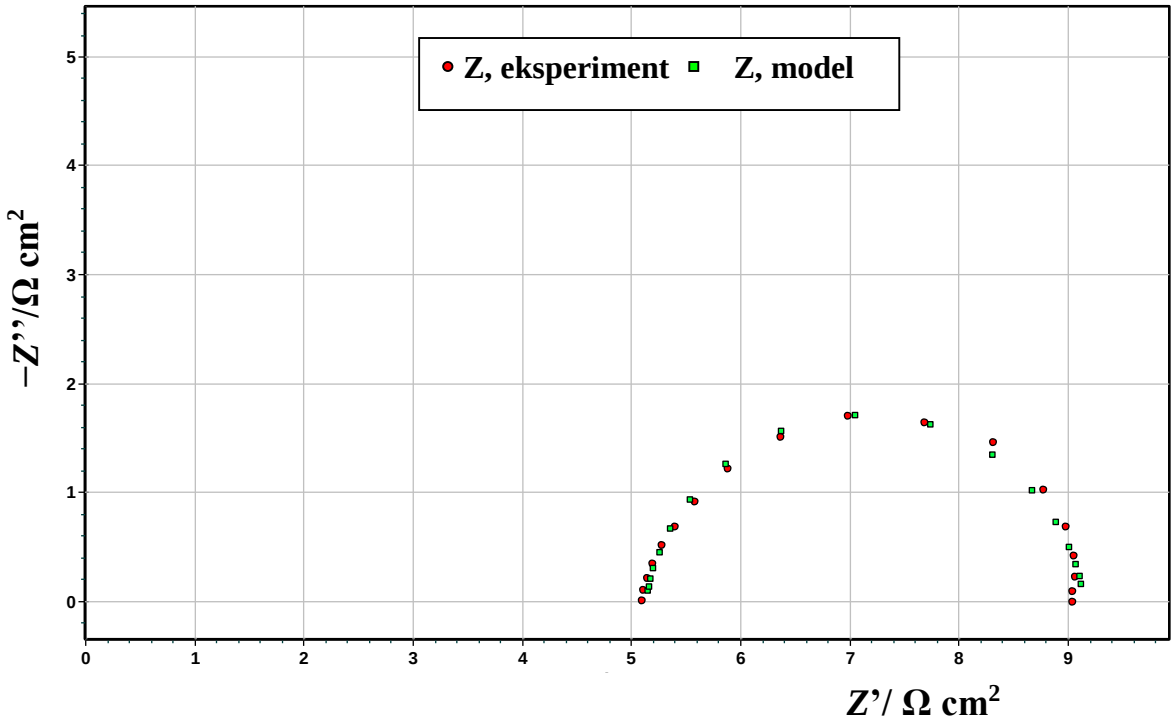
Slika 3. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za TRIP-čelik oznake J u mediju 0,5 M H_2SO_4 pri različitim temperaturama



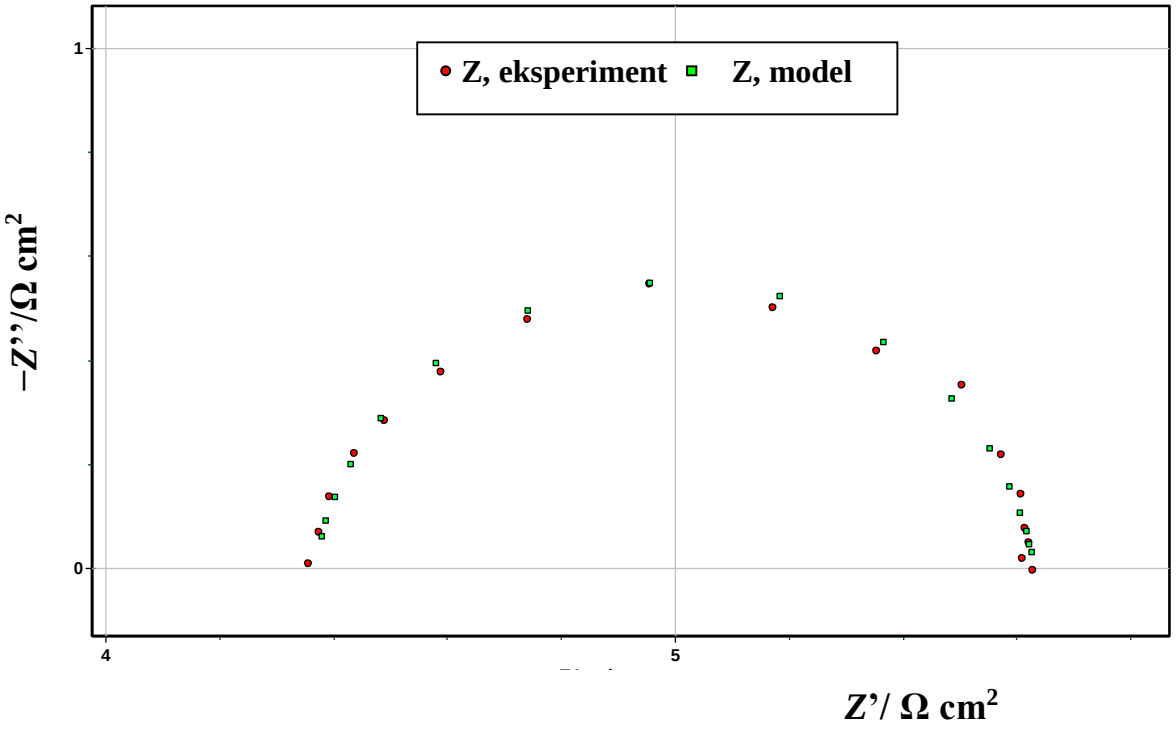
Slika 4. Ovisnost mirujućeg potencijala o vremenu za TRIP-čelik oznake K u mediju 0,5 M H_2SO_4 pri različitim temperaturama



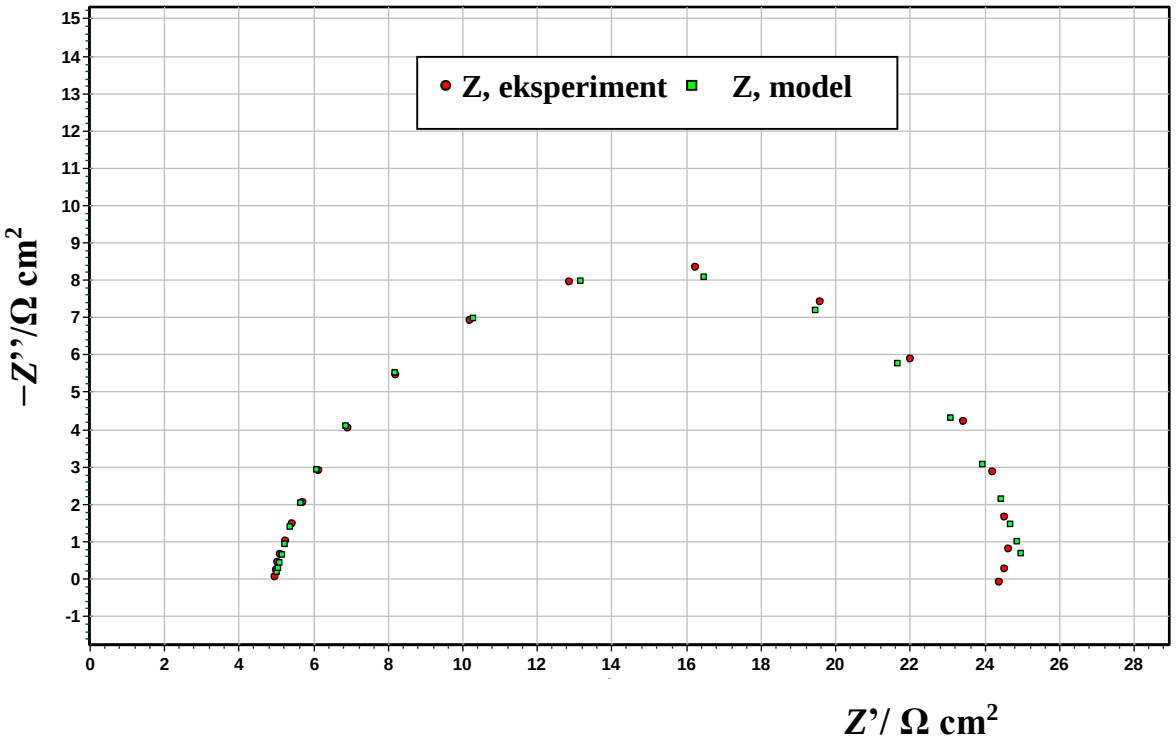
Slika 5. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake J u mediju 0,5 M H_2SO_4 i pri temperaturi od 20°C



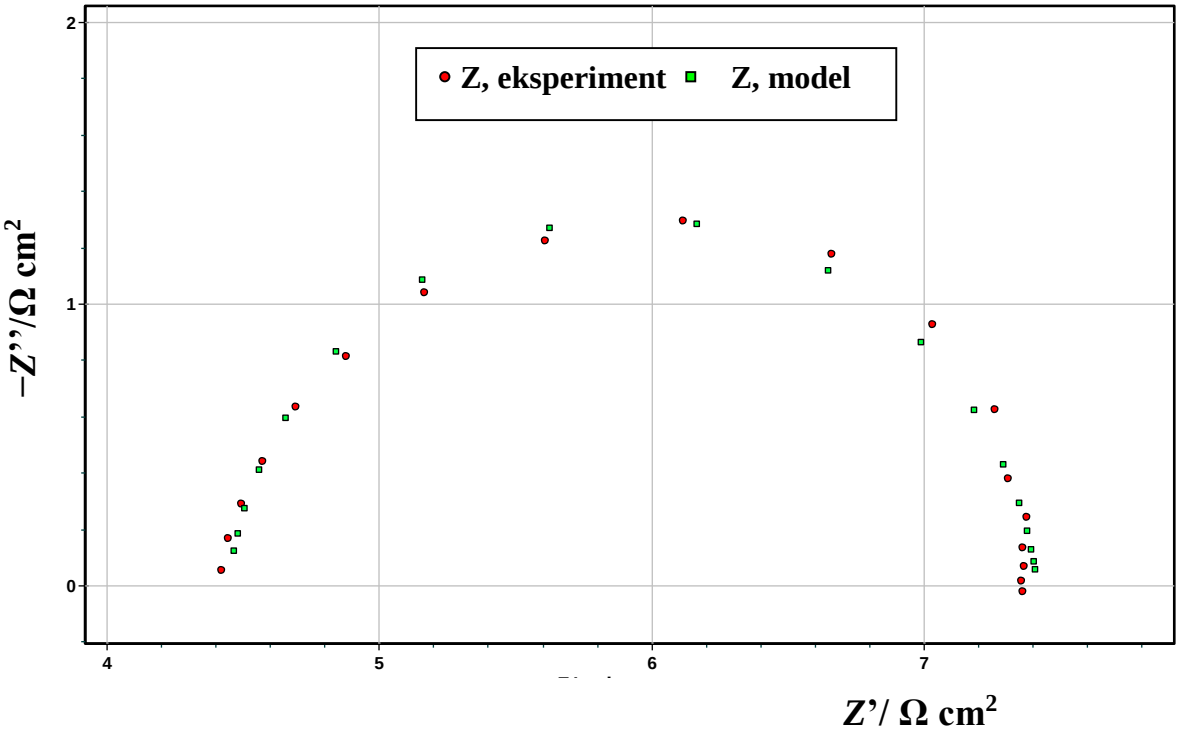
Slika 6. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake J u mediju 0,5 M H_2SO_4 i pri temperaturi od 35°C



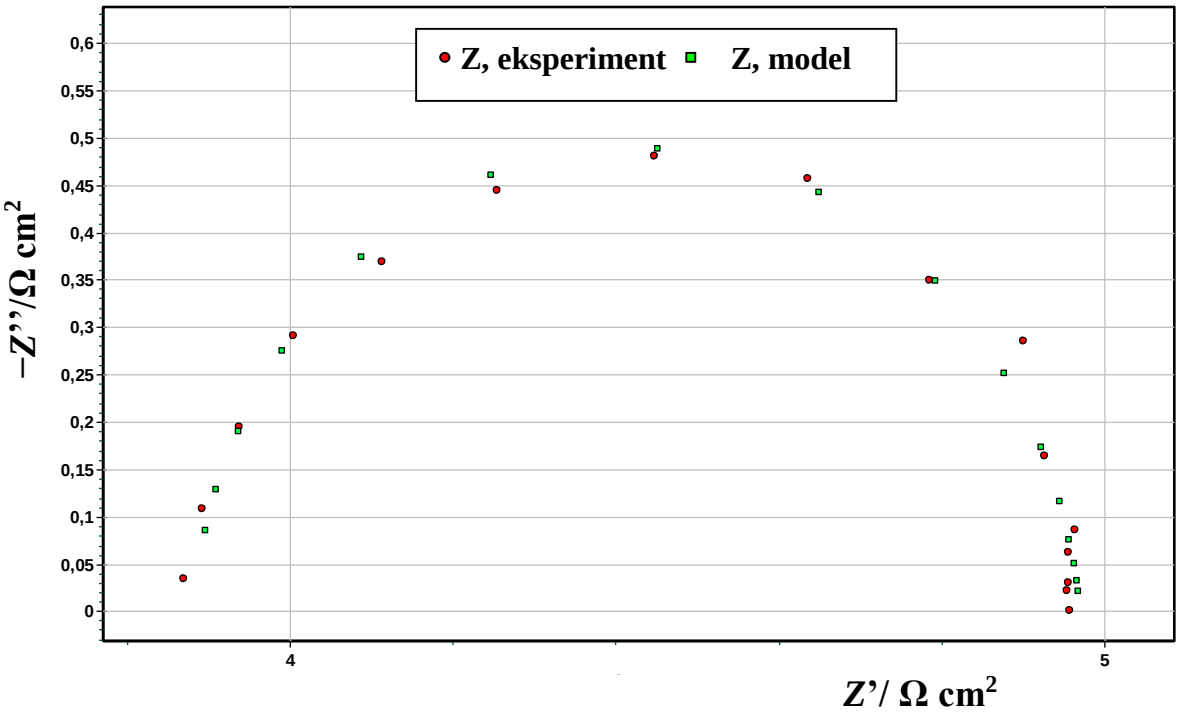
Slika 7. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake J u mediju 0,5 M H_2SO_4 i pri temperaturi od 50°C



Slika 8. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake K u mediju 0,5 M H_2SO_4 i pri temperaturi od 20°C



Slika 9. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake K u mediju 0,5 M H_2SO_4 i pri temperaturi od 35°C



Slika 10. Modeliranje dobivenog Nyquistovog EIS spektra za TRIP-čelik oznake K u mediju 0,5 M H_2SO_4 i pri temperaturi od 50°C

Tablica 3. Parametri impedancije ispitanog TRIP- čelika oznake J u mediju 0,5 M H_2SO_4 pri različitim temperaturama

P	T	E_{corr} vs. SCE	R_{el}	$Q_{dl}\times10^6$	n	R_{ct}
cm^2	°C	mV	Ωcm^2	$\Omega^{-1}s^n cm^{-2}$		$\Omega\ cm^2$
4,38	20	-465	5,78	332,3	0,86	16,88
	35	-470	5,13	538,4	0,90	4,02
	50	-475	4,37	1031,0	0,91	1,26

Tablica 4. Parametri impedancije ispitanog TRIP- čelika oznake K u mediju 0,5 M H_2SO_4 pri različitim temperaturama

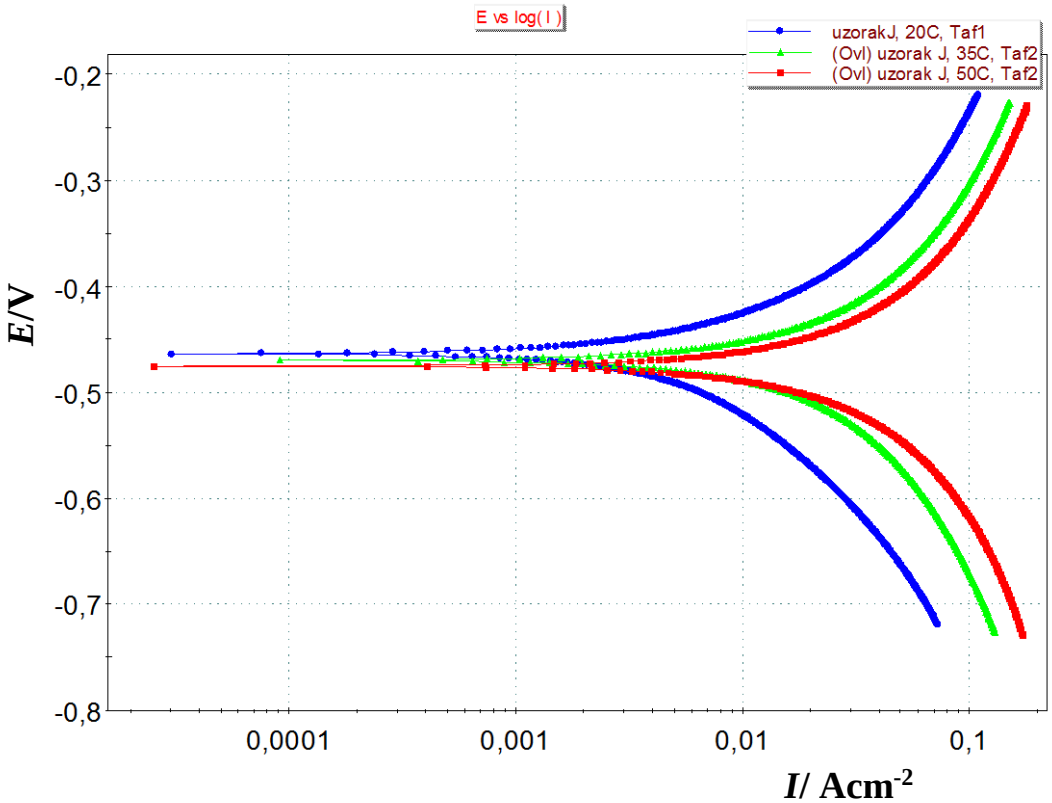
P	T	E_{corr} vs. SCE	R_{el}	$Q_{dl}\times10^6$	n	R_{ct}
cm^2	°C	mV	Ωcm^2	$\Omega^{-1}s^n cm^{-2}$		$\Omega\ cm^2$
4,07	20	-471	4,99	234,9	0,87	20,14
	35	-466	4,44	336,3	0,91	2,98
	50	-468	3,88	589,3	0,93	1,09

Promatrajući slike 3 i 4 može se uočiti da ispitani konstrukcijski TRIP-čelici brzo postižu svoj mirujući potencijal u kiselom mediju, tj. potencijal kod otvorenog strujnog kruga. Također, može se zamijetiti da ta vrijednost ne varira značajno ovisno o temperaturi. Na slikama 5-10 vidljivo je da se kod oba uzorka širina Nyquistovog polukruga smanjuje s povećanjem temperature, što upućuje na činjenicu da bi uzorci trebali pokazati najveću korozijsku otpornost pri najnižoj ispitanoj temperaturi. To potvrđuju činjenice dobivene modeliranjem impedancijskih Nyquistovih prikaza i dobivanjem impedancijskih parametara. Modeliranje EIS-spektara dobivenih u kiselom mediju izvedeno je za oba uzorka pomoću modela najjednostavnijeg ekvivalentnog električnog kruga R(QR). Iz slika 5-10 je vidljivo da se simulirane krivulje dobro podudaraju s eksperimentalnim krivuljama, pri čemu je registrirano odstupanje reda veličine 10^{-4}. Također se može uočiti da Nyquistovi impedancijski prikazi za oba ispitana konstrukcijska TRIP-čelika u kiselom mediju pokazuju samo jednu kapacitivnu petlju depresivnog karaktera. Zapravo, radi se o depresivnim polukrugovima s centrom iznad realne osi, što je karakteristično za čvrste elektrode, a pojava se objašnjava kombinacijom svojstava hrapavosti površine i nehomogenosti metalne elektrode [18]. U tom slučaju, otpor prijenosu naboja R_{ct} i kapacitet dvosloja C_{dl} vezani su paralelno pri čemu predstavljaju pasivni elektrodni sustav. Mjerenjem impedancije realnog sustava može doći do odstupanja vrijednosti kapaciteta od «čistog kapaciteta», zbog čega se umjesto kapaciteta, uvodi površinski konstantno fazni element dvosloja Q_{dl}. Takva novo uvedena vrijednost predstavlja kombinaciju svojstava povezanih sa stanjem površine i elektroaktivnim tvarima, R_{el} predstavlja nekompenzirani otpor elektrolita, a n mjeru heterogenosti površine elektrode [19].

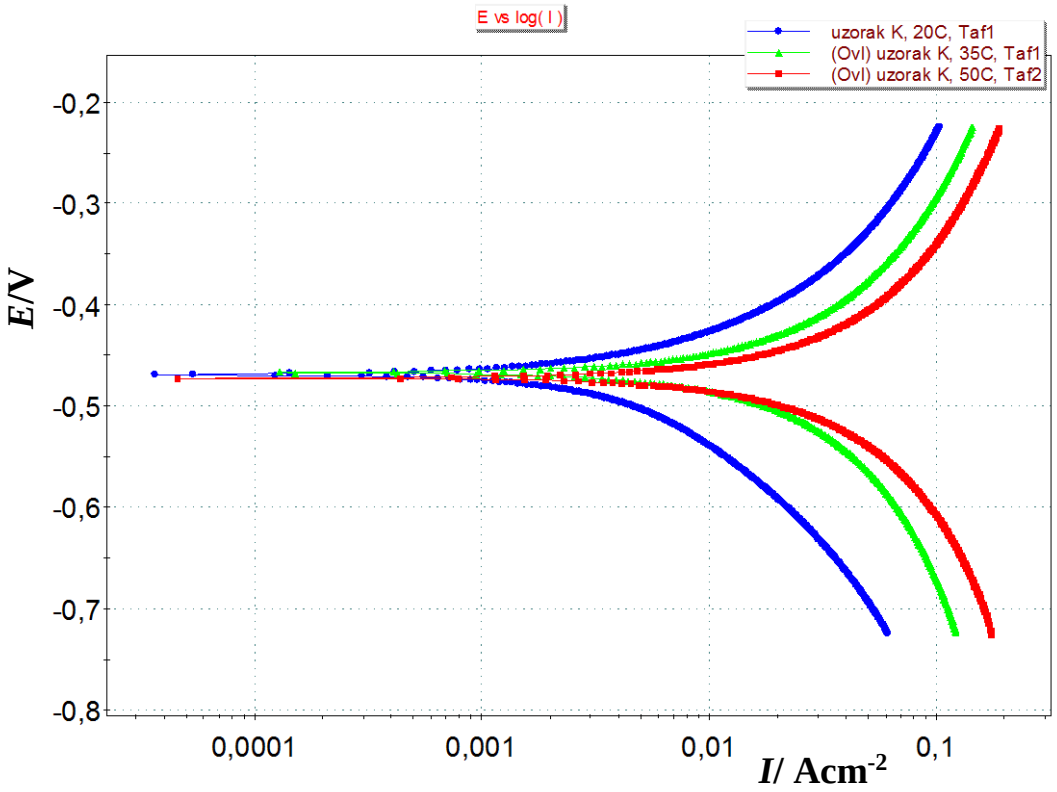
Iz podataka u tablicama 3 i 4 vidljivo je da višefazni konstrukcijski TRIP-čelici ispitani u mediju 0,5 M H_2SO_4 pokazuju najmanji otpor prijenosu naboja R_{ct} pri temperaturi od 50°C, što se može povezati s nastankom oksidnog sloja zanemarivo male debljine na površini elektrode [20,21]. Nasuprot tome, ispitivanjem impedancije pri 20°C dobivena je najveća vrijednost za R_{ct} za oba ispitana materijala, što znači da je pri toj temperaturi na uzorcima nastao sloj veće debljine koji ima svojevrsnu ulogu zaštite od daljnjeg korozijskog napada. Drugim riječima, što je veći R_{ct}, veća je i korozijska otpornost ispitanog materijala. Pri tome se može zaključiti da otpor prijenosu naboja opada s porastom temperature kod oba ispitana uzorka TRIP-čelika. Što se tiče otpora elektrolita, R_{el} se također smanjuje s

porastom temperature kod oba ispitana čelika. Također, može se uočiti da su višefazni konstrukcijski TRIP-čelici pokazali najvišu vrijednost Q_{dl} u ispitanom mediju pri najvišoj temperaturom, a najmanju vrijednost pri najnižoj temperaturi. To se može objasniti činjenicom da pasivni sloj koji raste na površini višefaznog konstrukcijskog čelika nije dovoljno kompaktan, zbog čega dolazi do porasta kapaciteta na međupovršini metal/oksidni sloj ili unutar pasivnog sloja [22]. Drugim riječima, otpor prijenosu naboja i konstantno fazni element dvosloja su obrnuto proporcionalne veličine, jer R_{ct} opada s porastom temperature, a Q_{dl} raste s porastom temperature, što je opet sve u skladu sa saznanjima iz literature [22]. S druge strane, uspoređujući uzorke J i K, iz tablica 3 i 4 može se primijetiti da pri temperaturi od 20°C uzorak oznake K bolje štiti od korozije od uzorka oznake J, jer je pokazao veći otpor prijenosu naboja. Međutim, pri temperaturama od 35°C i 50°C, korozijski otpornijim se pokazao uzorak oznake J, o čemu svjedoče više vrijednosti R_{ct}, nego kod uzorka oznake K. Prema ovim tumačenjima može se zaključiti da uzorak K bolje štiti pri sobnoj temperature, ali pri povišenim temperaturama korozijski otpornijim se pokazao uzorak TRIP-čelika oznake J.

Saznanja dobivena metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije podudaraju se i s određivanjem korozijske otpornosti metodom Tafelove ekstrapolacije. Stoga, potenciodinamička polarizacija u području potencijala od −250 mV do +250 mV vs. E_{corr} izvedena je u svrhu određivanja sljedećih korozijskih parametara: korozijskog potencijala E_{corr}, gustoće struje korozije I_{corr}, anodnog nagiba b_a, katodnog nagiba b_c i brzine korozije v_{corr}. Polarizacijske krivulje ispitanih TRIP-čelika pri različitim temperaturama prikazane su na slikama 11 i 12, a korozijski parametri određeni iz polarizacijskih krivulja navedeni su u tablicama 5 i 6.



Slika 11. Polarizacijska krivulja višefaznog TRIP-čelika oznake J u mediju 0,5 M H_2SO_4 pri različitim temperaturama



Slika 12. Polarizacijska krivulja višefaznog TRIP-čelika oznake K u mediju 0,5 M H_2SO_4 pri različitim temperaturama

Tablica 5. Korozijski parametri ispitanog TRIP-čelika oznake J u mediju 0,5 M H_2SO_4 pri različitim temperaturama

P	***T***	E_{corr} **vs. SCE**	b_a	b_c	I_{corr}	v_{corr}
cm²	°C	mV	mV/dec	mV/dec	Acm^{-2}	mm god^{-1}
4,38	20	-465	125,8	196,4	$3,63\times10^{-3}$	14,73
	35	-470	186,5	219,1	$13,96\times10^{-3}$	43,95
	50	-475	215,4	225,7	$17,46\times10^{-3}$	61,41

Tablica 6. Korozijski parametri ispitanog TRIP-čelika oznake K u mediju 0,5 M H_2SO_4 pri različitim temperaturama

P	***T***	E_{corr} **vs. SCE**	b_a	b_c	I_{corr}	v_{corr}
cm²	°C	mV	mV/dec	mV/dec	Acm^{-2}	mm god^{-1}
4,07	20	-471	118,9	187,6	$2,88\times10^{-3}$	13,11
	35	-466	196,2	224,9	$14,45\times10^{-3}$	48,97
	50	-468	225,9	267,1	$19,05\times10^{-3}$	78,72

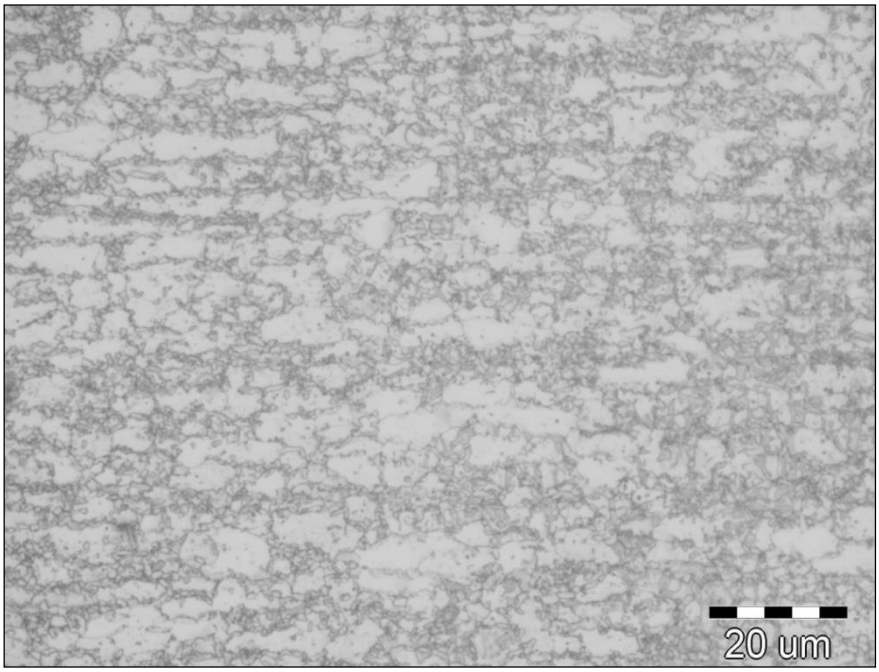
Iz dobivenih rezultata prikazanih na slikama 11 i 12 i u tablicama 5 i 6 može se uočiti da su oba ispitana TRIP-čelika pokazala najveću korozijsku otpornost u mediju 0,5 M H_2SO_4 pri temperaturi od 20°C jer su na toj temperaturi registrirane najmanje gustoće struje korozije i brzine korozije. Također, iz rezultata je vidljivo da ta dva parametra proporcionalno rastu s porastom temperature, što je u skladu s već provedenim

znanstvenim istraživanjima [11]. Nadalje, sukladno rezultatima impedancijskih mjerenja, i ovdje je metodom potenciodinamičke polarizacije dobivena manja brzina korozije za uzorak K pri temperaturi od 20°C, nego za uzorak J. Međutim, ispitivanjima na višim temperaturama, korozijski otpornijim se pokazao uzorak J. Također, vidljivo je da su oba uzorka najmanji anodni i katodni nagib u kiselom mediju pokazali pri najnižoj temperaturi. S porastom temperature, uočen je proporcionalni porast vrijednosti Tafelovih nagiba. To znači da su u kiselom mediju više izražene reakcije na anodi i katodi pri povišenim temperaturama, nego pri sobnoj temparaturi. Naime, iz literature je poznato da se proces elektrokemijske korozije čelika u kiselom mediju odvija na slijedeći način [18,23]:

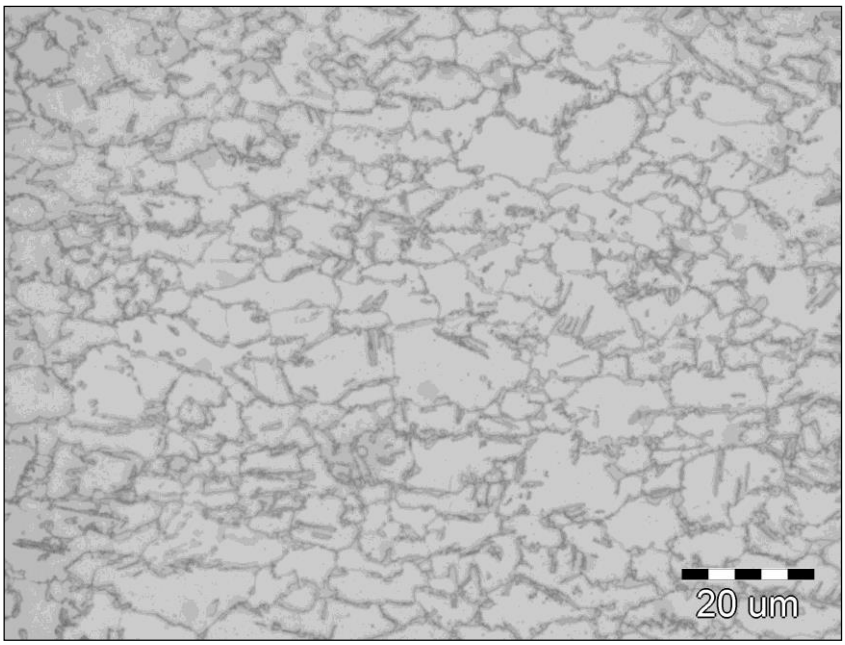
$$\text{Anodna reakcija: } Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+} \text{ (otapanje željeza)} \quad (2)$$

$$\text{Katodna reakcija: } 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \text{ (izlučivanje vodika)} \quad (3)$$

Sukladno navedenome, može se zaključiti da je najveću otpornost prema općoj koroziji u kiselom mediju pri temperaturi od 20°C pokazao uzorak K, dok se pri višim temperaturama uzorak J pokazao korozijski otpornijim. Nadalje, kod elektrokemijske korozije ispitanih čelika u kiselom mediju povišenjem temperature dominantnijom se pokazala katodna reakcija razvijanja vodika o čemu svjedoče veći iznosi za katodne nagibe, koji se povećavaju s porastom temperature. Međutim, budući su ti iznosi brzina korozije za oba uzorka veći od dopuštenih 10 mm/g, može se zaključiti da ovi materijali nisu prikladni za primjenu pri povišenim temperaturama u kiselom okolišu [24]. Štoviše, može se reći da je njihova otpornost prema općoj koroziji vrlo slaba i da bi se mogli primijeniti u takvim oštrim uvjetima, trebala bi se njihova korozijska otpornost povećati uvođenjem inhibitora korozije ili njihovim prevlačenjem zaštitnim prevlakama [4,5,9,13,25]. Dobiveni rezultati mogu se povezati s mikrostrukturom ispitanih konstrukcijskih TRIP-čelika dobivenom nagrizanjem u nitalu, slike 13 i 14.



Slika 13. Mikrostruktura višefaznog konstrukcijskog TRIP-čelika oznake J



Slika 14. Mikrostruktura višefaznog konstrukcijskog TRIP-čelika oznake K

Iz slika 13 i 14 je vidljivo da se radi o materijalima koji imaju izrazito sitnozrnatu mikrostrukturu sastavljenu iz tri mikrostrukturne faze: ferit, bainit i zaostali austenit [14]. Međutim, za razliku od uzorka J koji je očvrsnut dodatkom aluminija, uzorak TRIP-čelika oznake K je očvrsnut dodatkom mangana i silicija. Nadalje, uzorak K ima dvostruko niži sadržaj ugljika i manje zaostalog austenita, a više ferita i bainita u svojoj mikrostrukturi. Suprotno tome, uzorak J u svom kemijskom sastavu ima više kroma od uzorka K. Sve je to naposljetku doprinijelo većoj korozijskoj otpornosti TRIP-čelika oznake J.

Na osnovi svega navedenoga može se zaključiti da je TRIP-čelik oznake J korozijski otporniji pri povišenim temperaturama u kiselom mediju od uzorka K. Međutim, zbog velikih iznosa brzine korozije, niti uzorak J niti uzorak K nisu preporučljivi za primjenu u kiselom okolišu bez dodatne antikorozijske zaštite u vidu inhibitora korozije ili zaštitnih prevlaka.

ZAKLJUČCI

1. Elektrokemijskim ispitivanjima te metalografskom analizom proučavana je korozijska otpornost višefaznih konstrukcijskih TRIP-čelika oznake J i K u mediju 0,5 M H_2SO_4 i pri temperaturama od 20°C, 35°C i 50°C.
2. Metodom potenciodinamičke polarizacije je ustanovljeno da porastom temperature raste i brzina korozije oba ispitana čelika. Međutim, TRIP-čelik oznake K je pokazao manju brzinu korozije i pritom veću korozijsku otpornost pri temperaturi od 20°C, za razliku od uzorka J, dok je pri višim temperaturama uzorak J pokazao veću korozijsku otpornost.
3. U skladu s rezultatima potenciodinamičke polarizacije, analiza elektrokemijske impedancijske spektroskopije je pokazala da porastom temperature opada korozijska otpornost ispitanih TRIP-čelika, o čemu svjedoče manji iznosi otpora prijenosu naboja. Pritom, višefazni TRIP-čelik oznake K pri temperaturi od 20°C u

kiselom mediju pokazao je veći otpor prijenosu naboja od uzorka oznake J, što je rezultiralo formiranjem oksidnog sloja veće debljine, koji onda predstavlja adekvatnu zaštitu čelika od agresivnih iona iz otopine. Suprotno tome, pri višim temperaturama, veći prijenos naboja i time bolju korozijsku otpornost je pokazao uzorak J.

4. Metalografskim ispitivanjima mikrostrukture ustanovljeno je da većoj korozijskoj otpornosti uzorka J pridonosi povoljnija mikrostruktura s više zaostalog austenita, drugačiji koncept očvršćavanja te veći sadržaj kroma u njegovom kemijskom sastavu.

LITERATURA

[1] E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.

[2] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.

[3] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije II, FSB, Zagreb, 1992.

[4] I. Esih, Osnove površinske zaštite, Sveučilište u Zagrebu, FSB, Zagreb, 2010.

[5] I. Skarpa, Osnove zaštite metala i metalnih izrađevina od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1966.

[6] S. Mladenović, Korozija materijala, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1978.

[7] D. Bjegović, Mehanizam korozije metala, 2. Pred., Građevinski fakultet Zagreb, 2013.

[8] F. Sebenji, L. Hakl, Korozija metala u teoriji i praksi, Tehnička knjiga, Beograd, 1980.

[9] S. Martinez, I. Štern, Korozija i zaštita-Eksperimentalne metode, HINUS, Zagreb, 1999.

[10] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović, V. Šimunović, Korozija i metode zaštite od korozije, skripta, FSB, Zagreb, 2011.

[11] B. S. Pijanowski, I. Mahmud, A Study of the Effects of Temperature and Oxygen Content on the Corrosion of Several Metals, Report 69-2, Cooperative Program in Ocean Engineering, Institute of Ocean Science and Engineering, The Catholic University of America, Washington, D. C., June 1969.

[12] NAVFAC MO-307: Corrosion Control, september 1992.

[13] L. Pomenić, Zaštita materijala, skripta, Tehnički fakultet Rijeka, 2011.

[14] A. Begić Hadžipašić, Utjecaj mikrostrukture na difuziju vodika i krhkost višefaznih sitnozrnatih čelika povećane plastičnosti i čvrstoće, doktorska disertacija, Metalurški fakultet, Sisak, 07.07. 2010.

[15] A. Begić Hadžipašić, H. Hadžipašić, S. Vrbanjac, The Influence of Medium and Microstructure on Corrosion Rate of Dual Phase High-Strength Structural Steels, The Holistic Approach to Environment 2 (2012) 2, 73-84.

[16] V. Novak, Primjena metalnih prevlaka u zaštiti metala od korozije, Završni rad, Metalurški fakultet, Sisak, 2012.

[17] V. Novak, Utjecaj medija i mikrostrukture na korozijsko ponašanje konstrukcijskih čelika, Rad nagrađen Rektorovom nagradom, Metalurški fakultet, Zagreb, 2013.

[18] M. A. Quraishi, A. Singh, V. K. Singh, D. K. Yadav, A. K. Singh, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of Murraya koenigii leaves, Materials Chemistry and Physics 122

(2010) 114-122.
[19] A. K. Satapathy, G. Gunasekeran, S. C. Sahoo, K. Amit, P. V. Rodrigues, Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution, Corrosion Science 51 (2009) 2848-2856.
[20] J. C. Rocha, J. A. Cunha Ponciano Gomes, E. D'Elia, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts, Corrosion Science 52 (2010) 2341-2348.
[21] A. Begić Hadžipašić, J. Malina, Š. Nižnik, Influence of microstructure on hydrogen diffusion and impedance of IF-steel, Kovove Materialy 50 (2012) 345-350.
[22] S. Kožuh, M. Gojić, M. Kraljić Roković, The effect of PWHT on electrochemical behaviour of AISI 316L weld metal, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly 22 (2008) 4, 421-431.
[23] P. P. Sarkar, P. Kumar, M. K. Manna, P. C. Chakraborti, Microstructural influence on the electrochemical corrosion behavior of dual-phase steels in 3.5 % NaCl solution, Materials Letters 59 (2005) 2488-2491.
[24] T. Filetin, Izbor materijala pri razvoju proizvoda, FSB, Zagreb, 2000.
[25] E. Stupnišek-Lisac, Konstrukcijski materijali i zaštita, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2002.

RECIKLAŽA OTISAKA LEP TEHNOLOGIJE U FUNKCIJI PROMJENE NAPONA RAZVIJAČKOG BUBNJA I ISTISNOG VALJKA

LEP TECHNOLOGY PRINTS RECYCLING IN THE FUNCTION OF VOLTAGE CHANGES OF DEVELOPING DRUM AND SQUEEGEE ROLLER

Ivana Bolanča Mirković[1], Marina Vukoje[1], Igor Majnarić[1], Zdenka Bolanča[2]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb
[2] Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, Kačićeva 28, 10000 Zagreb

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

U radu se prikazuju rezultati istraživanja utjecaja promjene napona razvijačkog bubnja i napona istisnog (squeegee) valjka, koji su zapravo prvi i zadnji dio u procesu razvijanja, što je jedna od faza indirektnog elektrofotografskog tiska, na mehanizam reciklaže otisaka i karakteristike recikliranih vlakanaca. Tiskovne podloge su bezdrvni nepremazani papir i premazani papir namijenjen LEP tehnologiji tiska, s ciljem dobivanja visoke kvalitete obostranog otiskivanja. Na osnovu rezultata utvrđuje se smanjenje broja mrljica i povećanje površine mrljica s povećanjem negativnog napona razvijačkog bubnja na listu načinjenom od pulpe prije flotacije. Veći broj mrljica je na listu dobivenim reciklažom otisaka na nepremazanom papiru u odnosu na premazani papir. Deinking flotacijom otisaka na nepremazanom papiru se ukloni veći broj mrljica (do oko 73%), za razliku od premazanog papira (do oko 28%). Na listu prije flotacije u reciklaži otisaka na premazanom papiru utvrđen je rastući broj mrljica u klasi veličina >5mm2 s povećanjem negativnog napona razvijačkog bubnja, dok kod reciklaže otisaka dobivenih s variranjem napona istisnog valjka to nije slučaj. Rezultati svjetline i ERIC-a dobro se uklapaju u domeni pojašnjenja mehanizma praćenih procesa.

Ključne riječi: *reciklaža, LEP tehnologija, slikovna analiza, ERIC, svjetlina*

Abstract

The research results of the study conducted show the effect of the change in the voltage of the developing drum and the voltage of the squeegee roller, which in fact are the first and last part of the development process and this is subsequently one of the phases of indirect electrophotographic printing on the recycling mechanism and characteristics of recycled fibers. The substrates bases are woodfree uncoated paper and coated paper intended for LEP printing technology, with the purpose of achieving high quality double-sided printing. The results confirm a decrease in the specks count and a larger speck area on a handsheet prior to flotation, when increasing the negative voltage of the developing drum. The specks count is higher on the handsheet obtained by recycling prints on uncoated paper versus coated paper. A greater speck count is removed by the flotation of prints on uncoated paper (approximately 73%), unlike coated paper (approximately 28%). When dealing with non-deinked handsheets in the recycling of prints on coated paper a growing number of count specks was determined in spot size>5mm2 by increasing the negative voltage of the developing drum, which is not the case for recycling prints using a varying voltage of the squeegee roller. The results of both the brightness and the ERIC can be well incorporated in the domain of explaining the mechanism of monitored processes.

Keywords*: recycling, LEP technology, image analysis, ERIC, brightness*

Corresponding author: Ivana Bolanča Mirković, ivana.bolanca@grf.hr

INTRODUCTION

Digital printing contributes to sustainable development [1]. This printing technique, in comparison to some conventional printing techniques has the advantage of having a less harmful influence on the environment mainly due to its ability to be ready faster along with the absence of plate making and its related chemicals, materials, emissions and wastes [2-4].

With the development of digital printing technology, the amount of digital prints in waste paper is rapidly increasing. At the same time, it has been difficult to detach the ElectroInk in liquid electrophotography (LEP), from fibers with the same deinking processes used for conventional inks [5-9]. Because of the different characteristics of ElectroInk, it has been difficult to collect, recycle and deink.

Digital printing equipment manufacturers and the International Association of the Deinking Industry (INGEDE) have different opinions on the deinkability of digital prints. During DRUPA 2008, HP claimed that the 4.0 version of ElectroInk is deinkable as dry toners. INGEDE issued a press release stating that the claims were incorrect [10]. Digital printing equipment manufacturers also question the relevance of the single-step laboratory test of the INGEDE 11 method, claiming that it does not reflect the industrial conditions of two-loop deinking [11, 12]. A revision of the INGEDE 11 method was done with the criteria of the pH after pulping and before the flotation was added [13]

The results of the research conducted showing the effect of kneading and the 2nd flotation on significantly reducing the total dirt area to a level below 200 ppm as the proposed laboratory target were published up until DRUPA 2012 [14]. The new generation of ElectroInk produces smaller specks after pulping. Specks which are effectively broken up by dispersion are floatable in a second flotation loop [14, 15].

Hewlett-Packard is engaged in research to ensure that the deinkability of current recycled paper streams is maintained as the percentage of digital prints in the deinking mill furnish increases [16, 17]. The aim of the research is to understand how ink and paper interaction for liquid electrophotography affect the flotation deinking process. HP Indigo plans to test ElectroInk 4.0 under NewPage Duluth recycled paper mill simulated conditions. The composition of the furnish for the deinking trial was 5% ElectroInk and 95% mixed office waste recovered paper [17]. The pilot scale simulation shows that a specks count is similar to that of a mixed office waste furnish. In this case two flotations were conducted.

Both Mittelstadt and several co-authors developed modified alkaline deinking chemistry, HPMA [18]. Modified chemistry uses traditional chemicals including sodium hydroxide and sodium silicate with the substitution of a non-ionic surfactant, an emulsifier for fatty acid. The result of the chemical composition is to achieve ink particulates with the desired size range and provide the interfacial interaction with foam for removal during flotation.

Ng and a group of co-authors adapted HPES from a lab scale to a pilot scale and achieved excellent recyclability [19]. During further research Ng and the fellow associates adapted HPES from a lab scale to a pilot scale [20]. The optimization of HPES is assisted by advanced molecular modelling and dynamics simulation. Using HP Indigo print in mixed-office waste has achieved good recyclability on a pilot scale.

Bhattacharyya and several co-authors used near-neutral deinking chemistry - HPES can be extended to obtain good deinking results for traditional offset inks. They found a direct correlation between the chemical effects on the ink-particle speck contamination and its particle size distributions [21]. Below they presented a comparative study of the

alkaline and neutral deinking of indirect electrophotography prints with a variety of substrates [22]. The results show that the preferred option of neutral chemistry is always successful in deinking and that alkaline chemistry is complicated.
Zhang and the collaborating authors describe the design of a laboratory scale two-loop deinking process with the inclusion of a low-speed high shear kneading step in between two flotation steps [23]. The samples for recycling consisted of mixed office waste and mixtures of mixed office waste with various amounts of liquid electrophotographic prints. It was observed that the two–loop process successfully brings the dirt area for mixed office waste with liquid electrophotographic prints to a satisfactory level.
The aim of our extensive research was to determine the influence of the conditions in the printing process of indirect electrophotography with a liquid toner (scorotrone voltage, laser strength, voltage of the reverse roller, voltage of the intermediate cylinder, concentration of the liquid toner etc.) on the effectiveness of the recycling of prints [24-27].
This paper presents the impact of the changes in the voltage of the developing drum and squeegee roller in the LEP technology on the mechanism and efficiency of the deinking flotation process and characteristics of the recycled fibers. The results of the research contribute to the explanation of the printing process conditions on the deinkability of prints and can be applied in the area of reused materials accepting the cradle-to-cradle concept which takes into consideration the postulates of ecological sustainable development.

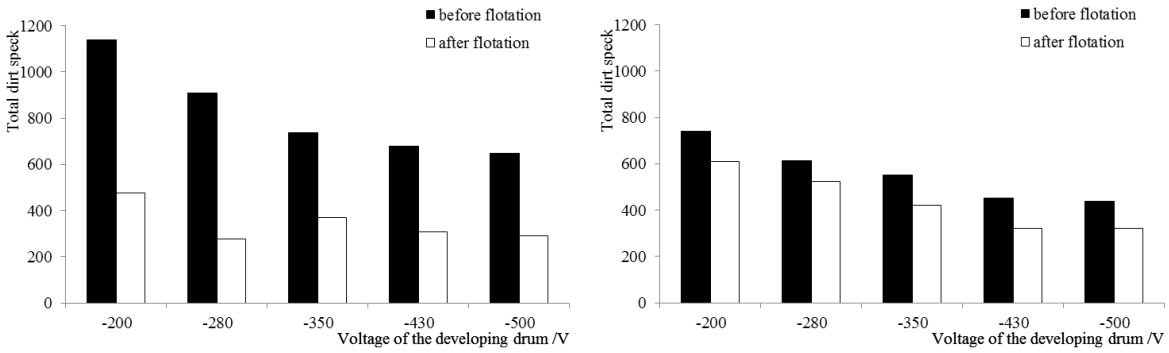
EXPERIMENTAL

The samples were made on the Turbo Stream HP Indigo machine based on indirect electrophotography. The printing form contained different printing elements: a standard CMYK step wedge in the 10-100% tone value range, a standard ISO illustration for visual control, textual positive and negative microelements, wedges for determining greyness and the standard wedge with 378 patches for the production of ICC profiles and a 3D gamut.
Liquid ElectroInk was used in combination with a different printing substrate. Wood free uncoated paper and coated paper mainly used for a HP Indigo printing machine were used. The different types of paper do not differ in their basic chemical composition of raw materials. The only difference is in the finishing process in reference to the coating.
After the calibration of the machine, printing followed, with the correction of the voltage of the development drum as follows: -200V, -280V, -350V, -430V and -500V and of the voltage of the squeegee roller as follows: -1250V, -1300V, -1350V,-1400V, 1450V.
Development is in the third stage in indirect electrophotography. During the experiment, only one parameter in the printing process was varied, while all other parameters remained constant as defined by the initial calibration of the printing machine.
For the recycling of the prints alkaline chemical deinking flotation was used. During the process the following chemicals were used: sodium hydroxide 1%, hydrogen peroxide 1%, sodium silicate 2%, DTPA 0.2% and a surface active substance 0.4 %. The consistency of the suspension in the disintegration phase is 10%, while in the flotation phase the consistency is 0.6%.

The handsheets were made from non-deinked and deinked pulp, with the usage of the Rapid-Köthen sheet former, according to the standard ISO 5269-2 [28]. The following values were used for the measurement of the optical characteristics of laboratory handsheets from non-deinked and deinked pulp: the diffuse blue reflectance factor according to ISO 2470, effective residual ink concentration-ERIC according to TAPPI T 567 pm-97 [29-30].
A count of the residual dirt particles and area were assessed using Spec*Scan Apogee System image analysis software [31]. This system utilizes a scanner to digitalize an image. The threshold value (100), white level (75) and black level (65) were chosen after comparing the computer images to the handsheet.

RESULTS AND DISCUSION

Ecologically speaking sustainability is significant for development, and it includes energy and material flow, closed loop systems and clean technology. With the above mentioned and in order to optimize the recycling process of prints from indirect electrophotography with liquid ElectroInk, research is being conducted on the effect of altering the conditions in the phases of the printing process on the characteristics of deinked pulp. The effect of the prints as a result of the changes made to the voltage of the developing drum on the specks count is shown in Figure 1.



a) substrate: uncoted paper b) substrate: coted paper

Figure 1: Total specks count versus the voltage of the developing drum and the type of paper

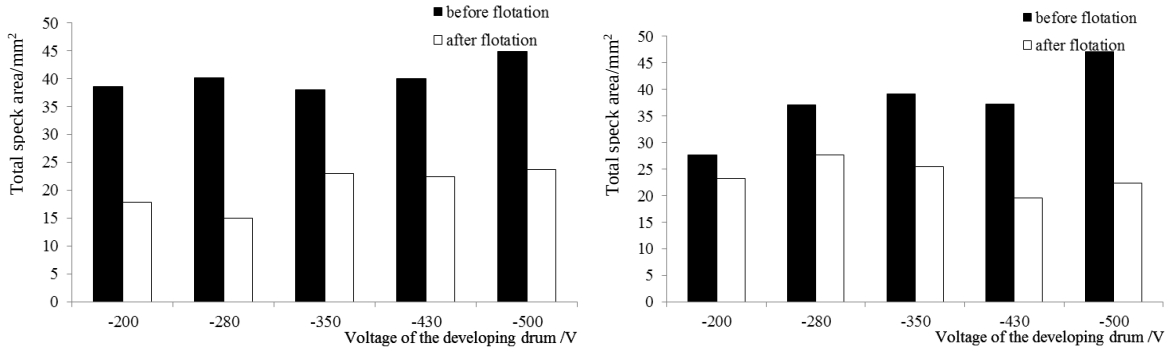
The common characteristic found in the results: the speck count on the handsheets made from undeinked pulp after pulping decreases with an increasing negative voltage of the developing drum ranging from -200 V to -500 V. The results depend on the substrate characteristics. A decrease in the speck count on undeinked pulp handsheets obtained from prints on uncoated paper (handsheets 1) is as follows: C-200 V/C-280 V =19.8%, C-280 V/C-350 V=18.8%; C-350 V/C-430 V=8.4% and C-430 V/C-500 V= 1.4%. A decrease in the speck count on undeinked pulp handsheets obtained from prints on coated paper (handsheet 2) is as follows: C-200 V/C-280 V =17.1%; C-280 V/C-350 V =10.3%; C-350 V/C-430 V =18.2%; C-430 V/C-500 V =2.9%.

The results show that the lower value of the negative voltage for the developing drum the higher the speck count in association with the presence of a print on uncoated paper during the process, wherein using a higher negative voltage the relation is reversed.

Undeinked pulp handsheets obtained from prints on uncoated paper (handsheet 1) contain a larger speck count in relation to non-deinked pulp handsheets obtained from prints on coated paper (handsheet 2) using the same voltage of the developing drum (Chandsheet 1, -200V>Chandsheet 2, -200V=380; Chandsheet 1, -280V>Chandsheet 2, -280V=285; Chandsheet 1, -350V>Chandsheet 2, -350V=169; Chandsheet 1, -430V>Chandsheet 2, -430V=218; Chandsheet 1, -500V>Chandsheet 2, -500V=202). Thus the conclusion can be made that the difference in the speck count between handsheets 1 and handsheets 2 decreases with an increase in the negative voltage of the developing drum ranging from -200V do -350V, while a further increase of the negative voltage causes an increase in the speck count.

Following the recycling process on deinked handsheets from fiber after flotation, the speck count decreases in relation to a handsheet from undeinked pulp after pulping before flotation, increasing the negative voltage of the developing drum and the type of paper used during the printing process. The decreased speck count of deinked handsheets (handsheet 3) in relation to undeinked handsheets, obtained with prints on uncoated paper (handsheet 1), is as follows: C-200V, after/before flot.= 53.8%; C-280V, after/before flot.= 70.3%; C-350V, after/before flot.=49.7%; C-430V, after/before flot. = 55.8 %; C-500V, after/before flot.= 55.7%. The same can be noted only in the event that the prints for recycling have been prepared on coated paper: C-200V, after/before flot.=11.4%, C-280V, after/before flot.=14.9%; C-350V, after/before flot=23.5%; C-430V, after/before flot=28.4 %; C-500V, after/before flot.= 27.9%.

These results actually show the efficiency of speck removal by way of deinking flotation. The percentage of speck removal is higher for prints on uncoated paper using lower negative values of voltage for the developing drum (-200V, -280V), whereas the percentage decreases with higher values of negative voltage. When it comes to prints on coated paper the trend of speck removal undergoes a different process. In this case a greater level of efficiency is achieved in speck removal by increasing the voltage of the developing drum from -200V to -500 V.



a) substrate: uncoted paper b) substrate: coted paper

Figure 2: Total speck area versus the voltage of the developing drum and the type of paper

The results of the research conducted as shown in Fig. 2 show that a distinct dependence process does not occur on the total speck area on the handsheet from undeinked pulp obtained with prints on uncoated paper (handsheet 1), as with deinked pulp (handsheet 3) using different voltages of the developing drum. However, the total dirt area on undeinked handsheets during the recycling of prints on coated paper increases as the negative voltage of the developing drum is increased.

Aside from that the conclusion can be made that a larger dirt area can be removed from deinked flotation prints on uncoated paper made under conditions involving a lower negative voltage of the developing drum (A -200 V, uncoated paper=53.8%; A -280, uncoated paper=63.1%), while prints produced using a higher negative voltage results in less efficient recycling (A-500 V, uncoated paper=46.9).

The opposite is achieved when analyzing the efficiency of the deinking flotation of prints on coated paper dependent on a change in the voltage of the developing drum. In this case the efficiency of the deinking flotation is improved by increasing the negative voltage of the developing drum as follows: A-200V = 15.4%; A-280V =25.4%; A-350V =34.8%; A-430V =47.6; A-500V=52.4%.

By analyzing the results thus far the observation can be made that when dealing with the recycling of prints on coated paper the total dirt count decreases by increasing the negative voltage of the developing drum, while within the same system the total speck area increases. Based on these claims the assumption can be made that in this system the surface area size of the specks is larger which can be attested to image analysis and speck spot size from 0.001-0.006 mm2 to >=5mm2, which includes 26 spot sizes.

Table 1. Distribution of large specks before and after flotation versus the voltage of the developing drum and prints on coated paper

Sample	-200V	-280V	-350V	-430V	-500V
Total speck count before flotation in spot size>5 mm^2	0	2	4	3	5
Total speck count after flotation in spot size>5 mm^2	0	0	1	0	1
The bigest spot size (mm^2) with dirt after flotation	1.00-1.49	3.00-3.99		1.50-1.99	
Speck count in the biggest spot size with dirt after flotation	2	1		1	

The results of the research conducted showed that the handsheet from undeinked pulp contained specks larger than 5 mm2 when coated paper is used for recycling and their number increases by increasing the negative voltage of the developing drum. That principle does not apply if the recycled print is on uncoated paper. Large speck can be attributed to the optical unhomogeneity of the handsheet, unlike small particles that determine the greyness of the substrate. Thus, the following table will show the distribution of speck in spot size >0.04mm2 and <0.04mm2 for both types of paper that were printed on depending on the voltage of the developing drum.

Table 2. Distribution of speck before flotation versus the voltage of the developing drum and prints on coated paper

Samples	-200 V	-280 V	-350 V	-430V	-500V
Total speck count before flotation in spot size >0.04mm^2	109	106	90	69	67
Total speck count after flotation in spot size <0.04mm^2	631	509	462	381	370
Total speck area before flotation in spot size >0.04mm^2	22.599	33.161	35.837	34.655	44.525
Total speck area after flotation in spot size >0.04mm^2	5.048	3.875	3.290	2.617	2.544

The results show that in most cases by increasing the negative voltage of the developing drum a decrease occurs in both the speck count and speck area; wherein the spot size range is >0.04 mm2 the speck becomes visible to the naked eye as well as not being visible when the range is <0.04 mm2. Table 3 shows the same data for prints made using uncoated paper.

Table 3. The distribution of speck before flotation versus the voltage of the developing drum and prints on uncoated paper

Samples	-200 V	-280 V	-350 V	-430V	-500V
Total speck count before flotation in spot size >0.04mm^2	168	170	145	136	130
Total speck count before flotation in spot size <0.04mm^2	953	729	585	533	510
Total speck area before flotation in spot size >0.04mm^2	30.254	33.657	33.232	35.569	40.602
Total speck area before in spot size >0.04mm^2	8.361	6.428	4.790	4.401	4.123

When a comparison is made using the results from Tables 2 and 3 the most obvious differences can be pointed out in the total speck count before flotation when the spot size range is <0,04 mm2. When a print is recycled on uncoated paper, there is a greater fragmentation of specks, so a handsheet made from undeinked pulp contains more speck in relation to the same variable when it comes to a print on coated paper (percentage of speck increase, uncoated paper Cspeck<0.04mm sq.,- 200V = 34.4 %; C speck<0.04mm sq.,-280V= 41.1; Cspeck<0.04mm sq., -350V =21.1%; Cspeck<0.04mm sq.,- 430V = 28.5 %; Cspeck<0.04mm sq.,- 500V = 34.4 %).

Showing the actual amount of the residual ink after flotation on a handsheet requires the employment of reflectance measurements in the infrared area of the spectrum where the absorption coefficient for the ink is several orders of magnitude greater than the absorption coefficient for the fiber, filler, fines and other components.

The results shown in Table 4 indicate that the least amount of residual ink particles appears on a handsheet made using deinked pulp following the recycling of prints where the voltage of the developing drum starts at -280 V. The biggest difference in the ERIC is when a comparison is made using a handsheet from non-deinked and deinked pulp during print recycling using a voltage of -500V. This same sample confirms the highest gain in brightness (BG.uncoated paper, -500V=11.74).

Table 4. ERIC before and after flotation of prints on uncoated and coated paper

Samples	Before flotation uncoat. paper	After flotation uncoat. paper	Δ ERIC uncoat. paper	Before flotation coat.paper	After flotation coat. paper	Δ ERIC coat. paper
-200V	75.22	40.73	34.49	56.87	48.67	8.20
-280V	70.96	33.10	37.12	58.39	51.01	7.38
-350V	67.18	36.85	30.33	62.78	47.67	15.11
-430 V	77.90	35.19	37.71	58.92	42.00	16.92
-500V	85.46	35.78	49.68	59.91	40.00	19.91

If a comparison is made between the value of the ERIC handsheet made from non-deinked pulp using print flotation on coated paper and uncoated paper the conclusion can be made that uncoated paper has more, in other words, more ink particles, which is in accordance with the results shown thus far. However when a comparison is made between the values after flotation the opposite is achieved, in other words a higher ERIC is attributed to handsheets made from recycling prints on coated paper. The differences in the ERIC successfully show the efficiency of the recycling process and confirm the results obtained using other methods. The ERIC measurement is dependent on the distribution of ink particle sizes and is most effective for submicron particles.

Table 5 shows the results of the sizes observed in relation to the voltage of the squeegee roller used during printing on observed coated and uncoated printing substrates, in order to gain a better insight into the complexity of this particular part of the printing process. Aside from that, there was a desire to explain another segment within the development process to gain further insight, in relation to the distribution of specks and their effect on brightness and the ERIC.

The results in Table 5 show a general, similar characteristic as is the case for recycling prints using a change in the voltage of the developing drum in relation to the used print substrate. The print on coated paper using a voltage of -1350V before flotation has a lower speck count in spot size >0.04mm2 and a larger total dirt area in spot size >0.04mm2 (C>0.04mm2 coated paper=122, A>0.04mm2 coated paper= 56.127) in comparison to uncoated (C>0.04mm2 uncoated paper=162, A>0.04mm2 uncoated paper= 46.2799). The results are in accordance with the existence of a speck in spot size >5mm2 in the case of coated paper

By increasing the negative voltage of the squeegee roller, both the speck count and area are increased. The brightness gain value is low when using a coated printing substrate in related to uncoated paper.

When a comparison is made of the results of the research on the distribution count and speck area of a handsheet before and after flotation it is significant to note that poorer results were achieved in the removal of specks on recycling prints using coated paper. Those prints showed that the top of the flotation cell had very little foam which is crucial for efficiently removing specks. The most likely reason being in the coating composition as this is the differentiating element in print substrates. The coating on this substrate has the role of improving adhesion, in order for better ink adhesion on paper.

The coating process assists in dispersing the fillers in the coating. In recycling process dispersants are surface active and together with alkali can lead to acceptable ink detachment from the coated paper. These species can hydrophilise ink containing agglomerates and hinder flotation efficiency as well as contribute to unwanted not foam stability.

Table 5. Distribution of specks on handsheets before and after flotation versus voltage of squeegee roller, printing substrate and some optical properties

Samples	-1350 V coated paper	-1350 V, uncoated paper	-1400 V coated paper
Total speck count before flotation	579	798	603
Total dirt count before flotation in spot size >0.04mm^2	112	162	122
Total speck count before flotation in spot size <0.04mm^2	457	636	480
Total dirt speck before flotation in spot size >0.04mm^2	56.127	46.279	65.032
Total speck area before flotation in spot size <0.04mm^2	3.607	5.084	3.976
Total speck count after flotation	374	154	431
Total speck count before flotation in spot size >0.04mm^2	95	53	111
Total speck count before flotation in spot size <0.04mm^2	279	101	320
Total speck area after flotation in spot size >0.04mm^2	36.754	17.385	61.355
Total speck area after flotation in spot size <0.04mm^2	2.242	0.858	3.676
Total speck count before flotation in spot size>5 mm^2	1	0	1
Total speck count after flotation in spot size>5 mm^2	0	0	0
The bigest spot size (mm^2) with dirt after flotation	4.00-5.00	2.00-3.00	4.00-5.00
Speck count in the bigeest spot size with dirts after flotation	1	1	1
ISO brightness before flotation (%)	86.2	82.9	84.4
ISO brightness after flotation (%)	89.9	92,1	87.4
ERIC before flotation	56.34	59.38	51.38
ERIC after flotation	38.75	24.51	39.96

In the process of recycling prints on uncoated printing substrates better fragmentation was observed, following disintegration there is a noticeably higher number of specks <0.04mm2 in relation to coated paper. In this case are dealing with lower brightness and a greater ERIC on the handsheet after recycling in relation to coated paper.
Presented results can be explained trough the principle of the electrophotography with liquid toner. The analyzed samples fall under the development phase in indirect electrophotography. This phase includes development with a developing drum, development with reverse rollers and fixating with a squeegee cylinder. The ink is transported to the developing drum that has a voltage of -500V. This is followed by a uniform application of ElectroInk with a thickness of 13 μm [33]. The percentage of the dye amounts to 13%. The effect of the squeegee cylinder reduces the amount of mineral oil on the developing drum, thus increasing the pigment concentration. At the end of the

development process the percentage of the pigment on the developing roller amounts to 24 %. During the printing process the ElectroInk is transferred to the blanket that is heated to 1000C. This causes the toner particle to melt and fuse together, forming hot adhesive liquid plastic. When the ink contacts the relatively cool substrate it solidifies, sticks to it and is stripped off the blanket, leaving no residue behind. One of the reasons for the poorer efficiency of the flotation is that ElectroInk heat fused into the paper, they tend to form continuous film they are strongly across their area. In some cases when detached from paper fibres they were formed a large plate-like structures.

CONCLUSION

The research results of the study conducted show the effect of the change in the voltage of the developing drum and the voltage of the squeegee roller, which in fact are the first and last part of the development process and this is subsequently one of the phases of indirect electrophotographic printing.
The results confirm a decrease in the speck count and a larger speck area when increasing the negative voltage of the developing drum on a handsheet prior to flotation. The speck count is higher on the handsheet obtained by recycling prints on uncoated paper. A greater speck count is removed by the flotation of prints on uncoated paper (approximately 73%), unlike uncoated paper (approximately 28%). When dealing with non-deinked handsheets in the recycling of prints on coated paper a growing number of count specks was determined in spot size>5mm2 by increasing the negative voltage of the developing drum , which is not the case for recycling prints using a varying voltage of the squeegee roller. The results of both the brightness and the ERIC can be well incorporated in the domain of explaining the mechanism of monitored processes.
The cause of poor removal of speck is the composition of the coating, shape, size and surface properties of specks and poor foam in flotation process.

REFERENCES:

[1] H. Gmelin, S. Senring, (2014) Determinations of a sustainable new product development. *J. Clean. Prod.* 154, 1-9.

[2] J. Carver, N. Guidry, (2011) Rethinking paper and ink: The sustainable publishing revolution. Ooligan Press, Oregon

[3] R. S. Kadam, M. A. Evans, S. Rothenberg, (2009) A comparative study of the environmental aspects of lithographic and digital printing process, Rochester Institute of Technology, Rochester

[4] P. Lasage, P. Schoonenberg, (2010) Comparing potential environmental impacts of printing on a Hewlett-Packard Indigo 7000 and a specific competitive sheet- fed offset press, Sylvatica, Maine.

[5] Z. Bolanča, (2000) Digital Printing and Environment. Annual of the Croatian Academy of Engineering, D. Aničić (Ed), Croatian Academy of Engineering, Zagreb, 71-74

[6] Z. Bolanča, D. Agić, K. Bauer, (2000) Recycling of the Digital Prints, Advances in Digital Printing. IARIGAI Conference, Montreal A. J. Bristow (Ed), PIRA International Ltd, Surrey

[7] Carre, B., Mangin L. (2002) Digital printing - a threat to the deinking industry? PTS-CTP Symposium, Bordeaux, 7-2 to 7-15

[8] Schmitz, U., Fischer, A., (2004) Recycling killer in digital clothing: digital inks cause recycling problems. *Druck Medien Magazine*, Sept. 22-26

[9] A. Fisher, (2008) Digital prints-not all of them are deinkable. INGEDE Seminar, Vienna

[10] INGEDE, (2008) Dry toners far better deinkable than liquid toner. Press release 3/2008. http://www.ingede.org/ingindxe/press/pr0803.html Accessed 15.05.2015

[11] INGEDE, Methode 11. (2001) Bewertung der Recyklierbarkeit von Druckerzeugnissen-

Prὺfung der Deinkbarkeit. INGEDE e. V. Bietigheim-Bissingen 1-7

[12] Wripp, M., (2010) Ingede declares Indigo print „unusable“. PrintWeek, 12. Nov. DeinkinPrg http://www.printweek.com/print_article/113042/ingede-declares-ind Accessed 12.05.2015

[13] INGEDE, Methode 11. (2012) Bewertung der Recyklierbarkeit von Druckerzeugnissen-Prὺfung der Deinkbarkeit. INGEDE e. V. Bietigheim-Bissingen 1-13

[14] Heweltt-Packard Indigo, (2012) HP Indigo position steatement on deinking of HP Indigo ElectroInk prints. http://www. hp com. /go/indigo Accessed: 15.05. 2015.

[15] H. J. Putz, K. Blasins, E. Hanacker, (2008) Simulation of a two-loop deinking process in laboratory. *Prog. Pap. Recycling*, 18, 44-49.

[16] Ng, H .T., Bhattacharyya, M. K., Mittelstadt, L.S., Hanson, E .G., (2009) Deinking of HP digital commercial prints: Effect of chemicals and their loadings on deikability. Proceedings of NIP 25th International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication, Louisville, Kentacky, pp. 173-179

[17] Macias, M., Lane , G., Miller, N., Belson, J., Ng, H.T., (2010) Deinking of HP digital commercial prints. Proceedings of PaperCon, Atlanta, http://www. hpl.hp.com Accessed: 15.05. 2015.

[18] Mittelstadt, L., Ng, H.,T., Bhattachatyya, M., Zhang, W., Hanson, E., (2010) High quality deinked pulps via alkaline-based HPMA deinking chemistry. Proceedings of 9th Research Forum on Recycling, TAPPI PEERS Conference, 2010. 92-100

[19] Ng, H .T., Bhattacharyya, M. K., Laurie S., Mittelstadt, L., (2010) Deinking and recycling HP digitah inks: From lab to pilot scale. Proceedings of 9th Research Forum on Recycling, TAPPI PEERS Conference, 2010. 101-110

[20] Ng, H .T., Bhattacharyya, M.K, Mittelstadt, L., Hanson, E., (2010) Pilot scale recycling of HP indigo printed media and mixed office waste. Proceedings of 26th NIP International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication, Austin, Texas, 88-91

[21] Bhattachatyya, M, Manoj, K., Ng, H.,T., Mittelstadt, L., Laurie S., Aronhime M., (2011)

Fatty acid based alkaline deinking of digital and non digital prints. Proceedings of 27th NIP International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication, Minneapolis, 719-721

[22] Bhattachatyya, M, Ng, H.,T., Mittelstadt, L., S., Aronhime M., (2012) Effect of paper on LEP digital print deinking with alkaline and neutral chemistries. Proceedings of 28th NIP and Digital Fabrication, Quebec City, 526-529.

[23].W. Zhang, Bhattachatyya, M, Manoj, K., Mittelstadt, L., Ng, H.,T., Miller, T., Laurie, S., Aronhime, M., Laboratory scale two-loop deinking trials. Proceedings of 29th NIP International Conference on Digital Printing Technologies, Seatle, Washington, 2013, 422-424.

[24] I. Bolanaca Mirkovic, Z. Bolanca, (2005) Optical properties of deinked pulp. *J. Imaging Sci. Tech.,* 49(3)284-292**.**

[25] I Bolanca Mirkovic, I. Majnaric, Z. Bolanca, A. Grgasović, (2009) Recycling of waste paper with different density of liquid toner. Proceedings of the 20th International DAAAM Symposium, Katalinić B. Ed. DAAAM International Vienna, 2009, pp. 1411-1412.

[26] Bolanca Mirkovic, I., Majnaric, I., Bolanča, S., (2012) Recycling optimisation of the electrophotographic prints. Proceedings of the 8th International Conference of DAAAM, Otto, T., (Ed.), Baltic Industrial Engineering, Tallinn, 2012, pp. 119-124.

[27] I. Bolanaca Mirkovic, Z. Bolanca, I. Majnaric, (2014) Prints recycling in function of the press conditions and substrate characteristics. *Procedia Engineering*, 69(2014)150-157

[28] ISO 5269-2 (2002) Pulp-Preparation of laboratory sheets for optical testing, Part 2. Rapid Köthern method

[29] ISO 2470-1 (2009) Paper, board and pulps - Measurement of diffuse blue reflectance factor, Indoor daylight conditions (ISO brightness)

[31] TAPPI T 567 om-09, (2009) Determination of effective residual ink concentration (ERIC) by infrared reflectance measurement.

[32]TAPPI T 563-08/R (2012) Equivalent black area and count of visible dirt in pulp, paper and paperboard by image analysis.

[32] Majnarić I. (2007) Studij indirektne elektrofotografije. PhD Thesis, University of Zagreb Faculty of Graphic Arts, Zagreb

ANALIZA PAPIRA KAO ALTERNATIVNE PODLOGE ZA FUNKCIONALNI TISAK

ANALYSIS OF PAPER AS AN ALTERNATIVE SUBSTRATE FOR FUNCTIONAL PRINTING

Diana Bratić, Josip Jerić, Lara Horvat

Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Graphic technology is nowadays starting to lean towards the functional printing, which can be used in a wide array of products. Such functional printing found its place in different industries, and it is mostly used in printed electronics. Printed electronics implies printing of conductive inks on a substrate, to produce an active or passive device. Conductive ink mostly contains particles of a metal, while the substrate can be either solid or flexible material. Most used materials are carbon and polymer based films. Recently, paper has been used more and more because of its price and ecological acceptability. The aim of this paper is to explore the possibilities of application of conductive ink on three different types of paper as substrates, uncoated, coated, and recycled paper. Prints were made using the silkscreen printing, with conductive ink that contains silver particles. Subject of analysis was the change in electrical resistance of printed elements, in connection to type of substrate and the dimension of elements. Results of the research show us that there is difference in electrical resistance on different substrates and dimensions. It was also shown that the electrical resistance on the recycled paper is largest, in comparison to uncoated and coated paper. Electrical resistance behaved linearly. From the results of the research, it can be concluded that there is a large space for the use of paper as a substrate for functional printing. Substrate like that would be good for a short-term use (marketing or packaging industry). Using the paper as a substrate in such industries is financial and ecologically more acceptable than using the polymer materials.

***Keywords**: functional printing, conductive ink, electrical resistance, paper, substrate*

Corresponding author: Diana Bratić, Diana.bratic@grf.hr

UVOD

Razvoj nanotehnologija u različitim industrijama potaknuo je grafičku industriju da napravi značajan zaokret od dosadašnjeg tradicionalnog tiska prema funkcionalnom tisku. Funkcionalni tisak važan je segment industrijskog tiska koji je danas neophodan u brojnim drugim industrijama. Iako je sve češći u ambalažnoj i oglašavačkoj industriji, zasigurno je njegova primjena najrasprostranjenija u elektroničkoj industriji gdje zauzima cijeli jedan segment tzv. tiskanu elektroniku. Tiskana elektronika podrazumijeva tiskanje vodljivih ili optičkih tiskarskih boja na čvrstu ili fleksibilnu podlogu [1] kako bi se stvorili aktivni ili pasivni uređaji koji mogu biti zasebni gotovi proizvodi ili pak dijelovi drugih proizvoda. No zajedničko svojstvo im je upravo određena funkcionalnost. To može biti osjetljivost na temperaturu, svjetlost, određeni dio elektromagnetskog zračenja, provodljivost električne struje i sl. Stoga se najčešće koristi u tehnologijama koje su u naglom razvoju poput fleksibilne elektronike, memorijskih tranzistora, ali i solarnih ćelija nove generacije [2, 3]. S obzirom da razvoj novih proizvoda iziskuje i razvoj novih materijala, potrebno je orijentirati se na one materijale koji s jedne strane osiguravaju financijsku isplativost gotovog proizvoda, a s druge strane njegovu ekološku prihvatljivost. Papir je jedan od materijala koji zasigurno zadovoljava ta dva inicijalna uvjeta. Iako metalni [4], te različiti karbonski i polimerni filmovi poput poliamida [5], polianilina [6], polietilen tereftalata [7, 8], poliimida [9] i polipirola [10] još uvijek čine većinu podloga tiskane elektronike, uporaba papira uz keramiku [11] kao alternativne podloge u funkcionalnom tisku sve je češća. Rok uporabe i fizikalna svojstva papira (npr. adhezija, mehanička čvrstoća i površinska svojstva) kao organske tvari različiti su od roka uporabe i fizikalnih svojstva karbona koji je često korišten kao podloga za tiskanu elektroniku, te stoga nije prikladan za proizvode kojima se predviđa dug rok trajanja, no njegova cijena i mogućnost reciklaže mu otvaraju sve širu mogućnost primjene. U tu svrhu se koriste različiti fotopapiri, premazani papiri kao što su mezoporozni i bubrivi premazani papiri, te nepremazani papiri [12].

Jedna od često korištenih karbonskih podloga su takozvane CNTs (eng. *carbon nanotubes*) ili karbonske nanocijevi koje posjeduju jedinstvena električna svojstva čime su idealne za različite komponente [13]. Ta svojstva mogu biti poboljšana dodavanjem dodatnog sloja čestica silicijevog dioksida LB (Langmuir-Blodgett) metodom, pa je takva podloga prikladna za primjenu u optoelektronici.

Osim SWCNTs (eng. *single walled carbon nanotubes*) karbonskih podloga i MWCNTs (eng. *multi-walled carbon nanotubes*) [14, 15], česta je uporaba kombiniranih polimernih i karbonskih podloga kao što je vodljivi polimerni kompozitni film koji ima jezgre od karbonskih nanovlakana (eng *CNFs ili carbon nanofibres*) i fluoroakrilni kopolimer [16]. Takve podloge su troškovno prihvatljive za masovnu industrijsku proizvodnju elektroničkih proizvoda. No kada se radi o jeftinijim proizvodima za jednokratnu uporabu poput pametne ambalaže, papir je zasigurno jedna od potencijalnih podloga za funkcionalni tisak [5]. S obzirom da ambalaža zahtjeva visoku otpornost papira na vlagu uz što niže troškove, istraživana je primjena 6 vrsta papira (3 vrste ambalažnog i 3 vrste fotopapira). Svi uzorci su pokazali prihvatljivu stabilnost i električnu vodljivost. Iako je UV premazani ambalažni papir pokazao pogodnim za inkjet tisak, nije pokazao tako dobra svojstva kao inkjet fotopapir, no simulacijom starenja na višim temperaturama pokazao se stabilnijim, pa time i prihvatljivijim za tisak elektronike za pametnu ambalažu [6]. Još je jedna grupa autora [17] istraživala mogućnost primjene premazanog papira, preganog papira i fotopapira. Ove vrste papira su odabrane zbog svojih površinskih karakteristika, kao što su hrapavost površine i površinska energija.

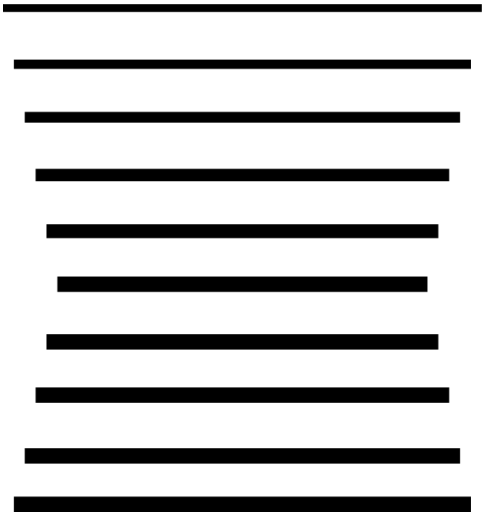
Rezultati njihovog istraživanja ukazuju na mogućnost primjene papira kao prihvatljive podloge za tiskanu elektroniku, međutim sugeriraju oslojavanje papira nekim od polimernih materijala u svrhu zaštite i poboljšanja površinskih svojstava.
Prihvatljiv električni otpor ovisno o materijalu podloge kreće se u rasponu od 4 do 6 mΩ, iako se na nekim polimernim materijalima kao što je poliimid može smanjiti i do 6μΩ. Međutim na električni otpor, odnosno na električnu vodljivost otisnutih elemenata, može se utjecati promjenom vrste, vremena i intenziteta sušenja [18, 19]. Također ako se ispune zahtjevi za površinskim svojstvima kao što su kontaktni kut, apsorpcija, poroznost i hrapavost papir se može koristiti kao jeftina alternativa polimernim podlogama visokih performansi [12].
S obzirom da uporaba papira kao podloge za tiskanu elektroniku nudi brojne, uglavnom neiskorištene mogućnosti, cilj ovog rada bio je istražiti mijenja li se vrijednost električnog otpora otisnutih elemenata različitih dimenzija na različitim vrstama papira. Iako je već poznata uporaba nepremazanih i premazanih papira, u ovom radu će se istražiti mogućnost primjene i recikliranog papira.

MATERIJALI I METODE

Za potrebe ovog rada izrađena je tiskovna forma za sitotisak sa tiskovnim elementima u obliku linija različitih debljina i širina. Korištena je sitotiskarska mrežica linijature 90 linija/cm s promjerom niti od 48 μm. Niti su napete pod kutom od 0 stupnjeva. Kao fotoosjetljivi sloj korištena je Fotecoat 1010 diazo emulzija za dvostruko otvrdnjavanje. Emulzija je blijedo-ljubičaste boje i srednje viskoznosti. Ima kratko vrijeme osvjetljavanja. Dobiveni sloj ima dobru otpornost i moguće je tiskati sa većinom vrsta tiskarskih boja.
Dimenzije, odn. debljine i duljine otisnutih elemenata vidljive su u tablici 1, te na slici 1.

Tablica 1: Dimenzije otisnutih elemenata

Broj linije	Debljina linije	Duljina linije
1	5 pt	11,0 cm
2	6 pt	10,5 cm
3	7 pt	10,0 cm
4	8 pt	9,5 cm
5	9 pt	9,0 cm
6	10 pt	8,5 cm
7	10 pt	9,0 cm
8	10 pt	9,5 cm
9	10 pt	10,0 cm
10	10 pt	10,5 cm



Slika 1: Grafički prikaz otisnutih elemenata

Otisci su napravljeni pomoću poluautomatskog stroja za sitotisak na nepremazanom, premazanom i recikliranom papiru. Korištena je elektrovodljiva tiskarska boja CRSN2442 SunTronic Silver 280 Thermal Drying Silver Conductive Ink. Radi se o boji koja je namijenjena za uporabu sitotiskarskom tehnikom tiska. Njome se može tiskati

kako na klasične podloge, tako i na fleksibilne podloge. Brzo se suši i daje nizak električni otpor. Koristi se na ručnim, poluatomatskim i automatskim strojevima za sitotisak i nije ju potrebno razrjeđivati. Porastom temperature sušenja smanjuje se njezin električni otpor. Električni otpor boje također je ovisan o linijaturi mrežice koja uvjetuje debljinu nanosa boje, debljini emulzije, brzini otiskivanja, tvrdoći rakela, te uvjetima sušenja. Ako je skladištena u preporučenim uvjetima, boju je moguće koristiti 6 mjeseci nakon otvaranja.
Gotovi otisci su sušeni u infracrvenom sušioniku na 130°C, te je pomoću multimetra Velleman DVM1200 izmjeren njihov električni otpor.
Napravljeno je 5 otisaka na svakoj vrsti papira. Sveukupno je napravljeno 150 mjerenja, tj. mjeren je električni otpor svake otisnute linije na svih 5 otisaka i na 3 vrste papira.

REZULTATI I DISKUSIJA

Deskriptivna analiza

U prvom koraku je napravljena deskriptivna statistička analiza podataka dobivenih mjerenjem kako bi se utvrdila normalnost podataka i njihova prikladnost za daljnju statističku obradu. U tablici 2 vidljiv je broj važećih izmjerenih vrijednosti za sve 3 vrste papira.

Tablica 2: Broj važećih izmjerenih vrijednosti

Between-Subjects Factors	
Vrsta papira	**N**
Nepremazani	50
Premazani	50
Reciklirani	50

Nadalje si izračunati medijan ili mjera položaja, standardna devijacija i standardna pogreška izmjerenih vrijednosti električnog otpora otisnutih linija na sve 3 vrste papira (tablica 3).

Tablica 3: Deskriptivna statistika izmjerenih vrijednosti električnog otpora otisnutih linija

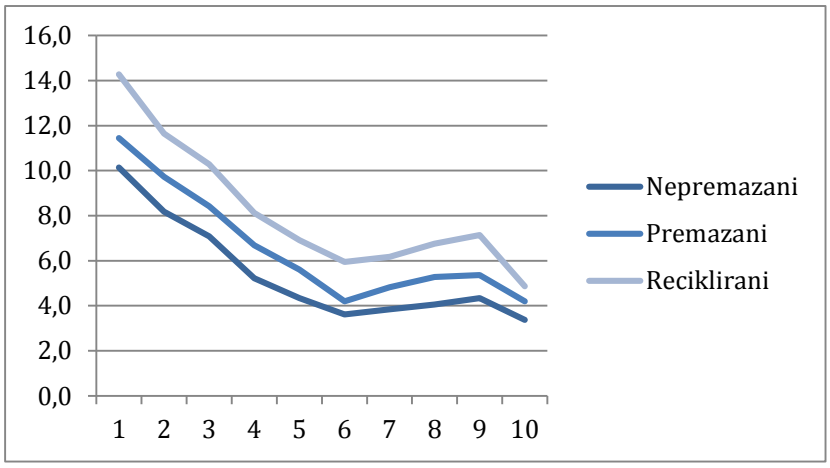
Dependent Variable:El. otpor

Vrsta papira	Mean	Std. Deviation	Std. Error	N
Nepremazani	5,4200	2,19145	0,30992	50
Premazani	6,5720	2,42555	0,34302	50
Reciklirani	8,2120	2,89642	0,40962	50
Ukupno	**6,7347**	**2,75576**	**0,22501**	**150**

Standardna devijacija ili apsolutna mjera disperzije ukazuje na mala postotna odstupanja otpornosti otisnutih linija od prosjeka otpornosti za sve tri vrste papira što znači da je varijabilitet vrlo slab.
Nadalje, tablica 4 i slika 2 pokazuju razlike u aritmetičkim sredinama izmjerenih vrijednosti električnog otpora linija otisnutih na tri različite vrste papira (nepremazanom, premazanom i recikliranom).

Tablica 4: Aritmetičke sredine izmjerenih vrijednosti električnog otpora u mΩ

Broj linije	Aritmetičke sredine izmjerenih vrijednosti električnog otpora u mΩ		
	Nepremazani papir	Premazani papir	Reciklirani papir
1	10,14	11,44	14,28
2	8,18	9,72	11,64
3	7,08	8,42	10,28
4	5,22	6,68	8,12
5	4,34	5,6	6,92
6	3,62	4,2	5,94
7	3,84	4,82	6,18
8	4,06	5,28	6,76
9	4,34	5,36	7,14
10	3,38	4,2	4,86



Slika 2: Grafički prikaz aritmetičkih sredina izmjerenih vrijednosti u mΩ

Iz grafa se vidi da se električni otpor ponaša donekle linearno tj. da s jednolikim smanjenjem i povećanjem dimenzija linija dolazi do približno jednake promjene vrijednosti električnog otpora kod sve tri vrste papira. Električni otpor je najmanji kod nepremazanog papira, što je i očekivano. Naime, reciklirani papir može sadržavati nečistoće koje mogu potencijalno negativno utjecati na povoljna svojstva tiskarske boje. Za dobru provodljivost (odnosno mali električni otpor) je bitno da se čestice koloida nalaze u doticaju jedna s drugom, kako bi mogle dalje prenositi električnu struju. Nepremazani papir ima neravnine koje bolje apsorbiraju tiskarsku boju, pa samim time povećavaju površinu na koju se čestice srebra mogu nanijeti i time i povezati. Premazani papir ima čestice samo na samoj površini, pa je očekivano da mu je električna otpornost malo veća nego kod nepremazanog papira.
Iz dobivenih rezultata deskriptivne statistike se može zaključiti da su podaci dobiveni mjerenjem prikladni za daljnju statističku obradu analize varijance tj. primjenu One Way ANOVA testa.

Jednosmjerna analiza varijance

Prije testiranja utjecaja vrste papira na električni otpor otisnutih linija proveden je Levenov test jednakosti varijanci populacija. Njime se testira nul hipoteza koja kaže da su varijance jednake ako je razina signifikantnosti ili *P* vrijednost manja od 0,05. Iz tablice 5 je vidljivo da srednje vrijednost promatranih grupa nisu jednake, ali su homogene.

Tablica 5: Levenov test jednakosti varijanci populacija

Levene's Test of Equality of Error Variances[a] **Dependent Variable: El. otpor**			
F	**df1**	**df2**	**Sig.**
1.794	2	147	0,170

Tests the null hypothesis that the error variance of the dependent variable is equal across groups.
a. Design: Intercept + Vrsta papira

Nadalje su prikazani rezultati testa među-utjecaja vrste papira i električnog otpora otisnutih linija. Promatrajući razinu statističke značajnosti *P* vrijednosti koja je manja 0,05 može se zaključiti da su nezavisne varijable "vrsta papira" signifikantne tj. utječu na promjenu električnog otpora otisnutih linija (tablica 6).

Tablica 6: Test među-utjecaja vrste papira i električnog otpora

Tests of Between-Subjects Effects						
Source	**Type III Sum of Squares**	**df**	**Mean Square**	**F**	**Sig.**	**Partial Eta Squared**
Corrected Model	196,866[a]	2	98,433	15,481	0,000	0,174
Intercept	6803,360	1	6806,360	1069,993	0,000	0,879
Vrsta papira	196,866	2	98,433	15,481	0,000	0,174
Error	934,674	147	6,358			
Total	7934,900	150				
Corrected Total	1131,540	149				

a. R Squared = ,174 (Adjusted R Squared = ,163)

Procijenjene granične aritmetičke sredine

U sljedećem koraku računata je procjena ovisnosti električnog otpora o vrsti papira. Procijenjena granična aritmetička sredina iznosi 5,420 mΩ za nepremazani, 6,572 mΩ za premazani i 8,212 mΩ za reciklirani papir (tablica 7).

Tablica 7: Procjena ovisnosti električnog otpora o vrsti papira

Estimates Dependent Variable: El. otpor				
Vrsta papira	**Mean**	**Std. Error**	**95% Confidence Interval**	
			Lower Bound	**Upper Bound**
Nepremazani	5,420	0,357	4,715	6,125
Premazani	6,572	0,357	5,867	7,277
Reciklirani	8,212	0,357	7,507	8,917

Električni otpor linija otisnutih na nepremazanom papiru u odnosu na električni otpor linija otisnutih na premazanom papiru manji je za 1,152 mΩ, dok je u odnosu na električni otpor linija otisnutih na recikliranom papiru manji za 2,792 mΩ. Električni otpor linija otisnutih na premazanom papiru manji je u odnosu na električni otpor linija otisnutih na recikliranom papiru za 1,640 mΩ (tablica 8).

Promatrajući razinu statističke značajnosti *P* vrijednosti koja je manja od 0,05 može se zaključiti da je razlika u vrsti papira signifikantna jer srednje vrijednosti promatranih grupa nisu jednake (tablica 8).

Tablica 8: Usporedba u parovima

Pairwise Comparison						
Dependent Variable: El. otpor						
(I) Vrsta papira	(J) Vrsta papira	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig[a]	95% Confidence Interval	
					Lower Bound	Upper Bound
Nepremazani	Premazani	-1,152*	0,504	0,024	-2,149	-0,155
	Reciklirani	-2,792*	0,504	0,000	-3,789	-1,795
Premazani	Nepremazani	1,152*	0,504	0,024	0,155	2,149
	Reciklirani	-1,640	0,504	0,001	-2,637	-0,643
Reciklirani	Premazani	2,792*	0,504	0,000	1,795	3,789
	Nepremazani	1,640*	0,504	0,001	0,643	2,637

Based on estimated marginal means
*. The mean difference is significant at the ,05 level.
a. Adjustment for multiple comparisons: Least Significant Difference (equivalent to no adjustments).

Na kraju je napravljen F test kako bi se utvrdila signifikantnost svih nezavisnih varijabli, tj. svih vrsta papira (tablica 9). Razina statističke značajnosti *P* vrijednosti koja je manja od 0,05 ukazuje da je razlika u vrsti papira signifikantna jer srednje vrijednosti promatranih grupa nisu jednake.

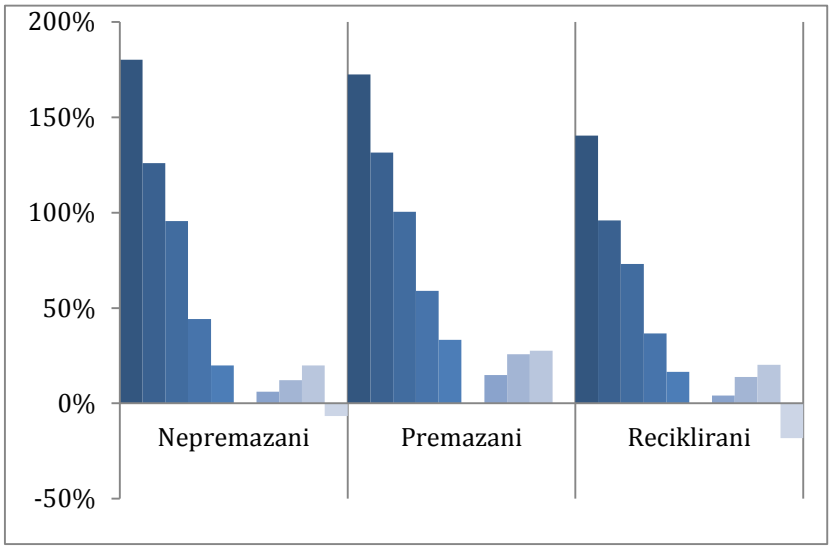
Tablica 9: Jednosmjerni F test

Univariate Tests						
Dependent Variable: El. otpor						
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Contrast	196,866	2	98,433	15,481	0,000	0,174
Error	934,674	147	6,358			

The F tests the effect of Vrsta papira. This test is based on the linearly independent pairwise comparisons among the estimated marginal means.

Ovisnost električnog otpora o dimenzijama otisnutih linijama

Kao referentna vrijednost za usporedbu uzeta je 6. linija jer je ona krajnja linija u prvom nizu i prva linija u drugom nizu. Ovisnost o promjeni veličine linije analizirana je kroz usporedbu svake linije sa referentnom tj. za koliko se povećao ili smanjio njen električni otpor promjenom debljine i/ili duljine.



Slika 3: Postotna promjena električnog otpora otisnutih linija na različitim papirima

Iz slike 3 se vidi da je električni otpor osjetljiviji na promjenu debljine, nego na promjenu duljine otisnutih linija. Naime, kod prvih 5 otisnutih linija se mijenjala i debljina i duljina, dok se kod drugih 4 mijenjala samo duljina. Kod prvih pet otisnutih linija vidljive su velike razlike u vrijednosti električnog otpora s obzirom na referentnu vrijednost tj. 6. liniju. Prilikom promjene duljine otisnute linije, vrijednost električnog otpora se polako mijenjala. Porastom duljine otisnute linije se povećavao električni otpor, ali se isto tako povećavao i smanjenjem debljine.

ZAKLJUČAK

Analiza rezultata je pokazala da je uporaba papira kao podloge za elektrovodljive boje primjenjiva u funkcionalnom tisku. Sve tri testirane vrste papira pokazale su zadovoljavajuće rezultate u vidu vrijednosti izmjerenog električnog otpora elemenata otisnutih elektrovodljivom bojom. Najbolje rezultate je pokazao nepremazani papir, dok je primjena recikliranog papira moguća, ali se pojavljuje problem u vidu nemogućnosti kontrole njegovog sastava tj. dodanih punila.
Analiza ovisnosti električnog otpora otisnutih elemenata linearno se mijenjala s promjenom dimenzija istih, iako je uočena veća postotna promjena u električnom otporu s promjenom debljine, nego duljine otisnute linije.
Iz dobivenih rezultata se može zaključiti da je papir dobra alternativna podloga za elektrovodljive boje u proizvodnji jeftinijih proizvoda, kao i proizvoda za jednokratnu uporabu.

REFERENCE

[1] Pudas M., et. al, Gravure printing of conductive particulate polymer inks on flexible substrates, Progress in Organic Coatings, Vol. 54(2005), pp. 310-316.

[2] Cui W., et al., Gold nanopracticle ink suitable for electric-conductive pattern fabrication using in ink-jet printing technology, Colloids and Surfaces A: Physiocochemical and Engineering Aspects, Vol. 358(2010), pp. 35 – 41.

[3] Dzik P., et al., Ink-jet printed planar electrochemical cells, Applied Catalysis B: Environment, Vol. xx(2015), pp. xxx – xxx. In Press.

[4] Triambulo R. E., H. G. Cheong, J. W. Park, All-solution-processed foldable transparent electrodes of Ag nanowire mesh and metal matrix films for flexible electronics, Organic Coatings, Vol. 15(2014), pp. 2685-2695.

[5] Xie L., et al., Electrical performance and reliability evaluation of inkjet-printed Ag interconnections on paper substrates, Materials Letters, Vol. 88(2012), pp. 68-72.

[6] Morrin A., et al., The fabrication and characterization of inkjet-printed polyaniline nanoparticle films, Electrochimica Acta, Vol. 53(2008), pp. 5092-5099.

[7] Denneulin A., et al., Substrate pre-treatment of flexible material for printed electronics with carbon nanotube based ink, Applied Surface Science, Vol. 257(2011), pp. 3645-3651.

[8] Chen W. D., et al., Fabrication of high-resolution conductive line via inkjet printing of nanopalladium catalyst onto PET substrate, Surface & Coatings Technology, Vol. 205(2011), pp. 4750-4756.

[9] Yan-Long T., Zhen-Guo, L. Zhi-Dong, A promising approach to conductive patterns with high efficiency for flexible electronics, Applied Surface Science, Vol. 257(2011), pp. 7096-7100.

[10] Li C. M., et al., Electrochemical thin film deposition of polypyrolle on different substrates, Surface & Coatings Technology, Vol. 198(2005), pp. 474-477.

[11] Kosmala A., et al., Development of high concentrated aqueous silver nanofluid and inkjet printing on ceramic substrates, Material Chemistry and Physics, Vol. 132(2012), pp. 788-795.

[12] Öhlund T., et al., Paper surfaces for metal nanoparticle inkjet printing, Applied Surface Science, Vol. 259(2012), pp. 731-739.

[13] Chang J., et al., Catalyst-free growth of pyramidal zinc sulfide nanostructure arrays on single walled carbon nanotubes, Material Letters, Vol. 65(2011), pp. 801-803.

[14] Mabrook C. M., et al., The morphology, electrical conductivity and vapour sensing ability of inkjet-printed thin films of single-wall carbon nanotubes, Carbon, Vol. 47(2009), pp. 752-757.

[15] J. Chang et al., Area-selective growth of ZnO nanorod arrays on single-walled carbon nanotube patterns, Scripta Meterialia, Vol. 63(2010), pp. 520-523.

[16] Dasa A., et al., Superoleophobic and conductive carbon nanofiber/fluoropolymer composite films, Carbon, Vol. 50(2012), pp. 1346-1354.

[17] Denneulin A., et al., PEDOT:PSS coating on specialty papers: Process optimatization and effects of surface properties on electrical performances, Progress in Organic Coatings, Vol. 63(2008), pp. 87-91.

[18] Tobjörk D., et al, 2012. IR-sintering of ink-jet printed metal-nanoparticles on paper, Thin Solid Films, Vol. 520(2012) No.7, 2949-2955.

[19] Pudas M., Hagberg J., Leppävuori S., Printing parameters and ink components affecting ultra-fine-line gravure-offset printing for electronic applications, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 24(2004), pp. 2943-2950.

OPTIMIZACIJA PROIZVODNJE ODLJEVAKA PRIMJENA SIMULTANOG INŽENJERSTVA

OPTIMIZATION OF THE CASTINGS PRODUCTION USING SIMULTANEOUS ENGINEERING

Zdenka Zovko Brodarac[1], Mario Targuš[1], Almir Mahmutović[2]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia
[2] TC Livarstvo, Ljubljana, Slovenia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

U ljevačkoj industriji najviše se ističu koncepcije: "Near net shape castings"i "Right for the first time". Jedan od osnovnih ciljeva ovih postupaka je visoka iskoristivost materijala, uz što manji broj primijenjenih operacija u procesu oblikovanja. U ovom je znanstvenom radu fokus bio usmjeren na tehnologije CAD i CAE. U okviru ovog rada proučavani su rezultati numeričke simulacije lijevanja odljevka od sivog lijeva razradom procesa lijevanja, predviđanja nastanka grešaka i usporedba rezultata za dvije kvalitete materijala s procjenom njihove primjenjivosti. Kvalitete materijala sivog lijeva (GJL-100 i GJL-300) odabrane su prema općoj namjeni za lijevanje takostijenih odljevaka poput poklopca za peći na kruta goriva. Usporedbom rezultata računalne numeričke simulacije procesa lijevanja i skrućivanja, te predviđanjem potencijalnih grešaka utvrđeno je da je materijal kvalitete GJL-100 superiorniji prvenstveno zbog kraćeg vremena skrućivanja tankostijenog odljevka što u konačnici ukazuje na manju vjerojatnost pojave grešaka poput poroznosti.

Ključne riječi: *numerička simulacija, sivi lijev, lijevanje, skrućivanje*

Abstract

In the foundry industry a few concepts has been stand out: "Near net shape castings" and "Right for the first time". The main objectives of these procedures are highly material utilization, with minimal number of forming operations. In this paper, the focus has been centred on following technologies: CAD and CAE. Numerical simulation of cast iron casting was performed by development of casting process, prediction of errors occurrence and comparison of two materials quality with an assessment of their applicability. Qualities of cast iron materials (GJL-100 and GJL-300) have been selected according to the general purpose intended for thin-wall casting, such as cover for solid fuel furnace. Results of computer simulations comparison comprehend the casting and solidification processes, and prediction of potential errors. The material quality GJL-100 indicates superior properties, primarily due to its shorter solidification time of thin-walled casting, which ultimately indicates a lower possibility of errors occurrence such as porosity.

Keywords: *numerical simulation, grey iron, casting, solidification*

Corresponding author: Zdenka Zovko Brodarac, zovko@simet.hr

UVOD

Uporaba računalnih numeričkih simulacija, koje se zasnivaju na kompleksnim i sveobuhvatnim matematičkim modelima poput *Fourierovog* zakona, značajnu je primjenu pronašla pri razmatranju toplinskih procesa u ljevarstvu. Simulacijama se izračunava i grafički prikazuje sam tijek procesa od početka lijevanja do konačnog skrućivanja. Računalne simulacije upotrebljavaju se za vođenje i analogijski prikaz nekog metalurškog procesa. Ovisno o vremenu koje je potrebno da se pojedini zadatak računalno obradi, simulacije dijelimo na u dvije grupe:

- *on-line procese* - koji obuhvaćaju rješavanje računalnih operacija u vrlo kratkom vremenu, često manje od jedne sekunde. To su uglavnom zadatci poput vođenja procesa, a koji pojedine dijelove obuhvaćaju kao cjelinu. To su: pripreme kaluparskog pijeska, doziranja peći, propuhivanja bijelog sirovog željeza u konvertorima, režim rada gorionika i sl.
- *off-line procese* -koji obuhvaćaju rješavanje računalnih operacija kroz vrlo dugo vrijeme od nekoliko sati, pa čak i mjeseci. To su procesi koji obuhvaćaju samo jedan dio od ukupnog procesa vođenja, a za čije se računanje upotrebljavaju opširne i kompleksne numeričke metode. *Off-line* procesi daju vrlo točne i precizne izračune. To su procesi lijevanja, skrućivanja, toplinskog toka, strujanja fluida, deformacija materijala i sl.

U metalurškoj praksi najvažniji *off-line* proces obuhvaća prijenose topline i mase, odnosno procese zagrijavanja i hlađenja [1]. Cilj je spoznati raspodjelu temperatura po presijeku tijela, odnosno brzinu zagrijavanja i hlađenja iz slijedećih razloga:

- prevelike razlike u temperaturi, što dovodi do pojave grešaka, deformacija i loma;
- dobivanje željene strukture materijala, a time i mehaničkih svojstava;
- optimiranje režima zagrijavanja u peći;
- ispravno konstruiranje uljevnog sistema.

Za rješavanje prethodno navedenih problema postoje različiti pristupi poput eksperimentalnih, teorijskih i numeričkih. Najprihvatljiviji pristup je numerički zbog svoje točnosti, primjenjivosti i cijene.

Opći problem provođenja topline svodi se na utvrđivanje temperature u svakoj točki krutog tijela, za koju su poznati početna temperatura i raspodjela toplinskog toka uz definirane granične i rubne uvjete. *Fourierovog* zakona provođenja topline pritom omogućava izračunavanje toplinskog toka u bilo kojoj točki modela ili na bilo kojem njegovom segmentu. Zavisnost geometrijskih i fizikalnih veličina u mehanici kontinuuma uspostavljaju se na diferencijalnom elementu. Rješavanje diferencijalnih jednadžbi svodi se preko prikladne diskretizacije na rješavanje sustava linearnih algebarskih jednadžbi s čvornim nepoznanicama. Najčešća primjenjiva metoda diskretizacije diferencijalnih jednadžbi prijenosa topline i mase su numeričke metode [2]:

- metoda konačnih razlika;
- metoda konačnih elemenata;
- metoda kontrolnog volumena;
- metoda rubnih elemenata.

Najčešće upotrebljavane numeričke metode su: metode konačnih razlika koja se upotrebljava zbog svoje jednostavnosti i metoda konačnih elemenata koja se upotrebljava jer nema ograničenosti glede složenosti geometrijskih oblika [2].

Metoda konačnih elemenata spada u metode diskretne analize i zasniva se na fizičkoj diskretizaciji razmatrane domene kontinuuma. Osnovu za proračun predstavlja dio domene konačnih dimenzija, odnosno konačni element, a kontinuum je mreža konačnih elemenata. Prema načinu izvođenja i formuliranja jednadžbi koje opisuju stanje elementa, postoje četiri osnovna aspekta metode konačnih elemenata: direktne metode, varijacijske metode, metoda težinskog reziduuma i metoda energijske bilance. U numeričkoj analizi provođenja topline upotrebljavaju se metode težinskog reziduuma i varijacijska metoda. Svaki konačni element karakterizira se oblikom elementa, brojem čvorova, brojem i vrstom nepoznatih veličina (parametara) u pojedinim čvorovima. Ovisno o obliku i nepoznatim veličinama izvedeni su različiti tipovi konačnih elemenata, to su jednodimenzijski (linijski), dvodimenzijski (trokutasti i četverokutni) i trodimenzijski (tetraedarski i prizmatični) elementi. kod geometrija sa zakrivljenim plohama najčešće se upotrebljavaju dvodimenzijski trokutasti i trodimenzijski tetraedarski elementi. [3]

Ljevaonice se u natjecanju za opstanak na globalnom tržištu moraju prilagoditi visokim zahtjevima tržišta [4]. U posljednjih deset godina najvažniji menadžmentski alat koji je uveden u ljevaonice jest *lean proizvodnja* (eng. *Lean manufacturing*) [5,6]. Načela takve proizvodnje su skratiti vrijeme usvajanja proizvoda, poboljšati kvalitetu i biti prilagodljiv kupcu. Jedan od ekonomičnih načina proizvodnje lijevanih komponenata je koncept *lijevanja na gotovo konačni oblik/dimenziju* (eng. *Near net shape process*) i predstavlja način proizvodnje lijevanih i inženjerskih materijala na gotovo konačnu dimenziju [7]. Za kupca to znači smanjenje sekundarnih operacija na komponentama koje imaju užu toleranciju, a za proizvođača maksimalni profit.

Ispunjenje zahtijeva kupca moguće je ostvariti samo *integralnim pristupom* (eng. *integral approach*). To znači da ukupni vijek trajanja neke komponente treba smatrati sustavom u kojem pojedinačne segmente životnog ciklusa treba promatrati zajedno sa svim utjecajnim faktorima kao međusobno ovisne dijelove u njihovoj cjelovitosti. Životni ciklus neke komponente razlikuje slijedeće faze [8]:

- razvoj (ideje, skice, konstrukcije, izbor materijala i postupak, izračunavanje, izrada prototipa),
- izrada (priprema, izrada odljevka, strojna obrada, ugradnja),
- uporaba (rad, održavanje, servisiranje),
- recikliranje (demontaža, sakupljanje, sortiranje, iskorištenje, zbrinjavanje otpada).

Najvažniji segment je prva faza, odnosno razvoj komponente, jer on određuje životni vijek ostalih segmenata i faza. Smanjenju vremena razvoja i poboljšanju kvalitete proizvoda znatno pridonosi *simultano inženjerstvo* (eng. *simultaneous engineering*) [9,10]. Ovaj pristup potiče proizvodnju ispravnih odljevaka uz *pristup bez grešaka* (eng. *zero defect approac*h), te ispravno već u prvom pokušaju (eng. *right for the first time*). Tim pristupom se većina ključnih odluka donosi prije konstruiranja proizvoda, kada su promjene najlakše i najjeftinije. Bitni elementi simultanog inženjerstva su: CAD/CAM/CAE tehnologije, brza izrada prototipa, središnje upravljanje podatcima za proizvodnju, međufunkcijski timovi, analitičke metode, ekspertni sustavi i baze znanja.

Optimizacija procesa lijevanja postiže se uporabom CAE tehnologije. Cilj takve optimizacije je ušteda materijala, minimalizacija mase, maksimalizacija dopuštenog opterećenja, naprezanja, krutosti i sl. Navedenoj optimizacije pristupa se izradi modela uporabom različitih računalom potpomognutih tehnologija. CAD tehnologija se upotrebljava za virtualnu izradu 3D odljevka, na temelju koje se ispituju traženi zahtjevi proizvoda: naprezanja, deformacije, mogućnost lijevanja i slično [11]. U posljednjih dvadeset godina uporaba *simulacije punjenja kalupa* obavezan je segment CAE tehnologije. Računalna simulacija uz pomoć toplinsko-tehničkog proračuna s kojim se određuje prijenos topline iz odljevka u kalup, dobiva se grafički prikaz toplinskog polja i naprezanja. Iz dobivenih rezultata moguće je odrediti skrućivanje, brzinu punjenja kalupa, raspodjelu temperatura i toplinskih naprezanja, mikrosegregacije, tople pukotine i slično [12]. Kada virtualni odljevak zadovolji sve tražene zahtjeve pristupa se *brzoj izradi prototipa* (eng. *rapid prototiping*), čiji je model izrađen od polistirena, a postupak lijevanja odgovara željenoj proizvodnji [13]. Na dobivenom prototipu se izvode sva zahtijevana ispitivanja, nakon kojih se pristupa se proizvodnji komponente.

Primjena *simultanog inžinjerstva* u današnje vrijeme neizostavan je segment u primjeni *integralnog pristupa lean proizvodnje*. Strogi zahtjevi kupca i želje za većim profitom proizvođača doveli su do navedenog pristupa proizvodnje. U prošlosti se uglavnom primjenjivala metoda *pokušaja i pogreške* što je drastično povećavalo vrijeme proizvodnje od ideje do konačnog proizvoda i stvaralo velike troškove u obliku povratnog materijal. Cilj primjene segmenta *simultanog inženjerstva* jest optimizirati parametre lijevanja i skrućivanja u odabranoj tehnologiji lijevanja odljevka.

Osnovna hipoteza rada bila je procijeniti i odabrati optimalnu kvalitetu materijala od sivog lijevanog željeza uporabom *simultanog inženjerstva* za odabrani odljevak. Uz izračun i projektiranje uljevnog sustava naglasak je stavljen na odabir kvalitete lijevanog materijala, što je rezultiralo usporedbom rezultata numeričke simulacije lijevanja i skrućivanja uz identične početne i rubne parametre procesa. Kvalitete materijala sivog lijeva (GJL-100 i GJL-300) odabrane su prema općoj namjeni za lijevanje tankostijenih odljevaka poput poklopca za peći na kruta goriva.

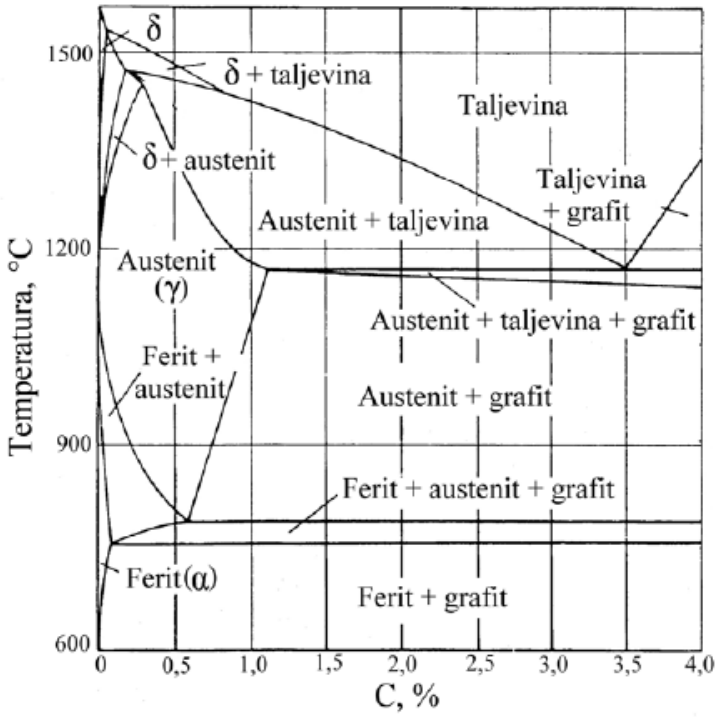
EKSPERIMENTALNI DIO

Materijali koji su se koristili za izradu računalne simulacije lijevanja temeljeni su na željeznoj leguri od sivog lijeva. Sivi lijev (lijevano željezo s listićavim grafitom) odnosi se na vrstu željeznih legura karakteriziranih mikrostrukturom listićavog grafita u željeznoj metalnoj osnovi. Sivi lijev je legura željezo-ugljik-silicij koja sadrži i manje količine drugih elemenata [14]. Zbog listićave strukture grafita, sivi lijev ima nisku vlačnu čvrstoću, tvrdoću, žilavost, istezanje i modul elastičnosti. Vrijednosti vlačne čvrstoće kod uobičajenih kvaliteta sivog lijeva kreću se od 100 do 400 N/mm^2. Jedan od glavnih nedostataka ovog materijala je osjetljivost na debljinu stjenke (veličinu presjeka), što može rezultirati značajnim varijacijama mehaničkih svojstava unutar odljevka.

Tablica 1. Preporučeni udjeli stalnih elemenata kemijskog sastava u sivom lijevu za kvalitete normirane prema HRN EN 1561 [15]

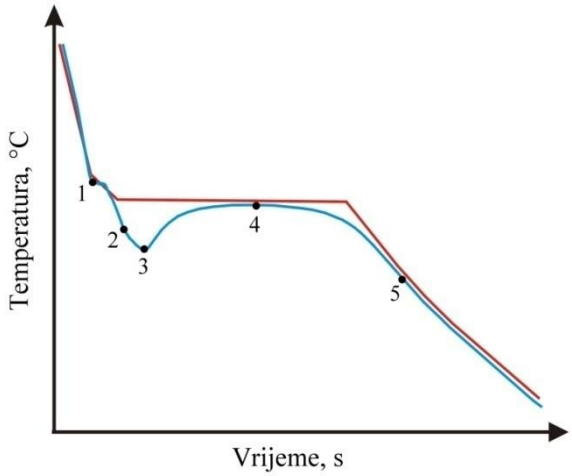
Element [mas. %]	Kvaliteta	
	EN-GJL-100	EN-GJL-300
C	3,5 – 3,8	3,0 – 3,2
Si	2,3 – 2,8	1,3 – 1,9
Mn	0,4 – 0,8	0,7 – 0,9
P	maks. 0,20	maks. 0,10
S	0,06 – 0,15	0,06 – 0,12
CE	4,2 – 4,6	3.4 – 3,7

Pozitivne strane sivog lijeva su: dobra strojna obradivost, visok stupanj prigušenja vibracija, otpornost na toplinske šokove (visoka toplinska vodljivost), dobra otpornost na trošenje, vrlo dobra livljivost i tlačna čvrstoća, te ekonomičnost.
Lijevano željezo s grafitom obično se razmatra kao ternarna legura Fe-C-Si. Presjek iz ravnotežnog faznog dijagrama pri 2,5 % Si prikazan je na slici 1. Kao što se može vidjeti materijal pokazuje eutektičko skrućivanje i podvrgnut je eutektoidnoj transformaciji u krutom stanju. Ta dva faktora prevladavaju u metalurgiji sivog lijeva.



Slika 1. Ravnotežni dijagram stanja Fe-C-2,5% Si [14]

Tijek skrućivanja sivog lijeva može se pratiti snimanjem krivulja hlađenja, odnosno toplinskom analizom, koje prikazuju promjenu temperature s vremenom tijekom skrućivanja. Promjene tijekom skrućivanja reflektiraju se kao promjene na krivulji hlađenja. Na slici 2. shematski je prikazana idealna (crvena linija) i stvarna (plava linija) krivulja hlađenja podeutektičnog sivog lijeva.



Slika 2. Shematski prikaz idealne (crvena linija) i stvarne (plava linija) krivulje hlađenja podeutektičkog sivog lijeva [16]

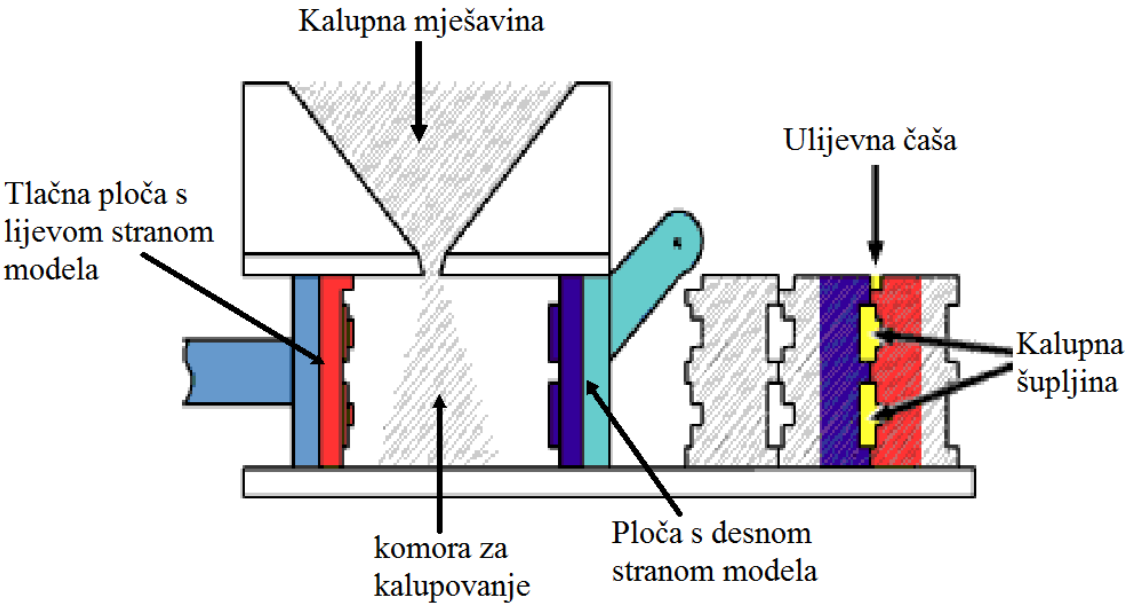
Pri lijevanju taline sivog lijeva, započinje kontinuirano hlađenje sve dok se ne dostigne likvidus temperatura T_L (točka 1, slika 2.). Tada započinje izlučivanje primarnog austenita koji tijekom daljeg hlađenja raste u dendritnom obliku. Talina nastavlja s hlađenjem sve dok se ne dostigne temperatura početka eutektičkog skrućivanja T_{ES} (točka 2), kada između dendritnih grana u taljevini obogaćenoj ugljikom započinje nukleacija grafita i stvaranje eutektika. Pri temperaturi T_{ES} se ne odvija potpuna pretvorbe taljevine u dvije krute faze zbog nedostatka centara nukleacije. Zbog toga temperatura taljevine nastavlja s padom (područje na krivulji hlađenja između točaka 2 i 3). U biti radi se o pothlađenju taljevine koje predstavlja pokretačku silu nukleacije. Kod točke 3 (T_{EP}) prestaje pothlađenje i zbog povoljnih nukleacijskih uvjeta odvija se povezani rast eutektika austenit-listićavi grafit. Obzirom da toplina oslobođena tijekom skrućivanja eutektika premašuje toplinu odvedenu od strane kalupa, dolazi do povišenja temperature pri skrućivanju (područje od točke 3 do točke 4). Ovaj fenomen poznat je pod nazivom rekalescencija. Točka 4 označava se kao temperatura eutektičke rekalescencije (T_{ER}). Pri završetku eutektičkog skrućivanja postepeno se smanjuje oslobađanje entalpije skrućivanja i ponovo dolazi do pada temperature (područje između točaka 4 i 5). Eutektičko skrućivanje završava pri solidus temperaturi T_S (točka 5) [16].

Za izradu simulacije lijevanja bitno je dobro poznavati kemizam materijala i mehanizam skrućivanja kako bi se mogle objasniti različite pojave tijekom očitavanja rezultata dobivenih simulacijom lijevanja.

Ispitni odljevak je lijevan u vertikalnom položaju u odnosu na horizontalu položaja odljevka u kalupu. U proizvodnji vertikalni položaj odljevka se upotrebljava pri lijevanju na automatskoj liniji zvanoj *Disamatic*.

Disamatic je automatska linija za proizvodnju pješčanih kalup. Opća joj je namjena za lijevanje željeznih i obojenih legura u vertikalnoj izvedbi. Takav položaj kalupa omogućuje slaganje kalupa jedan do drugoga i veće iskorištenje kalupa u cjelini. *Disamatic* linija se temelji na prešanju kalupne mješavine pod visokim tlakom, čime se ostvaruje željena kompaktnost kalupa. Proces izrade kalupa sastoji se od punjenja prostora za kalupovanje kalupnom mješavinom i tlačenjem iste pomoću tlačnih ploča. Na pločama su postavljeni modeli, koji nakon tlačenja oblikuju kaplunu šupljinu (slika 3). Tako dobiveni pješčani kalup ima otisak modela s obje strane, što omogućuje slaganje kalupa jednog do drugog i

dobivanja niza uzastopnih kalupnih šupljina. To uvelike ubrzava proces izrade kalupa, te daje mogućnost potpune automatizacije lijevanja. Vrijeme kalupovanja iznosi 5-10 sekundi što omogućuje veliku produktivnost gotovih odljevaka. [17]



Slika 3. Postupak izrade kalupa *Disamatic* automatskom linijom [18]

Proračun uljevnog sustava razlikuje se od tradicionalnog proračuna pri horizontalnom položaju odljevka u kalupu. Razlika počiva u brzini taline koja teče kroz uljevne kanale i odljevak u ovisnosti na metalostatsku visinu *H*, koja određuje položaj odljevka u kalupu. Proračun se temelji na izračunavanju površine poprečnog presjeka spusta F_1, prema jednadžbi [16]:

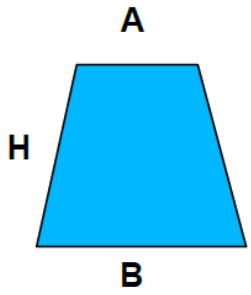
$$F_1 = \frac{G}{\sqrt{2g \cdot H} \cdot \rho \cdot t \cdot \eta} \left[mm^2\right] \tag{1}$$

Gdje je *G* ukupna masa odljevka i uljevnog sustava, *g* gravitacijsko ubrzanje, *H* metalostatska visina, *ρ* gustoća taline, *t* vrijeme lijevanja, *η* faktor trenja.
Poprečni presjek razvodnika F_2 i ušća F_3 izračunava se na temelju empirijskih jednadžbi:

$$F_2 = F_1 \cdot 2 \left[mm^2\right] \tag{2}$$

$$F_3 = F_1 \cdot 2 \left[mm^2\right] \tag{3}$$

Uvrštavanjem parametara odljevka za proračun uljevnog sustava u navedene jednadžbe dobivaju se površine poprečnih presjeka: *F1*= 225,15 mm², *F2,F3*= 450,29 mm², ako je *G=8,197 kg, H= 240mm, ρ=6,98·10⁻⁶ kg/mm³ t =6 sek i η = 0,3.* Geometrijski oblik uljevnih kanala spusta i razvodnika oblika je trapeza (slika 4.) i odabire se prema utvrđenom standardu iz tablice 2. Geometrijski oblik ušća definiran je oblikom pravokutnika, čija je visina određena faktorom trenja *η* , i za trenje 0,3 visina iznosi 1,5 mm.

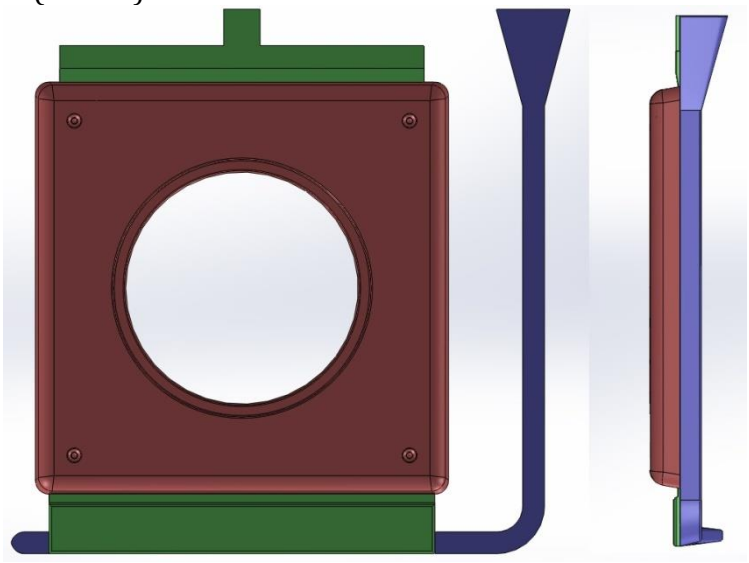


Slika 4. standardizirani oblik uljevnog kanala spusta i razvodnika

Tablica 2. Standardizirane dimenzije uljevnih kanala spusta i razvodnika [16]

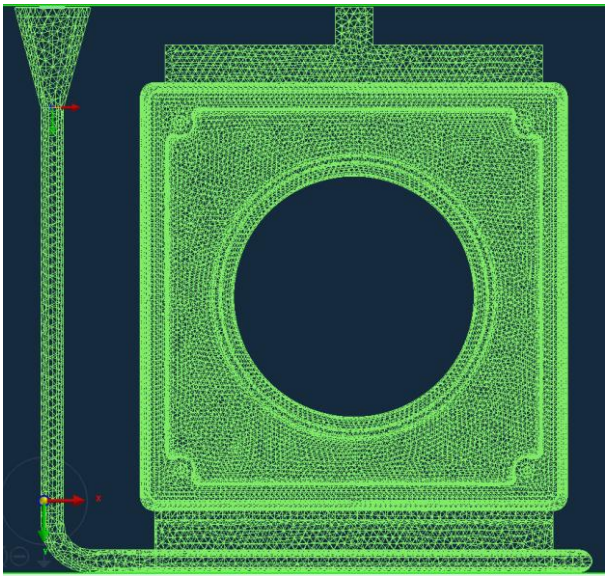
A [mm]	B [mm]	H [mm]	F [mm^2]
9	18	18	243
9	18	36	486

Nakon izračunavanja uljevnog sustava pristupa se izradi 3D modela s odgovarajućim uljevnim sustavom (slika 5).



Slika 5. Geometrija odljevka s odgovarajućim uljevnim sustavom konstruirana primjenom SolidWorks CAD računalnog programa

Za izradu virtualne geometrije modela i konstrukcije uljevnog sustava koristi se CAD programsku podršku *SolidWorks.* Računalnoj simulaciji lijevanja pristupa se uvozom virtualne geometrije u programsku podršku za simulaciju punjenja kalupa *ProCast.* Program se temelji kao što je u uvodu navedeno na izračunavanje temperaturnog polja uz pomoć numeričkih metoda konačnih elemenata. Uvezenoj virtualnoj geometriji stvara se prostorna mreža (slika 6) prema kojoj se izračunava prijenos topline s odljevka na kalup. Kako bi se simulacija lijevanja izradila potrebno je poznavati parametre lijevanja, poput vrste materijala odljevka i kalupa, temperaturu lijevanja i tehnologiju lijevanja.

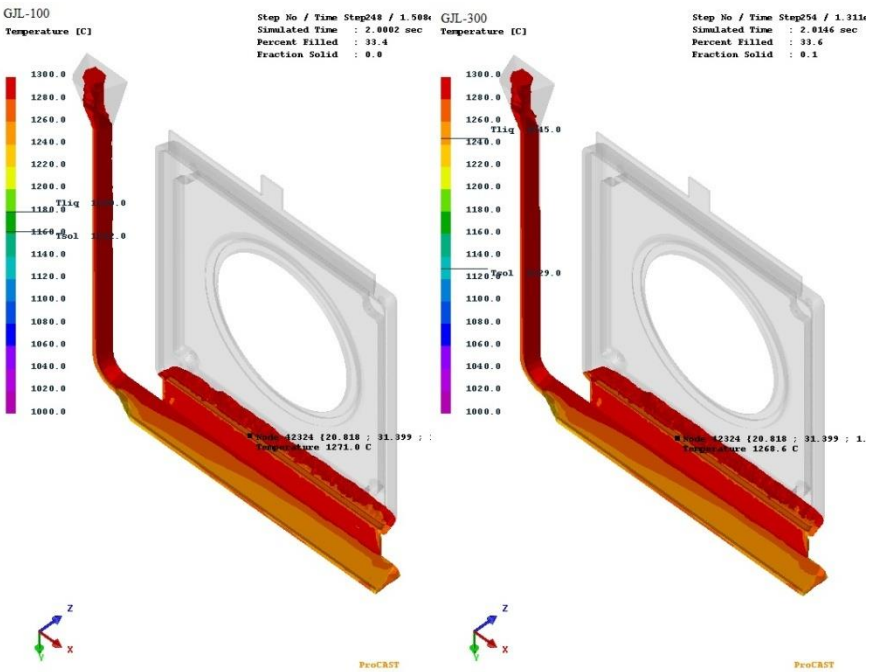


Slika 6. Prostorna mreža virtualnog odljevka kreirana u ProCast CAE računalnom programu

REZULTATI I RASPRAVA

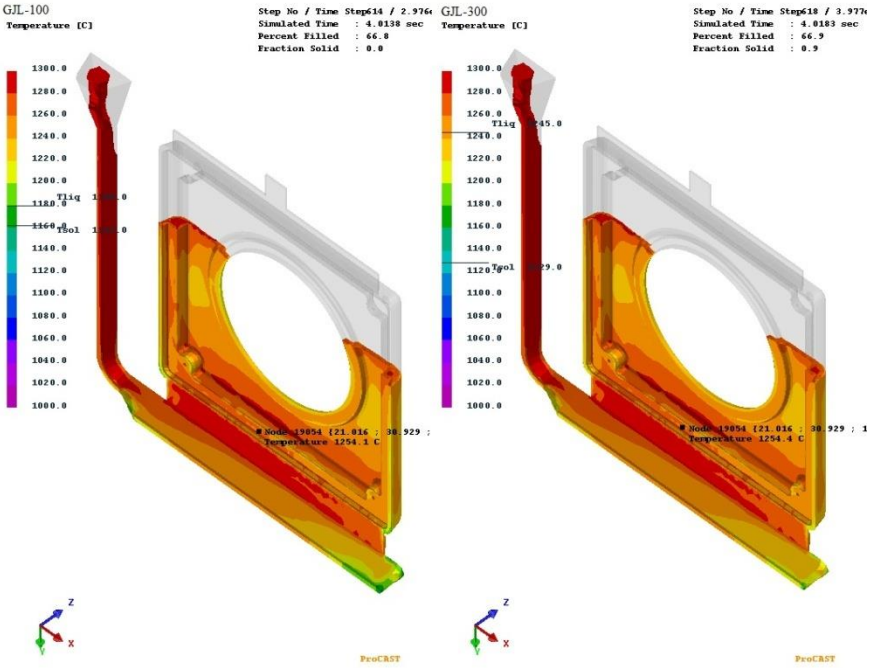
Nakon provedene simulacije lijevanja dobiveni su rezultati u obliku grafičkog prikaza. Rezultati su podijeljeni u četiri segmenta: tijek lijevanja, skrućivanje, vrijeme skrućivanja i poroznost. Svaki od segmenta je usporedno objašnjen za obje kvalitete materijala.

Tijek lijevanja sekvencijalno je proučavan za obje kvalitete materijala za vrijeme punjenja kalupne šupljine od 2, 4 i 6 sekundi. Naznačene točke na slici za položaje „node 42324 i 19054“ odabrane su kao položaj za usporedno promatranje vrijednosti temperature.



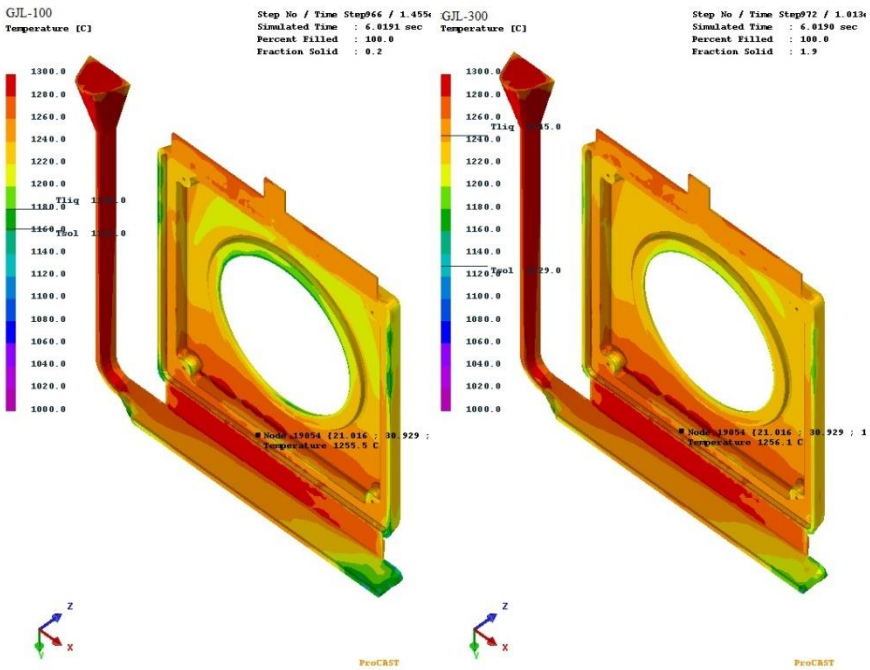
Slika 7. Usporedni tijek lijevanja za kvalitetu materijala GJL-100 (lijevo) i GJL-300 (desno) nakon 2 sekunde lijevanja.

Iz grafičkog prikaza na slici 7. za vrijeme lijevanja od 2 sekunde uočava se paralelno punjenje kalupne šupljine čiji iznos za kvalitetu GJL-100 iznosi 33,4%, te za kvalitetu GJL-300 33,6%. Promatrana točka ukazuje na približnu temperaturu koja za kvalitetu GJL-100 iznosi 1271,0°C, a za GJL-300 iznosi 1268,6°C.



Slika 8. Usporedni tijek lijevanja za kvalitetu materijala GJL-100 (lijevo) i GJL-300 (desno) nakon 4 sekunde lijevanja.

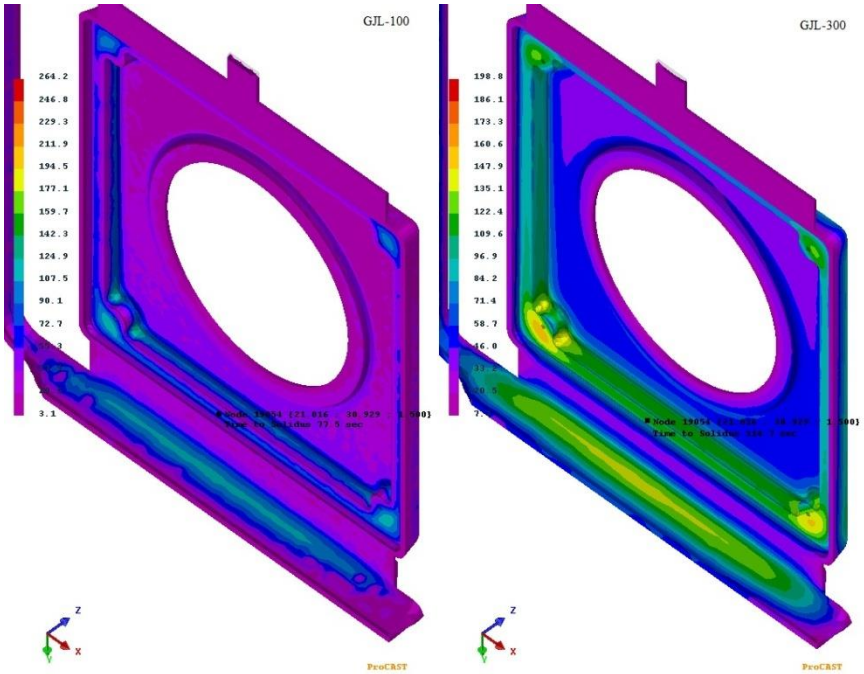
Pri 4 sekunde lijevanja, kako je prikazano na slici 8, na prvi pogled uočava se paralelnost punjenja kalupne šupljine koja iznosi 66,8% za kvalitetu GJL-100 i 66,9% za kvalitetu GJL-300. Promatrana točka za obje kvalitete ima gotovo isti iznos temperature od 1254°C.



Slika 9. Usporedni tijek lijevanja za kvalitetu materijala GJL-100 (lijevo) i GJL-300 (desno) nakon 6 sekundi lijevanja.

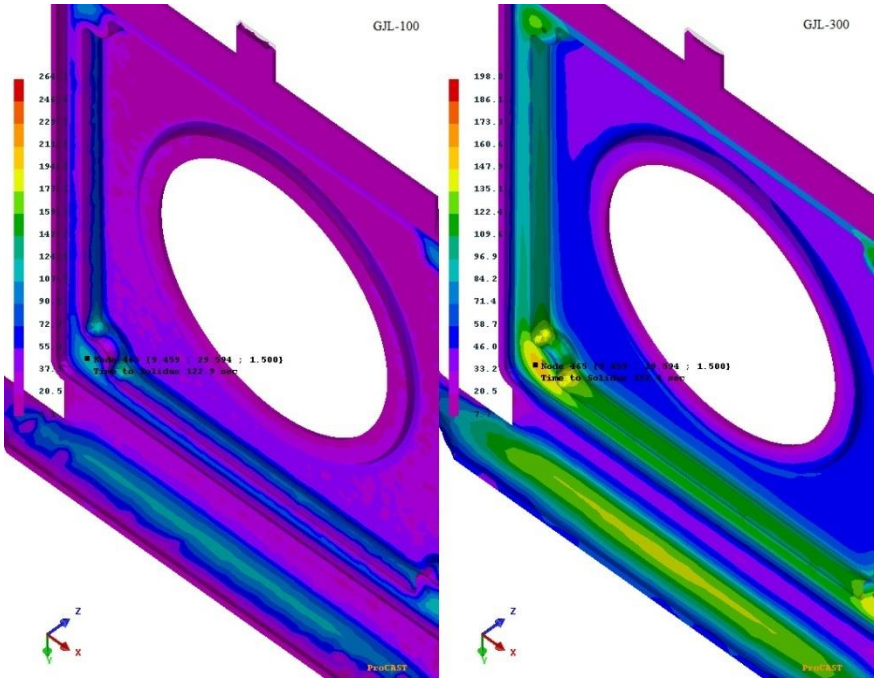
Na slici 9 je prikazan kraj lijevanja pri 6 sekundi lijevanja. Dosljednost punjenja kalupne šupljine tijekom cijelog vremena lijevanja određena je geometrijom uljevnog sustava i brzinom lijevanja. Temperature za promatrane točke također ukazuju na usporednost koja približno za obje kvalitete iznosi 1256°C. Uočena je razlika u udjelu krute faze materijala kvalitete GJL-100 koja iznosi 0,2%, dok za kvalitetu GJL-300 iznosi 1,9%. Također se uočava razlika u raspodijeli temperatura u gornjem dijelu odljevka, gdje materijal kvalitete GJL-100 ima nešto niže temperaturne iznose u odnosu na usporednu kvalitetu. Razlika u udjelu krute faze i raspodjeli temperatura uzrokovana je prvim naznakama skrućivanja koje se mogu uočiti na rubnim dijelovima odljevka, što je na slici 9. naznačeno zelenom bojom.

Po samom završetku lijevanja započinje proces skrućivanja, koji traje do trenutka izostanka tekuće faze unutar odljevka, odnosno sve dok ne dođe do potpunog skrućivanja odljevka. Na slijedećim slikama 10. i 11. vidljiva je razlika u vremenu potrebnom da odljevak dostigne temperaturu krute faze.



Slika 10. Usporedno vrijeme koje je potrebno da se dostigne temperatura skrućivanja za kvalitetu GJL-100 (lijevo) i GJL-300 (desno)

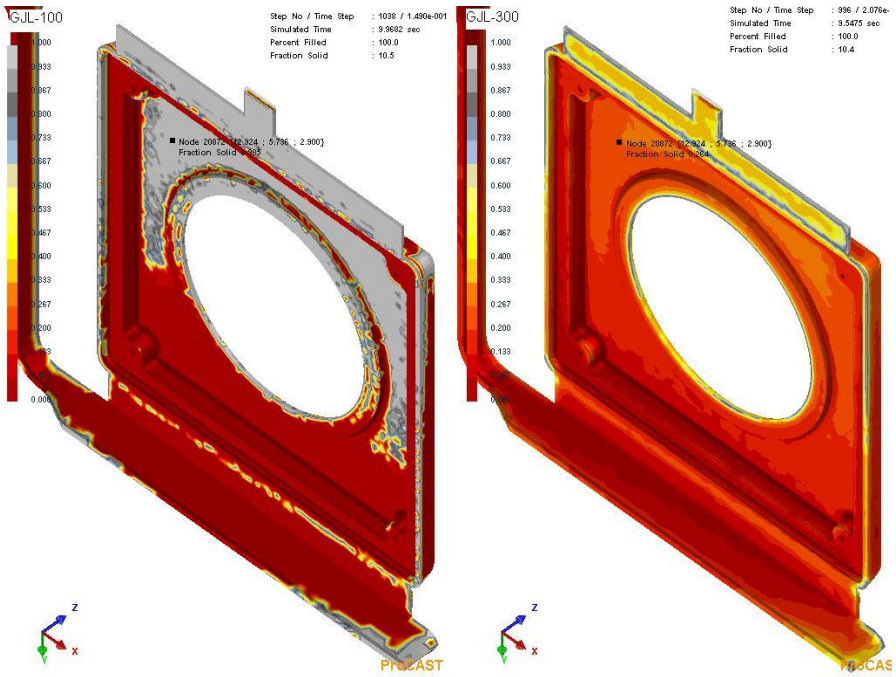
Usporedna točka „node 19054“ (slika 10.) ukazuje na bitnu razliku u vremenu koje je potrebno da talina dostigne temperaturu solidusa (krutine). Kod kvalitete GJL-100 vrijeme iznosi 77,5 sekundi, dok za kvalitetu GJL-300 114,7 sekundi. Iz prethodno navedenog pretpostavlja se da će materijal kvalitete GJL-100 brže skrutnuti u odnosu na materijal kvalitete GJL-300.



Slika 11. Usporedno vrijeme potrebno za dostizanje temperature solidusa za kvalitetu GJL-100 (lijevo) i GJL-300 (desno)

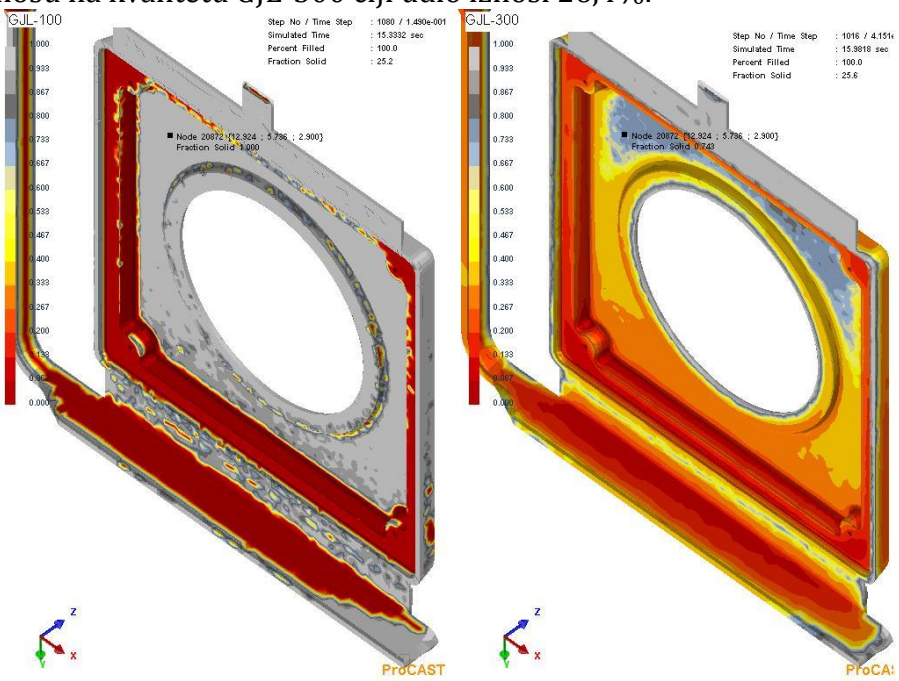
Za promatranu točku „node 465“ vidljiva je razlika u vremenu koje je potrebno da promatrani segment odljevka dostigne temperaturu krutine. Vrijeme u promatranoj točki za kvalitetu GJL-100 iznosi 122,9 sekundi, a za kvalitetu GJL-300 iznosi 152,4 sekunde. Promatrajući cijelu sliku odljevka uočava se da će navedeni kritični segment odljevka posljednji skrutnuti. Takvi segmenti su često potencijalna mjesta za nastanak grešaka.

Prikaz odnosa krute i tekuće faze prikazan je na slikama 12, 13. i 14.



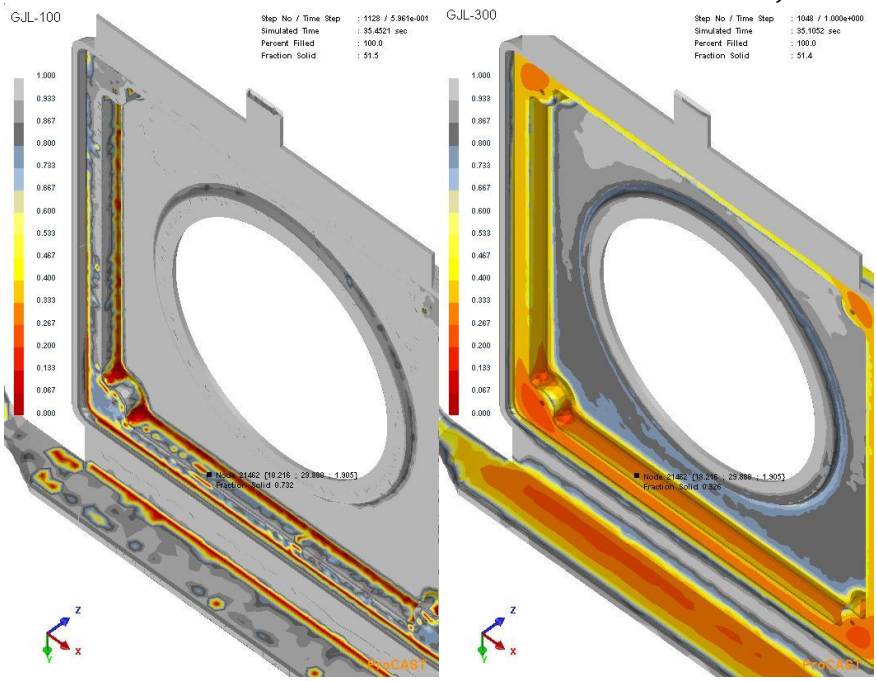
Slika 12. Usporedni udio krute i tekuće faze pri udjelu krute faze od 10% za kvalitetu GJL-100 (lijevo) i GJL-300 (desno)

Rezultati analize skrućivanja pri 10% udjela krute faze (slika 12.) ukazuju na znatno višu brzinu skrućivanja za kvalitetu GJL-100 u odnosu na kvalitetu GJL-300. Usporedna točka „node 20872“ daje jasnu razliku u udjelu krute faze kvalitete GJL-100 čiji udio iznosi 98,5% u odnosu na kvalitetu GJL-300 čiji udio iznosi 26,4%.



Slika 13. Usporedni udio krute i tekuće faze pri udjelu krute faze od 25% za kvalitetu GJL-100 (lijevo) i GJL-300 (desno)

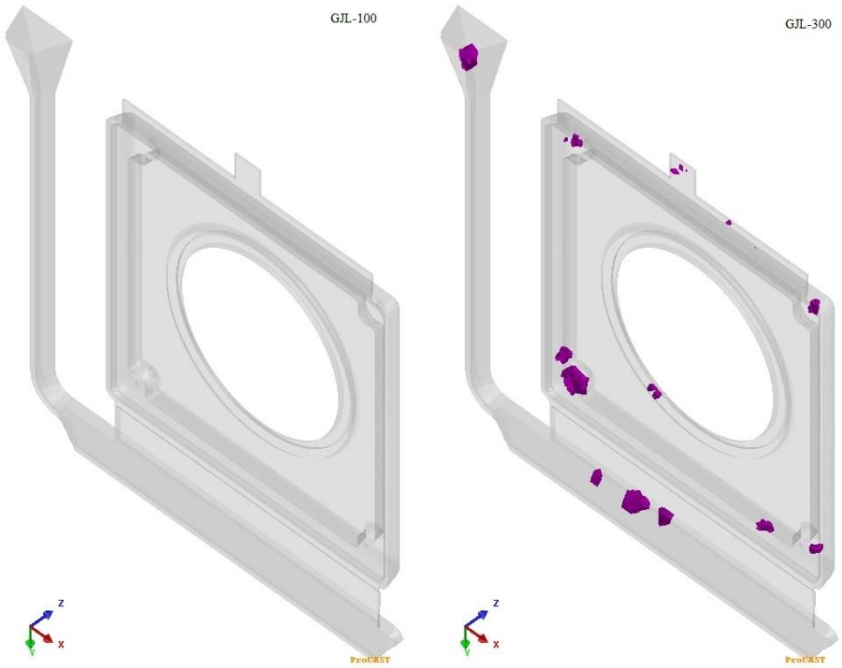
Pri 25% udjela krute faze (slika 13.) materijal kvalitete GJL-100 gotovo je u potpunosti krut u tankim stjenkama odljevka. Materijal kvalitete GJL-300 ravnomjernije skrućuje po svim presjecima odljevka. Usporedna točka prikazuje udio krute faze od 74,3% za kvalitetu GJL-300 u odnosu na udio krute faze od 100% za kvalitetu GJL-100.



Slika 14. Usporedni udio krute i tekuće faze pri udjelu krute faze od 51% za kvalitetu GJL-100 (lijevo) i GJL-300 (desno)

Usporedna točka „node 21462“ pri ukupnom udjelu krute faze 51% za kvalitetu GJL-100 iznosi 73,2%, a za kvalitetu GJL-300 32,6% (slika 14.), što ukazuje na značajno sporije skrućivanje debljih stijenki kod materijala kvalitete GJL-300.

Posljednji segment analize rezultata je analiza i usporedba poroznosti, kako je prikazano na slici 15.



Slika 15. Usporedna pojava poroznosti za materijale kvalitete GJL-100 (lijevo) i GJL-300 (desno)

Analiza poroznosti (slika 15.) jasno ukazuje na potencijalno moguća mjesta za nastanak poroznosti, koja je izraženija na materijalu kvalitete GJL-300 u toplim čvorovima, kao sjecištima debelih i tankih stijenki. Poroznost, kao posljedica stezanja pri skrućivanju nastaje na mjestima u odljevku koja posljednja skrućuju. Analiza otkriva na manju opasnost od nastanka poroznosti pri primjeni GJL-100 kvalitete.

ZAKLJUČCI

Analizom rezultata provedene simulacije lijevanja na odljevku poklopca peći za kvalitete materijala GJL-100 i GJL-300 dobiveni su slijedeći zaključci:

- Tijek lijevanja tekao je identično za obje kvalitete materijal, što je rezultat iste konstrukcije uljevnog sustava i iste brzine lijevanja.
- Vrijeme potrebno da talina dostigne temperaturu skrućivanja ukazuje na bitne razlike u odnosu na ispitivane kvalitete. Materijal kvalitete GJL-100 ukazuje na kraće vrijeme koje je potrebno da se dostigne temperatura solidusa, koja za usporedne točke na odabranim segmentima odljevka iznosi 72,5 i 122,9 sekundi. Kod materijala kvalitete GJL-300 je vrijeme skrućivanja duže i iznosi 114,7 i 152,4 sekundi.
- Uočena je viša brzina skrućivanja materijala kvalitete GJL-100, pri čemu usporedna točka parametra od 51% ukupne krute faze iznosi 73,2%, dok kod materijala kvalitete GJL-300 iznosi tek 32,6% krute faze na promatranom segmentu odljevka.
- Sporije skrućivanje u debljim stjenkama odljevka ukazuje na pojavu toplih čvorišta, koja su pogodna za nastanak grešaka unutar odljevka. U konačnici analiza poroznosti potvrđuje prethodne analize, te ukazuje na niz poroznih mjesta unutar odljevka

naročito na mjestima toplih čvorišta za materijal kvalitete GJL-300. Usporedno tome materijal kvalitete GJL-100 ukazuje nultu stopu poroznosti unutar odljevka.

Stoga, jednostavno je zaključiti ispravan odabir materijala za odabrani odljevak. Materijal kvalitete GJL-100 u konačnici nema naznaka greškama, pravilno i ravnomjerno se skrućuje, te je ispravan odabir materijala za odabrani odljevak. Ovakav primjer simultanog inženjerstva trajao je nekoliko sati i u realnom primjeru je uštedio mnogo vremena i novca, čime se direktno utječe na povećanje konkurentnosti i kompetitivnosti proizvođača.

LITERATURA

[1] J. Črnko J., Modeliranje procesnih operacija u metalurgiji, Metalurški fakultet, Sisak 1990
[2] J. H. Lienhard IV, J. H. Lienhard V, A heat transfer textbook (3rd edition), Phlogiston Press, Chambridge, Massachusetts, 2003.
[3] E. R. Champio Jr., Finite element analysis in manufacturing engineering; McGraw-Hill Inc., New York, 1992.
[4] E. Ambos, I. Behm:"Ganzheitliche Entwicklung-Quelle fur innovative Produkte", Processe und Werkstoffe, Giesserei (1993)3,s.35-39
[5] I. Hrgović: "Temeljne postavke lean proizvodnje", Ljevarstvo 45 (2003)3, s. 89-92
[6] G. Engels, H. J. Heine: "Shifting Goals for Foundries in German & Worldwide", Foundry Managment & Technology 1995,5, p.34
[7] P. M. Bralower: "Near Net Shape Processes Needed Now", Modern Casting, 1987,3 p.124
[8] R. Sahm, N. Hansen: "Towards Integrated Modelling for Intelligent Casting", Livarski Vestnik 48(2001)2, s.34-44
[9] E. Ambos, I. Behm, M. Brahmann, T. Hornig, I. Hofmann: "Gießerei und Modellbau im Blickfeld der Hoch Technologien", Giesserei 84(1997)16, s.15-18.
[10] I. Hrgović: "Uvod u simultano inžinjerstvo", Livarstvo 45 (2003)1, s.5-14
[11] G. Hartmann, P. Bernbeck, V. Kokot: "Gießereien als Entwicklungspartner der OEMs", Giesserei 90(2003)6, s.44-55
[12] M. Scheider, S. Andersen: "Use Simulation to Analyze Macrosegregation, Hot tears", Heat Tretmant in Steel Castings, Modern Casting 2000,5,s.39-43.
[13] I. Pfeifer-Schaller, F. Klein:"Zerstorungsfrei Baulteilprufng an Aluminium-und Magnesium Druckgussteilen mit Hilfe der Computertomografie", Giesserei-Rundschau 50(2003)5/6, s.109-116.
[14] D. B. Craig, M. J. Hornung, T. K. McCluhan, Gray Iron, poglavlje u knjizi Metals Handbook, Volume 15, Casting, urednik: ASM International Handbook Committee, ASM International, Metals Park, Ohio, 1988., 629-646.
[15] Recommended Target Analysis for Gray iron, Tehnical Information 17, Elkem ASA, Oslo, Norway, 1997
[16] Z. Glavaš, F. Unkić, Lijevanje željeznih metala, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2008., nastavni materijal, https://www.simet.unizg.hr/nastava/predavanja/diplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/lijevanje-zeljeznih-metala/view
[17] http://en.wikipedia.org/wiki/DISAMATIC
[18] http://souspression.canalblog.com/archives/2011/01/17/19984466.html

NAČELA GEŠTALTA U FOTOGRAFIJI I ZLATNI TROKUT
GESTALT PRINCIPLES IN PHOTOGRAPHY AND GOLDEN TRIANGLE

Ivan Budimir, Miroslav Mikota, Iva Budimir

Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Principles of Gestalt and the golden ratio are rules that effectively used in all kinds of graphic design and especially in the creation of images. The paper observed the relationship between the principles of Gestalt and the golden ratio. Precisely, we analyzed the aesthetic value of the principles of Gestalt in photography in relation to compliance forms gestalt with golden triangle. The experimental part consists of an assessment of visual quality of 5 test photographs with pronounced Gestalt motif. At all test photographs form is formed from three rings that form a unified whole whose center lies in the tops of different isosceles triangles. On one photo of an isosceles is aligned with golden triangle while the remaining photographs isosceles triangles more or less deviate from the golden triangle. The visual experiment involves 30 patients who had the task of assessing the level of aesthetic quality of test photographs on the Likert scale of 1 to 5. Measure the quality of individual test image is defined as the arithmetic mean score of all respondents. Conducted ANOVA analysis for repeated measurements showed that the obtained arithmetic means differ significantly with the level of significance $p < 0.05$. The Fisher statistics is $F = 3.000$ with $p = 0.021$. Furthermore, with the post-hoc analysis by Fisher it was found that among the majority of test photographs there are no statistically significant differences between their arithmetic means. Consequently, the results of the study show that the assessment of the aesthetic qualities of photography does not affect compliance with the form of the golden triangle.

***Keywords**: Gestalt, photography, golden triangl*

Corresponding author: Ivan Budimir, ivan.budimir@grf.hr

UVOD

Vrlo često se u fotografijama kao sredstvima vizualne komunikacije javljaju prikazi koji su kompozicijski planirani u skladu s načelima geštalta. Geštalt u vizualnoj komunikaciji pretpostavlja formu ili oblik koji je usklađen sa načelima psihologije geštalta kao jednog od vodećih psiholoških pravaca suvremenog doba [8]. U vizualnoj komunikaciji danas se često primjenjuju temeljne postavke geštalta kako bi se što učinkovitije oblikovali vizualni mediji. U skladu s pretpostavkama geštalt psihologije, obilježja cjeline nije moguće poimati jednostavnim zbrajanjem njenih dijelova. Predstavnici ovog pravca smatraju da oko vidi predmete prije nego percipira pojedine dijelove tog predmeta. U brojnim situacijama ljudski vizualni sustav različite vizualne podražaje integrira u jednu jedinstvenu nedjeljivu cjelinu tako da se njeni sastavni dijelovi više ne mogu opažati izdvojeno od te cjeline. Vizualni sustav promatrača percipira predmete na način da ih odmah stavlja u jedinstveni sklop na temelju konteksta predmeta, prijašnjih sjećanja ili očekivanja. Stoga se smije zaključiti da je doživljaj fotografije na koju su primijenjena geštalt načela kompleksan psihološki fenomen.

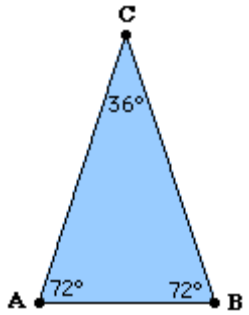
Osnovni cilj koji se nastoji postići svakom fotografijom pa tako i fotografijom na koju su primijenjena načela geštalta jest što veća ljepota njezine forme, što je jedno od temeljnih pitanja estetike. Kako bi se postigla što savršenija forma bitno je poštivati neke osnovne geštalt principe organizacije forme, poput načela zatvaranja, načela simetrije, načela pregnantnosti ili načela bliskosti. Dizajn s formom na koju su uspješno primijenjena geštalt načela postaje kvalitetniji i vizualno prihvatljiviji te više privlači pažnju promatrača. Samim time grafički proizvodi poput fotografije postaju atraktivniji i funkcionalniji.

S druge strane, zlatni rez se također smatra jednim od načela na kojemu se temelji organizacija kvalitetnog dizajna. Naime, zlatni rez je u svim razdobljima smatran jednim od najviših ideala savršene forme [10][11] u svim područjima vizualne komunikacije. Tako je u području fotografije dokazano da usklađenost fotografije krajolika sa zlatnim rezom povećava doživljaj ljepote samog krajolika [2]. Precizno, pozitivan dojam čitave fotografije pojačava postavljanje dijelova fotografije koji se pozitivno percipiraju u točke koje su usklađene sa zlatnim rezom. Također, statistički je utvrđeno da kvaliteta fotografije ovisi o položaju dominantnog vizualnog elementa obzirom na omjer zlatnog reza. Naime, varijacijom različitih položaja poljskog puža na listu vinove loze, po dijagonali fotografije, pokazano je da ispitanici najviše preferiraju onu fotografiju na kojoj se puž nalazi na položaju koji je usklađen sa zlatnim rezom [3].

U radu su kao osnova forme 5 različitih fotografija na koje su primijenjena načela geštalta korišteni jednakokračni trokuti. Jedan od njih je i zlatni trokut: jednakokračan trokut kojemu je omjer duljina kraka i osnovice jednak omjeru zlatnog reza $\Phi = 1{,}618$ (slika 1.). Precizno, za stranice zlatnog trokuta vrijedi:

$$|AC| = |BC| : |AB| = \Phi = 1{,}618 \qquad (1)$$

Lako se dokaže da jednakokračan trokut koji ispunjava uvjet (1) uz osnovicu ima kutove iznosa $\alpha = 72^0$ dok je kut nasuprot osnovice iznosa $\beta = 36^0$.



Slika 1: Zlatni trokut

Kako bi se ispitala estetska vrijednost geštalt fotografije i njezin odnos sa pravilom zlatnog reza u eksperimentalnom dijelu ovog rada primijenjena je metodologija eksperimentalne estetike. Eksperimentalnu estetiku koja uvodi metodu eksperimenta u područje estetike prvi je utemeljio njemački psiholog Gustav Theodor Fechner (1801.-1887.) u svom djelu *Zur experimentalen Aesthetik* koje je objavljeno 1871. godine [11][9]. Fechner se bavio eksperimentalnim istraživanjem estetskih preferencija ispitanika te je na taj način nastojao utemeljiti estetiku kao psihološku disciplinu. Spomenuti istraživač je prvi sustavno ispitivao fenomen estetskih svojstava zlatnog reza. Nakon Fechnera, veliki broj istraživača, nastojao je eksperimentalno istražiti estetsku kvalitetu jednostavnih geometrijskih figura [4][5][6] obzirom na njihovu usklađenost s principom zlatnog reza. Tako su Witmer 1894. godine i Thorndike 1917. godine među prvima objavili rezultate svojih eksperimentalnih istraživanja estetskog fenomena zlatnog trokuta [6]. Spomenutim istraživanjima je ustanovljeno da najveći broj ispitanika preferira one trokute čije dimenzije su usklađene ili su vrlo blizu onih koje odgovaraju zlatnom trokutu.

U radu je dan odgovor na pitanje da li na estetsku kvalitetu fotografije geštalta utječe usklađenost njezine forme sa zlatnim trokutom.

EKSPERIMENTALNI DIO

Za ispitivanje postavljene hipoteze načinjen je vizualni eksperiment u skladu s metodologijom eksperimentalne estetike. Sam eksperiment sastojao se od dva dijela:

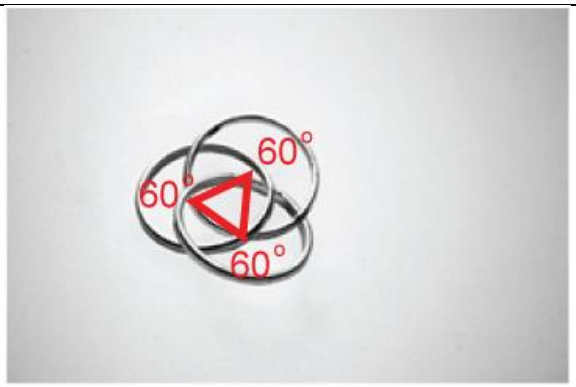
1) Dizajna i reprodukcije 5 različitih fotografija na koje su primijenjena načela geštalta. Jedna od fotografija je usklađena sa zlatnim trokutom.

2) Vizualnog eksperimenta nad 30 ispitanika oba spola u dobi od 18 do 24 godine.

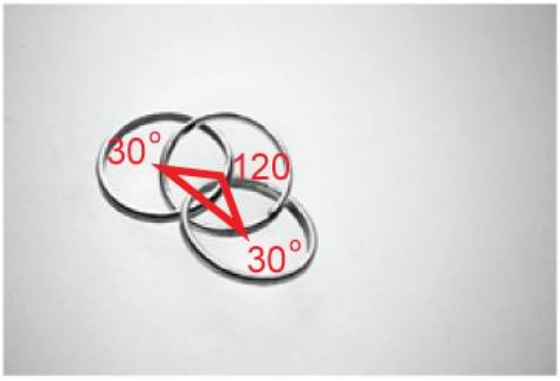
Sve fotografije su dimenzija 18,500 x 10,333 cm. Načela geštalta su ostvarena putem kompozicijskog povezivanja dva prstena oblika kružnice i jednog prstena oblika elipse (slika 2.).



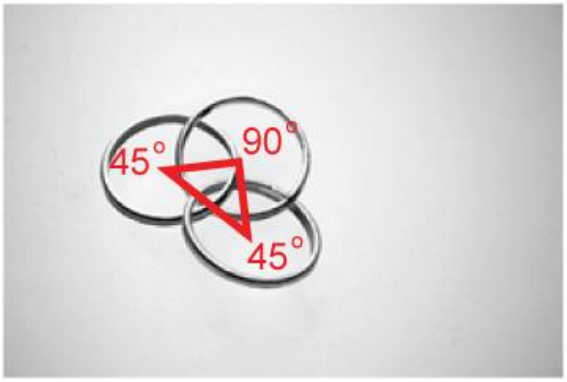
Fotografija F_1



Fotografija F_2



Fotografija F_3



Fotografija F_4

Slika 2: Testne fotografije u umanjenom formatu s različitim varijacijama geštalta

Tako ova tri prstena tvore jedinstvenu cjelinu unutar koje se niti jedan prsten više ne percipira zasebno od preostala dva prstena. Pritom su korištena tri geštalt principa koji se najčešće koriste u grafičkom dizajnu a to su načelo bliskosti, načelo sličnosti i načelo kontinuiteta. Na fotografijama su položaji prstena varirani tako da njihova središta tvore vrhove različitih jednakokračnih trokuta. Na fotografiji F_1 središta prstena tvore zlatni trokut. Na fotografiji F_2 središta prstena tvore jednako stranični trokut. Na preostalim fotografijama središta prstena više ili manje odstupaju od zlatnog trokuta. Tako se na fotografiji F_3 geštalt značajno odstupa od zlatnog trokuta dok na fotografiji F_4 umjereno

odstupa od zlatnog trokuta. Na fotografiji F_5 organizacija geštalta malo odstupa od zlatnog trokuta. Na fotografiji F_2 geštalt umjereno odstupa od zlatnog trokuta. U tablici 1 dane su vrijednosti kutova jednakokračnih trokuta koji su korišteni u dizajnu testnih kartica (slika 2.).

Tablica 1: Vrijednosti kutova jednakokračnih trokuta čiji se vrhovi nalaze u središtima prstena

Fotografija	**F_1**	**F_2**	**F_3**	**F_4**	**F_5**
Kutovi uz osnovicu	72^0	60^0	30^0	45^0	80^0
Kut nasuprot osnovice	36^0	60^0	120^0	90^0	20^0

Prema tome, testne fotografije mogu se klasificirati na sljedeći način:

a) F_1-geštalt je usklađen sa zlatnim trokutom;
b) F_2-geštalt je usklađen s jednakostraničnim trokutom;
c) F_3-geštalt značajno odstupa od zlatnog trokuta;
d) F_4-geštalt umjereno odstupa od zlatnog trokuta;
e) F_5-geštalt malo odstupa od zlatnog trokuta.

Eksperimentalna evaluacija estetske kvalitete testnih fotografija s motivom geštalta provedena je nad 30 ispitanika oba spola u dobi između 18 i 24 godina. Svi ispitanici koji su sudjelovali u eksperimentu su dobili zadaću subjektivne ocjene ranga estetske kvalitete svake pojedine fotografije na Likertovoj skali od 1 do 5. Ispitanici nisu smjeli ponavljati ocjene. Mjera kvalitete i-te testne fotografije ($\bar{F}_i, i = 1, \dots, 5$) definirana je kao aritmetička sredina svih 30 ocjena u oznaci $R_{i_j}, i = 1, \dots, 5; j = 1, \dots, 30$ koje su pojedinoj fotografiji dodijelili svi ispitanici (njih 30):

$$\bar{F}_i = \frac{\sum_{j=1}^{32} R_{i_j}}{30}$$

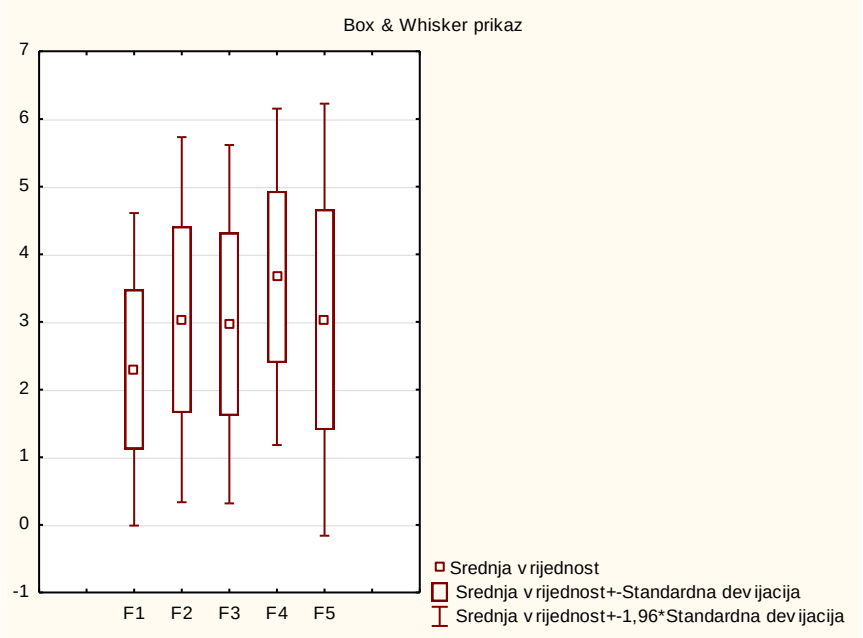
REZULTATI I DISKUSIJA

Statistička analiza rezultata napravljena je pomoću statističkog paketa STATISTICA 12 (StatSoft, Tulsa, USA). Deskriptivna statistička analiza podataka dobivenih eksperimentom dala je sljedeće rezultate prikazane tablicom 2.

Tablica 2: Deskriptivna statistika (aritmetička sredina±standardna devijacija ($\mu \pm \sigma$), medijan (Med), mod (Mod), frekvencija moda (Frekvencija moda), minimum (Min), maksimum (Max).

Fotografije	$\mu \pm \sigma$	Med	Mod	Frekvencija moda	Min	Max
F_1	2,300±1,179	2	2	12	1	5
F_2	3.033±1,377	3	3	8	1	5
F_3	2.967±1,351	3	4	8	1	5
F_4	3.667±1,269	4	5	10	1	5
F_5	3.033±1,629	3	više	-	1	5

Grafički prikaz rezultata deskriptivne statistike Box i Whisherovim grafikonom dan je na slici 3.



Slika 3: Box i Whisherov grafički prikaz rezultata eksperimenta

Aritmetička sredina svih ocjena fotografije F_4 koja umjereno odstupa od zlatnog trokuta iznosi $\mu_{F4} = 3{,}667$ dok je medijan jednak $Med_{F4}=4$. Nadalje, sljedeće dvije najbolje ocjenjene fotografije su F_2 i F_5 čije su aritmetičke sredine svih ocjena identične te iznose $\mu_{F2} = \mu_{F5} = 3{,}033$. Također, ove fotografije imaju identične vrijednosti medijana njihovih ocjena iznosa $Med_{F2}=Med_{F5}=3$. To su fotografije koje su usklađene s jednako straničnim trokutom (F_2) te fotografija koja jako malo odstupa od zlatnog trokuta (F_5). Fotografija F_3 koja značajno odstupa od zlatnog trokuta ocjenjena je prosječnom ocjenom $\mu_{F3} = 2{,}967$ dok njezin medijan iznosi $Med_{F3}=3$. Aritmetička sredina svih ocjena fotografije F_1 koja je usklađena sa zlatnim trokutom iznosi $\mu_{F1} = 2{,}300$ dok je medijan svih ocjena jednak $Med_{F1}=2$.

Nadalje, proveden je Kolmogorov-Smirnovljev test kako bi se ispitala usklađenost dobivenih podataka sa normalnom distribucijom (tablica 3.).

Tablica 3: Rezultati Kolmogorov-Smirnovljevog testa (statistika Max D, empirijska p-vrijednost)

Fotografije	Max D	p
F_1	0.267	p <0,05
F_2	0.159	p >0,20
F_3	0.178	p >0,20
F_4	0.240	p <0,10
F_5	0.194	p < 0,20

Na temelju Kolmogorov-Smirnovljevog testa utvrđeno je da su ocjene fotografija F_2, F_3, F_4 i F_5 usklađene sa zakonom normalne razdiobe (tablica 3.). Ocjene fotografije F_1 pokazuju malo odstupanje od normalne razdiobe (tablica 3.).

Obzirom da su gotovo sve varijable usklađene s normalnom razdiobom, provedena je ANOVA s ponovljenim mjerenjima. Utvrđeno je da pripadna F-vrijednost iznosi $F = 3{,}000$. Statističku značajnost F-testa iznosi $p = 0{,}021$. Prema ovim pokazateljima postoje statistički značajne razlike među aritmetičkim sredinama ocjena testnih kartica.

Nadalje, provedena je post hoc analiza po Fisheru kako bi se identificirale one grupe čije aritmetičke sredine se statistički značajno razlikuju (tablica 4.).

Tablica 4: Rezultati post hoc analize po Fisheru

	F_1	F_2	F_3	F_4
F_1	-			
F_2	0.066	-		
F_3	0.094	0.866	-	
F_4	0.001	0.111	0.079	-
F_5	0.066	1.000	0.866	0.112

Prema rezultatima tablice 4 vidljivo je da se statistički značajno razlikuju (uz nivo značajnosti p=0,05) samo aritmetičke sredine svih ocjena fotografija F_1 i F_4 (p=0,001<0,05). Ne postoje statistički značajne razlike među aritmetičkim sredinama ocjena ostalih parova testnih fotografija. Prema tome, gotovo svi parovi aritmetičkih sredina svih ocjena procjene kvalitete testnih fotografija se ne razlikuju. Zlatni rez koji se javlja u geštaltu ne utječe na estetski doživljaj njegove kvalitete. Rezultati pokazuju da kompleksnost strukture geštalta u tolikoj mjeri privlači pažnju promatrača da on ne zamjećuje vizualnu kvalitetu zlatnog trokuta koji je u njoj skriven.

ZAKLJUČAK

U radu su prezentirani rezultati eksperimentalnog istraživanja vizualne kvalitete fotografije koja je dizajnirana na temelju načela geštalta obzirom na usklađenost njihove kompozicije sa zlatnim trokutom. Dakle, ispitan je odnos između skupa načela geštalta i principa zlatnog

reza (trokuta). Provedena ANOVA s ponovljenim mjerenjima je pokazala da postoje statistički značajne razlike među aritmetičkim sredinama. Međutim, post-hoc analiza po Fisheru pokazuje da ne postoje statistički značajne razlike između aritmetičkih sredina gotovo svih parova testnih fotografija (p=0,05). Iznimku predstavljaju fotografija koja je usklađena sa zlatnim rezom (F_1) i ona koja umjereno odstupa od zlatnog reza (F_4). Dakle, ne može se zaključiti da ispitanici preferiraju jednu fotografiju više od drugih kao vizualno prihvatljiviju (uz statističku značajnost p=0,05). Rezultati ovog istraživanja jasno pokazuju da među različitim fotografijama koje su usklađene s geštalt principima ispitanici ne smatraju da je vizualno kvalitetnija ona fotografija koja je usklađena sa zlatnim trokutom. Također, ispitanici ne preferiraju ni onu fotografiju koja je usklađena s jednako straničnim trokutom. Razlog tome je iznimna kompleksnost načela geštalta zbog koje ispitanici ne percipiraju vizualnu kvalitetu zlatnog reza (trokuta).

LITERATURA

[1] Elam, Kimberly (2001). Geometry of Design. New York: Princeton Architectural Press.

[2] Svobodova, K., Sklenicka, P., Molnarova, K., Vojar, J. 2014. Does the composition of landscape photographs affect visual preferences? The rule of the Golden Section and the position of the horizon. *Journal of Environmental Psychology* 38: 143-152.

[3] Budimir, Ivan; Jelaska, Igor; Budimir, Iva, Evaluacija estetskog doživljaja fotografije u odnosu na omjer zlatnog reza, 18. International Conference on Printing, Design and Graphic Communications / Mikota, M. et al. (ed). - Zagreb : Hrvatsko društvo grafičara , 2014. 202-211.

[4] Austin, J. R. & Sleight, R. B. (1951) Aesthetic preference for isosceles triangles. *Journal of Applied Psychology*, 89, 737-743.

[5] Mc Manus, I. C., The aesthetics of simple figures, *British Journal of Psychology* Volume 71, Issue 4, pages 505–524, November 1980

[6] Green, C. D. (1995). All that glitters: A review of psychological research on the aesthetics of the golden section. *Perception*, 24, 937–968.

[7] H. E. Huntley, *The divine proportion - a study in mathematicalbeauty*, Dover Publications, Inc., New York, 1970.

[8] Arnheim, R., (2004) *Art and Visual Perception: A Psychology of the Creative Eye*, 50-th anniversary printing, University of California Press.

[9] Arnheim, R. Novi eseji o psihologiji umjetnosti, Matica Hrvatska, Zagreb, 2008.

[10] Livio, Mario (2002). *The Golden Ratio: The Story of Phi, The World's Most Astonishing Number*. New York: Broadway Books.

[11] H. E. Huntley, *The divine proportion - a study in mathematicalbeauty*, Dover Publications, Inc., New York, 1970.

STABILNOST RAZVIJANJA BESPROCESNIH OFSETNIH TISKOVNIH FORMI

CONSISTENCY OF THE DEVELOPMENT PROCESS OF THE PROCESSLESS OFFSET PRINTING PLATES

Tomislav Cigula[1], **Sanja Mahović Poljaček**[1], **Thomas Hoffmann-Walbeck**[2], **Domagoj Veljačić**[1], **Tamara Tomašegović**[1]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb
[2] Hochschule der Medien, Fakultät Druck und Medien, 70569 Stuttgart, Germany

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

The offset printing plates are most often made of aluminium foils that are mechanically, chemically and electrochemically processed to enable good adsorption of the fountain solution in the printing process and coated with a photosensitive layer. The photosensitive layer is oleophilic and will adsorb printing ink in the printing process. The common plate making procedure consists of two processing steps. In the first step the plate is imaged by the use of a certain electromagnetic (EM) irradiation in a platesetter. The second step i to chemically process imaged printing plate (the developing process). In the developing some parts of the photosensitive coating are removed in order to form the nonprinting areas (the processesd aluminium base). The imaging of the plate is performed in an automotive imaging unit, so the chemical processing of the plate is considered as the source of the inconsistency in the plate making. Due to that fact and the raising impact of the ecologically friendlier behaviour in the industry, in recent years processless printing plates were developed. Although these plates should completely eliminate the developing of the plates from the plate making procedure, the development is moved into the printing press. One of the problems which occur in the workflow with processless printing plates is inability to control the plate making procedure due to the fact that the plate is finished in the printing press. The aim of this paper is to control the stability of the in-press development process. For that purpose two sets of offset printing plates were made and developed in the printing press. After the printing process, measurement of the coverage values on the plates was conducted using Techkon Spectro Plate platereader. The results showed that the machine development of the plate gives stable results in the whole coverage values spectra. It could be concluded that machine development is stable and could not be seen as a barrier to include processless plates in the graphic reproduction workflow.

Keywords: *offset printing, plate making procedure, processless printing plates, coverage values*

Corresponding author: Tomislav Cigula, tcigula@grf.hr

INTRODUCTION

The Computer-to-Plate (CtP) technology has significantly changed the reproduction workflow in the graphic industry, but in principle the plate making procedure stayed the same [1]. The image transfer on the printing plate is achieved by the use of photosensitive layer and electromagnetic irradiation. Nevertheless, automated process improved the process speed and reduced the amount of errors leading to a more efficient workflow. On the other hand, reducing the number of production errors has a positive influence on the print houses ecological impact, which is more and more important as the humankind is acknowledging the industrial influence on the environment. Almost all bad ecological impact of the plate making procedure is connected with chemical processing of the printing plate in the developing process [2].The developing process is not completely removed from the plate making procedure by the use of the CtP workflow. Therefore, the next step in development of the plate making procedure was to eliminate the developing process.

THE PROCESSLESS OFFSET PLATES

The processless printing plates are plates that do not need to go through a plate processor before they are mounted on printing press. The workflow of these plates is almost the same as the regular plates (Figure 1). Although the name of this kind of plates implies that these plates do not need any processing steps between imaging of the plate and printing, they include the developing process, which is conducted in the printing press by the use of chemicals used for the printing process (fountain solution and printing ink).

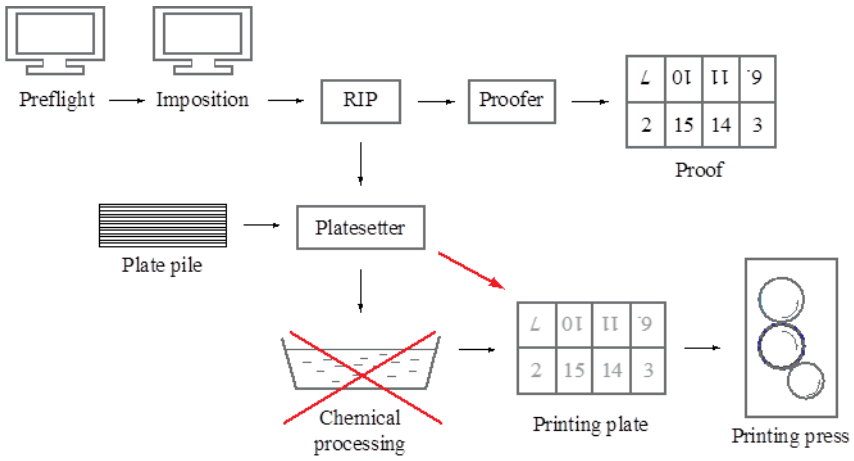


Figure 1: Processless printing plate workflow

The development of these plates is conducted during the start-up of the printing press. During start-up of the printing press, fountain solution is applied and the photosensitive layer absorbs the fountain solution on the nonimage areas (the ones which were not exposed to a certain electromagnetic irradiation). This prepares the photosensitive layer to be physically removed by the tack and shear of the printing ink. The photosensitive layer with the printing ink is transferred from the printing plate to the blanket, and finally onto the printing substrate (Figure 2).

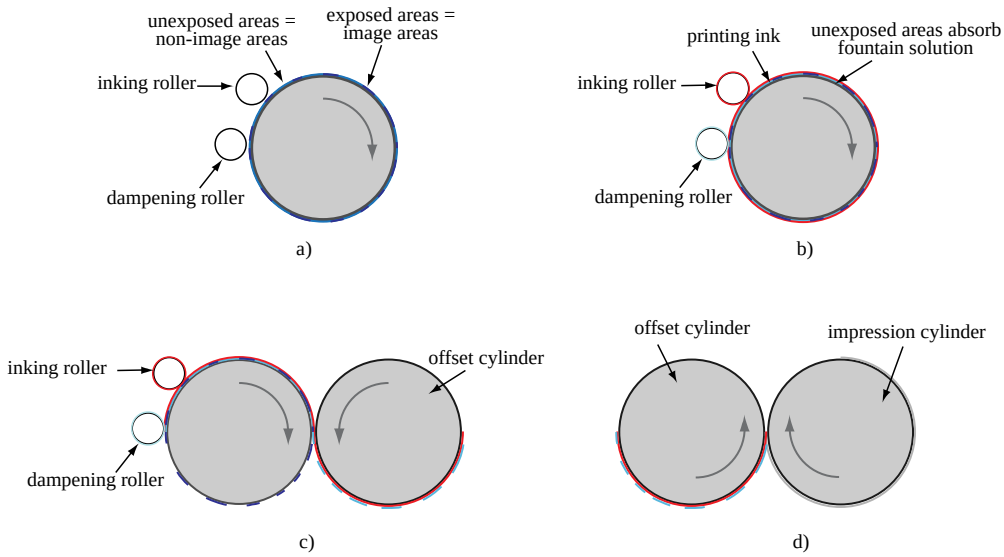


Figure 2: The processless printing plate printing procedure: a) Printing plate is mounted on the plate cylinder, b) Fountain solution and printing ink are applied on the printing plate, c) Blanket pulls printing ink and unexposed imaging layer, d) Ink and unexposed imaging layer are transferred onto the printing substrate

In the last few years Kodak Graphic Communications, Fujifilm and recently Agfa (Agfa Graphics) have presented their processless printing plates on the market [3-5].

EXPERIMENTAL

Two sets of eight printing plates, A1 – A8 and B1 – B8, were prepared for this research. The printing plates were exposed in a Heidelberg Suprasetter using defined focus values and energy level of the unit. The imaging was made by usage of circular screening elements and the screen ruling of 150 lines per inch. The same image, including control strip with 31 test fields of different coverage value covering the values from 0 to 100 percent (Figure 3), was transferred onto the printing plates.

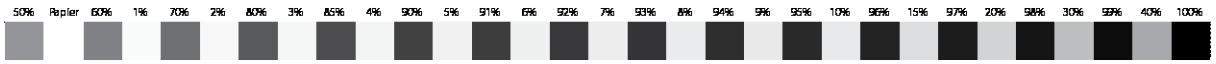


Figure 3: Control strip used in this research

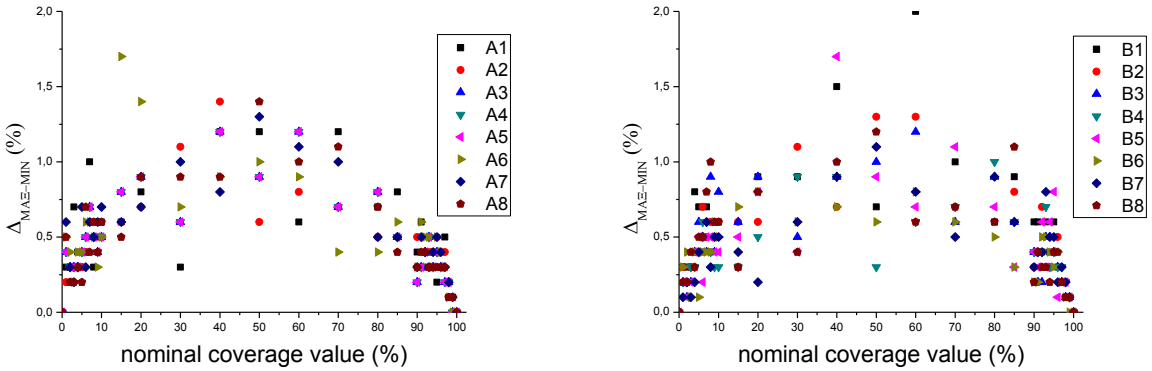
The printing was conducted on a small format sheet fed offset printing press on which is possible to determinate number of the prewetting cycles. The printing speed was 6000 imprints per hour. The prewetting included seven cycles and the print run in this research was 100 sheets. The used printing substrate was fine art paper with grammage of 120 gm^{-2}. Commercial alcohol based fountain solution composed of water, in which 10 percent of isopropyl alcohol and 2.5 percent of buffer solution were added, was used for the printing process. The used printing ink was standard process black.

Coverage values on the printing plates were measured after the printing process ended and printing ink was cleaned by the use of Techkon SpectroPlate All vision. This unit is

equipped with different measurement settings for majority of the printing plates available on the market, including processless printing plates. This fact is very important as the processless printing plates commonly lack image contrast needed to perform the coverage values measurements.

RESULTS

The control field on the plate was 6 x 6 mm, and the measuring unit has a measurement aperature of 1 x 1 mm [6], so the measurements were repeated eight times on every control field, changing the position of the measurement aperture.



a) b)

Figure 4: Difference between highest and lowest measured coverage value ($\Delta_{MAX-MIN}$) on one plate, a) plate type A, b) plate type B

In Figure 4 are presented results of the calculated difference between lowest and highest coverage values measured on one printing plate. It could be seen in Figure 4 that differences between highest and lowest measured coverage values on the printing plates are largest in the middle nominal coverage values (40 -60%) for both investigated printing plate types. The differences in the whole coverage values spectra are lower than 1.5%, except few points on the both printing plates. The calculated standard deviation of the measured coverage values is lower then 0.5% which is the value of measuring device uncertainty [6]. It could be also noted that there are no strict regularities in values, for example by the printing plate A6 at the nominal value of 30% the difference is larger than 1.7% and on the nominal value of 40% is round 0.7%. Nevertheless, according to the ISO 12647-2 [7] the allowed deviations of coverage values on the plate is ±2 percent and both plates are in that span.

In Figure 5 one could see the calculated difference between the lowest average and the highest average coverage values on all eight printing plates. The points in the graphs in Figure 5 are the calculated values and the lines represent polynomial fitting to the values.

One could see that both plate types have similar behaviour, resulting with the highest difference between the printing plates' coverage values in the middle nominal coverage values. Highest difference between the highest and the lowest average coverage values is calculated on the control field of 60% on the plate type B, but even that value is below allowed deviation of ±2 percent [7]. The polynomial fit suits better to the results of the

plate type A resulting with mean square error of 0.91 while the mean square value of the plate type B is 1.21.

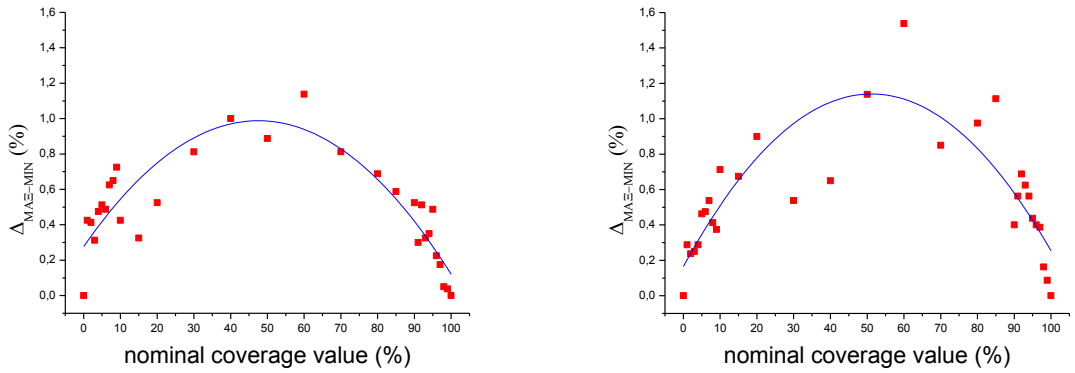


Figure 5: Difference between highest and lowest measured average coverage value ($\Delta_{MAX-MIN}$) on the set of plates, a) plate type A, b) plate type B

The largest differences between the highest and the lowest average coverage value in the middle coverage values is probably the consequence of smaller image contrast which makes it difficult for the plate reader's algorithm to differentiate remains of the photosensitive layer from the aluminium oxide layer when the areas are similar in size.

CONCLUSION

This research was conducted to determine consistency of the developing process of the processless printing plates. These printing plate are developed in-line, in the printing press. This procedure makes it impossible to control the printing plate prior to starting the printing process. Two types of the processless printing plates were tested in this research by imagining set of eight plates and developing them in the printing press under same conditions. The printing plates were then controlled by measuring coverage values of the defined control fields by the use of plate reader.

The results of the coverage value measurements on one printing plate showed that there is difference between measured values up to 1.5%, although the technical specification of the measuring unit claims that the unit has the repeatability to a ±0.5%. Observing the results of the smallest and highest average coverage value on the whole printing plate set, one could see that the differences are more or less the same as differences calculated on only one plate of the set. This fact leads to conclusion that the in-line developing process, conducted in the printing press, is consistent and should not be seen as an obstacle in the usage of the processless printing plates. Nevertheless, to increase certainty of the results achieved in this research one should make further research and use of some other methods, for example image analysis of the microscopic images.

Acknowledgement(s):
This research was made by the joint work of the Croatian and German researchers groups who collaborate in the bilateral research project entitled: **Quality insurance of processless printing plates**.

REFERENCES

[1] Kipphan, H., “Handbook of Print Media: technologies and production methods”, (2001) Springer

[2] J Zarwan Partners,. The environmental impact of a printing plate, (2009), Available from: http://graphics.kodak.com/KodakGCG/uploadedFiles/Plates_and_Consumables/Plates/Digital_Offset_Plates/THERMAL_DIRECT_Plate/Tab_Contents/EnvironmentalImpactofaPlate_J.Zarwan.pdf, Consulted on 23rd April 2015

[3] Agfagraphics. Azura TE, (2015), Available from: http://www.agfagraphics.com/global/en/product-finder/azura-te.html#/p_region/p_segment/Commercial-Printing/p_category/Plates/p_productFamily/q_page/0, Consulted on 20th April 2015

[4] Kodak Graphic Communication, SONORA XP Process Free Plate, (2012), Available from: http://graphics.kodak.com/GB/en/product/digital_offset_plates/process_free_plates/sonora_xp_plate/default.htm, Consulted on 15th February 2015

[5] Fujifilm, Brillia HD PRO-T3, (2012), Available from: http://www.fujifilm.eu/uk/products/graphic-systems/commercial-offset-printing/plate-production/plates/processless-ctp-plates/p/brillia-hd-pro-t3/, Consulted on 8th January 2015

[6] Techkon, Spectro Plate manual, Version 1.5, (2011)

[7] ISO 12647-2 (2013): Graphic Technology – Process control for the production of halftone color separations, proof and production print, Part

UTJECAJ TEMPERATURE UPJENJAVANJA NA MORFOLOGIJU METALNIH PJENA

INFLUENCE OF FOAMING TEMPERATURE ON MORFOLOGY OF METAL FOAMS

Danko Ćorić, Toni Begović, Tamara Aleksandrov-Fabijanić

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

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Metalne pjene predstavljaju novu vrstu i oblik materijala koji imaju visoku poroznost. Njihova građa i struktura jedan su od najvažnijih preduvjeta koji određuju svojstva i mogućnosti primjene. Oblik građe i njezin utjecaj na svojstva još nisu u potpunosti proučeni posebice kada se radi o novim proizvodnim tehnikama koje do danas nisu u potpunosti razrađene i kvantitativno opisane te nije ovladano upravljanje procesima izrade. Budući da se na svojstva primarno utječe promjenom parametara procesa proizvodnje ovaj rad predstavlja doprinos razumijevanju utjecaja temperature upjenjavanja na morfologiju metalnih pjena kroz kvantificiranje strukturnih veličina kao što su volumni udio ćelija, njihova veličina, oblik i raspodjela te debljina i tvrdoća stijenki ćelija. Kvantifikacija strukturnih parametara provedena je pomoću nekoliko stereoloških metoda koje su dale slične rezultate. Razumijevanjem utjecaja temperature upjenjavanja na građu metalne pjene otvaraju se mogućnosti za postizanje boljih svojstava, a time i veću komercijalnu zastupljenost.

Ključne riječi: *Metalna pjena, ćelijasta struktura, temperatura upjenjavanja, morfologija*

Abstract

Metal foams are a new type and form of material which posses a high porosity. Their structure is one of the most important prerequisites that determine the properties and application possibilities. The shape of the structure and its influence on the properties have not been fully studied especially when it comes to new production techniques that are still not fully developed and quantitatively described. Therefore, the management of processes is not fully mastered. This paper is a contribution to the understanding of the influence of foaming temperature on the morphology of metal foams since the properties are primarily affected by changing the parameters of the production process. Structural parameters, such as the volume fraction of cells, size, shape and distribution of cells and thickness and hardness of cell walls were quantified. The quantification of structural parameters was performed using several stereological methods which showed similar results. Understanding the influence of the foaming temperature on the structure of metal foam creates opportunities for the achievement of better properties and consequently greater commercial use.

Keywords: *Metal foam, cell structure, foaming temperature, morphology*

Corresponding author: Danko Ćorić, danko.coric@fsb.hr

UVOD

Metalne pjene predstavljaju relativno novu vrstu materijala koji se razvija na osnovi oponašanja strukture i svojstava prirodnih ćelijastih materijala kao što su drvo, kosti, koralji itd. Temeljna svojstva proizlaze od vrste materijala stijenki ćelija, oblika ćelija i procesa proizvodnje. U odnosu na druge materijale prednosti su sljedeće: mala gustoća, prilagodljiva toplinska svojstva – ovisno o strukturi (otvorene ili zatvorene ćelije), mogu biti jako dobri toplinski izolatori ili mogu dobro provoditi toplinu, vatrootpornost, dobra električna vodljivost, izuzetno prigušenje energije udara, vibracija i zvuka, relativno visoka krutost sendvič konstrukcija s jezgrom od metalne pjene itd. Zahvaljujući svojim svojstvima metalne pjene zamjenjuju klasične materijale na mnogim područjima konstrukcijske primjene (dijelovi cestovnih i tračnih vozila, letjelica, brodova, graditeljstvo i sl.) i funkcionalne koja uključuje apsorbere udara, izmjenjivače topline, prigušivače zvuka i vibracija, različite filtere itd.

Danas su metalne pjene još uvijek relativno nepoznate inženjerima jer se radi o novom obliku metalnih materijala čija su intenzivna istraživanja započela unatrag 10-tak godina iako su prvi patenti prijavljeni još prije 50-tak godina. Neki od prvih pokušaja upjenjavanja datiraju iz '60-tih i '70-tih godina prošlog stoljeća, i to prvenstveno aluminija, magnezija, cinka i njihovih legura. Međutim ove pjene nikada nisu ušle u industrijsku primjenu zbog nedovoljnog poznavanja proizvodnog postupka (neujednačena kvaliteta materijala) i tada još uvijek male potražnje za ovim materijalima. Danas se razvoju metalnih pjena poklanja velika pažnja tako da one nalaze i sve veću primjenu. Iz dana u dan javljaju se novi proizvodni postupci koji se kontinuirano razvijaju i unapređuju što je učinilo ove materijale tehnologičnim i prihvatljivim na mnogim područjima. Međutim neke od tehnika nisu još u potpunosti dorađene te nije usavršeno upravljanje parametrima proizvodnog postupka što može rezultirati neželjenim varijacijama građe i svojstava metalnih pjena, što se svakako želi izbjeći. Tako su najčešći nedostaci poznatih proizvodnih postupaka sljedeći:

- nedostatak razumjevanja osnovne mehanike metalnih pjena;
- nemogućnost proizvodnje pjena konstantne kvalitete pomoću prethodno definiranih parametara. To je posljedica činjenice da su sva dosadašnja istraživanja bila empirijskog karaktera bez detaljnog poznavanja osnova procesa upjenjavanja metala. Upravo mogućnost postizanja točno određenih svojstava metalnih pjena na temelju prethodno postavljenih parametara bitna je za njihovu komercijalnu primjenu.

MATERIJAL I EKSPERIMENTALNI POSTUPAK

Uzorci metalne pjene su izrađeni postupkom plinom oslobođenih čestica rastvorenih u polučvrstoj fazi. Proizvodnja započinje miješanjem metalnog praha sa raspršujućim agensom koji se nakon toga sabija u poluproizvod oblika šipke (prekursor). Sabijanje je provedeno tehnikom ekstrudiranja pri čemu se raspršujući agens umeće u metalnu matricu bez poroznosti koja bi mogla loše utjecati na rezultate u kasnijim fazama procesa. Kao raspršujući agens služi titanov hidrid (TiH_2). U radu je korišten aluminijski prekursor AlMgSi0,6 s udjelom 0,4 % TiH_2.. Ovaj prekursor, poznat pod komercijalnim nazivom ALULIGHT, reže se u manje komade i određena količina stavlja u kalup. Budući da je korišten kalup kuglastog oblika unutarnjeg promjera 43,5 mm, potrebna masa prekursora (m_p) koja osigurava traženi stupanj poroznosti (65 %) slijedi iz jednadžbe:

$$m_p = \rho_r \cdot \rho_{Al} \cdot V_k, \quad (1)$$

gdje su:

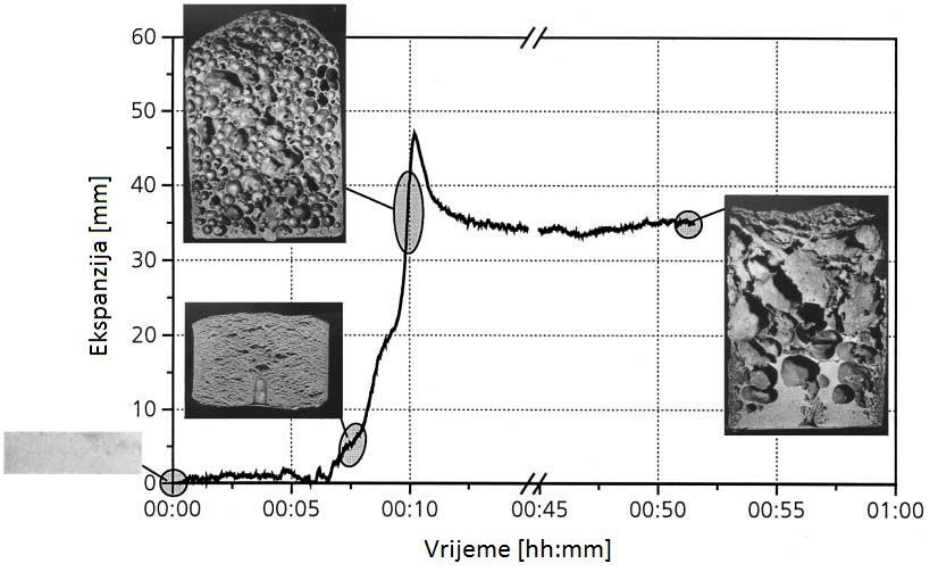
ρ_r - relativna gustoća pjene (ρ_r=0,35);

ρ_{Al} - gustoća aluminija (ρ_{Al}=2700 kg/m^3);

V_k unutarnji volumen kalupa (V_k=0,0000431 m^3).

Za zahtijevanu poroznost od 65 % masa prekursora iznosi 40,73 g.

Kalup se potom čvrsto zatvara i stavlja u peć te zagrijava na temperaturu iznad likvidusa. Na temperaturi 465 °C titanov hidrid se rastvara na Ti i mjehuriće plinovitog H_2 koji služe za stvaranje metalne pjene. Taljevina se potom polagano širi i ispunjava kalup. Upjenjavanje je u polučvrstom stanju jer se raspad TiH_2 zbiva na temperaturi nižoj od tališta aluminija. Vrijeme potrebno za potpunu ekspanziju ovisi o temperaturi i veličini poluproizvoda i iznosi oko nekoliko minuta. Stupanj maksimalne ekspanzije, a time i gustoća pjene može se kontrolirati podešavanjem udjela raspršujućeg agensa, ali i parametara kao što su temperatura i vrijeme kako je prikazano slikom 1.



Slika 1. Ekspanzija Al-TiH_2 prekursora

S ciljem određivanja utjecaja režima upjenjavanja na morfologiju metalne pjene upjenjavanje je provedeno na tri različite temperature: 700, 750 i 800 °C. Kod svake temperature je mjereno vrijeme do maksimalne ekspanzije kada pjena u potpunosti ispuni kalup tj. kada prva kap rastaljenog aluminija počinje istjecat kroz otvor na gornjoj strani kalupa.

Nakon hlađenja ispod temperature tališta tekuća pjena se pretvara u čvrstu pjenu. Hlađenjem se pjena stabilizira i stvara visoko porozni materijal. Komercijalni naziv za ovako proizvedene metalne pjene je „FOAMINAL ALULIGHT“. Slika 2 prikazuje uzorak metalne pjene nakon vađenja iz kalupa.



Slika 2. Uzorak metalne pjene

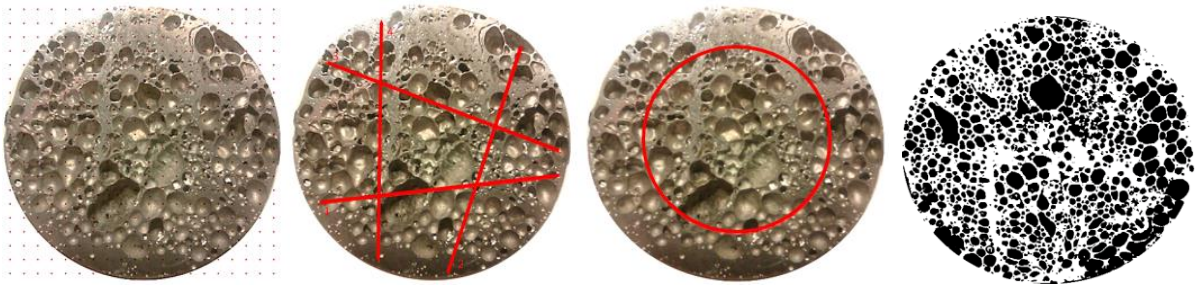
Prije daljnje analize uzorci su moraju metalografski pripremiti kroz postupke rezanja, brušenja i poliranja. Rezanje je provedeno na automatskoj rezalici s dijamantnom pločom uz mali broj okretaja i obilno vodeno hlađenje. Pri tom se vodilo računa o što manjoj deformaciji stjenki ćelija kako bi one zadržale izvorni oblik. U sljedećoj fazi, brušenju, na brusilici Phoenix Alpha 60-1996-230, proizvođača Buehler, uklonjeni su tragovi rezanja. Tijekom brušenja, uz brzinu vrtnje rotirajućeg diska 300 min^{-1}, korišteni su brusni papiri različite granulacije silicij karbidnog abraziva (P320, P600, P1200 i P2500). Između svake faze brušenja uzorci su tretirani u ultrazvučnoj kupki. Nakon brušenja provedeno je poliranje pomoću dijamantne paste veličine abrazivnih čestica 1 μm. Slika 3 prikazuje uzorke metalnih pjena nakon metalografske pripreme.



a) b) c)

Slika 3. Uzorci Al-pjena upjenjeni na temperaturi 700 °C (a), 750 °C (b), 800 °C (c)

Na ovako pripremljenim uzorcima provedena je stereološka analiza građe i strukture koja uključuje određivanje volumnog udjela ćelija, njihove veličine, oblika i raspodijele. Stereologija je disciplina koja kvantitativno procjenjuje trodimenzionalnu unutrašnju građu tijela iz njegovih dvodimenzionalnih presjeka. Analiza morfologije je provedena pomoću nekoliko različitih eksperimentalnih analitičkih postupaka, odnosno uz pomoć računalnog programa za analizu slike.



a) b) c) d)

Slika 4. Postupci analize morfologije metalnih pjena
a) metoda s točkama; b) metoda s crtama; c) metoda s krugom; d) metoda pomoću računalnog programa za analizu slike

Kod metode s točkama uzorak ili njegova slika prekriva se referentnom prozirnom folijom s ucrtanom mrežom točaka, slika 4a). Za analizu poroznosti korištena je folija s 400 točaka.

Metoda s crtama koja također omogućuje određivanje udjela ćelija, ali i njihove veličine i debljine stjenki temelji se na pretpostavci da zbroj duljina linije preko ćelija ($l_ć$) u odnosu na ukupnu duljinu linije (l_{uk}) dobro aproksimira analizirani parametar. Za valjane rezultate potreban je veći broj linija tako da su u radu korištene četiri linije, svaka duljine l_{uk}=35 mm, slika 4b). Analizirane veličine određene su iz izraza:

- volumni udio ćelija ($V_Ć$): $$V_Ć = \frac{l_Ć}{l_{uk}}, \quad (2)$$
- srednji promjer ćelija ($\overline{d_Ć}$): $$\overline{d_Ć} = \frac{l_Ć}{n}, \quad (3)$$
  gdje je n - broj ćelija koje linija sječe,
- srednja debljina stijenke ćelija ($\overline{d_S}$): $$\overline{d_S} = \frac{l_S}{n}, \quad (4)$$
  gdje je l_S - duljina preko stijenki ($l_S = l_{uk} - l_Ć$).

Kod metode s krugom, slika 4c), gustoća ćelija ($N_ć$) slijedi iz jednadžbe:

$$N_Ć = M^2 \cdot \frac{n_u + \frac{1}{2} \cdot n_k}{A_K}, \quad (5)$$

gdje su: M – povećanje,
n_u i n_k - broj ćelija unutar kruga odnosno na kružnici,
A_K - površina kruga.

Srednji promjer ćelija ($\overline{d_Ć}$) određuje izraz:

$$\overline{d_Ć} = \sqrt{\frac{A_Ć \cdot 4}{\pi}}, \quad (6)$$

gdje je $\overline{A_Ć}$ - srednja površina ćelija ($\overline{A_Ć}$=1/$N_Ć$).

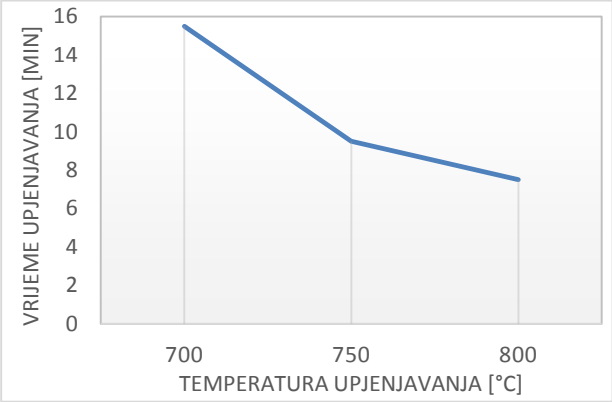
Također je razmatran i faktor oblika ćelija ($F_Ć$) koji predstavlja omjer minimalnog (d_{min}) i maksimalnog promjera (d_{max}) ćelije.

Osim navedenih analitičkih postupaka morfologija je analizirana i uz pomoć računalnog programa "ImageJ" (*Image processing and analysis in Java*). Digitalizacijom se slika pretvara u skupinu točaka (piksela) određenog stupnja sivila tako da ćelije postaju crno obojane, a njihove stjenke bijelo, slika 4d).

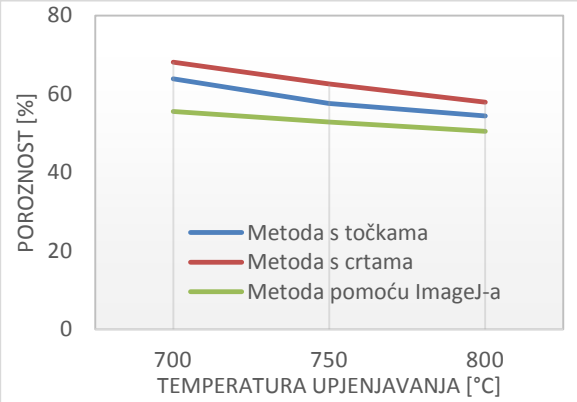
Za potrebe ispitivanja tvrdoće stijenki ćelija korištena je Vickersova metoda koja omogućuje mjerenje mikrotvrdoće primjenom malog opterećenja. Sila utiskivanja dijamante piramide iznosila je 0,098 N što odgovara metodi HV0,01. Mjerenja su obavljena na tvrdomjeru Instron Tukon 2100B proizvođača Wilson-Wolpert. Brzina primicanja indentora ispitnoj površini bila je ≈0,2 mm/s, vrijeme opterećenja 15 s, a ispitna temperatura u granicama 23±5 °C. Tijekom mjerenja osobita pažnja je posvećena vibracijama koje mogu nepovoljno utjecati na točnost mjerenja. Tvrdoća stijenki ćelija određena je na osnovi 20 mjerenja po svakom uzorku.

ANALIZA REZULTATA

Dobiveni rezultati su pokazali da se porastom temperature upjenjavanja skraćuje vrijeme do maksimalne ekspanzije kako to prikazuje dijagram na slici 5.



Slika 5. Dijagram upjenjavanja metalne pjene

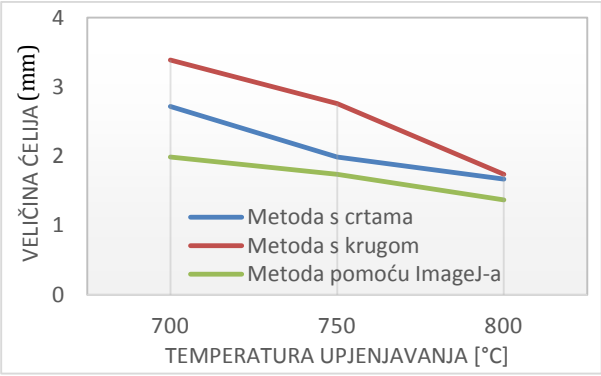


Slika 6. Ovisnost poroznosti o temperaturi upjenjavanja

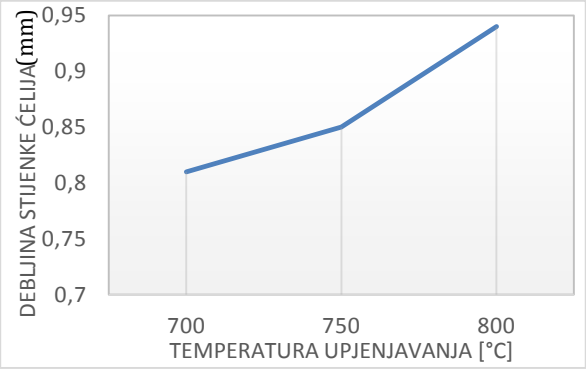
Vrijeme upjenjavanja ne smije biti ni prekratko ni predugo jer uz dulje držanje dolazi do prevelikog gubitka materijala pri čemu pjena usahne zbog urušavanje ćelijaste strukture dok u slučaju prekratkog držanja u peći upjenjavanje neće biti potpuno.

Na slici 6 prikazana je ovisnost poroznosti o režimu upjenjavanja za područje temperatura između 700 i 800 °C. Sve tri metode jasno pokazuju da se porastom temperature upjenjavanja smanjuje volumni udio ćelija, a time i poroznost metalne pjene.

Usporedo sa sniženjem stupnja poroznosti smanjuje se i veličina ćelija pri višim temperaturama upjenjavanja, slika 7a).



a)



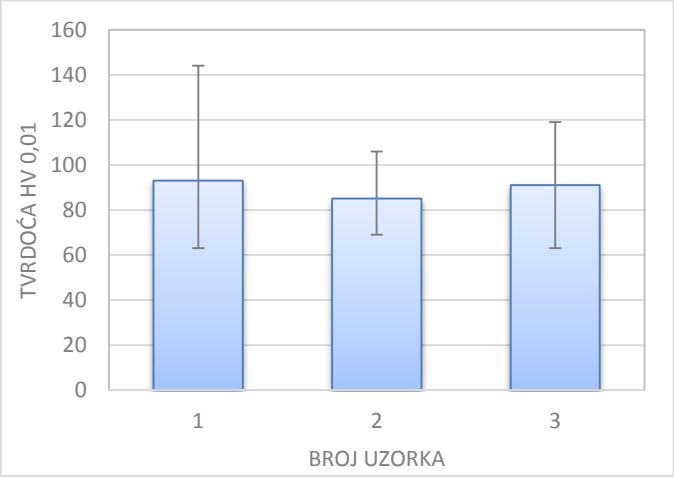
b)

Slika 7. Ovisnost veličine ćelija (a) i debljine stijenki ćelija (b) o temperaturi upjenjavanja

Sve tri metode ukazuju na smanjenje veličine ćelija porastom temperature prema 800 °C. Kod metode s crtama srednji promjer ćelija za temperaturu 700 °C iznosi 2,72 mm dok je za 800 °C samo 1,67 mm. Slična je situacija i kod metode s krugom koja rezultira neznatno većim vrijednostima (3,39 mm za 700 °C odnosno 1,74 mm za 800 °C), dok je najmanja veličina ćelija izmjerena uz pomoću računalnog programa ImageJ i to u rasponu od 1,99 mm (700 °C) do 1,37 mm (800 °C).

Smanjenje volumnog udjela i veličine ćelija uzrokuje povećanje debljina stijenki tako da je najmanja debljina 0,81 mm zabilježena kod uzorka toplinski obrađenog pri 700 °C, a najveća 0,94 mm za uzorak upjenjen na 800 °C, slika 7b).

Slika 8 predočava srednje vrijednosti tvrdoća stjenki ćelija za različite temperature upjenjavanja. Očito je da svi uzorci pokazuju približno istu tvrdoću stijenke u rasponu od 85 do 93 HV uz veliko rasipanje koje se može pripisati mjernoj metodi (HV 0,01) i izrazito maloj debljini stijenke.



Slika 8. Tvrdoća stijenki ćelija za različito toplinski obrađene metalne pjene (Uzorak 1: 700 °C; uzorak 2: 750 °C; uzorak 3: 800 °C)

ZAKLJUČAK

Problemi u proizvodnji i primjeni metalnih pjena danas još uvijek proizlaze iz nepotpunog ovladavanja parametrima procesa izrade tako da su istraživanja velikom djelom usmjerena na unaprjeđenje proizvodnog procesa čime bi se dobili što kvalitetniji i ujednačeniji materijali predvidljive strukture i svojstava.

Za većinu tehnoloških procesa trenutno nema primjenjivog teorijskog ili numeričkog modela koji bi omogućio predviđanje ponašanja materijala tijekom upjenjavanja. Poboljšanja se čine metodom pokušaja i pogrešaka čemu u prilog ide i ovaj rad i njegovi rezultati.

Upjenjavanje pri višim temperaturama iziskuje kraće vrijeme, ali i veći utrošak energije. U slučaju prekratkog ili predugog držanja u peći nastaje defektan uzorak koji svojim svojstvima ne može zadovoljiti zahtjeve krajnje primjene jer se radi o djelomično upjenjenom materijalu ili pak materijalu gdje je došlo do urušavanja ćelijaste strukture uslijed prevelike poroznosti.

Porastom temperature upjenjavanja smanjuje se poroznost pjene kao posljedica manjeg volumnog udjela ćelija. To se objašnjava činjenicom da se dio materijala utroši na

formiranje vanjske stjenke uzorka, dok drugi dio tvori relativno velike čvorove oko ćelija koje su uz to i debljih stjenki. Za režime upjenjavanja 700 i 750 °C stereološka metoda kvantitativne analize s crtama daje vjerodostojnije rezultate u pogledu volumnog udjela ćelija nego metoda s točkama ili računalni program ImageJ.

S gledišta morfološke građe radi se o zatvorenim ćelijama pri čemu niže temperature upjenjavanja osiguravaju veće ćelije, nepravilnog i izduženog oblika dok više temperature rezultiraju manjim, pretežno okruglim ćelijama. Faktor oblika koji definira oblik ćelija varira u rasponu od 0,778 (700 °C) do 0,814 (800 °C). Kod određivanja dimenzija ćelije treba biti oprezan jer se njihova veličina najčešće kvantificira kao promjer kruga koji ima istu površinu kao i ćelija na metalografskom presjeku. U idealnom slučaju promjer kruga trebao bi biti jednak promjeru kugle istog volumena kao što je i volumen ćelije. Budući da kod rezanja ravnina presjeka prolazi posve slučajno kroz ćelije može se desiti da mala površina na metalografskom presjeku zapravo predstavlja dio (vrh) znatno veće ćelije. Samo mali broj ćelija od njih stotinu presijeca se upravo po najvećem presjeku. To je razlog što je stvarna veličina ćelija uvijek nešto veća od one izmjerene.

Što se tiče tvrdoće stijenki ćelija svi uzorci pokazuju podjednaku tvrdoću oko 90 HV0,01 neovisno o temperaturi upjenjavanja. Budući da je tvrdoća mjerena s malim opterećenjem izmjerene mikrotvrdoće znatno su više od makrotvrdoća koje bi se dobile primjenom većih sila utiskivanja. Kod mjerenja tvrdoće stijenki ćelija javlja se čitav niz problema počevši od male debljine stijenke koja potiče pojačano plastično tečenje materijala pri utiskivanju Vickersove piramide i iziskuje male sile utiskivanja te odsutnost vibracija do odabira mjernog mjesta koje može biti na čvoru ispod kojeg se nalazi nova ćelija što uzrokuje preveliku indentaciju tijekom utiskivanja.

S gledišta inženjerske primjene metalnih pjena odabir parametara upjenjavanja u velikoj mjeri ovisi i o zahtjevima krajnje primjene. Ukoliko se radi o mehanički opterećenim dijelovima povoljnije će biti više temperature upjenjavanja koje osiguravaju nižu poroznost i ćelije manjih dimenzija te veće debljine stijenke, dok će za neke druge funkcionalne primjene primjerenije biti pjene građe i strukture koja se postiže pri nižim temperaturama obrade.

LITERATURA

[1] Filetin, T., Kramer, I., Marić, G., Metalne pjene, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2003.

[2] Banhart, J., Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams, Progress in Materials Science, 2001., br. 46, str. 559-632

[3] Janus – Michalska, M., Pecherski, R.B., Macroscopic Properties of Open – Cell Foams Based on Micromechanical Modelling, Technische Mechanik, 2003., br. 23, str. 234-234

[4] Bhattacharya, A., Calmidi, V.V., Mahajan, R.L., Thermophysical properties of high porosity metal foams, International Journal of Heat and Mass Transfer, 2002., br. 45, str. 1017-1031

[5] Weaire, D., Cox, S.J., Banhart, J., Methods and Models of Metallic Foam Fabrication, Annual Conference in Composites Engineering, 2001., br. 8, str. 977-978

[6] Gibson, L.J., Mechanical Behavior of Metallic Foams, Annual Revue of Materials Science, 2000., br. 30, str. 191-227

[7] Ashby, M.F., Evans, A.G., Fleck, N.A., Gibson, L.J., Hutchinson J.W., Wadley, H.N.G., Metal Foams: A Design Guide, Butterworth – Heinemann, United States of America, 2000.
[8] Banhart, J., Fleck, N., Mortensen, A., Cellular Metals: Manufacture, Properties, Applications, Verlag MIT Publishing, Berlin, 2003.
[9] Web-1: http://www.metalfoam.net (pristupljeno 11.05.2015.)
[10] Web-2: http://en.wikipedia.org/wiki/Metal_foam (pristupljeno 12.05.2015.)
[11] Web-3: http://www.ergaerospace.com/Material-Applications-guide.html (pristupljeno 29.04.2015.)

ODREĐIVANJE PRIJELAZNE TEMPERATURE PRIMJENOM RAZLIČITIH METODA

TRANSITION TEMPERATURE ASSESMENT USING DIFFERENT METHODS

Danko Ćorić, Matija Sakoman, Marko Perković

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

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

U radu je provedeno ispitivanje udarnog rada loma pri sniženim i niskim temperaturama s ciljem određivanja prijelazne temperature. Prijelazna temperatura jedna je od signifikantnih veličina pri izboru čelika namijenjenih primjenama pri niskim temperaturama, osobito onih čija žilavost značajno varira sniženjem temperature. Temperatura koja predstavlja granicu između žilavog i krhkog ponašanja materijala određena je različitim metodama pri čemu su dobiveni istovjetni rezultati.

Ključne riječi: *Žilavost, Charpyev test, prijelazna temperatura*

Abstract

In this paper notch toughness at reduced and low temperatures for the purpose of determining transition temperature was conducted. Transition temperature is one of the significant values while choosing a steel to be used in low temperatures, especially the ones in which toughness vary as temperature decreases. That temperature that represents the limit between brittle and tough material behaviour was determined by different methods that gave equal results.

Keywords: *Toughness, Charpy pendulum test, transition temperature*

Corresponding author: Danko Ćorić, danko.coric@fsb.hr

UVOD

Danas se velika pažnja pridaje ispitivanju mehaničkih svojstava materijala u svrhu vrednovanja kvalitete, poboljšanja već postojećih i razvoja novih materijala kao i unaprjeđenja postojećih tehnoloških procesa.

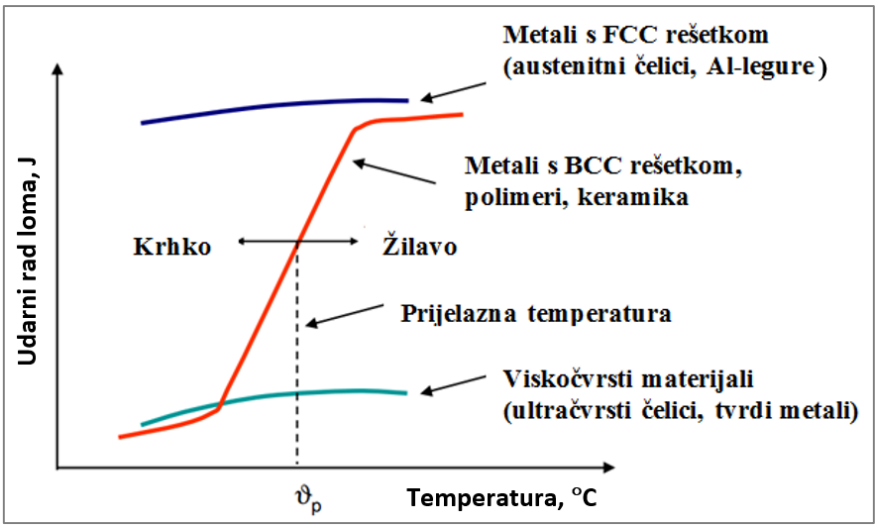
Za većinu mehanički opterećenih konstrukcija vrlo je važno osigurati kombinaciju dovoljne čvrstoće i žilavosti. Naime, praksa pokazuje da velik broj lomova nastaje zbog nemogućnosti razgradnje naprezanja plastičnom deformacijom materijala tako da je pojam žilavosti usko povezan s pojavom trajne (plastične) deformacije i loma materijala. Žilavost materijala je svojstvo koje govori o sposobnosti apsorbiranja mehaničke energije, uzrokovane vanjskim, uglavnom udarnim opterećenjem. Količina energije koja se utroši na plastičnu deformaciju i lom materijala predstavlja mjeru žilavosti. Kod žilavih materijala javlja se značajna plastična deformacija u svim stadijima širenja pukotine sve do loma za razliku od krhkih materijala koji pucaju bez najave (bez prethodne plastične deformacije) širenjem pukotine velikom brzinom. Zbog toga je krhki lom vrlo opasan i teško se može predvidjeti.

Na pojavu krhkog loma utječu sljedeći čimbenici:

- konstrukcijsko oblikovanje: urezi, provrti, nagle promjene presjeka, velike debljine stjenki i dr.,
- proizvodni postupci koji uzrokuju površinske i unutarnje pogreške i uvode zaostala naprezanja (urezi, ogrebotine, tragovi brušenja, plinski mjehurići, lunkeri i dr.),
- uvjeti naprezanja: udarno opterećenje, višeosno stanje naprezanja (primjerice kod zavarivanja ili deformiranja),
- okolišni uvjeti: snižena temperatura, površinska korozija, napetosna korozija, djelovanje vodika i dr.,
- sastav i mikrostruktura materijala: krhkom lomu skloniji su metali s BCC i HCP rešetkom, ljevačkom grubozrnatom mikrostrukturom, nesmireni čelici, materijali koji sadrže nečistoće i nemetalne uključke, dozrijevani materijali i dr.

Jedna od veličina koje su pokazatelj "žilavosti" ili "krhkosti" materijala svakako je i udarni rad loma koji se određuje metodom po Charpyju u uvjetima udarnog opterećenja. Ovo se ispitivanje često provodi pri sniženim i niskim temperaturama jer kod nekih materijala temperatura značajno utječe na veličinu udarnog rada loma. Utjecaj temperature ispitivanja na iznos udarnog rada loma za različite materijale prikazuje slika 1.

Metali i njihove legure s plošno centriranom kubičnom (FCC) rešetkom (Al, Cu, Ni, austenitni čelici) pokazuju mali gubitak žilavosti sniženjem temperature te se može reći da oni pucaju žilavo na svim temperaturama. Nasuprot tome krhki materijali, poput visokočvrstih i ultračvrstih čelika te tvrdih metala, imaju za sve temperature niski rad loma, odnosno kod svih temperatura pucaju krhko. Kompleksnije ponašanje pokazuju legure metala s kubičnom prostorno centriranom (BCC) rešetkom (većina konstrukcijskih čelika) koje na nekoj temperaturi imaju visoki iznos udarnog rada loma pa pucaju žilavo dok pri niskim temperaturama dolazi do značajnog gubitka žilavosti te pucaju krhko uz mali iznos udarnog rada loma.



Slika 1. Utjecaj temperature ispitivanja na udarni rad loma za različite materijale

Temperatura koja odvaja područje žilavosti od područja krhkosti naziva se prijelaznom temperaturom (ϑ_p). Ona se može definirati prema više kriterija. To je temperatura pri kojoj se dosegne:

1. određena vrijednost udarnog rada loma (npr. KV_8 = 27 J),
2. određeni postotak utrošene energije gornjeg nivoa KV-ϑ krivulje (npr. 50 %),
3. određeni udio krhkog loma (npr. 50 %) i
4. određena vrijednost bočnog širenja epruvete na mjestu prijeloma (npr. 0,9 mm).

Poznavanje prijelazne temperature je od ključnog značaja pri izboru materijala za određeni strojni dio ili konstrukcijski element koji će u eksploataciji biti izložen niskim radnim temperaturama. Zato se za konstrukcijske čelike uobičajeno propisuje iznos udarnog rada loma pri nekoj temperaturi višoj od prijelazne kako bi se uporabom tih čelika na temperaturama višim od prijelazne smanjila opasnost od krhkog loma.

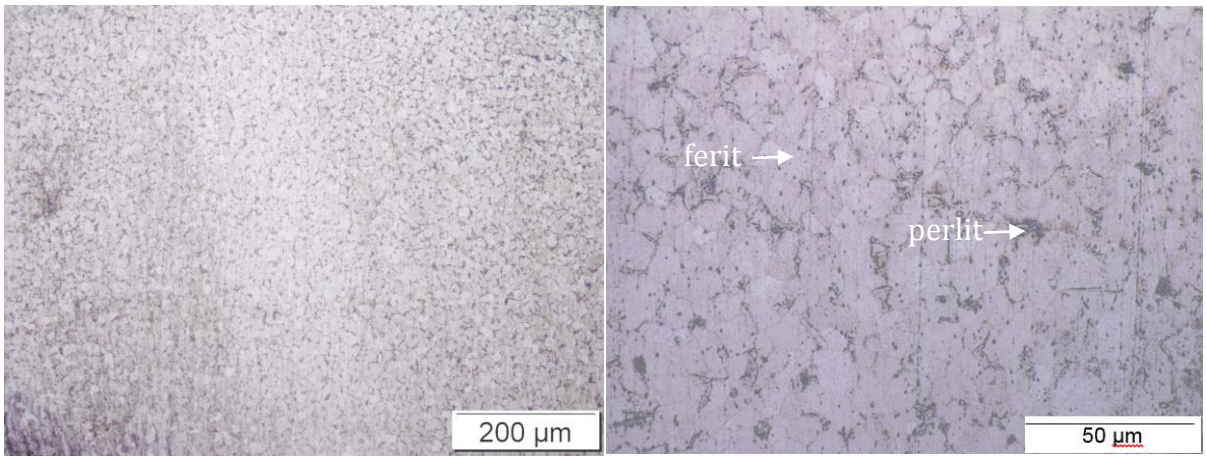
MATERIJAL I EKSPERIMENTALNI POSTUPAK

Ispitivanja udarnog rada loma provedena su na ugljičnom čeliku oznake C10 čiji je kemijski sastav prikazan tablicom 1. Kvantitativna kemijska analiza provedena je na uređaju „GDOES, GDS 850A“ čiji je proizvođač Leco. Uređaj radi na principu optičke emisijske spektrometrije.

Tablica 1. Kemijski sastav

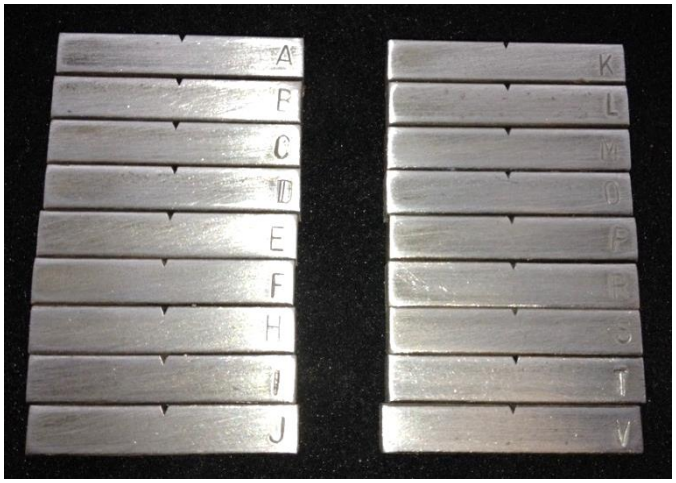
Maseni udio, %									
C	**Si**	**Mn**	**P**	**S**	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**Cu**	**Fe**
0,11	0,15	0,55	0,019	0,046	0,07	0,12	0,02	0,48	ostatak

Mikrostrukturna ispitivanja pokazala su da se radi o feritno-perlitnom čeliku s prevladavajućim udjelom feritne faze (svjetla zrna) i malim udjelom perlita (tamna zrna) što je bilo i za očekivati na temelju rezultata kemijske analize. Slika 2 prikazuje mikrostrukturu ovog čelika snimljenu uz različita povećanja 200 i 1000x.



Slika 2. Mikrostruktura čelika C10

Ispitivanja udarnog rada loma provedena su sukladno normi ISO 148-1:2011. Za ispitivanja su korišteni standardni ispitni uzorci (epruvete) dužine 55 mm te širine i visine 10 mm sa V-urezom na sredini. Za potrebe ispitivanja ukupno je načinjeno 12 ispitnih uzoraka prikazanih slikom 3.



Slika 3. Ispitni uzorci s V-urezom

Zarez oblika slova V napravljen je pod kutom od 45° s dubinom 2 mm te polumjerom zaobljenja korijena od 0,25 mm. Zarez se mora pažljivo obraditi tako da u njegovom korijenu nema tragova strojne obrade koji bi mogli štetno utjecati na utrošeni rad loma. Ravnina simetrije zareza mora biti okomita na uzdužnu os ispitnog uzorka.

Prije ispitivanja uzorci su odgovarajuće označeni i to na površini koja nije u kontaktu s horizontalnim i vertikalnim osloncima ili nožem da bi se izbjegao utjecaj plastične deformacije i površinskih nepravilnosti na apsorbiranu energiju koja se mjeri tijekom ispitivanja.

Mjerenja udarnog rada loma provedena su na šest različitih temperatura u području od -78 do 25 °C. Na svakoj temperaturi ispitane su po tri epruvete. Za ispitivanja pri sniženim i niskim temperaturama (-78, -56, -40, -23, -4 °C) epruvete su hlađene u suhom ledu

(smjesi CO_2 i alkohola). Na slici 4 prikazan je spremnik od ekspandiranog polistirena u kojem je provedeno hlađenje epruveta.



Slika 4. Spremnik za hlađenje epruveta

Ispitni uzorci su položeni na mrežicu koja leži 25 mm iznad dna posude i prekrivena je s 30 mm rashladne tekućine koja se postepeno hladi sve dok ne postigne određenu temperaturu koja mora ostati u granicama od ± 1 °C najmanje 5 min. Za točno mjerenje temperature termoelement je pozicioniran na centar skupine ispitnih uzoraka. Za mjerenja je korišten digitalni termometar čiji je proizvođač ISKRA, vrsta: 0DT0302, rezolucija uređaja 0,1 °C.

Nakon što se uzorci ohlade na određenu temperaturu ne smije proći više od 5 sekundi od vađenja iz posude do udara bata. Za vađenje uzorka i pozicioniranje na osloncima korištene su specijalne hvataljke i naprava za centriranje.

Sva ispitivanja su obavljena na Charpyjevom batu nazivne energije 300 J, proizvođač AVK, Mađarska; vrsta: UT30; serijski broj 71007.

REZULTATI I ANALIZA

U tablici 2 navedene su vrijednosti udarnog rada loma određene ispitivanjima na šest različitih temperatura: -78, -56, -40, -23, -4, +25 °C. Pri svakoj temperaturi ispitane su tri epruvete.

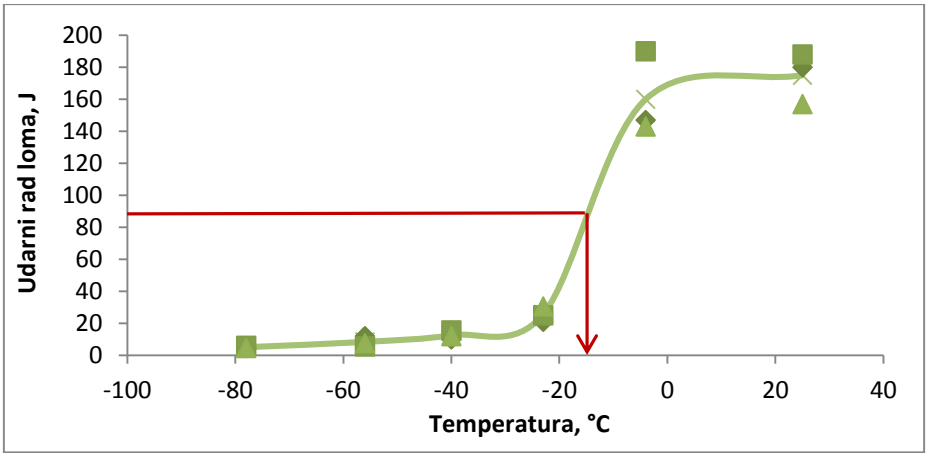
Tablica 2. Rezultati ispitivanja udarnog rada loma

Oznaka epruvete	A	B	C	D	E	F	H	I	J
Temperatura (°C)	25			-4			-23		
Udarni rad loma (J)	180	188	157	147	190	143	21	25	30,5
Oznaka epruvete	K	L	M	P	O	R	S	T	V
Temperatura (°C)	-40			-56			-78		
Udarni rad loma (J)	10	15,5	12	12	5,5	7,5	4,5	6	4,5

Iz rezultata je očito da ispitivani čelik pokazuje značajan gubitak žilavosti variranjem temperature što ukazuje na postojanje prijelazne temperature kao granice žilavog i krhkog ponašanja. Prijelazna temperatura je određena kao funkcija utrošene energije gornjeg nivoa *KV-ϑ* krivulje odnosno kao funkcija određenog udjela krhkog loma.

Prijelazna temperatura kao funkcija utrošene energije gornjeg nivoa krivulje

Za ovu svrhu konstruiran je dijagram na slici 5 koji prikazuje ovisnost udarnog rada loma o temperaturi ispitivanja. Budući da se prijelazna temperatura definira kao ona pri kojoj se postigne 50 % vrijednosti udarnog rada loma na sobnoj temperaturi (175 J), apscisa točke na *KV-ϑ* krivulji čija ordinata odgovara vrijednosti 87,5 J označava prijelaznu temperaturu koja u ovom slučaju iznosi -18 °C.



Slika 5. Dijagram ovisnosti udarnog rada loma o temperaturi

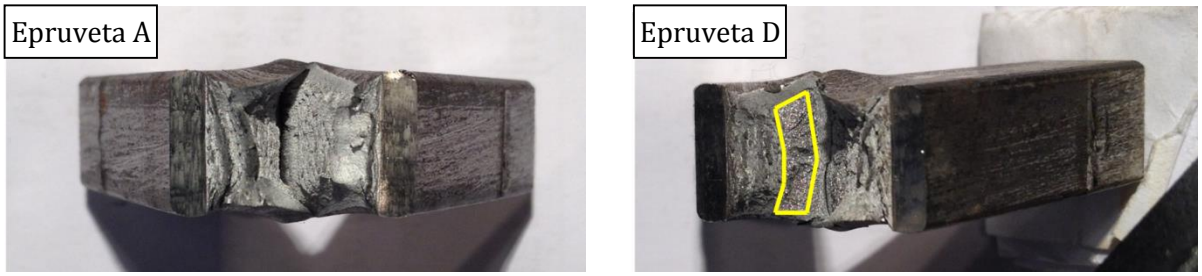
Prijelazna temperatura kao funkcija određenog udjela krhkog loma

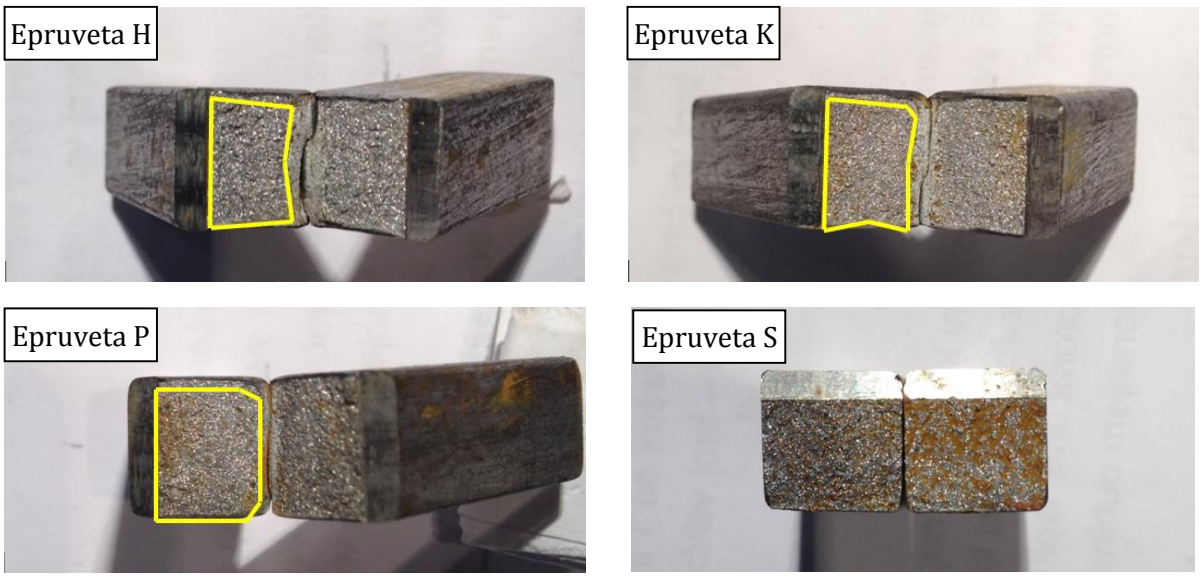
Prijelomna površina često sadrži određeni udio žilavog odnosno krhkog loma. Što je udio žilavog loma veći materijal je žilaviji i obrnuto.

Udio žilavog/krhkog prijeloma određuje se jednom od slijedećih metoda:

- mjerenjem duljine i širine područja krhkog loma na prijelomnoj površini i određivanjem postotnog udjela prema tabličnim vrijednostima,
- uspoređivanjem prijelomne površine s validiranim modelima,
- povećanjem prijelomne površine i prekrivanjem referentnim prikazom loma,
- fotografiranjem površine uz odgovarajuće povećanje i mjerenjem površine krhkog loma pomoću planimetra,
- mjerenjem udjela krhkog loma pomoću programa za analizu slike.

U radu je površina krhkog loma određena uz pomoć računalnog programa za analizu slike „ImageJ“. Slika 6 prikazuje prijelomne površine odabranih epruveta, dok su u tablici 3 navedeni rezultati ispitivanja.



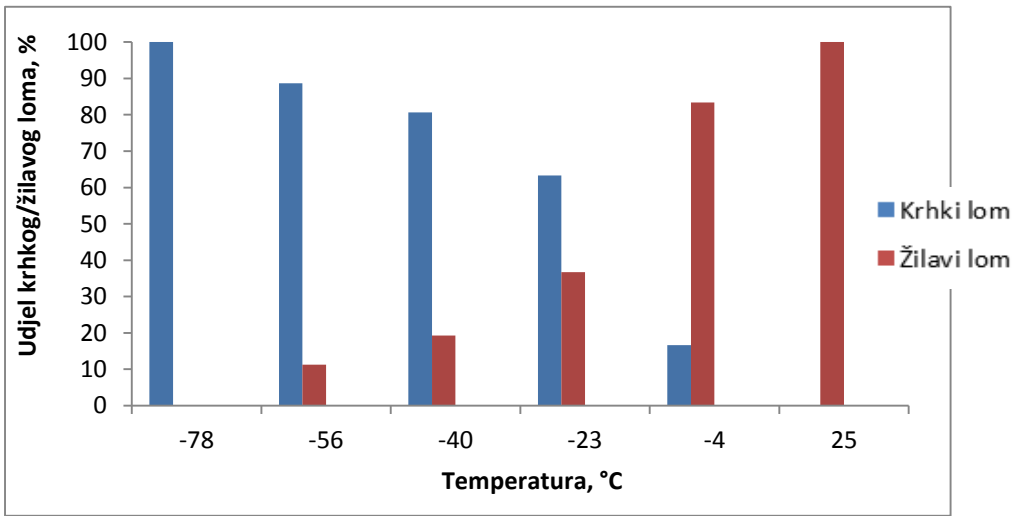


Slika 6. Slike prijelomnih površina za epruvete A, D, H, K, P i S

Tablica 3. Veličina površine krhkog loma

Oznaka epruvete		A	B	C	D	E	F	H	I	J
Površina,	**mm²**	0	0	14,5	20,4	0	21,3	55,9	46,3	49,3
	%	0	0	19	26	0	27	70	58	62
Oznaka epruvete		K	L	M	P	O	R	S	T	V
Površina,	**mm²**	74,4	56,3	61,3	65,7	76,4	69,4	100	100	100
	%	94	71	77	83	96	87	100	100	100

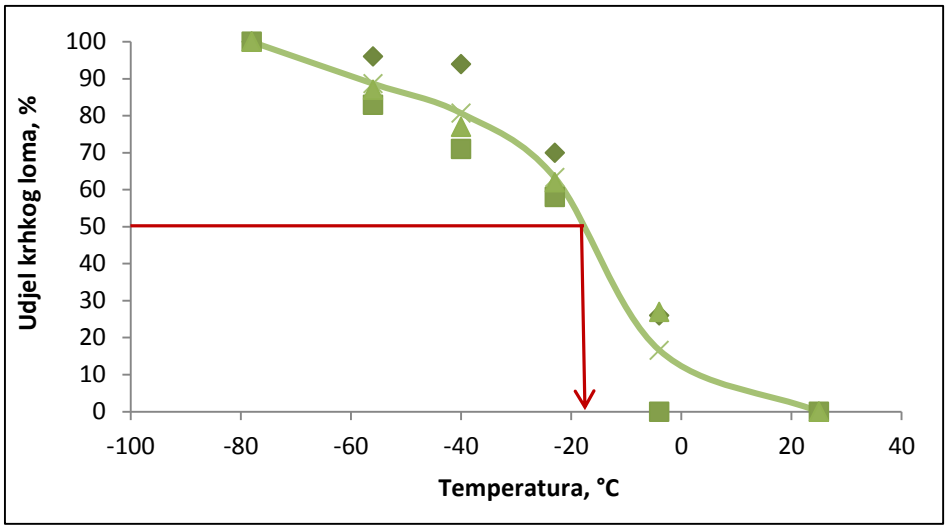
Uzimajući prosječne rezultate udjela žilavog i krhkog loma za svaku ispitnu temperaturu dobiva se dijagram na slici 7. Iz dijagrama je očito da sniženjem temperature raste udio krhkog loma, a smanjuje se udio žilavog. Odnos žilavog i krhkog loma obrnuto je proporcionalan.



Slika 7. Odnos krhkog/žilavog loma o temperaturi ispitivanja

Ukoliko se vrijednosti udjela krhkog loma grafički prikažu regresijskom analizom rezultata dobiva se krivulja prikazana na slici 8. Iz ove krivulje također se može odrediti

prijelazna temperatura kao ona pri kojoj se postiže 50 % krhkog loma na prijelomnoj površini.



Slika 8. Ovisnost udjela krhkog loma o temperaturi

Prema ovom kriteriju slijedi vrijednost prijelazne temperature od -18 °C što je identično vrijednosti određenoj na osnovi utrošene energije gornjeg nivoa *KV*-ϑ krivulje.

ZAKLJUČAK

Vrijednost udarnog rada loma ovisi o brojnim čimbenicima kao što su temperatura, stanje ispitne opreme, oblik i dimenzije epruvete, orijentacija ispitnog uzorka, mikrostruktura materijala i njegov kemijski sastav, udio nečistoća, vrsta kristalne rešetke itd. Među njima se posebno ističe temperatura naročito kada je riječ o legurama s prostorno centriranom kubičnom (BCC) kristalnom rešetkom.

Na osnovu provedenih ispitivanja moguće je donijeti sljedeće zaključke:

- Kod ispitivanog čelika C10 kvantificirana je signifikantna ovisnost udarnog rada loma o temperaturi. Sniženjem temperature dolazi do značajnog gubitka žilavosti i ispod određene temperature materijal se ponaša krhko.
- Temperaturno područje u kojem materijal prelazi iz žilavog u krhko stanje je relativno usko zbog čega je nužno odrediti prijelaznu temperaturu kao graničnu vrijednost žilavog ponašanja materijala. To je osobito važno za konstrukcijske dijelove koji će tijekom eksploatacije biti izloženi niskim radnim temperaturama.
- Prijelazna temperatura mora biti što niža kako bi se pri radnoj temperaturi materijal ponašao još uvijek žilavo.
- Vrijednost prijelazne temperature određena kao funkcija udarnog rada loma o temperaturi posve je identična onoj na osnovi postotnog udjela krhkog loma na prijelomnoj površini. Međutim treba voditi računa da je ocjena prijelomne površine izrazito subjektivna. U oba slučaja vrijednost prijelazne temperature za ispitivani čelik C10 iznosi -18 °C.

LITERATURA

[1] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof: Svojstva i primjena materijala FSB, Zagreb, 2007.
[2] M. Franz: Mehanička svojstva materijala, FSB, Zagreb, 1998.
[3] HRN EN ISO 148-1:2011 Metallic materials – Charpy pendulum impact test
[4] CORWIN W.R. and HOUGHLAND A.M., "Effect of Specimen Size and Material Condition on the Charpy Impact Properties of 9Cr1MoVNb Steel", pp. 325-338
[5] T Filetin: Izbor materijala pri razvoju proizvoda, FSB, Zagreb, 2000.
[6] T. Filetin, M. Franz, Đ. Španiček, V. Ivušić: Svojstva i karakteristike materijala – katalog opisa, FSB, Zagreb, 2012.
[7] T. Matković, P. Matković: Fizikalna metalurgija I, Metalurški fakultet, Sisak, 2011.

UTJECAJ VREMENA HOMOGENIZACIJE NA RAZVOJ MIKROSTRUKTURE ALUMINIJSKE SLITINE EN AW-5083

INFLUENCE OF HOMOGENIZATION TIME ON THE MICROSTRUCTURE DEVELOPMENT OF THE ALUMINIUM ALLOY EN AW-5083

Natalija Dolić, Karlo Štengl

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

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

U okviru ovog rada određivan je utjecaj različitog vremena homogenizacije na razvoj mikrostrukture uzoraka uzetih s kraja bloka aluminijske slitine EN AW-5083, lijevanog polukontinuiranim, vertikalnim postupkom s izravnim hlađenjem vodom (Direct Chill postupak). U eksperimentalnom dijelu ovog rada provedena su ispitivanja prisutnih izlučenih faza, na uzorcima bloka koji su homogenizirani pri različitim vremenima držanja pri temperaturi od 520 °C.
Kvantitativnom analizom putem energijsko disperzivne spektrometrije (EDS) utvrđeni su slijedeći mikrostrukturni konstituenti: intermetalne faze Al6(Fe, Mn) i Mg2Si, te je utvrđena prisutnost pora. Ukupni površinski udio pojedinih intermetalnih faza i pora, njihov broj, veličina i raspodjela u ovisnosti o vremenu homogenizacije ispitana je svjetlosnim i pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM).

Ključne riječi: *aluminijska slitina EN AW-5083, „DC" postupak, homogenizacija, mikrostrukturne karakteristike*

Abstract

Within this work the effect of different homogenization time of samples taken from the end of aluminium alloy EN AW-5083 slab, cast by semi-continuous, vertical process with the direct water cooling (VDC process) on the development of the microstructure has been determined. In the experimental part the presence of precipitated phases on samples homogenized with different time exposure at 520 °C were examined.
By the quantitative analysis trough energy dispersive spectrometer (EDS) the following microstructural constituents have been determined: intermetallic phases Al_6(Fe, Mn) and Mg_2Si. Also, the presence of pores has been determined. The total surface area of some intermetallic phases and pores, their number, size and distribution in dependence on homogenization time have been examined by light and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: *Al - alloy EN AW-5083, „Direct Chill", homogenization, microstructural characteristics*

Corresponding author: Natalija Dolić, ndolic@simet.hr

UVOD

Aluminij je tehnički metal koji se, s obzirom na godišnju svjetsku proizvodnju (u 2014. godini iznosila je 53,034 mil. t.), nalazi na drugom mjestu, odmah iza čelika [1]. U prosjeku, 75 - 80 % aluminija koristi se za dobivanje proizvoda koji se oblikuju deformiranjem, npr. limovi, folije, cijevi, šipke, žice, gredice [2]. Postupak lijevanja igra bitnu ulogu u kontroli kvalitete gotovih proizvoda. Polukontinuirani postupak lijevanja direktnim hlađenjem vodom („Direct - Chill" - „DC") je trenutno najraširenij postupak lijevanja u proizvodnji aluminijskih slitina. Lijevani poluproizvodi (blokovi i trupci) se prije oblikovanja u gotov proizvod postupcima valjanja, prešanja ili kovanja, homogeniziraju. Kako lijevani blok može imati vrlo heterogenu mikrostrukturu, u cilju ujednačavanja mikrostrukturnih i mehaničkih svojstava provodi se odgovarajuća toplinska obrada - homogenizacija lijevanih blokova [3]. Na taj način se povećava sposobnost deformacije i poboljšavaju mehanička svojstva slitina [4, 5].

Ispitivana slitina EN AW-5083, kemijskog simbola EN AW-AlMg4,5Mn0,7, sukladno normi HRN-EN 573-3 [6] je teško gnječiva, toplinski neočvrstiva aluminijska slitina legirana s magnezijem koja se odlikuje malom specifičnom masom, visokim mehaničkim svojstvima i otpornošću prema koroziji u uvjetima obične i morske atmosfere [7].

Područje istraživanja ovoga rada je određivanje utjecaja različitog vremena homogenizacije na razvoj mikrostrukture bloka aluminijske slitine EN AW-5083 proizvedenog na moderniziranoj liniji za lijevanje polukontinuiranim vertikalnim postupkom lijevanja izravnim hlađenjem vodom („VDC") u ljevaonici TLM-a d.d. u Šibeniku.

Na moderniziranoj liniji u TLM-u d.d. lijevaju se samo blokovi. Ova tehnologija podrazumijeva lijevanje u kokile s laserskim upravljanjem tijeka i razine tekućeg metala u kokili. Oprema za vertikalno polukontinuirano lijevanje blokova temelji se na sustavima visoke automatizacije koji omogućuju kontinuirano nadgledanje sljedećih parametara lijevanja: visina taline u kokilama (meniskus), temperatura lijevanja, temperatura rashladne vode, protok rashladne vode, brzina lijevanja, brzina dodavanja žice za usitnjavanje zrna, razina vode u jami, te duljina bloka. Na taj se način osigurava ponovljivost ciljane kvalitete s visokim stupnjem pouzdanosti, isključujući eventualne greške operatora.

MATERIJALI I METODE

Metodologija ispitivanja

U eksperimentalnom dijelu ovog rada provedena je homogenizacija uzoraka uzetih s kraja izlivenog bloka aluminijske slitine EN AW-5083, šarže 3121, pri različitim vremenima, proizvedenog na moderniziranoj liniji za lijevanje vertikalnim „DC" postupkom u ljevaonici TLM-a d.d. Šibenik.

Kemijski sastav ispitivane slitine EN AW-5083, šarže 3121, određen je optičkim emisijskim spektrometrom (OES) firme ARL, tablica 1, a uzorci za kemijsku analizu uzimani su tijekom lijevanja, kod dužine blokova od otprilike 500 mm [8, 9].

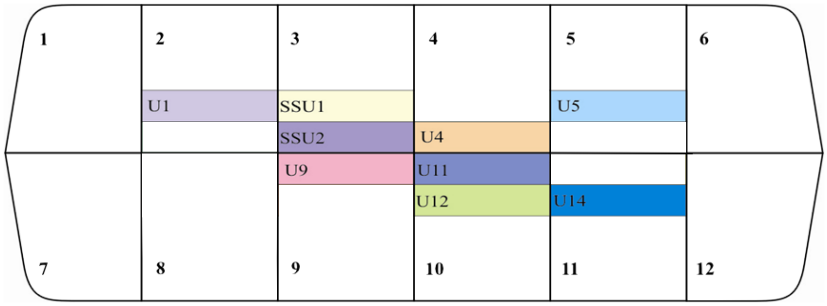
Ispitivanja su provedena na izlivenom bloku mase 10 tona, a njegove dimenzije su: visina (h) = 520 mm, širina (b) = 1680 mm i duljina (l) = 4802 mm.

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

ŠARŽA	Kemijski sastav [%]									
	Cu	Mn	Mg	Si	Fe	Cr	Zn	Ti	Be	Na
3121	0,01	0,43	4,37	0,13	0,38	0,10	0,006	0,0295	0,0045	0,0003

Uzimanje uzoraka za homogenizaciju

Nakon provedenog lijevanja i hlađenja bloka slitine EN AW-5083, šarže 3121, s njegovog kraja, nakon što je odrezan tehnološki otpadak (peta bloka - duljine 100 mm), odrezana je ploča debljine oko 30 mm. Ploča je zatim podijeljena i razrezana na 12 manjih segmenata podjednake veličine čije su pozicije u presjeku označene rednim brojevima od 1 do 12. Sa segmenata označenih brojevima 2, 3, 4, 5, 9, 10 i 11 uzimani su „odsječci" sa kojih su uzimani uzorci za daljnja ispitivanja, prema shemi na slici 1. Na taj način dobiveno je 9 uzoraka, od kojih su dva ostavljena u primarnom, nehomogeniziranom stanju (oznake SSU1 i SSU2), dok je ostalih 7 (oznaka U1, U4, U5, U9, U11, U12 i U14) podvrgnuto daljnjem postupku homogenizacije [9].



Slika 1. Shema uzimanja „odsječaka" s izrezanih segmenata

Homogenizacija i priprema uzoraka

Homogenizacija je provedena u kadi sa solnom kupkom AVS250 Durferrit (smjesa alkalnih nitrita i alkalnih nitrata), pri temperaturi od 520 °C, a režim njihovog zagrijavanja dan je u tablici 2. Odmah nakon provedene homogenizacije uzorci se uranjaju u kadu s hladnom vodom da bi se zadržala mikrostruktura i svojstva materijala prisutnih pri povišenoj temperaturi.

Tablica 2. Režim zagrijavanja prilikom homogenizacije izrezanih „odsječaka"

Oznaka uzorka	Vrijeme homogenizacije, t [h]
U1	1 h
U9	3 h
U14	4 h
U4	5 h
U12	7 h
U11	8 h
U5	18 h

Ispitivanje mikrostrukture na optičkom i pretražnom mikroskopu

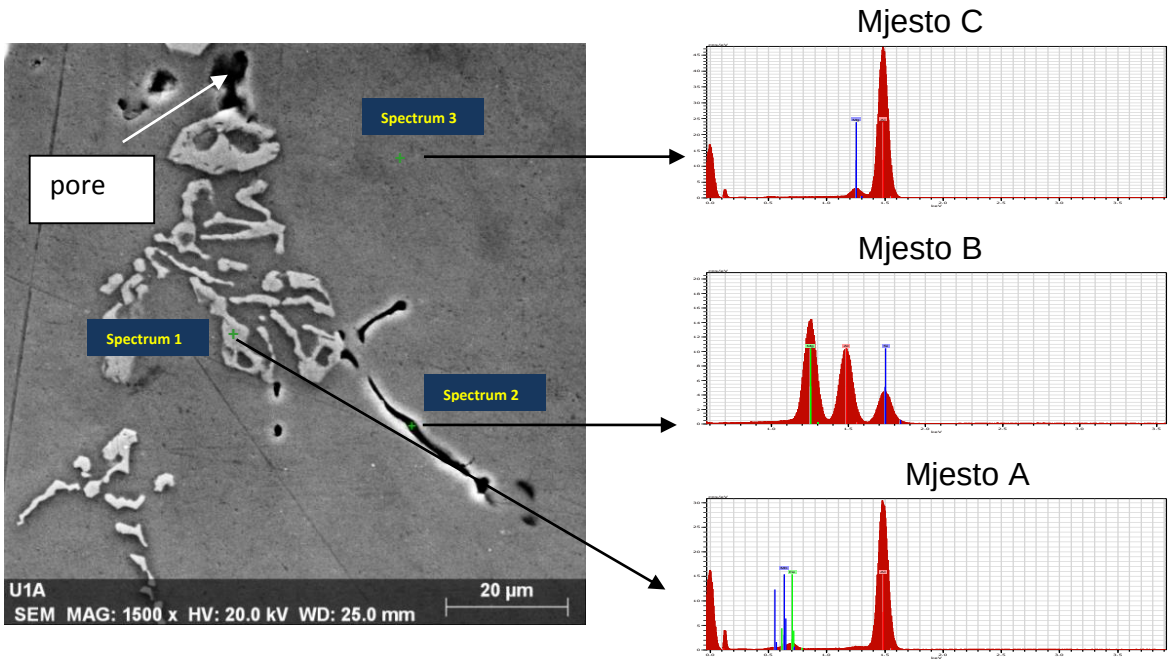
Metalografska priprema uzoraka provedena je standardnim postupcima brušenja i poliranja na uređaju za automatsku pripremu uzoraka Vector LC (Buehler). Postupak nagrizanja radi isticanja pojedinih konstituenata proveden je u 0,5 % HF-a u trajanju od nekoliko sekundi. Ispitivanja na pretražnom elektronskom mikroskopu (SEM) Tescan VEGA LSH provedena su u svrhu kvantitativne fazne analize, uz prepoznavanje pojedinih

faza koje je provedeno energijskim disperzivnim spektrometrom (EDS) Bruker. Radi točne kvantifikacije određenih mikrostrukturnih konstituenata provedena je njihova kvantitativna analiza na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX 51 pomoću sustava za obradu slike ANALYSIS® Materials Research Lab.

REZULTATI I DISKUSIJA REZULTATA

Kvalitativna analiza mikrostrukturnih konstituenata uzoraka slitine EN AW-5083

Na slici 2 prikazana je kvalitativna analiza mikrostukturnih konstituenata na uzorku U1 homogeniziranog 1 h, nagriženog HF-om, promatranog pretražnim elektronskim mikroskopom, s naznačenim mjestima provođenja kvalitativne analize pojedinih faza putem energijsko disperzivnog spektrometra, njihovim pripadajućim spektrima i kvantitativnim analizama [9, 10].



Mjesto	Mg		Al		Si		Mn		Fe	
	mas. %	at. %	mas. %	at. %	mas. %	at. %	mas. %	at. %	mas. %	at.%
A	-	-	75,30	86,28	-	-	5,54	3,11	19,16	10,61
B	36,58	39,62	42,71	41,36	20,44	19,02	-	-	-	-
C	5,53	6,10	94,47	93,90						

Slika 2. Snimka mikrostrukture uzorka U1 slitine EN AW-5083 homogeniziranog 1 h snimljena na SEM-u, s naznačenim mjestima provođenja kvalitativne analize pojedinih faza putem EDS-a, njihovim pripadajućim spektrima i kvantitativnim analizama [9]

(spectrum 1 (mjesto A) - faza na osnovi željeza i mangana; spectrum 2 (mjesto B) - faza na osnovi magnezija i silicija; spectrum 3 (mjesto C) - metalna osnova)

Analizom uzorka U1 homogeniziranog 1 h pomoću SEM-a i EDS-a utvrđuje se prisutnost faze na osnovi magnezija i silicija, koja i stehiometrijski odgovara fazi Mg_2Si [8-10]. Faza Mg_2Si je na slikama crna faza nepravilnog razgranatog oblika, slika 2, mjesto B. Druga utvrđena faza je bijela faza tj. ona s povišenim sadržajem željeza i mangana. Odgovara fazi $Al_6(Fe, Mn)$ [8-10] te se na slici 2 pojavljuje u obliku tzv. „kineskog pisma“, slika 2 - mjesto

A. Uz spomenute faze u metalnoj osnovi pojavljuju se u maloj količini u mikrostrukturi i pore - crna polja u strukturi, najčešće zaobljenog oblika, slika 2.

Provedenom kvalitativnom analizom mikrostrukturnih konstituenata uzoraka SSU1 i SSU2 u lijevanom stanju utvrđena je prisutnost jednakih intermetalnih faza i pora kao i u uzorcima nakon provedene homogenizacije. Dobiveni rezultati potvrđeni su i linijskom analizom putem EDS-a [9, 10].

Vizualnim pregledom mikrostrukturnih snimaka svih ispitivanih uzoraka snimljenih na SEM-u, čiji je po jedan detalj prikazan na slici 3 a-h, moguće je utvrditi prisutnost jednakih intermetalnih faza u Al-Mg osnovi i pora kao i na uzorku U1.

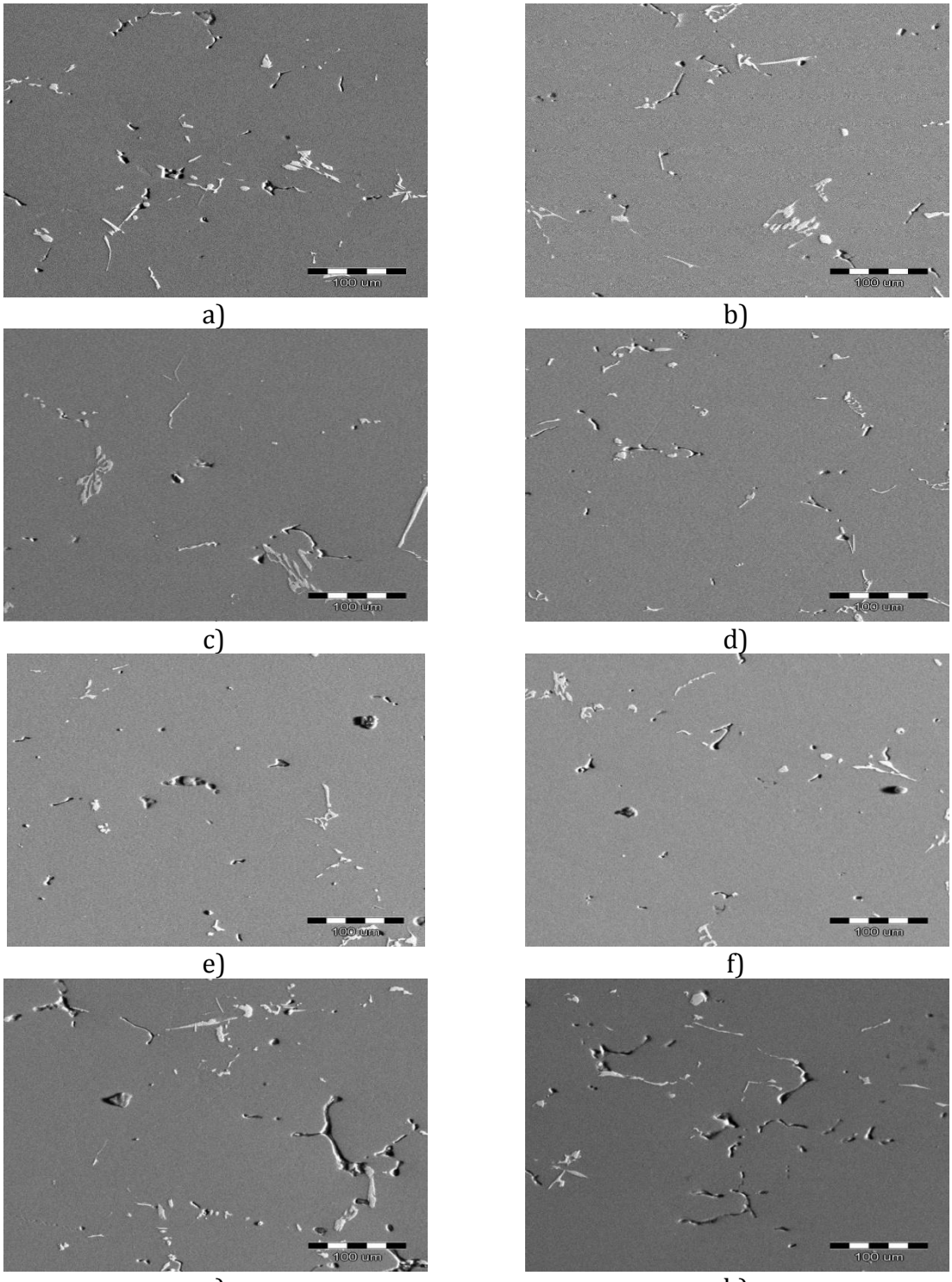
Pregledom snimaka sa SEM-a, a pri jednakim povećanjima, ne otkrivaju se razlike u veličini i morfologiji pojedinih mikrostrukturnih konstituenata na pojedinačnom uzorku, slika 3 a-h. Intermetalne faze su ravnomjerno raspoređene, podjednake su morfologije i mogu se identificirati usporedbom s mikrostrukturama iz atlasa mikrostruktura i iz prethodno napravljenih EDS analiza.

Iz slike 3 uočava se da je intermetalna faza Al_6(Fe, Mn) jednoliko raspoređena kroz sve ispitivane uzorke. Manje je zastupljena intermetalna faza Mg_2Si koja je jedva vidljiva kao tanka crna faza crvičastog oblika. Nakon provedene homogenizacije, na mikrostrukturnim snimkama također se uočavaju pore koje su uočljive kao male crne točke ili kao veća krupnija područja nepravilnih zaobljenih kontura. Metalna osnova koja sadrži aluminij i magnezij vidljiva je kao siva podloga u kojoj se razlikuju sve navedene faze.

Vizualnom usporedbom metalografskih snimaka različitih uzoraka sa SEM-a, pri jednakim povećanjima, uočava se određena promjena u veličini ispitanih intermetalnih faza i pora i njihovom ukupnom površinskom udjelu. Također se uočava i njihova različita veličina te ukupni površinski udio u odnosu na lijevano stanje, što je kasnije točno kvantificirano.

Najuočljivija promjena je prisutna kod promjene veličine i broja pora. Moguće je utvrditi da povećanjem vremena homogenizacije (od uzorka U1 prema uzorku U5) dolazi do povećanja veličine pora, koje su najkrupnije nakon 18 satnog držanja pri temperaturi homogenizacije od 520 °C. Porastom vremena homogenizacije moguće je zaključiti da dolazi do pada veličine čestica intermetalne faze Mg_2Si, dok je teško zaključiti kako se mijenja veličina čestica intermetalne faze Al_6(Fe,Mn) s promjenom vremena homogenizacije.

Radi točnijeg određivanja ukupnog površinskog udjela intermetalnih faza i pora $f_P(Al_6(Fe, Mn), Mg_2Si, pore)$ i njihove srednje površine čestica $\bar{P}(Al_6(Fe, Mn), Mg_2Si, pore)$ provedena je točna i detaljna kvantitativna analiza svih ispitivanih uzoraka.



a) b) c) d) e) f) g) h)

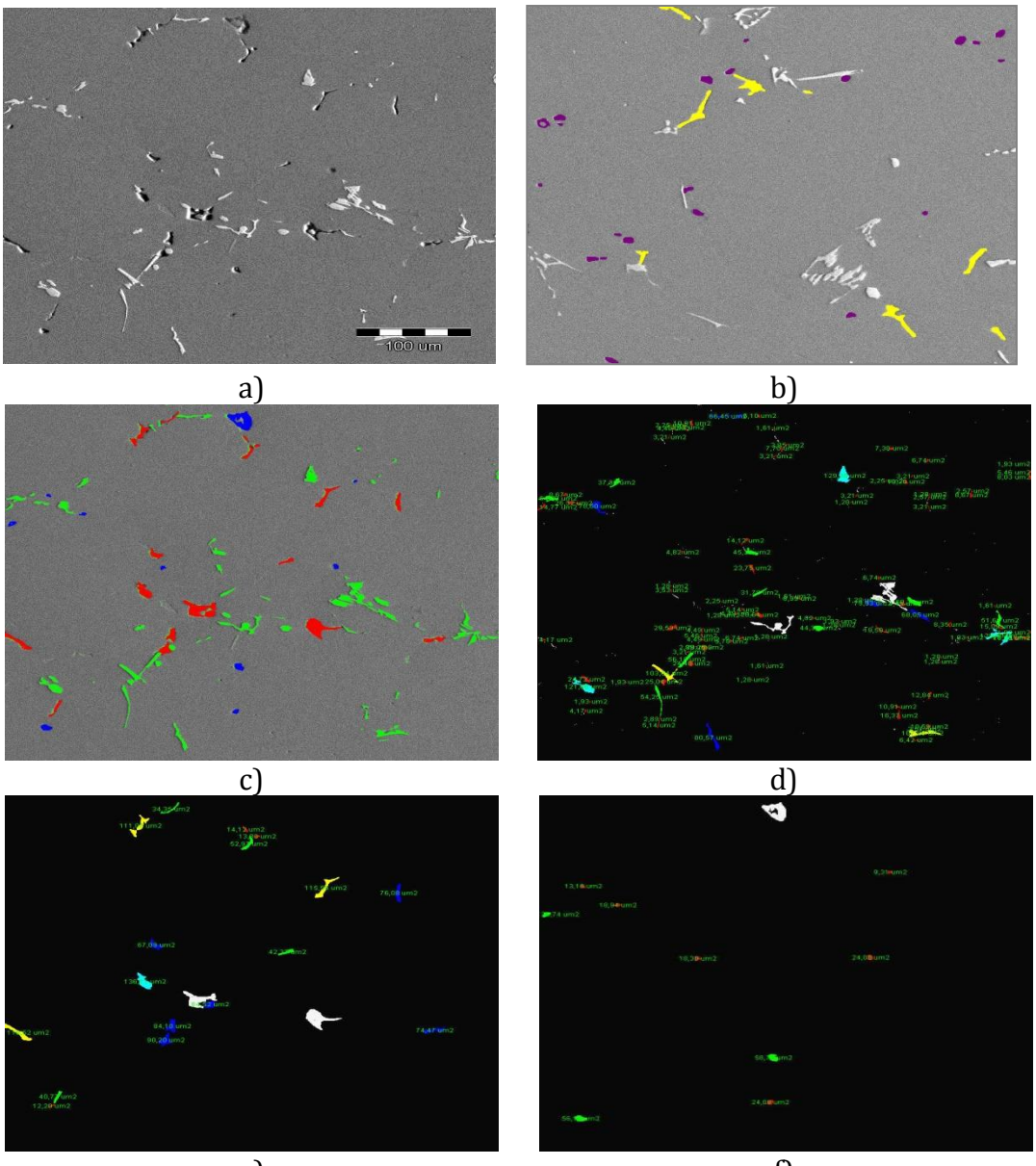
Slika 3. Snimke mikrostruktura jednog detalja uzoraka: a) SSU1; b) U1; c) U9; d) U14, e) U4; f) U12; g) U11 i h) U5

Kvantitativna analiza mikrostrukturnih konstituenata uzoraka slitine EN AW-5083

Radi točne kvantifikacije određenih intermetalnih faza i pora provedena je njihova kvantitativna analiza na svjetlosnom mikroskopu pomoću sustava za obradu slike ANALYSIS® Materials Research Lab koja je, radi bolje razlučivosti, provedena na snimkama sa pretražnog elektronskog mikroskopa (uz provedenu kalibraciju slike) i to na 5 detalja za svaki uzorak. Kvantitativna analiza uzoraka rađena je pri povećanju od

500x radi sitnih mikrostrukturnih konstituenata koje nije bilo moguće razlučiti pri manjim povećanjima.

Cijeli postupak provođenja kvantitativne analize proveden je u nekoliko koraka, a kao primjer prikazana je metodologija provedene analize jednog ispitanog detalja uzorka SSU1, slika 4. Svi ostali uzorci kvantitativno se analiziraju na isti način.



Slika 4. Snimka mikrostrukture i analiza jednog detalja uzorka SSU1

a) mikrostrukturna snimka sa SEM-a, povećanje 500x;
b) ručno bojanje intermetalnih faza i pora
c) fazna analiza mikrostrukture – „color coding“;
d)intermetalne faze na osnovi željeza; $Al_6(Fe, Mn)$;
e) intermetalne faze na osnovi magnezija i silicija; Mg_2Si;
f) pore

Kvalitetna analiza mikrostrukturnih značajki pretpostavlja dobro pripremljen uzorak i nagrizanje radi isticanja pojedinih faza. Istaknute se faze na osnovu razlike u boji/nijansi pomoću programskog paketa različito pobojaju. Kada to nije moguće provesti automatski, radi slabe razlučivosti pojedinih intermetalnih faza i metalne osnove, pojedini

konstituenti se bojaju ručno. U našem primjeru, slika 4b, bijela faza Al_6(Fe, Mn) ostaje bijela, Mg_2Si smo obojali žuto, a pore ljubičasto. Različita obojenost se uočava i nakon „color codinga“, slika 4c, nakon čega se provoditi binarizacija po svakoj od njih, slika 4(d-f), što omogućava njihovo razlikovanje i analiziranje. Za sve ispitivane uzorke proveden je isti postupak.

Provedena kvantitativna analiza svih ispitivanih uzoraka, rezultirala je ukupnim površinskim udjelom ispitanih intermetalnih faza i pora $f_P(Al_6(Fe, Mn), Mg_2Si, pore)$ i njihovom srednjom površinom čestica $\bar{P}(Al_6(Fe, Mn), Mg_2Si, pore)$ ovisno o vremenu homogenizacije *t.*

Rezultati su prikazani kvantitativno u tablici 3. Srednja površina čestica ispitanih intermetalnih faza i pora $\bar{P}(Al_6(Fe, Mn), Mg_2Si, pore)$, dobije se dijeljenjem ukupne izmjerene površine čestica pojedine ispitivane intermetalne faze, odnosno pora s ukupnim brojem ispitanih čestica $N(Al_6(Fe, Mn), Mg_2Si, pore)$.

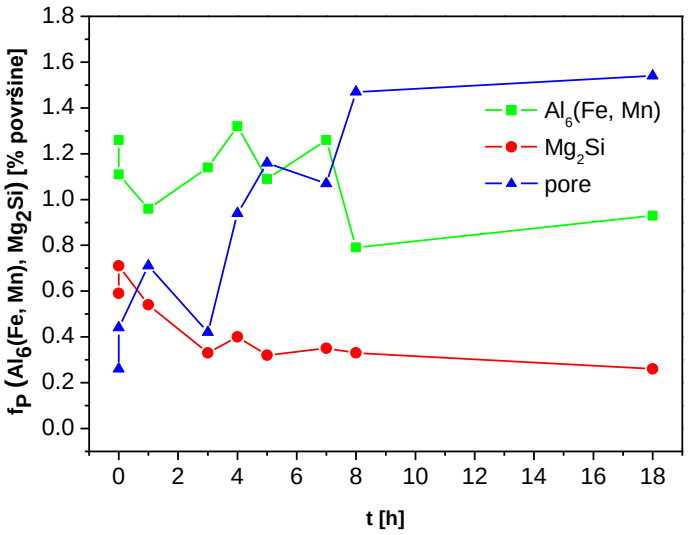
Tablica 3. Fazna analiza intermetalnih faza Al_6(Fe, Mn) i Mg_2Si i pora u mikrostrukturi slitine EN AW-5083, šarže 3121 ovisno o različitim vremenima homogenizacije *t*

t [h]	Uzorak	f_P (Al_6(Fe, Mn)) [% površine]	$\overline{P_{sr}}$ (Al_6(Fe, Mn)) [µm²]	f_P (Mg_2Si) [% površine]	$\overline{P_{sr}}$ (Mg_2Si) [µm²]	f_P (pore) [% površine]	$\overline{P_{sr}}$(pore) [µm²]
-	SSU1	1,26	26,86	0,59	65,21	0,26	37,09
-	SSU2	1,11	16,37	0,71	104,06	0,44	58,70
1	U1	0,96	22,37	0,54	93,41	0,71	43,70
3	U9	1,14	19,85	0,33	96,50	0,42	51,65
4	U14	1,32	19,88	0,40	95,31	0,94	86,60
5	U4	1,09	27,14	0,32	70,51	1,16	89,37
7	U12	1,44	31,83	0,35	83,00	1,07	98,24
8	U11	0,79	18,19	0,33	82,20	1,47	103,00
18	U5	0,93	19,54	0,26	71,34	1,54	133,97

Promjena ukupnog površinskog udjela intermetalnih faza $f_P(Al_6(Fe, Mn), Mg_2Si)$ i pora $f_P(pora)$, ovisno o različitim vremenima homogenizacije pri temperaturi homogenizacije od 520 °C prikazana je slikom 5.

Ukupni površinski udio intermetalne faze Mg_2Si $f_P(Mg_2Si)$ porastom vremena homogenizacije najmanje varira u odnosu na $f_P(Al_6(Fe, Mn))$ i $f_P(pore)$, i to oko 0,39 %. Također se uočava smanjenje ukupnog površinskog udjela intermetalne faze Mg_2Si s duljim držanjem pri temperaturi homogenizacije od 520 °C što se pripisuje otapanju faze Mg_2Si i njene difuzije u krutu otopinu.

Na račun toga, na tim mjestima nastaju pore čiji se ukupni površinski udio povećava za 1,19 % od srednje vrijednosti za lijevano stanje (0,35 %) do uzorka homogeniziranog 18 h (1,54 %), tablica 3 (minimalna promjena od 8 do 18 h). Samim time i najizraženiji utjecaj povišenje vremena homogenizacije ima na promjenu ukupnog površinskog udjela pora $f_P(pore)$.



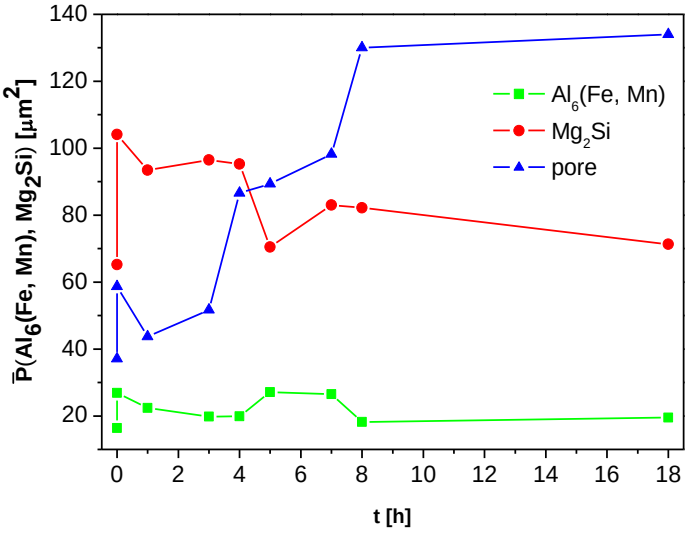
Slika 5. Ukupni površinski udio pojedinih intermetalnih faza i pora *f_P(Al$_6$(Fe, Mn), Mg$_2$Si, pore)* slitine EN AW-5083, šarže 3121 ovisno o različitim vremenima homogenizacije pri temperaturi homogenizacije od 520 °C

Ukupni površinski udio intermetalne faze Al$_6$(Fe, Mn) *f_P(Al$_6$(Fe, Mn))* ne pokazuje izraženi trend kretanja i nema značajne promjene u odnosu na lijevano stanje. To se pripisuje tome što je faza na osnovi Fe i Mn visokotemperaturna faza, a s druge strane moglo bi se reći da na promjenu njenog površinskog udjela znatan utjecaj pokazuje i mjesto uzimanja uzoraka. Za primijetiti je da se ukupni površinski udio obje intermetalne faze i pora ne mijenja značajno nakon vremena homogenizacije od 8 h, što i potvrđuje da je određeno optimalno vrijeme homogenizacije od 8 h u realnim industrijskim uvjetima [10].

Srednja površina čestica pojedinih ispitanih intermetalnih faza (Al$_6$(Fe, Mn) i Mg$_2$Si) i pora $\bar{P}$*(Al$_6$(Fe, Mn), Mg$_2$Si, pore)*, u ovisnosti o različitim vremenima homogenizacije pri temperaturi homogenizacije od 520 °C prikazana je slikom 6.

Porastom vremena homogenizacije dolazi do pada srednje površine čestica intermetalne faze Mg$_2$Si $\bar{P}$*(Mg$_2$Si)*, odnosno dolazi do usitnjavanja mikrostrukture. Najveću srednju površinu čestica imaju pore u uzorku nakon provedene homogenizacije od 18 h i iznosi $\bar{P}$*(pore)* = 133,97 μm^2. Najveću promjenu pokazuju pore kojima se srednja površina čestica mijenja za 86,08 μm^2 od srednje vrijednosti za lijevano stanje (47,9 μm^2) do uzorka homogeniziranog 18 h (133,97 μm^2).

Srednja površina čestica intermetalne faze Al$_6$(Fe, Mn) $\bar{P}$*(Al$_6$(Fe, Mn))* najmanje se mijenja promjenom duljine vremena homogenizacije, što proizlazi iz njene stabilnosti pri primijenjenoj temperaturi homogenizacije (520 °C).



Slika 6. Srednja površina čestica pojedinih intermetalnih faza i pora $\bar{P}(Al_6(Fe, Mn), Mg_2Si, pore)$ slitine EN AW-5083, šarže 3121 ovisno o različitim vremenima homogenizacije pri temperaturi homogenizacije od 520 °C

Iz svega navedenog može se zaključiti da porastom vremena homogenizacije dolazi do povećanja i ukupnog površinskog udjela pora $f_P(pore)$, kao i srednje površine čestica pora $\bar{P}(pore)$, gdje je utjecaj duljine homogenizacije i najveći. Također s povećanim držanjem pri 520 °C dolazi do smanjenja srednje veličine čestica faze Mg_2Si, dok vrijeme homogenizacije pokazuje izrazito mali utjecaj na promjenu ukupnog površinskog udjela $Al_6(Fe, Mn)$ faze.

ZAKLJUČAK

Na temelju mikrostrukturnih ispitivanja uzoraka aluminijske slitine EN AW-5083, šarže 3121 i dobivenih eksperimentalnih rezultata mjerenja mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Najveći utjecaj duljine (vremena) provedene homogenizacije pri temperaturi od 520 °C je na promjenu ukupnog površinskog udjela i srednje površine čestica pora i intermetalne faze Mg_2Si (što se pripisuje otapanju faze Mg_2Si i njene difuzije u krutu otopinu):

- porastom vremena homogenizacije dolazi do smanjenja i ukupnog površinskog udjela faze Mg_2Si $f_P(Mg_2Si)$, kao i srednje površine njenih čestica $\bar{P}(Mg_2Si)$;

- porastom vremena homogenizacije dolazi do povećanja i ukupnog površinskog udjela pora $f_P(pore)$, kao i srednje površine njenih čestica $\bar{P}(pore)$.

2. Ukupni površinski udio intermetalne faze $Al_6(Fe, Mn)$ $f_P(Al_6(Fe, Mn))$, ne pokazuje izraženi trend kretanja što se pripisuje utjecaju mjesta uzimanja uzoraka, pa samim tim i odstupanjima u rezultatima.

3. Srednja površina čestica intermetalne faze $Al_6(Fe, Mn)$ $\bar{P}$ $(Al_6(Fe, Mn))$ najmanje se mijenja promjenom duljine vremena homogenizacije, što proizlazi iz njene stabilnosti pri primijenjenoj temperaturi homogenizacije (520 °C).

4. Minimalna je promjena i ukupnog površinskog udjela i srednje površine čestica obje intermetalne faze i pora nakon vremena homogenizacije od 8 h, što potvrđuje da je

određeno optimalno vrijeme homogenizacije za slitinu EN AW-5083 u realnim industrijskim uvjetima od 8 do 10 h.

5. Rezultati ovog rada ne omogućuju samo nova saznanja o utjecaju vremena homogenizacije na razvoj mikrostrukture aluminijske slitine EN AW-5083, nego i mogućnost njezinog utjecaja na važna svojstva koja određuju kvalitetu gotovog proizvoda (npr. mehanička svojstva, veličina, odnosno broj zrna itd).

LITERATURA

[1] http://www.world-aluminium.org/statistics/#data (05.05.2015.)

[2] Handbook of Aluminum, Volume 1, Physical Metallurgy and Processes, ur. G. E. Totten and D. S. MacKenzie, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2003.

[3] A. Johansen, Ph. D. Thesis, Microstructures and Properties of Aluminium-Magnesium Alloys with Additions of Manganese, Zirconium and Scandium, The Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2000.

[4] M. M. R. Jaradeh, Ph. D. Thesis, The Effect of Processing Parameters and Alloy Composition on the Microstructure Formation and Quality of DC Cast Aluminium Alloys, Mid Sweden University, Sundsvall, 2006.

[5] D. G. Eskin, Physical Metallurgy of Direct Chill Casting of Aluminium Alloys, CRC Press/Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2008.

[6] EN 573-3: 2002, Aluminium and Aluminium Alloys - Chemical Composition and Form of Wrought Products - Part 3: Chemical Composition, European Comittee for Standardization (CEN), Brussels, 2002.

[7] ASM Specialty Handbook®, Aluminum and Aluminum Alloys, ur. J. R. Davis, ASM International, Materials Park, Ohio, 2002.

[8] N. Dolić, J. Medved, P. Mrvar, F. Unkić, Influence of the Cooling Rate on the Microstructure Development of the EN AW-AlMg4.5Mn0.7 Alloy, Materiali in Tehnologije, 46 (2012) 6, 563-571.

[9] N. Dolić, K. Štengl, Analysis of the Microstructural Constituents of Aluminum Alloy Al-Mg in Cast and Homogenized State, Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe, MME SEE 2015, Belgrade, Serbia, 3. - 5. lipanj 2015., u postupku objavljivanja.

[10] N. Dolić, Doktorki rad, Utjecaj uvjeta skrućivanja i hlađenja na svojstva polukontinuirano lijevanih blokova Al-Mg slitine, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2010.

COMPUTATIONAL ANALYSIS OF TYPICAL TRIBOLOGICAL PARAMETERS INFLUENCING THE CONTACT STRESS DISTRIBUTION

Gorazd Fajdiga

University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, Slovenia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

The paper investigates the stress distribution in contact area of mechanical elements influenced by contact loading, contact surface curvature, contact friction, residual stresses and the elasto-hydro-dynamic lubrication. The purpose of this study is to determine particular positions in the contacting bodies, where the likelihood of irrecoverable damage is the highest due to large stresses resulting from different contact conditions. A two-dimensional equivalent contact model is used for all computational analyses utilising the finite element method. The stress field in the contact area can then be more easily determined by applying the standard Hertz contact theory, along with general-purpose finite element codes.
From this study it follows that high contact pressures, small contact surface curvatures, high friction, tensile residual stresses, high mean velocities of contacting surfaces and high kinematic viscosity have a negative influence on the stress distribution. They tend to increase the stresses and move their maximum to or very close to the contacting surface, which can lead to crack initiation. Guidelines for choosing the appropriate contact parameters are given for treated examples.

Keywords: *machine elements, contact stresses, tribology, numerical analysis*

Corresponding author: Gorazd Fajdiga, gorazd.fajdiga@bf.uni-lj.si

INTRODUCTION

Contact mechanics is concerned with stresses and deformations that arise when the surfaces of two solid bodies are brought into contact [1]. The contact can be either conforming or non-conforming. Common engineering applications of non-conforming contacts are wheels, bearings, traction drives, gears and cams [2,3]. The maximum stresses in contact area resulting from the contact conditions should always be lower than the local material yield stress to prevent any irrecoverable damage of contacting bodies. The material yield stress is usually obtained from a simple one-dimensional tension or shear experimental testing. The load at which plastic yielding begins in realistic structures is related to the uni-axial yield stress through the appropriate yield criterion. For most metallic materials the von Mises criterion is the best choice and is postulated as [4]

$$\sigma_{ME} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(\sigma_1-\sigma_2)^2+(\sigma_2-\sigma_3)^2+(\sigma_3-\sigma_1)^2} = \sigma_y = \sqrt{3}\cdot\tau_y \qquad (1)$$

where σ_1, σ_2 and σ_3 are the principal stresses, and σ_y and τ_y are the yield stress of the material in simple tension (or compression) and shear, respectively. The contact conditions between two contacting bodies are complex and many parameters may influence the equivalent stress distribution σ_{ME} in the contact area. The influences of some of the most significant parameters are summarised in Fig. 1, where μ is the coefficient of friction, h_0 is the shortest distance between contacting bodies and σ_r are the residual stresses [5].

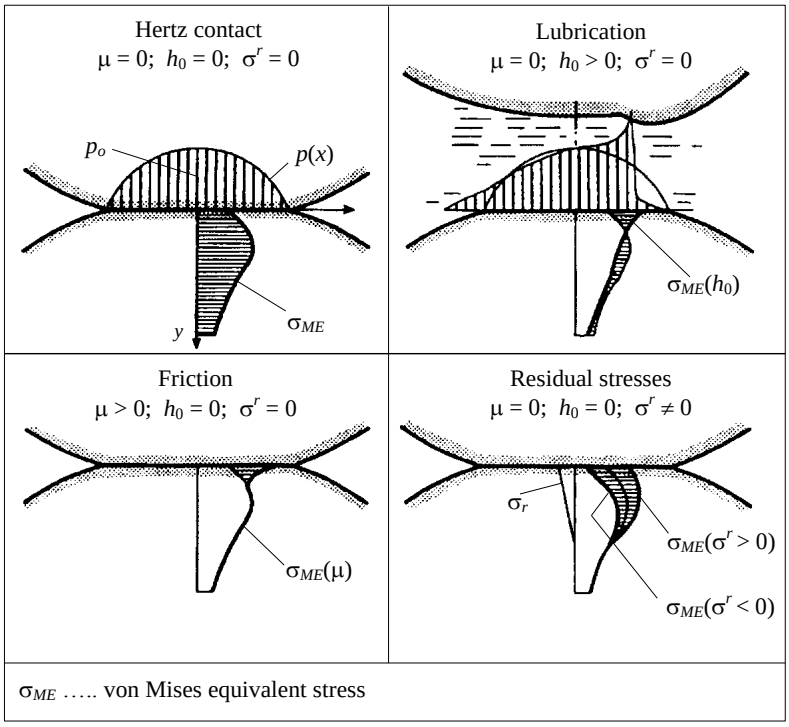


Figure 1. Influence of various factors on the stress distribution in the contact area of mechanical elements.

The hardness distribution in the surface layer is another important parameter, especially if it is assumed that the local strength of the material (yield stress) is proportional to the

material hardness [5]. A typical distribution of the local material strength in the surface layer of thermally treated steel mechanical component is illustrated in Fig. 2. In the figure three distributions of the von Mises equivalent stress σ_{ME} through the hardened surface layer in the contact area are given for different combinations of the contact geometry (equivalent curvature radius R^*) and loading (maximum contact pressure p_o). For small contact pressures and large curvature radii the equivalent stress $\sigma_{ME1} = f(p_{o1}, R_1^*)$ is generally always lower than the local material strength. However, by increasing the contact pressure or reducing the curvature radius the equivalent stresses $\sigma_{ME2} = f(p_{o2}, R_1^*)$ and $\sigma_{ME3} = f(p_{o1}, R_2^*)$ become higher than the local yield limit at a certain depth under the surface. This usually results in development of damage in form of plastic deformation due to dislocation motion, which can lead to subsurface initial crack development and ultimately to surface pitting [6]. Therefore it is necessary to assure that the thickness and the strength of the surface hardened layer are always properly chosen so that the maximum stresses resulting from the contact loading are always positioned in the hardened layer and are at the same time lower than the local yield stress.

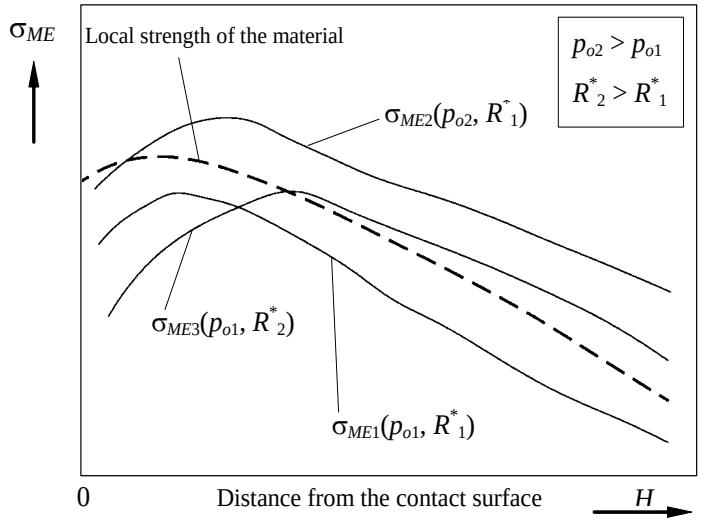


Figure 2. Distribution of the equivalent stress and local strength of the material under contacting surfaces.

EQUIVALENT CONTACT MODEL

For computational simulations of non-conforming contact of mechanical elements it is advantageous to use a substitute model of two contacting cylinders instead of simulating the actual contact, Fig. 3. The substitute cylinders have the same radii, as are the curvature radii of the treated mechanical elements at the point of the actual contact. The substitute contact model of two cylinders can be transformed into equivalent contact model by utilising the Hertzian contact theory [4].

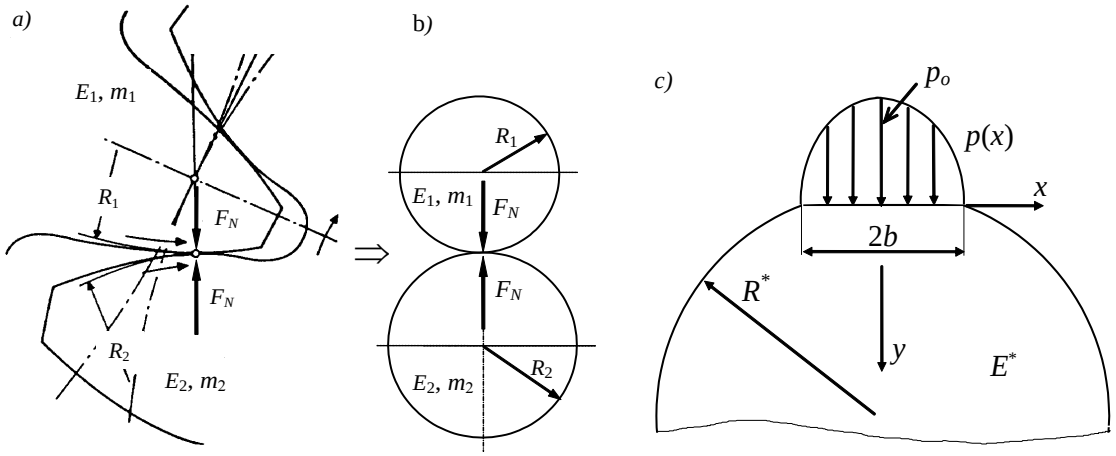


Figure 3. Transformation from (*a*) the actual contact to (*b*) substitute model of two cylinders to (*c*) Hertz equivalent contact model

The distribution of normal pressure in the frictionless contact between two contacting bodies can be analytically determined with [4]:

$$p(x) = \frac{2F_N}{\pi b^2}\sqrt{b^2 - x^2}\ , \tag{2}$$

in which b is the half-length of the contact area. F_N is the normal force per unit and is a function of the maximum contact pressure p_o :

$$F_N = \frac{2\pi R^* {p_o}^2}{E^*}\ . \tag{3}$$

with E^* being the equivalent Young's modulus. Equations for R^*, E^* and b are given in reference [4]. Various contacting mechanical elements can then be simply simulated by analysing the equivalent cylinder of radius R^* and Young's modulus E^* (see Fig. 4) with applied contact conditions along the contact area $2b$. Such an equivalent problem can be solved with any general-purpose linear elastic finite element code. This avoids the need to use special algorithms for simulation of the actual contact state, which are not so generally available. The stress distribution under the contact area is fully consistent with the Hertzian analytical results and those obtained using the special contact elements and appropriate solution algorithms [6, 7]. This leads to the conclusion that using the equivalent contact model shown in Fig. 4 provides adequate results and can therefore be used for determination of the influence of different contact parameters on the contact stress field. For all computational simulations treated in this paper a contact of two cylinders with radii $R_1 = R_2 = 20$ mm, the Young's modulus $E_1 = E_2 = 2.06 \cdot 10^5$ MPa and the Poisson's ratio $m_1 = m_2 = 0.3$ is considered. According to [4] the half-width of the contact area is $b = 0.274$ mm, the equivalent radius is $R^* = 10$ mm and Young's modulus is $E^* = 2.264 \cdot 10^5$ MPa. The used model discretisation is illustrated in Fig. 4, where the finite element mesh has been refined in the contact area to account for large strain gradients appearing in this area. In all computations the plane strain case has been assumed.

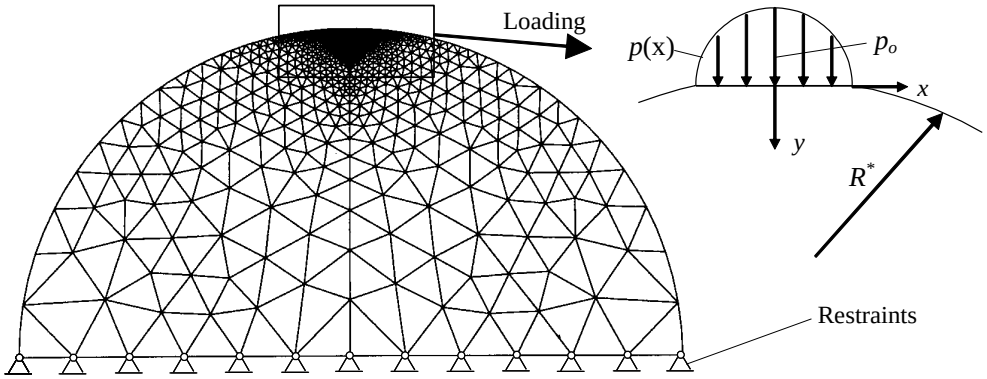


Figure 4. Discretised equivalent model

LOADING AND CONTACT SURFACE CURVATURE

Using the simplified computational model presented above together with set reference data, the maximum von Mises equivalent stress $\sigma_{ME}^{\max}$ and its position, *i.e.* depth H under the contact surface, have been computed for different maximum contact pressures p_o and equivalent curvature radii R^* that are commonly encountered in engineering applications. The results are summarised in Table 1.

Table 1. The maximum von Mises equivalent stress and its position for different combinations of p_o and R^*

p_o [MPa]	$\sigma_{ME}^{\max}$ [MPa]	Depth H under the contact surface in [mm]				
		Equivalent curvature radius R^* [mm]				
		6	8	10	14	20
1000	562	0.074	0.098	0.124	0.173	0.247
1200	680	0.089	0.119	0.148	0.208	0.297
1400	795	0.104	0.139	0.173	0.242	0.346
1550	882	0.115	0.153	0.192	0.268	0.384
1700	968	0.126	0.168	0.210	0.294	0.421

Computational analyses confirmed the theoretical and experimental findings that the maximum stresses appear at depth $H \approx 0.7 \cdot b$ in this type of contact. Analysing the results in Table 1, it follows that the maximum von Mises equivalent stress increases with the increase of the maximum contact pressure, while its position under the contact surface depends both on the maximum contact pressure and the equivalent curvature radius. If the maximum contact pressure or the equivalent curvature radius is increased the maximum von Mises stress appears deeper under the contact surface.

CONTACT FRICTION

In addition to normal contact pressure the contact surfaces of mechanical elements usually transmit a certain tangential traction forces due to friction. The influence of frictional forces has been considered with a simple Coulomb relationship, where the

tangential loading distribution $q(x)$ can be easily determined from the normal loading $p(x)$ and coefficient of friction μ with

$$q(x) = \mu \cdot p(x)\,. \tag{4}$$

The results of simulations for different values of μ are shown in Fig. 5, where the resulting distribution of the von Mises equivalent stress σ_{ME} along the y-axis of the contact area (depth under the contact surface) is given.

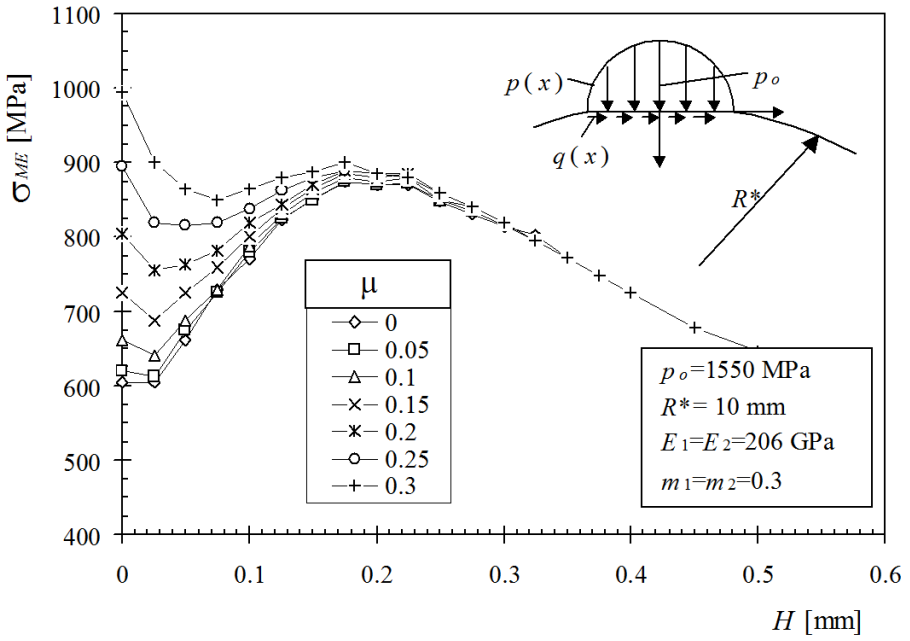


Figure 5. The influence of the coefficient of friction μ on the equivalent stress σ_{ME} in the contact area

In all simulations the maximum contact pressure p_o =1550 MPa has been considered, which resulted in the normal force F_N = 666,8 N. Simulations have shown that for small values of friction (μ < 0.05) the influence of tangential loading on the equivalent stress σ_{ME} in the contact area is very small and can be neglected. With increase of the coefficient of friction the stress close to the surface also increases. At μ ≈ 0.25 the maximum equivalent stress $\sigma_{ME}^{\max}$ reaches the contact surface and rapidly increases with further increase of μ.

RESIDUAL STRESSES

If the mechanical component is loaded so that it sustains some plastic deformation and is then unloaded, certain residual stresses will remain in the material. For the plane strain conditions the residual stress components τ_{xz}^r and τ_{zy}^r can be neglected, with remaining stress components becoming independent of x and z axes (see Fig. 3). The equilibrium of residual stresses for a traction free surface then reduces to [4,8]

$$\sigma_x^r = f_1(y), \quad \sigma_z^r = f_2(y), \quad \sigma_y^r = \tau_{xy}^r = \tau_{yz}^r = \tau_{zx}^r = 0 \tag{5}$$

The principal stresses combining the contact and residual stresses are equal to

$$\sigma_1 = \frac{1}{2}(\sigma_x + \sigma_x^r + \sigma_y) + \frac{1}{2}\sqrt{(\sigma_x + \sigma_x^r - \sigma_y)^2 + 4\tau_{xy}^2}$$
$$\sigma_2 = \frac{1}{2}(\sigma_x + \sigma_x^r + \sigma_y) - \frac{1}{2}\sqrt{(\sigma_x + \sigma_x^r - \sigma_y)^2 + 4\tau_{xy}^2} \qquad (6)$$
$$\sigma_3 = \nu(\sigma_x + \sigma_x^r + \sigma_y) + \sigma_z^r$$

and the yield condition with consideration of residual stresses can be easily evaluated with equation (1). To determine the influence of residual stresses on the stress field of the equivalent contact model, the stresses have been computed first by the FEM for the frictionless Hertzian contact conditions for the case of the maximum contact pressure being equal to p_o = 1550 MPa. The resulting stress components σ_x, σ_y and τ_{xy} have been combined with the residual stresses σ_x^r and σ_z^r to calculate the principal stresses by equations (6). For ease of application it was assumed that the residual stresses σ_x^r and σ_z^r are equal and constant through the surface layer considered. The von Mises equivalent stresses σ_{EM} were then evaluated by equation (1). The results of these computations for different values of residual stresses are shown in Figure 6.

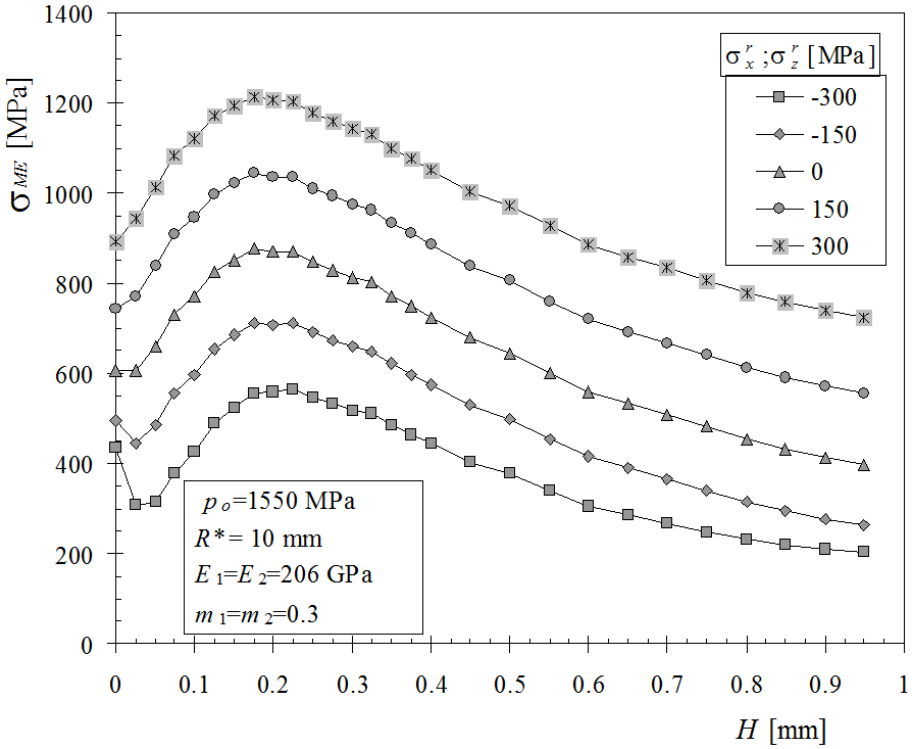


Figure 6. Influence of the residual stresses σ_x^r and σ_z^r on the von Mises equivalent stress σ_{ME} in the contact area

It can be concluded (Figure 6) that tension residual stresses are not desirable since they amount to higher equivalent stress σ_{ME}, while compressive residual stresses help to reduce the total equivalent stress σ_{ME}.

ELASTO-HYDRO-DYNAMIC LUBRICATION

In the proposed computational model the normal Hertzian contact loading distribution $p(x)$ is modified so as to account also for the influence of the elasto-hydro-dynamic (EHD) lubrication conditions, which appear in lubricated contacts. Under the EHD- lubrication conditions the contacting bodies are separated in a contact zone with a fluid-film, which transmits the contact stresses by its pressure. The transmitting pressure develops in the entry region by hydro-dynamic action and is accompanied by a very large increase in viscosity. The film thickness at the outlet region, *i.e.* at the end of converging zone, is limited by the necessity of maintaining a finite pressure. This condition virtually determines the film thickness in relation to the mean surface speed u, contact surface radius R and viscous properties of the lubricant [9,10], see Fig. 7.

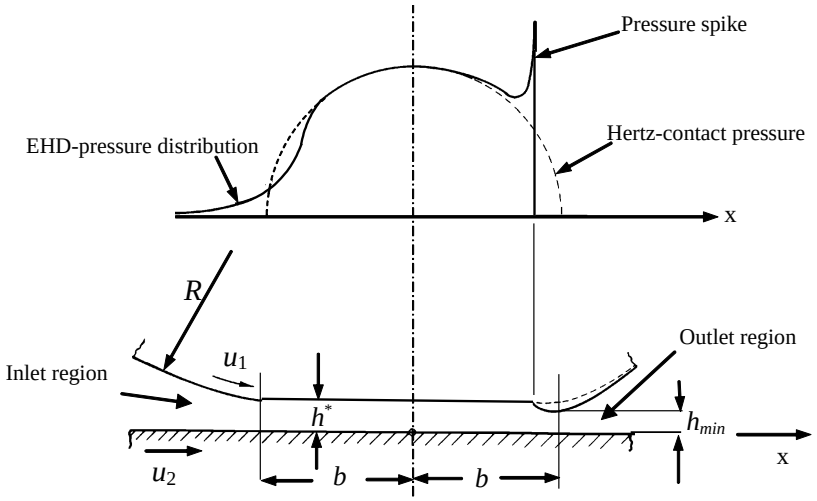


Figure 7. Conditions in the EHD-lubricated contact

The highly viscous fluid passes through the parallel zone until the pressure and viscosity collapse at the exit, which dictates thinning of the film. The inlet and outlet regions are effectively independent; they meet at the end of the parallel zone with a discontinuity in a contact strain field, which is associated with a sharp pressure peak, *i.e.* pressure spike. The presence of a pressure spike in the outlet region of the EHD-lubricated contact produces large shear stresses that are localised very close to the surface, and can produce initial cracks on the surface. The parameters generally used in EHD-lubrication contact analysis are defined as [11,12,13]

- Dimensionless load parameter: $$W = \frac{F_N}{E^* R^*} \tag{7}$$

- Dimensionless speed parameter: $$U = \frac{\eta_o u}{E^* R^*} \quad ; \quad \eta_o = \rho \cdot \nu \tag{8}$$

- Dimensionless material parameter: $$G = \alpha E^* \tag{9}$$

where F_N is the load per unit contact width, η_o is the dynamic viscosity at the atmospheric pressure, $u = (u_1 + u_2) / 2$ is the mean surface velocity with u_1 and u_2 being respective surface velocities, ρ is the lubricant density, ν is the kinematic viscosity and α is the pressure-viscosity coefficient. Hamrock *et all* proposed the following equations for

determination of the dimensionless pressure spike amplitude Y and location X [14], see Fig. 8:

$$Y = 0.267\, W^{-0.375} U^{0.174} G^{0.219} \tag{10}$$

$$X = 1 - 2.469\, W^{-0.941} U^{0.206} G^{-0.848} \tag{11}$$

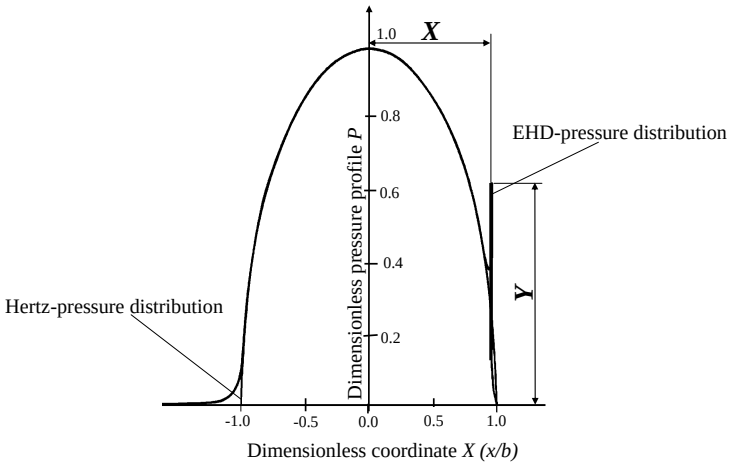


Figure 8. EHD-pressure spike amplitude *Y* and its location *X*

In all simulations treated in this section it was assumed that the dimensionless load parameter W and the dimensionless material parameter G are constant while the dimensionless speed parameter U varies in terms of different mean surface velocity u and kinematic viscosity ν. The lubricant density was equal to $\rho = 9 \cdot 10^{-7}$ kg/m^3. The distribution of von Mises equivalent stress σ_{ME} under the contact surface has been determined with the computational analysis of the finite element model shown in Figure 4. The frictionless Hertzian loading has been applied for the maximum contact pressure p_o = 1550 MPa with the addition of extra pressure spike due to EHD-lubrication, which was evaluated according to Fig. 8 and eqs. (10) and (11). The influence of the dimensionless speed parameter U on the contact stresses was studied for two cases (see Table 2):

- Case 1: variable mean velocity and constant kinematic viscosity, Fig. 9
- Case 2: constant mean velocity and variable kinematic viscosity, Fig. 10.

Table 2. EHD-loading parameters

LOAD CASE	Variable parameter	Dimensionless spike location **X**	Dimensionless spike amplitude **Y**
CASE 1 ν=220 mm²/s	u=1 m/s	0.9610	0.6156
	u=5 m/s	0.9462	0.8146
	u=10 m/s	0.9379	0.9190
	u=20 m/s	0.9284	1.0368
	u=30 m/s	0.9215	1.1126
	u=50 m/s	0.9135	1.2160
CASE 2 u=10 m/s	ν=10 mm²/s	0.9665	0.5456
	ν=50 mm²/s	0.9664	0.7219
	ν=100 mm²/s	0.9462	0.8145
	ν=200 mm²/s	0.9379	0.9189
	ν=400 mm²/s	0.9284	1.0366
	ν=600 mm²/s	0.9222	1.1124

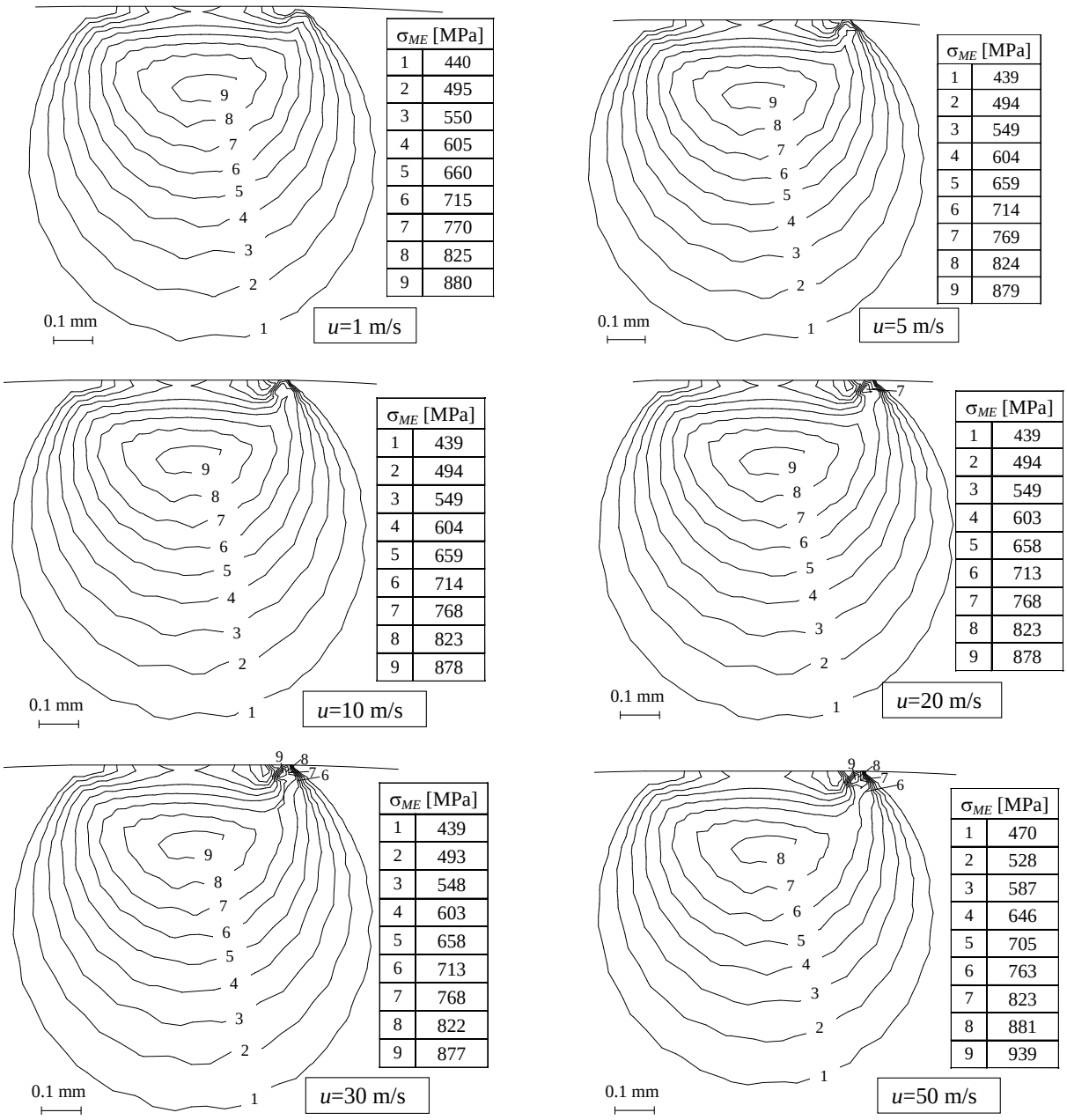


Figure 9. Distribution of the von Mises equivalent stress σ_{ME} in the contact area for kinematic viscosity ν= 220 mm²/s

The results in Figures 9 and 10 show that the distribution of von Mises equivalent stress σ_{ME} significantly depends on the mean velocity and kinematic viscosity of the lubricant. For small values of the mean velocity (u < 10 m/s) its influence on the equivalent stress is very small and can be neglected. With increase of the mean velocity the maximum equivalent stress also increases and its maximum σ_{ME}^{max} moves closer to the contact surface. At u > 30 m/s the maximum equivalent stress σ_{ME}^{max} reaches the contact surface. The same applies for the influence of the kinematic viscosity. For values of ν < 200 mm²/s the influence on the stress field can be neglected, while for ν > 400 mm²/s the maximum equivalent stress moves very close to the surface.

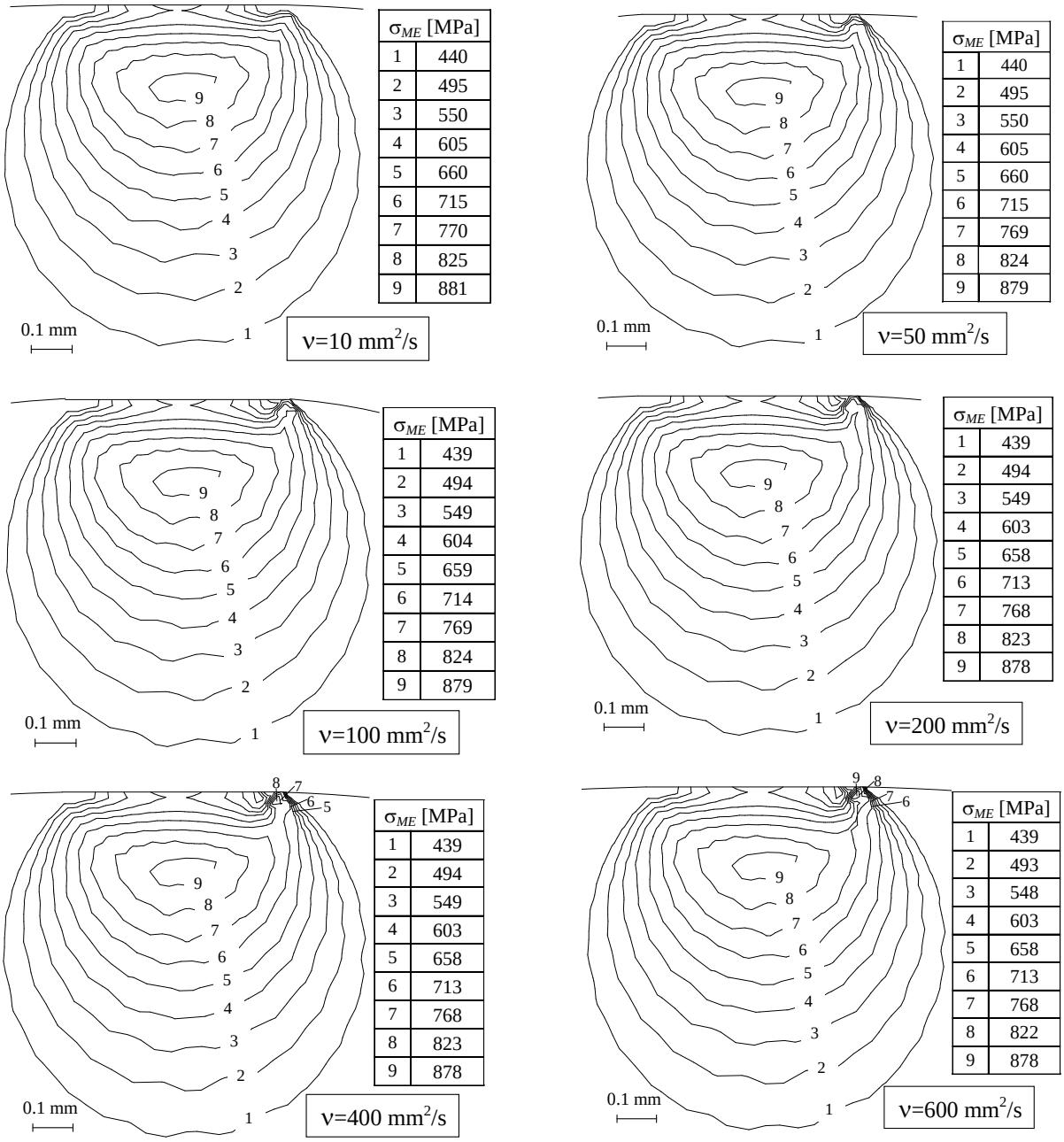


Figure 10. Distribution of the von Misses equivalent stress σ_{ME} in the contact area for mean velocity u= 10 m/s

CONCLUSION

The paper presents the parametric study to determine the influence of contact loading, surface curvature, contact friction, residual stresses and elasto-hydro-dynamic lubrication on the distribution of stresses in the contact area of mechanical elements by means of a computational simulation. The study is aimed to determine positions of the maximum stresses in the contacting bodies, where the likelihood of irrecoverable damage is the highest. A two-dimensional equivalent Hertzian contact model is used for all computational analyses utilising the finite element method. From this study it follows that

high contact pressures, small contact surface curvatures, high friction, tensile residual stresses, high mean velocities of contacting surfaces and high kinematic viscosity have a negative influence on the stress distribution. They tend to increase the stresses and move their maximum to or very close to the contacting surface, which usually results in development of damage in form of plastic deformation due to dislocation motion, which can lead to subsurface or surface initial crack development and ultimately to surface pitting.

REFERENCES

[1] Mao, K.; Sun, Y.; Bell, T. Contact Mechanics of Engineering Surfaces: State of the Art. // Surface Engineering. 10(1994), pp. 297-306.

[2] Johnson, K.L. One Hundred Years of Hertz Contact. //Proc Instn Mech Engrs, 196(1982), pp. 363-373.

[3] Johnson, K.L. The Strength of Surfaces in Rolling Contact. //Proc Instn Mech Engrs. 203(1989), pp. 151-163

[4] Johnson, K.L. Contact Mechanics. Cambridge University Press, 1985.

[5] Weck, M. Moderne Leistungsgetriebe, Springer Verlag, 1992.

[6] Fajdiga, G.; Glodež, S.; Kramar, J. Pitting formation due to surface and subsurface initiated fatigue crack growth in contacting mechanical elements. //Wear, (2007), pp. 1217-1224.

[7] Fajdiga, G.; Šraml, M. Fatigue crack initiation and propagation under cyclic contact loading. //Engineering fracture mechanics. (2009), pp. 1320-1335.

[8] Fajdiga, G.; Flašker, J.; Glodež, S. The influence of different parameters on surface pitting of contacting mechanical elements. // Engineering Fracture Mechanics. (2004), pp. 747-758.

[9] Dowson, D. Elasto-hydrodynamic lubrication. Pergamon Press, 1977.

[10] Fajdiga, G. The influence of lubricating film on stress field in contact area of gear flanks, MSc. book, Maribor, 1998.

[11] Bartz, W. Getriebeschmierung: Handbuch der Tribologie und Schmierungstechnik-Band 5, Expert Verlag, 1989.

[12] Rabinowicz, E. Friction and wear of materials, John Wiley & Sons INC, 1995.

[13] Williams, J. A. Engineering tribology, Oxford University Press, 1994.

[14] Hamrock, B.J.; Lee, R.T.; Houpert, L.G. Parametric study of performance in elastohydrodynamic lubricated line contact. //Fluid film lubrication–Osborne Reynolds centenary, (1987), pp. 199-206.

ODREĐIVANJE EFIKASNOSTI ADSORPCIJE POJEDINIH KOMPONENTI KALUPNE MJEŠAVINE

DETERMINATION OF ADSORPTION EFFICIENCY OF INDIVIDUAL COMPONENTS OF MOLDING MIXTURE

Zoran Glavaš, Anita Štrkalj

Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44 103 Sisak

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

U ljevaonicama tijekom procesa lijevanja nastaju znatne količine otpada. Najzastupljeniji ljevaonički otpad je svježa, tj. bentonitna kalupna mješavina. Budući da takva otpadna kalupna mješavina pokazuje dobra adsorpcijska svojstva, u ovom radu je određivana njezina efikasnost kao i efikasnost osnovnih komponenti od kojih je mješavina sastavljena - pijesaka, bentonita i ugljene prašine. Ispitivanja su provedena batch postupkom pri čemu su kao adsorbens korištene otpadna kalupna mješavina, pijesak, bentonit i ugljena prašina, a kao adsorbat vodena otopina Cu (II) iona. Istraživanja su pokazala da je efikasnost adsorpcije podjednaka za sve ispitivane komponente koje čine kalupnu mješavinu. Budući da je u otpadnoj kalupnoj mješavini najzastupljenija komponenta kvarcni pijesak pa tek onda bentonit i ugljena prašina, spomenute komponente tim redosljedom i utječu na povećanje efikasnosti adsorpcije otpadne kalupne mješavine.

Ključne riječi: *adsorpcija, otpadna kalupna mješavina, kvarcni pijesak, bentonit, ugljena prašina, Cu (II) ioni*

Abstract

Considerable quantities of waste are generated in foundries during the casting process. The most common foundry waste is clay-bonded (green) sand, ie. bentonite molding mixture. Since such waste molding mixture shows good adsorption properties, in this article is determined the efficiency of the mixture as well as the efficiency of its basic components - sand, bentonite and seacoal. Experiments were performed using a batch process. Waste molding mixture, sand, bentonite and seacoal were used as adsorbents. The aqueous solution of Cu (II) ion was used as adsorbate. Obtained results show that the efficiency of adsorption is very similar for all tested components of the molding mixture. Since the silica sand is the most abundant compound in waste mold mixture, followed by the bentonite and seacoal, the components listed in that order increases the efficiency of the adsorption of waste molding mixtures.

Keywords: *adsorption, waste molding mixture, silica sand, bentonite, seacoal, Cu(II) ions*

Corresponding author: Zoran Glavaš, glavaszo@simet.hr

UVOD

Svježa (bentonitna) kalupna mješavina koristi se u ljevaonicama željeznog i čeličnog lijeva za izradu kalupa. Sastoji se od pijeska, veziva i različitih dodataka. Tipična mješavina sadrži 90 % pijeska, ~ 5 - 7 % veziva, ~3 % vode te dodatake. Pijesak čini osnovu kalupne mješavine te se za njenu izradu može koristiti kvarcni, kromitni, olivinski i cirkonski. Danas se najčešće upotrebljava kvarcni pijesak zbog zadovoljavajućih svojstava te pristupačnosti i niske cijene u odnosu na druge pijeske. Za povezivanje zrna pijeska koristi se vezivo. Najčešće korišteno vezivno sredstvo je glina, odnosno bentonit. Voda se dodaje da bi se glina aktivirala i rasporedila po zrnima pijeska. Pod dodatcima kalupnoj mješavini podrazumijevaju se tvari koje se dodaju radi lakšeg odvajanja odljevka od kalupne mješavine, reguliranja ekspanzije zrna kvarcnog pijeska na povišenim temperaturama i smanjenja zataljivosti između pješčanih zrna [1, 2]. Najčešće su to nositelji ugljika (ugljena prašina), žitarice, željezni oksid i sl.

Nakon lijevanja svježa (bentonitna) kalupna mješavina se osvježava dodatkom novih potrebnih komponenti. Međutim, povećanjem broja ciklusa kalupna mješavina gubi na svojstvima koja su neophodna za izradu kvalitetnih odljevaka i više se ne može upotrijebiti te postaje otpadna [3]. Regeneracija pijeska iz otpadne mješavine je moguća, ali se često ne provodi u praksi, prije svega zbog skupe opreme. Zbog sve veće količine ovog otpada, istraživači [4-6] pokušavaju naći alternativne postupke korištenja otpadne kalupne mješavine. Danas je vrlo raširena primjena otpadne kalupne mješavine u cestogradnji i građevinarstvu, a istražuje se i njena primjena u procesu pročišćavanja otpadnih voda postupkom adsorpcije. Taj postupak zasniva se na sposobnosti da neke čvrste tvari (adsorbensi) mogu na svojoj površini vezati (tj. adsorbirati) molekule plina ili molekule i ione (adsorbat) iz otopine [7]. Adsorpcija se vrlo intenzivno koristi kao postupak uklanjanja teških metala iz otpadnih voda pomoću različitih adsorbensa [8-11]. Komercijalni adsorbensi su zbog svojih dobrih adsorpcijskih svojstava vrlo često ekonomski neisplativi. Ponekad neki materijali poput industrijskih otpada i nus proizvoda (otpatci pri preradi hrane, drveta, metalurški otpad, različite biomase i sl.) također imaju dobra adsorpcijska svojstva i mogu se koristiti kao odgovarajući adsorbensi. Pored toga, ova vrsta adsorbensa je znatno jeftinija od komercijalnih adsorbensa. Otpadni materijal se može koristiti kao adsorbens u slučajevima kada predstavlja neopasan otpad i kada svojim svojstvima (kemijski sastav, specifična površina, broj i vrsta funkcionalnih grupa i sl.) zadovoljava zahtjevima koji se postavljaju prilikom odabira adsorbensa.

Ispitujući svojstva otpadne kalupne mješavine ustanovljeno je da se ona može koristiti kao dobar adsorbens za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Budući da je otpadna kalupna mješavina višekomponentna smjesa, svaka od komponenti može pridonositi uspješnosti adsorpcije. Cilj ovog rada bio je pokazati koliko pojedina komponenta kalupne mješavine pridonosi uklanjanju Cu (II) iona iz vodene otopine.

MATERIJALI I METODE

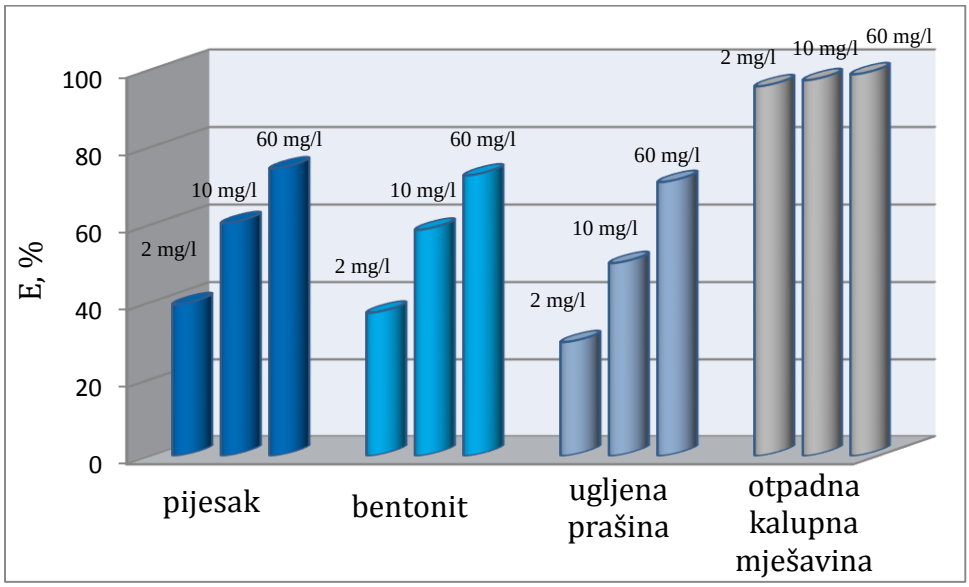
Da bi se odredio kapacitet adsorpcije pojedinih komponenti kalupne mješavine, u ovom radu su korišteni uzorci kvarcnog pijeska, bentonita i ugljene prašine koje čine i osnovne komponente kalupne mješavine. Eksperiment je proveden tzv. batch postupkom pri kojem je u plastične posudice vagnuto pojedinačno 0,5 g svake od komponti. Svakoj pojedinoj komponenti (pijesku, bentonitu i ugljenoj prašini) dodano je 25 ml vodene otopine Cu (II) iona. Koncentracije otopina Cu (II) iona bile su 2, 10 i 60 mg/L. Budući da je u preliminarnim ispitivanjima utvrđeno da ravnotežno stanje sustava otpadna kalupna mješavina/Cu (II) ioni nastupa nakon 20 minuta, pripremljeni sustavi ostavljeni su u kontaktu 20 minuta. Na isti način proveden je adsorpcijski eksperiment u kojem je kao adsorbens korištena otpadna kalupna mješavina. Nakon toga je provedeno filtriranje preko filtar papira (Wathman plava vrpca). U filtratima su atomskom apsorpcijskom spektrometrijom određivane koncentracije Cu (II) iona nakon adsorpcije. Iz dobivenih podataka izračunata je efikasnost adsorpcije pojedine komponente kalupne mješavine prema sljedećoj formuli [12]:

$$E = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \cdot 100$$

gdje je:
E – efikasnost adsorpcije, %
c_0 –koncentracija Cu(II) iona prije adsorpcije, mg/l,
c_e – koncentracija Cu (II) iona nakon adsorpcije, mg/l.

REZULTATI I RASPRAVA

Na slici 1 prikazana je efikasnost adsorpcije pijeska, bentonita i ugljene prašine za sve ispitivane koncentracije Cu(II) iona. Na spomenutoj slici je radi usporedbe prikazana i efikasnost adsorpcije otpadne kalupne mješavine.



Slika 1: Efikasnost adsorpcije pijeska,bentonita, ugljene prašine i otpadne kalupne mješavine za otopine od 2, 10 i 60 mg/l Cu (II) iona

Iz slike 1 je vidljivo da je otpadna kalupna mješavina adsorbens koji ima vrlo visoku efikasnost adsorpcije Cu (II) iona iz vodene otopine (95,6 - 95,8 %). Pojedine komponente kalupne mješavine također pokazuju dobar afinitet prema Cu (II) ionima s efikasnoću adsorpcije od 29,6 do 74,4 %, ovisno o početnoj koncentraciji Cu (II) iona. Slika 1 prikazuje da sve ispitivane komponente kalupne mješavine pri istim koncentracijama Cu (II) iona imaju sličnu efikasnost adsorpcije. Otpadna kalupna mješavina ima najveću efikasnost adsorpcije jer sadrži sve analizirane komponente, što utječe na povećanje ukupne efikasnosti adsorpcije otpadne kalupne mješavine. Pored toga, treba uzeti u obzir da pod djelovanjem tekućeg metala i visokih temperatura pri ulijevanju taline, vezivo tj. glina (bentonit) gubi kristalnu vodu i smanjuje joj se sposobnost vezivanja [13]. Pečena glina djelomično se raspada u prah, a djelomično tvori tvrdi ovoj oko kvarcnih zrna. Ta pojava naziva se oolitizacija kalupne mješavine i pogoršava njena svojstva. Površina oolitiziranih zrna najčešće je porozna s pukotinama i neravninama, što je pogodno za proces adsorpcije. Praktički u svakom kružnom ciklusu mješavine stvara se novi sloj veziva (gline) oko zrna pijeska, što znači da se povećava debljina sloja gline oko zrna pijeska. To doprinosi povećanju efikasnosti adsorpcije. Treba uzeti u obzir da osim oolitizacije istovremeno dolazi i do raspucavanja te drobljenja zrna pijeska, zbog čega se stvara veća količina prašine i mijenja granulometrijski sastav kalupne mješavine. Time se povećava specifična površina zrna pijeska, odnosno adsorbensa, što omogućuje efikasniju adsorpciju. Povećanje udjela sitne frakcije pijeska zahtijeva veći dodatak veziva. Sve to u konačnici negativno utječe na svojstva mješavine, zbog čega ona postaje neupotrebljiva nakon određenog broja ciklusa primjene. Budući da su ispitivane komponente pokazale vrlo sličnu efikasnost, može se zaključiti da ukupnoj efikasnosti adsorpcije Cu (II) iona pomoću kalupne mješavine pridonose redom komponente kao što su i njihovi udjeli u kalupnoj mješavini, najviše pijesak, zatim bentonit, a potom ugljena prašina.

ZAKLJUČAK

- Otpadna kalupna mješavina može se smatrati pogodnim sredstvom za adsorpciju Cu (II) iona iz vodenih otopina budući da pokazuje relativno visoku efikasnost adsorpcije (95,6 - 95,8 %) pri ispitivanim koncentracijama Cu (II) iona od 2, 10 i 60 mg/l.
- Efikasnost adsorpcije pijeska, bentonita i ugljenje prašine je podjednaka i nešto niža od efikasnosti adsorpcije otpadne kalupne mješavine.
- Sve ispitivane komponente kalupne mješavine pridonose njenoj efikasnosti adsorpcije Cu (II) iona.
- Efikasnosti otpadne kalupne mješavine pridonose komponente u skladu s njihovim udjelima u otpadnoj kalupnoj mješavini, najviše pijesak zatim bentonit te ugljena prašina.

LITERATURA

[1] Hoyt D. F., Svježa kalupna mješavina (sastav, dodaci, svojstva, ispitivanje i kontrola procesa), Ljevarstvo 38, pp. 67-78, (1996).
[2] Jorstad J. M., Krusiak B., Serra J. O., Fay V. L., ‘‘Aggregates and Binders for Expendable Molds’’, chapter in ‘‘ASM Handbook’’, Volume 15, Casting, , 2008, ASM International.
[3] Seetharaman S., “Treatise on Process Metallurgy, Volume 3: Industrial Processes”, 2014, Elsevier.
[4] Lee T., Park J., Lee J., Waste green sands as reactive media for the removal of zinc from water, Chemosphere, 56, pp. 571-581, (2004).
[5] Štrkalj A., Glavaš Z., Brnardić I., Application of Foundry Waste for Adsorption of Hexavalent Chromium, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 27, pp. 15-19, (2013).
[6] Aggarwal Y., Siddique R., Microstructure and properties of concrete using bottom ash and waste foundry sand as partial replacement of fine aggregates, Construction and Building Materials, 54, pp. 210-223, (2014).
[7] Chermisnoff N. P., “Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies”, 2002, Butterwoth-Heinemann.
[8] Bulut Y., Tez. Z., Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, Journal of Environmental Sciences, 19, pp. 160–166, (2007).
[9] Hannachi Y., Characterization of the Biosorption of Lead and Cadmium with the Red Alga *(Ceramium Virgatum*), The Holistic Approach to Environment, 2, pp. 93-109, (2012).
[10] Moreno-Pirajánj. C., Giraldo L. Heavy Metal Ions Adsorption from Wastewater Using Activated Carbon from Orange Peel, E-Journal of Chemistry, 9(2), pp. 926-937, (2012).
[11] Wang, Y., Lin S., Juang R., Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents Journal of Hazardous Materials, B102, pp. 291–302, (2003).
[12] Jirekar D. B., Pathan A., Farooqui M., Adsorption Studies of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution onto Phaseolus aureus Biomaterials, Oriental Journal Of Chemistry, 30, pp. 1263-1269, (2014).
[13] Glavaš Z., Osnove lijevanja metala, nastavni tekst predavanja, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2014.

ANALIZA TROŠENJA VALJAKA ZA MJERENJE KOČNE SILE
WEAR ANALYSIS OF ROLLER BRAKE TESTER

Krešimir Grilec, Suzana Jakovljević, Dean Novosel

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje , Ivana Lučića 5, Zagreb

Technical paper / Stručni rad

Sažetak

Uređaj s valjcima za mjerenje kočne sile omogućuje dinamičku ocjenu kočnog sustava motornog vozila, bez nužnosti kretanja vozila. U ovom radu analizirano je trošenje valjaka te su dane preporuke za sprečavanje trošenja.

Ključne riječi: *tribologija, valjci za ispitivanje kočne sile, prevlake*

Abstract

A roller brake tester is a method of allowing the dynamic assessment of the braking system of a motor vehicle, whilst the vehicle itself is in a static condition. This paper analyzes the wear of rollers and gives recommendations to prevent wear.

Keywords: *tribology, roller brake tester, coating*

Corresponding author: Krešimir Grilec, kgrilec@fsb.hr

UVOD

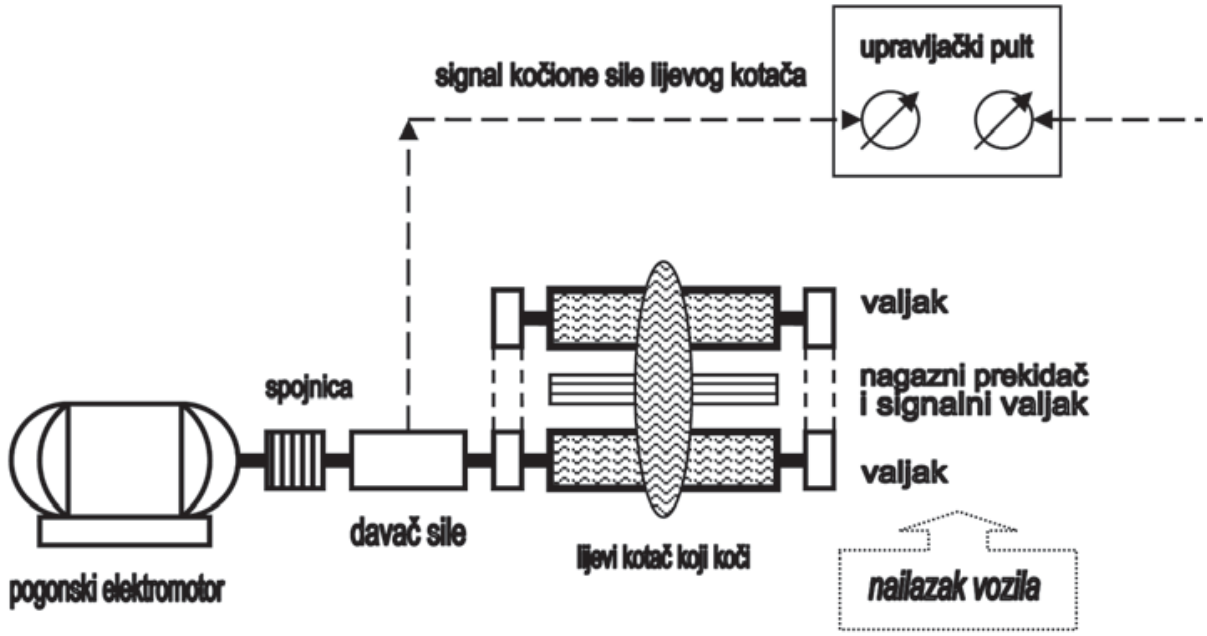
Na periodičnom tehničkom pregledu motornog vozila, između ostalog se provodi i mjerenje kočne sile svakog pojedinog kotača. Osnovna je svrha takvog ispitivanja provjeriti ispravnost izvršnih organa uređaja za kočenje (kao zakonske obveze), s osnovnim ciljem da se utvrdi aktivna sigurnost svakog motornog vozila koje sudjeluje u prometu na javnim cestama. U tu se svrhu već dugi niz godina koristi razna oprema, ona za mjerenje kočnih sila i ona za mjerenje usporenja pri kočenju. Za navedenu namjenu koriste se valjci za ispitivanje kočnica. Danas ne samo da svaka stanica za tehničke preglede posjeduje valjke za ispitivanje sile kočenja, već i svako veće poduzeće za obavljanje prijevozničke djelatnosti, koje u svom voznom parku ima veći broj transportnih jedinica – motornih vozila. [1]



Slika 1. Vozilo na valjcima za ispitivanje sile kočenja [2]

Ispitivanjem kočnica na valjcima mjeri se kočna sila na svakom kočenom kotaču. Na taj se način može odrediti ukupna kočna sila, odnosno zbroj parcijalnih kočnih sila svakog kotača. Poznatim iznosom tako dobivene ukupne kočne sile može se odrediti usporenje koje je njome moguće realizirati. Naravno, pritom se mora voditi računa da to vrijedi samo za kočenje po podlozi koja je istih kliznih svojstava kao i materijal od kojeg su načinjeni valjci za ispitivanje kočnica. Uređaj za kontrolu kočnica na valjcima sastoji se od dva para valjaka. Svaki par valjaka ima svoj pogon i mjerni lanac. Postavljeni su tako da istodobno mjere sile kočenja obaju kotača na jednoj osovini.

Na slici 2. prikazan je princip rada valjaka za mjerenje sile kočenja s upravljačkim pultom.



Slika 2. Shema uređaja za ispitivanje kočnica [1]

MATERIJALI VALJAKA

Različite tvrtke nude različita rješenja kako dobiti što kvalitetnije valjke i sa što boljom površinom što se tiče prijanjanja za pneumatike kako bi se dobili čim veći koeficijenti trenja u različitim uvijetima (suho-mokro).

Uglavnom svi veći proizvođači rade valjke od čelika za strojogradnju, koje zatim premazuju raznim polimernim smjesama koje sadrže čestice velike tvrdoće koje osiguravaju visoke koeficijente trenja. Uglavnom kod takvih izvedbi riječ je o kompozitima koji kao vezivo sadrže razne polimerne smole, najčešće se radi o višekomponentnim smolama na bazi poliestera, a kao ojačalo sadrže najčešće prirodne minerale kao što su kvarc i korund.

EKSPERIMENTALNI DIO

Tijekom eksploatacije valjaka za ispitivanje kočne sile nakon većeg broja ispitanih vozila osim stanjivanja prevlake dolazi do odvajanja prevlake na pojedinim mjestima te se tako javljaju područja bez prevlake čime se narušava sposobnost ispravnog mjerenja kočne sile vozila. U slučaju prikazanom na slici 3 dolazi se do zaključka da abrazijsko trošenje u ovom slučaju predstavlja manji problem upravo iz razloga što je tvrdoća pneumatika niža naspram tvrdoće prevlake pa dolazi do većeg abrazijskog trošenja pneumatika. Iz navedenog dolazi se do pretpostavke da je glavni čimbenik trošenja i otpadanja prevlake umor površine. U nastavku je provedena analiza kako bi se odredilo zbog čega dolazi do odvajanja prevlake od podloge tj. čelične konstrukcije valjaka.



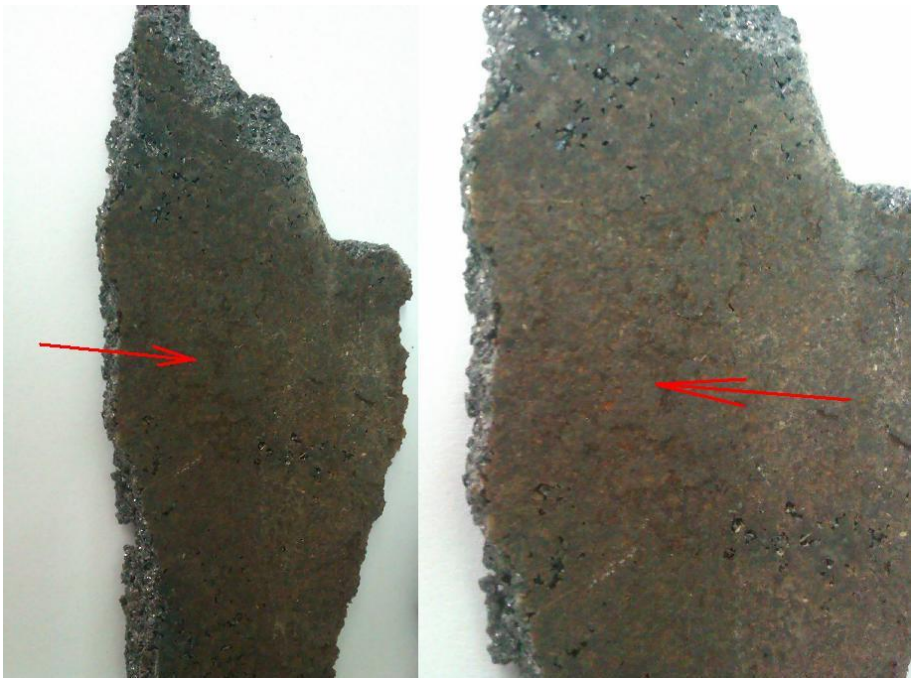
Slika 3. Valjak s kojeg je otpala prevlaka

Na sljedećim slikama prikazani su uzorci otpalih originalnih prevlaka valjaka za ispitivanje kočne sile, te izneseni zaključci te objašnjenja prikazanih lomova.



Slika 4. Analizirani uzorci prevlake [3]

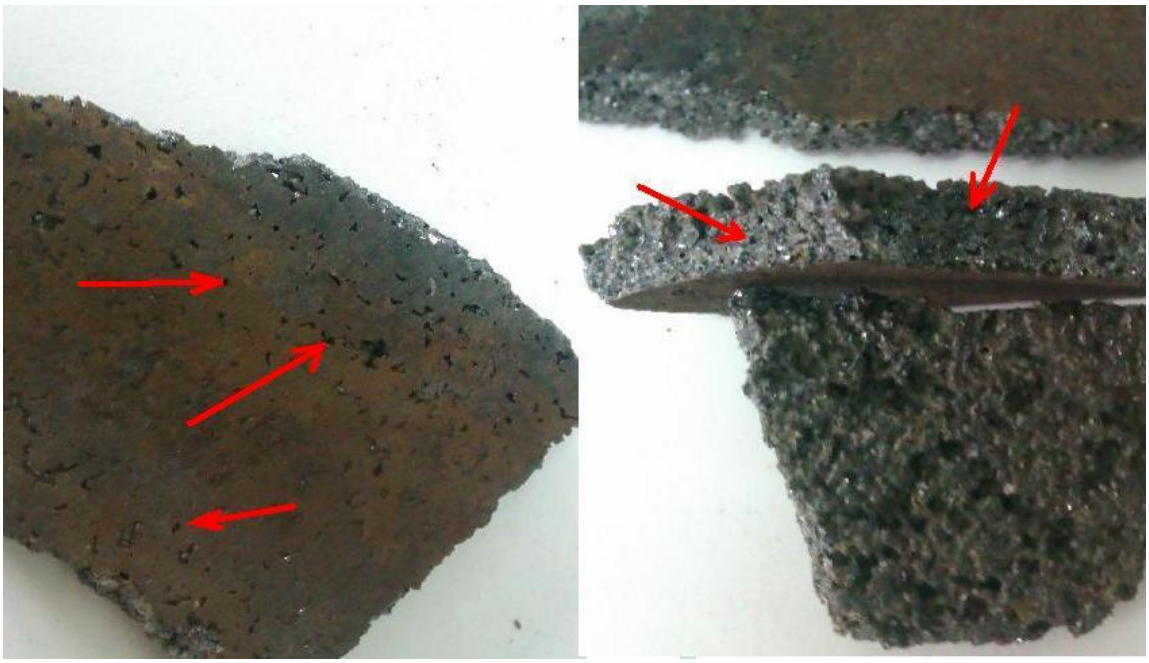
Gledajući dobivene uzorke s gornje strane tj. sa strane na kojoj dolazi do kontakta sa pneumatikom ne očituju se gotovo nikakve greške koje bi dovele do otpadanja prevlake s površine valjaka. No gledajući sliku 5 koja prikazuje površinu prevlake koja je bila u kontaktu s površinom valjaka, dolazi se do očitijeg problema tj. uzroka zbog kojeg je vjerovatno došlo do odvajanja prevlake.



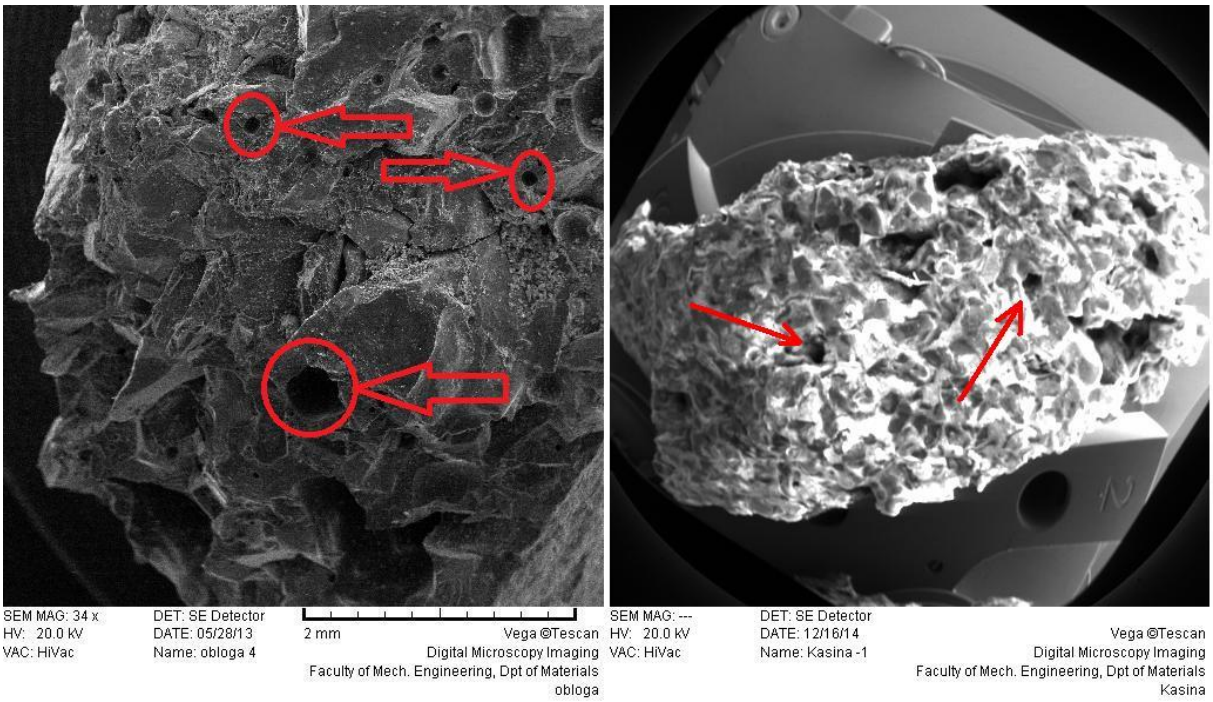
Slika 5. Kontaktna površina prevlake i valjka [3]

Područje prikazano strelicom na slici 5 pokazuje da dolazi do korozivnog djelovanja između površine prevlake i površine valjaka. Uzme li se u obzir još tribološko djelovanje umora površine jasno je da taj korodirani sloj prilikom nailaska vozila velike mase na sam valjak ne može izdržati nastalo opterećenje te dolazi do odvajanja prevlake.

Osim produkata korozije vidljive su i sitne pukotine – pore koje su vjerojatno glavni uzrok zbog kojeg dolazi do korozivnog djelovanja. Te pore dobro se vidljive s donje strane prevlake (površina koja je u kontaktu s valjcima) te s poprečne strane prevlake. Također osim na makro razini pore postoje i na mikrorazini te su prikazane strelicama na slikama koje slijede.

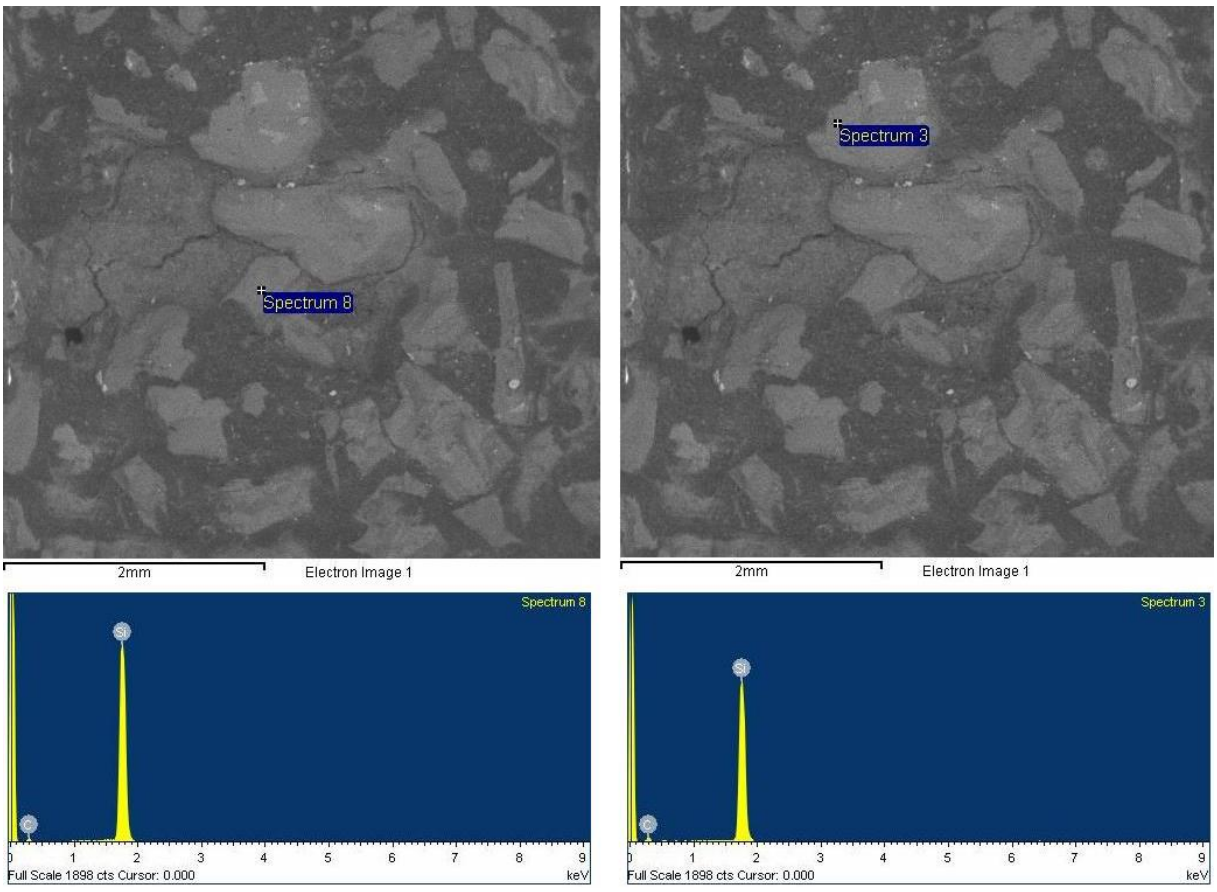


Slika 6. Prikaz pora na prevlaci za valjke [3]



Slika 1. Poroznost prevlake (SEM) [3]

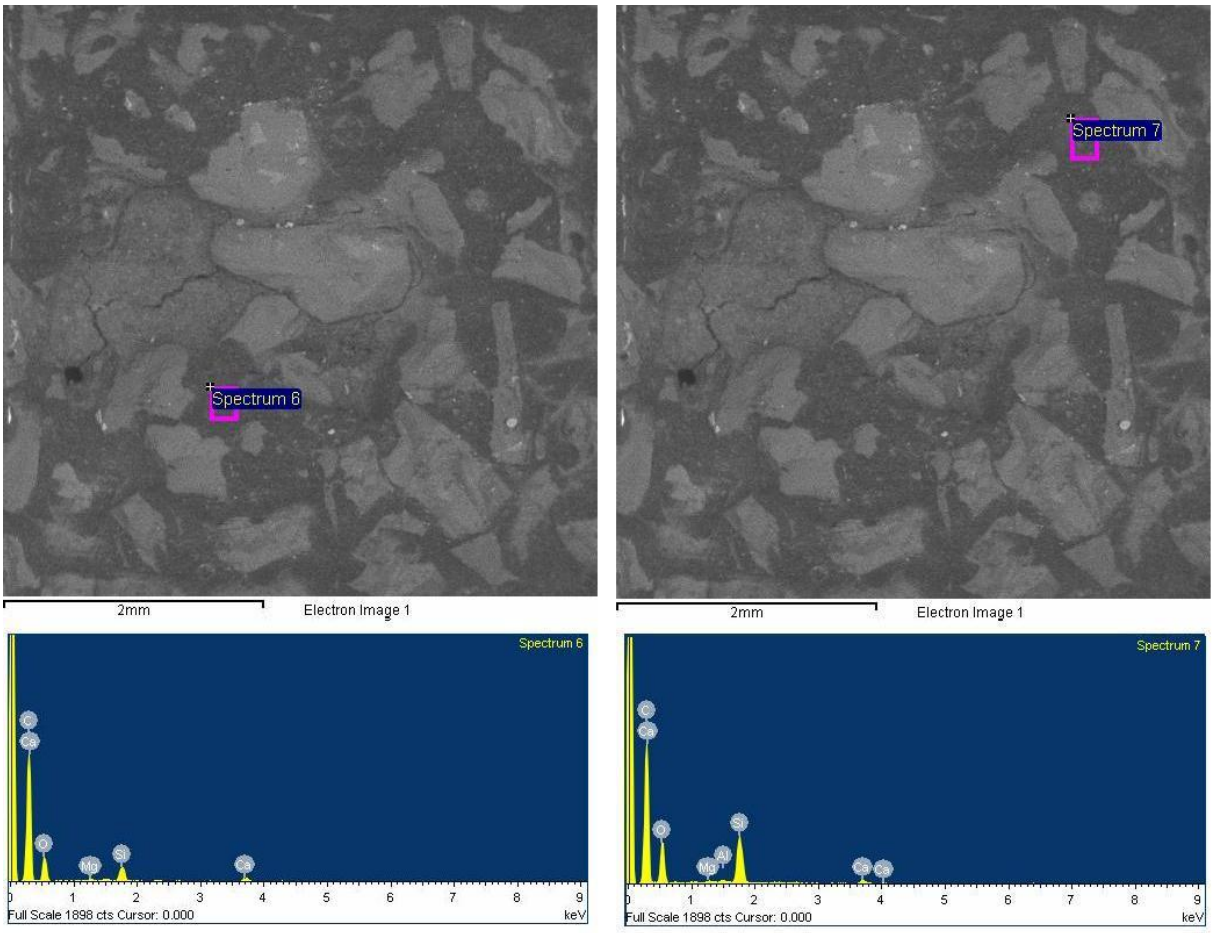
U nastavku je provedena EDS analiza kako bi se vidjelo od kojih elemenata se sastoji ispitivana kompozitna prevlaka.



Slika 8. EDS analiza ojačala u kompozitu [3]

Ispitana područja su točke na slici 8 označene križićem te oznakom „Spectrum 8“ i „Spectrum 3“. Analiza pokazuje da je prevladavajući kemijski element silicij, a prisutan je i ugljik. Iz navedenog može se zaključiti da je riječ o silicijevom karbidu- SiC, što i je prikladan materijal ojačala zbog njegove velike tvrdoće.

Na slici 9 prikazana je mikroanaliza većeg područja ispitanog uzorka, odnosno i onog dijela kompozita koji uključuje i vezivo. Iz samog kemijskog sastava ne može se točno zaključiti o kojem je vezivu (matrici) riječ, no najvjerojatnije se radi o nekoj polimernoj smoli. Većinom sve polimerne smole imaju jako dobra antikorozivna svojstva (jedno od glavnih svojstava primjene) te se time može zaključiti da sam sastav ispitane kompozitne prevlake ne utječe na pojavu korozije.



Slika 9. EDS analiza kompozitne matrice [3]

ZAKLJUČAK

Provedeno ispitivanje pokazalo je da je glavni uzrok odvajanja prevake s valjaka korozija čeličnog valjka zbog prodora vode (potječe od kiše i snijega koji se prenesu na pneumatiku) kroz pore prevlake. Samo trošenje prevlake uslijed abrazivnog ili adhezijskog trošenja je minimalno, ali je prionljivost prevlake slaba zbog produkata korozije na valjcima. Moguća rješenja su smanjenje poroznosti prevlake povećanjem udjela smole, odnosno matrice u kompozitu, povećanje prionjivosti prevlake povećanjem hrapavosti čeličnog valjka ili primjena dodatne kompaktne prevlake koja bi imala

isključivu ulogu zaštite valjka od korozije. Postojeća kompozitna prevlaka s tvrdim česticama na površini mora biti zadržana kako si se osigurao minimalni faktor trenja od 0,5 koji je zakonski propisan.

LITERATURA

[1] Đorđe Šilić: „Ispitivanje motornih vozila“, Velika Gorica, 2010.

[2] http://www.maha.de/roller-brake-tester-mbt-2100.htm[6

[3]Dean, Novosel: „Analiza materijala valjaka za mjerenje kočne sile”, diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2015.

COMPUTED TOMOGRAPHY – A NEW METHOD IN THE FIELDS OF DIMENSIONAL METROLOGY AND MATERIAL INSPECTION

Amalija Horvatić[1], Biserka Runje[2], Vesna Alar[2], Nastia Degiuli[2]

[1] Oprema-strojevi d.d., Koprivnicka 23, 42230, Ludbreg, Croatia
[2] University of Zagreb, Faculty of Mechanical Enginnering and Naval Architecture, Zagreb, Ivana Lucica 5, 10000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Computed tomography is a new method which uses X-rays to simultaneously obtain information of both external and internal characteristics of measuring object. The method itself has been known since 1970s, but still its application in dimensional measurements begins only two decades ago. It is a non-destructive and non-tactile method which makes it particularly suitable for material inspections. It is ideal for investigating inner structure of materials, as well as for detecting holes and imperfections inside material. What makes this method uncompetitive are lack of measurement traceability and high number of influential parameters, which make calibration and uncertainty determination problematic.

Keywords: *computed tomography*, *dimensional metrology*, *material analysis*, *beam hardening*

Corresponding author: Biserka Runje, brunje@fsb.hr

INTRODUCTION

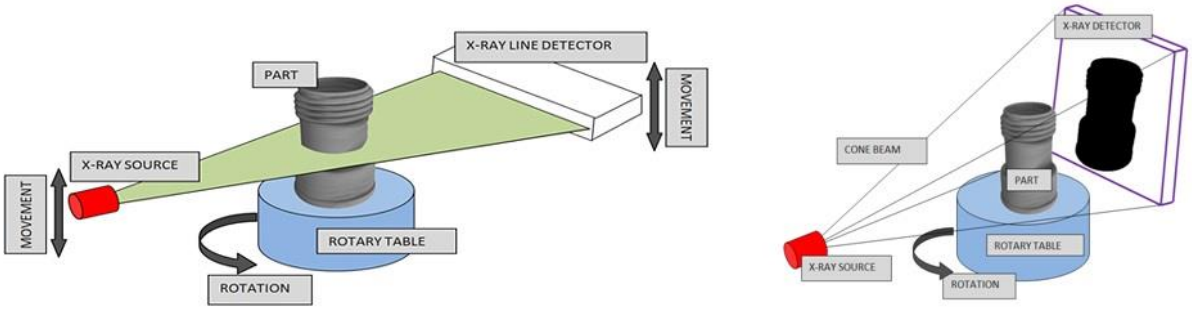
Computed tomography is a method well known in medical examinations, where it has been used in over 40 years. It is a method that uses X-rays for obtaining information about the inspected object. The history of X-rays goes back to year 1895 when Wilhelm Röntgen discovered illumination while studying cathode tubes. The illumination has appeared as a result of barium platinocyanide being present nearby. By repeating the experiment, Röntgen concludes that this effect was caused by some other kind of radiation. Since he could not answer what kind of rays they were, he named them temporarily X-rays. However, the name is still used and is widely accepted [1]. Later in the 1970s, two scientists, independent of each other, have studied X-rays and thought about their possible applications. One of them, Godfrey Hounsfield (EMI corporation, UK) dealt with measuring inner characteristics of an object based on multiple images obtained from scanning the object with X-rays. Simultaneously, Allan McCormack at Tufts University, USA develops a device capable of doing such measurements [2]. Together they have developed Computed Tomography. They were rewarded for their efforts with a Nobel Prize for physiology and medicine in year 1979 [3]. Discovery of CT has found its first application in radiology, and is used there ever since for detecting bone fractures or other changes inside human body. Most important CT diagnostics are scans of brain, abdomen, thorax and musculoskeletal system as well as CT angiography [4]. Besides medical applications, CT is also used in food industry for detection of unwanted particles such as parts of steel, paper, plastics. Other application examples are baggage examination on airports and border surveillance [2]. CT is also very interesting for material analysis as it allows detection of internal imperfections of the material. It has also gained interest in dimensional measurements, however, systematic measuring errors have to be further investigated for a greater application of such systems. These errors are explained in this paper, with a special emphasis on the one called beam hardening. Second part of the paper deals with application of CT system in material analysis.

COMPUTED TOMOGRAPHY

Computed tomography in dimensional measurements is a new method for analyzing object which uses X-rays to obtain information about the measured object. It is a non-destructive method which in short time gives information about both external and internal characteristics of the measured object. The speed of measuring and no destructiveness keep the measuring costs low. One sample can be measured over and over again. Sometimes, by destructive analysis methods, it is difficult to tell whether the cracks were already in material or were made during the process itself. Measuring also requires no fixtures which could affect measurement results. Furthermore, CT scanning enables measurement of isolated components of an assembly, without disassembling them first [2]. After stating main advantages, it is also required to state main disadvantages that are currently preventing wider usage of CT systems in dimensional measurements and industry. These are lack of a standardized calibration method, no traceability assurance, and undefined measurement uncertainty.

Working principles

CT measurement systems can be divided into two main groups: fan-beam or line-beam scanners and cone- beam scanners [2]. Difference between these two is in geometrical layout of emitted and detected radiation. Fan-beam systems emit X-rays in a horizontal line and the object is scanned by moving the field of view among vertical axis (Figure 1a). Object is rotated on rotating table and 2D images called slices are formed. Detector is narrow and it moves in vertical axis, simultaneously with the source. Afterwards, gathered images are digitally translated into a 3D representation of the object [2, 5]. As opposed to fan-beam scanner, which was first CT scanner developed, cone-beam scanners emit radiation in a cone shaped field of view which in most cases covers the whole object at once (Picture 1b). Scanning the rotating object results in many images, which again translated by software algorithms into a 3D model include both internal and external features [6]. By cone-beam scanner, detector is also of considerably larger size, which, although requiring more computer processing power, enables more data to be obtained and once, lowering required time and costs of measurement. This was also very important for medical examinations because it lowers human exposure to radiation. Cone-beam scanners have been developed to overcome disadvantages of fan-beam systems [7, 8]. Each of the mentioned scanner systems consist of an X-ray source, rotating table, X-ray detector, computer with image processing software and metal casing. Metal casing is necessary to prevent human exposure to radiation. Each part of the measuring system adds an error to it. All those errors sum up and contribute to uncertainty of measured results.



a) Line - fan beam scanner **b) Cone-beam scanner**

Figure 1. Line-beam and cone-beam scanner [9, 10]

SYSTEMATIC ERRORS

Errors caused by consisting parts imperfections are systematic errors and main ones are: *beam drift*, *ring artefacts*, *beam hardening* and *partial volume artefacts* [11]. Table 1 shows systematic errors, their descriptions and causes. Possible solutions for preventing, eliminating or correcting them are also summarized.

Table 1. Systematic errors in CT measurement systems [2]

Error type	Error description	Cause of error	Possible solution
Beam drift	An error causing blurred lines and distorted image	Excess heat in x-ray source causes thermal expansion of the tube and misalignment of the focal spot.	Implementing and maintaining adequate cooling system inside x-ray source
Beam hardening	An error causing too high contrast and appearance of non existing stains and shadows on image	Error is caused by polychromatic nature of used x-rays. Rays with different photon energy levels are differently absorbed while passing through material.	Using monochromatic radiation, using filters to absorb unwanted x-ray wavelengths,
Ring artefacts	Nonexistent ring shaped objects appearing on the image	Error is caused by detector imperfections such as nonlinear sensor characteristics or limited sensitivity	Calibrating detector with purpose of either eliminating errors or correcting results
Partial volume artefacts	Only parts of objects volume being scanned	Caused by limited field of view of CT system – object cannot be "seen" from all angles.	Numerical (software) correction of result, usage of fan beam scanner

Systematic errors are important to notice and explain in order to avoid incorrect measurements, reduce their impact on measurement results and decrease measurement uncertainty. The error called beam hardening will be further explained in next chapter, because it can be eliminated by correctly choosing radiation wavelength.

Beam hardening

Beam hardening is a systematic error caused by polychromatic nature of used X-rays. That means, the beam is not uniform, it is a superposition of photons having different energy levels and therefore different wavelengths according to:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \tag{1}$$

where:

E	Photon energy	(J)
h	Planck's constant	(Js)
c	Speed of EM radiation in vacuum	(m/s)
λ	Wavelength	(m)

When traveling through measured object, photons with lower energy levels (so called soft beams) are in most cases absorbed before those with higher energy (hard beams). After passing through object, although radiation energy is lower, average energy level per photon is higher. This phenomenon is known as beam hardening. Beam hardening causes dark streak and cupping artefacts on the reconstructed image. Dark streak and line artefacts appear because beams traveling through objects from different angles are differently absorbed (Figure 2). This is particularly true when from one angle beam passes through two objects, and from the other only through one. Cupping artefacts appear as a result of different length of path that beams make when they pass through material. It is most easily observed when scanning a cylindrical element – beam get harder in central part of the piece, then those passing near the edge. On the reconstructed image, central area is brighter then peripheral, and the cylinder is perceived as a cup, thus the name of the artefact. For that reason, scanned image differs from the actual state of measured object i.e. from the state where beam hardening is not present [12]. One of the options for eliminating this error is usage of monochromatic radiation, which can be achieved with putting a filter between source and the object. However, some scientists argue that it lowers signal to noise ratio [2, 12].

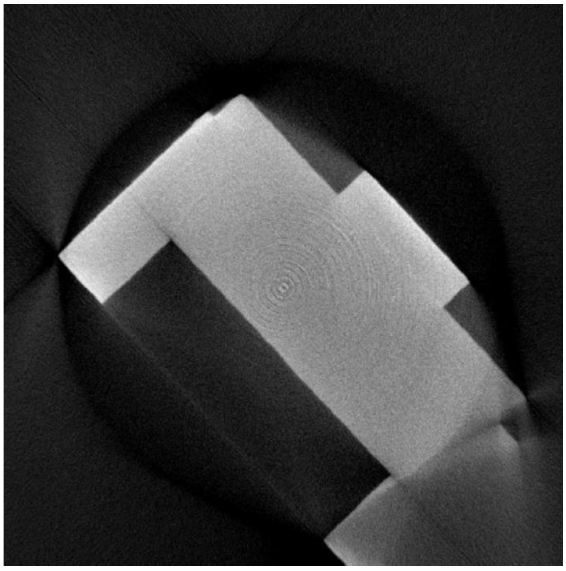


Figure 2. Streak artefacts [2]

Since measuring a complete homogenous material is more an exception then a rule, there is a need for finding a material characteristic which should describe the structure of material with aim to correct measurement results and eliminate the error. Idea is to further analyze absorption of different wavelengths in different materials, try to isolate

material characteristics that influence measuring and connect them to system parameters (wavelength, source power, object positioning etc.) in order to optimize scanning of each object and minimizing beam hardening error.

THE USAGE OF CT MEASURING SYSTEMS FOR MATERIAL ANALYSIS

Computed tomography has proved itself interesting for material analysis. It is an ideal method for detecting material imperfections, such as holes and cracks [13]. For the purpose of minimizing possibilities of material rupture, a lot of money is invested in many material inspections. Computed tomography as such, is very interesting in many production industries that conduct analysis of material already shaped in a final product. Such industries are civil engineering and public transportation industry which cannot afford bad product quality because it will put human life in danger [13]. Conventional analyses of material structure are destructive tests where it is difficult to tell if cracks were already in material or are induced by the measuring process itself. Besides the possibility of making wrong assumption when testing, destructive methods are also costly and time-consuming.

Second group of CT applications in material analysis is determination of grain size in material structure. Different grain size of material causes different characteristics of material such a strength, toughness or rupture possibility [14]. Grains of steel crystallize when molten metal is cooled. Depending on molten metal temperature and cooling rates, different sizes of grain are formed, giving material different properties. CT measuring allows analysis of material structure and thus information and conclusion of analyzed material features. CT measurement as such is considered suitable for production of metal, plastic, ceramic and other materials [14].

One of the usages also interesting for material inspection is inspection of metal corrosion mechanisms. CT measurements provide insight into the development of corrosion pits, stress corrosion cracks and other types of metal corrosion [15]. Information about corrosion status in material can greatly contribute to material protection and prevention of material rupture, also contributing to general safety of metal products e.g. constructions.

CT can also be used for inspecting textile materials, minerals, rocks, composite analyses, assembly analyses etc. which actually makes it interesting for wide range of applications [16].

CONCLUSION

Computed tomography is a method with more advantages then disadvantages, which makes it interesting to both science and industry. It is a measuring method where the traceability chain up to the reference value is not maintained, which prevents its wider application in the field of dimensional measurement. Previous research has shown a need for further investigation of measurement uncertainty and further assurance of traceability in CT systems. The research conducted will focus on determining parameters which influence the whole measuring system, as well as defining measurement uncertainty and finding a calibration method based on reference objects.

REFERENCES

[1] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1901/rontgen-bio.html (19.4.2015.)

[2] W. Sun, S. B. Brown, R. K. Leach, *An overview of industrial X-ray computed tomography*, NPL Report, 2012.

[3] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/1979/ (20.4.2015.)

[4] D. Miletić, Tehnike slojevitog snimanja, Medicinski fakultet, Katedra za radiologiju, Sveučilište u Rijeci

[5] A. Cantatore, P. Müller, *Introduction to computed tomography,* DTU, March 2011

[6] http://jgarantmc.com/blog/industrial-ct-scanning-services/types-of-industrial-computed-tomography-scanners/ (20.4.2015.)

[7] Scarfe W.C., Farman A.G., *What is Cone-Beam CT and How Does it Work?* , Dent Clin N Am 52, p. 707 – 730, 2008

[8] Scarfe W.C., Farman A.G., Sukovic P, *Clinical Application of Cone-Beam Computed Tomography in Dental Practice,* JDCA, February 2006, Vol 72, No 1, p.75-80

[9] https://jgarantmc.com/wp-content/uploads/2014/02/ct_scanner_line_beam.jpg

[10] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/68/Ct_scan_cone_beam.png

[11] Leach R., *Introduction to XCT and its growth,* ppt., Measurement Network Meeting, Loughborough, April 2012

[12] Prashant P.J., Jain M., Singh A., Gupta A., *Artefacts in cone beam CT,* Open Journal of Stomatology, 2013, 3, p. 292 – 297

[13] http://www.nikonmetrology.com/en_EU/Applications/Material-Analysis/Cracks-and-Failure-Analysis (23.4.2015.)

[14] http://www.nikonmetrology.com/en_EU/Applications/Material-Analysis/Grain-sizing (23.4.2015)

[15] http://www.nikonmetrology.com/en_EU/Applications/Universities-Research/Metal- corrosion-mechanisms (23.4.2015.)

[16] http://www.nikonmetrology.com/en_EU/Applications/Material-Analysis (23.4.2015.)

THE EFFECT OF THE RINSING AGENT IN TREATMENT OF SEAWATER-DERIVED MAGNESIUM HYDROXIDE PRECIPITATE

Jelena Jakić, Ina Martić, Miroslav Labor, 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 effect of the rinsing agent with a higher pH value in the first stages of rinsing of the magnesium hydroxide precipitate obtained by substoichiometric 80% precipitation from seawater on the mass percent of CaO and B_2O_3 in calcined magnesium oxide. Dolomite lime was used as the settling agent in precipitation of magnesium hydroxide from seawater.
The purpose of this study has been to determine a more efficient sequence of applying the rinsing agent with a higher pH in rinsing of the magnesium hydroxide precipitate, both in decantation and on filter paper.
The results obtained show that it is more efficient to use the combined method of rinsing both in decanting and on filter paper when applying the rinsing agent with a higher pH.
In the combined method of rinsing on filter paper, two rinses with alkalized distilled water with pH of 12.50 suffice, followed by rinsing with fresh distilled water, for the CaO content in samples examined to be significantly lower.
Examinations also indicate that the combined method of rinsing, (3+2) in decantation and (2+3) on filter paper, significantly contributes to the reduction of the B_2O_3 and CaO content in calcined magnesium oxide.

Keywords: *magnesium oxide from seawater, B2O3 content, substoichiometric precipitation, rinsing method*

Corresponding author: Jelena Jakić, nina@ktf-split.hr

INTRODUCTION

Technological challenges in the production of magnesium-oxide-based refractory materials are related to sources of raw materials and the methodology of processes aimed at obtaining new high-quality materials. The development of the steel technology requires refractory magnesite materials that consist of very pure MgO, which can be best obtained from seawater by using dolomite or limestone lime as the precipitation agent. The technology of obtaining magnesium oxide from seawater is rather more complex than the technology of obtaining magnesium oxide from magnesite, but makes it possible to obtain very pure sintered MgO. Seawater is an inexhaustible source of magnesium salts (the content of magnesium oxide, MgO, in seawater amounts to $3 \cdot 10^6$ t/km^3) so that the good quality sintered magnesium oxide with the MgO content > 98 mass % is nowadays obtained only from seawater [1].

The process of obtaining magnesium from seawater [1-6] includes precipitation of magnesium hydroxide, $Mg(OH)_2$, which is formed in the reaction of magnesium salts, $MgCl_2$ and $MgSO_4$ that are present in seawater, with the appropriate precipitation agent.

Boron [7] is also present in seawater in the form of undissociated orthoboric acid, H_3BO_3, and partially in the form of borate ion, $H_2BO_3^-$, which, during the precipitation of magnesium hydroxide, adsorb to the precipitate and lead to B_2O_3 impurities in calcined magnesium oxide, which then adversely affects the quality of the refractory material in sintered magnesium oxide. The B_2O_3 content in magnesium oxide from seawater can be reduced by rinsing the magnesium hydroxide precipitate with the appropriate rinsing agent.

The aim of this study has been to examine the effect of the rinsing agent with a higher pH value in the first stages of rinsing of the magnesium hydroxide precipitate obtained by substoichiometric 80% precipitation from seawater on the mass percent of CaO and B_2O_3 in calcined magnesium oxide. The purpose has been to determine a more efficient sequence of applying the rinsing agent with a higher pH value in rinsing of the magnesium hydroxide precipitate, both in decantation and on filter paper, in order to reduce as much as possible the B_2O_3 and CaO content in calcined magnesium oxide obtained by substoichiometric (80%) precipitation with dolomite lime.

MATERIALS AND METHODS

The main materials for the technological process of obtaining magnesium oxide from seawater are seawater and the precipitation agent.

Seawater used to obtain magnesium oxide was taken at the location of the Oceanographic Institute in Split. Dolomite used as the precipitation agent in obtaining magnesium hydroxide from seawater was taken at the Đipalo - Sinj location.

Table 1 shows the composition of seawater used for precipitation of magnesium hydroxide [8] and of dolomite lime used as the precipitation agent.

Table 1. Chemical composition of seawater and dolomite lime

Constituent	Seawater / g dm^{-3}	Dolomite lime / mass %
MgO	2.194	40.69
CaO	0.616	59.03
B	$4.45 \cdot 10^{-3}$	–
SiO_2	–	0.1083
Fe_2O_3	–	0.0705
Al_2O_3	–	0.0925

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 the defined quantity of H_2SO_4 with on-line control through pH measurements (pH = 3.8–4.0) and by degassing the acidified water to remove the released CO_2. Degassing was performed by blowing air in a desorption tower. 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 [9,10].

After the sedimentation of the magnesium hydroxide precipitate, the precipitate was decanted and rinsed with the rinsing agent.

Rinsing agents used were:

- Distilled water with pH values of 5.47; 5.55; 5.93; 5.95; 6.18 and 6.74, and
- Alkalised distilled water with pH values of 11.00 and 12.50 (obtained by dissolving NaOH p.a. granules, with determination of the pH value by means of a pH-meter).

Operating conditions varied in examinations with regard to the rinsing method and the number of rinses of the formed precipitate. The rinsing by decantation was done with approximately 1 dm^3 of the rinsing agent. The contact with the rinsing solution lasted for about 30 minutes, i.e. until the precipitate settled again before the following decantation. The process of rinsing by decantation applied distilled water with the corresponding pH value 5 times, alkalised distilled water (pH = 11 and 12.50) 5 times, recycled distilled water with pH of 12.50 5 times, and the combined method of rinsing the magnesium hydroxide precipitate (3+1) and (3+2), i.e. the precipitate was rinsed:

- 3 times with alkalised distilled water and once with distilled water,
- 3 times with alkalised distilled water and twice with distilled water.

After rinsing the precipitate by decantation, some samples were also rinsed by filtering on a number of funnels (blue ribbon filter paper).

The process of rinsing on filter paper applied fresh distilled water with the corresponding pH value 5 times, alkalised distilled water (pH = 12.50), and the combined method of rinsing the magnesium hydroxide precipitate (2+2) and (2+3), i.e. the precipitate was rinsed:

- 2 times with alkalised distilled water and 2 times with distilled water, and
- 2 times with alkalised distilled water and 3 times with distilled water.

Thus, with regard to the method of rinsing and the number of rinses of the magnesium hydroxide precipitate and the rinsing agent used, 23 samples of magnesium hydroxide were prepared.
After filtration, the rinsed precipitate was dried in a drier at 105 ^{o}C, and then calcined in a Muffle furnace at 950 ^{o}C for 5 hours.
The chemical composition as regards CaO and B_2O_3 was determined for samples of calcined magnesium oxide obtained by substoichiometric, 80%, precipitation, these samples differing among themselves by the number of rinses and the rinsing method with the above described rinsing agents in decantation and on filter paper.
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 [11] 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 this study examined the effect of the rinsing agent with a higher pH value in the treatment of the magnesium hydroxide precipitate obtained from seawater by substoichiometric (80%) precipitation, in order to obtain calcined magnesium oxide with a low content of boron (III) oxide primarily, and of calcium oxide as well. The magnesium hydroxide precipitate was rinsed by decantation and on filter paper. Seawater-derived magnesium oxide contains B_2O_3 as impurity. The results obtained (Table 1) indicate that the seawater used contained boron in the mass concentration γ_B = 4.45 mg dm^{-3} which represents a significant obstacle in obtaining magnesium oxide from seawater because during the reaction precipitation

$$2CaO{\cdot}MgO(s) + 2Mg^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2Cl^{-}(aq) + 4H_2O(l) = 4Mg(OH)_2(s) +$$

$$CaSO_4(s) + Ca^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq) \quad (1)$$

it adsorbs onto magnesium hydroxide and leads to $B(OH)_3$ impurities in the precipitate. During calcination of magnesium hydroxide, the boron adsorbed converts into B_2O_3, so that the final product contains B_2O_3 as impurity. According to N. Heasman [2], the upper limit of B_2O_3 contamination in refractory materials based on seawater-derived magnesium oxide should not exceed 0.05 mass %. Its presence adversely affects the quality of the refractory materials produced from sintered seawater-derived magnesium oxide. Mechanical resistance of refractory magnesium oxide at high temperatures significantly decreases with the increase in the B_2O_3 content, and the elasticity modulus of such materials decreases as well. Rinsing of the magnesium hydroxide precipitate after sedimentation significantly contributes to the reduction of the B_2O_3 content in calcined magnesium oxide. The purpose of this study has been to determine a more efficient sequence of using the rinsing agent with increased pH value in rinsing the magnesium hydroxide precipitate both by decantation and on filter paper, to be able to derive conclusions about the efficiency of the rinsing method applied. Tables 2 to 5 show the operating conditions in rinsing the magnesium hydroxide precipitate and the chemical composition of calcined magnesium oxide (80% precipitation) relative to CaO and B_2O_3.

Table 2. Operating conditions in rinsing the magnesium hydroxide precipitate and chemical composition of calcined magnesium oxide (80% precipitation) with regard to CaO and B_2O_3

No of samples	Rinsing agent	No of rinses	CaO	B_2O_3
			mass %	
1	Distilled water (pH = 5.95)	Decantation	0.85	0.177
		5		
		on filter paper		
		5		
2	Alkalised distilled water (pH = 11.00)	Decantation	0.91	0.118
		5		
		on filter paper		
		5		
3	Alkalised distilled water (pH = 12.50)	Decantation	1.31	0.069
		5		
		on filter paper		
		5		
4	Recycled alkalised distilled water (pH = 12.50)	Decantation	2.18	0.098
		5		
		on filter paper		
		5		
5	Without rinsing of $Mg(OH)_2$ precipitate	–	2.613	0.242

Examination results listed in Table 2 show that magnesium oxide obtained by substoichiometric (80%) precipitation contains increased B_2O_3 content, which amounts to 0.242 mass %, as well as increased CaO content, which amounts to 2.613 mass %, unless the magnesium hydroxide precipitate has been rinsed. The results shown in Table 2 also show that the use of the rinsing agent with increased pH value leads to a significant reduction of the B_2O_3 content in calcined magnesium oxide. The higher the pH of the rinsing agent, the greater the reduction of the B_2O_3 content in magnesium oxide samples. It is evident from Table 2 that if multiple (5-time) rinses with distilled water (pH = 5.95) are applied both in decantation and on filter paper, the B_2O_3 content in sample 1 amounts to 0.177 mass %, i.e. it is by 27% lower than the B_2O_3 content in sample 5 which has been prepared without rinsing the magnesium hydroxide precipitate. If alkalised distilled water with the pH value of 11.00 is used, the B_2O_3 content (sample 2) is reduced by additional 33% compared to the B_2O_3 content in sample 2, i.e. by 51% compared to the B_2O_3 content in sample 5. If the pH value of the rinsing agent is increased to 12.50, the B_2O_3 content in calcined magnesium oxide amounts to 0.069 mass %, i.e. it is reduced by approx. 71 % compared to the B_2O_3 amount in sample 5 prepared without rinsing the

magnesium hydroxide precipitate. The use of recycled alkalised water with pH of 12 also contributes to the evident reduction of the B_2O_3 content in magnesium oxide, i.e. the B_2O_3 content decreased by approx. 9% relative to the B_2O_3 content in unrinsed sample (sample 5). With this rinsing method, the CaO content is reduced by only 16% relative to the CaO content in the unrinsed sample 2.613 mass %. This shows that the use of recycled alkalised distilled water is not completely efficient as a method of rinsing of the magnesium hydroxide precipitate. Table 3 shows the results for rinsing by decantation only, with the number of rinses with alkalised distilled water with pH of 12.50 increased from 1 (sample 6) to repeated (2 to 5 times) (samples 7 to 10).

Table 3. Operating conditions in rinsing the magnesium hydroxide precipitate by decantation and the chemical composition of calcined magnesium oxide (80%) precipitation with regard to CaO and B_2O_3

No of samples	Rinsing agent	No of rinses by decantation	CaO	B_2O_3
			mass %	
6	Alkalised distilled water (pH = 12.50)	1	2.46	0.145
7		2	2.41	0.130
8		3	2.46	0.129
9		4	2.45	0.129
10		5	2.42	0.129
11	Alkalised distilled water (pH = 12.50) + Distilled water (pH = 6.18)	3+1	2.36	0.118
12	Alkalised distilled water (pH = 12.50) + Distilled water (pH = 6.18)	3+2	2.12	0.115
13	Alkalised distilled water (pH = 12.50) + Distilled water (pH = 5.93)	3+2	2.38	0.171
14	Alkalised distilled water (pH = 12.50) + Distilled water (pH = 5.47)	3+2	2.28	0.183
5	Without rinsing of $Mg(OH)_2$ precipitate	–	2.613	0.242

Examination results indicate that repeated rinsing by decantation need not be repeated more than 3 times, as it does not contribute to further reduction of the B_2O_3 content in samples examined. It is evident that the B_2O_3 content in calcined magnesium oxide amounts to 0.129 mass % after rinsing three times with alkalised distilled water with pH of 12.50 in the decantation process, i.e. it is reduced by about 47% relative to the B_2O_3 content in unrinsed sample (sample 5). This method of rinsing reduces the CaO content by only 16% relative to the CaO content in the unrinsed sample (2.613 mass %). This shows that the use of recycled alkalised distilled water is not completely efficient as a method of rinsing of the magnesium hydroxide precipitate.

Therefore, the use of alkalised distilled water with pH of 12.50 in rinsing the magnesium hydroxide precipitate by decantation can be considered an efficient rinsing method. Table 3 shows the results for rinsing by decantation only, with the number of rinses with alkalised distilled water with pH of 12.50 increased from 1 (sample 6) to repeated (2 to 5 times) (samples 7 to 10). The examination results indicate that repeated rinsing by decanting need not be repeated more than 3 times, as it does not contribute to further reduction of the B_2O_3 content in samples examined. It is evident that the B_2O_3 content in calcined magnesium oxide amounts to 0.129 mass % after rinsing three times with alkalised distilled water with pH of 12.50 in the decantation process, i.e. it is reduced by about 47% relative to the B_2O_3 content in the unrinsed sample (sample 5). This leads to the conclusion that it would be more efficient to apply the combined rinsing method in the process of decantation, i.e. that three rinses with alkalised distilled water with pH of 12.50 should be followed by single (3+1) or double (3+2) rinses with fresh distilled water. The examination results shown in Table 3 (samples 11 to 14) favour the application of the combined procedure (3+2) over the combined procedure (3+1) as the B_2O_3 content (sample 12) is reduced by 52% relative to the B_2O_3 content in the unrinsed sample (sample 5). It is also evident that the pH of fresh distilled water affects the results obtained. The results shown in Table 3 indicate it is not sufficient to rinse the magnesium hydroxide precipitate by decantation only, but that rinsing should be continued after filtering on filter paper as well. Table 4 shows the results obtained for the chemical composition of magnesium oxide with regard to CaO and B_2O_3 after rinsing the magnesium hydroxide precipitate by means of the combined (3+2) rinsing method in decantation, i.e. 3 rinses with alkalised distilled water with pH of 12.50 and then 2 rinses with fresh distilled water with pH of 5.55 (sample 15), pH of 6.18 (sample 16), and pH of 6.74 (sample 17). After rinsing by decantation, samples 15 – 17 were rinsed several times (5 times) on filter paper with fresh distilled water of the corresponding pH value.

The results show that the B_2O_3 content was reduced by 52% (sample 15) to 57% (sample 17), and the continuation of repeated rinses with fresh distilled water on filter paper contributed to the reduction of the CaO content in the range of 25% (sample 15) to 32% (sample 17).

If the combined (3+2) rinsing method in the process if decantation is followed by repeated rinses on filter paper (3, 4, and 5 times) with alkalised distilled water with pH of 12.50 (samples 18 – 20), it is evident that repeated rinsing on filter paper does not contribute to further reduction of the B_2O_3 content in samples examined. The use of alkalised distilled water with pH of 12.50 in repeated rinses on filter paper reduces the CaO content by only 7%, i.e. it is only slightly lower than the CaO content in the unrinsed sample (2.613 mass %) (sample 5). The results obtained indicate that the combined method should also be used in the application of alkalised distilled water with pH of 12.50 in rinsing on filter paper.

Table 4. Operating conditions in rinsing the magnesium hydroxide precipitate by decantation and on filter paper and the chemical composition of calcined magnesium oxide (80% precipitation) with regard to CaO and B_2O_3

No of samples	Rinsing agent	No of rinses	CaO	B_2O_3
			mass %	
15	Alkalised distilled water (pH = 12.50) + Distilled water (pH = 5.55)	Decantation 3+2	1.96	0.116
	Distilled water (pH = 5.55)	on filter paper 5		
16	Alkalised distilled water (pH = 12.50) + Distilled water (pH = 6.18)	Decantation 3+2	1.91	0.109
	Distilled water (pH = 6.18)	on filter paper 5		
17	Alkalised distilled water (pH = 12.50) + Distilled water (pH = 6.74)	Decantation 3+2	1.78	0.103
	Distilled water (pH = 6.74)	on filter paper 5		
18	Alkalised distilled water (pH = 12.50) + Distilled water (pH = 5.93)	Decantation 3+2	–	0.119
	Alkalised distilled water (pH = 12.50)	on filter paper 3		
19		4	–	0.119
20		5	2.43	0.119
5	Without rinsing of $Mg(OH)_2$ precipitate	–	2.613	0.242

Therefore, after rinsing the magnesium hydroxide precipitate by means of the combined method (3+2) in decantation, the combined rinsing method (2+2) and (2+3) on filter paper was examined, using alkalised distilled water with pH of 12.50 in the first stages followed by fresh distilled water with pH of 5.47 (samples 21 and 22) and pH of 6.18 (sample 23). Table 5 lists the results obtained.

Table 5. Operating conditions in rinsing the magnesium hydroxide precipitate by means of the combined method in decantation and on filter paper and the chemical composition of calcined magnesium oxide (80% precipitation) with regards to CaO and B_2O_3

No of samples	Rinsing agent	No of rinses	CaO	B_2O_3
			mass %	
21	Alkalised distilled water (pH = 12.50) + Distilled water (pH = 5.47)	Decantation 3+2 on filter paper 2+2	2.05	0.125
22		2+3	1.87	0.119
23	Alkalised distilled water (pH = 12.50) + Distilled water (pH = 6.18)	Decantation 3+2 on filter paper 2+3	1.38	0.055
5	Without rinsing of $Mg(OH)_2$ precipitate	–	2.613	0.242

Table 5 clearly shows that the application of the combined method (2+3) on filter paper is more efficient in comparison with the combined method (2+2). Also, the use of fresh distilled water with pH of 6.18 after repeated rinsing (3 times in decantation and 2 times on filter paper) with alkalised distilled water with pH of 12.50 (sample 23) reduced the B_2O_3 content in calcined magnesium oxide by 77%, and the CaO content by about 47 % relative to the content of B_2O_3 and CaO in the unrinsed sample (sample 5).

The combination of application of alkalised distilled water with pH of 12.50 and fresh distilled water with pH of 6.18 in decantation (3+2) and on filter paper (2+3) makes it possible to reduce the B_2O_3 content in Mg samples (80% precipitation) in the range from 0.242 mass % to 0.055 mass % and to reduce the CaO content in the range from 2.613 mass % to 1.38 mass %. If the rinsing agent with increased pH is applied in the first phases of rinsing by decantation and on filter paper, it favourably affects the reduction of the boron content adsorbed onto the magnesium hydroxide precipitate obtained from seawater, most probably because it affects the dissociation of orthoboric acid, and thereby the concentration of $H_2BO_3^-$, HBO_3^{2-} and BO_3^{3-} ions in the solution, and the inter-ionic interaction.

Although this implementation of this process opens the possibility of adsorption of ionic forms of boron, it does not happen. If the rinsing agent has the increased pH, OH^- ions, which are in excess, are the first to adsorb onto the precipitate, thereby preventing contamination of MgO with boron.

CONCLUSIONS

- The combined rinsing method (3+2) by decantation which applies three rinses with alkalised distilled water with pH of 12.50 followed by two rinses with fresh distilled water with pH of 6.18 is more efficient than the combined rinsing method (3+1) (rinsing by decantation which applies three rinses with alkalised distilled water with pH of 12.50 followed by one rinse with fresh distilled water with pH of 6.18) and contributes to the reduction of the B_2O_3 content in MgO samples (80% precipitation) in the range from 0.242 mass % to 0.115 mass %, i.e. the B_2O_3 content is reduced by 52%. The CaO content in samples examined was reduced by about 19% and amounts to 2.12 mass %.

- When the magnesium hydroxide precipitate is rinsed on filter paper, it is more useful to use alkalised distilled water with increased pH value (pH = 12.50) in the first phases of rinsing, because that contributes to a significant decrease of the B_2O_3 content in calcined magnesium oxide obtained by substoichiometric (80% precipitation) from seawater.

- When using the combined method of rinsing on filter paper, it is sufficient to perform two rinses with alkalised distilled water with pH of 12.50 and continue further rinsing with fresh distilled water for the CaO content in samples examined to be significantly reduced.

- The combined method of rinsing on filter paper should be (2+2) or (2+3), i.e. two rinses with alkalised distilled water with pH of 12.50 followed by up to three rinses with fresh distilled water. Examinations also indicate that the combined rinsing method (2+3) on filter paper is more efficient than the combined method (2+2) as it contributes to a more significant reduction of the CaO content in calcined magnesium oxide.

- When the combined rinsing method (3+2) is used in decantation by using alkalised distilled water with pH = 12.50 and distilled water with pH = 6.18, and the combined rinsing method (2+3) is used in rinsing on filter paper, a significant reduction of the B_2O_3 and CaO content is seen in the MgO sample (80% precipitation). This precipitation method provides for the reduction of the B_2O_3 content in MgO samples MgO (80% precipitation) in the range from 0.242 mass % to 0.055 mass %, i.e. the B_2O_3 content decreases by 77% compared to the magnesium hydroxide sample prepared without rinsing of the precipitate, while the CaO content in samples examined was reduced in the range from 2.613 mass % to 1.38 mass %, i.e. the CaO content was reduced by 47% compared to the unrinsed magnesium hydroxide sample.

REFERENCES

[1] M. A. Shand, The Chemistry and Technology of Magnesia, Willey, New York, 2006.

[2] V. Martinac, Magnezijev oksid iz morske vode, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2010., on line (2011-12-08).

[3] N. Heasman, New developments in seawater magnesia, Gas Wärme International, **28** (1979) No. 6-7, pp. 392-397.

[4] 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.

[5] O. Lee Maddan, Apparatus and Method for Producing Magnesium from Seawater, U S Pat. 6 267 854B1, 31 July 2001, Chem. Abstr., **134** (2001) 286989M.

[6] R. C. Carson, J. Simandl, Kinetics of Magnesium Hydroxide precipitation from seawater using slaked dolomite, Mineral. Eng., **7** (1994) No. 4, pp. 511-517.

[7] E. Brown et al., Seawater: Its composition, properties and behaviour, Butterworth Heinemann in association with The Open University, Walton Hall, Milton Keynes, 2nd Ed., 1997.

[8] K. Grasshoff, K. Kremling, M. Ehrhardt, Methods of seawater analysis, 3rd Ed., Wiley, Weinheim, 1999.

[9] M. Labor, I Bajić, J. Jakić, V. Martinac, Rinsing the magnesium hydroxide precipitate obtained from seawater, Proceedings of the International Conference on Materials, Processes, Friction and Wear, MATRIB 2014, CD ROM, (Editors S. Šolić and M. Šnajdar Musa), Zagreb: Croatian Society for Materials and Tribology, 26th-28th June 2014., Vela Luka, Croatia, pp. 271-278.

[10] N. Petric, V. Martinac, M. Labor, O. Jurin, Effect of 818A and 827N flocculants on seawater magnesia process, Kovine Zlitine Tehnologije, **33** (1999) 473-478.

[11] F. Culkin, The major constituents of sea water, in: Chemical Oceanography, Eds. J. P. Riley, G. Skirow, Vol. 1., Academic Press, London, 1975., p.136-151.

TRAJNOST MATRICE ZA IZVLAČENJE CIJEVI RASHLADNIH UREĐAJA
DURABILITY OF DIES FOR DRAWING COOLING DEVICE PIPES

Suzana Jakovljević, Marko Džoić

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

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Kod operacije kalibriranja prilikom izvlačenja cijevi kroz matricu za izvlačenje dolazi do trošenja matrica. Različitim tehnikama prevlačenja mogu se nanijeti prevlake kako bi se produljio vijek trajanja matrica. U radu je analizirano trošenje matrica za izvlačenje cijevi s dvije vrste prevlaka – TiAlN i TiN prevlake.

Ključne riječi: *čelici, inženjerstvo površina, tribologija*

Abstract

The calibration of pipes during their drawing throught dies for drawing cooling device wear dies. Coatings can be applied with different coating techniques to extend the life of dies. The paper analyzes the wear of dies for drawing cooling device pipes with two diferent types of coatings - TiAlN i TiN coatings.

Keywords: *steels, surface engineering, tribology*

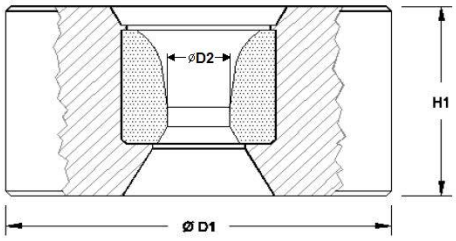
Corresponding author: Suzana Jakovljević, suzana.jakovljevic@fsb.hr

UVOD

Primjena nehrđajućeg čelika je vrlo raširena i vrlo je česta njegova primjena u prehrambenoj, procesnoj, farmaceutskoj i drugim industrijama. Kvalitetna, učinkovita i jeftina proizvodnja cijevi od nehrđajućeg čelika jedan su od izazova kojima se susreću proizvođači kako bi bili konkurentni na tržištu. Ove zahtjeve prati razvoj i usavršavanje tehnologije za proizvodnju cijevi koja se sastoji od savijanja lima, zavarivanja i toplinske obrade, te kalibriranja cijevi na željeni promjer.

Kalibriranje cijevi odvija se na matrici koja je izrađena od čeličnog kućišta u kojega je uprešan alat za provlačenje izrađen metalurgijom praha od WC, TiC, TaC i Co prahova. Dobiveni prah se oblikuje na željeni oblik kako bi se maksimalno smanjila naknadna strojna obrada dobivenog alata nakon čega slijedi sinteriranje u vakuumu te vruće izostatičko prešanje (HIP) pri tlaku od 1 000 bara i temperaturi od približno 1 400°C. Tako dobiveni alat se uprešava u čelično kućište čime se dobiva matrica za provlačenje. Samo kalibriranje se odvija pri brzini od 6-8 m/min ovisno o promjeru i promjeni promjera cijevi. Zbog produljenja vijeka trajanja na matrice se mogu nanijeti prevlake.

Poprečni presjek matrice prikazan je na slici 1 [1].

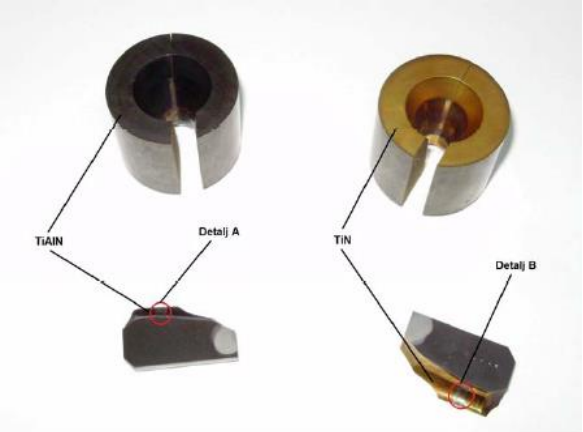


Slika 1: Poprečni presjek matrice, [1] gdje je: H_1 – visina matrice, D_1 – promjer matrice, D_2 - radni promjer matrice

EKSPERIMENTALNI DIO

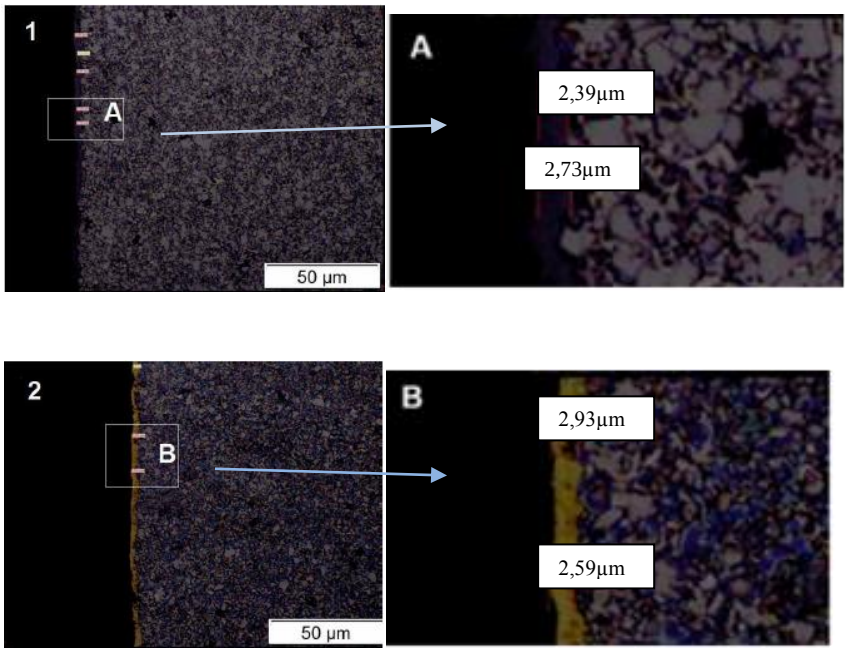
U procesu proizvodnje korištene matrice izrađene su od tvrdog metala proizvođača Ceratizit. Dozvoljena dopuštena odstupanja iznose 0,08 mm nakon čega sva veća odstupanja u promjeru cijevi nisu dopuštena te je potrebno matricu zamijeniti s novom. Na matrice korištene u ovom radu nanešene su TiN i TiAlN prevlake PVD postupkom raspršivanja magnetskim poljem. Zagrijavanje na temperaturu prevlačenja od 450°C je trajalo 1 h dok je samo nanošenje trajalo 2,5 h. Prije samog prevlačenja u uređaju je provedeno još i ionsko nagrizanje u trajanju od 30 min pri čemu je s površine odstranjen sloj debljine oko 0,1 μm. Matrice na koje nije nanešena prevlaka postižu trajnost od ~ 200 000 m provučenih cijevi dok matrice s tankom tvrdom prevlakom imaju i do dva puta veću trajnost.

Izrezani uzorci su prikazani na slici 2 gdje je naznačeno na koju matricu je nanešena koja vrsta tanke tvrde prevlake dok se mjesto trošenja nalazi na mjestima označenim s detalj A i B [2].



Slika 2: Izrezani uzorci [2]

Na slici 3 prikazana je mikrostruktura matrice i prevlake analizirana svjetlosnim mikroskopom Olympus GX51.

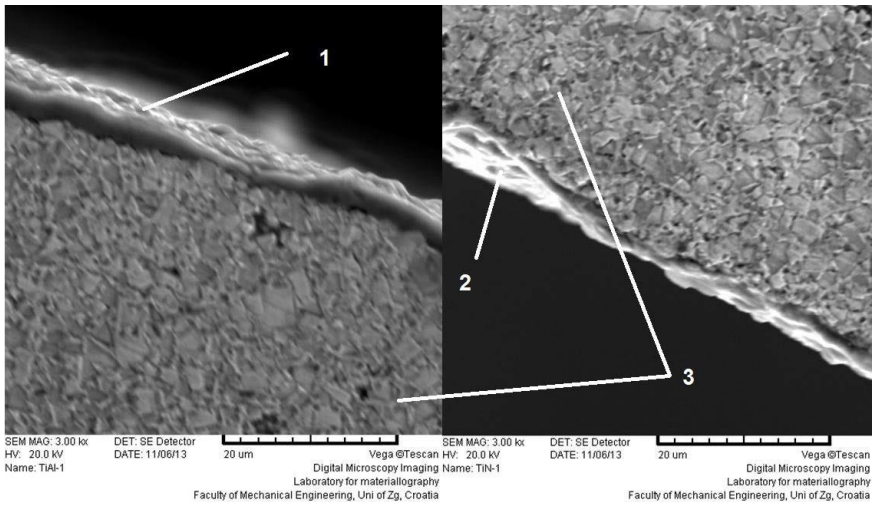


Slika 3. Mikrostruktura tvrdog metala i debljina prevlake gdje je: 1 – TiAlN sloj, 2 – TiN sloj [2]

Na slici 3 je prikazana mikrostruktura matrice 1 i 2 – tvrdi metal grupe K (sastoji se od WC) kao i debljina nanešenih slojeva tankih tvrdih prevlaka – TiAlN i TiN. Obje prevlake su približno jednakih debljina, 2,75 µm.

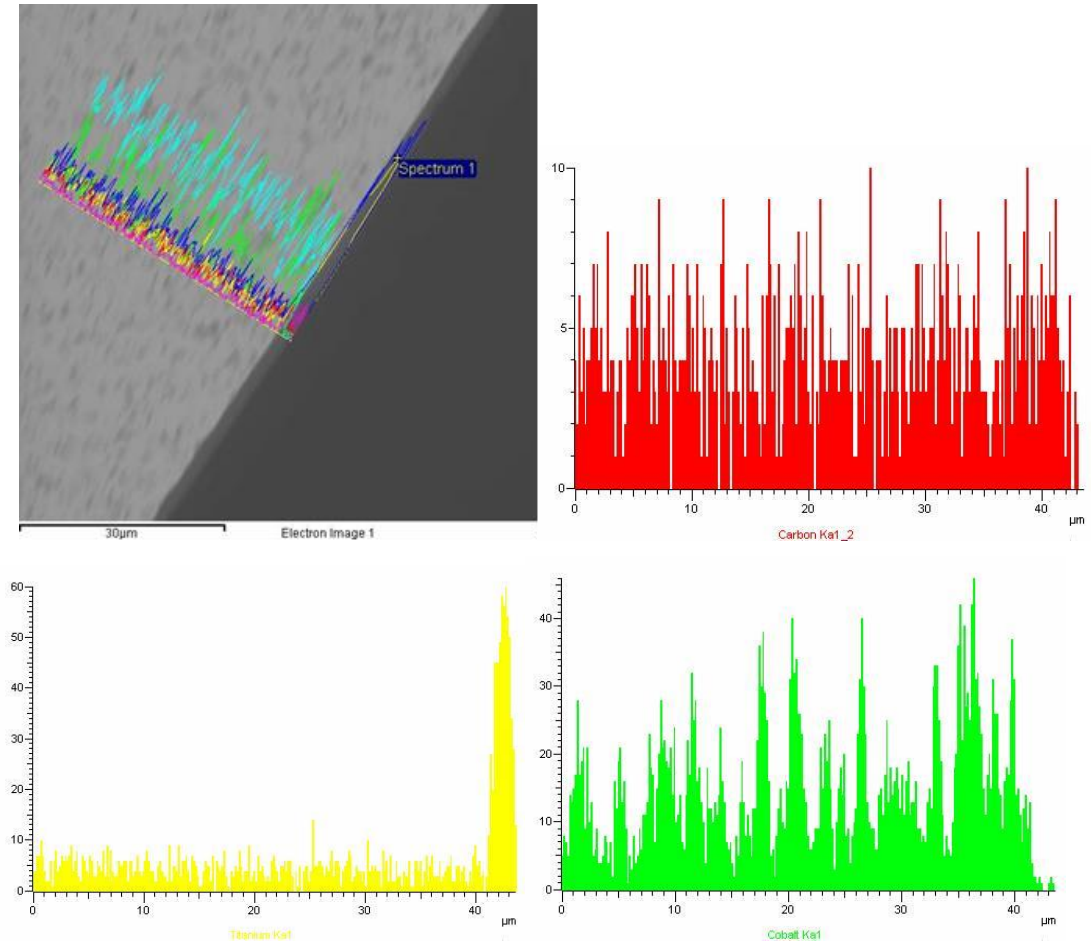
SEM i EDS analiza

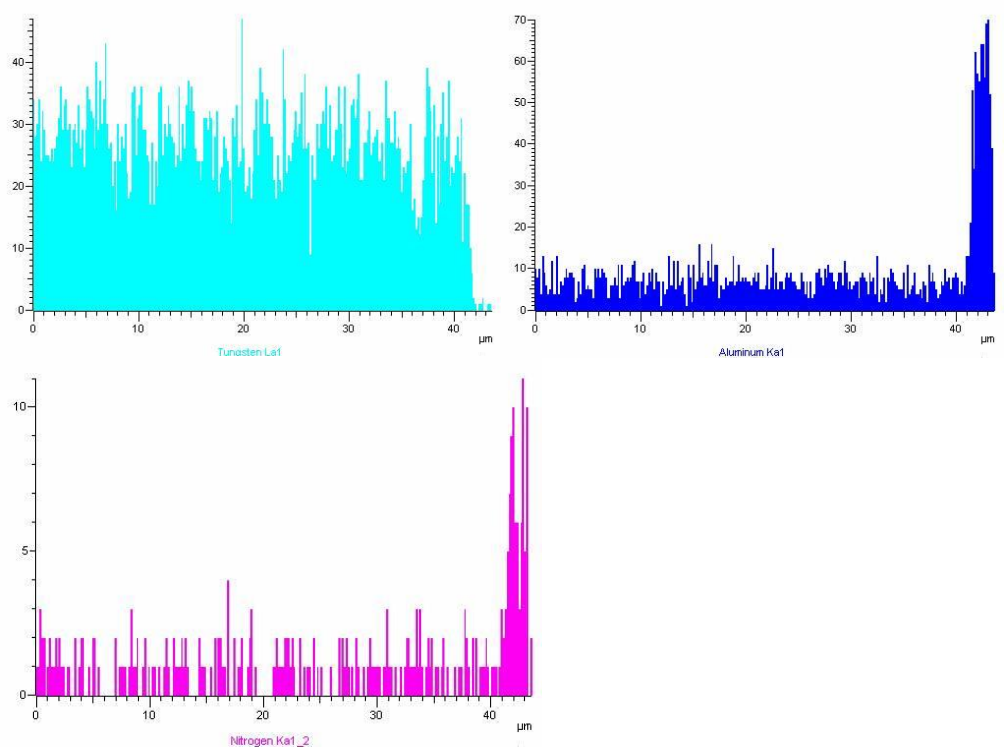
SEM (engl. s*canning electron microscope*) analiza je provedena na skenirajućem elektronskom mikroskopu Tescan Vega 5136mm, a EDS (engl. *energy dispersion spectroscopy*) analiza, mikrokemijska analiza, na Inca - Oxford Instruments u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.



Slika 4. SEM analiza:1 – TiAlN prevlaka, 2 – TiN prevlaka, 3 – tvrdi metal [2]

Linijska EDS analiza provedena je na oba uzorka. Na slici 5 analiziran je linijski kemijski sastav uzorka s TiAlN prevlakom.

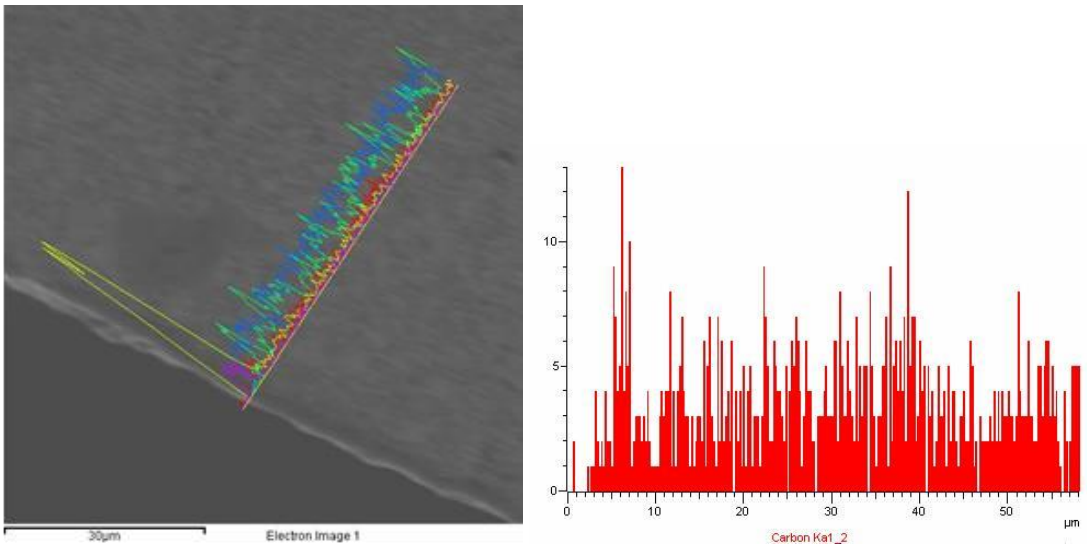


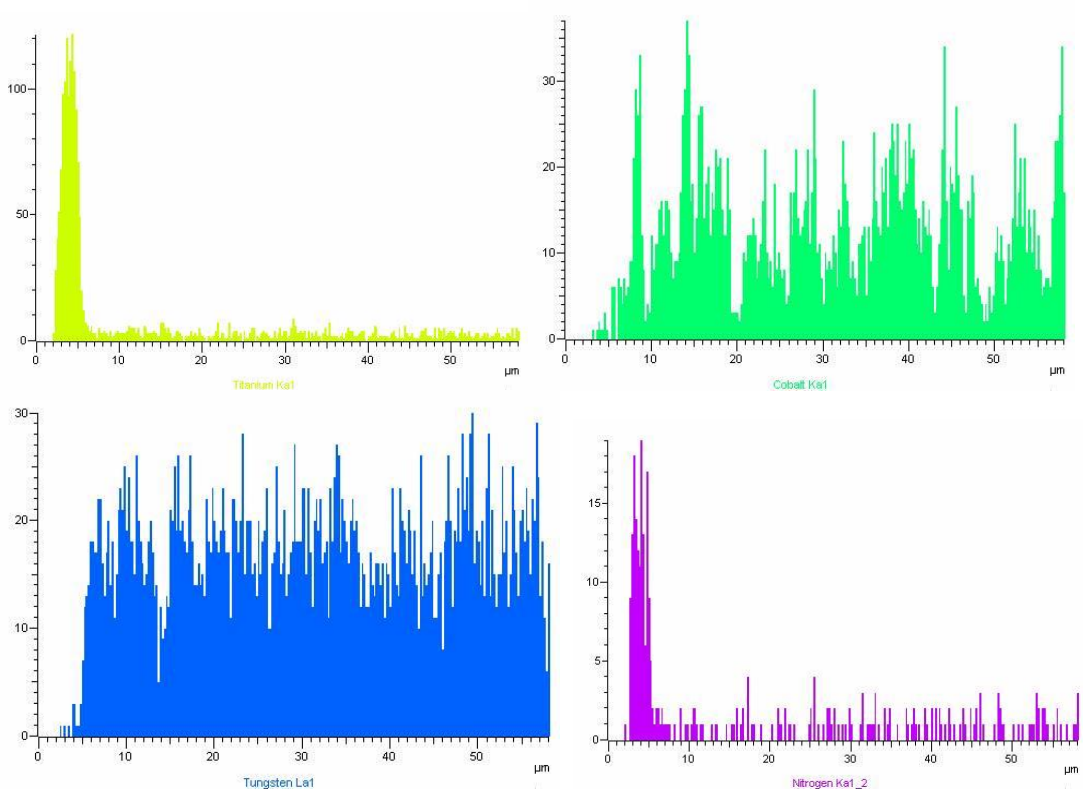


Slika 5. Linijska EDS analiza uzorka s TiAlN prevlakom [2]

Na slici 5 je vidljiva promjena kemijskog sastava prevlake od ruba prevlake prema sredini matrice po označenoj liniji analize gdje je crvenom bojom označen ugljik, žutom titan, zelenom kobalt, svjetlo plavom volfram, plavom aluminij i ljubičastom dušik. Na rubu uzorka je najveća koncentracija titana, aluminija i dušika dok su ostali kemijski elementi, karakteristični za tvrdi metal, prisutni tek ispod površinski nanešenog sloja. Iz navedenoga se može zaključiti kako je na ovaj promatrani uzorak nanešna TiAlN prevlaka na osnovni materijal od tvrdog metala.

Na slici 6 analiziran je linijski kemijski sastav uzorka s TiN prevlakom.



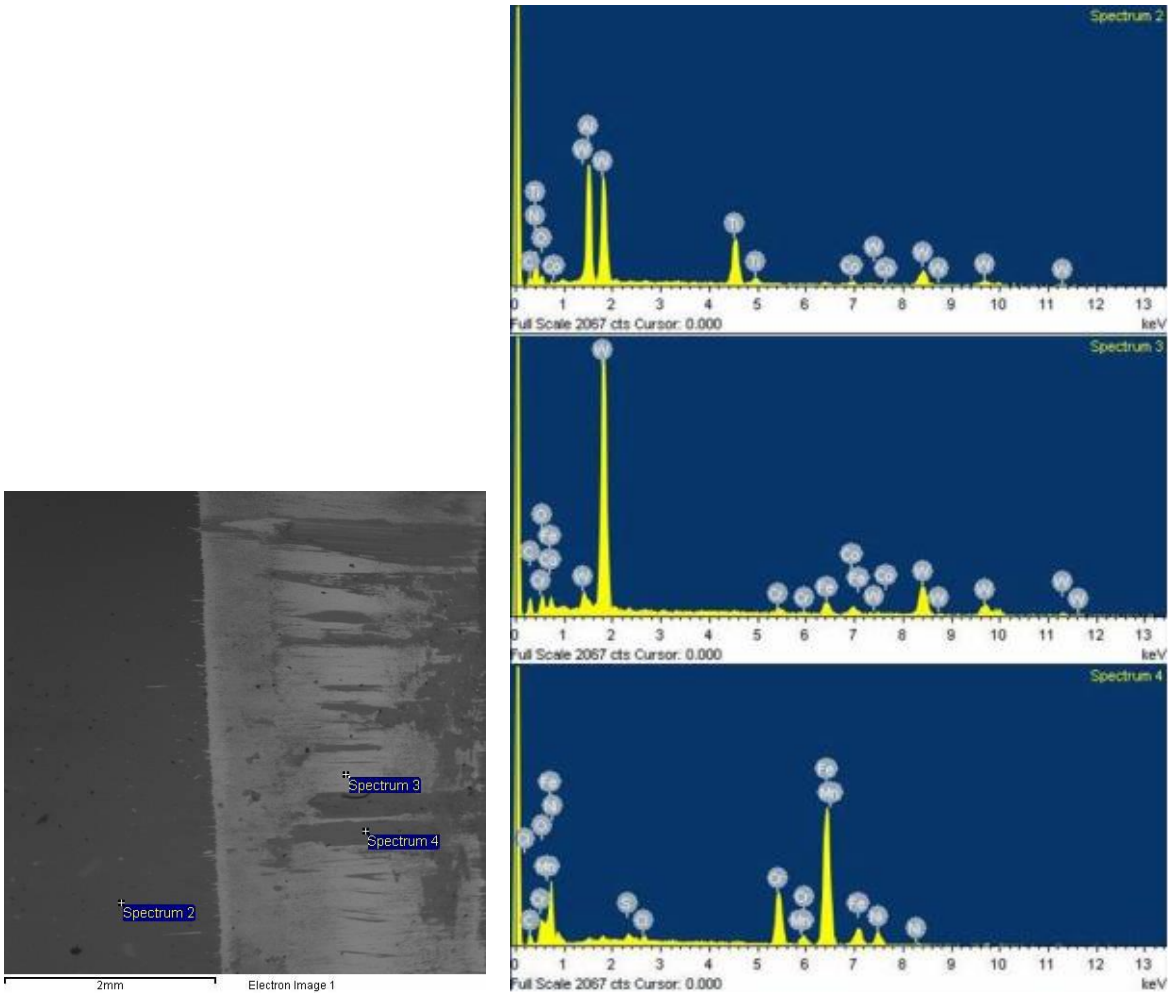


Slika 6. Linijska EDS analiza uzorka s TiN prevlakom [2]

Kao i na slici 5, na slici 6 vidljiva je promjena kemijskog sastava prevlake od ruba prevlake prema sredini matrice po označenoj liniji analize gdje je crvenom bojom označen ugljik, žutom titan, zelenom kobalt, plavom volfram i ljubičastom dušik. Najveća koncentracija titana i dušika je na rubu uzorka dok su ostali kemijski elementi, karakteristični za tvrdi metal, prisutni tek ispod površinski nanešenog sloja. Iz navedenoga se može zaključiti kako je na ovaj promatrani uzorak nanešna TiN prevlaka na osnovni materijal od tvrdog metala.

Trošenje matrice

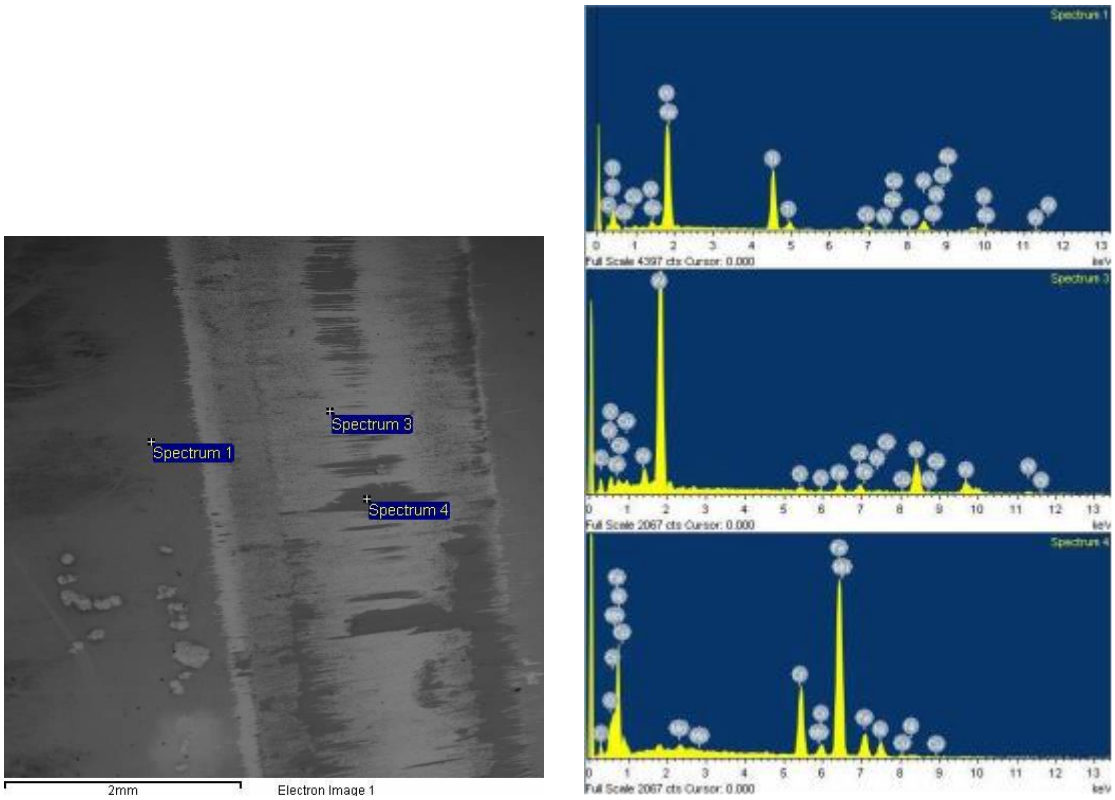
Trošenje matrice analizirano je SEM-om na mjestu suženja (detalj A, slika 2), odnosno na mjestu na kojemu dolazi do promjene promjera cijevi, radnom dijelu matrice. EDS analiza je provedena na tri različita mjesta: neposredno prije suženja te na dva mjesta gdje je vidljiva razlika u površini uzorka, slika 7.



Slika 7. EDS analiza uzorka s TiAlN prevlakom [2]

Sa slike 7 vidljivo je : spektar 2 je djelomično potrošena TiAlN prevlaka, spektar 3 je potpuno potrošena TiAlN prevlaka te se analizirao osnovni materijal matrice, a na spektru 4 se vide nanosi materijala cijevi koji su nanešeni mikrozavarivanjem tijekom provlačenja cijevi.

Kako bi se moglo usporediti trošenje matrice s TiAlN prevlakom i matrice s TiN prevlakom jednaka analiza provedena je i na matrici s TiN prevlakom (detalj B, slika 2). EDS analiza je provedena na tri različita mjesta: neposredno prije suženja te na dva mjesta gdje je vidljiva razlika u površini uzorka, slika 8.



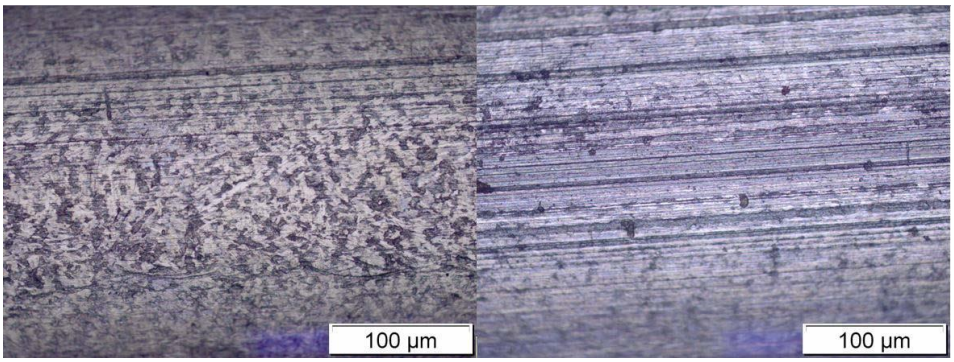
Slika 8: EDS analiza uzorka s TiN prevlakom [2]

Sa slike 8 vidljivo je : spektar 1 je djelomično potrošena TiN prevlaka, spektar 3 je potpuno potrošena TiN prevlaka te se analizirao osnovni materijal matrice a na spektru 4 se vide nanosi materijala cijevi koji su nanešeni mikrozavarivanjem tijekom provlačenja cijevi isto kao u slučaju s matricom s TiAlN prevlakom.

Usporedbom promatranih uzoraka vidljivo je kako je riječ o jednakom načinu trošenja matrica.

Oštećenje cijevi

Cijevi se provlače kroz matrice s ciljem smanjenja promjera. Budući da dolazi do dodira metal/metal uz prisutnost maziva i raznih nečistoća na cijevima nakon provlačenja su također vidljivi tragovi trošenja, slika 9.



Slika 9. SEM analiza cijevi

Na lijevoj slici su prikazani tragovi trošenja na cijevi koja je bila provučena kroz matricu s TiAlN prevlakom dok su na desnoj slici prikazani tragovi trošenja na cijevi koja je bila provučena kroz matricu s TiN prevlakom.

ZAKLJUČAK

U radu su ispitivane dvije različite prevlake -TiAlN i TiN - nanešene na matricu za izvlačenje cijevi od tvrdog metala. Analizom skenirajućim elektronskim mikroskopom uzoraka uočeno je značajno trošenje nanesene prevlake na radnom mjestu te adhezijom naneseni slojevi cijevi na matricu, neznatno iza radnog mjesta, što je potvrđeno mikrokemijskim analizom.

U tijeku eksploatacije je uočeno kako obje matrice s tankom tvrdom prevlakom imaju približno jednaku trajnost (400 000 m provučene cijevi) koja je dvostruko veća u odnosu na matricu izrađenu od tvrdog metala bez ikakvih prevlaka (200 000 m provučene cijevi). Iz literature tvrdoća tankih tvrdih prevlaka dvostruko je većih vrijednosti (2900HV [3]) u odnosu na tvrdi metal (1500HV [4]). Iz navedenoga se može zaključiti da za provlačenje cijevi povećana tvrdoća materijala površine matrice povećava otpornost na trošenje i produljuje radni vijek matrice.

LITERATURA

[1] Oprema-uređaji d.d. – interna dokumentacija

[2] Džoić M., završni rad: Trajnost matrice za izvlačenje cijevi rashladnih uređaja, Faultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2013

[3] Bajkovec D., završni rad: Suvremeni postupci prevlačenja iz parne faze, Faultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011

[4] Filetin T., Kovačiček F., Indof J. : Svojstva i primjena materijala, Sveučilišni udžbenik, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002

TROŠENJE KLIPNJAČE KOLJENASTOG VRATILA DVOTAKTNOG MOTORA S VANJSKIM PALJENJEM

Suzana Jakovljević, **Nada Šućur**

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

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Trošenje je postupni gubitak materijala s površine krutog tijela uslijed dinamičkog dodira s drugim krutim tijelom, fluidom i/ili česticama i prisutno je u mnogim obradbenim procesima i konstrukcijama. U radu su na primjeru klipnjače koljenastog vratila dvotaktnog motora s vanjskim paljenjem definirani mehanizmi trošenja koji se javljaju u njegovom radu. U sklopu eksperimentalnog dijela obavljena je SEM analiza tragova trošenja na klipnjači, analiza kemijskog sastava i ispitivanja tvrdoće.

Ključne riječi: *Mehanizmi trošenja, klipnjača, koljenasto vratilo, dvotaktni motor*

Abstract

Wear is gradual loss of material from surface of the solid body because of dynamical contact with other solid body, fluid and/or particles. Wear is present in many processes and constructions. Some of thewear mechanisms are described and defined on the example of the connecting rod (crankshaft) of two-stroke engine with external ignition. SEM analysis of the wear marks, chemical composition analysis and hardness examination were performed within experimental part.

Keywords: *Wear mechanisms, connecting rod, crankshaft, two-stroke engine*

Corresponding author: Nada Šućur, nsucur5@gmail.com

UVOD

Tribologija je znanstveno-stručna disciplina koja se sveobuhvatno bavi problemima trenja i trošenja [1]. Glavna područja primjene tribologije su dijelovi mehaničkih konstrukcija (npr. zupčanici, ležaji, klizni elementi, itd.), materijali (npr. novi materijali, keramika, polimeri, metali, itd.), obradba materijala (npr. alatni materijali, sredstva za hlađenje i podmazivanje, lakoobradljivi materijali, itd.), te podmazivanje (npr. ulja, masti, aditivi, itd.). U mnogim primjenama sve više raste potreba za smanjenjem trenja i trošenja zbog produžetka vijeka trajanja radnih sustava, povećanja efikasnosti radnih sustava, smanjenja troškova održavanja, smanjenja troškova zastoja, poboljšanja pouzdanosti, povećanja sigurnosti, očuvanja oskudnih izvora materijala, očuvanja energije, smanjenja otpada, itd.

Trenje je sila ili otpor koja se suprostavlja relativnom kretanju krutih tijela u dodiru**.** Djeluje paralelno s dodirnim površinama, a smjer joj je suprotan smjeru relativnog kretanja[1]. U većini slučajeva, u uređajima i postrojenjima, trenje je štetna i nepoželjna pojava.Na savladavanje sile trenja kao otpora kretanju bilo koje vrste troši se znatna količina mehaničke energije. Kao posljedica trenja na površinama u kontaktu dolazi do trošenja i zagrijavanja materijala površina. Utrošena mehanička energija prelazi u nepoželjnu i izgubljenu toplinsku energiju.

Trošenje je postupni gubitak materijala sa površine krutog tijela uslijed dinamičkog dodira s drugim krutim tijelom, fluidom i/ili česticama. Iako između trenja i trošenja u jednom tribosustavu nema jednoznačne veze, u većini slučajeva povećanje trenja prati i intenzivnije trošenje (no može biti i obrnuto) [1].

Tribološke mjere su postupci i metode koji imaju za cilj postizanje prihvatljivih vrijednosti trenja i trošenja u realnim tribosustavima. Osim konstrukcijskih mjera, kojima je svrha izbjegavanje ili smanjenje utjecaja uzroka trošenja, glavne tribološke mjere su [1]:

a) Izbor materijala triboelemenata
b) Zaštita površina od trošenja
c) Uhodavanje
d) Podmazivanje

Odabir gore navedenih stavki ključan je pri sprječavajnju i smanjenju djelovanja nepoželjnog trošenja.

MOTOR

Motor je naprava koja služi za pretvaranje određenih vrsta energije u mehaničku energiju gibanja. Tako je motor naprava koja pretvara [2]:

1) Kemijsku energiju goriva u toplinsku energiju, a toplinsku energiju u energiju gibanja (kinetičku energiju)

2) Električnu energiju u kinetičku (elektromotor), te kinetičku energiju u električnu (generator)

Postoji nekoliko podjela kod motora s unutarnjim izgaranjem, no među glavnim podjelama su [2]:

Prema taktnosti:dvotaktni i četverotaktni, te prema vrsti procesa: Otto i Diesel.

Dvotaktni motor

Dvotaktni motor je motor s unutrašnjim izgaranjem koji cijeli svoj radni ciklus obavi u dva takta ili jedan krug koljenastog vratila. Dvotaktni motor može biti Otto ili Diesel, gdje nailazimo na dva termodinamički različita procesa.

Najčešću primjenu benzinski dvotaktni motori pronalaze u motociklima, ali i kod nekih starijih modela automobila kao npr. Wartburg ili Trabant (upravo u slučaju ovog rada gdje je ispitano trošenje klipnjače koljenastog vratila dvotaktnog motora uzetog iz jednog modela Wartburga).

Dvotaktni motor svoj radni ciklus obavlja za dva takta tj. jedan okretaj koljenastog vratila, što znači da dvotaktni motor pri istom broju okretaja koljenastog vratila kao četverotaktni, ima dva puta više radnih taktova (tj. dvotaktni motor ima potpunije iskorištenje radnog ciklusa). Radni ciklus dvotaktnog motora sastoji se od istih procesa kao i radni ciklus četverotaktnog motora.

U današnjem automobilizmu i motociklizmu dvotaktni motori se više ne upotrebljavaju zbog sve strožih zahtjeva na ekologiju (emisija ispušnih plinova) koji se s dvotaktnim motorom ne mogu ispuniti. Visoka učestalost radnih ciklusa dvotaktnih motora (u odnosu na četverotaktne) daje ravnomjerniji okretni moment, ali dovodi do povećanog zagrijavanja elementa i mehanizma motora, čime se ugrožava podmazivanje, povećava trošenje, smanjuju mehaničke karakteristike materijala, a time i skraćuje radni vijek dvotaktnih motora. Stoga se zaključno može reći da su danas četverotaktni motori prvi izbor za većinu namjena i polako istiskuju dvotaktne motore iz upotrebe. No za pokretanje brodova, lokomotiva, industrijskih generatora i danas se koriste dvotaktni Diesel motori. Upravo je brodski pogon jedino područje gdje dominiraju dvotaktni motori.

EKSPERIMENTALNI DIO

U radu se analizirala klipnjača s Wartburgovog modela motora (Slika 1.) (marka automobila porijeklom iz Istočne Njemačke).



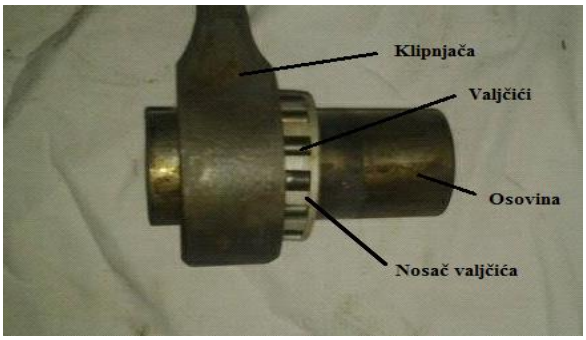
Slika 1. Wartburg [3]

Klipnjača (Slika 2.) je dio motora koji spaja klip i koljenasto vratilo (radilicu), te zajedno s njim čini jednostavan mehanizam koji pretvara naizmjenično gibanje u rotacijsko.



Slika 2. Klipnjača i koljenasto vratilo [4]

Klipnjača iz ovog automobila (dvotaktni motor sa vanjskim paljenjem) poslužila je za istraživanje mehanizama trošenja jer je u konkretnom primjeru došlo do problema u radu motora. Problem se manifestirao kroz čudne zvukove, lupanje i udaranje pri radu motora. Također na klipnjači su vidljivi tragovi zaribavanja. Kako bi se utvrdilo o čemu se točno radi, motor je rastavljen.Utvrđeno je da je navedeni problem nastao na spoju klipnjače i osovine (ležaj, podloška)(Slika 3.).



Slika 3. Spoj klipnjače i osovine

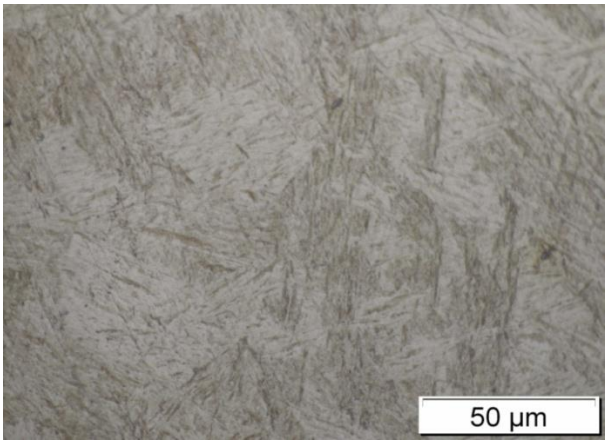
Do nepravilnosti u radu došlo je zbog lošeg podmazivanja, što je uzrokovalo brzo trošenje ležajeva. Kako bi se utvrdilo koji su mehanizmi trošenja nastupili pripremljeni uzorci (izrezani od navedenih dijelova) analizirani su elektronskim mikroskopom, a kako bi se saznalo od kojih materijala su načinjeni navedeni dijelovi, provedeno je također i ispitivanje kemijskog sastava.

Određivanje kemijskog sastava i mikrostrukture

U Laboratoriju za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje napravljena je kvantitativna kemijska analiza dostavljenih uzoraka. Metodom optičke emisijske spektometrije, dobiveni su sljedeći rezultati (Tablica 1.):

Tablica 1. Kemijski sastav analiziranog dijela

oznaka uzorka	%									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe
Klipnjača	0,20	0,22	0,72	0,017	0,016	0,29	0,07	0,49	0,20	ostatak

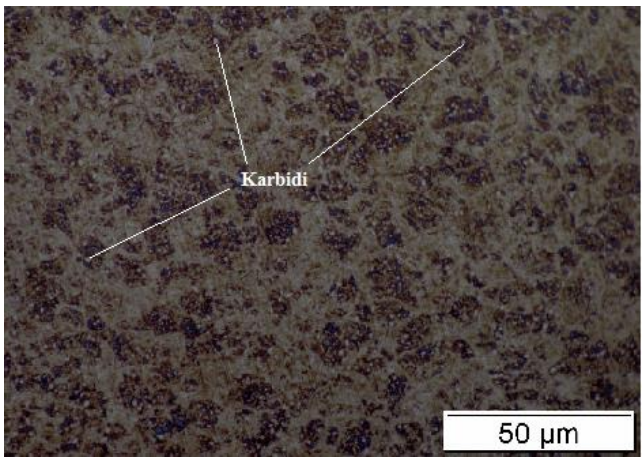


Slika 4. Mikrostruktura 16Mo5, nagriženo

Iz dobivenih informacija se daljnjom analizom podataka i fotografijom mikrostrukture (Slika 4.)(dobivene optičkim mikroskopom, model Olympus GX51) može zaključiti da materijal od kojeg je klipnjača izrađena pripada skupini konstrukcijskih čelika za rad pri povišenim i visokim temperaturama, bainitne mikrostrukture (popušteni bainit), konkretno se radi o čeliku 16Mo5 [5].

Budući da je klipnjača izložena velikim naizmjenično promjenjivim opterećenjima, uglavnom se izrađuje od legiranih čelika za poboljšavanje ili cementiranje (Cr, Ni, Mo). Kod automobilskih motora, klipnjače se danas često izrađuju lijevanjem od perlitnog sivog lijeva ili nodularnog lijeva. Prednost lijevanih klipnjača je niža cijena i bolja iskoristivost materijala pri izradi kompliciranih oblika. Kao materijal za lijevane klipnjače može se koristiti legura titana, sa vrlo velikom čvrstoćom, a malom specifičnom masom.

Na slici 5. prikazan je drugi element tribopara, valjčići ležaja.

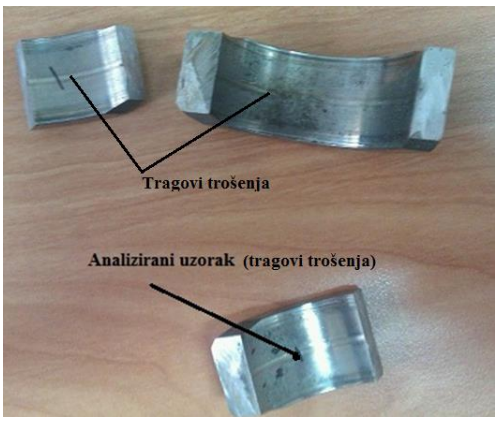


Slika 5. Mikrostruktura niskolegiranog krom alatnog čelika

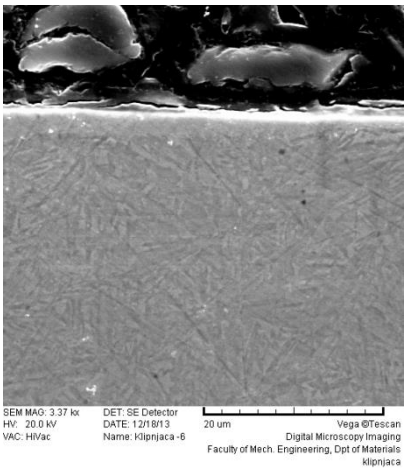
Valjčići ležaja, za koje je analizom slike mikrostrukture i prema [5],[6] utvrđeno da su izrađeni od niskolegiranog krom alatnog čelika. Na slici 5. je vidljivo da se u popuštenoj martenzitnoj matrici nalaze raspršeni karbidi (bijele točkice).

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i mikrokemijska analiza EDS

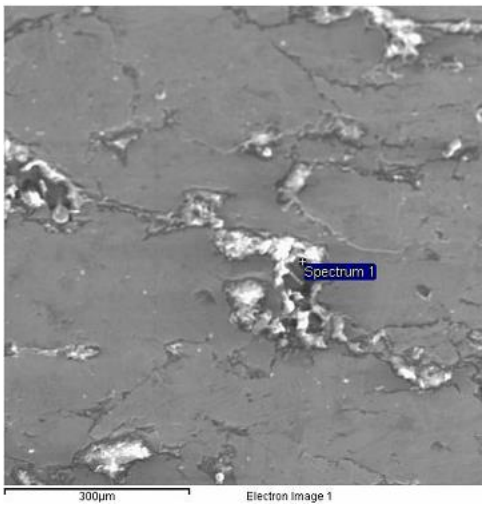
U nastavku su priložene slike dobivene tijekom SEM analize izrezanih uzorka klipnjače (Slika 6.).



Slika 6. Dio klipnjače na kojem je obavljena SEM analiza



Slika 7.Poprečni presjek klipnjače

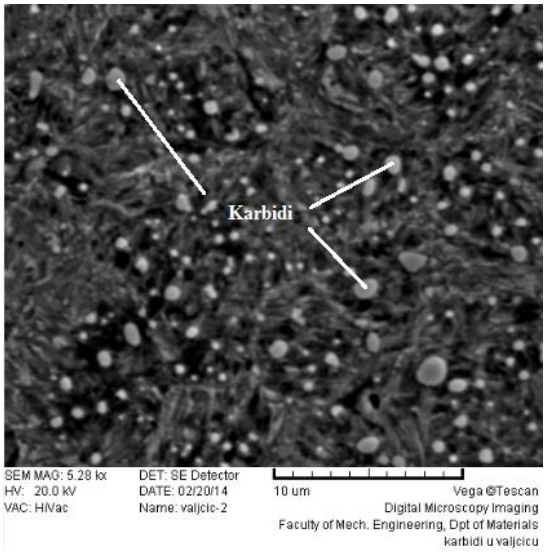


Slika 8.EDS analiza – područje gdje je došlo do trošenja na klipnjači

Tablica 2. Maseni i atomski udio pojedinog elementa na području trošenja

Element	Maseni%	Atomski %
C	35.52	64.79
O	9.22	12.63
Al	1.31	1.06
Si	0.37	0.29
S	0.69	0.47
Cr	0.39	0.17
Mn	0.42	0.17
Fe	52.09	20.43
Ukupno	100.00	

Na slici 8. i iz tablice udjela pojedinih elemenata na području trošenja (Tablica 2.) je vidljivo da su brežuljkaste nakupine na klipnjači zapravo čestice valjčića.



Slika 9. SEM analiza – mikrostruktura valjčića

Na slici 9. se jasno vidi i potvrđuje da se u popuštenoj matrici martenzita nalaze raspršene kuglice karbida, kao što je već prethodno navedeno kod slike mikrostrukture dobivene optičkim mikroskopom za materijal od kojeg su izrađeni valjčići (niskolegirani krom alatni čelik).

Ispitivanje tvrdoće

Mjerenje je za svaki dio (klipnjača i valjčić) provedeno 5 puta i softverskim proračunom su dobivene sljedeće vrijednosti:

523*HV0,2* - klipnjača (osnovni materijal)

630*HV0,2* - klipnjača (rubni sloj)

498*HV0,2* - valjčić

ZAKLJUČAK

Nakon što su uzorci (klipnjača i valjčići) detaljno analizirani (SEM, optička emisijska spektometrija) i nakon što su obavljena ispitivanja tvrdoće, doneseni su sljedeći zaključci:

- Uslijed lošeg podmazivanja došlo je do pretjeranog trošenja (valjčića ležaja između klipnjače i osovine) i problema u radu motora.
- S fotografija dobivenih SEM analizom je vidljivo da na površini klipnjače postoje "nalijepljene" nakupine materijala.
- Mehanizmi trošenja koji su se javili u ovom slučaju su adhezija i abrazija.

Budući da je adhezijsko trošenje prijelaz materijala s jedne tarne plohe na drugu pri relativnom gibanju, zbog procesa zavarivanja krutih faza, može se zaključiti da je upravo ovaj mehanizam trošenja dominantan u promatranom problemu. "Nalijepljene" nakupine materijala potječu s drugog člana tribopara (valjčići ležaja) za koje je ispitivanjem tvrdoće materijala od kojeg su načinjeni (niskolegirani krom alatni čelik) utvrđeno da imaju niže vrijednosti od tvrdoće materijala klipnjače (konstrukcijski čelik za rad pri povišenim i visokim temperaturama). Također uz adheziju, prisutna je i abrazija. Abrazijsko trošenje je nastupilo nakon adhezijskog jer su "nalijepljenje" nakupine materijala valjčića na klipnjači djelovale kao abraziv u daljnjem procesu trošenja.

LITERATURA

[1]Ivušić, Vinko; Tribologija; Sveučilište u Zagrebu; Zagreb, 1998.

[2]Marin, Radovan; Tehnologija automobila; Media Print; Zagreb, 2010.

[3]Web-1: http://www.cartype.com/pics/7746/full/wartburg-353w_brochure.jpg, posjećena 20.05.2015.

[4] Web-2 http://www.global-trade.com.tw/images/Product/LX09-1E36%281%29.jpg, posjećena 20.05.2015.

[5] Metals Handbook, 8th Edition, Volume 7: Atlas of Microstructures of Industrial Alloys; American Society for metals

[6] Filetin, Tomislav; Kovačiček, Franjo; Svojstva i primjena materijala; Sveučilište u Zagrebu; Zagreb, 2009.

SURFACE TOPOGRAPHY AND MECHANICAL PROPERTIES RESULTING FROM MACHINING AND COATING PROCESSES

David M. Kennedy, Maurice Collins

Mechanical and Manufacturing Engineering, Dublin Institute of Technology, Dublin 1. Ireland

Technical paper / Stručni rad

Abstract

Most manufactured surfaces require a machining process to form basic shapes and meet design specifications including tolerances, hardness, and appearance. This includes the finishing of castings, and some welded joints. These finishing processes have in general an effect on the surface layers which differ from those of the interior layers. Machining methods and the quality of the forming process have an impact on the finish and the resultant stresses generated in the surface layers. Surface modifications due to machining may be deep or shallow, cause minute craters or cracks and have a damaging effect to components under fatigue stress. The manufacture of elastomers also results in the production of voids and craters on their surfaces which can affect their long term performance and use. The voids van lead to stress raisers and eventual cracking and failure while in use. Surfaces that require a bearing finish as opposed to an oil retaining surface can be produced effectively by relevant machining methods and those requiring a compressive surface stress or surface coating can also be generated with suitable design input to the process.

Apart from the ability to measure these surface defects, topography and metallurgical changes made to the surface are critical modifications that occur due to the machining or forming process. The surface topography can be estimated in most machining processes and measured afterwards to confirm the roughness or peak to valley dimensions. This alteration of the surface can be affected by the machining methods, quality of the cutting tool and machine, along with vibrations and depth of cut etc. The machining process generates heat, leading to built-up-edges and plastic deformation of material on the surface layer, further compounded by chemical reactions. Built up edges (BUE) form between the cutting tool and work piece and can adhere to the machined surface, generating hot and cold spots, welding to the surface and on its removal, cause cracking below the surface. This has the effect of reducing fatigue strength of components. Grinding due to the ploughing of surfaces can cause a similar effect. This produces a hardness gradient which can lead to accelerated fatigue wear and failure.

This paper outlines and presents the effects of surface finish on components developed by machining and manufacturing processes against the desired conditions and outlines methods of counteracting these effects by further treatment and good engineering practice.

Keywords: *surface roughness, surface integrity, surface topography, machining, compressive stresses*

Corresponding author: David M. Kennedy, david.kennedy@dit.ie

INTRODUCTION

Surface topography, stresses and life of components in service is greatly influenced by the final manufacturing processes used to produce such parts. Turning, milling, grinding and drilling, can lead to the built-up-edge effect, severe surface roughness and stress gradients in surfaces. This can also occur in the manufacture of die machined surfaces, generating high heat and causing the formation of cracks, especially on brittle or very hard materials. Materials such as cast nickel alloys and cobalt based alloys are susceptible to micro cracking if machining conditions are not optimised. Stress corrosion can also result from this as shown in Figure 1. Stresses may be tensile or compressive, however most machining processes produce tensile stresses. The stages of a crack growth from a surface to the interior are shown in Figure 2. Shot peening, either macro or micro, produces compressive surface stresses which can provide excellent post treatment to many machined surfaces and prevent the formation of surface cracks. In some cases, electropolishing can produce an almost neutral stress surface. Deep grinding causing ploughing can have an adverse effect by producing tensile stresses whereas shallow grinding can shift the stresses significantly from a tensile to a compressive type. If a surface is already in tension, it is easier to cause further failure with lighter forces either through fatigue loading or direct stresses.

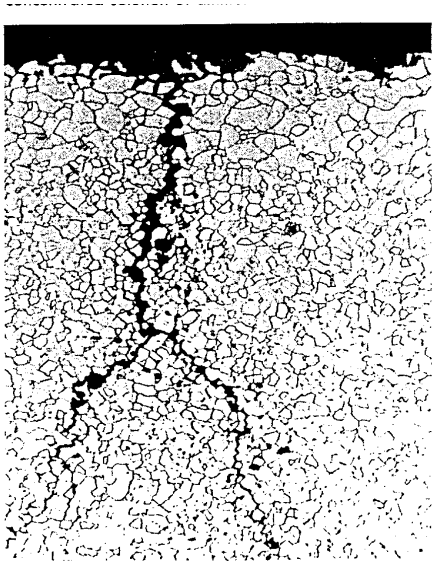


Figure 1. Stress corrosion crack in Carbon Steel

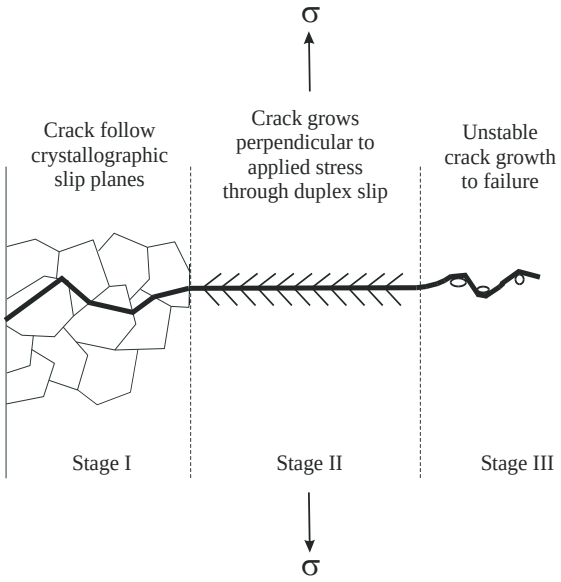


Figure 2. Three stages of crack growth in fatigue failure.

Minor dimensional and linear changes in materials are often the result of thermal expansion and contraction post machining or from heat treatment. A volume increase may also arise when austenite transforms to martensite in steels. Stresses arise due to the resistance or restraint to these changes. Surface hardening can take many forms including flame, induction, laser, electron beam, carburising, electroplating, nitriding, thermal spraying, weld facing, chemical and physical deposition and cold spraying. Flame hardening can be applied to gears, machine tools, shafts, saw blades and large tools in general and levels of distortion will depend on the temperatures and alloy contents.

Engineered surface finish, texture and hardness can lead to improved performance of components. Surface features can enhance tribological properties and topography can enhance boundary conditions in dynamic environments. Surface grooves for instance can enhance the functions of bushes from a lubrication point of view and reservoir for debris. Machined surfaces with high roughness values can increase friction wear, generate 3-body wear which accelerate the failure of products. Key research areas to protect surfaces from inadvertent machining damage include the development of suitable lubricants to provide a multitier film, offering high adherence to the metal surface and low friction to the mating surface [1].

STANDARD MACHINING PROCESSES

Examples of basic machining processes include, flame cutting, turning, milling, punching, forging, cutting, grinding, and drilling. More advanced but common processes include laser cutting, water jet machining, Electrical discharge machining (EDM and wire erosion), electrochemical machining and etching.
Other common processes available today include surface engineering for building up surfaces and rapid prototyping (R-P). These can be supported by numerous welding and joining techniques, cold spraying forming and shot peening. The beneficial effects of shot peening are shown in Figure 3. indicating a peak hardness just below the surface, thus inducing a desired toughness in the material and improving fatigue resistance.

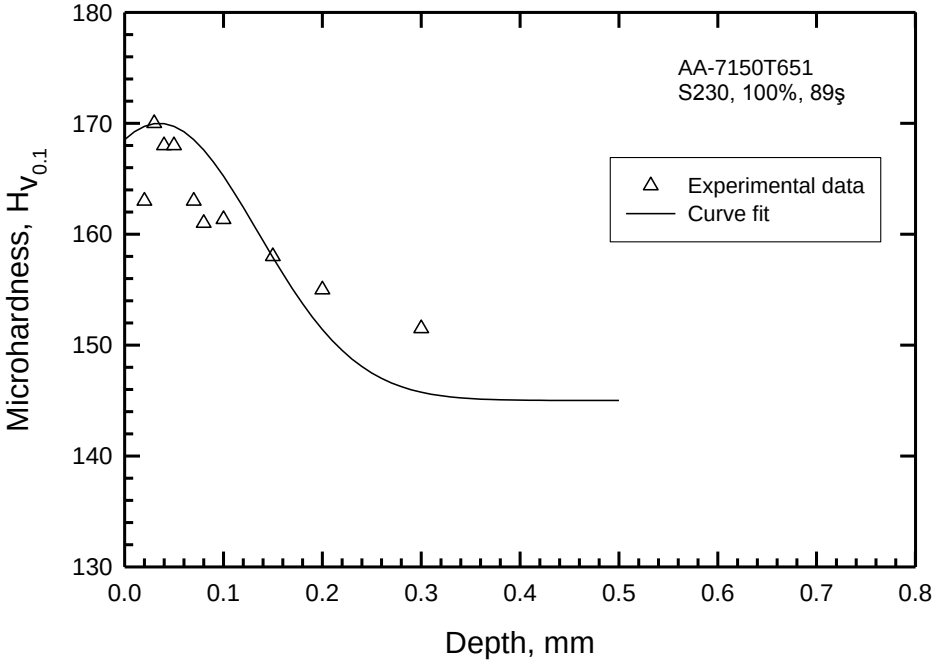


Figure 3. Microhardness profile for optimised shot peening 0

Figure 4. and Figure 5. show an unpeened and micro peened tool steel cutting tip respectively. The toughness and life of the peened sample had numerous positive benefits including longer tool life, and improved surface finish on the machined samples. Under dynamometer conditions, the cutting forces for the peened sample were also reduced under identical machining conditions to that of the unpeened tip. The practice

of micro peening surface coated ceramic tips has led to improvements in the life of the tool by inducing compressive stresses in the surface coating.

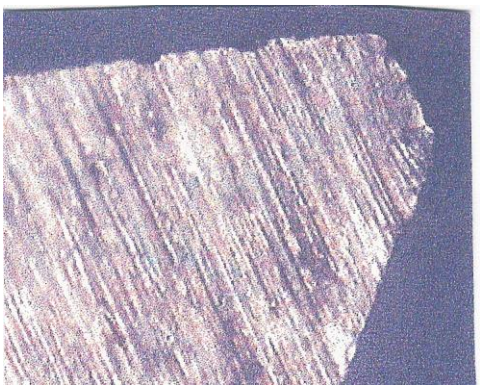


Figure 4. Unpeened High Speed Steel Tip

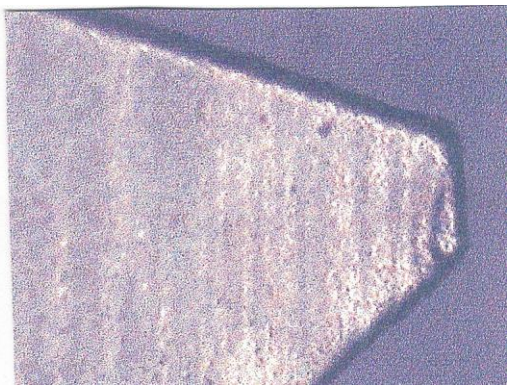


Figure 5. High Speed Steel Tip micro peened

The cross sectional profile and surface roughness values of a High Speed Steel(HSS) sample are shown in Figure 6. The micro peening reduced the surface roughness, induced residual compressive stresses and increased machining performance.

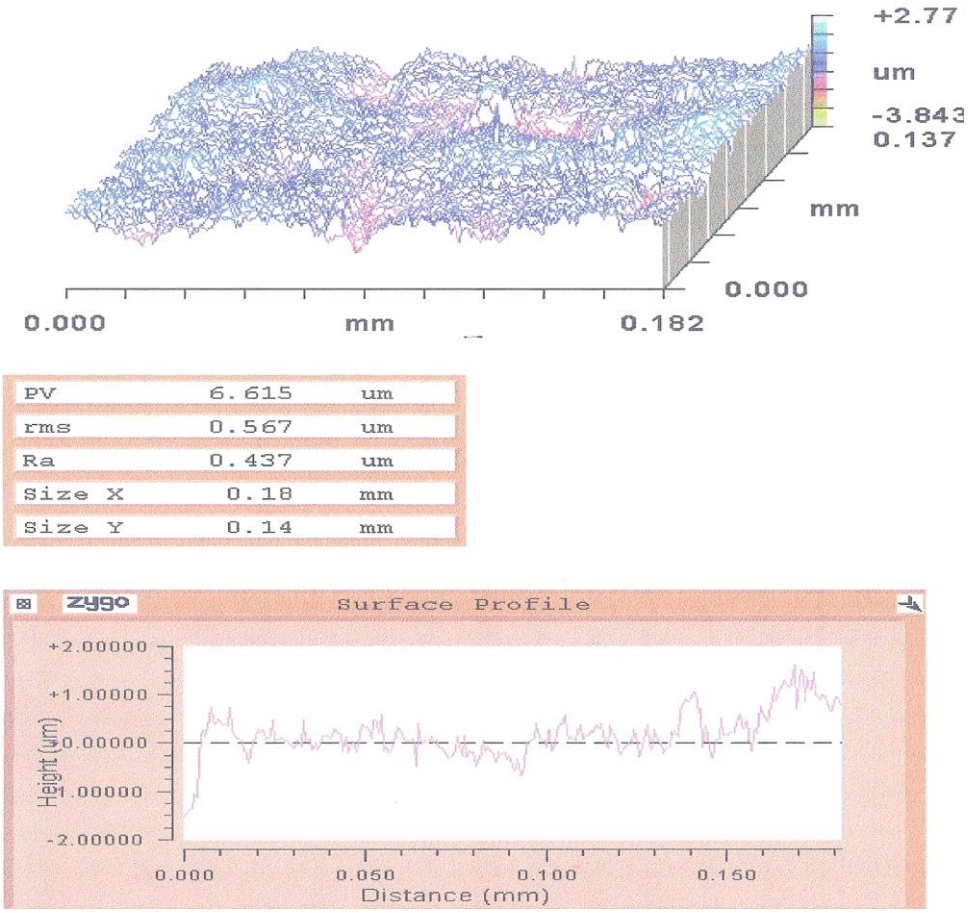


Figure 6. Surface roughness parameters for treated HSS

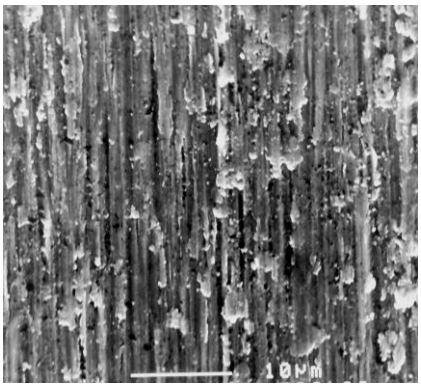
SURFACE TECHNIQUES TO IMPROVE QUALITY OF OUTER LAYERS

Coatings and thin films have been used to increase wear life of components for decades. A plasma electrolytic oxidation process (Keronite) can be applied to aluminium tooling used for plastic injection moulding and other plastic forming processes. This process involves applying an alternating pulsed voltage to the material while it is submersed in an aqueous solution. The voltage is high enough to produce a plasma discharge on the surface of aluminium, magnesium or titanium. The result is an oxide ceramic surface with a hardness of up to 2000 HV. This offers up to seven times the wear resistance of hard anodised coatings, thus given lifetimes far beyond those of steel tools. By retaining a much higher thermal conductivity this reduces both cycle times and plastic part costs. The stiffness of Keronite on aluminium can be as low as 30 GPa. It also adheres much better to substrates than deposited coatings such as plasma sprayed ceramics. This makes it suitable for use on complex ribbed or textured surfaces as it protects along edges and corners, where conventional dip plating or painting processes fail due to surface tension. Hard anodising offers limited protection in these areas because the columnar growth inherent in the process results in wedge shaped cracks on tight radii. Keronite coatings grow both inwards and outwards as it is formed. The amount of outward growth depends on the alloy, but is typically between 10% and 40% of the total coating layer thickness. Toolmakers can either allow for the surface growth when designing a mould, or polish it back to the original dimensions. The process produces a roughness that is about 10% the thickness of the applied layer. Keronite on aluminium is said to be particularly effective in preventing mould surfaces from corrosion caused by gas burn, acid attack or by the chlorides and sulphides produced by certain types of plastic and rubbers as they are heated.

Chemical and physical vapor deposition (CVD and PVD) coatings have extended tool life by three to ten times in presswork. The coatings form barriers between the tool and work, minimizing galling, metal pickup, corrosion, and adhesive wear. For example, PVD deposited titanium nitrite (TiN) helped an aluminium can manufacturer quintuple the life of drawing dies for making can bodies. The same coating also tripled the lives of score knives, the tools that mark can tops. In some cases however the amount that coatings increase tool life by is not enough to justify their cost. A coating can extend tool life tenfold. By coating a $30, 25mm punch, the cost may increase by $3, so even a 10% performance improvement would justify that investment. PVD and CVD are the two most widely used thin coating processes and often deposit the same compositions. With PVD, however, atoms arrive at the tool surface with greater kinetic energy, allowing the process to run cooler, at 340°C rather than CVD 1010°C. Lower temperatures mean less chance of the steel substrate softening and requiring heat treatment afterward to restore hardness, which can further distort tools. The choice means that tolerances usually dictate which process to use when coating pressworking tools. Typically the best tool tolerances CVD offers are ±0.03-mm due to its high temperature. Therefore CVD coatings appear on relatively loose tolerance tooling, such as in heavy forming, flanging and drawing applications. Blanking, trimming, and progressive-die tools typically rely on PVD coatings which offer higher accuracy. PVD coatings have greater compressive residual stresses and finer microstructures. This reduces the likelihood of cracking and produce a smoother finish. Sharp edges require thinner PVD coatings. Piercing 13 mm thick material with a CVD coating usually requires a 0.08-mm hone to support the punch's cutting edge so the coating won't chip away. In contrast, CVD coatings outperform their PVD counterparts on flat or gentle curves under high-pressure because

they are thicker and bond to the substrate both chemically and metallurgically. Forming tools generally need 4-10 micron coating thicknesses which is typical of PVD and CVD deposition techniques however PVD produced thinner coatings than CVD. The most common CVD coatings, TiC-TiN, are usually 7-10 micron and average PVD thickness in the range of 2-5 microns. For the generation of successful surfaces, the coating process and material must address the failur modes encountered. TiN resists wear, offers lubricity to solve most pickup problems, and resists chemical attack. If wear problems persist with TiN, then harder TiCN may suffice. TiN is generally a multilayer coating that has titanium carbonitride (TiCN), titanium carbide (TiC), or both in the underlayers, so the coating has TiN's lubricity at the surface and TiC and TiCN's greater wear resistance below. Conversely, TiCN is also multilayer, but the underlayer is TiN. These coatings adhere to most pressworking materials, including steel, aluminium, and copper alloys. Nitrogen in TiN can react chemically with some materials, causing weld buildup. Its hardness makes it suitable for piercing and stamping abrasive, high-temperature alloys like Inconel and stainless steels. It often outperforms TiN in high-speed presses. Each of the primary stamped materials – aluminium, copper alloys, and stainless steel tends to create a dominant failure mode and, therefore, requires tool coatings. Copper and aluminium, for example, usually take TiCN or CrN coatings because they are gummy, abrasive materials. For stainless and carbon steel, a PVD TiN coating is normally adequate. The exception is high-pressure deep-drawing applications, which need CVD coatings. Titanium aluminium nitride (TiAIN) works in a few pressworking jobs, mostly hot working. Although its oxidation threshold in hot air is high. CrN has an equivalent oxidation threshold and is smoother so is adequate hot forming. Correct surface preparation prior to the deposition of coatings is essential.

In general, rough surface produced by emery paper yield finely crystalline coatings while very smooth surfaces produce uneven and coarse grained coatings. Surface preparation for the production of fine grained coatings are mechanical shot blasting or peening. The sharp edged grit increases the surface area while the surface is activated by the cold working action of the process. Modification to surface coatings can also lead to enhanced performance. Figure 7. shows the deep abrasion marks of an untreated titanium surface and Figure 8, of that of mild oxidation wear of TO treated titanium.



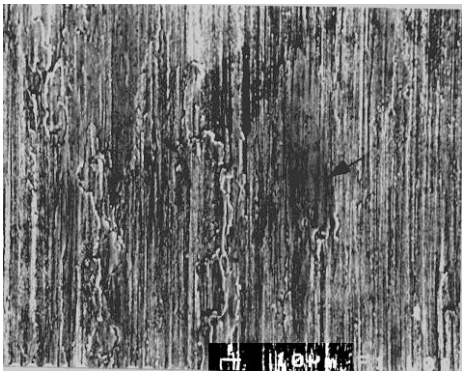


Figure 7. Severe abrasion on Titanium. **Figure 8. Mild wear of TO treated Titanium**

The effects of this is highlighted in the frictional measurements shown in Figure 9.

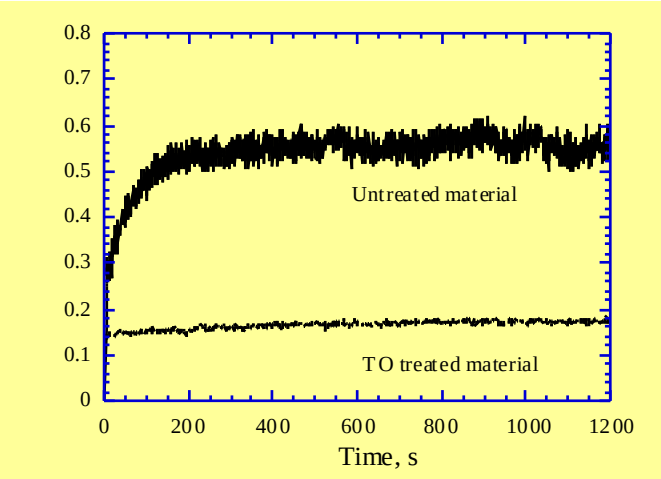


Figure 9. Frictional values of untreated versus treated titanium.

HEAT TREATMENT AND LASER HARDENING

Laser hardening with a power density of 500 W/cm^2 and above can result in a rapid build up in temperature, generating a large temperature gradient (500^{o}C/mm) and has the advantage of minor to no distortion, and a very shallow depth of hardening. Similar effects can be produced by Electron Beam Hardening. Heat treatment procedures alter the conditions of the material and render it more suitable for applications such as ease of machining, cold working or deep drawing. Difficulties that arise in heat treating tool steels include cracking and failure to meet the required hardness. Cracking can lead to the failure of Tools and Dies and is associated with poor design such as changes in section thickness, spaces between machined holes, sharp corners and small fillet radii. These contribute to an unbalance during heating and cooling, leading to cracks and distortion. Heat treatment in water or oil can also lead to such problems and failure to anneal post heat treatment can lead to accumulated grain growth and cracking. Quench cracking are normally caused by a drastic change in cross section, sharp corners and rough surface finish.

When steel is exposed to ammonia or other compounds that liberate Nitrogen, iron nitride is formed on the surface at temperatures above 500^{o}C. Thickness depending on time and temperature and hardness and fatigue resistance increased thus improving abrasion resistance. It can also enhance corrosion resistance against water and steam. The nitride layer is under compressive stress, thus reducing the likelihood of cracking.

Two examples of a D2 punch for deep drawing of ammunition shells is shown in Figure 10 . Pickup and galling, leading to fatigue failure by stress buildup is evident on the left image and leads to early failure (50,000 pieces). A coated sample on the right eliminates high friction, galling and pick up and produces over 1.5 million pieces.

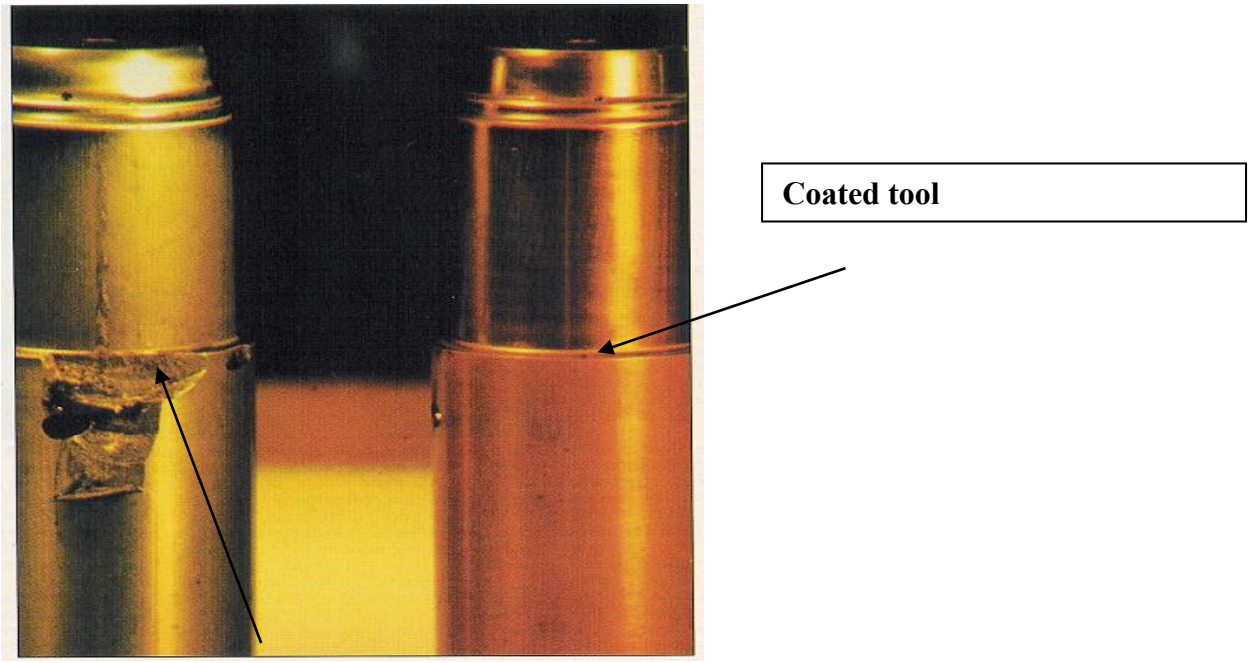


Figure 10. Fatigue failure on D2 deep drawing tool

WELDING PROCESSES

Welding can produce visible features on surfaces such as weld decay, hydrogen embrittlement and discontinuities. Welding can also cause a considerable number of defects in the surface of materials including those listed in Table 1.

Table 1. Surface defects associated with welding processes

Lack of fusion and lack of penetration
Cracks and stress corrosion cracking
Undercuts
Brittle failure
Gas bubbles
Cold laps
Weld Decay
Slag Inclusions
Misalignment
Hydrogen Embrittlement
Blow holes
Porosity
Surface roughness
Aesthetic appearance
Loss of strength

General machining

Machining and grinding generate residual stresses and stress raisers due to poor surface finish. Local heat generated by surface grinding can produce micro cracks and in certain

circumstances cause a transformation to austenite in steels, which can lead to a brittle layer of martensite, containing cracks. Higher carbon steels undergo greater expansion on hardening, increasing cracking rather than distortion at lower temperatures. Therefore, the carbon content should not be higher than that required for the particular application. Excessive overheating can result in burning of constituents in the material, concentrating embrittlement in regions of the material. Non uniform quenching can also generate cracks on surfaces due to high stresses in the process.

Casting processes

In casting processes, voids or cavities may be generated on cooling. Segregation may arise leading to brittleness and breakage of a part. Cold rolling of materials in the presence of inclusions can generate plains of weakness, which lead to failure when parts are in service. Seams, laps or tearing can also be generated in the rolling process due to a limit of plasticity in the material.

SURFACE TEXTURING

Surface texturing can take the form of large or small grooves, laser ablation, engineered topography or shot peening. Engineered surfaces can reduce friction, reduce high thermal gains and increase fatigue strength. Grooves designed into surfaces can be advantageous in applications such as bushings or bearing rings for holding greases or oils and wear debris. The ability to evacuate the wear debris can reduce friction effects and further surface damage [3]. Practical examples include motor vehicle technology and engines where relative sliding occurs. Laser surface texturing (LST) has emerged as a method to reduce friction in mechanical components, in particular, piston rings. Cross-hatched surface was introduced in the diesel cylinder liner in the 1960's to prevent scuffing by maintaining a lubricant reservoir and facilitate the rotation of the piston rings. In the mid 1990s, dimples and other forms of surface textures have been increasingly examined as a means to increase durability and reduce friction. In the magnetic hard disk technology, bumps have been introduced to reduce stiction. In the orthopaedic joint replacement area, researchers have experimented with patterned holes to trap wear particles. Major progress has been made in lubricating thin films, functional gradient multilayer thin films, and composite-multilayered films. Lubricants perform a number of functions on a surface including reduced friction, carrier of waste and debris, a barrier to adhesion and abrasion and an impact barrier under dynamic conditions. It also helps reduce the surface temperature on contact parts, thus reducing crack formation and further failure of materials. The degree of roughness of a surface and the condition in which the surface remains after mechanical or chemical treatment can affect the performance of a product over its service life. Pores, pits, cracks and pinholes along with non-metallic inclusions such as oxide or scale can have a detrimental effect because of reactions and entrapped solutions. The substrate structure must be as homogeneous as possible.

CONCLUSIONS

This paper offers a brief insight into the effects of machining, heat treatment, texturing, surface modification and surface coating on the finish and performance of components for a number of applications. The subject is very deep and broad but forms the basis of a

detailed investigation ongoing in this subject. Some of the main causes associated with heat treatment are poor component design, incorrect material selected and inadequate control of the process. These can affect the shape (residual stresses, cracking and distortion) the surface (decarburisation, scaling, voids) and the internal structure. Embrittlement at the surface usually results from unsuitable steel grades, excessive grain growth and the incorrect form of tempering. Smart surface engineering including machining, coating and treatment needs to be considered in the development of reliable products. Knowing what effects the treatment can have on materials will inform the designer and manufacturers of what should and should not be applied to surfaces during or post machining and forming. As far as basic metal is concerned, it is a fundamental rule that protective films will not cover or remove structural or other surface defects. It can be concluded that only high quality materials should be used with protective coatings so that optimum qualities can be obtained.

REFERENCES

[1] L. Archer, COST 532 Triboscience and Tribotechnology, Superior friction and wear control in engines and transmissions, Holmberg(Ed), 12-14 October, 2005, Porto, Portugal

[2] J. Solis-Romero (2002) Optimisation of the Shot Peening Process in terms of Fatigue Resistance, PhD Thesis, University of Sheffield, UK.

[3] J. Larsen-Basse, The Effect of Coarse Surface Grooves on Friction, Superior friction and wear control in engines and transmissions, Holmberg(Ed), 12-14 October, 2005, Porto, Portugal

[4] Balzers Tool Coatings Inc. (North Tonawanda, NY)

DAGEROTIPIJSKE FOTOGRAFIJE OSTVARENE BECQEURELOVOM TEHNIKOM

DAGUERREOTYPE PHOTOGRAPHS REALIZED WITH BECQUEREL TECHNIQUE

Martina Krešić[1], Miroslav Mikota[1], Ivana Pavlović[1], Nika Svilar[1], Mario Tomiša[2]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb
[2] Sveučilište Sjever, Sveučilišni centar Koprivnica, Trg dr. Žarka Dolinara 1, 48000 Korpivnica

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Dagerotipiju je najlakše opisati kao unikatnu sliku na granici negativa i pozitiva koja je ostvarena na metalnoj pločici, a predstavlja prvi praktično primjenjiv fotografski sustav koji je dominirao u periodu između 1840. i 1860. godine kada ga istiskuju sustavi temeljeni na kalotipijskiom (talbotipijskom) negativ-pozitiv sustavu. Međutim, početkom 21. stoljeća i ulaskom fotografije u digitalnu eru, u području umjetničke i općenito kreativne fotografije se povećava interes za fotografske sustave koji će dati „drugačiju“ sliku. Time raste i interes za fotografijama dagerotipijskog karatera, ali uz traženje novih tehničkih rješenja, velikim dijelom uz želju eliminacije korištenja žive u fazi razvijanja slike. Među takvim tehnikama je i Becquerelova tehnika primjena koje se i ispituje u ovom radu. Ispituje se mogućnost primjene ove tehnike za realizaciju dagerotipija snimanjem srednjeformatnim fotografskim aparatom i kontaktnim kopiranjem.

Ključne riječi: *dagerotipija, Becquerelova tehnika, fotografija*

Abstract

Daguerreotype is the most easily described as the unique image on the border of photographic negative and positive which is accomplished on the metal plate. It is the first practically applicable photographic system that dominated in the period between 1840 and 1860, when it is displaced with the systems based on calotypes (talbotypes) negative positive system. However, at the beginning of the 21st century and entering photography in the digital era, in the art, and creative photography in general, interest in photographic systems that will provide "different" picture is increasing. This results with the increasing interest in photographs with daguerreotype’s characteristics with new technical solutions, mostly with the desire to eliminate the use of mercury in the phase of developing the image. Among such techniques is the application of Becquerel technique which is tested in this paper. The possibility of using this technique for the realization of daguerreotype with medium format cameras and contact copying is analyzed.

Keywords: *Daguerreotype, Becquerel technique, photography*

Corresponding author: Miroslav Mikota, mmikota@grf.hr

UVOD

Iako se počeci fotografije vežu uz pronalazak kamere opskure koju je opisao i Aristotel, dodatku sabirne leće kao objektiva kamere opskure što su koristili renesansni slikari te dokazu Johanna H. Schulzea da srebreni halogenidi pod utjecajem svjetla mijenjaju boju (potamne), početak razvoja fotografije kao medija treba vezati uz heliografski sustav koji je 1826. godine predstavio Joseph N. Niepce prikazavši prvu trajno zadržanu sliku nastalu eksponiranjem fotoosjetljivog medija (metalne pločice oslojene bitumenom) u fotografskom aparatu (kameri opskuri s objektivom) koja se „razvijala" tretiranjem u petroleju. Kako heliografija, prvenstveno zbog izrazito dugo eksponiranja nije imala praktičnu primjenu, Niepce nastavlja svoje eksperimentiranje u suradnji s francuskim slikarom Luisom Dagguerrom koji, nakon Niepceove smrti nastavlja na radu unapređenja sustava. [1, 2]

Osnovna promejna u odnosu na heliografiju na kojoj je Dagguerre radio je bilo pronalaženje fotoosjetljivog medija veće osjetljivosti na svjetlo te je za takav medij Daguerre koristio metalnu pločicu oslojenu srebrenim jodidom. Prvu uspjelu sliku na tako oslojenoj pločici je dobio 1837. godine **(slika 1)**, a 7. siječnja 1839. je u Parizu javnosti predstavljena Daguerreova metoda izrade fotografija (dagerotipija). [1, 3]



Slika 1: Prva uspjela dagerotipija (1837. g.)

Postupak dagerotipije je opisao francuski znanstvenik Francois Arago te se sastojao od 5 faza [4]:

1. Srebrena pločica (ili srebro zalemljeno na bakru) se čisti i polira do visokog sjaja mješavinom plavučca nakon kojeg slijede pranja u nitratnoj kiselini i vodi kako bi se uklonili ostaci masnoće s ploče.
2. Pločica se senzibilizira nad parama joda sve dok ne poprimi zlatnu boju. Ova boja indicira dobru debljinu sloja srebrenog jodida. (Arago je naglasio kako je ovo važan korak i da je bitno da ovaj sloj bude jednoličan.)

3. Senzibilizirana pločica se stavlja u fotografski aparat i eksponira. Vrijeme eksponiranja varira ovisno u kojem dijelu dana se snima, godišnjem dobu i vremenu. Preporučena vremena
   variraju su od 3 do 30 minuta.
4. Eksponirana pločica se izlaže parama žive sve dok se ne pojavi slika.
5. Nakon razvijanja živom, slika se fiksira otopinom obične soli ili natrijevim tiosulfatom nakon čega se još dodatno ispire u običnoj vodi i na kraju suši.

Ovime je predstavljen prvi praktično primjenjiv fotografski sustav temeljem kojeg se otvara veliki broj dagerotipijskih studia. Međutim, već u trenutku predstavljanja, dagerotipija kao sustav koji rezultira unikatnom stranično obrnutom slikom (bez mogućnosti kopiranja i umnažanja) na granici negativa i pozitiva (ovisno o kutu gledanja) nije realno bio konkurentan sustavu kalotipije (talbotipije) koji je 25. siječnja 1839. godine u Londonu predstavio William Henry Fox Talbot, a koji se temelji na negativ-pozitiv sustavu te omogućuje, praktički, beskonačan broj kopija (pozitiva) koji se dobivaju kopiranjem matrice (negativa) nastale snimanjem (eksponiranjem) u fotografskom aparatu fotoosjetljivog medija temeljenog na sloju srebrenih halogenida te njegovom kemijskom obradom (razvijanje i fiksiranje, što se provodi i s kopijama čime se dobivaju pozitivi).

Iako je u periodu od 1840. do 1860. godine dagerotipija bila dominantni fotografski sustav, šezdesetih godina 19. stoljeća ona u potpunosti izlazi iz upotrebe, a različiti postupci kojima je unapređivana velikim dijelom nisu zabilježeni.

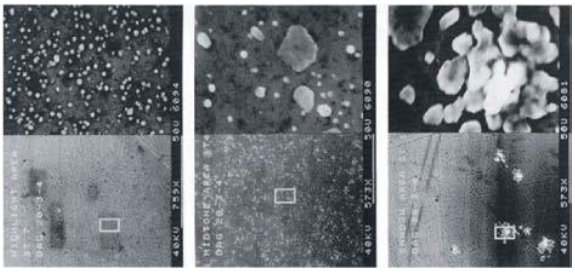
TEORETSKI DIO

U 20. stoljeću se javljaju određeni interesi za dagerotipiju – djelomično tridesetih godina kada su u centru kreativnih fotografskih istraživanja i granica negativa i pozitiva (Man Ray – solarizacija) te osadesetih godina kada klasični fotografski sustavi doživljavaju svoju tehničku kulminaciju [5]. Ipak, složenost i neopisanost dagerotipijskog postupka, ali i njegova štetnost za zdravlje (prvenstveno zbog postupka razvijanja parenjem živom), uzrokovali su da se dagerotipija nije niti tada afirmirala kao alternativna fotografska tehnika u području umjetničke fotografije.

Ipak, želja i potreba za restauracijom i trajnim očuvanjem dagerotipija na kojima su zabilježeni ljudi i događaji sredine 19. stoljeća, dovela je do niza istraživanja dagerotipija koja su se od pedesetih godina 20. stoljeća provodila, prvenstveno, u Kodakovim istraživačkim centrima, a zahvaljući kojima je danas teorija dagerotipije u većoj mjeri poznata [6].

Da bi se razumjela dagerotipija, treba poznavati samu strukturu njene slike. Danas kada postoje uređaji poput spektrometrije mase sekundarnih iona (SIMS), skenirajući elektronski mikroskopi (SEM), fotonska spektroskopija raspšenih fotona te Augerova

spektroskopija elektrona, mogu se detaljno ispitati površine dagerotipijskih ploča. Ova istraživanja su pokazala da su dagerotipije definirane svojom mikrostrukturom, a ne primarno kemijom kako se prije mislilo. Studija iz 1979. koju su proveli Alice Swan, Chalres Fioria i Kurt Heinricha je pokazala da kod klasičnih dagerotipija sliku tvore srebrene amalgamske čestice na sjajnoj srebernoj površini. Pokazano je kako postoje dva tipa čestica - one koje su sferične i gusto formirane u svjetlijim dijelovima slike i one koje su nepravilnog oblika u tamnijim dijelovima slike **(slika 2)**. Prve su čestice one koje čine sliku, a druge se nazivaju aglomerati tamnih čestica. Iako se pretpostavljalo da će se na klasičnim dagerotipijama naći specifičan amalgam Ag_2HgR, no kemijska kompozicija je varirala ne samo od slike do slike već na istoj slici ovisno o dijelu koji je razmatran te o starosti slike. Primjećeno je kako kod pozlaćenih dagerotipija koncentracija zlata raste a žive pada. [4]



Slika 2: Mikrosruktura dagerotipija dobivenih klasičnim postupkom [4]

Kod klasične fotografije gradacija gustoće zacrnjenja ovisi o apsorpciji svjetlosi, no kod dagerotipije gustoća zacrnjenja ovisi i o geometriji, tj. kutu gledanja. Zato se kod dagerotipija govori o prividnoj gustoći zacrnjenja. Mjesta najveće gustoće zacrnjenja imaju najmanje čestica koje čine sliku (u klasičnoj fotografiji je obrnuto). Da li će se vidjeti pozitiv ili negativ, ovisi o kutu gledanja. Kako se on mijenja, tako se mjenja i gustoća zacrnjenja te slika prelazi iz pozitiva u negativ. Kontrast dagerotipija također ovisi o kutu gledanja tako da se slika može zakreuti da potuno izgubi kontrast i izgleda kao da je nestala. [4, 6]

Jedan od uzroka neprihvaćanja dagerotipije kao tehnike umjetničke fotografije je i razvijanje koje se u klasičnoj dagerotipiji provodi parenjem eksponirane pločice živom. U vrijeme kada je dagerotipija dominirala kao fotografski sustav, mogućnosti razvijanja postupcima koji bi rezultirali povećanom zrnatošću nisu dolazili u obzir, jer je, podred ostalog, dagerotipije dobivene i klasičnim razvijanjem živom karakterizirala slika zrnatije strukture od konkurentih postupaka temeljenih talbotipijskom sustavu. Zbog toga, takva rješenja nisu niti razvijana, niti usavršavana te analizirana. Međutim, danas u eri dominacije digitalne fotografije i tehničkog savršenstva fotografske slike, u području umjetničke, i kreativne fotografije općenito, se traže alternativna rješenja, primarno sa željom dobivanja drugačije, ne obavezno tehnički savršene, slike. Kao dobar primjer takvog pristupa fotografiji se može navesti i lomografija koja upravo „inzistira“ na tehničkoj nesavršenosti. U tom smislu u umjetničkoj fotografiji postoji i interes za dagerotipiju, pogotovo ako je moguće izbjeći razvijanje živom. Sukladno tome je na

APIS-u (Alternative Processing International Symposium) 2004. godine David Burder ukazao na mogućnost korištenja Becqeurelove tehnike koju je Antoine Henri Becqeurel razvio četrdesetih godina 19. stoljeća, a koja umjesto razvijanja živom koristi razvijanje crvenim svjetlom, no koja rezultira manjom finoćom strukture slike od klasične dagerotipije [3].

Kod Becqeurelove tehnike se srebrene pločce senzibiliziraju jodom i razvijaju ispod crvenog filtera. Točan mehanizam ovakvog razvijanja još uvijek nije sasvim razjašnjen. Prihvaćeno je objašnjenje da crvena svjetlost, iako nema dovoljnu energiju da raskine veze srebrenog jodida prilikom osvjetljavanja, ima dovoljnu energiju da slododni atomi srebra počnu titrati i formirati sreberne anglomerate koji formiraju sliku **(slika 3)**. [3, 4]



Slika 3: Mikrosruktura dagerotipija dobivenih Becqeurelovom tehnikom [4]

Kod oba tipa daerotipija, pločice se mogu pozlatiti čime se zaštićuje površinski sloj i povećava kontrasta slika. Pri tome se ne dobivaju zlatni tonove na slici, nego se zaustavljaju daljnje promjene u mikrostrukturi pločice prilikom razvijanja. [4]

Bez obzira koji se dagerotipijski postupak koristi, dodatni problem oslojenih dagerotipijskih pločica je i njihova niska osjetljivost koja iznosi oko 0,4 ISO što je 125 do 250 puta manja osjetljivost od uobičajenih minimalnih osjetljivosti koje se koriste u digitalnom fotografskom sustavu [1]. Može se pretpostaviti da iz tog razloga, slično kao i kod snimanja u slabim svjetlosnim uvjetima u klasičnim i digitalnom fotografskom sustavu, nemoguće striktno primijeniti zakon reciprociteta, već da elementi ekspozicije u konkretnim svjetlosim uvjetima ovoise o Schwarzschildovom zakonu gdje ukupna ekspozicija za oređenu osjetljivost nije konstanta koja se dobiva umnoškom intenziteta osvjetljenja i vremena eksponiranja, već iznosi:

$$E = It^n \tag{1}$$

gdje je E ukupna ekspozicija za određenu osjetljivost, I intenzitet osvjetljenja, t vrijeme eksponiranja, a n promjenjivi eksponent koji ovisi o uvjetima osvjetljenja i najčešće iznosi između 0,7 i 1 [1]. Zbog toga je u praktičnoj primjeni dagerotipije nemoguće koristiti svjetlomjer za pouzdano određivanje elemenata ekspozicije.

EKSPERIMENTALNI DIO I REZULTATI

Praktičan dio rada je ispitivanje mogućnsto primjene Brecquelovom tehnikom za dobivanje autorskih umjetničkih dagerotipija te određivanje elemenata ekspozicije kao potencijalnih preporukua. Osnovni postupak proveden u ekperimentalnom dijelu rada podrazumijeva sljedeće faze:

1. Bakrene pločice, u ovom slučaju 6x6 cm, oslojavaju se srebrom i poliraju na različite stupnjeve sjaja.
2. Pločice se senzibiliziraju parama joda.
3. Pločice se osvjetljavaju:
    a. kontaktno,
    b. u srednjeformatnom fotoaparatu Voigtlander Bessa s fiksnim objektivom svjetlosne jačine 4,5.
4. Pločice se razvijaju pod crvenim *Rubylith* filtrom ispod 500 W halogene žarulje.
5. Razvijene se pločice fiksiraju u natrijevom tiosulfatu.

Za navedeni su eksperiment korištene bakrene pločice debljine 1,2 mm koje su ručno polirane u tri stupnja sjaja **(slika 4)** te osojene srebrom.



Slika 4: Refleksije pločica ispoliranih na različite stupnjeve sjaja

Tako dobivene pločice su senzibilizirane parenjem jodom do postizanja tamnožutog sloja s laganim ružičastim obojenjem uz rubove pločice.

Pločice su se osvjetljavale u srednjeformatnom fotoaparatu Bessa II, proizvođača Voigtlander uz maksimalni otvor objektiva (4,5) i kontaktno preko tanke folije. Za obije varijante su napravljeni testovi utvrđivanja dužine ekspozicije. Kako je sloj srebro jodida najosjetljiviji na UV zračenje i plavo svjetlo, bilo je potrebno utvrditi posebno za obije varijante dužinu osvjetljavanja s obzirom da kod kontaktnog kopiranja ne dolazi do blokiranja UV zračenja.

Osvijetljene pločice su se razvijajale dva sata ispod *Rubylith* spod 500W halogene žarulje. Nakon 30 do 45 minuta slika je postala vidljiva. Nakon razvijanja, pločice su se fiksirale u otopini natrijevog tiosulfata.

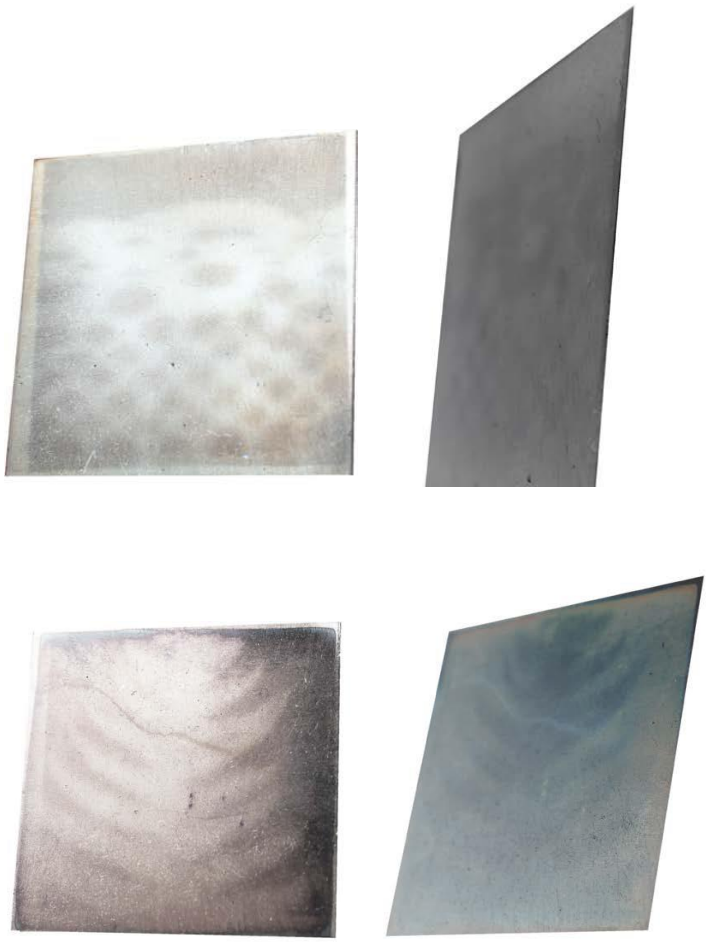
Za snimanje dagerotipije pomoću fotografskog aparata je određena osvijetljenost prirodnim svjetlom između 230 i 250 lumena korištenjem aplikacije Lux. Sniman je staričnі motiv uz vremena eksponiranja 90, 180, 360 i 720 sekundi te korištenje pločice srednjeg stupnja sjaja.

Nakon snimanja i obrade, odrđeno je da je optimalno vrijeme eksponiranja 360 sekundi.

Isti je eksperiment ponovljen s pločicom najvišeg stupnja sjaja te je određeno da je optimalno vrijeme ekspniranja između 90 i 180 sekundi (za dobivanje autorskih dagerotipija je na ovim pločicama kasnije kotištena ekspozicija u trajanju 120 sekundi).

Kako se pokazalo da je pločica s višim stupnjem poliranja osjetljivija, za snimanje dagerotipije fotogarfskim aparatom nije korištena pločica najmanjeg sjaja. Ta je pločica korištena za kontakt no kopiranje. Za određivanje vremena eksponiranja dio pločice je prekriven, a dio se osvjetljava pomoću pomicanja kartona duž pločice kako bi se dobile različite vremenske dužine osvjetljavanja pločice. Za osvjetvljavanje je korištena halogena svjetiljka snage 400W te je nakon osvjetljavanja, razvijanja i fiksiranja pločice kao optimalno vrijeme osvjetljavanja određeno vrijeme od 40 sekundi.

Temeljem navedenih eksperimenata su izrađene autorske dagerotipije čije su reprodukcije u pozitivu i negativu prikazane na **slikama 5** i **6**.



Slika 5: Autorske dagerotipije u negativu i poztivu dobivene kontaktnim kopiranjem



Slika 6: Autorske dagerotipije u negativu i poztivu dobivene snimanjem fotografskim aparatom

RASPRAVA I ZAKLJUČCI

Prijelaz slike iz pozitiva u negativ te njezina unikatnost, tj. nemogućnost kopiranja, je bio osnovni uzrok zbog kojeg dagerotipija kao fotografski sustav nije opstao. Više ljudi nije moglo gledati i vidjeti isto na fotografiji. Danas se ovo u području umjetničke fotografije smatra potencijalnom prednošću. Ljepota fotografije koja prelazi iz negativa u pozitiv nije, na ovaj način, moguća niti u jednoj drugoj fotografskoj tehnici. Za razliku od klasičnog fotografiranja, kontaktne dagerotipije izgledaju više apstraktno. Zbog manje reflektivne površine prijelaz iz pozitiva u negativ je manje vidljiv (slika 5). Kao što se vidi na prvoj snimanoj sceni (slika 6) čak i na manje sjajnim dagerotipijskim pločicama je moguće je dobiti sliku koja zadovoljava osnovni vizualni standard dagerotipije. Jasno su vidljive nijanse sivog tonaliteta. U negativu se vidi pomalo smečkasto obojenje koje je navodilo fotografe kroz povijest da traže rješenja za obojene dagerotipije. Lagano smeđe ili žuto obojenje tipično je za tehniku dagerotipije korištenu u radu. Kod klasičnog postupkadagerotipije tonovi više odlaze u sivo plavičaste boje. Na drugoj slici snimane scene jekorištena visokoreflektirajuća pločica (slika 6). Sam negativ je izuzetno taman, a razlog tome je bijela pozadina prilikom snimanja objekta. Zbog visoko reflektirajuće površine naglašenije su ogrebotine na samoj površini srebra nego kod fotografije na srednje reflektivnoj pločici.

Prilikom snimanja je nemoguće pouzdano znati kako će na kraju ta dagerotipija izgledati. Postoje neke vodilje, no ipak promjenjivi uvjeti i atmosferske prilike mogu

znatno utjecati na rad. Ova napetost isčekivanja i zadovoljstvo krajnjim rezultatom kada sve ispadne dobro, gotovo da su nepoznati u modernoj digitalnoj fotografiji. Ona podilazi zakonima tehnologije, slika se brzo može ponoviti, a ako se ne ponavlja postoji velik broj aplikacija koje omogućuju razne korekcije fotografije. Toga u dagerotipiji nema; fotografija je uspjela ili nije. Popravljanja nema. Za fotografa su trud i muka uloženi u fotografiju proporcionalni zadovoljstvu uspjeha. U radu je pokazano da se Becqeurelova metoda može koristiti u području kreativne (umjetničke) fotografije i to podjednako uspješno za dagerotipije koje nasataju snimanjem fotografskim aparatom i za kontakne dagerotipije. Eksperimentalni je dio rada pokazao da povećanje stupnja sjaja dagerotipiske pločice povećava njezinu osjetljivost te se može zaključiti da je za dagerotipije koje nastaju snimanjem fotografskim aparatom optimalno koristiti pločice većeg stupnja sjaja dok se za kontaktno kopiranje mogu koristiti i pločice manjeg stupnja sjaja. Također se pokazalo da i pločice visokog stupnja sjaja zahtijevaju prilično dugu ekspoziciju što predstavlja ograničenje u izboru objektiva. Međutim, prilagodbo srednjeformatnog fotografskog aparata (za klasične fotografske sustave) koji omogućuju korištenje objektiva velike svjetlosne jačine (npr. 80 mm objektiv svjetlosne jačine 1 – 1,4), ekspozicija bi se mogla bitno skratiti što bi omogućilo primjenu sustava i kod motiva kao što je portret. Pri tome treba uzeti u obzir kako se ukupna ekspozicja kod dagerotipija ponaša prema Schwarzschildovom zakonu što onemogućuje direktnu upotrebu svjetlomjera. Ipak, temeljem eksperimenata kakvi su provedeni u ovom radu je moguće odrediti preporuke za vrijeme eksponiranja u ovisnosti o stupnju sjaja pločice, svjetlosnoj jačini (odnosno otvoru) objektiva te osvijetljenosti scene koja se može odrediti i jednostavnim aplikacija za mobitele ili luxmetrom.

LITERATURA

[1] Mikota M., Kreacija fotografijom (2000). VDT Publishing Zagreb

[2] Palović I., Mikota M., 19th century photography worldwide and in croatia // *PDC Blaž Baromić 2009 - Proceedings.* Zagreb : University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Croatia; University of Ljubljana, Faculty of Natural Science and Engineering, Slovenia; Ogranak Matice hrvatske Senj, Croatia; Pulp and Paper Institute, Ljubljana, Slovenia, 2009. 129-133

[3] http://www.edinphoto.org.uk/1_early/1_early_photography_-_processes_-_daguerreotype.htm, 1. 4. 2015.

[4] Barger S., White W. (1991). *The Daguerreotype: nineteenth-century technology and modern science*, Smithsonian Institution Press, Washington DC

[5] Pavlović I., Mikota M., Formiranje moderne fotografije// Međunarodna konferencija tiskarstva, dizajna i grafičkih komunikacija Blaž Baromić, *Zbornik radova*. Zagreb : Hrvatsko društvo grafičara, 2012. 337-347

[6] Pobboravsky I. (1971), *Study of Iodized Daguerreotype Plates*, Diplomski rad, Rochester Institute of Technology

FORMATION OF INTERFACIAL BONDING BETWEEN NATIVE AMORPHOUS Al_2O_3 LAYERS IN COLD FORGED Al POWDER

Peter Krizik[1], Martin Balog[1], Martin Nosko[1], Otto Bajana[1], Peter Švec Sr.[2]

[1] Institute of Materials and Machine Mechanics, Slovak Academy of Sciences, Racianska 75, 83102 Bratislava, Slovakia
[2] Institute of Physics, Slovak Academy of Sciences, Dubravska cesta 9, 845 11 Bratislava, Slovakia

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Formation of interfacial bonding between native amorphous Al2O3 layers in cold and hot forged gas atomized Al powder was pursued in this work. The materials forged at 22 and 100 °C showed poor strengths and ductility. The strengths and ductility increased with increasing forging temperature (up to 430 °C). The mechanical properties of the materials forged at ≤ 200 °C significantly improved after annealing at 300 °C for 2 h. This is attributed to formation of interfacial bonding between am-Al2O3 native layers on as-atomized Al powders. Formation am-Al2O3 / am-Al2O3 bonding was confirmed by measurement of Young`s modulus, internal damping and electrical resistance as the function of increasing temperature. With established interfacial bonding, fracture mechanism of forged materials during tensile testing changed from brittle to ductile character.

Keywords: *Alumina, Aluminum, Bonding, Forging, Mechanical properties, Microstructure, Native layer, Powder metallurgy*

Corresponding author: Peter Krizik, peter.krizik@savba.hr

INTRODUCTION

Aluminum (Al) powder metallurgy (PM) as a processing route offers many advantages over conventional manufacturing methods, such as: (i) the ability to produce a composites, (ii) fine grained structure, (iii) the use of rapid solidification, (iv) dispersion strengthening, (v) to produce near-net shape etc. Generally speaking, the surface of gas atomized Al powder is coated with am-Al_2O_3 layer with a thickness of ~ 2.5 nm, which forms regardless of the powder size and atomization atmosphere [1]. It is widely accepted that native Al_2O_3 layer on the Al powder surface must be disrupted in order to create a "proper" metal bonding between Al interiors, guaranteeing toughness of PM materials. During the sintering, the chemical reaction reduces the native Al_2O_3 layer, in the case of consolidation by means of plastic deformation continuous Al_2O_3 layer is disrupted mechanically. Recent research has also shown that the ultrafine-grained (UFG) materials prepared by hot quasi-isostatic forging (QIF) of fine Al powders, exhibit excellent mechanical properties despite the fact that the continuous am-Al_2O_3 layer remains largely intact within the structure of the compact [2, 3]. The structure of this material consist of the UFG Al grains covered by the continuous am-Al_2O_3 network, whereby the direct Al/Al metal bonding between Al powder particles is not created. This material has excellent temperature stability, good strength and creep properties at relatively high temperatures (up to ~ 400 ° C).

During the processing (either by sintering, or consolidation by plastic deformation), Al powder is heated to desired processing temperature. The consolidation of powder green compacts by plastic deformation seems to be cheaper and more suitable approach in comparison with hot isostatic pressing. Recent research has also shown that, the heating of the porous powder green compacts in air can lead to undesirable microstructural changes with a negative impact on the resultant mechanical properties of PM Al compacts [4]. Furthermore, the heating of bulk green compacts in air can lead to loss of desired mechanical properties or even to catastrophic overheating during heating prior compaction [4].

Therefore, there is a strong effort to decrease the processing temperature during consolidation of Al PM green compact by means of plastic deformation. PM Al material consolidated at room temperature exhibits poor mechanical properties despite their 100% theoretical density. The subsequent annealing leads to the increase of strength and ductility [5, 6], as observed for the various metal systems [7, 8, 9]. It is assumed that with increasing temperature, the am-Al_2O_3 / am-Al_2O_3 network bonding is created, sufficient for the transmission of stress between adjacent grains of Al and for improvement of the mechanical properties. In this study, the effect of annealing on the mechanical properties of cold forged Al powders is analyzed. The conditions and kinetics for formation of am-Al_2O_3 / am-Al_2O_3 bonding are presented.

EXPERIMENTAL

Materials and processing

Nitrogen atomized commercial purity (CP) Al powder with d_{50} = 34 μm (< 63 μm) was used in this study. Powder was compacted by cold isostatic pressing (CIP) at 150 MPa. CIP green compacts were degassed at 350°C for 2 h under vacuum of ~10 Pa. Degassed CIP green compacts were heated in air to the desired forging temperature of 22 °C (room temperature RT), 100, 200, 300 and 430 °C. Final consolidation step was realized by QIF with a limited amount of shear deformation, at impact energy of 10 kJ using a screw press FICEP PVX160, and a semi closed forging die. The diameter of forging die was 40 mm and the height of green compacts was ~35 mm. The force during QIF was measured using the strain gages placed on forging puncher. An evolution of maximal forging pressure as the function of forging temperature is shown in **Fig. 1**. The forged materials were annealed at 300 °C for 2 h in air.

Microstructure

The microstructure and fracture surfaces were analyzed using scanning electron microscopy (SEM, JEOL 7500 machine) equipped with energy dispersive spectrometry (EDS). The density of the prepared samples was measured using the Archimedes' principle according to the ASTM B962-08 standard.

2.3. The properties

Tensile tests were performed at room temperature using a ZWICK Roell 1474 testing machine with a cross ram speed of 1 $mm.min^{-1}$. Dog bone-shaped specimens with the gauge of 2 x 5 x 20 mm^3 were used. At least three samples were tested for each condition. The temperature dependency of Young's modulus (E) and internal damping (tan δ) were determined using dynamic mechanical analysis (DMA) with standard single cantilever on Q800 TA Instruments machine. DMA specimens with dimension of 2.5 x 5 x 30 mm^3 were heated and cooled at the rate of 3 $K.min^{-1}$. DMA testing was conducted at frequency of 1 Hz, preload force of 0.5 N and sinusoidal force having the amplitude of 3 N. Two samples of each material were measured. Electrical resistance (R) was measured by four-probe methods using spring-loaded contacts spaced 10 mm between each contact. AC bridges from Linear Research, model LR400, with digital voltmeter was used to determine the resistivity values with accuracy of +/- 0.5 μOhm. Specific resistivity was calculated using the spacing between probes of 10 mm and average cross-section of the sample (~1 x 4 mm^2). The heating and cooling rate was 10 $°C.min^{-1}$.

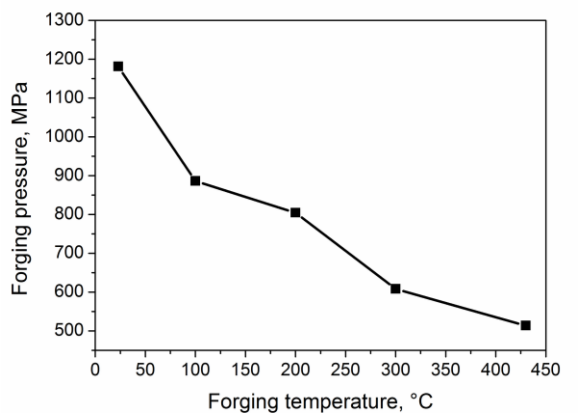


Figure 1: Maximal forging pressure as the function of forging temperature

RESULTS AND DISCUSSION

Microstructure

The density of all forged samples is ~100% of the theoretical density (2.7 g.cm^{-3}). Representative microstructure of as-forged sample is shown in **Fig. 2**. The oxygen EDS elemental map reveals Al_2O_3 network between individual powder particles. Owing to limited plastic deformation induced during QIF, the Al_2O_3 network is maintained continuous and is assumed to be amorphous (am-Al_2O_3) [10]. The microstructure of all forged and annealed samples is very similar with no major differences determined. Due to relative low temperatures involved during entire processing, no crystallographic changes in continuous am-Al_2O_3 are expected after annealing [10].

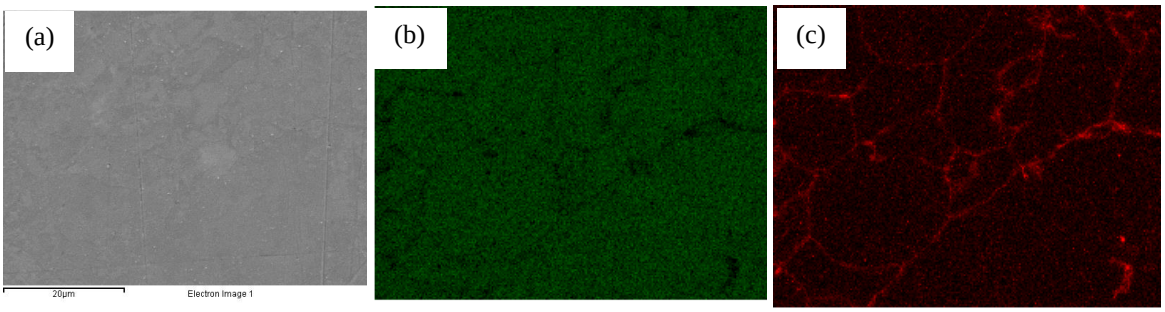


Figure 2: Representative SEM microstructure of sample forged at RT: (a) as-forged condition, corresponding oxygen (b) and Al (c) EDS elemental maps

Mechanical properties

Room temperature tensile properties of prepared samples are depicted in **Figs. 3**. The ductility of as-forged samples increases significantly with forging temperature. The ductility increases after annealing, what is especially pronounced for the samples forged ≤ 200 °C. The ductility of all annealed samples is in 17-25 % range. The strength of as-forged samples forged at RT and 100 °C is small and with poor reproducibility. All

annealed samples reach expected yield strength regardless of forging temperatures in the range of of 85-95 MPa. The sample forged at 430 °C shows no significant changes of the mechanical properties after annealing compare to as-forged condition. Here, we suppose that the bonding between native am-Al_2O_3 layers is formed during forging in spite of the lowest forging pressure (**Fig. 1**). In the case of samples forged at lower temperatures, only partial and insufficient am-Al_2O_3 / am-Al_2O_3 bonding between particles is established. This bonding is created later during subsequent annealing. The strength of am-Al_2O_3 / am-Al_2O_3 interfacial bonding is rather the function of temperature than forging pressure.

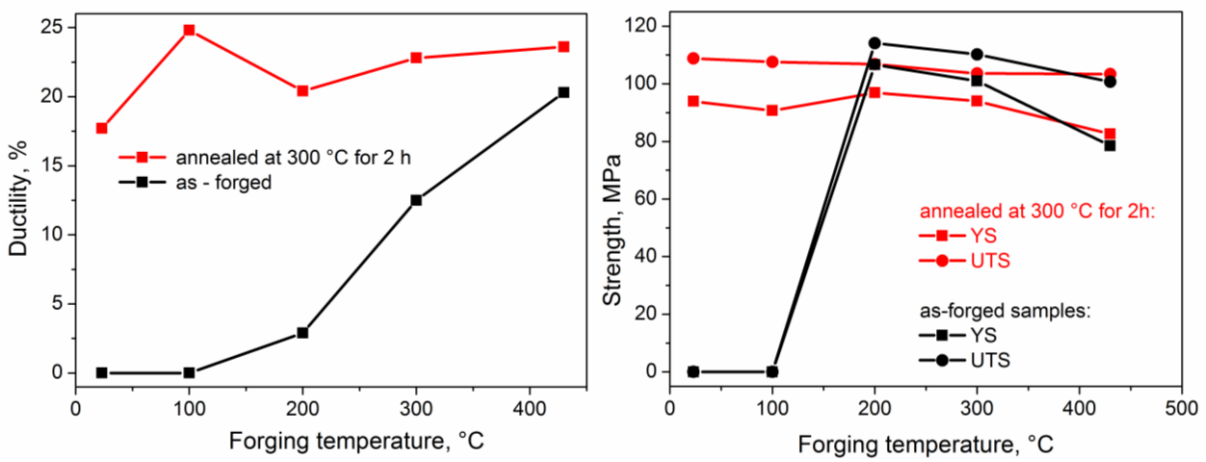


Figure 3: Room temperature mechanical properties of prepared samples

The fracture surfaces of tensile samples forged at RT in as-processed condition and after annealing are shown in **Figs. 4**. In the case of as-forged sample, the fracture is of typical intergranular brittle character without any signs of plastic deformation (**Fig. 4a**). After annealing the material exhibits ductile fracture with visible dimples and tearing edges, evoking improved plasticity (**Fig. 4b**).

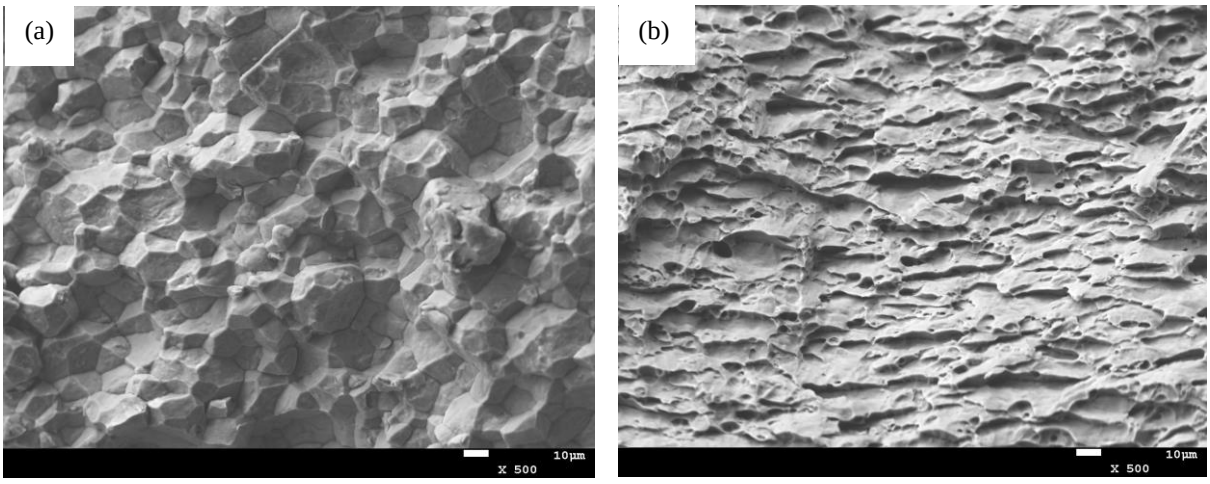


Figure 4: Fracture surface of tensile samples forged at RT: (a) as-forged condition, (b) annealed at 300 °C for 2 h (SEM)

The temperature dependencies of E and internal friction (i.e., tan δ) of sample forged at RT are shown in **Fig. 5**. In the first run at ~310 °C E starts increasing and after it continuously decreases. At the same temperature, the peak of tan δ is detected, indicating the creation of am-Al_2O_3 / am-Al_2O_3 bonding. During the second run, E decreases nearly linearly with temperature, as well as tan δ continuously increases. **Fig. 6** shows evolution of E and tan δ as the function of forging temperature. Only the first DMA runs are shown. For the samples forged ≤ 200 °C, the slope of E curve changes at ~310 °C. The sample forged at 430 °C, with am-Al_2O_3 / am-Al_2O_3 bonds created, exhibits no change in E slope.

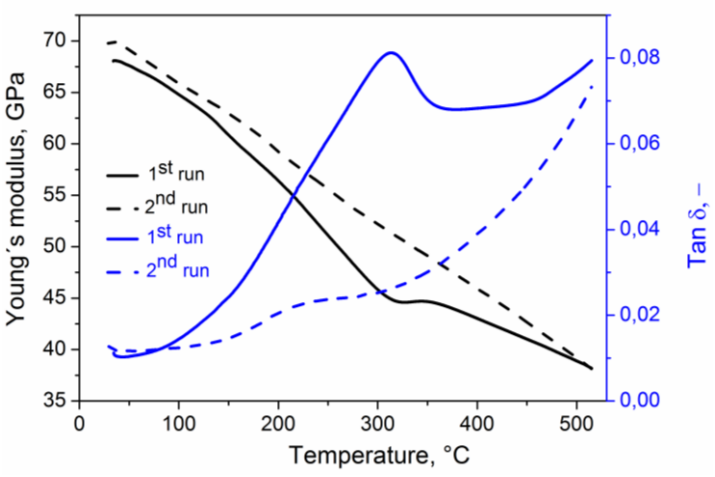


Figure 5: Temperature evolution of Young`s modulus and internal damping (tan δ) of as-forged samples forged at RT (determined by DMA)

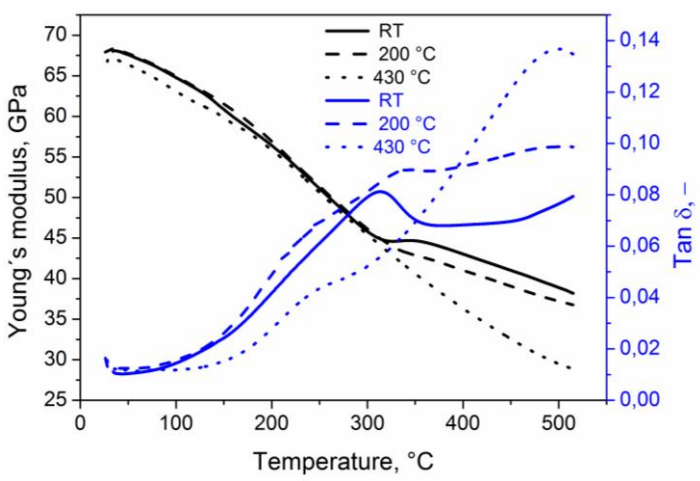


Figure 6: Temperature evolution of Young`s modulus and internal damping (tan δ) of as-forged samples forged at RT, 200 and 430 °C (determined by DMA)

The temperature dependency of relative electrical resistance (R) of the samples forged at different temperatures is shown in **Fig. 7**. After heating and cooling during measurement, R decreases significantly for the samples forged at RT and 200 °C. This

indicates better electric conductance due to the creation of am-Al_2O_3/ am-Al_2O_3 bonding between original powder particles. Conversely, R of the sample forged at 430 °C does not change significantly after heating and cooling during measurement.

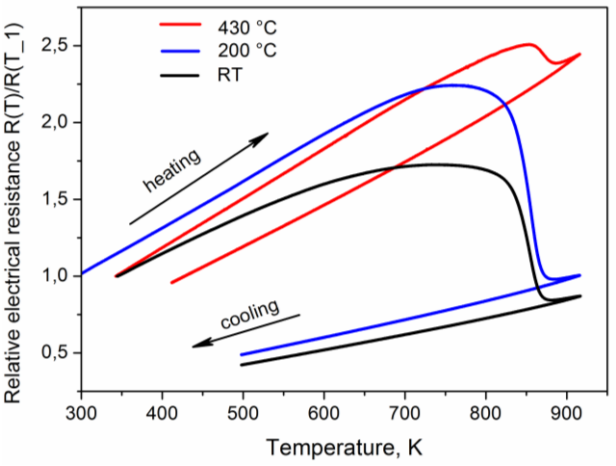


Figure 7: Electrical resistance as a function of temperature for the samples forged at forged at RT, 200 and 430 °C.

Knowledge of formation of interfacial bonding between am-Al_2O_3 native layers on as-atomized Al powders in cold compacted Al powders is of paramount importance. The technology of cold forging has the great potential for consolidation of rapidly solidified Al powder and UFG PM Al metal matrix composites, where undesired microstructural changes related to devitrification, grain coarsening and powder oxidation can be avoided to a large extent.

CONCLUSIONS

Sound Al powder compacts are successfully consolidated by QIF in the temperature range from RT to 430 °C. Within the limitations of this paper, the following conclusions can be made:

- The materials forged at RT and 100 °C show poor strengths and ductility.
- The strengths and ductility increase with increasing forging temperature. In the meantime fracture behavior changes from brittle to ductile character.
- The mechanical properties of materials forged at ≤ 200 °C significantly improve after annealing at 300 °C for 2 h. This is attributed to formation of interfacial bonding between am-Al_2O_3 native layers on as-atomized Al powders.
- The strength of am-Al_2O_3 / am-Al_2O_3 interfacial bonding is the function of forging temperature and is independent of forging pressure.
- DMA is found to be appropriate technique to pursue the changes in mechanical behavior of cold forged Al powder.

Acknowledgements

Financial support from the SRDA APVV-0556-12 project, the SAS-NSC JRP 2011/06 project, the ITMS 26240220088 and ITMS 26240120020 projects, the CONICET-SAS RD Nº 182/13 project and the VEGA 2/0025/14 project is gratefully acknowledged.

REFERENCES

[1] M. Balog, F. Simancik, M. Walcher, W. Rajner, C. Poletti, Mater. Sci. Eng.: A 529 (2011) 131-137.

[2] M. Balog, P. Krizik, M. Nosko, Z. Hajovska, M.V. Castro Riglos, W. Rajner, D.S. Liu, F. Simancik, Mater. Sci. Eng.: A 613 (2014) 82-90.

[3] C. Poletti, M. Balog, F. Simancik, H.P. Degischer, Acta Mater. 58 (2010) 3781-3789.

[4] P. Krizik, M. Balog, E. Illekova, P. Svec Sr., I. Matko, M. Stepanek, M. Nosko, F. Simancik, J. Mater. Proc. Technol. 214 (2014) 1165-1172.

[5] P. Krizik, M. Balog, unpublished results

[6] A.C. Hall, D.J. Cook, R.A. Neiser, T.J. Roemer, D.A. Hirschfeld, J. Therm. Spray Techn. 15 (2006) 233-238.

[7] R. Huang, M. Sone, W. Ma, H. Fukanuma, Surf. Coat. Tech. 261 (2015) 278-288.

[8] S.H. Zahiri, D. Fraser, M. Jahedi, J. Therm. Spray Techn. 18 (2009) 16-22.

[9] F. Gärtner, T. Stoltenhoff, J. Voyer, H. Kreye, S. Riekehr, M. Koçak, Surf. Coat. Tech. 200 (2006) 6770-6782.

[10] M Balog, T. Hu, P. Krizik, B. Saller, H. Yang, M.V.C. Riglos, J.M. Schoenung, E.J.Lavernia, On the thermal stability of ultrafine-grained Al stabilized by in-situ amorphous Al_2O_3 network, unpublished results.

UTJECAJ FINOĆE PREĐE I DUBINE KULIRANJA PRI PLETENJU NA RASTEZNA SVOJSTVA FINIH ŽENSKIH ČARAPA

THE INFLUENCE OF YARN FINENESS AND SINKING DEPTH OF KNITTING ON TENSILE PROPERTIES OF FINE WOMEN'S HOSIERY

Miloš Lozo[1], Ivan Kraljević[2], 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

Technical paper / Stručni rad

Sažetak

Na čaraparskom automatu promjera cilindrične iglenice 100 mm (4e″) koji je pleo sa 400 igala izrađeni su uzorci finih ženskih čarapa s četiri finoće multifilamentne PA pređe finoće 13 dtex f 5, 17 dtex f 5, 22 dtex f 7 i 33 dtex f 10. Sa svakom finoćom pređe izrađeni su uzorci čarapa pri četiri dubine kuliranja jediničnih iznosa u računalnom programu 400, 550, 700 i 850. U svim su uzorcima analizirani parametri strukture pletiva i mjerena rastezna svojstva pletiva. Prilikom rastezanja pletiva određeno je područje elastičnosti pletiva, početka trajne deformacije i prekidne istezljivosti pletiva. Mjerena je istezljivost pletiva u smjeru redova očica ili tzv. poprječna istezljivost čarape i istezljivost u smjeru nizova očica, ili uzdužnom smjeru čarape. Finoća pređe i dubina kuliranja značajno utječu na rastezna svojstva čarapa.

Ključne riječi: *čarapa, ženska, fina, PA, struktura, rastezanje*

Abstract

On a sock-knitting machine with diameter of cylindrical needle bed 100 mm (4e″) that knitted with 400 needles, samples of fine women's hosiery were made from four PA filament yarns in counts 13 dtex f 5, 17 dtex f 5, 22 dtex f 7 and 33 dtex f 10. Each type of yarns was used to make hosiery samples with four sinking depths of unit values in a computer program 400, 550, 700 and 850. For all the samples, parameters of yarn structure were analyzed and elongation properties of knitted fabrics were measured. During the elongation of yarn, areas of yarn elasticity, beginning of permanent deformation and elongation at break were measured. Elongation of yarn in the course direction, i.e. transverse hosiery elongation and elongation of yarn in the wale direction, or longitudinal direction of hosiery were measured. Yarn fineness and sinking depth significantly influence the elongation properties of hosiery.

Keywords: *hosiery, fine, women's, polyamide, elongation*

Corresponding author: Zlatko Vrljičak, zlatko.vrljicak@ttf.hr

UVOD

Fine ženske čarape se izrađuju na čaraparskim automatima posebne konstrukcije. To su kružnopletaći strojevi malog promjera cilindrične iglenice, najčešće 90 do 125 mm, (3 ½ do 5e˝). U osnovi, čarape su namijenjene odraslim osobama pa se veoma često izrađuju na automatima promjera cilindra 100 mm, (4e˝) koji pletu s 400 igala, tj. imaju finoću E32, tabela 1. Na ovakvom automatu čarapa se isplete za 120 do 300 s, što ovisi o konstrukcijskom obliku čarape i nizu tehnoloških parametara. Nakon procesa pletenja čarapu je potrebno u šivaonici doraditi, a kod izrade čarapa s gaćicama spajaju se dvije nogavice čarapa bez ili s različitim umetcima. Nakon procesa šivanja slijedi proces oplemenjivanja gdje se čarape boje i glačaju, [1-3].

Tablica 1: Odnos promjera cilindra, finoće i broja igala kod jednocilindričnih čaraparskih automata namijenjenih izradi finih ženskih čarapa [4]

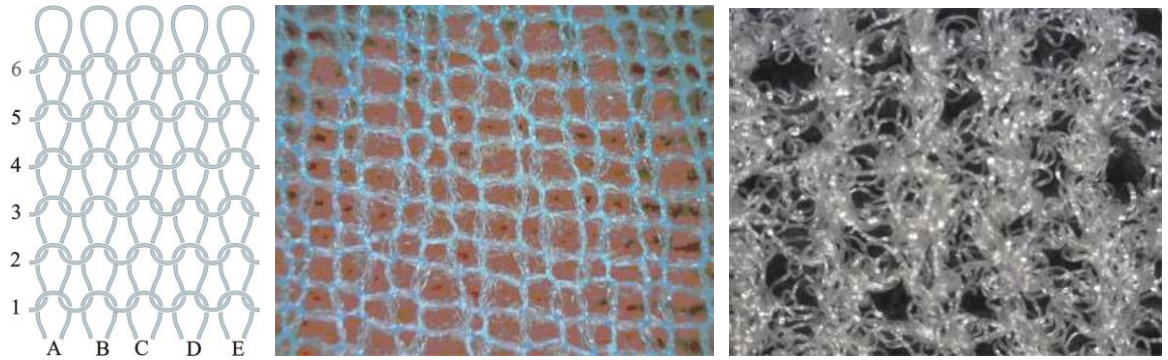
Finoća automata, E	**Broj igala u automatu**					
	Promjer cilindra, (približni)					
	mm → 90	**95**	**100**	**110**	**115**	**125**
	inč → 3 ½	**3 ¾**	**4**	**4 ¼**	**4 ½**	**5**
24	260/264	284	304			376
26	280		328			408
28	306	330	340	376	396	440
30	330	354	376	400	424	472
32	352	376	400/402	432	452	500
34	370	400	422		480	
36		424				
38		448		512		

Fine ženske čarape najčešće se izrađuju s tri vrste niti ili pređa, [5-7]:
1. poliamidnim (PA) filamentnim nitima,
2. poliesterskim (PES) filamentnim nitima,
3. elastanskim nitima.

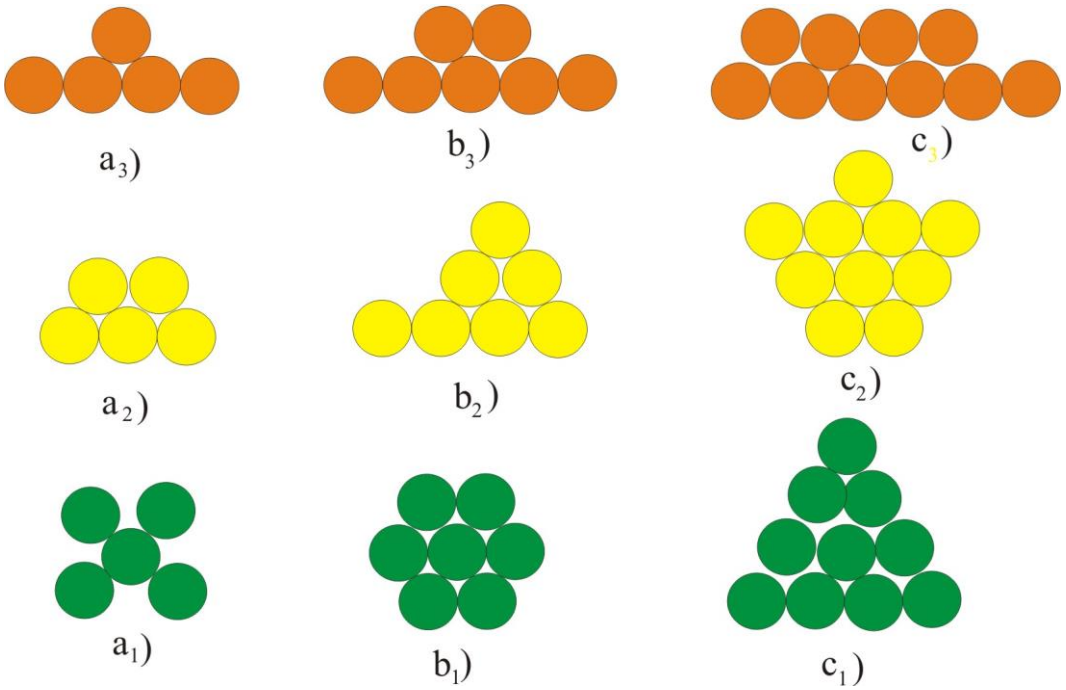
Već prema namijeni čarape, koriste se različite kombinacije primjene navedenih niti. Pri izradi jednostavnijih i jeftinijih čarapa koristi se samo jedan sirovinski sastav za izradu navedenih čarapa, najčešće samo PA filamentne niti, rjeđe PES niti, slika 1. Zbog udobnog prilijeganja čarape uz nogu i udobnosti pri nošenju, pored PA filamentne niti koriste se i različite elastanske niti, (npr. Lycra). Elastanska se nit može uplesti u svaki red pored PA filamentne niti ili se upliće samo u pojedine redove, ili na pojedinim dionicama čarape. Prilikom projektiranja strukture i rasteznih svojstava čarape na pojedinim njenim mjestima, projektant će iskoristiti rastezna svojstva PA i elastanskih pređa i ugraditi ih u određenom iznosu u pojedine dijelove čarape. Udio elastanske niti značajno određuje rastezna svojstva čarape, odnosno stlačivost (kompresibilnost) čarape na nogu, a time i udobnost nošenja čarape.

Jedna od zadaća čarape je da zaštiti nogu od vanjskih utjecaja, u prvom redu hladnoće i vjetra. Zbog toga je struktura filamentnih pređa za izradu čarapa drugačija, slika 2, od strukture filamentnih pređa za izradu odjeće: majica, košulja, haljina, suknji, elastičnih hlača i dr. Filamentne pređe za izradu čarapa izgrađene su iz više vlakana. Finoća i broj vlakana određuju finoću filamentne pređe. Međutim, s brojem uvoja se određuje struktura filamentne pređe. Veći broj vlakana u filamentnoj pređi daje bolju popunjenost pređe i veću udobnost pri nošenju čarape. Međutim, pređa koja ima veći broj vlakana

stvara više poteškoća i zastoja u procesu pletenja, a time i znatno više pogrešaka, gubitaka i otpada pri pletenju. Zbog toga je potrebno naći optimalan broj vlakana koji izgrađuje pojedinu filamentnu pređu. Na tržištu postoje različite finoće filamentnih pređa s različitim brojem vlakana. Za izradu finih ženskih čarapa često se koriste filamentne pređe finoće 10 do 72 dtex. Finije se čarape izrađuju pređama finoće 13, 17, 22, 33, 36 ili 44 dtex. U ovim pređama može biti 5 do 37 vlakana koja su najčešće okruglog poprečnog presjeka i finoće 2,5 do 3,5 dtex [8,9].



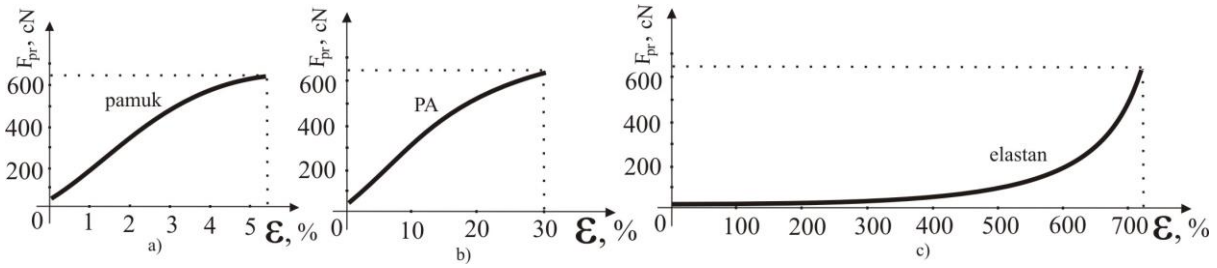
Slika 1. Temeljna struktura jednostavne fine ženske PA čarape; a) glatki kulirni desno-lijevi preplet koji se koristi pri izradi čarape, b) položaj PA filamentne niti u temeljnoj strukturi čarape – istegnuta struktura i c) položaj niti u skupljenoj čarapi



Slika 2. Različiti položaji vlakana u filamentnoj pređi; a) s pet vlakana, b) sa sedam vlakana i c) sa deset vlakana; 1 – teorijski idealan položaj, 2 – prihvatljiv položaj pri uzdužnom opterećenju i 3 – prihvatljiv položaj pri poprečnom opterećenju

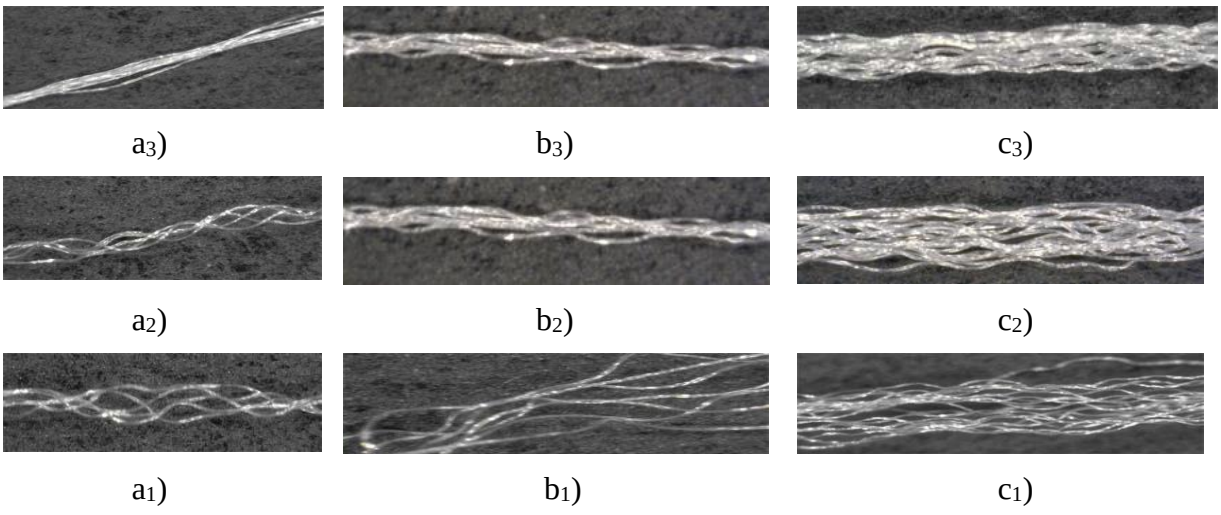
Postoji više načina izrade filamentnih pređa za izradu čarapa. Klasične filamentne pređe se izrađuju s veoma malo uvoja, najčešće do 50 uvoja/m, ili bez uvoja, tj. vlakna se ne uvijaju prilikom izgradnje pređe. U ovom slučaju, pređa u pletivu nije kompaktna već

rastresena po površini koju pokriva, slika 1c. Na taj način vlakna imaju veću površinu nalijeganja na nogu, stvaraju veći površinski koeficijent trenja i veću udobnost pri nošenju. Za izgradnju drugog oblika pređe koriste se znatno finija vlakna, često finoće 1,5 do 2,5 dtex, kojih u jednoj pređi ima veći broj. Da vlakna ne bi stvarala probleme pri pletenju, pređe se svako 10, 15, 20 ili 25 mm prividno slijepe i tako upliću u red očica. PA filamentne pređe za izradu čarapa imaju prekidnu istezljivost 25 do 35 %, a elastanske pređe 200 do 900 %. S ovakvim se pređama može ostvariti različita istezljivost i kompresibilnost čarapa na nogu. Pri izradi klasičnih pamučnih kratkih čarapa koriste se pamučne pređe prekidne istezljivosti oko 5 %, slika 3.



Slika 3. Rastezna svojstva pređa u izradi čarapa: a) pamučne pređe koje se koriste u izradi kratkih čarapa, b) PA filamentne pređe za izradu finih ženskih čarapa i c) elastanske pređe

Prilikom projektiranja fine ženske čarape konstruktor ili projektant treba poznavati izmjere noge za koju je čarapa namijenjena i uskladiti izmjere s veličinama koje se nalaze u standardu. Da bi čarapa bila funkcionalan proizvod, projektant također treba poznavati strukture i u prvom redu rastezna svojstva pređa s kojima želi izrađivati fine čarape. Vlakna koja izgrađuju pređu mogu biti glatka ili teksturirana, tj. blago valovita. Pojedine se strukture pređa koriste za izradu čarapa određene namijene, slika 4.



Slika 4. Različiti oblici struktura pređa za izradu finih ženskih čarapa: a) PA filamentna pređa finoće 13 dtex izgrađena s pet vlakana, b) PA filamentna pređa finoće 22 dtex izgrađena sa sedam vlakana, c) PA filamentna pređa finoće 44 dtex izgrađena sa sedamnaest vlakana; 1 – pređe u opuštenom stanju, 2 – pređe uzdužno istegnute u području elastičnosti i 3 – pređe uzdužno istegnute na rubnom području elastičnosti

Struktura i rastezna svojstva pređa osnovni su parametri pri projektiranju finih ženskih čarapa. Značajke pređa treba uskladiti s konstrukcijskim značajkama stroja kako bi se izradila čarapa određene odjevne veličine i udobnosti pri nošenju. Na jednom čaraparskom automatu moguće je u različitim prepletima plesti filamentnim pređama određenih finoća, struktura i rasteznih svojstava. Kad se izrađuje čarapa s jednom finoćom filamentne pređe tada je potrebno na različitim dijelovima čarape dobiti određene širine pletiva koje bi udobno obuhvatile nogu. Pored različitih širina u jednoj čarapi potrebno je dobiti i određenu istezljivost čarape koja se najčešće ostvaruje primjenom određenog prepleta i regulacijom dubine kuliranja na stroju. Prema tome, finoća i rastezna svojstva filamentne pređe te vrsta prepleta i dubina kuliranja osnovni su parametri kojima se određuju rastezna svojstva čarape u upotrebi. Zbog toga se u eksperimentalnom dijelu ovog rada istražuje utjecaj finoće pređe i dubine kuliranja na rastezna svojstva čarapa.

EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ovih istraživanja je da se dođe do podataka koliko finoća i struktura PA filamentne pređe i dubina kuliranja utječu na strukturu i rastezna svojstva fine ženske čarape. Za optimiranje eksperimenta potrebno je uskladiti broj varijabli. Za izradu uzoraka čarapa izabran je stroj koji je svakodnevno u pogonskoj proizvodnji. Jednostavniji oblici finih ženskih čarapa koje se nalaze na tržištu u slobodnoj prodaji izrađuju se u glatkom kulirnom desno-lijevom prepletu, slika 1a. Za provedbu eksperimenta također je korišten ovaj preplet. Čarape se proizvode filamentnim PA pređama različitih finoća i struktura. U provedbi ovog eksperimenta korištene su četiri različite finoće PA pređa i četiri dubine kuliranja.

ZNAČAJKE STROJA ZA IZRADU UZORAKA

U svijetu se najviše izrađuje finih ženskih čarapa na čaraparskom automatu promjera cilindrične iglenice 100 mm, (4e˝). Automati su različitih proizvođača i konstrukcijskih značajki. Za ova istraživanja korišten je sličan čaraparski automat koji je pleo sa četiri pletaća sustava, tabela 2. 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 uvjetne debljine pređe za pletenje, tj. na ovakvim je automatima preporučljivo izrađivati finu žensku čarapu s nitima uvjetne debljine 0,05 do 0,1 mm, odnosno finoćama 13 do 72 dtex. Pri izradi fine ženske čarape često se koristi jedna pređa i različite dubine kuliranja. U ovom je slučaju veoma otežano uzimanje uzoraka iz čarapa i mjerenje njihove istezljivosti jer se na maloj površini pletiva miješaju dvije ili tri različite gustoće pletiva koje su dobivene pri određenim dubinama kuliranja. Zbog toga su za ova istraživanja izrađivani uzorci čarapa s jednom dubinom kuliranja. Uzorci cjevastih pletiva ili čarapa su duljine 40 do 80 cm i pogodni su za različite analize.

Tablica 2: Značajke čaraparskog automata na kojem su izrađivani uzorci za fine ženske čarape

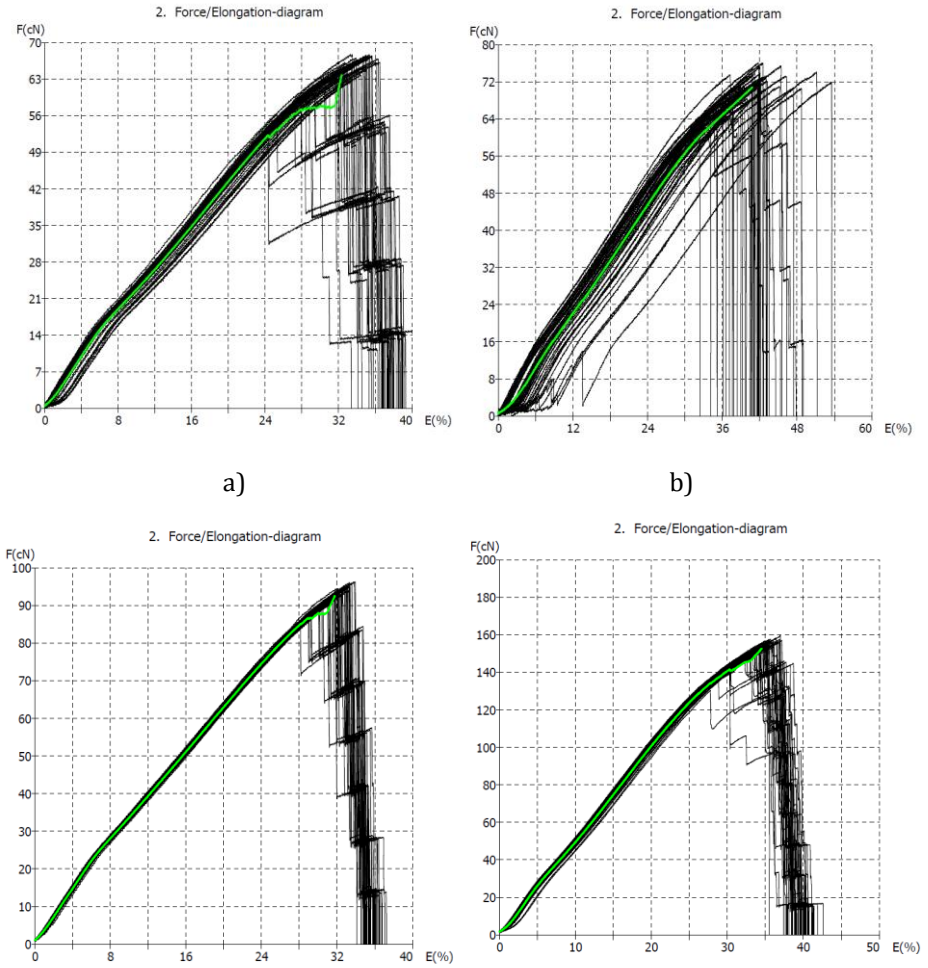
Finoća automata, E	Promjer cilindra mm	e“	Broj pletaćih sistema, S	Broj igala, N_i	Radna brzina cilindra, min^{-1}
32	100	4	4	400	250 do 700

ZNAČAJKE PREĐA ZA IZRADU UZORAKA

Za pletenje su korištene PA filamentne pređe četiri različite finoće. Svaka pređa ima svoje značajke, tabela 3. Najfinija pređa ima finoću 13 dtex, a najgrublja 33 dtex. Pređa finoće 13 dtex izgrađena je s pet vlakana (f – fibrila) približno okruglog poprečnog presjeka, promjera 0,018 mm. Grublje pređe izgrađuje 7 ili 10 vlakana debljine 0,020 i 0,022 mm. Sa svakom pređom izrađena su četiri uzorka pletiva pri različitim dubinama kuliranja. Stroj radi u CAD/CAM sustavu u kojem najmanja dubina kuliranja iznosi 400, a najveća 850 jedinica. Uzorci izrađeni s najmanjom dubinom kuliranja imaju u sebi oznaku C, a s najvećom oznaku O. Rastezna svojstva pređa prikazana su na slici 5 i u tabeli 4.

Tablica 3: Značajke PA filamentnih pređa za izradu uzoraka

Dubina kuliranja →			400	550	700	850
Finoća pređa	Debljina vlakna, mm	Uvjetna debljina pređe, mm	Oznaka uzoraka			
13 dtex f 5	0,018	0,054; (0,040)	1 X C	1 X Z	1 X P	1 X O
17 dtex f 5	0,020	0,060; (0,045)	2 X C	2 X Z	2 X P	2 X O
22 dtex f 7	0,020	0,060; (0,053)	3 X C	3 X Z	3 X P	3 X O
33 dtex f 10	0,022	0,088; (0,070)	4 X C	4 X Z	4 X P	4 X O



Slika 5. Dijagrami rasteznih svojstava poliamidnih filamentnih pređa za izradu uzoraka: a) 13 dtex f 5, b) 17 dtex f 5, c) 22 dtex f 7 i d) 33 dtex f 10

Na dijagramima rasteznih svojstava pređa je uočljiva nejednoličnost pređe i prekid pojedinih vlakana. Najveća neujednačnost ili slaba kompaktnost je kod pređe finoće 17 dtex f 5 koja se očituje u najvećem prekidnom istezanju i njegovoj varijaciji te iznosi 40,8±1,2 %. Potom po nejednoličnosti slijedi najfinija pređa koja ima finoću 13 dtex f 5, čija prekidna istezljivost iznosi 32,6±0,8 %. Pređe finoće 22 dtex f 7 i 33 dtex f 10 su znatno jednoličnije i kompaktnije pa imaju znatno manju varijaciju prekidne istezljivosti. Pređe imaju veoma maleni broj uvoja pa je uobičajeno navesti da su pređe bez uvoja. U ovom slučaju vlakna su veoma slobodna. Kad se pređa položi na ravnu podlogu i na pređu ne djeluju rastezne sile tada su vlakna znatno odvojena jedna od drugih, slika 4. Kad na pređu djeluje rastezna sila uzduž vlakana tada se vlakna približe i često dotiču jedno drugo. Pri izradi čarapa, pređe oblikuju očice koje imaju oblik slova Ω pa na nju djeluju različite rastezne sile. Već prema kontaktnom mjestu vlakna zauzimaju veoma teško definirani položaj u strukturi čarapa, slika 2. Kod različitih opterećenja pređe pri pletenju, (a na osnovi slike 2) izračuna se uvjetna debljina ili promjer pređe koji iznosi 0,054 do 0,088 mm. Ako bi pređa bila monofilamentna tada bi uvjetni promjer bio 0,040 do 0,070 mm.

Dijagrami sila-istezanje pređe (slika 5) jasno prikazuju mjesta prekida pojedinih vlakana pa je posljednji dio krivulje pilastog oblika. Tako se iz dijagrama može očitati iz koliko je vlakana pređa sastavljena. Navedene značajke pređa osnovni su parametri koji koriste u teorijskim istraživanjima povezanosti rasteznih svojstava pređa i čarapa sjedinjeni određenim prepletom.

Tablica 4: Statističke značajke poliamidnih filamentnih pređa za izradu uzoraka čarapa

Značajke pređe	**Uzorci**			
	13	**17**	**22**	**33**
Finoća pređe, dtex	13,1±0,3	16,7±0,4	21,6±0,5	33,6±0,8
Prekidna sila, cN	64±1	71±1	93±1	152±2
Prekidna istezljivost, %	32,6±0,8	40,8±1,2	31,8±0,4	34,5±0,5
Rad do prekida, cN·cm	576±24	768±27	803±18	1466±41
Prekidna čvrstoća, cN/tex	49	42	43	44

REZULTATI MJERENJA PARAMETARA STRUKTURE PLETIVA

Za pletenje uzoraka finih ženskih čarapa su korištene četiri PA filamentne pređe finoće 13, 17, 22 i 33 dtex. Sa svakom pređom su izrađena po četiri temeljna uzorka. Svaki je uzorak izrađen pri drugoj dubini kuliranja koje su iznosile 400, 550, 700 i 850 jedinica (orijentacijski bezdimenzijski broj u računalnom programu), [10]. Prema tome, izrađene su četiri grupe uzoraka sa četiri finoće pređa ili ukupno 16 temeljnih uzoraka. U svakom uzorku pleteno je po pet komada čarapa, odnosno ukupno je ispleteno 80 komada čarapa koje su gotovo sve potrgane u analizi pletiva i pri mjerenju rasteznih svojstava pletiva, tabela 5.

Tablica 5: Parametri strukture pletiva izrađenih uzoraka finih ženskih čarapa

T_t dtex	h_k	m, g/m²	$Š_p$, mm	d_{pl}, mm	D_v, oč./cm	D_h, oč./cm	C	A, mm	B, mm	S, mm²	D, oč/cm²	ℓ, mm	L, mm
13	400	44	67	0,29	50,4	29,9	0,59	0,34	0,20	0,066	1505	1,82	2739
13	550	45	72	0,31	46,5	27,8	0,60	0,36	0,22	0,077	1291	2,14	2763
13	700	38	75	0,33	34,6	26,7	0,77	0,38	0,29	0,108	922	2,54	2342
13	850	39	78	0,34	33,2	25,6	0,77	0,39	0,30	0,117	851	2,91	2476
17	400	53	77	0,31	56,5	26,0	0,46	0,39	0,18	0,068	1469	1,84	2703
17	550	51	78	0,33	46,0	25,6	0,56	0,39	0,22	0,085	1179	2,17	2558
17	700	49	79	0,35	38,0	25,3	0,67	0,40	0,26	0,104	963	2,50	2408
17	850	47	80	0,37	32,2	25,0	0,78	0,40	0,31	0,124	805	2,89	2326
22	400	61	81	0,32	56,5	24,7	0,44	0,41	0,18	0,072	1396	1,78	2485
22	550	58	82	0,35	45,0	24,4	0,54	0,41	0,22	0,091	1097	2,10	2304
22	700	51	80	0,36	32,9	25,0	0,76	0,40	0,30	0,121	824	2,49	2052
22	850	51	83	0,37	29,7	24,1	0,81	0,42	0,34	0,140	715	2,86	2045
33	400	84	95	0,38	62,4	21,1	0,34	0,48	0,16	0,760	1315	1,74	2288
33	550	78	95	0,41	46,0	21,1	0,46	0,48	0,22	0,103	968	2,15	2081
33	700	72	96	0,43	36,1	20,8	0,58	0,48	0,28	0,133	751	2,57	1930
33	850	66	96	0,45	28,9	20,8	0,72	0,48	0,35	0,166	601	2,88	1731

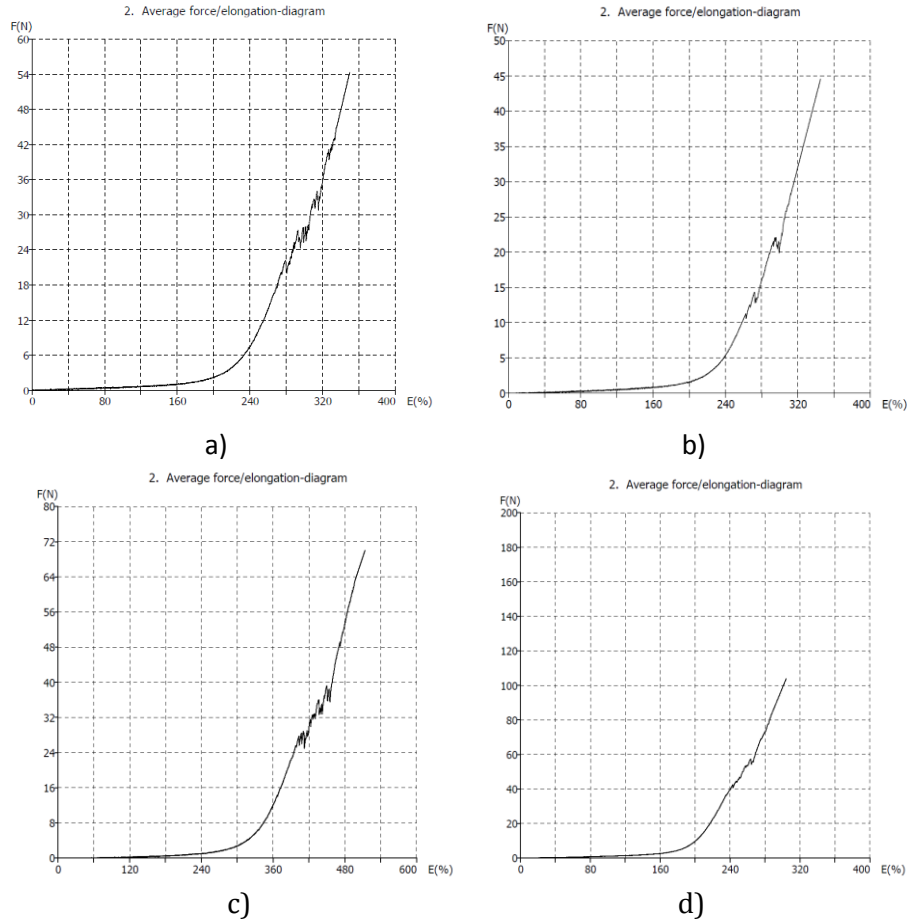
Gdje je: T_t – finoća pređe, dtex, h_k – dubina kuliranja, bezdimenzijski broj, m - plošna masa pletiva u čarapi, g/m², $Š_p$ – širina pletiva, mm, d_{pl} – debljina pletiva, mm, D_h – zbijenost očica u redu pletiva, oč./cm, D_v – zbijenost očica u nizu pletiva, oč./cm, C – koeficijent zbijenosti očica, A - korak očice, mm, B – visina reda očica, mm, S – površina očice, mm², D – broj očica na osnovnoj jedinici površine, oč./cm², ℓ - utrošak niti u očici, mm, L - utrošak niti u osnovnoj jedinici površine, mm/cm²

Automat na kojem su izrađivane čarape ima promjer cilindrične iglenice 100 mm ili opseg oko 315 mm. Na ovolikoj veličini cilindra dobivene su čarape različitih širina. Najuža čarapa ima širinu 67 mm x 2 (cjevasti oblik) i dobivena je pri pletenju s pređama finoće 13 dtex i dubini kuliranja 400. Najširа čarapa dobivena je pri pletenju s najgrubljom pređom, tj. pređom finoće 33 dtex i dubinom kuliranja 850, i iznosi 96 mm x 2, (gotovo je širina čarape jednaka promjeru cilindra). Plošna masa čarapa se nalazi u rasponu od 38 do 84 g/m², a debljina pletiva u čarapi od 0,29 do 0,45 mm. Da se pokaže o koliko se finoj strukturi pletiva radi navode se podaci pletiva vezani za jednu očicu. Utrošak niti za oblikovanje jedne očice iznosi 1,74 do 2,91 mm pri čemu površina očice iznosi 0,066 do 0,166 mm², odnosno pletivo ima 601 do 1505 oč./cm², ili se uplete 1731 do 2739 mm pređe u cm² pletiva. Ovakva se pletiva u svijetu trenutačno smatraju najfinijim pletivima i za analizu parametara njegove strukture analitičar operativac treba imati ogromno iskustvo kako bi mogao kvalitetno obaviti analizu.

REZULTATI I RASPRAVA MJERENJA ISTEZLJIVOSTI ČARAPA

Prilikom upotrebe čarapa najznačajnija je istezljivost ili produljenje pri djelovanju rastezne sile u smjeru redova očica ili tzv. poprječna istezljivost, slika 6 i tabela 6. Ona je značajna kad se čarapa navlači na nogu. Ništa manje nije značajna istezljivost čarape u smjeru nizova očica ili istezljivost uzduž čarape, tabela 7. Njena je glavna poveznica s tjelesnom visinom osobe koja nosi čarapu kao i s odjevnom veličinom čarape. Međutim, u upotrebi prilikom dugotrajnog nošenja značajna je sferna istezljivost čarape koja plošno pritišće nogu i bitni je parametar ocjene udobnosti čarape pri nošenju. Na osnovi

sferne istezljivosti čarape određuje se stlačivost ili kompresibilnost čarape. Ovaj je parametar značajan kod upotrebe mnogih čarapa, npr. čarapa posebne namijene: za vojnike i sportaše (nogometaše, rukometaše, odbojkaše, skijaše i dr.), za terapeutske svrhe (unesrećeni pacijenti koji su često u komatoznom stanju), medicinske primjene (prevencija ili zaštita proširenih vena), [11,12].



Slika 6. Dijagrami rasteznih svojstava finih ženskih čarapa: a) finoća pređe 13 dtex f 5, dubina kuliranja 400, poprečni smjer, b) finoća pređe 13 dtex f 5, dubina kuliranja 400, uzdužni smjer, c) finoća pređe 33 dtex f 10, dubina kuliranja 850, poprečni smjer i d) finoća pređe 33 dtex f 10, dubina kuliranja 850, uzdužni smjer

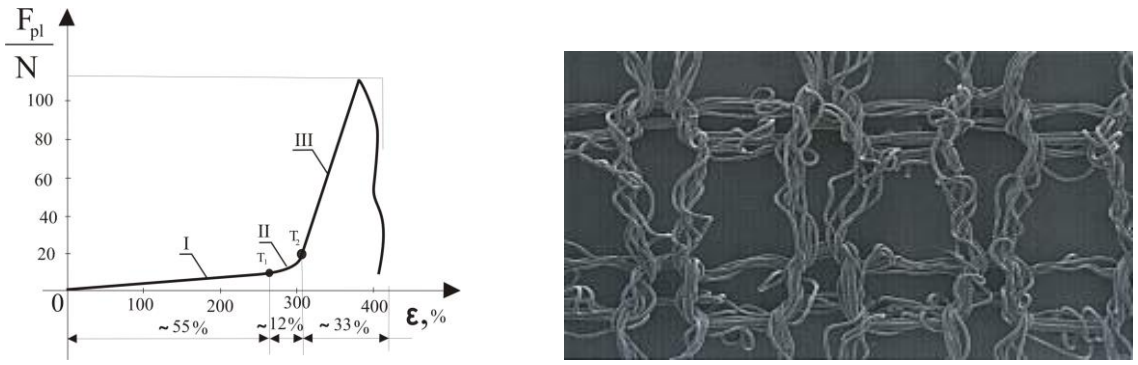
U ovim istraživanjima mjerena je istezljivost čarape u smjeru redova i smjeru nizova očica. Za sva mjerenja uzorci su bili širine 50 mm i duljine 150 mm s tim da je razmak između čeljusti na kidalici iznosio 75 mm. Na slici 6 prikazane su srednje vrijednosti trganja nekoliko osnovnih uzoraka pletiva. Iz dijagrama su očitane tri značajnije vrijednosti kod istezanja čarape [13]. Prvi, linearni dio dijagrama do točke T_1 predstavlja elastično područje (ε_e) i kod ovakvih struktura zauzima oko 55 % ukupne istezljivosti pletiva, slika 7. Drugi dio dijagrama od točke T_1 do točke T_2 predstavlja granično područje ili dio koji povezuje elastično područje i područje trajne deformacije te kod ovakvih struktura zauzima oko 12 % udjela. Treći dio dijagrama je od točke T_2 do točke prekida i predstavlja trajnu ili plastičnu deformaciju (ε_p). U ukupnoj istezljivosti ovaj udio iznosi oko 33 %. Prilikom istezanja i u trenutku trganja pletiva kidalica registrira duljinu istezanja pri prekidu (ε_t) i taj podatak često nije diskutabilan. Međutim, nije uvijek jednostavno i precizno odrediti ili procijeniti područje elastičnosti, tj. točku T_1 i početak trajne deformacije, tj. točku T_2. Kod različitih struktura pletiva pa tako i kod finih ženskih čarapa ovo područje, tj. granično područje elastičnosti i područje početka

trajne deformacije još uvijek nije dovoljno istraženo. Za navedene točke procijenjeni su iznosi i navedeni u tabeli 6 i tabeli 7.

Tablica 6: Rezultati istezljivosti pletiva finih ženskih čarapa u smjeru redova očica – poprečno

Finoća pređe	Dubina kuliranja	ε_{ep}, %	$\Delta\varepsilon_{ep}$, %	ε_{pp}, %	$\Delta\varepsilon_{pp}$, %	$\Delta\varepsilon_{pp} - \Delta\varepsilon_{ep}$ %	ε_{tp}, %	$\Delta\varepsilon_{tp} - \Delta\varepsilon_{pp}$ %
13	400	200	57	220	63	6	350	37
13	550	230	51	270	60	9	447	40
13	700	350	63	450	81	18	554	19
13	850	420	65	520	81	16	645	19
17	400	180	57	210	66	9	317	34
17	550	250	53	300	63	11	473	37
17	700	280	52	340	63	11	537	37
17	850	320	52	420	68	16	620	32
22	400	150	51	180	61	10	293	39
22	550	210	54	250	65	10	386	35
22	700	240	48	330	65	18	504	35
22	850	320	59	340	62	4	545	38
33	400	100	47	130	61	14	212	39
33	550	160	46	200	58	12	345	42
33	700	210	48	270	61	14	441	39
33	850	260	51	340	66	16	514	34
			53±3		65±3	12±2		35±3

Gdje je: ε_e – istezljivost pletiva do točke T_1, elastično područje, %; ε_p – istezljivost pletiva do točke T_2, do početka plastičnog područja, %; ε_t – istezljivost pletiva do trenutka trganja, %, $\Delta\varepsilon_e$ - udio elastičnog područja u odnosu na ukupno produljenje, %; $\Delta\varepsilon_p$ - udio do početka plastičnog područja u odnosu na ukupno produljenje, %; $\Delta\varepsilon_p - \Delta\varepsilon_e$ - udio između točke T_1 i T_2, %; $\Delta\varepsilon_t - \Delta\varepsilon_p$ - udio između točke prekida i T_2, % ; s indeksom *p* označen je smjer reda očica – poprečno, a u tabeli 7 uzdužni smjer je označen s indeksom *u*.



a) b)

Slika 7. Istezljivost čarapa; a) osnovni dijagram sila/istezanje kod finih ženskih čarapa i b) povećana struktura istegnutog pletiva u kojoj se vide položaji pet neupredenih vlakana u filamentnoj pređi

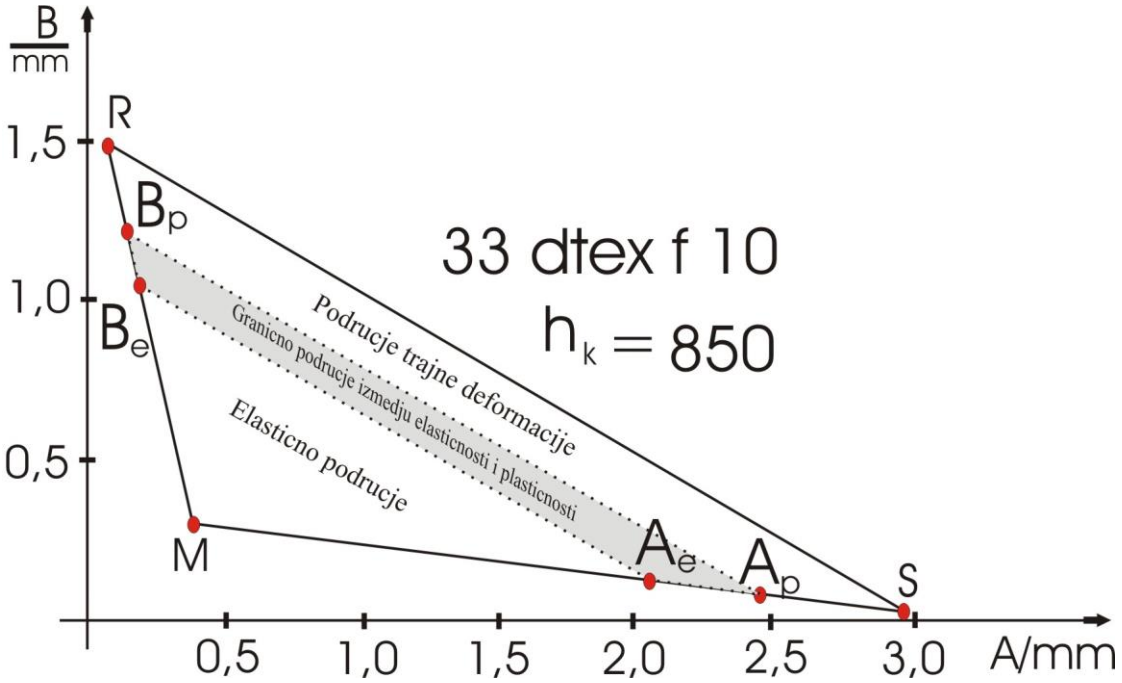
Tablica 7: Rezultati istezljivosti pletiva finih ženskih čarapa u smjeru nizova očica – uzdužno

Finoća pređe	Dubina kuliranja	ε_{eu}, %	$\Delta\varepsilon_{eu}$, %	ε_{pu}, %	$\Delta\varepsilon_{pu}$, %	$\Delta\varepsilon_{pu} - \Delta\varepsilon_{eu}$ %	ε_{tu}, %	$\Delta\varepsilon_{tu} - \Delta\varepsilon_{pu}$ %
13	400	200	58	220	64	6	345	36
13	550	240	58	280	67	10	416	33
13	700	240	59	280	69	10	407	31
13	850	240	60	280	70	10	400	30
17	400	220	58	260	69	11	378	31
17	550	220	52	280	66	14	425	34
17	700	220	56	280	71	15	393	29
17	850	220	56	280	71	15	395	29
22	400	220	59	280	76	16	370	24
22	550	220	61	260	72	11	362	28
22	700	180	53	220	65	12	338	35
22	850	180	52	220	64	12	344	36
33	400	200	50	240	60	10	397	40
33	550	180	48	220	59	11	373	41
33	700	180	52	220	63	11	348	37
33	850	180	59	220	72	13	304	28
			56±2		67±2	11±1		33±2

Osnovni problem pri mjerenju jednoosnog rasteznog opterećenja pletiva je veoma složeno mjerenje smanjenja širine uzorka pletiva s obzirom na povećanje duljine jer širina uzorka pletiva poprima valoviti oblik. Zbog ovog problema direktno se ne razmatra promjena širine pletiva već promjena veličine očice pri uzdužnom u poprječnom opterećenju. Na osnovi podataka veličine očice i veličine istezanja čarape izračuna se veličina očice u karakterističnim položajima, npr. pri kraju elastičnog područja, na početku područja plastičnosti i područja trganja čarape. Na osnovi dobivenih podataka tehnolozi u praksi aproksimativno grafički pomoću trokuta prikažu veličinu očice prilikom jednoosnog ili dvoosnog rasteznog opterećenja [14]. Na slici 8 prikazane su veličine očice prilikom istezanja u smjeru redova očica i u smjeru nizova očica. Na apscisi se nalaze vrijednosti koraka očice A, a na ordinati vrijednosti visine reda očica B. Točku M definiraju korak očice i visina reda očica u skupljenom pletivu, tj. M(A;B). Točka S se dobije pri istezanju pletiva do puknuća u smjeru redova. U ovom slučaju korak očice je najveći, a visina reda očica najmanja, tj. S(A_{max};B_{min}). Treća točka u trokutu (R) se dobije pri istezanju pletiva u smjeru nizova očica ili uzduž čarape. Ona je definirana najvećom visinom reda očica i najmanjim korakom očice, tj. R(B_{max};A_{min}). Prilikom istezanja pletiva u smjeru redova ili nizova, prvo se isteže pletivo u elastičnom području. U tom dijelu isteže se očica i filamentna pređa. Područje elastičnog istezanja prikazano je trokutom MA_eB_e. Pri daljnjem opterećenju pletiva ulazi se u granično područje koje dijeli elastično područje i područje trajne deformacije i opisno je trokutom MA_pB_p. Ukupna rastezna svojstva očice prikazana su trokutom MSR.

Pri konstrukciji analiziranog trokuta postoji nekoliko poteškoća. Prva je vezana za određivanje najmanje visine reda očica (B_{min}) prilikom istezanja pletiva u smjeru redova očica ili poprječnom smjeru. Općenito se smatra da je u tom trenutku visina reda očica oko 1,5 puta veća od debljine pređe. Međutim, pri izradi finih ženskih čarapa koriste se multifilamentne pređe čija vlakna nisu uzduž uvijena pa je veoma teško odrediti promjer, debljinu ili širinu pređe (slika 2 i 4) pri trganju pletiva. Kako se radi o

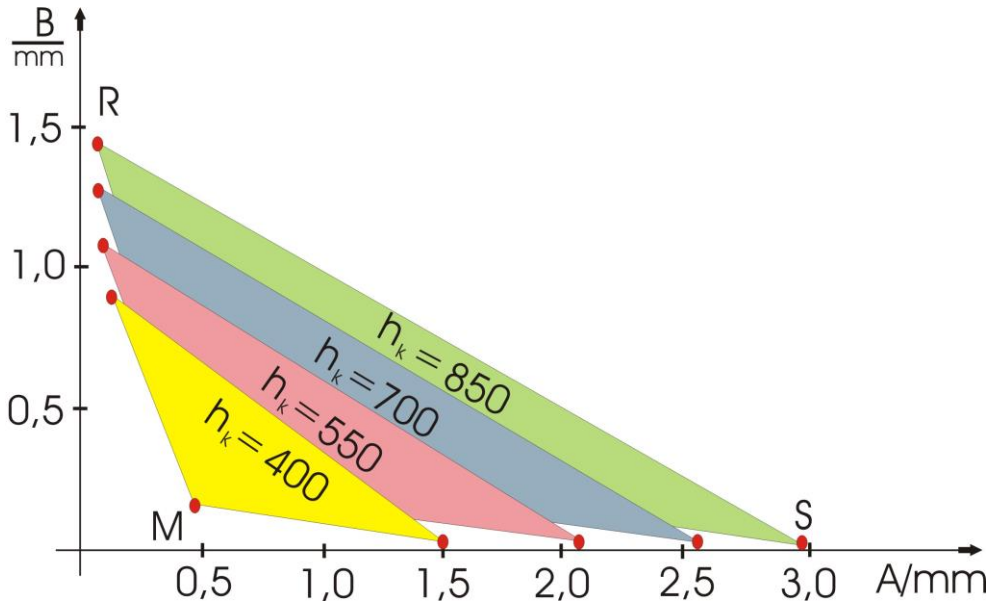
rasteznim svojstvima pletiva, aproksimira se okruglim poprečnim presjekom pređe monofilamentnog oblika. Također je veoma teško definirati najmanji korak očice (A_{min}) koji se pojavljuje prilikom istezanja čarape u smjeru nizova očica, ili uzdužno. I u ovom slučaju se pretpostavlja da je korak očice 3,5 puta veći od debljine pređe. Pored navedenih poteškoća također je diskutabilna linearnost promjene duljine i širine pletiva prilikom njenog jednoosnog opterećenja. Teorijski razmatrano pravac koji prolazi točkama M i S ne opisuje precizno istezljivost pletiva u smjeru redova i njegovo skraćivanje u smjeru nizova. Ista je situacija i prilikom istezanja pletiva u smjeru nizova očica i pravcem koji prolazi kroz točke M i R. Navedene poteškoće nije jednostavno definirati pri jednoosnom rasteznom opterećenju. Tehnolozi praktičari su svjesni navedenih poteškoća pa ih razborito zaobilaze ili racionalno izbjegavaju. Zbog toga se u posljednje vrijeme za ovakve strukture pletiva pokušavaju istovremeno mjeriti dvoosna rastezna svojstva.



Slika 8. Grafički prikaz istezljivosti očice; uzorak izrađen multifilamentnom pređom finoće 33 dtex f 10 pri dubini kuliranja 850; A – korak očice, mm, B – visina reda očica, mm; trokut MSR opisuje rastezna svojstva fine ženske čarape

Na sl. 9 prikazana su četiri trokuta kojima se opisuju rastezna svojstva čarapa izrađenih multifilamentnim pređama finoće 33 dtex f 10. Pri izradi čarapa s manjom dubinom kuliranja, npr. 400, dobije se čarapa koja ima najmanji utrošak niti za oblikovanje očice (ℓ=1,74 mm, tablica 5), a time i najmanja rastezna svojstva. Čarapa ima širinu 95 mm x 2 čija je poprječna elastičnost 100 %, tj. u elastičnom području čarapa se istegne do iznosa 190 mm x 2, ili do početka plastične deformacije do iznosa 220 mm x 2. Ovo je širina koja omogućava ženi da bez većih naprezanja navuče čarapu na nogu do koljena. S većom dubinom kuliranja, npr. 850, dobije se veći utrošak niti u očici koji iznosi (ℓ=2,88 mm) i omogućava veću istezljivost čarape koja u elastičnom području iznosi oko 260 %, odnosno čarapa se istegne do duljine 340 mm x 2 koja se uz ista opterećenja navlači do vrha natkoljenice. Prilikom navlačenja, čarapa se prvo isteže u smjeru redova očica ili poprječno pri čemu se uzdužno skraćuje. Kad je čarapa navučena na jedan dio noge tada

se povlači uzdužno i zbog elastičnosti sužava poprječno. Naizmjenično, poprječnim i uzdužnim istezanjem čarapa se navlači na nogu i zauzima određeni mobilni položaj. Da bi čarapa bila ugodna pri nošenju ona treba na svakom dijelu podjednako omatati i tiskati nožno tkivo. Ženska je noga nepravilnog valjkastog, stalno promjenjivog oblika na koji udobno treba prilijegati čarapa. Dio ukupne ocjene kvalitete čarape se odnosi na ocjenu udobnosti čarape u tzv. statičkom položaju, a drugi dio u mobilnom položaju. Pored prilijeganja i tlačenja čarape na nogu još mnogi objektivni i subjektivni, teško mjerljivi parametri utječu na ukupnu ocjenu udobnosti pri nošenju čarape. Pored pristajanja čarape uz nogu i udobnosti pri nošenju, čarapa treba imati nisku cijenu da bi bila prihvatljiva na tržištu.



Slika 9. Grafički prikaz istezljivosti očica različitih struktura finih ženskih čarapa; uzorci su izrađeni multifilamentnom pređom finoće 33 dtex f 10 pri različitim dubinama kuliranja (h_k); A – korak očice, mm, B – visina reda očica, mm.

ZAKLJUČAK

S četiri različite finoće multifilamentnih PA pređa i s četiri dubine kuliranja izrađeni su na jednom čaraparskom automatu uzorci finih ženskih čarapa s ciljem određivanja rasteznih svojstava čarapa. Nakon analiziranih uzoraka navode se osnovni zaključci.

1. Porastom broja finoće pređe za izradu čarapa povećava se i plošna masa pletiva u čarapama (ili masa čarape) koja iznosi 39 do 84 g/m^2. S pređom finoće 13 dtex f 5 izrađivani su uzorci čarapa plošne mase 39 do 45 g/m^2, a s pređom finoće 33 dtex f 10 uzorci čarapa plošne mase 66 do 84 g/m^2. Ovo je značajan podatak jer cijena čarape ovisi i o količini materijala koji izgrađuje čarapu.
2. Finoća pređe značajno utječe na širinu cjevastog oblika čarape koji iznosi 67 mm x 2 do 95 mm x 2.
3. Dubina kuliranja također značajno utječe na parametre strukture pletiva u prvom redu na utrošak niti u očici koji kod dubine kuliranja 400 iznosi najmanje 1,74 mm, a kod dubine kuliranja 850, najviše 2,91 mm.
4. Rastezna svojstva izrađenih uzoraka finih ženskih čarapa ovise o finoći mulitifilamentne pređe s kojom su čarape izrađene, i u prvom redu njenom prekidnom istezljivosti te dubini kuliranja s kojom su čarape izrađene. Mjerena je

istezljivost čarapa u smjeru redova očica ili poprječna istezljivost i istezljivost u smjeru nizova očica ili istezljivost uzduž čarape. Pri istezanju čarape određena su tri područja istezljivosti: elastično područje, područje trajne deformacije i granično područje koje povezuje elastično i plastično područje.

5. Elastičnost čarape u smjeru redova očica ili poprječna elastičnost čarape iznosi 100 do 420 % i ovisi o finoći pređe i dubini kuliranja s kojom je čarapa izrađena. Početak plastičnog područja počinje kod istezljivosti čarape od 130 do 520 %. Ova su dva područja značajna pri korištenju čarape. Prekidna istezljivost čarapa u smjeru redova očica je veoma velika i iznosi 212 do 645 %. Istezljivost čarapa u smjeru nizova očica ili istezljivost uzduž čarape nije distribuirana poput istezljivosti u smjeru redova očica. Elastičnost čarape u smjeru nizova očica iznosi 180 do 240 % i blago opada s porastom finoće filamentne pređe i nije toliko izražajno ovisna o dubini kuliranja. Istezljivost čarape u smjeru nizova do početka trajne deformacije iznosi 220 do 280 %, a do prekida 304 do 425 %. Ovo su ogromne istezljivosti koje treba prilagoditi u konstrukciji pojedine čarape i čarape pojedine odjevne veličine.

Poznavanje rasteznih svojstava pređa i struktura pletiva finih ženskih čarapa je osnovni preduvjet pri projektiranju kvalitetnih finih ženskih čarapa određenih oblika i veličina. Finoća i struktura filamentne PA pređe te dubina kuliranja bitno utječu na rastezna svojstva finih ženskih čarapa.

LITERATURA

[1] Modig N.: Hosiery Machines, Meisenbach, Bamberg 1988.
[2] Bašnec I.: Proces izrade finih ženskih čarapa, Tekstil 43(1994.) 5, 255-259
[3] 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
[4] Lozo, M. & Vrljičak, Z.: Rastezna svojstva finih ženskih čarapa s gaćicama, MATRIB 2014, International conference on materials, tribology, recycling, Urednik: Grilec, K., str. 278-288, ISBN 978-605-338-083-2, June 2014, Vela Luka, (2014)
[5] http://www.strumpfhosen.at/content/5-groessentabelle
[6] http://www.lycra.com/ger_g/home.aspx
[7] Oess, O.: Lycra Fiber T902C the Ideal Solution to Improve Comfort and Compliance of Medical Compression Products, 2nd International Congress on Healthcare and Medical Textiles, Urednik: Kumbasar, E.P.A., 215-224, ISBN 978-605-338-084-9, Izmir, September 2014, EgeMeditex, Izmir, (2014.)
[8] Čunko R. i Andrassy M.: Vlakna, Zrinski d.d., Čakovec, Zagreb 2005.
[9] Koslowski H.J.: Chemiefaser Lexikon, Detsche Fachverlag, Frankfurt am Main 2007.
[10] http://www.lonati.com/en-machines-item.asp?idf=2
[11] Vrljičak Z. & Kovač A.: Projektiranje i izrada kratkih čarapa, Tekstil, 60(2011)4, 149-159
[12] Vrljičak, Z. & Pavlović, Ž.: Dimenzijska nestabilnost kratkih čarapa, Tekstil, 63(2014)1-2, 27-40
[13] Kowalski, K.: Identifikacija procesu dziania na szydelkarkach, Polska Akademia Nauk, Oddzial w Lodzi, Komisja Wlokiennictwa, ISBN 978-83-86492-44-2, Lodz, (2008)
[14] Vrljičak Z.: Utjecaj sile u niti na ulazu u pletaći sistem na mehanička svojstva desno-desnog kulirnog pletiva, Tekstil, 39(1990)9, 544-549

MIKROSTRUKTURNI ASPEKTI KOROZIJE ČELIKA ZA GEOTEHNIČKA SIDRA

MICROSTRUCTURAL ASPECTS OF STEEL CORROSION FOR GROUND ANCHORS

Jadranka Malina[1], Frankica Kapor[2], Gordana Pustaj[2]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak
[2] Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko geološko naftni fakultet, Pierottijeva 6, p.p. 390, 10000 Zagreb

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Geotehnička sidra su dugačke tanke čelične šipke ili snopovi šipki koji se primjenjuju kao privremene ili trajne strukturne komponente, s ciljem da se osigura stabilnost različitih kontsrukcijskih sustava. Njihova trajnost u eksploataciji ovisi o izboru materijala za izradu sidra, o dizajnu i radnim opterećenjima ugrađenog sidra te o zaštiti od utjecaja korozivnog okoliša.Takvim se smatraju kisela tla, temperaturne oscilacije i povišeni udjel kloridnih iona. Budući da su to vrlo agresivni uvjeti eksploatacije, potrebno je procijenti njihov utjecaj na korozijsko ponašanje čelika.
U ovom su radu stoga ispitani neki metalurški aspekti korozije komercijalnog čelika za geotehnička sidra u otopini 1M HCl pri temperaturama 293 K, 303 K i 313 K. Metalografska opažanja i korozijska otpornost diskutiraju se u ovisnosti o mikrostrukturnim konstituentima, tj. o feritnoj i cementitnoj fazi.

Ključne riječi: *čelična geotehnička sidra, mikrostruktura, korozija u HCl, utjecaj temperature*

Abstract

Ground anchors are long, thin steel bars or strands used as temporary or permanent structural components with the aim to ensure the stability of various structural systems. Their durability in operation depends on the choice of materials for the production of anchors, on the design and workloads of embedded anchors and on the protection from the effects of corrosive environments. Particularly severe are acid soils, temperature fluctuations and high proportion of chloride ions in ground. Considering them as very aggressive conditions of exploitation, it is necessary to evaluate their influence on corrosion behaviour of steel.
Therefore, in this investigation some metallurgical aspects of ground anchor steel corrosion in 1M HCl solution are studied at 293 K, 303 K and 313 K. Metallographic observations and corrosion resistance of steel are discussed in terms of microstructural phenomena, i.e. regarding the ferrite phase and cementite.

Keywords: *ground anchors steel, microstructure, corrosion in HCl, effect of temperature*

Corresponding author: Jadranka Malina, malina@siscia.simet.hr

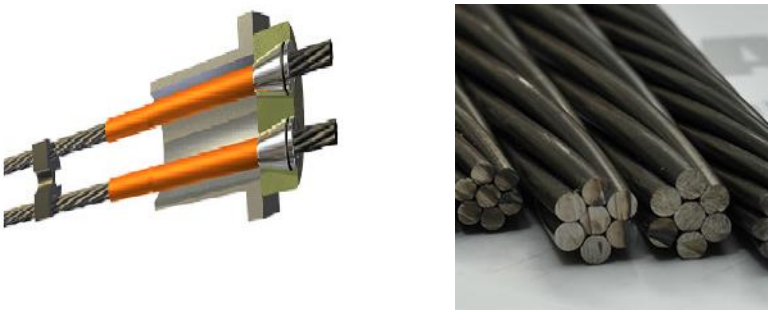
INTRODUCTION

The use of ground anchors is a common practice in civil and mining engineering. They are used for the strengthening of different structures including retaining walls, concrete dams, tunnels, bridge abutments, underground excavations, etc. [1-3]. Ground anchors made of carbon steel have become indispensable construction elements in different geotechnical activities required for stabilization of rocks and soils. However, corrosion activity of such environments has important influence on the service life of anchors. Therefore, studies on ground anchor corrosion phenomena in acid media are among the most interesting issues, especially in relation to the microstructure of steel [4, 5].

EXPERIMENT

Material

Round wire measuring 5 mm in diameter and 50 mm in length was extracted from the commercial seven-wire steel strand and used as working electrode in electrochemical experiments, Figure 1.



(a) **(b)**

Figure 1. Seven-wire steel strand: (a) fixing structure; (b) wires used for the metallographic and electrochemical analyses

Metallographic analyses

Ground anchor steel samples were embedded in conductive polymer, grinded, polished, and etched using nital solution. Afterwards, they were analysed and photographed at suitable magnifications in order to show the specific microstructural features. Observations were done by optical microscope with Olympus GX51 digital camera.

Electrochemical measurements

Hydrochloric acid of analytical grade (37%) and distilled water were used for preparing the fresh 1M HCl solution. The water jacketed glass cell was used for running the experiments at the required temperature (293K, 303K and 313K) in three-electrode system.
A circular section of sample surface was working electrode. The exposed area was mechanically abraded with a series of emery papers of variable grades, starting with No 200 and proceeding in steps to the No 600 grade. The sample was then washed with distilled water and degreased with

ethanol just before insertion in the cell. Platinum foil was used as counter electrode, while commercial saturated calomel (SCE) was the reference. All reported potentials refer to SCE.
Electrochemical measurements were carried out using a computer controlled potentiostat (PARSTAT 2273) managed with appropriate software. Open circuit potential, OCP versus time and potentiodynamic polarization curves (Tafel plots) were recorded.
Before polarization experiments, the open circuit potential of the working electrode was measured as a function of time for 30 min, the time necessary to reach a quasi-stationary value of OCP at the specified conditions. Experiments were carried out by scanning the potential from cathodic to anodic region (±250 mV versus OCP), at a scan rate of 1 mV/s.

RESULTS AND DICUSSION

Characteristic microstructural features revealed by optical microscopy are shown in Figure 2. It can be seen that wire from original ground anchor strand is characterized by fully pearlite microstructure with very fine grains and can be characterized as nano-material.

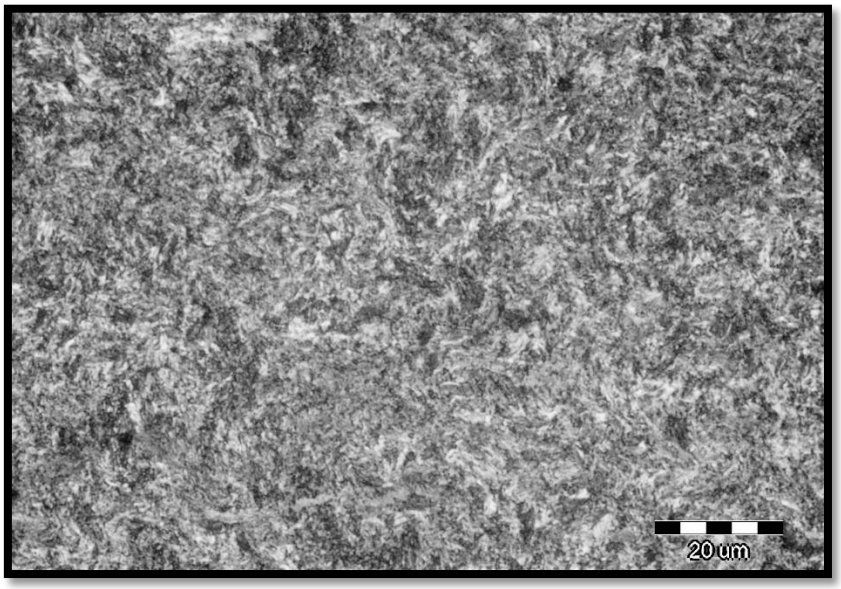


Figure 2. Metallographic image of transverse cross-section

The two-phase structure of pearlite is typically produced by rolling or drawing of wire with approximately eutectoid composition [6] to an intermediate diameter. Subsequent patenting is used to produce a fine pearlitic microstructure, while cold drawing allows to attain the highest useable tensile strengths of any steel products. Such pearlitic steels find many applications as railroad tracks, ground anchors, tire cords, bridge cables, elevator ropes etc.
Wavy morphology of pearlite is typical for transverse cross-sections. In longitudinal sections however, fiber pearlite morphology with cementite plates (dark phases) nearly paralleling to the wire axis was observed in Figure 3.

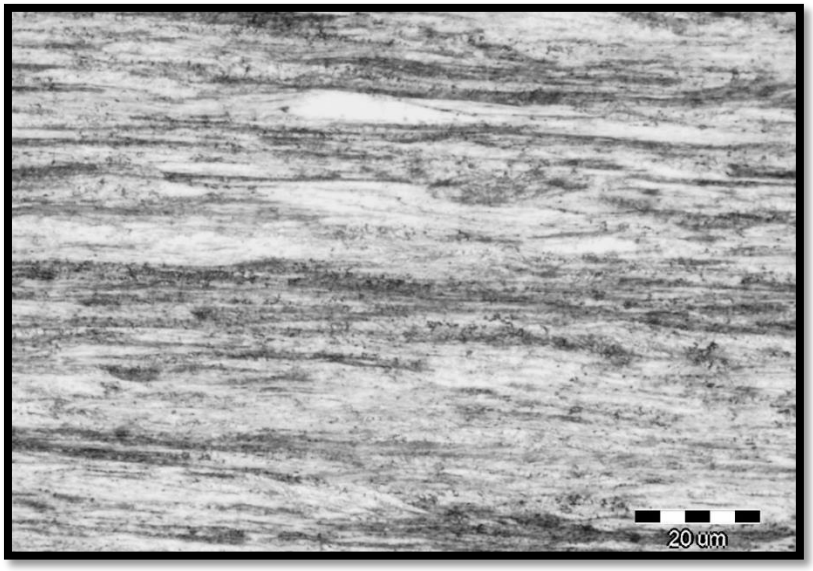


Figure 3. Metallographic image of longitudinal cross-section

Highly elongated pearlite colonies aligned with the steel bar axis present the typical features that are expected in a cold drawn wire. Fibrous pearlite appearance comprising elongated ferrite and cementite lamella in Figure 3 confirms that as-received seven-wire strand was made from heavily drawn pearlitic steel consisted of a soft ferrite (α-Fe) and hard lamellar cementite (Fe_3C).
Generally, pearlitic steel is characterized by interesting mechanical properties which are related to cementite interlamellar spacing, the pearlite colony size [4], as well as to the prior austenite grain size [5].
The influence of such microstructure on polarization behavior of ground anchor steel in stagnant, naturally aerated 1M HCl solutions of different temperatures is visible in Figure 4.

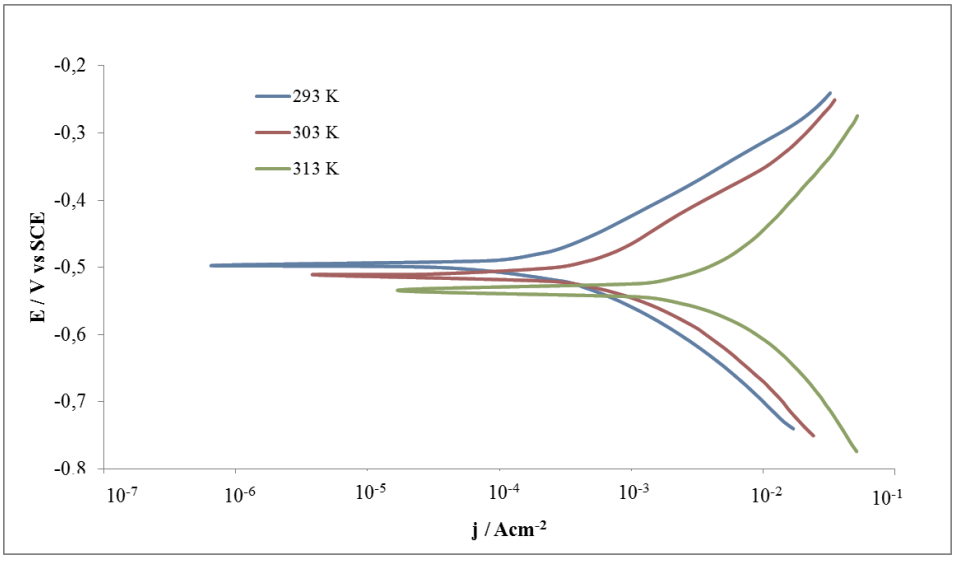


Figure 4. Potentiodynamic polarization curves of ground anchor steel in1M HCl at different temperatures

From Tafel plots presented, it is obvious that increase of temperature moved curves toward higher current density. Using the relevant electrochemical parameters (I_{corr}, and both anodic and cathodic Tafel slopes) obtained from these plots, the corrosion rates v_{corr} are calculated, Figure 5.

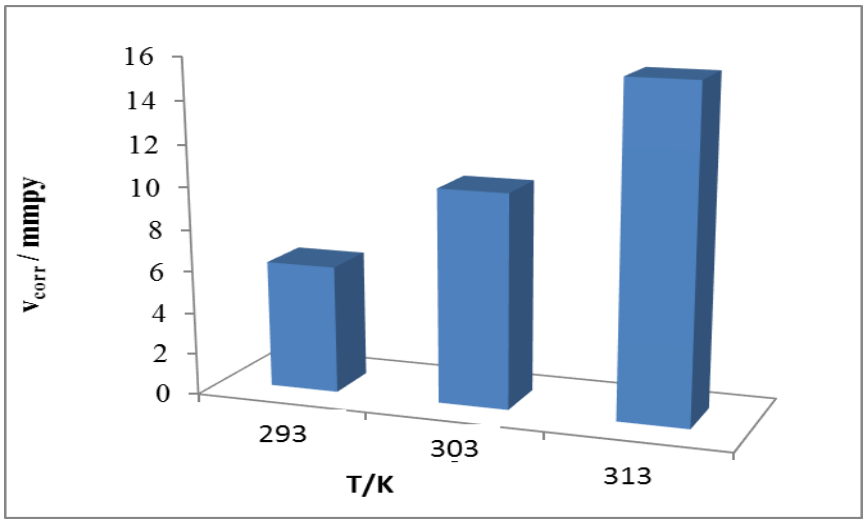


Figure 5. Variation of corrosion rate for ground anchor steel in 1M HCl at different temperatures

As it can be seen, the corrosion rate is increased until reaching its highest value at the temperature of 313 K. Temperature effect can be related to the apparent activation energy, E_a for corrosion reaction. It was determined by using an Arrhenius-type plot according to the following equation:

$$\ln k = -E_a / RT + \ln A$$

where k is rate constant value at a certain temperature, R is the universal gas constant, T is the absolute temperature and A is the Arrhenius pre-exponential factor. Figure 6 illustrate dependence of ln k against reciprocal temperature.

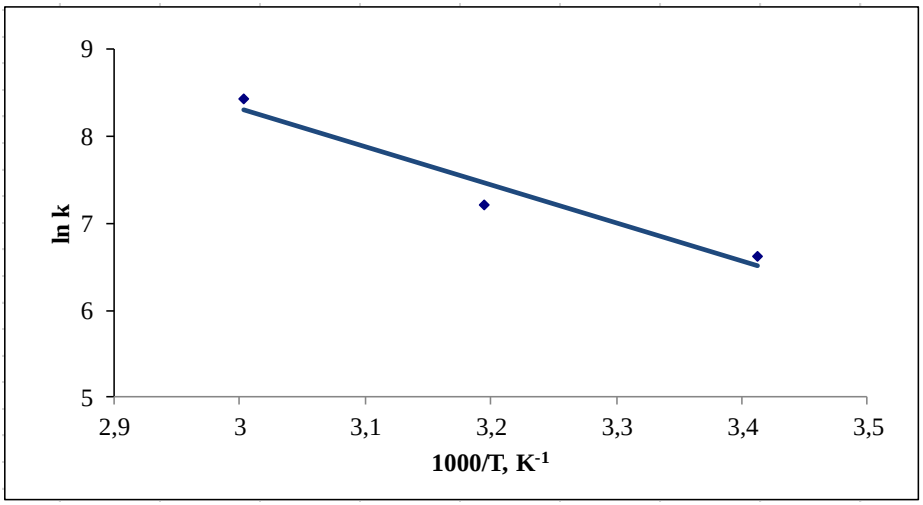


Figure 6. Arrhenius plot for ground anchor steel in 1M HCl

Using the slope of linearized Arrhenius equation, numerical value of E_a for the corrosion of ground anchor steel in 1M HCl was found to be 36.4 kJ/mol. This value depends on corrosion mechanism i.e. on adsorption at the metal/solution interphase. Generally two types of adsorption had been distinguished: physisorption in which the activation energy is less than about 40 kJ/mol and chemisorption where E_a is greater than 80 kJ/mol [7].

On the basis of activation energy here determined experimentally, it can be inferred that Cl-anions are physically adsorbed on the specimen surface. The mechanism of their adsorption can be explained based on the observation that the steel surface is positively charged at corrosion potential in acid solutions. Cl-ions adsorb through electrostatic attraction force at the electrode/solution interface due to the excess positive charge at this interface. It should be noted here that pearlite steel has a heterogeneous surface comprising of a local galvanic cells with ferrite acting as anode and nobler cementite acting as cathode [8]. Therefore, the effect of adsorbed Cl-anions in acid corrosion of ground anchor steel can be presented by the equations related to the mechanism of anodic dissolution of ferrite particles:

$$Fe + Cl^- \leftrightarrows (FeCl^-)_{ads}$$

$$(FeCl^-)_{ads} \leftrightarrows (FeCl)_{ads} + e^-$$

$$(FeCl)_{ads} \leftrightarrows FeCl^+ + e^-$$

$$FeCl^+ \leftrightarrows Fe^{2+} + Cl^-$$

Adsorption of chloride ions changes the charge of the solution-side of the interface from positive to negative, and thus promote the physical adsorption of positively charged ions from solution on the electrode surface. Thus, the reduction of positively charged hydrogen-ions at cementite particles results in a cathodic evolution of hydrogen:

$$Fe + H^+ \leftrightarrows (Fe + H^+)_{ads}$$

$$(Fe + H^+)_{ads} + e^- \rightarrow (FeH)_{ads}$$

$$(FeH)_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow Fe + H_2$$

All of these steps indicate that the corrosion rate of ground anchor steel in hydrochloric acid is controlled by both hydrogen evolution reaction and dissolution of iron, depending on heterogeneous distribution of cementite and ferrite phase in the surface.

CONCLUSION

Metallographic observations have shown that commercial ground anchor (in as-received condition) is made of the pearlitic steel. Microstructure is characterized with highly deformed grains and ground anchor steel can be characterized as nano-material.
Such material (used as a working electrode in 1M HCl solution) shows specific electrochemical behaviour which strongly is influenced by ferritic and cementite phase in a pearlitic matrix. In a corrosive solution, the local galvanic cells at the steel surface are formed with ferrite phase acting as anode while cementite is the cathode.
E_a value for the corrosion process in the acid solution was found to be 36.4 kJ/mol. This means that not only acidity and temperature of HCl accelerate the corrosion, but also Cl-ions physically adsorbed on the steel surface govern the mechanism of dissolution. Corrosion mechanism doesn't change with the temperature although the corrosion rate increase.

Acknowledgement

This work was supported by the Ministry of Science, Education and Sports of the Republic of Croatia, under the projects 124-1241565-1524.

REFERENCES

[1] F. Kapor, G. Pustaj, M. Al Zenab, MATRIB 2013, CD-Proceedings Book, Croatia, 2013.
[2] F. Kapor, J. Malina, P. Kvasnička, G. Pustaj, MATRIB 2014, CD-Proceedings Book, Croatia, 2014.
[3] J. Malina, F. Kapor. A. Begić Hadžipašić, 14th Foundrymen Conference, Opatija 2014, CD-Proceedings Book, Croatia, 2014.
[4] F. G. Caballero, C. G. de Andres, C. Capdevila, Material Characterization 45 (2000) 111-116.
[5] A. M. Elwazri, P. Wanjara, S. Yue, Mater. Sci.Eng. A 404 (2005) 91-9.
[6] EN 10016, Non-alloy steel rods for drawing and/or cold rolling.
[7] J.O'M Bockris, A.K.N. Reddy, Modern electrochemistry, Vol.2, Plenum Press, New York, 1977.
[8] R. Cabrera-Sierra, N.Batina, I. González, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) B534-B539.

WET CHEMISTRY APPROACH FOR CONTROLLABLE SYNTHESIS OF $NiCo_2O_4$ BASED SUPERCAPACITOR ACTIVE MATERIAL

Vilko Mandić

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

This paper investigates convenient and facile methods for the synthesis of nanocrystalline NiCo2O4 powders for use as supercapacitor active materials. The powders were successfully prepared using several most common solution based synthesis methods like solvothermal and sol gel, additionally assisted with organic-directing agents. Metal nitrates and acetates were used as cation sources, while citric acid, ethylenediaminetetraacetic acid and gelatine were used as organic precursors. Beside the synthesis type, drying, curing and thermal treatment parameters were also optimised. The prepared samples were characterized by simultaneous thermal and thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, N2 adsorption/desorption isotherms and scanning electron microscopy. Despite all methods should yield pretty much the same nanopowders with NiCo2O4 composition, products differ significantly. Yet it was found that the most favourable synthesis route proposed in this paper favoured the formation of NiCo2O4 spinel phase at temperature as low as 400 °C. Further upgrade in specific surface was achieved upon combined vacuum degassing and thereafter carbonisation treatment at as low as 500 °C. Preliminary testing of electrochemical performance nominate this material for supercapacitive application.

Keywords: *$NiCo_2O_4$, spinel, nanocrystalline powder, supercapacitor active material*

Corresponding author: Iva Minga, iminga@fkit.hr

INTRODUCTION

In response to the changing global environmental conditions, energy has become a primary focus of the major world powers and scientific community. There has been great interest in developing and refining more suitable and efficient energy storage devices, especially due to the fact they can display clean, sustainable and more eco-friendly alternative to fossil fuel-based energy solutions.[1,2] Among alternative environmental aspects, the most intriguing were shown to be related with electrochemical energy storage technology, comprising batteries, fuel cells and supercapacitors. One such device, the supercapacitor, has emerged with the potential to facilitate major advances in energy storage as well as energy conversion.[3,4]

Supercapacitors yield both high power and high energy density, thereby are ideally suited for the rapid storage and release of energy, making them highly utilisable in consumer electronics and industrial power management. Supercapacitors energy storage mechanisms are based on surface reactions on the electrode/electrolyte interface (electrochemical double layer capacitors) or on redox reactions within the electrode material (pseudocapacitors).[5] More in detail pseudocapacitors do not store charge electrostatically, yet Faradaically through the transfer of charge between the electrode material and electrolyte via reduction-oxidation reactions, and intercalation processes.[6-8] On behalf of these Faradaic processes pseudocapacitors are allowed to achieve further upgrade in capacitances and energy densities.[9-11] For the pseudocapacitive application primarily considered materials are carbon, conducting polymers and transition metal oxides. Owing to higher specific capacitance (due to surface Faradaic electrochemical reactions) the transition metal oxides have attracted significant interest. Recently, various transition metal oxides have been explored as potential electrode materials for use in supercapacitors, primarily including RuO_2, NiO, MnO_2, Co_3O_4, etc.[12-19] The ones with the best properties, like RuO_2 are often found to be too expensive to be widely utilised. It is noteworthy that affordable alternative materials with capacitive characteristics similar to RuO_2 (high specific capacitance, good electrical conductivity and reversible charge-discharge properties) were found in the group of spinels, like nickel cobaltite.

The $NiCo_2O_4$ has been extensively used in the fields of magnetic materials, electrocatalysis and lithium ion batteries, however is only recently considered as a supercapacititor.[20-24] The spinel $NiCo_2O_4$ yields much better specific capacitance (up to 1400 F g^{-1}), also has higher electronic conductivity and higher electrochemical activity compared with NiO or Co_3O_4, also occurs in abundant resources and is environmental friendly.[20] Namely the solid-state redox couples Co^{2+}/Co^{3+} and Ni^{2+}/Ni^{3+} presented in the structure provide a better synergetic electro-catalytic activity than those of NiO and Co_3O_4 separately.[21] The spinel structure is well known, trivalent ions occupy purely octahedral sites while divalent ions are distributed over both octahedral and tetrahedral sites.

However the distribution of the cationic oxidation states is a matter of some uncertainty[21,25,26] and appears to reflect the type of characterization technique and synthesis method employed.

Spinel synthesis usually involves traditional solid-state high-temperature reaction. Beside that several more advanced synthesis method were successfully applied. Wet chemistry methods, also sol-gel method as one of them, are shown to be favourable as they enable mixing of the constituents at the molecular level, thus enabling production of pure and homogeneous precursor with good stoichiometry and morphology control, under low-energy requirements.[20,27,28] On behalf of that, preparation of chemically pure powders with tailored morphological and textural properties for low price is enabled.

Namely, the properties like fine particle size, defined pore size and structure and as big as possible specific surface area, exert a great influence on the electrochemical behaviour; therefore their optimisation is a key step in obtaining a feasible high-performance electrode. Having control over the hydrolysis and polycondensation processes with the help of chelating/directing/solidifying agent is critical for obtaining a uniform sol from starting solution. Thereof gels are formed that yield electrode active material upon thermal treatment. Electrochemical performance of the electrodes is usually ascribed to the course of the electrode preparation and to chemical composition of the electrode material. One also has to bear in mind that even the slight compositional changes may exhibit dramatic electrochemical performance change. Despite the electrode preparation and system stoichiometry are most important elements to consider for electrochemical performance one should not forget the microstructural features of the active material are often precluded in the early stage of synthesis. Thereby it is worthy to dedicate more effort in their optimisation. Namely, majority of wet synthesis methods exhibit difficulties with reduced homogeneity, sensitivity to moist environment, salt solubility, phase separation, precipitation, etc. where novel combination different processing techniques presented in this paper may offer valuable upgrade.
This paper investigates various modern wet chemistry routes available for the preparation of $NiCo_2O_4$. Solvothermal, sol-gel and gelatine assisted method are considered. The early stage properties of active materials were focused, whereas the later parameters that are usually refined to upgrade electrochemical performance were held constant on purpose. Once the course of the synthesis is optimised, one can additionally upgrade the performance by refining the later parameters. Such investigation will provide valuable information on preparation of high-performance supercapacitive electrode.

EXPERIMENTAL

Synthesis

For the synthesis nickel nitrate hexahydrate ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, NiN, p.a., Acros organics, Geel, Belgium), cobalt nitrate hexahydrate ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, CoN, 99% p.a., Acros organics, Geel, Belgium), nickel acetate tetrahydrate ($Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, NiAc, 99% p.a., Nacalai tesque, Kyoto, Japan), cobalt acetate tetrahydrate ($Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, CoAc, 99% p.a., Nacalai tesque, Kyoto, Japan), citric acid ($C_6H_8O_7$, CA, 99% p.a. Avantor performance materials, Center Valley, USA), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) ($C_{10}H_{16}N_2O_8$, E, 99% p.a. Avantor performance materials, Center Valley, USA), agar agar (Ag, Biolife, Italy), amonia solution (NH_3, 27% p.a. Nacalai tesque, Kyoto, Japan), ethyl alcohol (C_2H_6O, EtOH, 99.5% p.a. Nihon shyaku, Tokio, Japan), ethylene glycol (C_2H_6O, EtGly, 99.5% p.a. Nihon shyaku, Tokio, Japan) deionised water (DIW), polyvinylidene fluoride ($(C_2H_2F_2)_n$, PVDF, p.a., Nacalai tesque, Kyoto, Japan) and N-methyl-2-pyrrolidone (C_5H_9NO, NMP, p.a., Nacalai tesque, Kyoto, Japan). Sodium hydroxide (NaOH, 99% p.a., Nacalai tesque, Kyoto, Japan), potassium hydroxide (KOH, 99% p.a., Nacalai tesque, Kyoto, Japan), and litium hydroxide (LiOH, 99% p.a., Nacalai tesque, Kyoto, Japan) were used for the preparation of electrolytes. All chemicals were used as received.
For solvothermal reactions CoN, NiN and CA were separately dissolved in solvent mixture (DI water:EtOH=2:1). Overall stoichiometry ratios were NiN:CoN:CA:Solv=1:2:6:50. NiN and CoN solution were mixed and then CA solution was slowly added. CoAc, NiAc and CA were separately dissolved in solvent mixture (DI water:EtOH=2:1). Overall stoichiometry ratios were NiAc:CoAc:CA:Solv=1:2:6:75. NiN and CoN solution were mixed and then CA

solution was slowly added. CoN, NiN and EDTA were separately dissolved in solvent mixture (DI water+20wt%NH_3 to EDTA). Overall stoichiometry ratios were NiN:CoN:EDTA:Solv=1:2:6:50. NiN and CoN solution were mixed and then EDTA solution was slowly added. CoAc, NiAc and EDTA were separately dissolved in solvent mixture (DI water+20wt%NH_3 to EDTA). Overall stoichiometry ratios were NiAc:CoAc:EDTA:Solv=1:2:6:75. NiAc and CoAc solution were mixed and then EDTA solution was slowly added.

Prepared solutions were sealed in 45 mL teflon vessel an put in stainless steel autoclave in thermostated bath at 160 °C for 18 h. After the solvothermal reaction the obtained slurries were filtered, rinsed several times with DI water, centrifuged, vacuum degassed and stored in desiccator in protective atmosphere (Ar).

For sol-gel reactions CoN, NiN and CA were separately dissolved in solvent mixture (DI water:EtOH=2:1). Overall stoichiometry ratios were NiN:CoN:CA:Solv=1:2:6:50. NiN and CoN solution were mixed and then CA solution was slowly added. CoAc, NiAc and CA were separately dissolved in solvent (DI water:EtOH=2:1). Overall stoichiometry ratios were NiAc:CoAc:CA:Solv=1:2:6:100. NiAc and CoAc solution were mixed and then CA solution was slowly added. Prepared solutions were sealed and stirred for 30 min at 300 rpm. Two pathways were used; first was heating for 18h at 75 °C under 150 rpm during which gelation occurred, the second was heating for 6h at 75 °C under 300 rpm and then at 120 °C until the formation of solid foam.

For sol-gel reactions CoN, NiN and EDTA were separately dissolved in solvent (DI water). Overall stoichiometry ratios were NiN:CoN:EDTA:Solv=1:2:3:200. NiN and CoN solution were mixed and then added slowly in EDTA solution, while adjusting the pH value to remain above 6.5 (approximately addition of 20 mL of NH_3 necessary). CoAc, NiAc and EDTA were separately dissolved in solvent (DI water). Overall stoichiometry ratios were NiAc:CoAc:EDTA:Solv=1:2:3:300. NiAc and CoAc solution were mixed and then added slowly in EDTA solution, while adjusting the pH value to remain above 6.5 (additional 20 mL of NH_3). The solutions were sealed and stirred for 18 h at 300 rpm, thereafter treated in two ways; first was stirring at 150 rpm at 80 °C until gelation occurred, the other was heating at 120 °C at 300 rpm until the formation of solid foam.

For gelation reactions CoN, NiN and Agar were separately dissolved in solvent (DI water). Overall stoichiometry ratios were NiN:CoN:Solv=1:2:300 (Agar added in 2wt% to DIW)) NiN and CoN solution were mixed and then added slowly in agar solution heated at 90 °C. CoAc, NiAc and Agar were separately dissolved in solvent (DI water). Overall stoichiometry ratios were NiAc:CoAc:Solv=1:2:300 (Agar added in 2wt% to DIW)). NiAc and CoAc solution were mixed and then added slowly in agar solution preheated at 90 °C. The solutions were stirred for 30 min at 200 rpm at 95 °C then left to cool to room temperature, during which gelation occurred. Altogether, the yield was 10 samples.

Gels were dried at elevated temperatures in air, however gels sensitive to moisture were additionally vacuum dried and stored in protective atmosphere. Dried powders were grinded to fine powder and thermally treated at various temperatures. The calcination took place in a tube furnace in synthetic air flow of 2 $Lmin^{-1}$. Carbonisation was performed in N_2 gas.

For the purpose of electrodes preparation active material ($NiCo_2O_4$), binder (approximately 3 wt% solution of PVDF in NMP), conductive additive (carbon XC72) (in wt.% ratios 80:12:8) were homogenised to form thick paste. The paste was casted (25 μm) on Ti-foil to prepare raw electrode, which was cured in air at 80 °C thereafter at 150 °C in vacuum for 6 hours. Dry electrodes were cut to pieces resembling exactly 1 cm^2 of active material surface.

Characterisation

The crystallinity of thermally treated powder samples were identified by powder X-ray diffraction (XRD) using Rigaku SmartLab diffractometer with CuKα radiation. Data were collected 5–70°2θ in a step scan mode with steps of 0.01° and counting time of 0.1 s.
The thermal behaviour of the prepared powders was characterized by Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermo-Gravimetric Analysis (TG) using simultaneous DTA/TG analyser Netzsch STA 409. Corundum crucible was filled with approximately 20 mg of material and heated up to 1300 °C at a rate of 10 °C min^{-1}; α-alumina powder was used as a reference. In one case samples were burned in a synthetic air flow of 30 cm^3min^{-1} while in another N_2 gas was used.
Microstructure of the thermally treated powder samples was determined by scanning electron microscope (SEM) using Tescan Vega3 SE Easy Probe. The samples were sputtered with gold by Quorum SC 7620 sputter coater.
Surface properties of thermally treated powder samples were determined by a Brunauer–Emmet–Teller (BET) N_2 gas adsorption-desorption isotherms obtained on Micromeritics ASAP-2000 at 77 K. Samples were previously degassed at 200°C under a dynamic vacuum of 13 mPa.
Electrochemical performance of as prepared electrodes was investigated in symmetric cell three-electrode system on equipment Autolab II. $Hg/HgCl_2$ and Ag/AgCl were used as reference electrodes, while Pt as a counter electrode.

RESULTS AND DISCUSSION

Optimisation - sols to solids

The goal of the synthesis processes was first to yield stable solids in as facile as possible manner, whereas some final gels were found to be more feasible in terms of processing. Further selection was based on thermal evolution and structural properties. In the course of the characterisation, among selected samples, some features were observed that enabled the selection of the best synthesis route. Stoichiometry of the Ni and Co precursors was adjusted to yield $NiCo_2O_4$, while organic precursor content was intentionally kept as high as possible. Is was assumed that later thermal treatment of the precursors to $NiCo_2O_4$ material will be under the influence directing agent, i.e. higher content of organic phase will influence and thereby differ the properties of the final $NiCo_2O_4$ material more significantly. The influence was expected on the following

properties; crystallisation onset temperature, crystallinity/amorphous level, possible existence of additional (crystal) phases, i.e. purity of the system, furthermore stability in air conditions, morphology, specific surface, etc. Therefore, the first consideration was the ability to yield gel with the desired nominal composition. Majority of samples that fulfilled first criterion were additionally dried and separately cured in vacuum and in air atmosphere. Namely, some samples exhibited high air moisture affinity, or were completely unstable, so they were rejected. The thermal properties of acceptable samples were further evaluated.

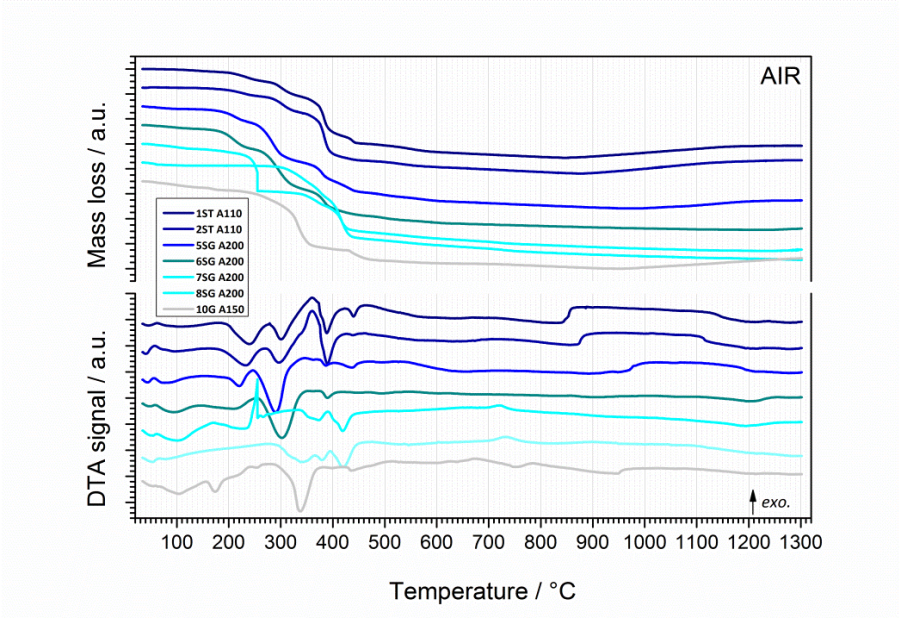


Figure 1. DTA/TG data of air dried gel samples.

In order to prepare supercapacitive active material thermal treatment is necessary, yet samples should not exhibit problems in the process. Bearing in mind the presence of large organic phase content one has to investigate the course of the thermal transformation. Further consideration was related with the presence of $NiCo_2O_4$ phase. Namely amorphous to semi-crystalline nanocrystalline behaviour of powders is desired in order to ease the charge transfer. Final criteria were the morphology, microstructure i.e. specific surface area. Conditionally, the electrochemical performance was observed.

Table 1. Sample synthesis, processing and characterisation

Sample	Method	Precursors	Drying	Thermal treatment	Validation		
					Gels	Th.ev.	Morph.
1	Solvo-thermal	Nit+Cit	1°Air 110°C 2° Vac	1° Air: 250-450°C, Δ50°C 2h 2° Carbonisaton: 500,600°C 4h	+	+	+
2		Ac+Cit			+	+	o
3		Nit+EDTA			-	-	-
4		Ac+EDTA			-	-	-
5	Sol-gel	Nit+Cit	1°Air 200°C 2° Vac		+	+	+
6		Ac+Cit			+	+	+
7		Nit+EDTA			+	o	o
8		Ac+EDTA			+	+	+
9	Gelatine assisted	Nit+Gelatin	1°Air150 2°Vac		o	-	-
10		Ac+Gelatin			+	+	+

The air moisture was identified as the major drawback for the prepared gels. The moisture content had to be limited in the prepared gels in order to prevent further effect of excess water on the course of thermal treatment. Therefore the conditions leading to

stable gels were slightly optimised for each precursor used. Despite some methods yield samples that were only marginally acceptable for further processing. Major reasons for poor products were high moisture affinity (low homogeneity and formation soluble nonstoichiometric phases) and huge volume changes. Despite some samples exhibit the possibility to yield stable samples even in air atmosphere curing conditions, vacuum drying was shown to be favourable.

All gel samples were subjected to thermal and thermogravimetric analysis in order to investigate the optimal temperature for application as supercapacitor active material. As mentioned earlier the samples were, depending on their sensitivity to air moisture, cured in air as well as protective atmosphere conditions. Therefore the thermal analysis was performed under air flow and inert N_2 gas flow (Figure 1,2). It was interesting to observe the mass loss at these optimal temperatures. All samples exhibit multistep weight loss in the whole temperature range (Figure 1). Also for all samples similar path at lower thermal treatment temperatures, at about 100 °C or below 200 °C was observed. Evaporation of solvent residuals as well as release of adsorbed and crystal water can generally be observed, all with corresponding mass losses. It is worth emphasizing that this is the case also for vacuum dried samples yet in lower level. Following that, effects corresponding to the release of adsorbed organic precursor residuals are observed. These features depend on the type of synthesis, yet this segment is not considered to be curtail, while the next effects occurring above 200 °C are. Generally here the decomposition of the organic phase starts. First, the decomposition of citric acid complex occurs up to temperature of 260 °C.[29] Stronger endothermic effect centred at 310 °C, accompanied with more significant mass loss occurs because of complete decomposition of the metal precursor. The effect of $NiCo_2O_4$ formation occurs also in this temperature range, however is mostly overlapped by stronger effects. Similarly, in the samples containing EDTA the effect centred at 400 °C can be ascribed to the decomposition of the metal precursor and the burnout of organics. Same occur in the gelatine containing samples, however, the effects are observed at temperature of 340 °C. All these processes are accompanied with more significant mass losses. The precursor residuals i.e. acetates and especially nitrates also contribute to the decomposition effects. Usually they occur at somewhat higher temperatures, here they are observed below the temperature of 400 °C. Enthalpic effects are not necessarily strong, but the mass loss is obvious. These steps are considered to be curtail for the formation of microstructural differences. Namely in majority of the cases the enthalpic effect related with crystallisation process of $NiCo_2O_4$ is overlapped by stronger effects. However, the

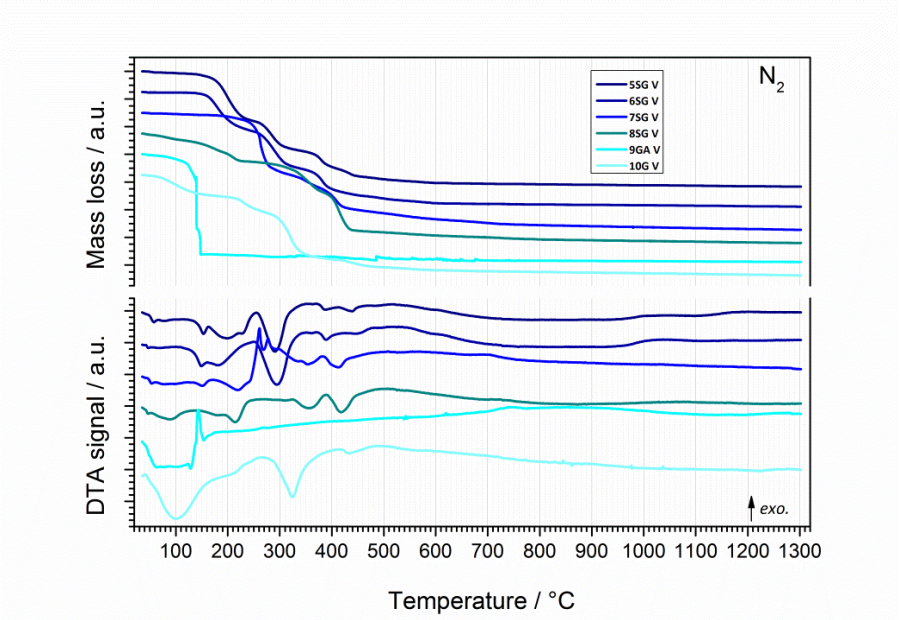


Figure 2. DTA/TG data of gel samples dried in vacuum

expected temperature of occurrence is about the same or slightly higher temperature as the organic residuals burning process. The sequence of the gel burning and active materials crystallisation will strongly determinate the microstructure of the product, where, among before mentioned, specific surface plays a key role. The increase of the calcination temperature above 400 °C still yields slight weight loss that can be considered as a consequence of partial $NiCo_2O_4$ crystals decomposition, resulting in the emergence of NiO.[30] In air at temperatures up to 450 °C all crystallisation effects and majority of burning effects occurred, so above only a minor weight loss is observed. Despite some weight loss is observed continuously as a consequence of carbon burnout. At high temperature of about 800 °C mostly enthalpic effects resembling changes in oxidation state of Co can be observed. The thermal evolution of samples dried in vacuum (Figure 2) follow in general the thermal evolution of air dried samples, however there are some deviations in temperatures and intensities of the effects.

Nitrates precursor were found to be well soluble, however some prepared gels shown unacceptable air moisture affinity as this lead to phase separation. Namely, the goal was to achieve transparent gels (otherwise precipitation or low homogeneity occurred). Some deviation was found to be acceptable but non-transparent thus inhomogeneous gels were rejected. Acetate on the contrary required more solvent and therefore more effort had to be dedicated in order to remove solvent residuals from gel samples; and in some cases, this was found to be unpractical. Citric acid based precursor exhibit predictable stable behaviour. The applicability of the EDTA was more complex, because strict control of the synthesis parameters was required as the pH deviation from value of 6.5 would yield poor or none product. This was also unwanted behaviour especially in the case of solvothermal synthesis. Agar gelatine was found to be very convenient for handling yet the mass loss from solid gel to dry gel is huge, which is also quite unpractical. Not only the samples having huge weight loss samples were rejected, also the samples having very abrupt burning reactions are not desirable for further use and those exhibiting $NiCo_2O_4$ only at at higher temperatures were not favoured. On behalf of the thermal analysis data the temperatures of thermal treatment were chosen (different for the air atmosphere calcination and for carbonisation, respectively), as low as possible to minimise sintering however sufficient for crystallisation of $NiCo_2O_4$ nanoparticles and removal of majority of organics. Suggested calcination temperatures were 250, 350 and 450 °C in air, and 500 and 600 °C in inert atmosphere.

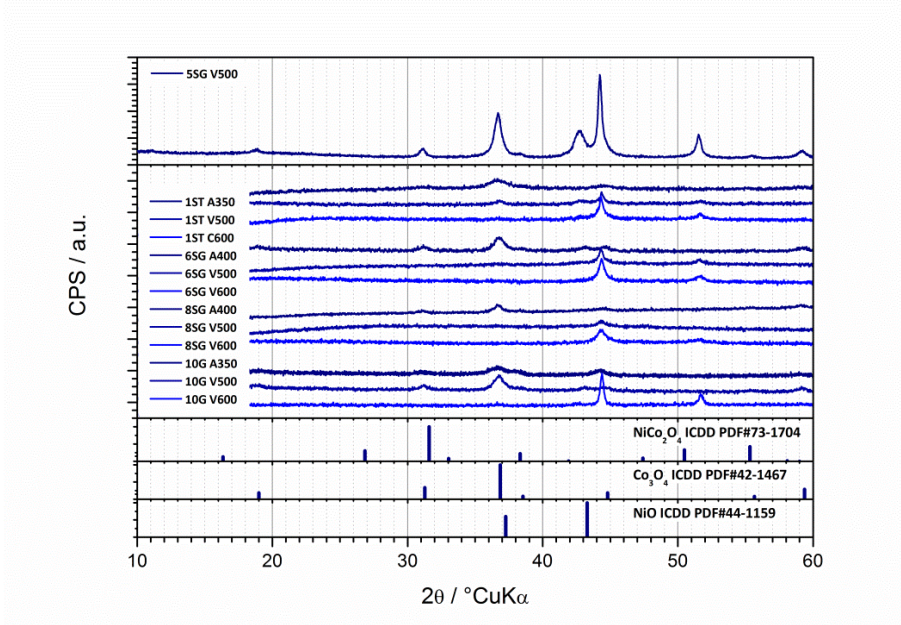


Figure 3. XRD patterns of calcined samples

Active materials

All gel samples were thermally treated to various temperatures that were assumed appropriate for the preparation of active materials with desired properties. The prepared samples were structurally tested using XRD analysis (Figure 3). The X-ray powder diffraction (XRPD) technique is a very useful tool to determine the phase, crystallinity, and purity of samples prepared under various conditions. The XRD results show similar patterns. On selected patterns, we can observe diffraction patterns with broad and low intensity maxima. The patterns were attributed to $NiCo_2O_4$ (ICDD PDF#73-1702) and in some cases also to NiO (ICDD PDF#44-1159) and Co_3O_4 (ICDD PDF#42-1467). Rarely there was observed the phase of Co (ICDD PDF#15-0806) but generally there was no additional Ni and Co based phases. Phases are considered to be nanocrystalline or semicrystalline. Such patterns are considered as acceptable for the application in supercapacitors. The XRPD patterns clearly reveal that higher calcination temperature can lead to the decomposition of $NiCo_2O_4$ sample and formation of NiO, while too low calcination temperature yields remains of organic precursor. This phenomenon agrees well with the investigation of Lin.[22]

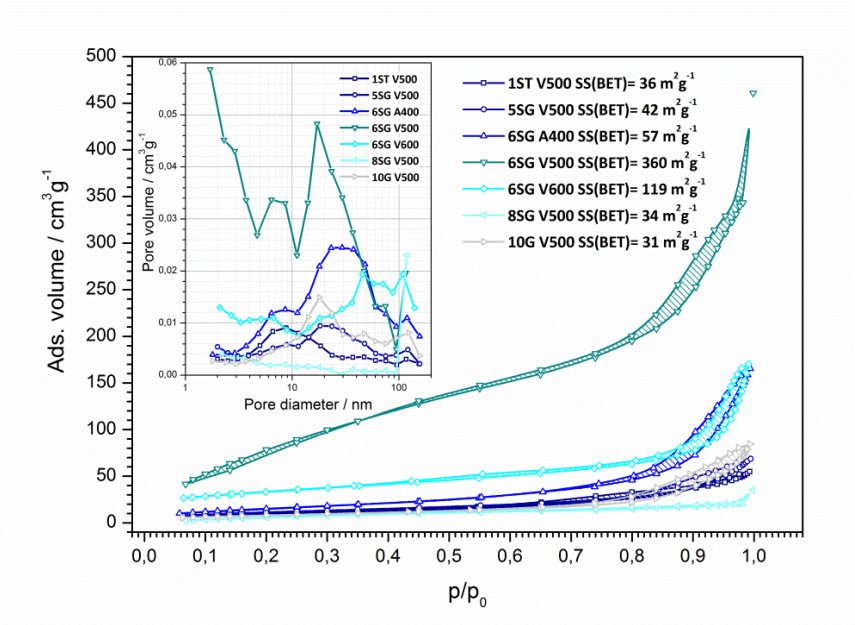


Figure 4. N_2 adsorption/desorption isotherms of calcined samples; Inset: BHJ pores size distribution

Thermally treated samples having interesting properties were subjected to N_2 adsorption/desorption BET measurements. In Figure 4 adsorption isotherms suggest behaviour resembling type 2 which is characteristic for mono layer adsorption followed by unrestricted multilayer adsorption.[31] Isotherms of this type are found to be characteristic for the adsorption on the typical mesoporous material.[32] Also all of the samples exhibit a hysteresis loop of type H3. The parameter that best describes the feasibility of the active materials is the specific surface areas. Higher current density with faster charge transfer will increase specific capacitance of the cathode materials. This depend on the specific surface area, electrical conductivity in the solid phase and ionic transport within the pores.[33] Calculated BET specific surface areas of the $NiCo_2O_4$ active powders range from 30 to almost 400 $m^2\ g^{-1}$, which is remarkably high for such sintered samples. The BJH pore size distributions of the samples are shown in inset of Figure 4. showing mostly mesoporous structure of the $NiCo_2O_4$ with a wider and not so ordered pore-size distribution. Sample with highest SS definitely exhibits nanosized pores.

Having in mind great SS was obtained at relatively high thermal treatment temperature one can predict that sintering at even lower temperature would still enable some

improvement in the specific surface area. Such a pore structure and specific surface are particularly favourable for supercapacitors because electrolyte ion diffusion and charge transfer are eased up, and more electroactive sites for energy storage can be provided. Differences provided of BET specific surface area and pore size distribution suggest it is reasonable to speculate that the differently synthesised $NiCo_2O_4$ active materials will display different electrochemical performances.
Representative sample was subjected to scanning electron microscopy (Figure 5). SEM revealed the effect of the processing on the morphology of the active material powders. First we can observe highly porous material with quite uniformly sized particles evenly distributed. BSE scan additionally reveals the material is chemically homogeneous. Higher magnification reveals elongated crystals attributed to $NiCo_2O_4$. As a consequence of the upgraded carbonisation process the particles attributed to $NiCo_2O_4$ remained smaller as presented for sample 6SG carbonised at 500°C. Additionally it can be observed the crystals still did not crystallise to fully adopt elongated form. This sample exhibited highest specific surface area. With further decrease of thermal treatment temperature to 450 °C further decrease in crystals size with further reduction of the elongated shape is observed. This suggest an open type network morphology of submicron particles which is favourable for enhanced electrolyte/electrode interface performance can be achieved when sintering process is diminished, at even lower temperatures of thermal treatment.

Electrochemical performance

Finally, electrochemical performance of electrodes was investigated (Figure 6). Several factors prevent these results to be fully comparable. First the electrode preparation is strongly dependent on the active material properties. First of all the binder amount necessary for the electrode preparation need to be optimised with respect to the specific surface area of the active materials used. Additionally that has influence on overall conductivity of the electrode, which is adjusted with different levels of conductive

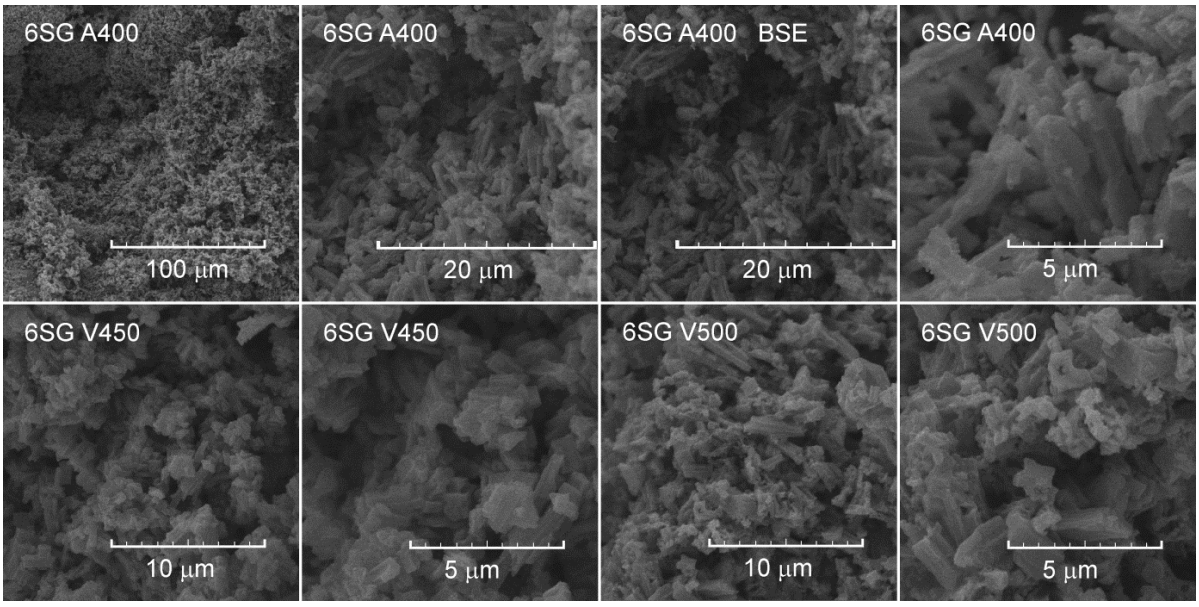


Figure 5. SEM micrographs of active materials

additives. Having that in mind, in the course of the electrochemical testing the appropriate voltage window can differ strongly. Additionally charge transfer mechanism can strongly

depend on the type of electrolyte used. In this investigation, several of them were tested. Thereby overall performance can hardly be successfully compared upon global parameters normalisation. One further note worth mentioning is the specific capacitance is often brought out as the most important parameter for evaluation of the supercapacitors. Specific capacitance is calculated from the reversible area under the CV curve using following equation[34,35]:

$$C_m = \frac{I \times t}{\Delta V \times m}$$

where C_m (Fg^{-1}) is the specific capacitance of the electrode based on the mass of active materials, I (mA) is the discharge current, t (s) is the discharge time, ΔV (V) is the potential window and m (mg) is the mass of active electrode materials. In the case of ideal supercapacitor these areas are easy to determine, however in the case of pseudocapacitors these areas often exhibit significant mutual difference as a consequence of different charge transfer mechanisms at different scan rates. As a consequence the capacitance, i.e. CV results can be used only as a guideline. In the course of the testing, all samples exhibit repeatable CV curves. The redox reactions can be clearly observed; some have quite large potential difference. The shape of the CV curves exhibit pseudocapacitive properties for most of the samples which is caused by a charge transfer reaction or electrochemical adsorption/desorption process at the electrode/electrolyte interface, resistances vary but are acceptable, as well as capacitances. Specific capacitances are given in Figure 6. One can observe that there are no CV results for some samples where good electrochemical performance was expected. These electrodes were not sufficiently stable due to delamination of the electrode material in the course of the CV scan in the electrolyte. This can be solved with binding/conductive additives content optimisation, as discussed earlier. The same can be said for samples that exhibit non-psudocapacitive behaviour. The mechanisms behind these reactions should be further investigated to yield the best scan rate, voltage window, electrolyte solution, etc. Cycling stability of the electrodes was also preliminary validated. In Inset in Figure 6. we can see relatively stable electrode that did not exhibit other memorable properties. Therefore, one can expect even the gels that showed limited favourability may turn out to be stable in longer term, which would increase their feasibility.

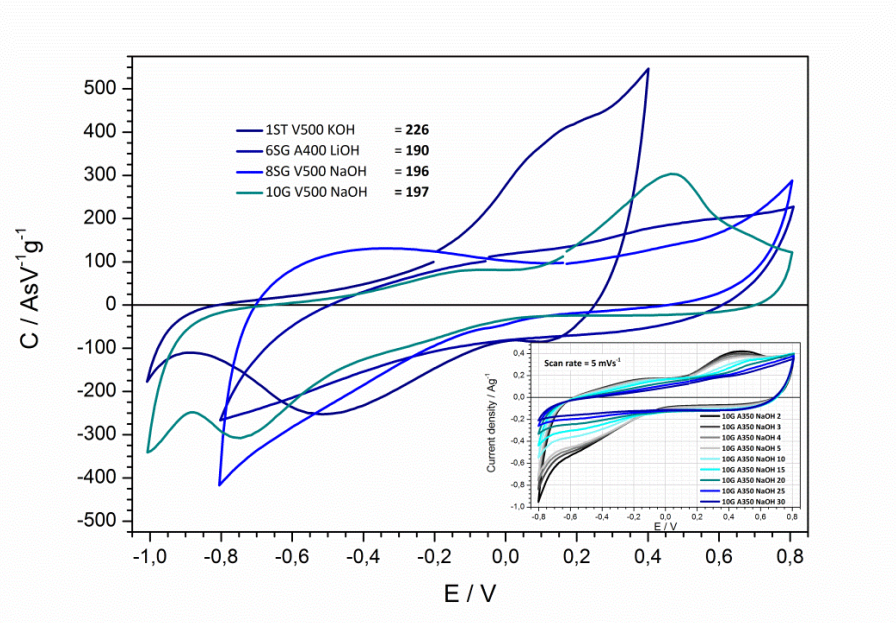


Figure 6. Cyclic voltammetry of as prepared electrodes, Inset: Stability example shown by cycling

CONCLUSIONS

Facile methods for the synthesis of nanocrystalline $NiCo_2O_4$ powders for use as supercapacitor active materials resembling solvothermal and sol gel, additionally assisted with organic-directing agents were tested. Metal nitrates and acetates were used as cation sources, while citric acid, ethylenediaminetetraacetic acid and gelatine were tested as organic precursors.

Several processing parameters were optimised, thereafter samples were characterized by simultaneous thermal and thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, specific surface and area and scanning electron microscopy. Despite all synthesis were driven to yield nanopowders with $NiCo_2O_4$ composition, significant differences were observed. Sol-gel process with citric acid precursor exhibited the best active materials. The most favourable synthesis route proposed in this paper favoured the formation of $NiCo_2O_4$ spinel phase at temperature as low as 400 °C. Further upgrade in specific surface was achieved upon carbonisation treatment.

Preliminary testing of electrochemical performance nominates this material for pseudocapacitive application.

Acknowledgement

The financial support of the TECO, Austria, the EML within the National Taiwan University, ROC, and University of Zagreb, Croatia is gratefully acknowledged.

REFERENCES

[1] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 797-828.

[2] I. Hadjipaschalis, A. Poullikkas, V. Efthimiou, Renew. Sustain. Energy Rev. 13 (2009) 1513-1522.

[3] J.R. Miller, P. Simon, Science 321 (2008) 651-652.

[4] S.W. Lee, B.M. Gallant, H.R. Byon, P.T. Hammond, Y. Shao-Horn, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 1972-1985.

[5] W. Wei, X. Cui, W. Chen, D.G. Ivey, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 1697-1721.

[6] B. E. Conway, Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications, (1999) New York, Kluwer-Plenum

[7] B. E. Conway, J. Electrochem. Soc. 138(6) (1991) 1539-1548.

[8] B. E. Conway, V. Birss, et al., J. Power Sources 66(1-2) (1997) 1-14.

[9] I.H. Kim and K.B. Kim, Electrochem. Solid-State Lett. 4(5) (2001) A62-A64.

[10] M. Mastragostino, C. Arbizzani, et al., J. Power Sources 97-8 (2001) 812-815.

[11] K.S Ryu, K.M. Kim, et al., J. Power Sources 103(2) (2002) 305-309.

[12] J.P. Zheng, P.J. Cygan, T.R. Jow, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 2699-2703.

[13] M. Wu, J. Gao, S. Zhang, A. Chen, J. Power Sources 159 (2006) 365-369.

[14] M. Nakayama, T. Kanaya, R. Inoue, Electrochem. Commun. 9 (2007) 1154-1158.

[15] L. Mayrand-Provencher, D. Rochefort, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 1632-1639.

[16] C. Yuan, X. Zhang, L. Su, B. Gao, L. Shen, J. Mater. Chem. 19 (2009) 5772-5777.

[17] X. Wang, Y. Li, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 2880-2881.

[18] S.K. Meher, G.R. Rao, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 15646-15654.

[19] V. Srinivasan, J.W. Weidner, J. Power Sources 108 (2002) 15-20.
[20] T.-Y. Wei, C.-H. Chen, H.-C. Chien, S.-Y. Lu, C.-C. Hu, Adv. Mater. 22 (2010) 347-351.
[21] S. Verma, H.M. Joshi, T. Jagadale, A. Chawla, R. Chandra, S. Ogale, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 15106-15112.
[22] B. Cui, H. Lin, J.B. Li, X. Li, J. Yang, J. Tao, Adv. Funct. Mater. 18 (2008) 1440-1447.
[23] Y.E. Roginskaya, O.V. Morozova, E.N. Lubnin, Y.E. Ulitina, G.V. Lopukhova, S. Trasatti, Langmuir 13 (1997) 4621-4627.
[24] R. Alcantara, M. Jaraba, P.Lavela, J.L. Tirado, Chem. Mater. 14 (2002) 2847-2848.
[25] J.F. Marco, J.R. Gancedo, M. Gracia, J.L. Gautier, E. Rıos, F.J. Berry, et al., J. Solid State Chem. 153 (2000) 74-81.
[26] M. Cabo, E. Pellicer, E. Rossinyol, O. Castell, S. Surinach, MD. Baro, et al., Cryst. Growth. Des. 9 (2009) 4814-4821.
[27] Y.Q. Wu, X.Y. Chen, P.T. Ji, Q.Q. Zhou, Electrochim. Acta 56 (2011) 7517-7522.
[28] J. Sun, Y. Zhang, W. Fan, D. Wu, Y. Sun, Prog. Chem. 11 (1999) 80-85.
[29] M.S.G. Baythoun, F.R. Sale, J. Mater. Sci. 17 (1982) 2757-2769.
[30] Y. Zhu, X. Ji, C. Pan, Q. Sun, W. Song, L. Fang, Q. Chen, C.E. Banks, Energy Environ. Sci. 6 (2013) 3665-3675.
[31] K.S.W. Sing, D.H. Everett, L. Moscou, R. Pierrotti, J. Roquerol, T. Siemeniewska, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.
[32] Y.J. Lee, J.C. Jung, S. Park, J.G. Seo, S.-H. Baeck, J.R. Yoon, J. Yi, I.K. Song, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 947-951.
[33] J. Luo, L. Cheng, Y. Xia, Electrochem. Commun. 9 (2007) 1404-1409.
[34] L. Cao, F. Xu, Y.Y. Liang, H.L. Li, Adv. Mater. 16 (2004) 1853-1857
[35] K.C. Liu, M.A. Anderson, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 124-130.

RAČUNALNI SUSTAVI U FUNKCIJI MODELIRANJA GRAFIČKE REPRODUKCIJE

COMPUTER SYSTEMS USED FOR MODELLING OF GRAPHIC REPRODUCTION

Petar Miljković[1], Ivana Pavlović[2], Ana Mulović[1]

[1] Sveučilište Sjever, Sveučilišni centar Koprivnica, Studij Medijski dizajn, Trg dr. Žarka dolinara 1, 48000 Koprivnica
[2] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Network integration of graphic reproduction is based on modules of managing working joints (nodes) that provide the communication of executable process information. The algorithms have been created which connect the database of computer graphics production flows with the installed production capacities. The simulations by means of modelling techniques construct the desired product; shape the real systems, in order to obtain an efficient product. This results in more realistic relationships between clients and printing houses i.e. new correlations between computer and models. Such activities provide a higher degree of automation, where computer assisted designing enables the control of mechanisms of implementation. The systems of databases as the basic requirements for the standardization of graphic process have been developed in the object-oriented programming language. The program generated inputs will be incorporated into the simulated work flowcharts. Such models represent the result of the algorithms of the required finished products, which are subsequently implemented in the real production process. The defined and moderate calculative norms are the standard of the correct parameters for the future job workflows. The syntax of the new logic structure is determined, including defining of the JDF protocol selected as the validity of work resources for the realization of the required printed products. Working joints contain the information about the graphic product and represent the generator of interchangeable values in the CIP3/4 Protocol in the JDF environment.

Keywords*: data base, JDF, modelling, simulation, XML*

Corresponding author: Petar Miljković, petar.miljkovic@unin.hr

UVOD

Uporabom simulacijskih modela osigurava se optimalan način upravljanja grafičkom produkcijom (CIP3/4). Potrebno je definirati radne hodograme s osnovnim ciljem povećanja učinkovitosti i rentabilnosti instaliranih proizvodnih kapaciteta. Prethodno stvorena (umjerena) baza podataka osnova je svih daljnjih istraživanja (simuliranja) jer su samo realne varijable osnova za nove generirane vrijednosti. Konstrukcija modela upravljanja određuje nove radne tijekove (izvedbene procese) dobivene na računalnim programima više razine. Ispituju se komunikacijski protokoli (mreže) koje integriraju složene proizvodne procese u oba smjera komunikacije (MIS ⇆ JDF). Osim navedenog provodi se i mrežno simuliranje gdje se ispituju (umjeravaju) protokoli na virtualnim čvorovima komunikacije integrirajući postojeće sustave (resurse), baze podataka i vremena realizacije. Formalna specifikacije nužna za simulacijske procese, precizno opisuje svojstva samog sustava čime se determiniraju nedostatci i slabosti radnih protokola (proizvodna zagušenja). Takvim postupcima, instalirani sustav postaje učinkovitiji. Izvršni alati za realizaciju grafičke produkcije u funkciji su programskih simulatora kojima modeliramo nove radne hodograme.

KONSTRUKCIJSKI MODELI IZMJENE JDF INFORMACIJA

XML standardni jezik za JDF protokole koji se baziran na W3C (*World Wide Web Consortium*) konstruira shemu komunikacije. Današnje računalne aplikacije osiguravaju postupke uporabe XML deskriptivnog jezika koji se koristi za opisivanje informacijskih struktura. Konstrukcijom radnih tijekova definiraju se podgrupe proizvodnih procesa (*prepress-press-postpress*). Samu konstrukciju određuju odnosi radnih zglobova koji integriraju jednu ili više proizvodnih faza (npr. složeniji procesi kod grafičke dorade). Ulazne i izlazne definirane varijable koje definiraju zadani grafički proizvod opisuju individualne ili grupne izvedbene modele. Izlazne informacije o proizvodu koje integriraju elemente ujedno su i ulazne za narednu fazu čime se mrežno integriraju u digitalni opis slijeda izvršnih funkcija.
JDF protokol (radna karta) podržan je od XML platforme i određena je specifikacijama kodiranja:

<?XML version="1.0"encoding="UTF-8"?>

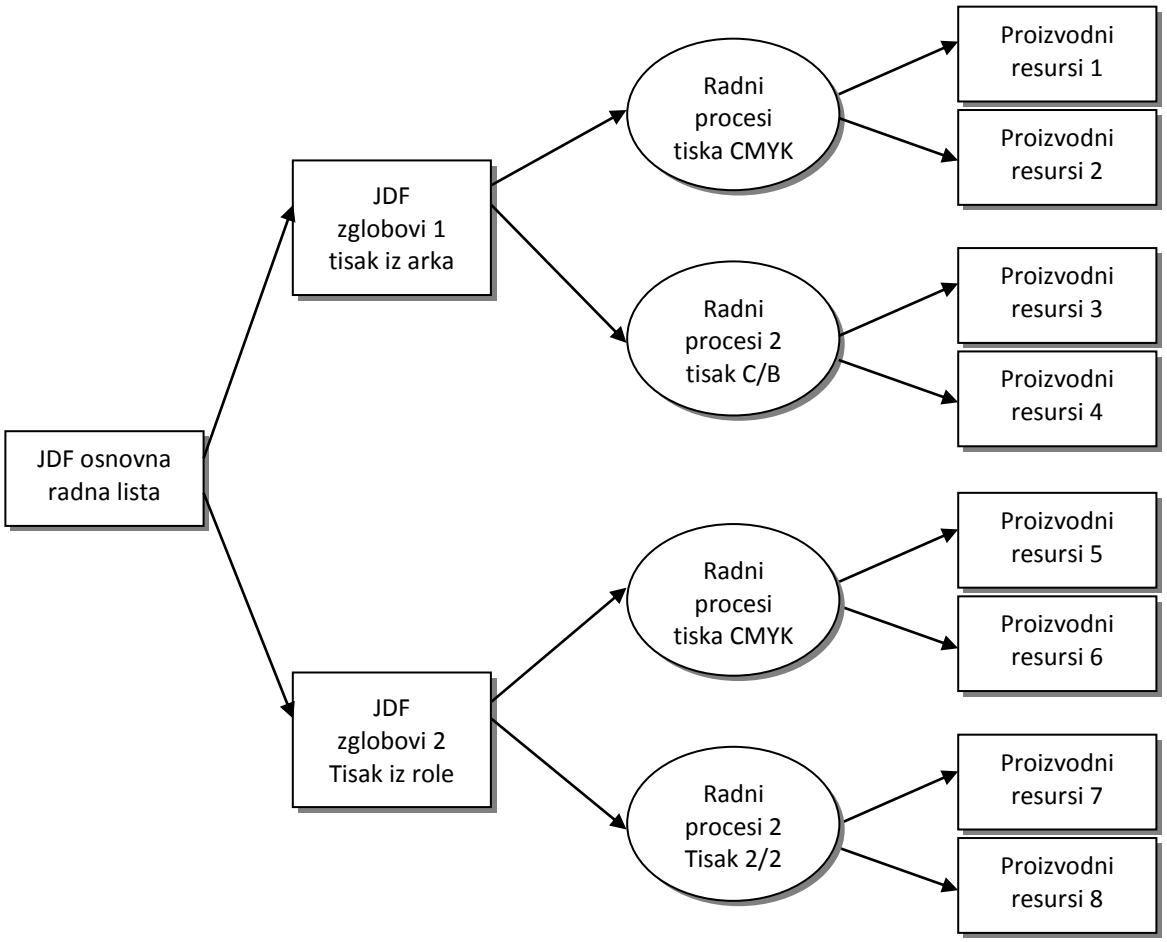
Konstrukcija JDF protokola iskazuje se u delta hodogramu gdje su integrirani svi elementi (resursi) za realizaciju grafičkog proizvoda. Daljinsko upravljanje distribuira informacije o proizvodu (pojedinačno ili za više faza) prema svim subjektima u reprodukciji. Osigurani su mehanizmi za komunikaciju kroz konstrukciju upravljačkih platformi koje tvore naredbodavne kategorije s instaliranim umreženjem. Grafički proizvod kroz izvedbenu realizaciju integrira minimalno dva (ili više) procesa koji su pozicionirani u jedan izvršni zglob, te se pristupa definiranju procesa s učinkom digitalizacije i automatizacije.
JDF protokoli u svojoj mrežnoj izmjeni informacija raspoloživi su za sve instalirane operativne sustave koji su serverski umreženi a povezani su s bazom podataka koju tiskar osvježuje odnosno periodički umjerava.
Osim osnovnog umreženja proizvodnih odjela (CIP3/4), integriraju se i resursni kapaciteti odnosno moduli za praćenje automatizirane potrošnje repromaterijala prema

svakom radnom nalogu. Kreiraju se mehanizmi kontrole za praćenje proizvodnje koji osiguravaju izmjenu informacija u samom procesu realizacije na zahtjeve naručitelja ili same proizvodnje (zastoji, kvarovi …). Vertikalna komunikacija kroz MIS (*Management Information Systems)* protokole upravlja JDF zapisima. Bitno je za napomenuti da JDF zapis nije aplikacija ili sistem grafičke komunikacije nego protokol koji integrira u sebi referentne izvore o zadanom grafičkom proizvodu. Svaki zglob komunikacije integrira parametre koji distribuiraju krajnje faze u grafičkoj pripremi, tisku ili doradi. Opisani su gotovi proizvodi kao i izvedbeni procesi u grafičkoj realizaciji. JDF protokolima opisuje se interakcija odnosno međusobna komunikacija samih zglobova. Individualni radni zadatci opisani su zasebnim radnim zglobovima kao što je npr. tvrdo uvezana knjiga gdje MIS komunikacije opisuju svaku fazu realizacije ponaosob.
JDF i JMF (*Job Message Format)* protokoli koji integriraju vertikalnu i horizontalnu komunikaciju od menadžmenta prema instaliranim proizvodnim resursima te osiguravaju sukladnost zapisa naspram različitih platformi upravljivosti. Takvom upravljivošću anulirana je dosadašnja nemogućnost distribucije informacija na opremi različitih proizvođača.

Otvoreni sistem komunikacije provodi naredbe prema odjelima tiskara s naglaskom na:

- podobnost u jedinstvenom kodnom zapisu gdje su navedene izvršne faze i distribucije prema svim odjelima realizacije. U protokolima su opisani elementi o proizvodu kao i sve CIP3 procedure do isporuke traženog proizvoda,
- pravodobna distribucija informacija između menadžmenta proizvodnje (MIS) i proizvodnih odjela dvosmjernom komunikacijom. JDF osigurava uvid u osnovne kalkulacijske liste kao i naknadnu rekalkulaciju nakon izvršenja proizvodnje (ili naknadnog zahtjeva naručitelja),
- kontrola proizvodnih faza od strane naručitelja kao i završna kontrola prije grafičke dorade (uveza).

Svakim se novim proizvodnim hodogramom dopunjuje baza radnih tijekova koju je moguće korigirati i u samom procesu proizvodnje.



Slika1. Izmjena informacija kroz zglobove CIP3 komunikacije

Agent, nositelj informacija u JDF protokolu predstavnik je ispisa izvršnih faza realizacije te konstrukcije svih elemenata grafičkog proizvoda. Pozicionirani radni zglobovi modificiraju se prema svojoj funkciji (namjeni) ili se preusmjeravaju u nove radne hodograme koji su simulacijama određeni kao novi smjerovi proizvodnje. Osigurana je i sva logistika koja prati proizvodne procese preko usmjerenih *Agenata* koji su ukalkulirani u odjelu tehnološke pripreme rada. Zasebni sklopovi s funkcijom kontrole osiguranja protoka informacije ili započinjanja radnog procesa umreženih tiskarskih strojeva, reguliraju *kontroleri* i u međusobnoj su interakciji provjeravajući stabilnost i nadzor istog. Planiraju se zauzeća kapaciteta pojedinih radnih faza i utvrđuju se vremenski tijekovi planiranih hodograma (rokovnici realizacija koji su usklađeni sa zahtjevima naručitelja).

Grafički proizvod kroz informacijski sustav upravljanja pozicioniran je u dvodomenzionalnom prostoru identifikacije, kroz prostor filma, offsetne ploče i otisnutog arka. Pozicije kliznih parova smještene su u koordinatnom sustavu koji je određen x i y ordinatama. Definirana je horizontalna i vertikalna ishodišna točka koje se translatira kroz sva tri prostora kontrole (realizacije). Opisana su svojstva s obzirom na poziciju filma, ploče i arka kao izvorna lokacija unutar osi. Određuje se zajednička točka kao kontrola pozicija montaže, tiska i savijanja araka (falc). Tako određeni sustav translatacije je u uporabi za CIP3/PPF dokument te koristi *PostScript* format s rasterskom mrežom koja označava poziciju tiskovnog punkta na offsetnoj ploči. Gustoća mreže iznosi 1/72 *inch* ili 0,0352 cm.

U pripremi impozicije kompletnog montažnog arka osim elemenata koje otiskujemo potrebno je pridodati i „tehničke“ oznake koje tiskaru osiguravaju kvalitetnu vizualnu

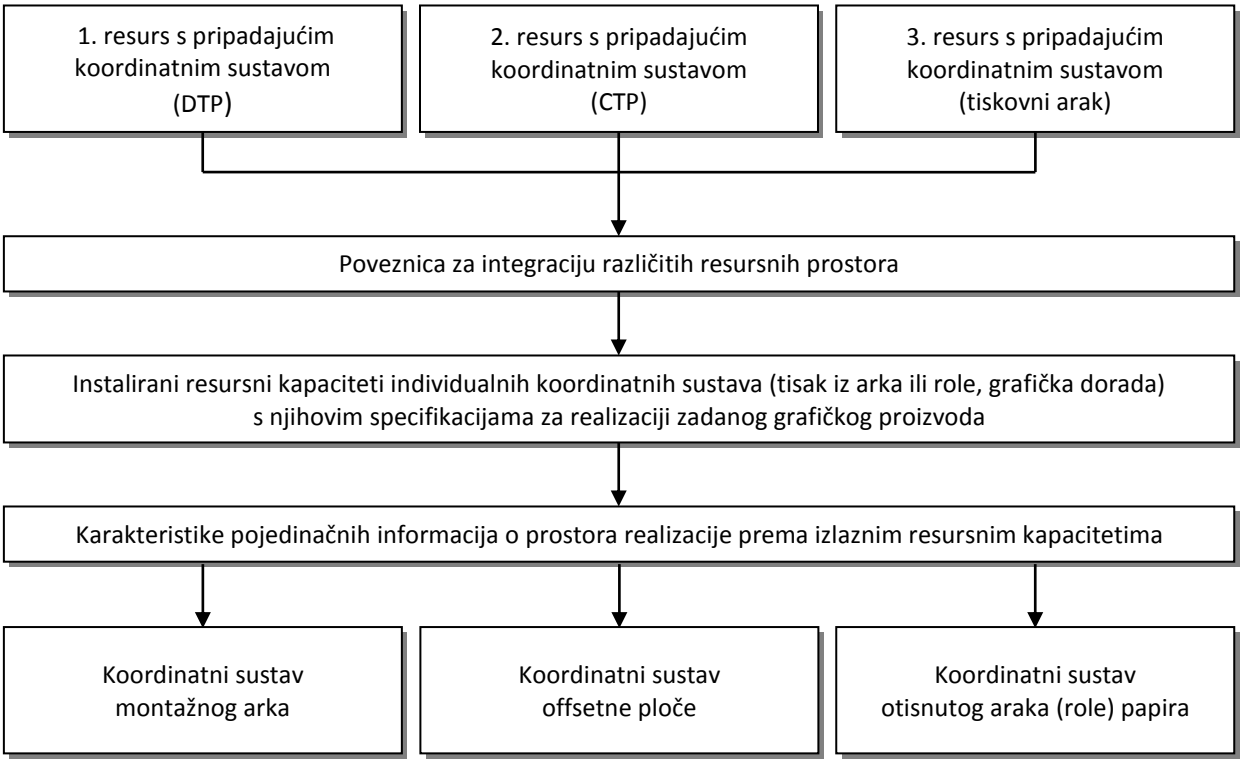
kontrolu kao i grafičkoj doradi pozicije savijanja ili lijepljenja arka. Opisani način transformacije iziskuje upotrebu matrica za opis dvodimenzionalnog koordinatnog sustava P = (x, y) koji se iskazuje u vektorskom zapisu [x y 1], gdje brojka „1“ određuje „radnju“ kao što su skaliranje, rotacija ili translaciju. Matrice su prikazane u obliku 2 x 3 ali u praksi je ipak uobičajeniji oblik 3 x 3.

$$\begin{bmatrix} a & b & 0 \\ c & d & 0 \\ e & f & 1 \end{bmatrix} = [a\ b\ c\ d\ e\ f]$$

Funkcijom bijekcije određuje se pripadnost svakom *pixel* elementu samo jedan translatirani element, odnosno originalnoj domeni pridružuje se kopija kodomene. Duljine vektorskih prostora i njihova podudarnost u zavisnoj je poziciji od načina transformacije i pozicije tiskovnog elementa na podlozi gdje se otiskuje. Dodatni faktor je i način otiskivanja s obzirom na obostranost arka (*S/W*) kao i funkcija uložnog kuta u momentu savijanja knjižnih araka. Radni zglobovi u odjelima tiska i dorade označeni u JDF protokolu, izvedeni su kao zasebni prostori vektorske mreže (montaža, CTP, supstrat), odnosno koordinata (x,y). Mogu se prikazati i u *Gray box* zasebnim cjelinama. Sustav logičnog tijeka grafičke produkcije (*workflow*) realizira transformacije unutar čvorova te nezavisno označavanje istih s namjerom mrežne automatizirane podrške i korištenja parametara (mm, cic, dot) za različite prostore realizacije.

BAZA PODATAKA KROZ SUSTAVE INTEGRACIJE

Baza podataka (skup međusobno povezanih informacija) integrirana je kao sastavni element sustava ispod zadane aplikacije ili se oblikuje kao zasebni resurs koji osigurava podršku aplikacijama kojima se pristupa traženom sadržaju. Kod svakog oblikovanja strukture naglasak je na njihovom projektiranju nezavisno od ostalog razvoja mrežne integracije. Osigurava se smisao i unutarnja integracija s obzirom na diferentnost grafičke industrije. Njezina arhitektura trebala bi biti dugoročnija s obzirom na razvoj ostalih aplikacija (CIP 4) i njihovo povezivanje u zglobove reprodukcije. Konceptualno oblikovanje baza integrira entitete (CTP, strojevi u tisku, grafičkoj doradi…), atribute (tehničke karakteristike opisanih strojeva u bazi) i njihove veze (mogućnost integracije preko zglobova povezivanja i njihova dvosmjerna komunikacija) koje osiguravaju protok informacija.



Slika 2. Prijedlog relacijskog odnosa koordinatnih sustava ulaznih i izlaznih resursnih kapaciteta

Korisničkim oblikovanjem (vanjska razina) osiguran je pregled organizirane i postavljene organizacije (baze) kojom se simulira na traženim modelima (npr. tvrdo uvezena knjiga). Rezultat su postavljeni logički i sadržajno funkcionalni modeli koji se naknadno implementiraju u realne proizvodne sustave. Fizičkom razinom (mrežom) postavlja se organizaciona shema integracije na instaliranim programskim rješenjima kao i na postojećim serverskim mrežnim jedinicama. Logičkim i organizacionim skupom informacija opisani su grafički tijekovi reprodukcije koji su jednostavne i lako uporabljive namjene.

Tehnološkoj pripremi rada koja koristi bazu podataka radi kalkulativnih izračuna, osigurano je jednostavno pretraživanje i podjela repromaterijala kao i njihova tehnološka svojstva radi ispravnog odabira. Specifičnost nekih odjela daje za mogućnost kreiranja zasebnih sučelja koja nezavisno od drugih arhivira potrebite informacije. Međutim, takav organizacioni pristup može biti podložan nesukladnosti unutar zajedničkog sustava odnosno protoka informacija te je podložan zastojima kao i redundaciji (višak informacija). Različitost formata zapisa kao i razvoj nepotrebnih (individualnih) algoritama, otežava se pretraživanje ili su zapisi u koliziji s osnovnim uređenjem baze podataka. Rast individualnih informacija (podatci o repromaterijalu ili opremi) opterećuje instalirane resurse kao i programska rješenja.

Sustav upravljanja bazom podataka DBMS *(Database Menagment System)* program koji upravlja informacijama unutar više korisnika i arhive podataka zapisane na serveru. Administriranje koristi se jezik (*Oracle, SQL*…) koji predstavlja programsko i interaktivno uređenje. Sama struktura informacija razvrstana je prema elementima traženog modela koji čine osnovu za naknadno implementiranje, definiranje i uporabu kao i hodograma produkcije. Matematičkim modelima stvaraju se relacije i pozicije punkta na offsetnoj ploči i otiska na papiru koji su prikazani u relacijskim tablicama gdje se pohranjuju podatci

prikazani u redcima (zapisima) i stupcima. Stupac sadrži vrijednost pripadajućeg atributa odnosno vrijednosti jednog proizvoda (vrsta papira, boja, ploča…). Repromaterijali su opisani grafičkim vrijednostima (prikladnim za tehnološku pripremu rada) stvarajući domenu atributa koja je jednostavno iskazana. Svaki red u tablici je zasebni pojedinačan element, tj. entitet relacije koji sadrži informacije bitne za realizaciju zadanog grafičkog procesa. Arhitektura baze podataka digitalnih modela grafičke produkcije, realizira se konstruiranjem globalne sheme, definirajući sve vrste informacija i njihove unutarnje veze.

ZAKLJUČAK

U članku je dan prijedlog potrebitosti implementacije baze podataka koja ima za funkciju standardizaciju i arhiviranje digitalnih radnih tijekova grafičke proizvodnje. Digitalno modeliranje grafičke reprodukcije bez mrežne integracije radnih tijekova ne osigurava automatizam proizvodnih procesa kao ni distribuciju informacija prema individualnim radnim zglobovima. Ne osigurava se dvosmjernost protoka procesne dokumentacije kao i algoritamsko povezivanje s instaliranim proizvodnim resursom. Računalni programi podržavaju projektiranje kao i novo dizajniranje radnih hodograma s kontrolnim mehanizmima o neželjenom preklapanju proizvodnih radnji.

LITERATURA

[1] Buckwalter Claes, *A Messaging-Based Integration Architecture for Print Production Workflow Systems*, Digital Media, ITN, Linköping University, Sweden, Proceedings, Printing Technology SPb'06, Saint Petersburg, Russia, pp. 1-5. 2006.
[2] K.Pap, V.Žiljak, Digitalni sustavi za planiranje proizvodnje, Tiskarstvo09, Stubičke toplice, Akademija tehničkih znanosti hrvatske, http://www.ziljak.hr/tiskarstvo/tiskarstvo09/
[3] Miljković, P.; Vlašić, J.; Hajdek, K. 2013., Implementacija simulacijske računalne tehnologije kroz procese tiska, *Tehnički glasnik* 7 (2), 182-186. Varaždin, ISSN 1864-6168
[4] http://www.cip4.org/global/v3/index.php?content=%2Fdocument_archive%2Fics.php (pristupljeno 1.6.2015.)
[5] http://www.w3.org/TR/SRML/ (pristupljeno 3.6.2015.)

TITANATE NANOTUBES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

Iva Minga[1], Vilko Mandić[1], Ivan Brnardić[2], Stanislav Kurajica[1]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska
[2] Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Titanate nanotubes were prepared by hydrothermal treatment of TiO2 powder in 10 M NaOH aqueous solution at reaction temperature of 135 °C for 72 h, followed by HCl rinsing. The properties of prepared nanotubes were investigated in detail by various analytic techniques such as field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infra-red spectroscopy (FTIR), differential thermal analysis combined with thermo-gravimetric analysis (DTA/TGA), adsorption-desorption N2 isotherms and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS). XRD data revealed the crystal structure of the nanotubes is analogous to that of H2Ti2O5×H2O (ICDD PDF No. 47-0124). The peak at 9.6 °2θ corresponding to d=0.920 nm could be attributed to nanotubes interlayer spacing. The nanotubes FTIR spectrum exhibit bands due to hydroxyl groups and water molecules as well as Ti–O vibrations. TGA curve showed mass loss in interval from room temperature to 400 °C of about 18% comprising removal of adsorbed, intercalated and crystal water. FESEM images displayed strongly aggregated nanotubes with approximate diameter of 10 nm and several hundred nanometers in length. Specific surface area and pore structure of the prepared material were determined from the N2 desorption isotherm. It was established that the material is mesoporous having specific surface area of 84.89 m2g-1. The nanotubes band-gap energy of 3.4 eV was determined on the basis of DRS data. The photocatalytic activity of the nanotubes was evaluated in presence of UV light by degradation of methylene blue and 92 % degradation was obtained in 90 min..

Keywords: *Titanate nanotubes, structure, band gap, photocatalysis*

Corresponding author: Iva Minga, iminga@fkit.hr

EXPERIMENTAL

Nanotubes were synthesized by the hydrothermal treatment as described by Umek et al. [8] Briefly, 7 g of the titania powder (Degussa P25) was added in a 56cm^3 of 10 M NaOH aqueous solution and mixed on magnetic stirrer for 90 min and sonicated for 15 min. The mixture was then transferred into an autoclave with a PTFE container inside. The degree of filling was ~90%. The autoclave was kept in the oven at temperature of 135 °C for 72 h. The precipitates were recovered by centrifugation and rinsed with distilled water to remove excess NaOH, 0.1 M HCl solution to enable sodium ion exchange with hydrogen and produce hydrogen titanate, and distilled water and etanol to remove excess HCl. The resultant nanotubes were then dried at 60 °C for 24 h.

The morphology of titanate nanotubes was investigated with a Supra 35LV field emission scanning electron microscope operating at 1 kV. Sample for FESEM characterization was prepared by fixing nanotubes on a sample holder using double-sided carbon conductive tape. The sample particles were then gold-coated by vapor deposition using a vacuum sputter.

The powder X–ray diffraction (XRD) was accomplished using Shimadzu diffractometer XRD 6000 with CuKα radiation. Data were collected between 5 and 65 °2θ, in a step scan mode with steps of 0.02° and counting time of 0.6 s.

IR spectra of were acquired using the Fourier transform infrared spectrometer Bruker Vertex 70 in ATR (attenuated total reflectance) mode. The samples were pressed on a diamond and the absorbance data were collected between 400 and 4000 cm^{-1} with spectral resolution of 1 cm^{-1} and 64 scans.

The thermal evolution of gel was characterized with DTA–TGA thermal analysis using Netsch STA 409C. For the thermal analysis ~50 mg of material were placed in Pt crucibles and heated at a rate of 10°Cmin^{-1} in a synthetic air flow of 30 cm^{3}min^{-1}. α–alumina was used as a reference.

Surface area was determined by Brunauer–Emmet–Teller (BET) N_2 gas adsorption–desorption isotherms obtained at 77 K on a Micromeritics ASAP–2000 equipment. Samples were previously degassed at 100 °C under a dynamic vacuum of 1.3 × 10^{-2} Pa. Pore size distributions were calculated from the desorption isotherms by the BJH model.

The UV–Vis spectrum of the prepared sample was obtained using DRS (Perkin-Elmer Lambda 35) equipped with an integrating sphere. The spectra were recorded at room temperature in the wavelength range of 200–800 nm. $BaSO_4$ was used as a reference. The diffuse reflectance spectra were transformed by performing a Kubelka–Munk transformation of the measured reflectance according to:

$$F(R) = (1 - R)^2/(2R)$$

where *F(R)* is proportional to the extinction coefficient (α) and R is the reflectance of the "infinitely thick" layer of the solid. [9]. The bandgap energy, Eg, was estimated by plotting modified Kubelka-Munk function, $(F(R)h\nu)^n$, vs. photon energy $(h\nu)$, the so–called Tauc's plot, followed by extrapolation the linear region of high slope region onto the energy axis. In modified Kubelka–Munk function h is Planck's constant (4.13566733 eVs) and ν is frequency, quotient of light velocity (c=299792458 ms^{-1}) and wavelength (λ / m). The exponent n is associated with electronic transition in the course of optical absorption process and is theoretically equal to ½ and 2 for indirect and direct allowed transitions, respectively [9].

The photocatalytic activity of nanocrystalline anatase was determined by studying the degradation of methylene blue as a model compound. As photocatalytic reactor, a borosilicate cylindrical glass vessel with 100 mm diameter and 120 mm height was used. A quartz glass tube with a lamp inside was placed axially in the centre of the vessel. Pen Ray lamp (UVP Products Cat. No. 90–0012–01), with radiation wavelength 254 nm and emission intensity of 2 mW/cm^2, was used as UV source. Prior to placing in the reactor, a 500 ml of 50 ppm methylene blue aqueous solution containing 500 mg of catalyst was ultrasonicated for 30 min. After placing in reactor the mixture was stirred using magnetic stirrer operating at 300 rpm to maintain homogeneous reaction mixture and irradiated. The photodegradation experiments were carried out at room temperature (298 K). Aliquots of 5 ml were withdrawn from the mixture by a syringe at regular intervals of 30 min. First aliquot was withdrawn from the mixture before the commencement of irradiation. The photo–degradation was monitored with a UV–Vis Perkin-Elmer Lambda 35 spectrophotometer. Spectra were acquired and intensity of main methylene blue absorption band at ~660 nm measured. The discoloration ratio was calculated as ratio between absorbance after measurement interval and absorbance prior to irradiation. The degradation of a substance was depicted as discoloration ratio as a function of the irradiation time.

Results and discussion

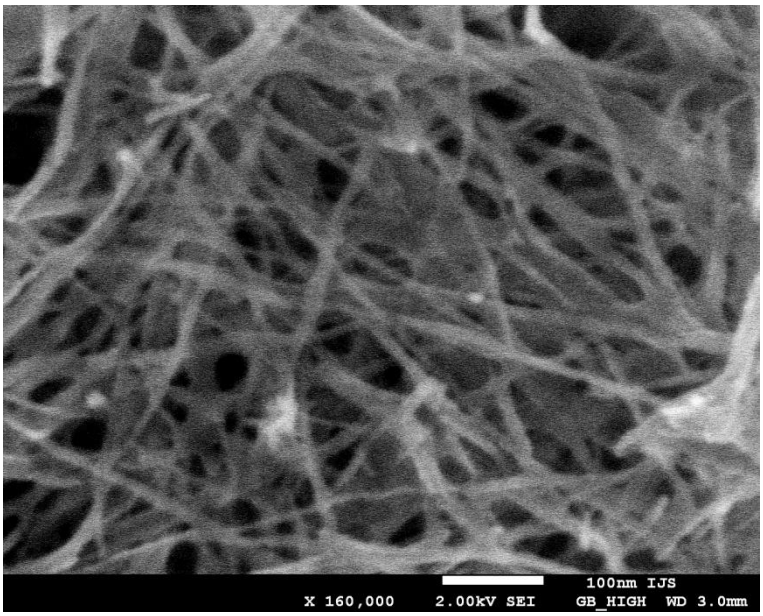


Figure 1. FESEM micrograph of prepared titanate nanotubes

Surface morphology of the prepared sample was observed using FESEM revealing the formation of a one-dimensional nanostructure with approximately 10 nm in diameter and several hundred nanometers in length (Figure 1). Nanotubes are agglomerated into a 3D fibrous network.

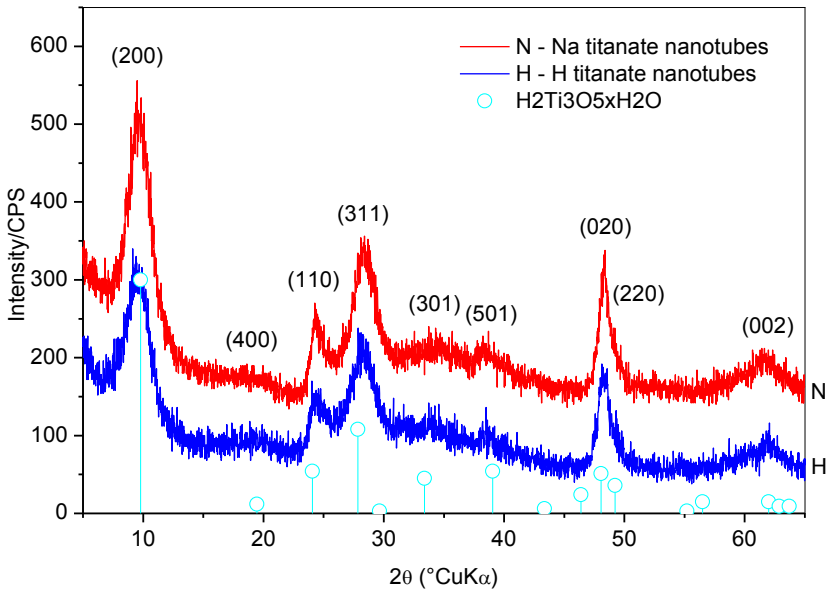


Figure 2. Powder XRD pattern of the prepared titanate nanotubes. N – as prepared sample, H – acid treated sample.

XRD pattern of the hydrothermally prepared sample, as well as sample after acid treatment, is shown in Figure 2. Broad and weak diffraction peaks revealing nanoscale character of obtained material were observed at approximately 9.8 (9.6 after acid treatment), 25.75, 28.35 and 48.30 °2θ. Different crystal structures and compositions such as hydrogen trititanate ($H_2Ti_3O_7$), tetratitanate ($H_2Ti_4O_9 \times H_2O$), hydrogen titanium oxide hydrate $H_2Ti_2O_5 \times H_2O$, etc. have been assigned to describe protonated titanate nanotubes. [10] Obtained XRD pattern is consistent with hydrogen titanium oxide hydrate, $H_2Ti_2O_5 \times H_2O$ (JCPDS card: 47-0124). The absence of some peaks, and the different intensities as compared to the JCPDS file, can be justified by the limited number of titanate layers in tubular shape as well as to a size effect [11]

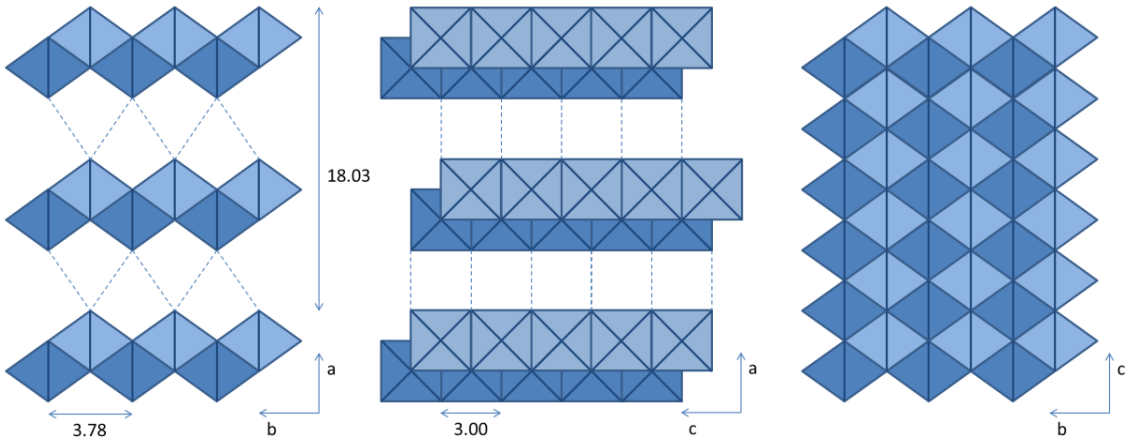


Figure 3. Crystal structure representation of hydrogen titanium oxide hydrate

Crystal structure of layered hydrogen titanium oxide hydrate is depicted in Figure 3. During synthesis process, first titania reacts with NaOH forming layered alkali titanate layers which easily exfoliate into individual nanosheets and finally roll up into nanotubes. The walls of the titanate nanotubes have a characteristic multilayered structure consisting of TiO_6 octahedra. Sodium ions located between the TiO_6 layers are exchanged

by H^+ ions during the acid treatment to form hydrogen titanium oxide hydrate. [11]. Therefore, the diffraction peak at 9.8 °2θ is related with the interlayer distance d=0.902 nm. The reduction of diffraction angle to 9.6, i.e. the increase of d spacing of the interlayer distance to 0.920 nm has been observed after acid treatment. That is a consequence of Na^+/H_3O^+ ion exchange reaction as the ionic radius of Na^+ is 0.102 nm compared to 0.140 nm of H_3O^+. [11]

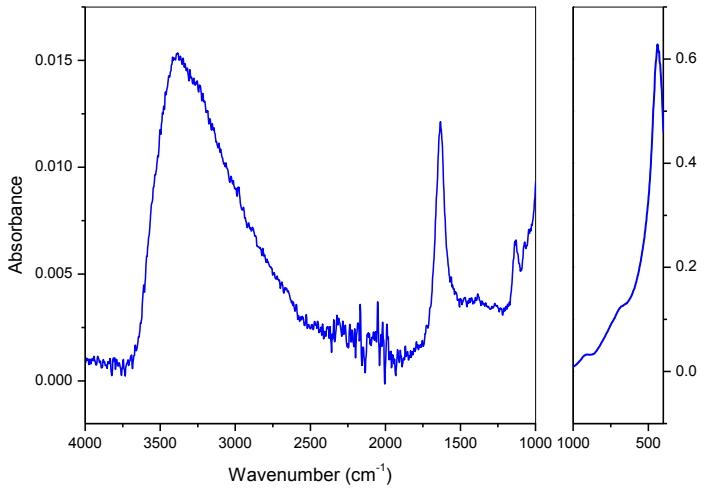


Figure 4. FTIR spectrum of the prepared titanate nanotubes

The spectrum of the prepared nanotubes (Figure 4) exhibits a broad and intense band centered at about 3,380 cm^{-1} which is attributed to the stretching vibration of the hydroxyl groups (O–H), [11-14] indicating the presence of surface hydroxyl groups and water molecules adsorbed on the surface and in the interlayer space of the nanotubes. Water molecules were confirmed by the presence of the band at ~1,630 cm^{-1} assigned to the H-O-H bending vibration. [11-14] The band observed at ~915 cm^{-1} can be attributed to the Ti-O stretching mode involving non-bridging oxygen atoms. [12,13] The band at 690 cm^{-1} could also be attributed to Ti-O vibrations [15] The band at ~440 cm^{-1} is related to Ti-O-Ti vibrations of the interconnected octahedra (bridging oxygen bonds). [12,13]

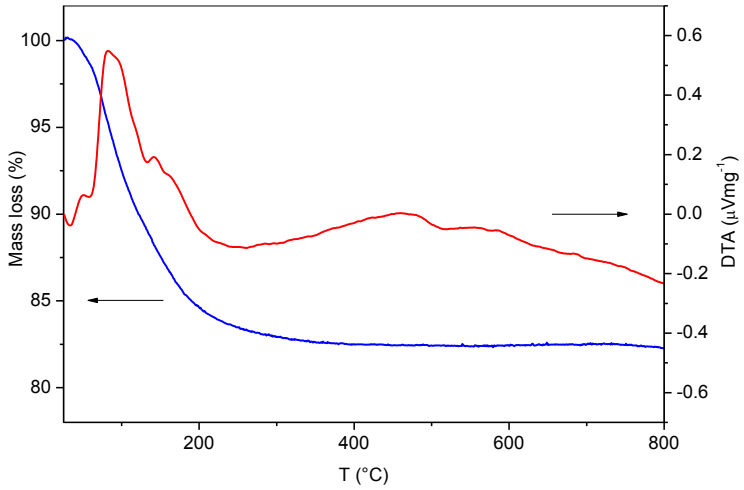


Figure 5. DTA and TGA curves of the prepared titanate nanotubes obtained with heating rate of 10 °Cmin^{-1} in air.

In order to gain further insight in composition as well as thermal stability of the titanate nanotubes, DTA and TGA were performed (Figure 5). Sample shows TG curve with the decrease in mass mainly in room temperature to 400 °C interval, with total mass loss of about 18%. The weight loss between room temperature till 100 °C is due to the removal of water adsorbed at surface. Further increase in temperature to 200 °C yields with removal of chemisorbed and intercalated water molecules. [10] Subsequent mass loss could be ascribed to dihydroxylation within nanotubes structure in the course of phase transformation from orthorhombic titanate to anatase. [10] The DSC curve is consistent with the observation concerning TGA curve showing two endothermic peaks at approximately 100 and 150 °C characteristics for the evaporation of surface and interlayer adsorbed water molecules [10] [16]. Upon subsequent heating dehydroxylation takes place causing the collapse of nanotubes and formation of anatase. [16] Therefore, small exothermic peak at approximately 500 °C is attributed to the transformation to anatase. [16]

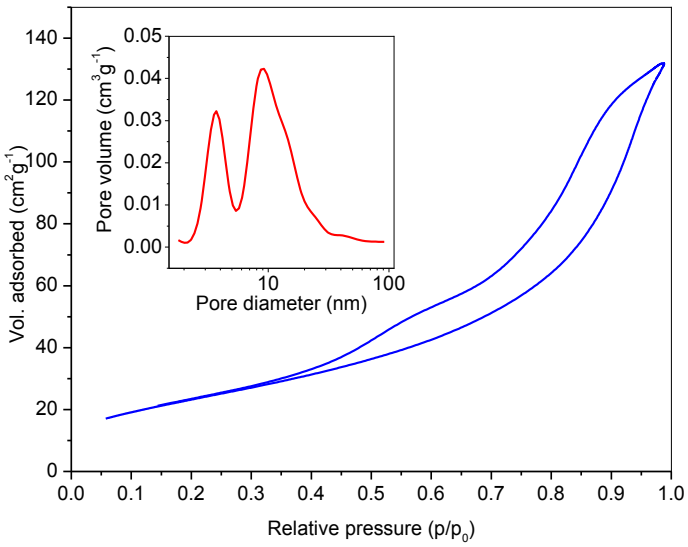


Figure 6. N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of the prepared titanate nanotubes (inset).

The adsorption-desorption isotherm of nitrogen on prepared nanotubes (Fig. 6) is of type IV isotherms exhibiting a type H3 hysteresis loop according to the IUPAC classification. The initial part of the Type IV isotherm is attributed to monolayer multilayer adsorption and hysteresis appearing in the multilayer range of physisorption isotherms is usually associated with capillary condensation in mesoporous structures. [10] Such isotherms are generally obtained for aggregated powders with plate-like particles giving rise to non-rigid slit-shaped pores [2] which is consistent with multiwalled scrolls structure. According to Bavykin and Walsh, only the external and internal geometrical surfaces of titanate nanotubes are accessible to nitrogen molecules. [5] positioning the nanotubes to the mesoporous class of materials. The BET surface area of the prepared titanate nanotubes was determined to be 84.89 m^2g^{-1}. Pore size distribution of titanate nanotubes is shown as inset in in Figure 5 showing bimodal distribution of pores in the range of mesopores. Two peaks in the pore-size distribution at about 3 and 10 nm are observed. Considering the morphology of nanotubes [17] and taking into consideration literature TEM observations [1] it could be speculated that the peak at 3 nm correspond to holes and the diameter of these pores can be attributed to the inner diameter of the nanotubes,

while the larger pores can be attributed to the voids in the aggregation of the nanotubes. [17]

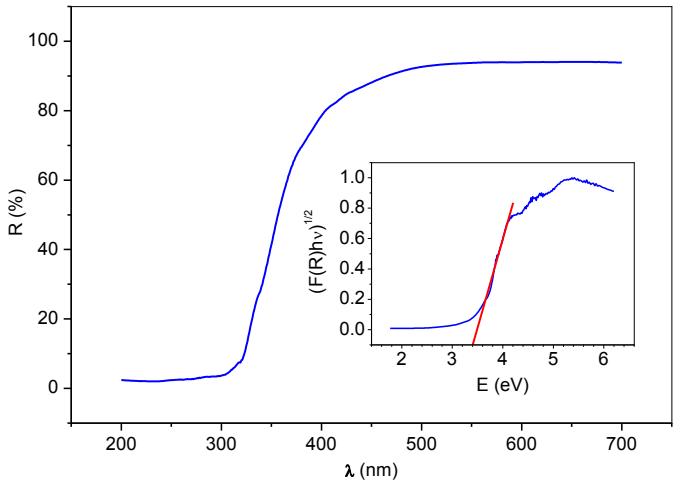


Figure 7. UV- Vis diffuse reflectance spectrum of the prepared titanate nanotubes. Inset: Modifyed Kubelka-Munk function for indirect transition.

To study the electronic properties of the titanium dioxide nanotubes UV-Visible diffuse reflectance spectra was recorded. The UV–Vis spectrum of the titanate nanotubes is shown in Figure 7. All the spectra were dominated by the absorption in ultraviolet region similar to bulk titania and titanates [18]. The optical band gap energy of the titanate nanotubes was calculated by plotting the function $(F(R)h\upsilon)^{0.5}$ *vs.* E (Tauc plot), where h stands for the Planck constant and υ for the frequency. The linear part of the curve was extrapolated to F(R) = 0 to get the indirect band gap energy. The obtained *Eg* value was 3.4 eV which is in agreement with previous titanate nanotubes investigations. [18]

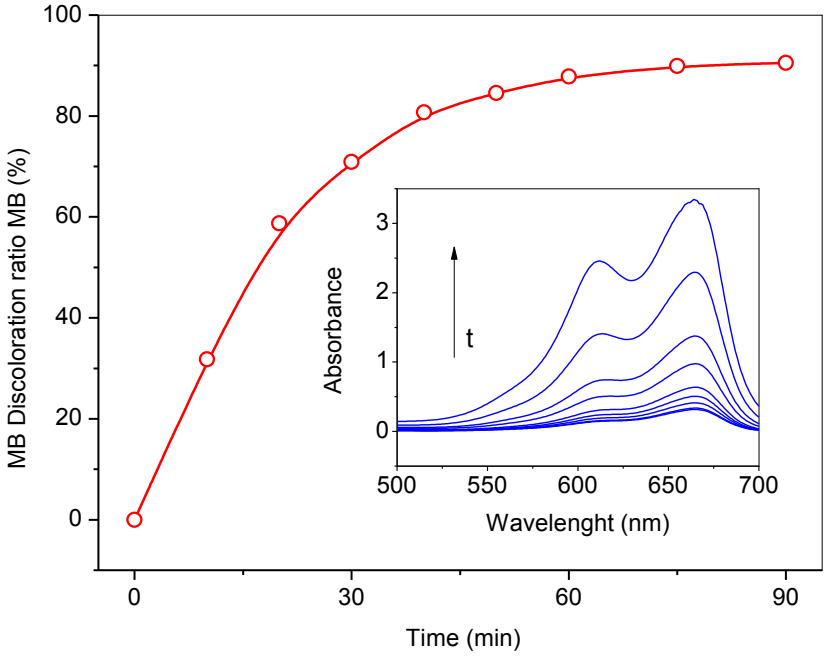


Figure. 8. Photocatalytic discoloration of MB over titanate nanotubes at room temperature, pH = 7, initial MB concentration = 50 ppm, catalyst concentration = 1 g/L. The lines are introduced as a guideline for the eye. Inset: Absorption spectra of samples in wavelength interval 500-700 nm after various times elapsed from the beggining of irradiation.

The assessment of prepared catalyst photocatalytic activity was obtained through degradation process of 50 ppm aqueous solution of MB in the presence of 1 gL^{-1} of catalyst. In the Vis spectra of MB recorded after illumination with UV light with respect to time, two peaks were observed at ~660 and 610 nm. Absorbance change at λ_{max} versus irradiation time was used to test the photocatalytic activity of titania qualitatively. The reduction of maximal absorbance (~660 nm) was recorded with respect to time elapsed from the beginning of irradiation of UV light. The photocatalytic activity of the prepared catalyst has been presented as discoloration ratio in dependence on irradiation time in Figure 8. The data clearly indicate considerable MB discoloration ratio after relatively short periods of irradiation, which implies great photocatalytic activity of prepared titanate nanotubes. Within 90 min of irradiation 92 % MB discoloration ratio was obtained.

CONCLUSIONS

Titanate nanotubes with approximate diameter of 10 nm and several hundred nanometers in length were prepared by hydrothermal process.
It has been determined that crystal structure of the nanotubes is analogous to that of $H_2Ti_2O_5 \times H_2O$ (ICDD PDF No. 47-0124) with interlayer spacing of 0.906 nm.
It was established that the prepared material is mesoporous having specific surface area of 84.89 m^2g^{-1} and band-gap energy of nanotubes was estimated to be 3.4 eV.
Photocatalytic activity of the nanotubes was evaluated in presence of UV light by degradation of methylene blue and 90 % degradation was obtained in 90 min.

REFERENCES

[1] S. Kim, H. Park, C. Kwak, M. Ji, M. Lee, J. Paik, B. Choi, Characterization of pore structure of mesoporous hydrogen titanium oxide hydrates, J. Phys. Chem. Solids 69 (2008) 1139–1141.
[2] L. Korosi, S. Papp, E. Csapo, V. Meynen, P. Cool, I. Dekany, A short solid-state synthesis leading to titanate compounds with porous structure and nanosheet morphology, Microporous Mesoporous Mater. 147 (2012) 53–58.
[3] D. Wang, F. Zhou, Y. Liu, W. Liu, Synthesis and characterization of anatase TiO2 nanotubes with uniform diameter from titanium powder, Mater. Lett. 62 (2008) 1819–1822.
[4] P. Sun, Y. Wei, C. Wang, X. Zhang, Vacuum heat treated titanate nanotubes for visible-light photocatalysis, New J. Chem. 39 (2015) 1281-1286.
[5] D.V. Bavykin, F.C. Walsh, Elongated Titanate Nanostructures and Their Applications, Eur. J. Inorg. Chem. 8 (2009) 977–997.
[6] C.-C. Tsai, J.-N. Nian, H. Teng, Mesoporous nanotube aggregates obtained from hydrothermally treating TiO_2 with NaOH, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 1898–1902.
[7] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T Sekino, K. Niihara, Formation of Titanium Oxide Nanotube, Langmuir 14 (1998) 3160–3163.
[8] P. Umek, R. Cerc Korošec, B. Jančar, R. Dominko, and D. Arčon, The Influence of Reaction Temperature on the Morphology of Sodium Titanate 1D Nanostructures and Their Thermal Stability, J. Nanosci. Nanotechnol. 7 (2007) 3502-3508.

[9] R. Lopez, R. Gomez, Band–gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO2: a comparative study, J. Sol–Gel Sci. Techn. 61 (2012) 1–7.
[10] B. Abida, L. Chirchi, S. Baranton, T. W. Napporn, C. Morais, J.-M. Léger, A. Ghorbel, Hydrogenotitanates nanotubes supported platinum anode for direct methanol fuel cell, J. Power Sources 241 (2013) 429-439.
[11] F. Maxim, P. Ferreira, P. M. Vilarinho, Influence of the neutralization process on the preparation of titanate nanotubes by hydrothermal synthesis, J. Porous Mater. 18 (2011) 37–45.
[12] C. M. Rodrigues, O. P. Ferreira, O. L. Alves, Interaction of Sodium Titanate Nanotubes with Organic Acids and Base: Chemical, Structural and Morphological Stabilities, J. Braz. Chem. Soc. 21 (2010) 1341-1348.
[13] R. Liu W.-D. Yang, H.-J. Chueng, B.-Q. Ren, Preparation and Application of Titanate Nanotubes on Dye Degradation from Aqueous Media by UV Irradiation, Journal of Spectroscopy, Article ID 680183, in press.
[14] Qian, Z.-S. Jin, S.-Y. Yang, Z.-L. Du, X.-R. Xu, Bright Visible Photoluminescence from Nanotube Titania Grown by Soft Chemical Process, Chem. Mater. 17 (2005) 5334-5338.
[15] W. Hu, L. Li, G. Li, Y. Liu, R. L. Withers, Atomic-scale control of TiO6 octahedra through solution chemistry towards giant dielectric response, Sci. Rep. 4 (2014) 6582/1-9.
[16] T. Gao, H. Fjeld, H. Fjellvag, T. Norby, P. Norby, In situ studies of structural stability and proton conductivity of titanate Nanotubes, Energy Environ. Sci. 2 (2009) 517–523.
[17] C.-K. Lee, S.-S. Liu, H.-C. Chen, Application of Hydrothermal Method Derived Titanate Nanotubes as Adsorbents, Recent Pat. Nanotechnol. 3 (2009) 203-212.
[18] E. Morgado Jr, P. M. Jardim, B. A. Marinkovic, F. C. Rizzo, M. A. S. de Abreu, J. L. Zotin, A. S. Araujo, Multistep structural transition of hydrogen trititanate nanotubes into TiO2-B nanotubes: a comparison study between nanostructured and bulk materials, Nanotechnology 18 (2007) 4957/1-10.

THE EFFECT OF TRIBOLUMINESCENCE IN EVERYDAY MATERIALS

Damir Modrić[1], Marin Milković[2], Robert Geček[2], Jelena Vlašić[2]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb
[2] Sveučilište Sjever, Sveučilišni centar Varaždin, 104. brigade 3, 42000 Varaždin

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

One of the coolest things in science is that even seemingly everyday objects periodically yield physical surprises. A striking example was the news a few years ago: the observation that, under the right circumstances, x-rays can be generated by peeling of Scotch tape, but also occurs in many everyday products such as some sorts of envelope adhesive and even sugar. Similar observations have been made with numerous organic and inorganic substances. The phenomenon is an extreme example of the phenomenon triboluminescence, so we wanted to give you a closer look at the results of previous researches. This paper will give an overview of past efforts to scientifically describe a relatively little known triboluminiscence effect. Triboluminescence is defined as the light emitted by materials when rubbed or broken. The paper will present its applications, theoretical background and some of the recent results, related to the area of triboluminiscence. Knowledge of this effect is daily accumulated, which results in more and more of its application.

***Keywords**: recycling, LEP technology, image analysis, ERIC, brightness*

Corresponding author: Damir Modrić, damir.modric@grf.hr

INTRODUCTION

The generation of light when a material is pulled apart, scratched or crushed is called triboluminescence (TL). One of the most unique crystal properties is the ability to emit light when it undergoes fracture. This property is present in about 50% of known crystals [1]. Scientists have yet to come up with a complete theory that can predict this unique phenomenon; however, this has not stopped scientists from around the world devising useful applications for such materials [1].
Effect occurs in many everyday products such as duct tape, some sorts of envelope adhesive and even breath mints!! The name triboluminescence comes from the Greek tribein (τρίβειν -"to rub") and the Latin lumen ("light"). In general, luminescence (a.k.a fractoluminescence, mechanoluminescence, plastico-mechanoluminescence (for plastics)) occurs when energy is input into atoms from heat, friction, electricity, or other sources. The electrons in the atom absorb this energy. When the electrons return to their usual state, the energy is released in the form of light. Luminescence usually occurs if one supplies a lot of energy to atoms, for example by heating them in a flame or by passing electricity through them. As a consequence they emit light of a color that is characteristic of the kind of atom. If the spectrum of the light is examined to determine the colors that comprise the light, it is found to consist of sharp lines, i.e. very specific colors. Molecules behave the same way except that, because their atoms move relative to each other, the steps are sloped and uneven. Individual electrons will land on different parts of the rough steps and thus the energies are a little different with each event, but the emission lines so close together we cannot distinguish them. Figure 3. below shows the spikes from the emission of a simple molecule - nitrogen gas; the emission spectra of atoms are even sharper than these.

BACKGROUND AND HISTORY

One of the delights of physics, and science in general, is that even seemingly ordinary, everyday objects occasionally yield physical surprises. A great example of this is: the observation that, under the right circumstances, x-rays can be generated by the peeling of Scotch tape! The phenomenon is an extreme example of the phenomenon of TBL, and it was published in *Nature*. Observations of TBL light emission have a long history. Interestingly, the most sensational parts of the *Nature* paper [1] are not new; in fact, they are quite old! Observed initially by V.V Karasev et. al [2] but recently gained interest in 2008 by Putterman, Hird, Camara et al. in 2008. As the authors point out, TBL from Scotch tape was observed back in 1939 [3], and evidence that x-rays can appear in TBL was suggested in 1930 [1] and confirmed by Soviet scientists in 1953. They observed x-rays being emitted when normal Scotch tape was being released from roll.
The first known use of TBL was by the Uncompahgre Ute Indians in central Colorado. They built ceremonial rattles for tribal dances from buffalo hide and filled them with clear quartz crystals from the mountains of Colorado [1]. When the rattles were shaken at night, the quartz crystals rubbed against each other and produced flashes of light, visible through the translucent buffalo hide.
First detailed documentation was presented by Francis Bacon in England (1620). He noticed this effect when grinding up sugar in the dark. In 1620, Francis Bacon in Novum Organum stated: "It is almost certain that all sugar, whether refined or raw, provided only it be somewhat hard, sparkles when broken or scraped with a knife in the dark."

Triboluminescence in mica and adhesive tape were observed in 1939 by Harvey: "It is not possible to prove that mica sheets or tire tape, surgeons' tape or Scotch tape are oppositely charged as a whole when pulled apart, but there are no doubts local positive and negative regions developed, the discharge between them giving rise to luminescence".

MATERIALS AND METHODS

X-RAY SCOTCH TAPE EXPERIMENT

When the tape is peeled under a relatively good vacuum the tape produces energies extending into the x-ray wavelengths.

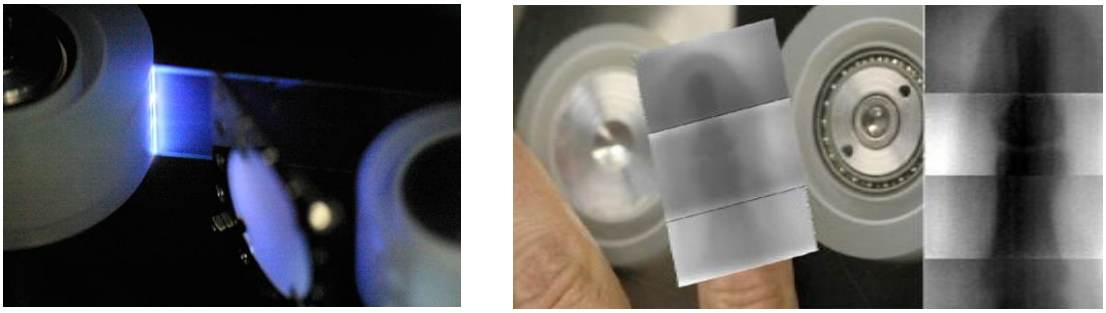


Figure 1: X-Ray Scotch Tape Experiment

Picture shows that the intensity of x-ray was significant enough to capture an image of a bone in a finger. The tape shown right was peeled at ~1.15 in/s and was shown to release x-ray bursts which were only a billionth of a second long containing ~300,000 photons at the x-ray wavelength. It must be pointed out that the velocity dependence of adhesive tape's TBL remains mostly unexplored.

DIAGRAM FOR ADHESIVE

A rough diagram of the hypothesized process is shown below:

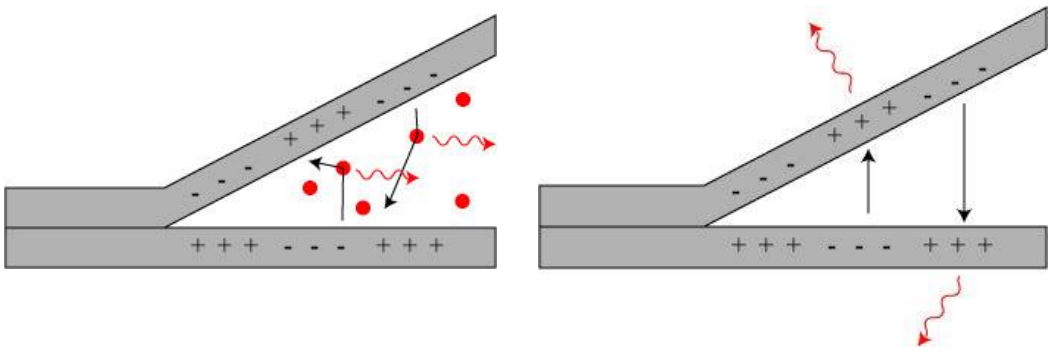


Figure 2: a) separated tape (or mica); b) a natural cathode ray tube

As the tape (or mica) is separated, local regions of separated + and – charge are created (Figure 2a). When these regions are separated far enough, the electric force pulls the electrons from the negative side to the positive side. Along the way, they collide with (and excite) gas molecules, which then produce fluorescence. The color of fluorescence depends on the type of gas molecules present. As the tape is separated there are local regions of + and – charge.
If we evacuate the chamber in which the separation is taking place, the electrons are now free to travel the entire distance from one surface to another. With a large enough potential difference between the surfaces, they act essentially as *a natural cathode ray tube*! Electrons travel from the cathode (- surface) to the anode (+ surface), and when they arrive they are slowed down by Bremsstrahlung radiation (Figure 2b). [1]

MATERIALS

First, it has long been known [1] that solids including crystals [2], glasses [2], rocks [2], and ice [1], adhesives such as on plastic tape [**Error! Bookmark not defined.**, **Error! Bookmark not defined.**], and liquids, for example, mercury [1], all produce electrical signals during failure.
A lot of compounds exhibit TBL. Current estimates put up to 36% of inorganic and 19% of organic compounds and up to 50% of crystalline materials exhibit some type of TBL. Examples of substances exhibiting TBL include the minerals fluorite (CaF_2), sphalerite (ZnS), etc. There are two types of TBL. The first type results from the storage of electrons which have been ejected by the penetrating gamma radiation of ^{40}K decay in lattice defects. A small mechanical shock is then sufficient for these electrons to overcome their energy barrier and cascade down to ground state. The second type is observed most frequently in sugars, and results from the breaking of certain bonds. This breakage creates free bonds, which immediately absorbs and ionize nitrogen from the atmosphere, producing a characteristic green or blue-green flash. Maple syrup sucrose produces an especially strong effect. Any trend in determining why these particular materials are triboluminescent is still not fully understood.
Early assumptions by Longchambon [1] placed the triboluminescent effect in non-centric crystals but as research continued many materials broke this rule.
Some researchers suggest it is this triboluminescent effect which may contribute to the mechanism of conventional explosive compounds.

THEORY

Triboluminescent emission is due to electrical discharge. Triboluminescence is related to piezoelectricity. Popular model is known as piezo-electrically induced electron de-trapping. It consists of a local piezo-electric field that reduces the trap-depth when de-trapping of electrons occurs and energy is released during recombination of electron and hole. Piezoelectric materials generate an electrical voltage from separation of positive and negative charges when they are squeezed or stretched. Such materials generally have an asymmetric (irregular) shape. For example, sucrose molecules and crystals are asymmetric and an asymmetric molecule changes its ability to hold electrons when squeezed or stretched, thus altering its electric charge distribution. Asymmetric, piezoelectric materials are more likely to be triboluminescent than symmetric substances. However, about a third of known triboluminescent materials are not

piezoelectric and some piezoelectric materials are not triboluminescent. Therefore, an additional characteristic must determine TBL. Impurities, disorder, and defects are also common in triboluminescent materials. These irregularities, or localized asymmetries, also allow for electrical charge to collect. The exact reasons why particular materials show TBL can be different for different materials, but it is probable that crystal structure and impurities are primary determinants of whether or not a material is triboluminescent.
Observations suggest that the process consists of a migration of defects with trapped electrons and an emission of light. This theory is passionately debated since it is unclear whether or not the carriers are ions or electrons, but is clear that large charge densities are generated, regardless.

HOW DOES IT WORK?

One specific type of TBL known as elastico –TBL is theorized to work in the following way:

-The pressure applied to the system produces a large local piezo-electric field around defects due to changes in the local crystal structure.

-The piezoelectric field reduces the trap depth of the carriers

-The electrons moving within the conduction band can be trapped in an excited state

-When the ions de-excite they give rise to the emission of light

DETERMINING NUMBER OF TRAP SITES AND GENERATION RATE OF EXCITED IONS IN PERSISTENT LUMINESCENT CRYSTALS

The number of trap sites within a given sample may be defined by a statistical Boltzmann formula:

$$N\left(E_i\right) = ZN_0 \exp\left(-ZE_i\right) \tag{0.1}$$

where Z = 1/kT and N_0 is the total number of traps in the activation volume of the crystallites and is defined as:

$$N_0 = \Omega N_c N_l N_t \tag{0.2}$$

where Ω is the activation volume near the activator ion, N_c is the number of crystallites in the sample, N_l is the number of activators in the crystallite and N_t is the number of traps.

When a pressure is applied a piezoelectric field is induced. This induces a decrease in trap depth which will decrease the total number of filled traps leading to the total number of de-trapped electrons after the change in trap depths as:

$$N_d = N_0\left[\exp\left(-Z\alpha F_{th}\right) - \exp\left(-Z\alpha F\right)\right] \tag{0.3}$$

where F_{th} is the threshold piezo-electric field for the triboluminescent material.
These de-trapped electrons are transferred to the conduction band. Rate of generation for ions is given by:

$$R = \sigma\mu F n_r N_0 Z\alpha\dot{F}\left[\exp\left(-Z\alpha\dot{F}t\right)\right]\tau \tag{0.4}$$

α - decrease in trap depth per unit of electric field

μ - charge mobility
σ - capture cross section of electrons
n_r - concentration of energy states

INTENSITY OF TRIBOLUMINESCENCE EMISSION

Following theoretical presentation is based on a lecture given by Andrew DeMiglio [i]. De-trapping cannot occur until the threshold piezo -electric field F_{th} is reached due to thermal fluctuations on the order of kT. The intensity of the emitted light is simply given by the rate of ion generation multiplied by a new factor η known as the efficiency of radiative decay:

$$I = \eta R = \eta\sigma\mu n_r N_0 Z\alpha\tau\dot{F}\left(F - F_{th}\right)\left[\exp\left(-Z\alpha\dot{F}\tau\right)\right] \tag{0.5}$$

The *fast decay* time associated with TBL is simply due to a decrease in the strain rate over time, for the case of electrical cross head compression

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left[-\frac{t - t_m}{\tau_m}\right] = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left[-\Phi(t - t_m)\right] \tag{0.6}$$

where τ_m is a constant time associated with the stopping time of the device compressing the sample, t_m is the time for the power to crosshead to be released, ε_o is strain rate at $t = t_m$ and $\Phi = 1/\tau_m$.
Using the above equation the intensity at a given time may be written as follows

$$I = I_m \exp\left[-\Phi(t - t_m)\right] \tag{0.7}$$

where I_m is the intensity of light at $t = t_m$.

It is possible to get trapped de-trapped electrons in regions of the deformed crystal where the piezo-electric field is not large enough to cause a release of the de-trapped electrons. This causes a slow decay**.** They are thermally released later causing an emission of light whose intensity is given as:

$$I_{ds} = I_{0s} \exp\left[-\frac{t - t_c}{\tau_s}\right] = I_{0s} \exp\left[-\chi(t - t_m)\right] \tag{0.8}$$

where t_c is the time in which the fast decay of light is negligible, I_{0s} is the tribloluminescent intensity at $t = t_c$ and $\tau_s = 1/\chi$ is the lifetime of electrons in the regular piezo electric region of the crystal.

All previously shown results are under the condition of increasing stress at a fixed stress condition. But what happens if we have the case where the stress condition is increasing or decreasing and is *not fixed*? This may also give rise to TBL under two possible conditions:

- De-trapping in the localized piezo-electric region during decay of charges
- Triboluminescence due to filled traps lying in the normal piezo-electric region

First condition - De-trapping in the localized piezo-electric region during decay of charges.
To find the intensity we start by looking at the time dependence of the pressure

$$P = \dot{P}\left[t_m - \left(t - t_m\right)\right] = \dot{P}\left(2t_m - t\right) \tag{0.9}$$

We know that the intensity of light is proportional to $Q*dQ/dt$ where Q is the piezo-electric charge

$$Q = d_0 P = d_0 \dot{P}\left(2t_m - t\right) \tag{0.10}$$

where d_o is the piezo-electric constant of material.

$$\frac{dQ}{dt} = -d_0 \dot{P} \tag{0.11}$$

Therefore the intensity is just the piezo-electric charge times the piezo-electric current

$$I = Dd_0^2 \dot{P}^2 \left(2t_m - t\right) \tag{0.12}$$

where D is the proportionality constant.

Let's make the previous result a bit more elegant by defining a quantity

$$Dd_0^2 \dot{P}^2 = I_m / t_m \tag{0.13}$$

When $t = t_m$ and $I = I_m$ the intensity is as follows

$$I_{ds} = \frac{I_m}{t_m}\left(2t_m - t\right) \tag{0.14}$$

It should be noted that there is no exponential dependence of the intensity anymore.
The second condition may be expressed by the previous result for the fixed case (see eq. (1.8):

$$I_{ds} = I_{0s} \exp\left[-\frac{t - t_c}{\tau_s}\right] = I_{0s} \exp\left[-\chi(t - t_m)\right]$$

TRIBOLUMINESCENT SPECTRA

Scientists have compared the spectrum of light emitted during the TBL of sugar and found it to be the same as the spectrum produced by lightning which is caused by electrical charge passing through the air, exciting the nitrogen gas molecules in the air. So TBL can be thought of as lightning on a very small scale. When a sugar crystal is stressed, the positive and negative charges in the crystal are separated, generating an electric potential. When enough charge has accumulated, the electrons jump across a fracture in the crystal, colliding with and exciting electrons in the nitrogen molecules. Most of the light emitted by the nitrogen in the air is ultraviolet, but a small fraction is in the visible region. To most people the emission appears bluish-white; although some people discern a blue-green color (human color vision in the dark is not very good). The light produced by TBL is very faint because most of the light emitted is in the ultraviolet spectrum (wavelengths < 380nm), and only a small fraction is in the visible spectrum.

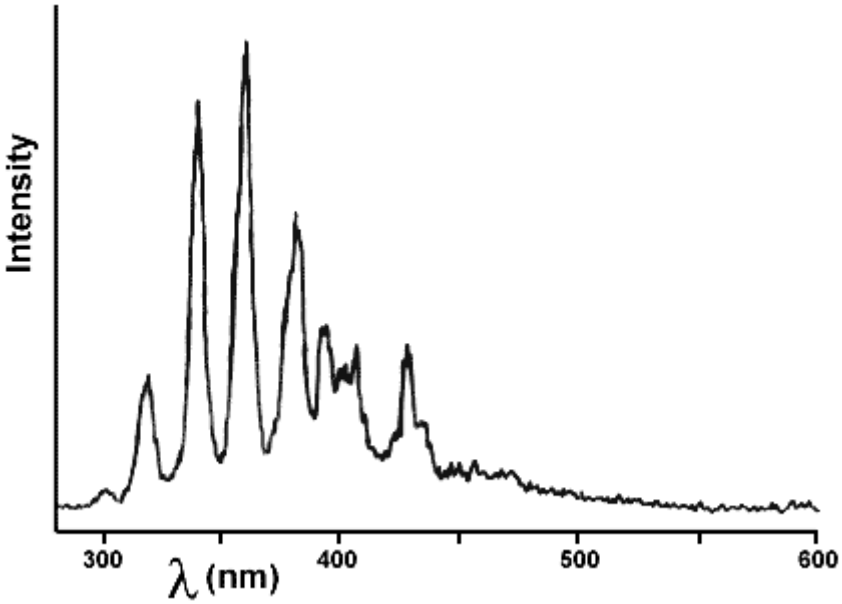


Figure 3: Triboluminescence spectrum of sugar.

Light emission occurs by discharge, either directly, by molecule fragments, or via excitation of the atmosphere in the neighborhood of the separated surface: the blue glow coming from adhesive tapes being unrolled is emitted from nitrogen molecules of the air that have been excited by the electric discharge. The observed lines are the emission of nitrogen when electricity discharges through it, as it does during a lightning bolt. It should be noted that time scale for TBL is all dependent upon how long the stress is applied to the material.

USES OF TRIBOLUMINESCENCE (TBL)

Flashing crystals may have a use in detecting failures or cracks in certain materials. Scientists are currently researching various practical uses for triboluminescence. (NASA has been studying triboluminescent material for smart optical damage sensors for space use.) This material property has led to the investigation of a structural health monitoring system that could use a triboluminescent material in order to detect damage. A TL structural health monitoring system could create a real time system to determine the stress on a structure, and effectively foretell possible failures. With the prevalence of composites in today's society, such investigation could protect from a catastrophic composite failure (it has been used to detect cracks in airplane rotors). Such researches are working towards creating system with integrated sensory TL films into composites and testing their optical and mechanical response. By measuring the amount of time between consecutive impacts, there is a way to determine impact force indirectly using triboluminescence. A triboluminescent film between composite layers can also provide a quick and easy way to monitor damage by use of a black light. Furthermore, it may be used to help understand sonoluminescence which is the flashing of light when bubbles are near implosion or it might even help verify reports of emission of light during earthquakes.

CONCLUSIONS

Triboluminescence remains a relatively poorly understood phenomenon in physics today. It is relatively very old phenomenon seen by many generations although not yet fully understood. So many materials exhibit TBL that it is hard to characterize them all under one uniform model. What is understood is that the effect is definitely due to a separation of charge and then a recombination, which leads to the generation of light. Experimentally testing for spectral properties of triboluminescent materials is rather straightforward and may provide insight for the development of future products. For the most part, TBL is an interesting effect with few practical applications. However, understanding its mechanisms may help explain other types of luminescence, including bioluminescence in bacteria and earthquake lights. Triboluminescent coatings could be used in remote sensing applications to signal mechanical failure. One reference states that research is underway to apply triboluminescent flashes to sense automobile crashes and inflate air bags. It can be used to develop a novel, quick, and effective tool for detecting cracks in structures, while current systems (i.e. acoustic tests, electro-imaging, and fiber optic tests) can't monitor in real-time and require structures to be closed off.

REFERENCES

[1] Walton, AJ: Triboluminescence. Adv. Phys. 26, 887 (1977)

[2] Carlos G. Camara, Juan V. Escobar, Jonathan R. Hird, Seth J. Putterman (2008). Correlation between nanosecond X-ray flashes and stick–slip friction in peeling tape Nature, 455 (7216), 1089-1092

[3] V.V. Karasev, N.A. Krotova and B.W. Deryagin, “Study of electronic emission during the stripping of a layer of high polymer from glass in a vacuum,” Dokl. Akad. Nauk. SSR 88 (1953), 777-780.

[4]Harvey, N.E., 1939, “The luminescence of adhesive tape,” Science, 89, pp. 460 - 461

[5] J.W. Obreimoff, “The splitting strength of mica,” Proc. R. Soc. A 127 (1930), 290-297.

[6] Timothy Dawson Changing colors: now you see them, now you don't , Coloration Technology 2010

[7] http://skullsinthestars.com/2008/11/20/x-rays-from-scotch-tape/

[8] Armstrong HE, Lowry TM (1903 –1904) The phenomena of luminosity and their possible correlation with radio-activity. Proc Roy Soc London 72, 258–264

[9] Chandra BP, Zink JI (1980) Triboluminescence and the dynamics of crystal fracture. Phys Rev B 21, 816–826.

[10] Chapman GN, Walton AJ (1983) Triboluminescence of glasses and quartz. J Appl Phys 54, 5961–5965.

[11] Mori Y, Obata Y, Pavelka J, Sikula J, Lokajicek T (2004) AE Kaiser Effect and electro-magnetic emission in the deformation of rock sample. J Acous Emiss 22, 167–178

[12] Walton AJ (1977) Triboluminescence. Adv Phys 26, 887–948.

[13] Bernoulli JI (1700) Sur le phosphore du barometre. Histoire Acad Roy Paris 5–8.

[14]Longchambon, H.: Research Experimentales on the Phenomenons of Triboluminescence and of Crystalloluminescence, Bull. Soc. Fr. Miner. Crystallog. 1925, 48, 130-214.

[15] http://mpalffy.lci.kent.edu/Optics/Presentations%202012/Triboluminescence-DeMiglio.pdf

ISTRAŽIVANJE UKUPNOG OPTEREĆENJA VIŠESTUPANJSKIH ALATA
RESEARCH THE TOTAL LOAD MULTISTAGE TOOLS

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

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

U radu su prezentirani rezultati eksperimentalnih ispitivanja opterećenja višestupanjskih alata, koji se koriste, u procesu dubokog vučenja s redukcijom debljine stijenke. Analiza je rađena za alate sa 3, 4 i 5 prstenova. Ispitivanja su vršena s alatima koji se koriste u proizvodnoj praksi i alatima dimenzioniranim po modelima. Dimenzije alata po modelima dobivene su iz uvjeta jednakosti opterećenja svih prstenova u jednom višestupanjskom alatu i razdvajanja deformacija.
Analizom i komparacijom eksperimentalnih rezultata, dobivenih istraživanjem višestupanjskih alata dimenzioniranih na različite načine (po postojećoj proizvodnoj praksi i po teoretskim modelima), pokazano je da preraspodjela ukupnog stupnja deformacije na višestupanjskim alatima ima značajan utjecaj na pojedinačno opterećenje prstenova u alatu i stabilnost procesa vučenja.

Ključne riječi: *sila vučenja, višestupanjski alati*

Abstract

Merger and acquisition as the growth strategy at the end of the twentieth century has become a business strategy of internationalization led by globalization processes through liberalization and deregulation as well as privatization of many social and economic areas . The aim of this paper is to examine the most complex business strategy of internationalization (merger and acquisition) from the aspect of change management in the post - acquisition period. It highlighted the risks faced by participants in the process of acquisition and offered possible solutions.

Keywords: *drawing force, multi-stage tools*

Corresponding author: Mirna Nožić, mirna.nozic@unmo.ba

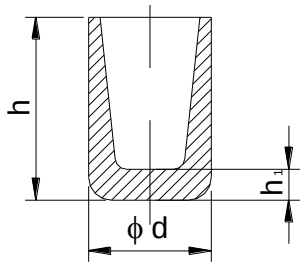
UVOD

Velika primjena višestupanjskih alata u procesu dubokog vučenja sa stanjenjem debljine stijenke i zastupljenost ove tehnologije u uvjetima namjenske proizvodnje, aktualiziraju potrebu za rješavanjem problema njihovog pravilnog dimenzioniranja.
Dimenzije višestupanjskih alata koji se koriste u proizvodnim uvjetima određivane su iskustveno, na osnovu saznanja dobivenih vučenjem prethodnih proizvoda, uz uvažavanje propisanih uvjeta dimenzionalne točnosti proizvoda i njegovog kvaliteta. Pri tome nisu uzimani u obzir: opterećenje višestupanjskog alata, način njegove preraspodjele po pojedinim prstenovima, kao ni plastična svojstva obrađivanog materijala.
Logična posljedica tog pristupa su problemi vezani za veliko trošenje pojedinih prstenova u višestupanjskom alatu, uslijed njihovog preopterećenja, veliki zastoji zbog česte izmjene alata, vremenski gubici i povećani troškovi, tj. nestabilan proizvodni proces.
Trendovi rasta i razvoja tehnološkog nivoa u suvremenoj industriji podrazumijevaju sužavanje tolerancija kvaliteta proizvoda, ali i ostvarenje boljeg upravljanja procesom oblikovanja, uz stalnu težnju za smanjenjem troškova i zastoja. Princip dimenzioniranja višestupanjskih alata, prema dosadašnjoj praksi, to ne omogućuje i pokazuje se kao neprihvatljiv.
Sve navedeno upućuje na kompleksnost problema dimenzioniranja i potrebu njegovog rješavanja kroz uspostavljanje određenih zakonitosti u preraspodjeli opterećenja unutar višestupanjskog alata. Za ostvarenje stabilnog proizvodnog procesa s ograničenim brojem i istovremenom izmjenom svih prstenova u višestupanjskom alatu, smanjenjem broja zastoja i minimizacijom troškova, neophodno je pravilno pristupiti problemu dimenzioniranja višestupanjskih alata, tj. izvršiti analizu njihovog opterećenja i definirati optimalan način preraspodjele ukupnog opterećenja na pojedine prstenove u alatu.
U cilju zadovoljavanja zahtjeva vezanih za pravilnu preraspodjelu opterećenja (ukupnog logaritamskog stupnja deformacije) po pojedinim prstenovima u višestupanjskom alatu razvijeni su matematski modeli.
Prvi model za dimenzioniranje prstenova u višestupanjskom alatu zasnovan je na principu jednakog opterećenja svih prstenova u jednom višestupanjskom alatu. To je veoma važno, jer iz jednakog opterećenja proizilazi jednako trošenje i istovremena zamjena.
Uvjet jednakog trošenja svih prstenova svodi se na uvjet jednakosti specifičnih deformacijskih radova po svakom prstenu [1,2].
Drugi model polazi od principa razdvajanja deformacija (po promjeru i debljini stijenke). To znači da se promjer prvog prstena u višestupanjskom alatu određuje tako da se redukcija po promjeru izvrši na njemu, a da se ukupna deformacija po debljini stijenke dijeli na ostale prstenove, tj. da se izvrši razdvajanje deformacija tako da redukcija po debljini stijenke počinje poslije prolaska obratka kroz prvi prsten u višestupanjskom alatu.
Izraz za dimenzioniranje prvog prstena za duboko vučenje , po ovoj metodi, dobiva se iz uvjeta da je zazor između radnog komada (obratka) i žiga jednak nuli, tj. da je debljina stijenke radnog komada nakon izvlačenja kroz prvi prsten jednaka debljini stijenke pripremka.
Dimenzije, tj. promjeri ostalih prstenova u višestupanjskom alatu određuju se po modelu jednakog opterećenja svih prstenova u jednom višestupanjskom alatu [1, 2].

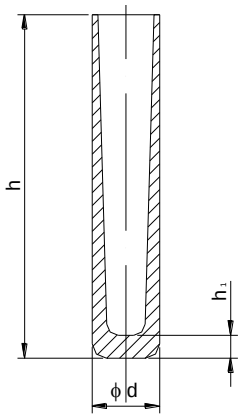
U cilju testiranja navedena tri modela izvršena su eksperimentalna istraživanja u proizvodnim uvjetima na tri trostupanjska, tri četverostupanjska i tri petostupanjska alata.

IZGLED I DIMENZIJE PRIPREMAKA I IZRADAKA

Za eksperimentalna istraživanja korišteni su pripremci cilindričnog oblika od mjedi CuZn28 promjera 14,2 mm, visine 21,5 mm i debljine dna 3.5 mm, čiji je izgled prikazan na Slici 1.
Vučenjem pripremaka u trostupanjskim, četverostupanjskim i petostupanjskim alatima dimenzioniranim prema proizvodnim uvjetima i po navedenim teoretskim modelima dobiveni su izradci, čiji je izgled prikazan na Slici 2, a dimenzije dane u Tablici 1.



Slika 1. Izgled pripremaka



Slika 2. Izgled izradaka

Tablica 1. Dimenzije izradaka

Dimenzije izradaka				
Ozn. eks.	Alat	d(mm)	h(mm)	h_1 (mm)
E13	Trostupanjski-proizvodni	12.20	45.52	3.5
A13	Trostupanjski-model jednakog opterećenja	12.20	46.63	3.5
B13	Trostupanjski-model razdvajanja deformacija	12.20	45.36	3.5
E14	Četverostupanjski-proizvodni	11,92	63,50	3,5
A14	Četverostupanjski -model jednakog opterećenja	11,92	64,85	3,5
B14	Četverostupanjski -model razdvajanja deformacija	11,92	65,34	3,5
E15	Petostupanjski-proizvodni	11,785	75,07	3,5

A15	Petostupanjski-model razdvajanja deformacija	11,785	77,40	3,5
B15	Petostupanjski-model razdvajanja deformacija	11,785	77,48	3,5

DEFORMACIJSKA ANALIZA

Analiza ukupnog opterećenja višestupanjskih alata dimenzioniranih po postojećoj proizvodnoj praksi i po teoretskim modelima dana je preko tabličnog prikaza preraspodjele opterećenja na pojedine prstenove u alatima.

U Tablicama 2, 3 i 4. dane su preraspodjele opterećenja u istraživanim trostupanjskim, četverostupanjskim i petostupanjskim alatima.

Tablica 2. Vrijednosti logaritamskih stupnjeva deformacije istraživanih trostupanjskih alata

TROSTUPANJSKI ALATI						
MATERIJAL : CuZn 28	Eksponent krivulje očvršćavanja: n=0,49					
Redni broj prstena N	Za proizvodne uvjete		Po modelu 1		Po modelu 2	
	Ozn.eksp. E13	$\varphi_u = 1{,}155$	Ozn.eksp. A13	$\varphi_u = 1{,}155$	Ozn.eksp. B13	$\varphi_u = 1{,}155$
	φ_i	φ_i/φ_u	φ_i	φ_i/φ_u	φ_i	φ_i/φ_u
1.	0.251	0.217	0.490	0.425	0.351	0.304
2.	0.515	0.446	0.372	0.323	0.465	0.403
3.	0.389	0.337	0.290	0.252	0.339	0.294

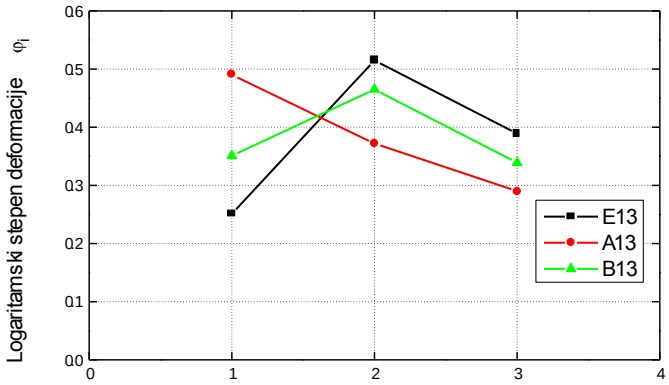
Tablica 3. Vrijednosti logaritamskih stupnjeva deformacije istraživanih četverostupanjskih alata

ČETVEROSTUPANJSKI ALATI						
MATERIJAL : CuZn 28	Eksponent krivulje očvršćavanja: n=0,49					
Redni broj prstena N	Za proizvodne uvjete		Po modelu 1		Po modelu 2	
	Ozn.eksp. E14	$\varphi_u = 1{,}508$	Ozn.eksp. A14	$\varphi_u = 1{,}508$	Ozn.eksp. B14	$\varphi_u = 1{,}508$
	φ_i	φ_i/φ_u	φ_i	φ_i/φ_u	φ_i	φ_i/φ_u
1.	0.251	0.166	0.490	0.326	0.351	0.233
2.	0.515	0.342	0.372	0.247	0.465	0.308
3.	0.389	0.258	0.290	0.193	0.339	0.225
4.	0.353	0.234	0.353	0.235	0.353	0.234

Tablica 4. Vrijednosti logaritamskih stupnjeva deformacije istraživanih petostupanjskih alata

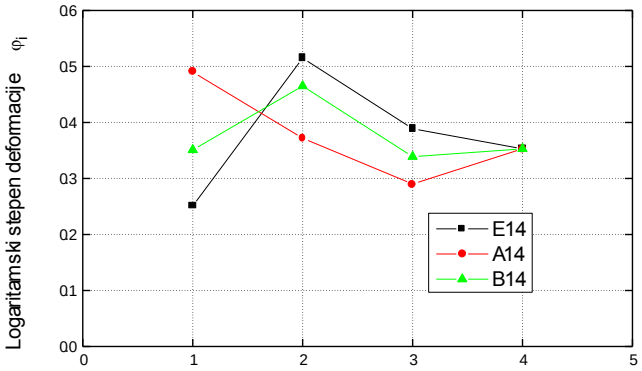
PETOSTUPANJSKI ALATI						
MATERIJAL : CuZn 28	Eksponent krivulje očvršćavanja: n=0,49					
Redni broj prstena N	Za proizvodne uvjete		Po modelu 1		Po modelu 2	
	Ozn.eksp. E15	$\varphi_u = 1,73$	Ozn.eksp. A15	$\varphi_u = 1,73$	Ozn.eksp. B15	$\varphi_u = 1,73$
	φ_i	φ_i/φ_u	φ_i	φ_i/φ_u	φ_i	φ_i/φ_u
1.	0.251	0.145	0.490	0.283	0.351	0.203
2.	0.515	0.298	0.372	0.215	0.465	0.269
3.	0.389	0.225	0.290	0.168	0.339	0.196
4.	0.353	0.204	0.353	0.204	0.353	0.204
5.	0.224	0.129	0.224	0.129	0.224	0.129

Radi lakšeg uspoređivanja i uočavanja razlika u preraspodjeli opterećenja u višestupanjskom alatu, urađeni su dijagrami zavisnosti apsolutne vrijednosti logaritamskog stupnja deformacije od rednog broja prstena u višestupanjskom alatu.
U analizi ukupnih opterećenja usvojen je suatav obilježavanja (crna boja za proizvodne alate, crvena za alate dimenzionirane po modelu jednakog opterećenja prstenova u višestupanjskom alatu i zelena za alate dimenzionirane po modelu razdvajanja deformacija. Dijagram zavisnosti logaritamskog stupnja deformacije od broja prstenova u trostupanjskim alatima prikazan je na Slici 3.

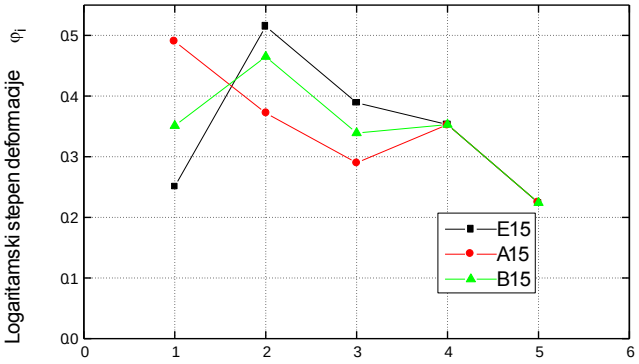


Slika 3. Dijagram zavisnosti apsolutne vrijednosti logaritamskog stupnja deformacije od rednog broja prstena u istraživanim trostupanjskim alatima

Preraspodjela opterećenja u istraživanim četverostupanjskim alatima dana je na Slici 4, a u petostupanjskim alatima na Slici 5.



Slika 4. Dijagram zavisnosti apsolutne vrijednosti logaritamskog stupnja deformacije od rednog broja prstena u istraživanim četverostupanjskim alatima



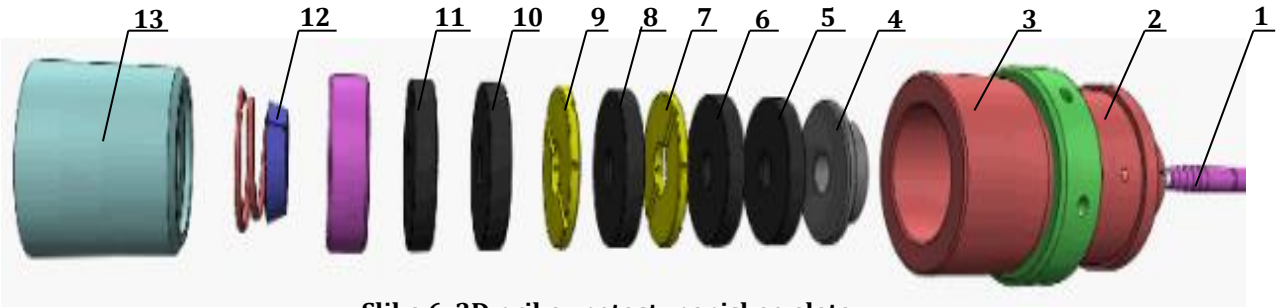
Slika 5. Dijagram zavisnosti apsolutne vrijednosti logaritamskog stupnja deformacije od rednog broja prstena u istraživanim petostupanjskim alatima

EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE UKUPNE SILE VUČENJA

Istraživanjima u proizvodnim uvjetima dobiva se realna slika ukupnog opterećenja višestupanjskih alata. Istraživanja obuhvaćaju mjerenje deformacijske sile vučenja na višestupanjskim alatima pri realnim brzinama deformiranja, uz upotrebu mjernih traka i odgovarajuće mjerne opreme.

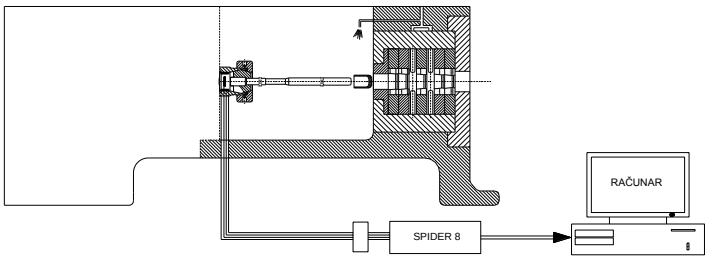
Oprema korištena za eksperimentalna istraživanja u proizvodnim uvjetima obuhvaća standardnu opremu fabrike "Igman" Konjic (horizontalne mehaničke preše i liniju za toplinsku obradu).

3 D prikaz petostupanjskog alata za duboko vučenje dan je na Slici 6.

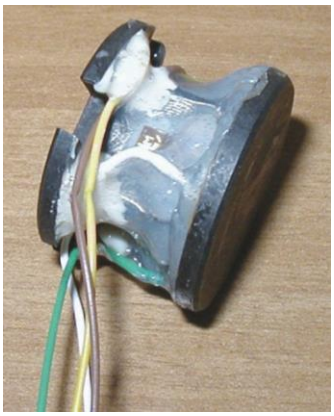


Slika 6. 3D prikaz petostupanjskog alata

Pozicije na Slici 6. označavaju: 1- tiskač, 2,3- kućište alata, 4-vođica, 5,6,8,10,11-prstenovi za vučenje, 7,9-prstenovi za hlađenje, 12-dvodijelni svlakač, 13-kućište.
Za registraciju sile vučenja u proizvodnim uvjetima pomoću mjernih traka, korišten je uređaj "Spider 8" s pripadajućim softverom.
Skica mjernog lanca za registraciju deformacijske sile u procesu dubokog vučenja na višestupanjskim alatima dana je na Slici 7.



Slika 7. Skica mjernog lanca



Slika 8. Davač za registraciju sile

Specijalni davač za registraciju sile u procesu vučenja (Slika 8) sastoji se od 4 mjerne trake tipa LY 11 6/120, povezane u puni most.

U toku izvlačenja snimljeni su dijagrami promjene deformacijske sile u zavisnosti od vremena. Za svaki eksperiment snimljeno je 10 vučenja i dobiveni su dijagrami zavisnosti deformacijske sile od vremena. Na Slici 9. dan je prikaz jednog takvog dijagrama dobivenog vučenjem na trostupanjskom alatu.



Slika 9. Dijagram zavisnosti sile vučenja od vremena (F-t)

s naznačenim karakterističnim točkama

Vrijednosti sile vučenja s dijagrama su očitavane u karakterističnim točkama, koje su prikazane na Slici 9, a predstavljaju:

1 - maksimalnu silu vučenja koja nastaje uslijed deformiranja dna obratka kroz prednji prsten za vučenje;
2 - maksimalnu silu vučenja koja nastaje uslijed deformiranja dna obratka kroz srednji prsten za vučenje i deformiranja omotača kroz prednji prsten za vučenje;

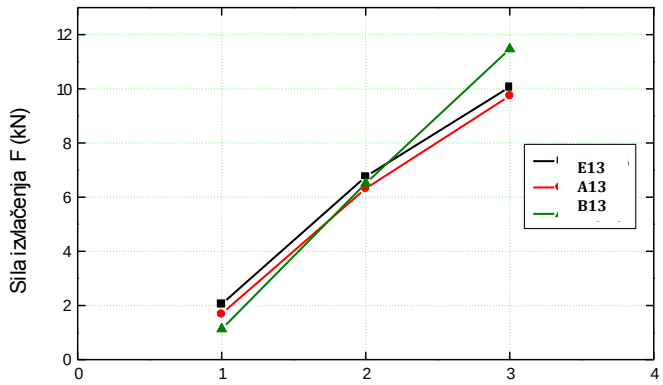
3 - maksimalnu silu vučenja koja nastaje uslijed deformiranja dna obratka kroz zadnji prsten za vučenje i deformiranja omotača kroz prednji i srednji prsten za vučenje;
4 - silu vučenja koja nastaje uslijed deformiranja omotača kroz prednji, srednji i zadnji prsten za vučenje;
5 - silu vučenja koja nastaje uslijed deformiranja omotača kroz srednji i zadnji prsten za vučenje i
6 - silu skidanja radnog predmeta s tiskača.

REZULTATI EKSPERIMENTALNOG ISTRAŽIVANJA UKUPNE SILE VUČENJA U PROIZVODNIM UVJETIMA

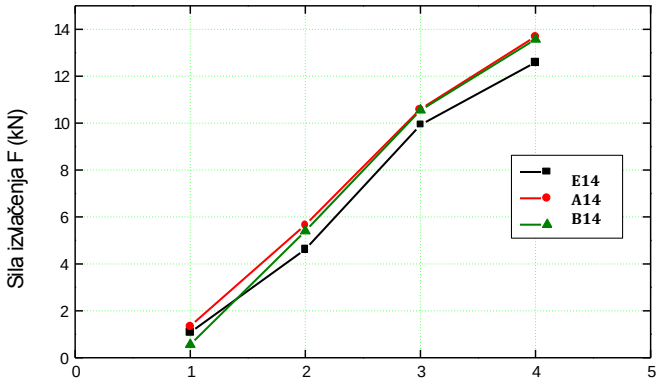
Prema obliku dijagrama prikazanog na Slici 9., može se primijetiti da su uočljive karakteristične točke pri prolasku dna komada kroz pojedine prstenove u višestupanjskom alatu. Sa svih dijagrama očitane su vrijednosti sila pri deformiranju dna komada prilikom njegovog prolaska kroz pojedine prstenove u alatu, kao i vrijednosti sila u karakterističnim točkama pri deformiranju omotača . Za svaki eksperiment izračunate su srednje vrijednosti sila u karakterističnim točkama.

Točkama 1, 2, 3, 4, i 5 obilježena su mjerna mjesta pri deformaciji dna komada, a točkama 6 i 7 mjerna mjesta pri deformaciji omotača.

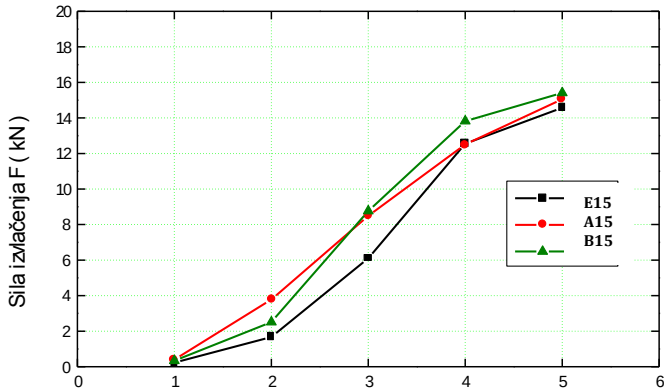
Na osnovu dobivenih rezultata za sva izvršena eksperimentalna istraživanja napravljeni su dijagrami zavisnosti sile vučenja pri deformiranju dna obratka od rednog broja prstena u alatu.



Slika 10. Dijagram zavisnosti sile vučenja pri deformaciji dna obratka od rednog broja prstena u istraživanim trostupanjskim alatima



Slika 11. Dijagram zavisnosti sile vučenja pri deformaciji dna obratka od rednog broja prstena u istraživanim četverostupanjskim alatima



Slika 12. Dijagram zavisnosti sile vučenja pri deformaciji dna obratka od rednog broja prstena u istraživanim petostupanjskim alatima

ZAKLJUČAK

Analizom i komparacijom eksperimentalnih rezultata, dobivenih istraživanjem višestupanjskih alata dimenzioniranih na različite načine (po postojećoj proizvodnoj praksi i po teoretskim modelima), pokazano je da preraspodjela ukupnog stupnja deformacije na višestupanjskim alatima ima značajan utjecaj na pojedinačno opterećenje prstenova u alatu i stabilnost procesa vučenja. Eksperimentalnim istraživanjem višestupanjskih alata s istim ukupnim stupnjem deformacije dokazano je da nejednako opterećenje prstenova u višestupanjskom alatu može dovesti do kidanja radnog predmeta.

Rezultati istraživanja alata dimenzioniranih po modelu koji se zasniva na teoretskoj pretpostavci jednakog opterećenja svih prstenova u višestupanjskom alatu, dokazuju da je ovaj model najbolje koristiti za projektiranje višestupanjskih alata za vučenje s redukcijom debljine stijenke.

LITERATURA

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

[2] Đukić H., Popović P.: Metoda proračuna dubokog izvlačenja sa redukcijom debljine

zida,Časopis Obrada deformisanjem u mašinstvu, br.2, Novi Sad, 1984.
[3] 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.
[4] M.Nožić, H.Đukić: “Novi pristup dimenzionisanju višestepenih alata”, XXXI Savjetovanje proizvodnog mašinstva Srbije, Kragujevac, 19.-21.septembar 2006.
[5] E. Čolaković, M.Nožić, H.Đukić : „Uticaj režima termičke obrade na silu izvlačenja sa redukcijom debljine zida”, MAT 2010, novembar 2010, Mostar.
[6] M.Nožić, H.Đukić: „Eksperimentalna validacija analitičkih modela za proračun sile vučenja na višestepenim alatima“, MATRIB 2014 International coference on materials, tribology, recycling, Vela Luka, 2014.

EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE MODULA ELASTIČNOSTI I MODULA POSMIKA TKANINA

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF ELASTIC MODULUS AND SHEAR MODULUS OF WOVEN FABRIC

Željko Penava[1], Diana Šimić Penava[2], Marija Nakić[1]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, baruna Filipovića 28a, Zagreb, Hrvatska
[2] Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Kačićeva 26, 10000 Zagreb, Hrvatska

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Tkanine su posebna vrsta anizotropnih materijala koji imaju dvije međusobno okomite ravnine elastične simetrije i nazivaju se ortotropni materijali. U radu je prikazana praktična primjena jednoosnih vlačnih ispitivanja tkanina za određivanje njezinih mehaničkih svojstava (inicijalni modul elastičnosti). Mjerenja prekidne sile i prekidnog istezanja provedena su na 2 uzorka pamučnih tkanina s konstantnom gustoće osnove i različitim gustoćama potke s konstrukcijski istim platnenim vezom, pri vlačnom opterećivanju uzoraka u smjeru potke i u smjeru osnove. Određeni su inicijalni moduli elastičnosti za smjer osnove i za smjer potke. Također je opisano eksperimentalno istraživanje posmičnih svojstava tkanine kada posmična sila djeluje na uzorke koji su izrezani u smjeru osnove i u smjeru potke. Ispitivanja su provedena na uzorcima tkanine učvršćenim u dvije paralelne stezaljke koje su postavljene u dinamometar. Na temelju rezultata ispitivanja određeni su moduli posmika.

Ključne riječi: *tkanina, osnova, potka, inicijalni modul elastičnosti, inicijalni modul posmika, anizotropija*

Abstract

Woven fabrics are a special type of anisotropic materials having two mutually perpendicular planes of elastic symmetry and called orthotropic materials. This paper presents a practical application of uniaxial tensile test for woven fabrics to determine their mechanical properties (initial elastic modulus). Measurements of breaking force and breaking elongation were carried out on two samples of cotton woven fabric with a constant warp density and different weft densities with the same structural plain weave. Samples are stretched with tensile force in the weft and warp direction. Initial elastic modulus for the direction of warp and weft are determined. Also, this research is focused on the experimental study of shear properties of plain woven fabric when shear force acts on specimens that are cut in the wart and weft direction. Tests were conducted on woven fabric specimens that were fastened in two parallel clamps of the tensile tester. The initial shear modulus of woven fabrics was determined.

Keywords: *woven fabric, warp, weft, initial elastic modulus, initial shear modulus, anisotropy*

Corresponding author: Željko Penava, zeljko.penava@ttf.hr

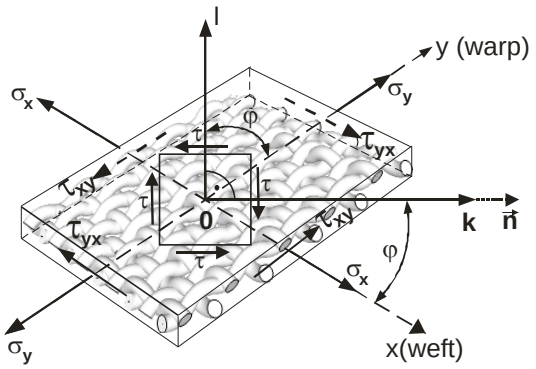
UVOD

Plošni tekstilni materijali (tkanine, pletiva, netkani tekstil) općenito su nehomogeni, anizotropni i diskontinuirani materijali. Danas primjena tekstilnih materijala u različitim industrijskim granama sve više raste, posebno kao kompozitnih materijala. Fizikalna i mehanička svojstva tkanina određuju opseg njihovog krajnjeg korištenja u različitim potrebama i aplikacijama. Iz tog razloga je važno što bolje razumijevanje parametara koji utječu na ponašanje tih materijala.
Anizotropija je karakteristika tkanina koja utječe na njihova fizikalna i mehanička svojstava. Mehanička svojstva tekstilnih plošnih tvorevina pod djelovanjem vlačnog opterećenja počela su se proučavati 1937.g. [1, 2]. Kada se kut djelovanja vanjskog vlačnog opterećenja mijenja, mijenjaju se i elastične konstante (moduli elastičnosti, moduli posmika i Poissonov koeficijent). Mjerenje istezanja tkanina kod djelovanja vlačne sile u različitim smjerovima je učinkovit način da se karakterizira anizotropija i strukturne promjene tkanina [3]. Ujedno je jednoosno istezanje i najraširenij postupak ispitivanja i analize fizikalnih i mehaničkih svojstava tekstilnih proizvoda. Veličine naprezanja i deformacija tekstila pri promjeni kuta nagiba djelovanja vlačne sile su također jako važne [4].
U praktičnoj uporabi, tekstil je podvrgnut širokom rasponu složenih deformacija, pa su posmična svojstva tkanine važna u praktičnoj primjeni. Tijekom posmične deformacije dolazi do velike promjene kuta između niti osnove i potke. U literaturi su navedene metode ispitivanja posmičnih svojstava tkanina [5, 6]. Mehanizam ponašanja tkanina kod smicanja su počeli proučavati Pan [7], te Lindberg [8]. Svaki od njih je uveo uređaje za mjerenje posmika i posmičnih svojstava tkanine. 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 polazi od klasične teorije elastičnosti s pretpostavkom da je tkanina anizotropni materijal s dvije ravnine simetrije koje su okomite jedna na drugu [11]. Primijetio da postoji veza između Poissonova koeficijenta, modula smicanja i modula elastičnosti tkanine. 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.
Cilj ovog rada je eksperimentalno određivanje inicijalnog modula elastičnosti i inicijalnog modula posmika za smjer osnove i za smjer potke odabrane tkanine. Izvedeni su pokusi na istezanje uzorka tkanine do prekida pod djelovanjem jednoosnog vlačnog opterećenja. Također su provedena ispitivanja na uzorcima tkanine koji su učvršćeni u dvije paralelne stezaljke za smicanje koje su postavljene u dinamometar.

TEORIJSKI DIO

Tkanine su elastični ortotropni materijali, jako malih deformacija koji se definiraju kao ortototropne ploče s dvije međusobno okomite ravnine elastične simetrije [12-14]. 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. 1). U proizvoljnom presjeku

napregnutog uzorka tkanine općenito djeluju normalna naprezanja σ_x, σ_y i posmična naprezanja τ_{xy}, odnosno σ_k, σ_l, τ_{kl}.



Slika 1. Tkanina- element ortotropne ploče

Funkcionalna veza između naprezanja i deformacija ne može se odrediti teorijski, već samo eksperimentalno ispitivanjem uzoraka izrađenih od materijala definiranog sirovinskog sastava i konstrukcije. Naprezanja i deformacije su vezani funkcionalnom vezom koja ima fizikalni karakter i općenito se može prikazati kao:

$$\sigma_{ij} = f\left(\varepsilon_{ij}\right) \quad , \quad \varepsilon_{ij} = f_1\left(\sigma_{ij}\right). \tag{1}$$

Pokusima se utvrđuje veza između naprezanja i deformacija u obliku dijagrama pri određenim uvjetima. Mehaničke karakteristike materijala pod nazivom konstante elastičnosti materijala su modul elastičnosti E_φ i modul posmika G_φ. Mehaničke karakteristike tkanina uglavnom se istražuju unutar područja elastičnosti, znači u uvjetima niskih opterećenja [15, 16].
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 [17]. U ravnini čija normala $\vec{n}$ zatvara kut φ=45° s osi x, normalno naprezanje σ_k=0, a posmično naprezanje τ_{kl}= τ, (sl. 1). Takvo stanje naprezanja se zove čisti posmik. Kod čistog posmika relativna promjena volumena je ε_v=0. Posmično naprezanje uzrokuje promjenu oblika, ali ne i volumena tijela.

EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada izvest će se pokusi na rastezanje uzorka tkanine pri statičkom opterećenju. Eksperiment je proveden mjerenjem uzdužne deformacije tkanine i pripadne veličine vlačnih sila koje djeluju do prekida uzorka u smjeru potke (φ=0°) i u smjeru osnove (φ=90°). U tu svrhu primijenjene su klasične metode i instrumenti za ispitivanje vlačnih svojstava tkanina. Pomoću rezultata ispitivanja su izračunati inicijalni moduli elastičnosti. Također je provedeno eksperimentalno ispitivanje posmičnih svojstava tkanine kada posmična sila djeluje na uzorke koji su izrezani u smjeru potke i u smjeru osnove. Na temelju eksperimentalno dobivenih vrijednosti izračunat će se inicijalni moduli posmika.

UZORCI ZA ISPITIVANJE

Ispitivanja su provedena na uzorcima iz 2 pamučne tkanine s konstantnom gustoćom osnove (23 niti/cm) kod dvije različite gustoće potke (18 i 20 niti/cm), s konstrukcijski istim platnenim vezom iz pamučne pređe za osnovu i potku iste finoće (T_t = 30 tex) kako je prikazano u tab.1. Finoća pređe određena je gravimetrijskom metodom prema normi HRN ISO 2060:2008. Gustoća tkanine ispitivana je prema normi HRN ISO 7211-2:1984. Određivanje debljina tkanine je definirano normom HRN ISO 5084:1996. Prije samog ispitivanja svi uzorci su kondicionirani pod uvjetima standardne atmosfere (relativna vlažnost zraka 65 ± 2%, na temperaturi 20 ± 2°C).

Tablica 1. Osnovni parametri strukture tkanine

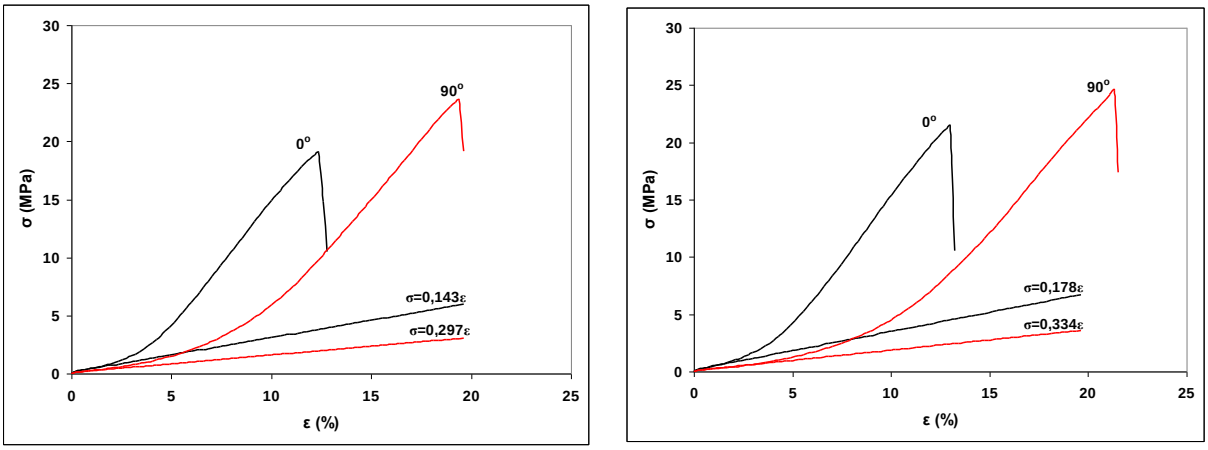
Oznaka tkanine	Vez tkanine	Finoća osnove (tex)	Finoća potke (tex)	Gostoća osnove (niti/cm)	Gustoća potke (niti/cm)	Plošna masa tkanine (g/m^2)	Debljina tkanine (mm)
P18	platneni	30	30	23	18	135	0,38
P20	platneni	30	30	23	20	141	0,40

ISPITIVANJE VLAČIH SVOJSTAVA TKANINE

Za ispitivanje vlačnih svojstava izrezani su standardni uzorci dimenzija 300 x 50 mm, učvršćeni u stezaljke uređaja na razmaku od l_0=200 mm, te izloženi jednoosnom vlačnom opterećenju pri brzini povlačenja v=100 mm/min do postizanja prekida. Uzorci su rezani u smjeru potke (φ=0°) i u smjeru osnove (φ=90°). Površina na koju djeluje vlačna sila je A=širina uzorka x debljina uzorka. Za svaki navedeni smjer djelovanja vlačne sile na uzorke, provedeno je pet ispitivanja [18, 19]. Vlačna svojstva svih uzoraka ispitivana su prema HRN EN ISO 13934-1:2008 metodom ispitne trake na uređaju za mjerenje čvrstoće tkanine tj. na dinamometru. Za ispitivanje korišten je dinamometar Statimat M njemačkog proizvođača tt. "Textechno". Navedeni dinamometar je potpuno automatiziran, mikroprocesorski upravljan i radi na principu konstantne brzine deformacije.

PRIKAZI REZULTATA ISPITIVANJA VLAČNIH SVOJSTAVA

Dijagram srednjih vrijednosti rezultata ispitivanja djelovanja vlačne sile F (tj. normalnih naprezanja σ=F/A) i pripadne uzdužne deformacije (produljenja) ε na uzorcima tkanina kada sila djeluje u smjeru osnove i u smjeru potke prikazan je na slici 2. Srednje vrijednosti prekidne sile F_φ (N) i pripadnog prekidnog istezanja ε_φ (%) za smjerove izrezanih uzorka duljom dimenzijom u smjeru osnove i potke prikazane su u tab.2 za uzorke P18 i P20.



a) **b)**

Slika 2. Dijagram normalno naprezanje-produljenje (σ- ε) i pravci regresije: a) uzorak P18 b) uzorak P20

Tablica 2. Srednje vrijednosti prekidne sile i prekidnog istezanja pri vlačnom opterećivanju

	P18		P20	
φ(°)	ε_φ (%)	F_φ (N)	ε_φ (%)	F_φ (N)
0	12,37	361,0	13,0	407,3
90	19,41	448,0	21,3	466,3

Eksperimentalne vrijednosti inicijalnih modula elastičnosti

Na temelju eksperimentalno dobivenih krivulja sila (tj. naprezanje)-produljenje dobivene su vrijednosti inicijalnih modula elastičnosti. Iz prikazanog dijagrama, (sl. 2), koriste se vrijednosti vlačne sile u elastičnom linearnom području. Inicijalni modul elastičnosti E_φ je određen iz prvog linearnog područja na krivulji naprezanje – produljenje (σ- ε) koje se određuje praćenjem eksperimentalnih podataka pomoću regresijske kontrolne karte, odnosno pravca regresije [20]. U tom području je linearan odnos sile, odnosno naprezanja i produljenja.
Inicijalni modul elastičnosti E_φ se definira kao nagib krivulje naprezanje-produljenje u linearnom području elastičnih deformacija gdje vrijedi Hookeov zakon za jednoosno stanje naprezanja:

$$E = tg\alpha = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F}{\varepsilon \cdot b \cdot t}\left[Pa\right] \qquad (2)$$

gdje je b-širina (mm), a t-debljina uzorka (mm).

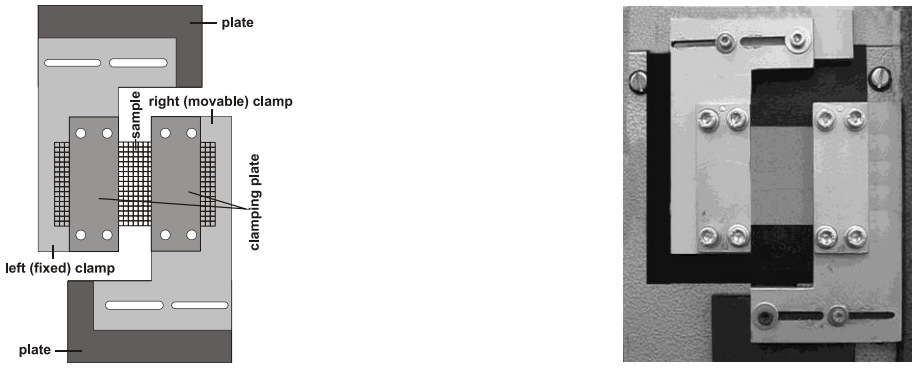
Koristeći vrijednosti F i ε u elastičnom području i izraz (2) računaju se srednje vrijednosti inicijalnih modula elastičnosti E_φ u odnosu na proizvoljni smjer rezanja uzorka tkanine. Na krivulje naprezanje-produljenje (σ- ε) u elastičnom području, tj. u linearnom dijelu se postave linearne regresijske jednadžbe, (sl. 2). Nagib krivulje, odnosno koeficijent smjera pravca predstavlja inicijalni modul elastičnosti E_φ.
Dobivene eksperimentalne vrijednosti modula elastičnosti E_φ nalaze se u tab. 3.

Tablica 3. Eksperimentalno dobivene vrijednosti modula elastičnosti E_φ (MPa)

Oznaka tkanina	$E_{0°}$	$E_{90°}$
P18	0,143	0,297
P20	0,178	0,334

ISPITIVANJE SMIČNIH SVOJSTAVA TKANINE

Provedno je eksperimentalno određivanje posmičnih svojstava tkanine kada posmična sila djeluje na uzorke koji su izrezani u smjeru osnove i u smjeru potke. U Laboratoriju za mehanička ispitivanja tekstila TTF-a, projektirane su i izrađene stezaljke za smicanje tekstilnih materijala, (sl. 3). Sastoje se iz lijeve fiksne stezaljke i desne stezaljke koja se pomiče vertikalno prema dolje, jer na nju djeluje sila. Lijeva stezaljka je smještena na gornjoj pločici na kojoj se nalazi mjerna sonda, a desna stezaljka na donjoj pločici na koju se obično postavlja pokretna stezaljka. Udaljenost između lijeve i desne stezaljke može se podešavati u rasponu 0 do 50 mm. Maksimalna duljina uzorka koji se može učvrstiti unutar stezaljke iznosi 75 mm. Te dvije paralelne stezaljke su učvršćene na dinamometar Statimat M na razmaku od 25 mm. Brzina povlačenja desne stezaljke je 100 mm/min.



Slika 3. Ispitivanje uzorka u stezaljkama: a) shematski prikaz, b) fotografija

Izrezani su uzorci dimenzija 125 x 75 mm, ukliješteni u stezaljke uređaja na razmaku b=25 mm te izloženi sili koja djeluje u ravnini ukliještene stranice uzorka do postizanja prekida, slika 4b. Dimenzije ispitivanog uzorka između stezaljki su: a=75 mm i b=25 mm. Provedeno je pet mjerenja za svaki uzorak.

Pri djelovanju vanjske sile T dolazi do smicanja desne učvršćene stranice uzorka u odnosu na njegovu lijevu stranicu za δ. Sile u paralelnim stezaljkama uzrokuju stanje posmika u ravnini uzorka tkanine pri čemu je stanje deformacije u tkanini jednoliko. Pri tom ispitivanju mjerene su veličine sila povlačenja desne stezaljke T i njezini pripadni vertikalni pomaci δ. Kut između niti osnove i potke se mijenja i dolazi do pojave posmične deformacije u uzorku tkanine.

Promjena pravoga kuta se označava s γ [rad] i naziva se relativnim smicanjem ili kutom smicanja. γ je jednak apsolutnom smicanju δ koje je podijeljeno s razmakom između posmičnih ravnina

$$tg\gamma \cong \gamma = \frac{\delta}{b}. \qquad (3)$$

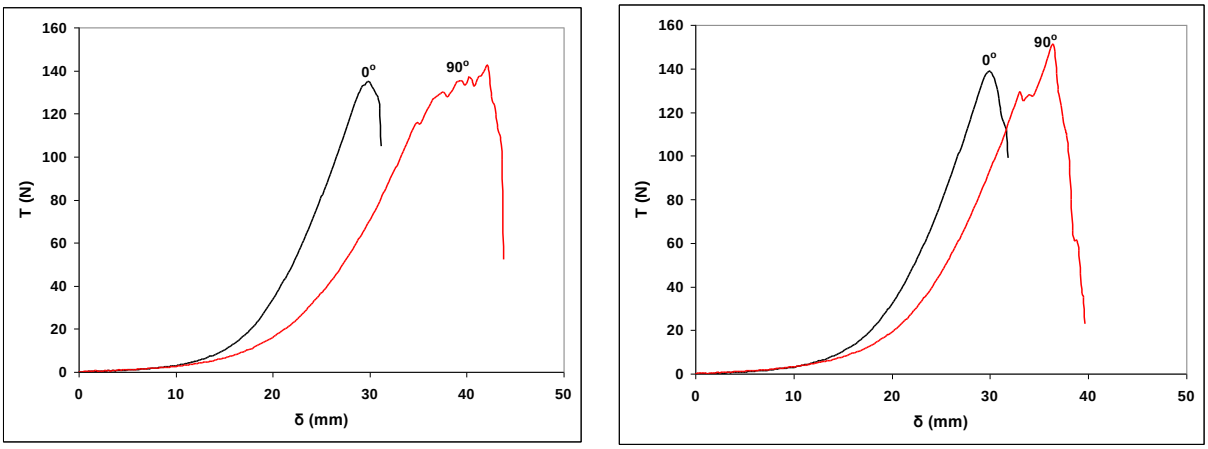
Posmično naprezanje τ tkanine se može izravno izračunati pomoću posmične sile

$$\tau = \frac{T}{a \cdot t}, \tag{4}$$

gdje je debljina tkanine t (mm) konstantna tijekom posmika.

PRIKAZI REZULTATA ISPITIVANJA NA POSMIK

Srednje vrijednosti dobivenih rezultata ispitivanja djelovanja posmične sile T i pripadajući vertikalni pomaci δ do prekida uzorka prikazani su dijagramom na slici 4 za uzorke koji su izrezani u smjeru osnove i u smjeru potke.



a) **b)**

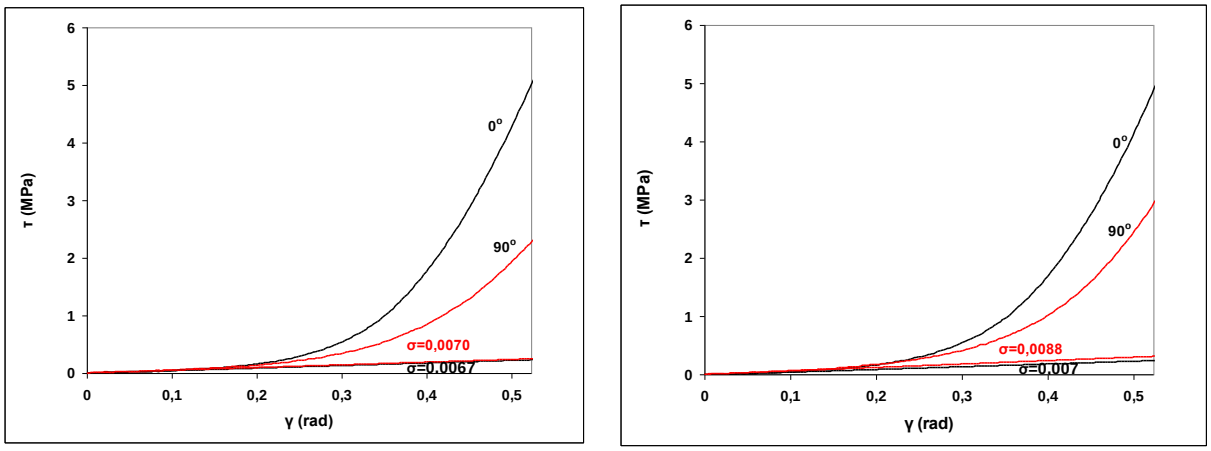
Slika 4. Dijagram posmična sila – vertikalni pomak (T- δ): a) uzorak P18 b) uzorak P20

Srednje vrijednosti prekidne posmične sile T, vertikalnog pomaka δ pri prekidu i kuta posmika γ pri prekidu nalaze sr u tab. 4.

Tablica 4. Srednje vrijednosti pri prekidu: vertikalni pomak δ, posmična sila T, kut posmika γ

	P18			P20		
φ(°)	δ (mm)	T (N)	γ (rad)	δ (mm)	T (N)	γ (rad)
0	29,76	135,1	0,595	29,9	138,8	0,598
90	42,1	142,6	0,842	36,4	151,3	0,723

Na osnovi eksperimentalnih vrijednosti T i δ, (sl. 4), izračunate su pomoću izraza (3) i (4) srednje vrijednosti do kuta posmika γ=30° i pripadnog posmičnog naprezanja τ. Pripadne vrijednosti τ i γ prikazane su na dijagramu, (sl. 5).



a) **b)**

Slika 5. Dijagram posmično naprezanje – kut posmika (τ - γ) i pravci regresije: a) uzorak P18 b) uzorak P20

Eksperimentalne vrijednosti inicijalnih modula posmika

Inicijalni modul posmika G_φ opisuje elastična svojstva tkanine koja je u stanju čistog posmika. Iz prikazanog dijagrama, (sl. 5), koriste se vrijednosti posmične sile u elastičnom linearnom području. Inicijalni modul posmika G_φ je određen iz linearnog područja na krivulji posmično naprezanje–kut posmika, koje se određuje praćenjem eksperimentalnih podataka pomoću regresijske kontrolne karte, odnosno pravca regresije [20]. U tom području je linearan odnos posmičnog naprezanja i kuta posmika.
Inicijalni modul posmika G_φ se definira kao nagib krivulje posmično naprezanje-kut posmika (τ- γ) u linearnom području elastičnih deformacija. Može se primijeniti Hookeov zakon za posmik:

$$G_\varphi = tg\alpha = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{T}{\gamma \cdot a \cdot t}\left(MPa\right). \qquad (5)$$

Koristeći vrijednosti T i γ u elastičnom području, (sl.5), i izraz (5) računaju se srednje vrijednosti inicijalnih modula posmika tkanine. Na krivulje posmično naprezanje-kut posmika u elastičnom području se postave linearne regresijske jednadžbe, (sl. 5). Nagib krivulje, odnosno koeficijent smjera pravca predstavlja inicijalni modul posmika G_φ.
Dobivene eksperimentalne vrijednosti inicijalnog modula posmika G_φ nalaze se u tab. 5.

Tablica 5. Eksperimentalno dobivene vrijednosti modula posmika G_φ (MPa)

Oznaka tkanina	$G_{0°}$	$G_{90°}$
P18	0,0067	0,0070
P20	0,0071	0,0088

ZAKLJUČAK

Tkanine se mogu definirati kao ortotropni materijali za koje se u linearnom elastičnom području krivulje naprezanja-istezanja može primijeniti Hookeov zakon za anizotropno ponašanje materijala pri proračunu modula elastičnosti kada su uzorci tkanina rezani u proizvoljnom smjeru. Pamučne tkanine s konstantnom gustoćom osnove imaju porast

vrijednosti prekidne vlačne sile i prekidnog istezanja pri porastu gustoće potke. S povećanjem gustoće tkanine u smjeru potke povećava se broj niti koji ulazi u zahvat stezaljki dinamometra. Najveća vrijednost prekidne sile i prekidnog istezanja za sve uzroke je kada su uzorci izrezani u smjeru osnove $\varphi=90°$, zatim u smjeru potke $\varphi=0°$. To se objašnjava time što se kod tkanja osnovine niti više napinju nego potkine niti. S porastom gustoće potke rastu vrijednosti inicijalnih modula elastičnosti E_φ. Najveći inicijalni modul elastičnosti je kada su uzorci izrezani u smjeru osnove ($\varphi=90°$), a vrijednost modula elastičnosti se smanjuje kada su uzorci izrezani u smjeru potke ($\varphi=0°$).
Posmična svojstva tkanine određena su uslijed djelovanja posmične sile na uzorke tkanina u smjeru osnove i u smjeru potke. Vrijednosti posmične sile se povećavaju s porastom gustoće potke jer je zahvaćen veći broj niti u stezaljkama. Vrijednosti inicijalnih modula posmika se povećavaju s porastom gustoće potke za bilo koji smjer rezanja uzorka. Moduli posmika imaju uvijek manje vrijednosti od modula elastičnosti.

LITERATURA

[1] R. 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.
[2] F. T. Peirce, The geometry of cloth structure, Journal of the Textile Institute, 28 (1937), T45-T96.
[3] B.E Thirwell, L.R.G. Treloar, Non-Woven Fabrics. Part VI: Dimensional and Mechanical Anisotropy, Textile Research Journal, 35(1965) 9, 827-835.
[4] W. J. Shanahan et al., Characterizing the Elastic Behavior of Textile Fabrics in Complex Deformations, Textile Research Journal, 48 (1978) 9, 495–505.
[5] B. Behre, Mechanical Properties of Textile Fabrics Part I: Shearing, Textile Research Journal, 31 (1961) 2, 87-93.
[6] M. Nguyen, I. Herszberg, R. Paton, The shear properties of woven carbon fabric, Composite Structures, 47 (1999) 7, 67–79.
[7] N. Pan, M-Y. Yoon, Structural Anisotropy, Failure Criterion, and Shear Strength of Woven Fabrics, Textile Research Journal, 66 (1996) 4, 238-244.
[8] J. Lindberg et al., Mechanical Properties of Textile Fabrics Part III: Shearing and Buckling of Various Commercial Fabrics, Textile Research Journal, 31 (1961) 2, 99-122.
[9] G.A.V. Leaf, Analytical Plain Weave Fabric Mechanics and the Estimation of Initial Shear Modulus, The Journal of The Textile Institute, 92 (2001) 3, 70-79.
[10] S. M. Spivak, L. R. G. Treloar, The behavior of fabrics in shear Part III: The relation between bias extension and simple shear, Textile Research Journal, 38 (1968) 9, 963-971.
[11] W. F. Kilby, Shear Properties in Relation to Fabric Hand, Textile Research Journal, 31 (1961) 1, 72-73.
[12] I. Alfirević, Uvod u tenzore i mehaniku kontinuuma, Golden marketing, Zagreb, 2003.
[13] 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.
[14] Ž. Penava. D. Šimić Penava. Ž. Knezić, Determination of the Elastic Constants of a Plain Woven Fabrics by Tensile Test in Various Directions, Fibres and Textiles in Eastern Europe, 22 (2014) 2, 57-63.

[15] R. Zouari et al., Experimental and numerical analyses of fabric off-axes tensile test, The Journal of The Textile Institute, 101 (2010) 1, 58-68.
[16] O. Muftić, Mehanika živih sustava, Tehnička enciklopedija VIII, Zagreb, 1983.
[17] S. G. Lekhnitskii, Theory of Elasticity of an Anisotropic Elastic Body, Moscow: Mir Publishers, 1981
[18] Ž. Penava, D. Šimić Penava, Z. Vrljičak, Utjecaj anizotropije i finoće pređe na modul elastičnosti kulirnog desno-desnog pletiva, Tekstil, 63 (2014) 9-10, 283-292.
[19] Ž. Penava, D. Šimić Penava, Ž. Knezić, Determination of shear properties of woven fabric in various directions, Book of Proceedings of the 7th International Textile, Clothing & Design Conference; Magic World of Textiles (Editor Z. Dragčević), Faculty of Textile Technology, University of Zagreb, 2014, Zagreb, Croatia, 424-429.
[20] B. Ozkul, D. Karaoglan, Regression control chart for determination of Young's modulus: A case study, Scientific Research and Essays, 30 (2011) 6, 6393-6403.

NOVE PARADIGME STRATEGIJE INTERNACIONALIZACIJE POSLOVANJA

NEW PARADIGMS STRATEGY OF INTERNATIONALIZATION OF BUSINESS

Ante Rončević[1], Nikola Mrvac[2], Marin Milković[1]

[1] Sveučilište Sjever, Sveučilišni centar Varaždin, Poslovna ekonomija, 104. brigade 3, 42000 Varaždin
[2] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Stjecanja i spajanja poduzeća kao strategija rasta poduzeća potkraj dvadesetog stoljeća sve više postaje strategija ulaska poduzeća na strana tržišta. Tome su uvelike pridonijeli intenzivni globalizacijski procesi kroz liberalizaciju i deregulaciju te privatizaciju mnogih društvenih i gospodarskih područja. U ovom su radu prikazane strategije ulaska poduzeća na strana tržišta, a posebno je izložena jedna od najsloženih strategija ulaska na strana tržišta (stjecanja i spajanja poduzeća) s aspekta upravljanja promjenama u post-akvizicijskom periodu. Istaknuti su rizici s kojima se suočavaju sudionici akvizicijskog procesa te ponuđeni odgovori kako upravljati istima.

Ključne riječi: *međunarodni marketing, strategije ulaska, stjecanja i spajanje*

Abstract

Merger and acquisition as the growth strategy at the end of the twentieth century has become a business strategy of internationalization led by globalization processes through liberalization and deregulation as well as privatization of many social and economic areas . The aim of this paper is to examine the most complex business strategy of internationalization (merger and acquisition) from the aspect of change management in the post - acquisition period. It highlighted the risks faced by participants in the process of acquisition and offered possible solutions.

Keywords: *international marketing, entry strategy, mergers and acquisitions*

Corresponding author: Ante Rončević, ante.roncevic@unin.hr

UVOD

U uvjetima slobodnog tržišnog gospodarstva ostvarivanje konkurentskih prednosti poduzeća moguće je ostvarivati na više načina. Stjecanja i spajanja poduzeća oblik su neorganskog rasta poduzeća, bilo da je riječ o horizontalnom, vertikalnom, konglomeratskom (mješovita spajanja) ili komplementarnom integriranju (spajanja sličnih) poduzeća. Akvizicije su sinonim za neorganski rast poduzeća, odnosno alternative internom (organskom) rastu poduzeća.

Među menadžerskim zadatcima, u nastojanju da se ostvari dugoročan opstanak, rast i razvoj poduzeća, nezaobilazni su: postavljanje ciljeva, razvoj strategije i planiranje organizacijske strukture. Temeljem proizvodno-tehnoloških i tržišnih kriterija moguće je razvrstati glavne vrste strateških usmjerenja poduzeća kao što su koncentracija, ekspanzija, diverzifikacija i okomita integracija [1]. U provedbi strategije diversifikacije akvizicije su čest način da bi se osigurala ponuda novih proizvoda novim kupcima (povezana suplementarna akvizicija) ili ona koja donosi nove proizvode sličnim kupcima (povezana komplementarna akvizicija) radi dodavanja novih resursa i na taj način pokušava ostvariti konkurentske prednosti. Bilo da je riječ o domaćem ili stranom tržištu.

U turbulentnom okruženju, kako bi opstala poduzeća, menadžeri su primorani stalno tražiti adekvatne ciljeve i puteve njihova ostvarivanja. U suvremenim uvjetima mnogi od njih vide rješenje u izlasku na strana tržišta kako bi osigurali opstanak kroz rast poduzeća. Bilo da je riječ o rastu prodaje, broja zaposlenih, proizvodnih kapaciteta, broja tržišta na kojima nastupaju, povećanju prihoda, rastu vlasničkih potfelja i sl. Padom Berlinskog zida ujesen 1989. godine mnogi su investitori, poduzetnici i menadžeri prepoznali nove mogućnosti. U nastojanju da čim prije zgrabe nove prilike odlučivali su se za stjecanje postojećih poduzeća bilo da su iz povezane ili nepovezane im djelatnosti, koju su prethodno razvijali na domaćem ili stranom tržištu. No nije mali broj onih koji su bili manje uspješni u odnosu na prvotne planove.

U ovom su radu prikazane poznate marketinške strategije ulaska poduzeća na strana tržišta, a posebno je izložena jedna od najsloženih (stjecanja i spajanja poduzeća) s aspekta upravljanja promjenama u post-akvizicijskom periodu. Istaknuti su rizici s kojima se suočavaju sudionici akvizicijskog procesa te ponuđeni odgovori kako upravljati istima.

U glavnom dijelu rad najprije se izlažu strategije ulaska na strana tržišta, a zatim se analizira akvizicijski proces (stjecanje i spajanje poduzeća) kao oblik direktih ulaganja na međunarodnom tržištu. Prikazane su glavne faze akvizicijskog procesa, te je analizirana postakvizicijska faza upravljanja promjenama u novonastaloj poslovnoj kobinaciji (poduzeću).

STRATEGIJE ULASKA NA STRANA TRŽIŠTA

U poslovnoj su praksi razvijene, a u marketinškoj teoriji obrađene, mnogobrojne strategije uz pomoć kojih poduzeće može provoditi svoju poslovnu aktivnost u inozemstvu [2]. Postoje brojne podjele i razvrstavanja marketinških strategija internacionalizacije poslovanja kao što su s obzirom na tržišnu poziciju poduzeća (autsajderska i insajderska), prema složenosti strategija (jednostavne ili klasične, srednje složene i složene strategije, i sl. Jednostavnije ili klasične terije (Slika 1) su „najstarije“ ali najjednostavnije strategije ulaska na strano tržište, jer je relativno laku ući i izići s određenog tržišta i povezane su s najmanje mogućim pogibeljima za poduzetnika, menadžera ili ulagatelja. Za razliku od njih, strana su ulaganja veoma složene strategije, a posebno direktna ulaganja, jer su i na ulasku i na izlasku sa stranih tržišta najkompleksniji

zahtjevi. Bilo da je riječ o ekonomskom, političkom, zakonodavnom ili kulturnom okruženju. Poduzetnik, naime, u tim i takvim poslovnim kombinacijama preuzima brojne rizike, a prijetnja su mu i mnoge nepoznanice. Zato su ovi oblici rasta poduzeća i širenja na međunarodna tržišta samo za one koji su se prethodno veoma dobro pripremili, bilo kroz vlastita iskustva ili kroz angažman eksperata za različita područja.

JEDNOSTAVNE ili klasične strategije	SREDNJE SLOŽENE strategije	SLOŽENE strategije
• izvoz • uvoz • slobodne zone ○ na stranom području ○ na domaćem području • lizing	• međunarodna ugovorna suradnje • franšiza • eeig • strateški savezi	• strana ulaganja ○ portfolio ulaganja ○ direktna ulaganja ▪ vlastito poduzeće ▪ zajedničko poduzeće

Slika 1: strategije ulaska na strano tržište

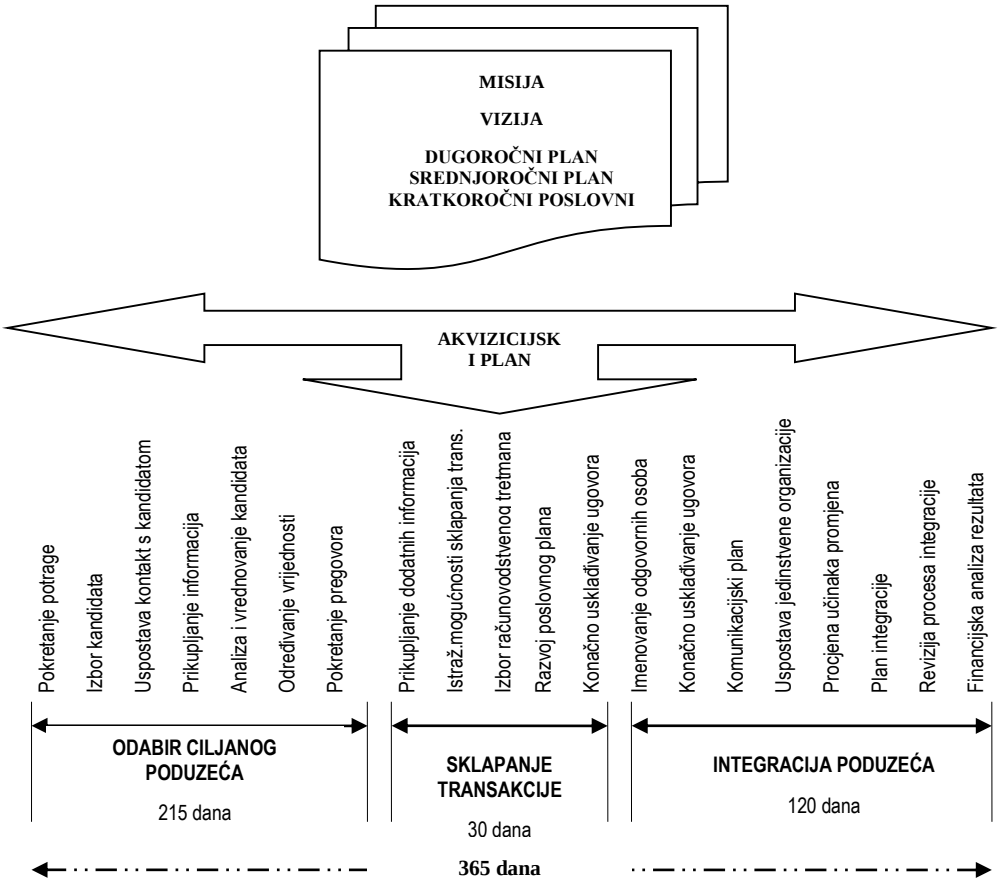
Kroz direktna ulaganja strani ulagač stječe pravo vlasništva, mogućnost upravljanja (zajedničkim ili vlastitim) poduzećem, kao i prvo upravljanja poslovanjem.

GLAVNE FAZE AKVIZICIJSKOG PROCESA

U suvremenoj literaturi razvidno je da je fenomen spajanja, pripajanja i preuzimanja poduzeća privukao pozornost brojnih sociologa, psihologa, pravnika, ekonomista, inženjera i ostalih autora. Tako su se tijekom vremena razvile mnoge teorije, koje objašnjavaju zašto se poduzeća preuzimaju, spajaju i pripajaju, koji su rezultati tih procesa i kako ih je najbolje organizirati da bi se sudionici zaštitili od neuspjeha. Na slici 2. prikazane su glavne aktivnosti triju faza akvizicijskog procesa [3].
Da bi se ostvario cilj prve faze akvizicijskog procesa (odabir ciljanog poduzeća), potrebno je: odrediti akvizicijsku strategiju, izraditi i prihvatiti plan provedbe akvizicije, pokrenuti proces potrage za ciljem preuzimanja, odabrati najbolje kandidate i napraviti njihovu listu. Nakon toga potrebno je uspostaviti kontakte s najboljim kandidatima i nastaviti prikupljati informacije o njima. Potom slijedi analiza prikupljenih podataka i određivanje vrijednosti svakog kandidata. S tako pripremljenim podlogama mogu se pokrenuti pregovori s kandidatima, a nakon toga i donositi konačne odluke o odabiru poduzeća s ciljem stjecanja ili spajanja.

Da bi ostvarili planirane akvizicijske ciljeve, preuzimatelji prije stjecanja vlasničkih i upravljačkih prava trebaju nastaviti aktivnosti koje im mogu olakšati postakvizicijsko upravljanje poduzećem. Za ostvarenje ciljeva druge faze akvizicijskog procesa prikupljaju dodatne informacije o ciljanom poduzeću, istražuju različite mogućnosti o načinu sklapanja transakcije i o adekvatnom računovodstvenom tretmanu transakcije. Paralelno s opisanim aktivnostima nastavlja se raditi i na razvoju poslovnog plana za razdoblje nakon sklapanja transakcije. Sa spomenutim aktivnostima paralelno se radi i na konačnom usklađivanju potrebnih detalja ugovora o stjecanju ili spajanju poduzeća. Kvalitetna priprema i sastavljanje konačnog ugovora u postakvizcijskoj fazi omogućit će kvalitetnije, brže i jeftinije ostvarivanje postavljenih akvizicijskih ciljeva. Nakon potpisivanja ugovora o stjecanju ili spajanju dvaju poduzeća slijedi faza integracije (razdoblje tranzicije na proceduralnoj, fizičkoj i sociokulturnoj razini), koja tijekom pripreme akvizicijskog sporazuma i ugovora treba biti planirana i kvalitetno pripremljena

[4]. Samo kvalitetno pripremljen plan integracije može biti adekvatna podloga za uspješnu provedbu integracije, odnosno ukupnog akvizicijskog projekta. Bez plana integracije dvaju poduzeća, vrlo je izvjesno da će akvizicija zbog brojnih rizika i problema biti neuspješna. Promjene koje treba provesti i iskusnijim članovima akvizicijskog tima donose nove probleme koje moraju riješiti u vrlo kratkom roku. Akvizicijski tim koji proces integracije prepusti spontanim akcijama i reakcijama zaposlenika i menadžera dvaju poduzeća zasigurno će doživjeti neuspjeh.



Slika 2: Akvizicijski plan

Kako je već istaknuto da je integracija dvaju u jedno poduzeće najvažniji problem ukupnog akvizicijskog procesa, ovoj fazi treba pristupiti jednako ozbiljno kao i prethodnima, koje su dovele do stjecanja vlasničkih i upravljačkih prava. Nije gotovo kad izgleda da je gotovo. Naime, dug je put od traženja najboljeg cilja preuzimanja preko sklapanja transakcije do postakvizicijske integracije i uspješnog ostvarivanja planiranih učinaka akvizicije. Poduzeća koja su već više puta prošla akvizicijski proces, učeći na vlastitim iskustvima opreznije i sustavnije provode ukupan akvizicijski proces, a posebno fazu postakvizicijske integracije. Strateška i organizacijska podudarnost poduzeća u mnogim akvizicijama ne korespondira jedna s drugom, pa se pojavljuju problemi koji stavljaju teške zahtjeve pred menadžere poduzeća, posebno pri definiranju budućih koristi od akvizicije [5]. Kao što je utvrđeno prethodnim istraživanjma, ostvarivanje planiranih sinergija umnogome ovisi o uspješnoj integraciji, te o velikom broju promjena koje trebaju provesti menadžeri preuzimateljskog poduzeća, putem kojih uče i stječu nova iskustava [6].

UPRAVLJANJA PROMJENAMA U POST-AKVIZICIJSKOM PERIODU

Upravljanje promjenama u post-akvizicijskom razdoblju obuhvaća promjene na proceduralnoj, fizičkoj i sociokulturnoj razini. Provođenje promjena izaziva brojne pogibelji i dovodi u pitanje ostvarivanje ciljeva akvizicije i ostvarenje planiranih sinergija. Zato je post-akvizicijska faza integracije poduzeća najkritičnija faza u cjelokupnom akvizicijskom procesu. U njoj se potvrđuje kako dobro planiranje i provedba prethodnih faza akvizicijskog procesa tako i umješnost menadžmenta i integracijskog tima. Mnoge su akvizicije u proteklim desetljećima obilježene kao neuspješne, ali i dalje su ostale oblik provedbe strategija rasta poduzeća i internacionalizacije poslovanja (Web-1).
Prema provedenom istraživanju 2008. godine u Hrvatskoj [7], glede promjena koje stjecatelji poduzimaju u novostečenim poduzećima, utvrđeno je sljedeće: u najvećem dijelu analiziranih preuzimanja promjena poslovne strategije je na prvom mjestu (u 70% poduzeća), gotovo jednako često provedena je promjena menadžera na čelnim pozicijama (68%), a nešto rjeđe promjena se odnosi na organizacijsku strukturu poduzeća (57%). Također, promjena srednjih menadžera (48%) i onih nižih (36%), također je česta praksa. Nadalje, kao bitna promjena u fazi integracije provedeno je smanjivanje broja zaposlenih (43%), ali i njihovo povećanje (36%). Kao važnu mjeru za ostvarivanje akvizicijski ciljeva preuzimatelji su razmjerno često posegnuli za prodajom dijela dugotrajne imovine poduzeća (27%). U manjem broju slučajeva nije bilo većih promjena (16%). Bitan dio provedenih promjena u postakvizicijskoj fazi integracije odnosi se na integraciju poslovnih funkcija. Integracija se odnosi na proizvodnju, distribuciju, nabavu, financije, informatiku i telekomunikacije te istraživanje i razvoj, odnosno na sve poslovne funkcije koje su integrirane u postakvizicijskoj fazi. Najmanji je broj akvizicija u kojima preuzimatelji nisu proveli integraciju ni jedne poslovne funkcije (9%), a da su integrirali sve poslovne funkcije izjavila je približno petina ispitanika (18%). Najviše su promjena pretrpjele funkcije financija (52%), nabave (45%), informatika i telekomunikacije (39%), istraživanja i razvoja (27%) te idistribucija (25%), a proizvodnja je relativno najmanje integrirana (11%).
Istraživanjem je utvrđeno da su iz vrlo malog broja poduzeća otišli vodeći stručnjaci – manje od jedne trećine. Iz onih poduzeća koja su napuštali, stručnjaci su najčešće odlazili u prvoj godini nakon akvizicije (18%), u drugoj godini nešto manje (7%), a najmanje nakon što su se uvjerili da će se dogoditi akvizicija (5%).
Istim istraživanjem je utvrđeno da su poduzeća bila uspješna u ostvarivanju planiranih sinergijskih efekata. Najviše je onih koja su u cijelosti ostvarila planirane sinergijske efekte (41%), a neka su postigla i više od planiranoga (5%). Nešto više od jedne trećine (36%) je onih koji su ostvarili manje od planiranoga, a relativno je mnogo poduzeća koja su neznatno ostvarila planirane sinergijske efekte (18%). Najuspješnija su bila velika poduzeća koja su u 83 posto slučajeva ostvarila više od 50 posto planiranih rezultata, dok su mala poduzeća u 50 posto slučajeva ostvarila više, odnosno manje od planiranih učinaka. Više od 50 posto planiranih rezultata ostvarilo je 68% poduzeća, a manje od 50% planiranih rezultata ostvarilo je 32% anketiranih poduzeća.
Analizom prikupljenih podataka ustanovljeno je da su poduzeća u području turizma i ugostiteljstva potpuno ostvarila planirane sinergije (100%), kao i ona čije su osnovne djelatnosti financijske i/ili druge poslovne usluge. Vrlo uspješna bila su poduzeća u trgovini (na veliko i malo, 75%), zatim u građevinarstvu (60%), transportu i komunikacijama (46%).
Potrebno je istaknuti da je više od polovice ispitanika odgovorilo da nakon akvizicije nije bilo negativne promjene poslovnih rezultata (55%). Među glavnim uzrocima negativnih

promjena poslovnih rezultata ističu se nedostatak vođenja (14%), gubitak tržišta prodaje (11%), sukob različitih poslovnih kultura (9%), tehnološka zastarjelost preuzetog poduzeća (7%), nekompetentan integracijski tim (7%), loša kadrovska struktura preuzetog poduzeća (5%), plaćena visoka akvizicijska premija (5%), kriva integracijska strategija (5%), odlazak vodećih stručnjaka iz preuzetog poduzeća (2%), i „nešto drugo“ (20%).

NOVI PRISTUPI I NOVE PARADIGME KOD UPRAVLJANJA PROMJENAMA

Mnogi menađeri uvjerili su se u mudrost riječi Joela Barkera, prvi puta izrečenu prije mnogo godina: "Teška ili nemoguća postignuća u okviru jedne paradigme, sasvim su ostvariva – ponekada veoma jednostavno – pod okriljem druge." Isto je govorio i Adalbert Einstein: "Nijedan problem ne može se riješiti na istoj razini svijesti koja ga je stvorila". Međutim, u svakodnevnoj praksi suočavajući se s mnoštvom problema menađeri najčešće nisu spremni napustiti postojeće paradigme i potražiti riješenja koristeći nove paradigme. Još uvijek suvremeno društvo zasnovano je na organizacijama čiji dizajn je zasnovan na mehanističkim principima i idejama Isaaka Newtona i Francisa Bacona koje obećavaju pouzdanost, kontrolu i mogućnost predviđanja. Upravlja se stvarima tako da se cjelina rastavi na djelove. Sve u ljudskoj okolini promatra se i doživljava kao strojeve. Razvijaju se metodologije i alati sa sve preciznijim mjerilima kako bi se precizno izmjerio svijet te kako bi ga se učinilo ‘’objektivnijim’’.
Međutim istovremeno sve više je i onih koji smatraju da je svaka organizacija poput živog organizma sastavljena od mnoštva živih stanica stanica, te da za nju ne vrijede linearno mehanistički principi [Web - 2].

Prema prvoj paradigmi svijet funkcionira poput satnog mehanizma. Svakodnevno se govori o alatima, tehnikama, tehnologiji, metodologiji, mehanizmima i polugama za upravljanje promjenama. Promjene jedino nastaju na osnovu izvanjskog utjecaja. Promjene se poistovjećuju s nekom vanjskom silom koja se nameće inertnoj strukturi koja se naziva organizacija. Propadanje, umiranje i dezintegriranje organizacija prirodno je stanje, dok je jedino riješenje nametanje vlastite vanjske kreativnosti jedini način spriječavanja istog.

Prema drugoj paradigmi organizacija se promatra kao živi organizam, dinamični sustav koji vodi vlastiti život. U tom pogledu organizacija posjeduje duboko utjelovljene sposobnosti samostvaranja, održavanja i mjenjanja kako bi se moglo živijeti i preživijeti. O promjenama se razmišlja kao o trajnom procesu. Duboko ukorijenjene postavke linearno mehanističkog svjetonazora onemogućavaju da se vidi kako su red i poredak inherentna obilježja Svemira. Tendencija organiziranja prema višim razinama reda i kompleksnosti prisutna je kod svakog živog bića.

Promjene paradigme kod većine organizacija i sustava trebale bi biti obuhvaćene sljedećim transformacijama kod upravljanja [Web -3].

- od hijerarhijskih odnosa prema vertikalnoj i horizontalnoj suradnji
- od velike formalizacije prema konstruktivnom pristupu
- od formaliziranog načina komuniciranja prema progresivnoj i učinkovitoj komunikaciji
- od centraliziranog načina odlučivanja prema učinkovitom i decentraliziranom kolektivnom odlučivanju

Svaki ‘‘raspad’’ neke organizacije krije u sebi mogućnosti i priliku za rekonfiguraciju sustava oko novih vrijednosti i informacija koje ga mogu učuniti zdravijim i adaptivnijim. Sustav je moguće promijeniti tako da se osigura novi razvoj, što potvrđuju i prethodno iznesena istraživanja, vezana uz postakvizicijske integracije i uspješno ostvarivanje planiranih učinaka akvizicije. Akvizicije su bile uspješnije ukoliko su u timovima participirali obje organizacije [7].

Novi razvoj je moguće pokrenuti tako da se stvore uvijeti za to, a koji će poduprijeti procese samoorganiziranja.

ZAKLJUČAK

Stjecanja i spajanja poduzeća kao neorganski oblik rasta poduzeća potkaraj dvadestog i početkom dvaesetprvog stoljeća često je primjenjivana strategija nastupa poduzeća na stranim tržištima. Kao najsloženija između izlanih strategija na međunarodna tržišta ona je obilježena brojnim rizicima i neizvjesnošću. Koliko god početne faze akvizicijskog procesa bile kvalitetno pripremljene postoje opasnosti da se u postakvizicijskoj fazi integracije dvaju poduzeća zbiju nemili događaji. O tome svjedoče brojna istraživanja, da su, i koliko, brojne neuspješne akvizicijske transakcije. Upravljanje promjenama u fazi integracije dvaju poduzeća zahtjeva adekvatan timski rad i puno razumjevanja i osjetljivosti prema svim sudionicima akvizicijskog procesa.

Prema prikazanim rezultatima provedenog istraživanja u Hrvatskoj, velik je broj pogibelji koje prijete u ostvarivanju postavljenih ciljeva na stranom tržištu. Međutim, nisu samo interni čimbenici kojima treba pažljivo pristupiti , istražiti i valorizirati, već i vanjski. Posebnu pozornost treba posvetiti dobavljačima, distributerima, društvenim institucijama i sl., a iznad svega potrošačima, što u ovom istraživanju nije obrađeno. Zato se otvara jedno novo područje koje je potrebno istražiti, a to je splet odnosa i potencijalnih problema s vanjskim dionicima (stakeholderima). Isto tako, kroz prizmu marketinškog miksa potrebno je istražiti kakav su utjecaj preuzimatelji ostvarili po pitanjima politike proizvoda, distribucije, promotivnog spleta, kao i cijene.

Osim tradicionalnih pristupa potrebno se u većoj mjeri okrenuti i riješenjima koja nam dolaze s promjenom paradigmi na način da stvaramo uvijete, a riješenja će problema u kojima se nalazimo će dolazati s promjenom paradigmi.

LITERATURA

[1] Buble, M. (ur.), Strateški menadžment, 2010, Sinergija, Zagreb

[2] Previšić J., Ozretić Došen Đ., Krupka Z., “Osnove međunarodnog marketinga”, 2012, Školska knjiga, Zagreb

[3] Rončević, A., Faze u akvizicijskim procesima, Računovodstvo i financije, (58), 8: pp. 69-74, (2012).

[4] Shrivastava, P., Postmerger Integration, The Journal of business strategy, 7: 65-76, (1986).

[5] Jemison, D. B., Sitkin, S. B., Corporate Acquisitions: A Process Perspective“, Academy of Management Review, (11), 1: pp. 145-163. (1986).

[6] Larsson, R., Finkelstein, S., Integrating Strategic, Organisational, and Human Resource Perspectives on Mergers and Acquisitions: A Case Survey of Synergy Realisation“, Organisation Science, (10), 1: 1-26 (1999).

[7] Rončević, A., Istraživanje postakvizicijske faze integracije poduzeća - mogućnosti unaprjeđenja akvizicijskih procesa na tržištu korporacijske kontrole, doktorska disertacija, Ekonomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb (2010).

Web-1: http://www.pwc.fr/assets/files/pdf/2008/03/pwc_cee_ma_survey_2006.pdf, 2.2.2015.

Web-2: http://www.quantum21.net/slike/src/2015/05/31/1433108716kaosikompleksnost.pdf, 28.052015.

Web-3: http://www.quantum21.net/slike/src/2008/02/17/02_08_clanak_harrison_owen.pdf, 28.05.2015.

FATIGUE BEHAVIOUR OF LOTUS-TYPE POROUS STRUCTURE: NUMERICAL APPROACH

Matjaž Šraml[1], **Janez Kramberger**[2], **Sašo Dervarič**[2], **Srečko Glodež**[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

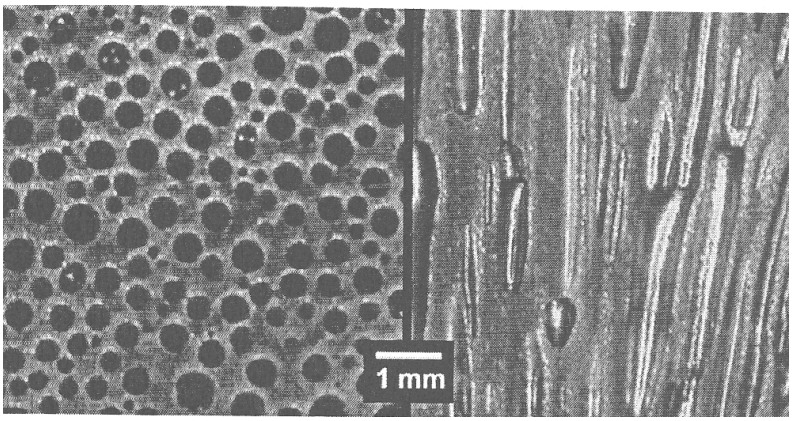
The objective of this paper is to analyse fatigue strength behaviour of lotus-type structure with nodular cast iron as a base material. The number of stress cycles required for crack propagation from initial to the critical crack length is numerically determined using finite element (FE) models, in the frame of Abaqus computation FEM code. The maximum tensile stress (MTS) criterion is considered when analyzing the crack path inside the porous structure. The performed computational analyses show that stress concentrations around individual pores are higher when external loading is acting in transversal direction in respect to the pore distribution. The actual paper is prolongation of the work, presented at the last MATRIB conference in 2014 [1].

Keywords: *Lotus-type porous structures, fatigue strength, numerical analysis.*

Corresponding author: Matjaž Šraml, matjaz.sraml@um.si

INTRODUCTION

Lotus-type is a new type of porous material which comprises unidirectional pores. This makes the lotus-type materials very useful for application in lightweight structures, medicine, automotive engineering, sports equipment, etc. [2]. The porosity of lotus metals is usually lower than 70 %, which is lower if compare to some conventional porous metals where porosity is often higher than 70 % [3]. Moreover, pores of lotus-type metals are cylindrical, where the length of pores is usually large if compare to pore diameter (Fig. 1). Since the stress field around the pores depends on the loading direction, the relative high level of anisotropy is typical for lotus-type materials. While uniform stress distribution appears in the case when loading is acting along longitudinal direction of pores, the relative high stress concentration around the pores is characteristic for the perpendicular loading direction.



(a) (b)

Figure 1. Cross section of lotus-type porous iron in transversal (a) and longitudinal (b) direction [2].

When porous material is used as a structural element, the fatigue behaviour of such porous structure should be known. Some investigations regarding fatigue behaviour of aluminium porous structures have been reported in [4-6]. However, these results can not be used for lotus-type porous materials due to different pore shapes and their orientations. Seki et al [3, 7, 8] have been studied the fatigue behaviour of cooper and magnesium lotus-type porous structures where the effect of porosity, anisotropic pore structure, and pore size distribution have been taken into account. Their experimental research has shown that for the fatigue loading parallel to the longitudinal axis of pores the stress field in the matrix is homogeneous and slip bands appear all over the specimen surface. This is not the case for transverse loading, where stress field is inhomogeneous and slip bands are formed only around pores because of high stress concentration in this region. Lately, some research works on metal foams have already been done at the University of Maribor [9-11]. However, these materials have not been fully characterized yet, particularly in the way of fatigue life behaviour.

In the present paper, the fatigue process of lotus-type material is divided into the crack initiation and crack propagation phase, where the total service life of treated structural element equals:

$$N = N_{\mathrm{i}} + N_{\mathrm{p}}, \tag{1}$$

where N_{i} is the number of loading cycles required for the fatigue crack initiation and N_{p} is the number of loading cycles required for the crack propagation from initial to the critical crack length when final fracture can be expected to occur.

When determining the crack initiation phase N_{i}, the strain life approach with consideration of simplified universal slope method [19] has been used

$$\varepsilon_{\mathrm{a}} = 0.623 \cdot \left(\frac{R_{\mathrm{m}}}{E} \right)^{0.832} \cdot (2N_{\mathrm{i}})^{-0.09} + 0.0196 \cdot (\varepsilon_{\mathrm{f}})^{0.155} \cdot \left(\frac{R_{\mathrm{m}}}{E} \right)^{-0.53} \cdot (2N_{\mathrm{i}})^{-0.56}, \tag{2}$$

where ε_{a} is the total strain amplitude, R_{m} is the ultimate tensile strength, E is the modulus of elasticity and ε_{f} is the true fracture strain. It is evident from Eq. (2) that the two exponents are fixed for all metals and that only monotonic material properties R_{m}, E and ε_{f} control the fatigue behavior.

The crack propagation phase in this paper is described using Paris equation

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}N} = C \cdot \Delta K^{m}, \tag{3}$$

where $\mathrm{d}a/\mathrm{d}N$ is the crack growth rate, ΔK is the stress intensity factor range ($\Delta K = K_{\max} - K_{\min}$), and C and m are the material parameters which are determined experimentally according to the load ration $R = K_{\min}/K_{\max}$ (the value R=0.1 has been considered in this study). The number of loading cycles N_{p} required for the crack propagation from initial crack length a_{i} to the critical crack length a_{c} can then be determined with integration of Eq. (3):

$$\int_0^N \mathrm{d}N = \frac{1}{C} \int_{a_{\mathrm{i}}}^{a_{\mathrm{c}}} \frac{\mathrm{d}a}{\Delta K(a)}. \tag{4}$$

COMPUTATIONAL MODEL

In publications [2, 11] the regular models with aligned or for some angle aligned pores have been used when determining the strength behavior of lotus-type porous material. In these studies, the used computational models are built of multiple representative volume elements (RVEs) which are presented by a square block with central cylindrical hole of diameter d. The porosity of such structure is then regulated with change of pore diameters by keeping the size of the RVEs as a constant value [2]. In our study, the irregular pores distribution of lotus-type material is considered where only pore distribution in transversal direction is assumed. A special image recognition code was developed, which was used to convert the chosen lotus-type material cross section image into the CAD model which is then used to create the appropriate numerical model. The transverse computational model by square cross section of treated porous structure with length of 3.3 mm and randomly distributed pores with minimum and maximum diameters d_{min} = 0.084 mm and d_{max} = 0.47 mm, is introduced, respectively (Fig. 2). For such pores distribution, the porosity is equal to 36 %. The boundary conditions are presented as displacement value of 0.01 mm at the top edge and fixed restraints in the bottom edge of used computational model (Fig. 2).

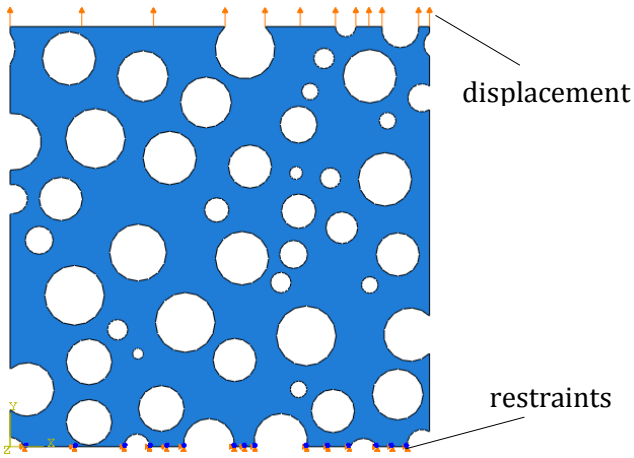


Figure 2. 2D computational model for pores distribution in transversal direction.

In performed computational analyses the lotus-type structure is made of nodular cast iron EN-GJS-400-18-LT as a base material, with monotonic material properties presented in Table 1. The true stress-strain behavior of material (Fig. 3), which is needed for determining the crack initiation phase N_i, is assumed.

Table1. Monotonic material properties of nodular cast iron EN-GJS-400-18-LT [12]

Yield strength	Ultimate tensile strength	True fracture strain	Modulus of elasticity	Poisson's ratio
R_e [MPa]	R_m [MPa]	ε_f [–]	E [MPa]	ν [–]
256	417	0.235	$1.82 \cdot 10^5$	0.33

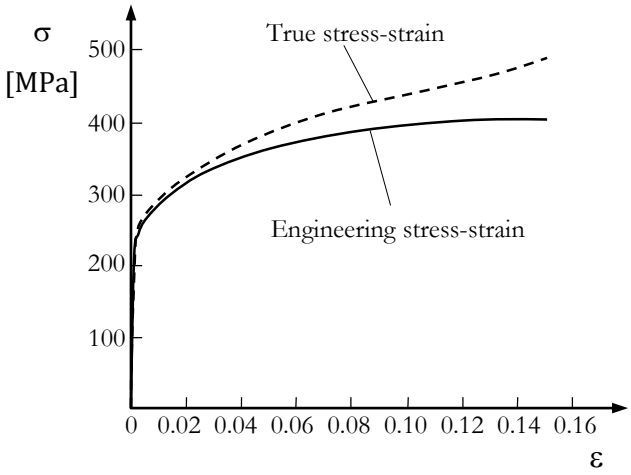


Figure 3. True stress-strain curve of base material [12].

NUMERICAL ANALYSIS

Computational models were discretized with quadratic finite elements with linear interpolation. Previous verification of required finite element size has also been done in respect to the results convergence with relative error 0.05. Figure 4 shows the 2D FE-mesh for treated porouos structure.

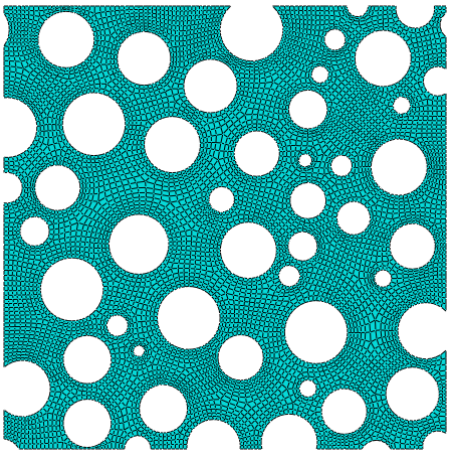


Figure 4. 2D FE-mesh

Crack initiation phase

When studying the crack initiation phase, the stress filed around individual pores and location of the maximum stress concentration should be determined first. The maximum von Mises equivalent stress σ_M = 350 MPa with the appropriate total strain ε = 0.022 are recognized in a cross section No. 1 (Fig. 5 (a)). Considering the pulsating loading ($\varepsilon_a = \varepsilon/2 = 0.011$) and material properties as presented in Table 1, the number of loading cycles N_i required for the fatigue crack initiation is then calculated according to Eq. (2). In the next step, the initial crack a_i = 0,05 mm is added into the critical cross section No. 1

(Fig. 5 (b)) and the numerical procedure is continued with the crack propagation phase. When the fatigue crack reaches the critical length, the complete fracture of cross section No. 1 occurs which mean that two neighboring pores are connected with a seam and the complete procedure is repeated regarding to the other critical cross section.

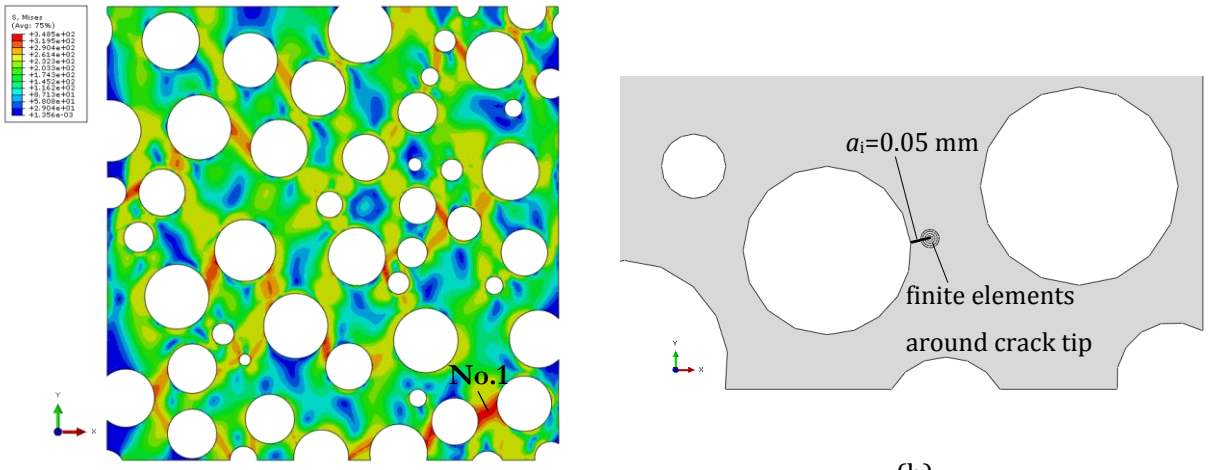


Figure 5. Crack initiation phase: (a) maximum stress concentration in a cross section No. 1 and (b) initial crack in a cross section No. 1.

Crack propagation phase

The crack initiation period of each critical cross section is finished with the formation of initial crack of length a_i after the appropriate number of stress cycles N_i. The crack propagation period is then analyzed using Paris equation (3), where the following material parameters have been considered [12]:

$$C = 4.608 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m/cycle}}{(\text{MPa}\sqrt{\text{m}})^{3.86}};\ \text{m} = 3.86;\ \Delta K_{\text{th}} = 20.8\ \text{MPa}\sqrt{\text{m}};\quad \Delta K_{\text{Ic}} = 30.4\ \text{MPa}\sqrt{\text{m}}\,.$$

Than, the stress intensity factor is determined using Abaqus FEM software, where the equivalent stress intensity range ΔK_{eq} as a combined value of mixed mode conditions ΔK_I and ΔK_{II} has been considered. To analyse the fatigue crack growth under mixed mode conditions the value ΔK in Eq. (3) has to be replaced with the value ΔK_{eq}. The crack propagation angle is in each calculating step determined using maximum tensile stress (MTS) criterion. The analysis of crack propagation has been stopped when the equivalent stress intensity factor range ΔK_{eq} exceeded the critical value ΔK_{Ic} or when the crack reached the vicinity of neighboring pore. At that moment it was assumed that two neighboring pores are connected with a seam and the computational procedure was continued with the crack initiation period in other critical cross section. Figure 6 shows the numerical procedure of crack propagation in a cross section No. 1.

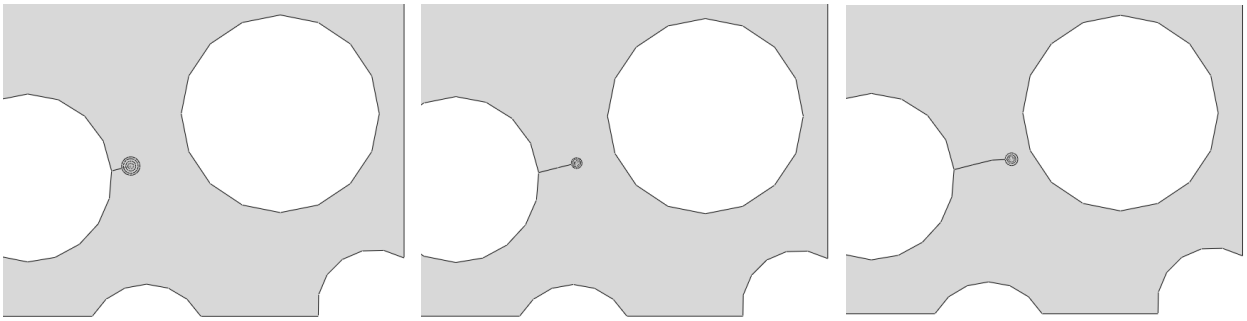


Figure 6. Schematic procedure of crack propagation period in a cross section No. 1.

DISCUSSION OF THE RESULTS

Figure 7 shows the numbering of critical cross sections where both, crack initiation and crack propagation period have been studied. The maximum stress concentration appeared, firstly, in cross section No. 1 where initial failure occurred after certain number of stress cycles (N_i = 472 cycles for formation of initial crack of length a_i = 0.05 mm and N_p = 212 cycles for this initial crack to propagate until critical length a_c = 0.15 mm). Thereafter, the complete computational procedure is repeated in a cross section No. 2, where the maximum stress concentration occurred in the next calculating step. Here, the seam between neighboring pores in a cross section No. 1 is considered during the numerical analyses. As shown in Figure 7, seven subsequent cross sections have been analyzed in respect to the crack initiation and crack propagation period in treated lotus-type porous structure with pore distribution in transversal loading direction. The final computational results are presented in Tables 2 and 3. The appropriate total number of stress cycles according to Eq. (1) can then be assumed as a total fatigue life of treated structure.

Table 2. Computational results for the crack initiation phase

Cross section No.	Von Mises equivalent stress σ_M [MPa]	Total strain amplitude ε_a	Crack initiation phase N_i [cycles]	Initial crack length a_i [mm]
1	350	0.0110	472	0.05
2	378	0.0229	110	0.03
3	344	0.0136	307	0.03
4	336	0.0121	387	0.03
5	327	0.0108	489	0.03
6	326	0.0200	495	0.03
7	304	0.0090	731	0.03

Table 3. Computational results for the crack propagation phase

Cross section No.	Initial crack length a_i [mm]	Critical crack length a_c [mm]	Function $\Delta K_{eq} = f(a)$	Crack propagation phase N_p [cycles]
1	0.05	0.15	4E+08a^2+35734a+13.171	212
2	0.03	0.09	1E+09a^2+40056a+14.989	113
3	0.03	0.09	1E+09a^2+115195a+6.629	350
4	0.03	0.19	-4E+08a^2+139479a+6.189	1109
5	0.03	0.13	3E+08a^2+113530a+12.203	162
6	0.03	0.13	-5E+08a^2+119507a+10.049	519
7	0.03	0.11	-5E+07a^2+17932a+11.267	1099

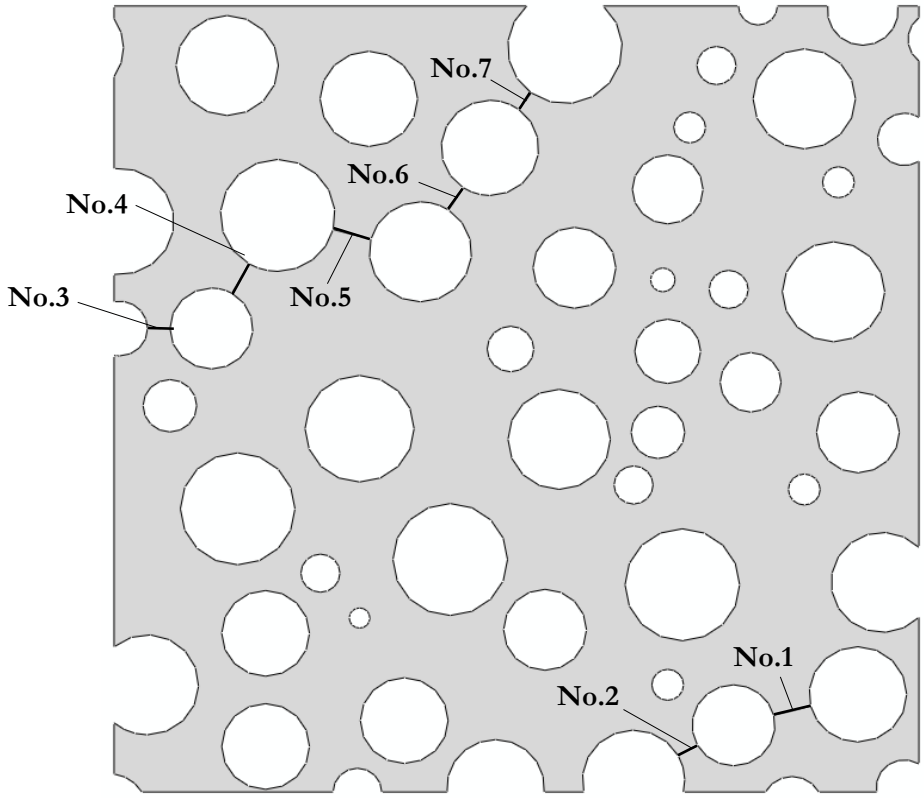


Figure 7. Numbering of critical cross sections.

CONCLUSION

The computational fatigue strength investigation in respect to the crack initiation and crack propagation in dynamic loaded lotus-type porous structure made of nodular cast iron is discussed in this paper. The crack initiation period, N_i, has been determined using strain life approach with consideration of simplified universal slope method to determine the number of stress cycles, N_i, required for formation of initial cracks. The crack propagation period, N_p, has been determined using Paris equation, where the relationship between the stress intensity factor and crack length has been determined using Abaqus FEM software. Here, the MTS criterion has been considered when analyzing the crack path inside the lotus-type porous structure. The crack initiation and crack propagation period have been studied in seven subsequent critical cross sections between different pores as shown in Figure 7. The total fatigue life, N, of the lotus-type porous structure under given boundary conditions has then been determined as a sum of N_i and N_p for all considered cross sections.

Computational results for the pores distribution in the transversal direction have shown that the number of stress cycles for the crack initiation in the individual cross sections varied between 307 and 731, while the number of stress cycles for the crack propagation until final breakage of individual cross section varied between 113 and 1109, which correspond to the regime of low cycle fatigue. Computational results have also shown that quite uniform stress distribution appears in the case when loading is acting along longitudinal direction of pores. Therefore, the appropriate longer fatigue life could be expected in that case.

Acknowledgement: Present research work is financed by the Slovenian Research Agency "ARRS" in the framework of the Research Programme: "Design of porous structures **P2-0063 (B)**".

REFERENCES

[1] Kramberger J., Glodež S., Šraml M., Porous material: A Review of fatigue behaviour of metal foams. *Zbornik radova = Proceedings*. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, MATRIB 2014, pp. 245-254, (2014).

[2] Vesenjak, M., Kovačič, A., Masakazu, T., Borovinšek, M., Nakajima, H., Ren, Z., Compressive properties of lotus-type porous iron, Computational material science, 65, pp. 37–43, (2012).

[3] Seki, H., Tane, M., Nakajima, H. Fatigue crack initiation and propagation in lotus-type porous copper, Materials transactions, 49, pp. 144–150, (2008).

[4] Amsterdam, E., De Hosson, J.M., Onck, P.R., Failure mechanisms of closed-cell aluminium foam under monotonic and cyclic loading, Acta Mater., 54, pp. 4465–4472, (2006).

[5] Olurin, O.B., McCullough, K.Y.G, Fleck, N.A, Ashby, M,F, Fatigue crack propagation in aluminium's alloy foams, Int. J. Fatigue, 23, pp. 375–4472, (2001).

[6] Zhou, J., Soboyejo, W. O., An investigation of deformation mechanisms in open cell aluminum foams, Materials Science and Engineering, A386, pp. 118–128, (2004).

[7] Seki, H., Tane, M., Nakajima, H., Effects of Anisotropic Pore Structure and Fiber Texture on Fatigue Properties of Lotus-type Porous Magnesium, J. Mater. Res, 22/11, pp. 3120-3129, (2007).

[8] Seki, H., Tane, M., Otsuka, M., Nakajima, H., Effects of Pore Morphology on Fatigue Strength and Fracture Surface of Lotus-type Porous Copper, J. Mater. Res, 22/7, pp. 1331-1338, (2007).

[9] Vesenjak, M., Borovinšek, M., Fiedler, T., Higa, Y., Ren, Z., Structural characterization of advanced pore morphology (APM) foam elements. Materials letters, 110, pp. 201-203, (2013).

[10] Vesenjak, M., Krstulović-Opara, L., Ren, Z., Characterization of irregular open-cell cellular structure with silicone pore filler, Polymer testing, 32, pp. 1538-1544, (2013).

[11] Vesenjak, M., Ren, Z., Öchsner, A., Dynamic behavior of regular closed-cell porous metals - computational study, International journal of materials engineering innovation, 1, pp. 175-196, (2009).

[12] Čanžar, P., Tonković, Z., Drvar, N., Bakič, A., Kodvanj, J., Sorič, J., Experimental investigation and modelling of fatigue behavior of nodular cast iron for wind turbine applications, Proceedings of EURODYN 2011, Leuven, Belgium, pp. 3252-3257, (2011).

DESIGN AND TESTING PROTYPE PISTONS MADE OF HITEMAL® (POWDER METALLURGY ALUMINIUM)

Matej Štěpánek[1,2], Martin Balog[1], Peter Krížik[1], Ľubomír Orovčík[1,2], František Simančík[1]

[1] Institute of materials and machine mechanics, Slovak academy of sciences, Bratislava, Slovak rep.
[2] Institute of materials, Faculty of materials science and technology, Slovak University of Technology, Trnava, Slovak rep.

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

In-situ Al–Al2O3 composite (named HITEMAL), prepared by forging compaction of fine gas atomized Al powder of commercial purity with a mean particle size 1.3 μm, was utilized as the material for the high-performance piston applied in racing scooter combustion engine. The performance of HITEMAL piston was compared over conventional AlSi10 cast MALOSSI piston, while tested on the racing track and under load at dynamometer. Forged HITEMAL, with high strength, thermal stability and creep performance at temperatures not normally associated with use of conventional Al alloys (at least up to 300 °C), proved to be material suitable for piston application. Moreover, the paper presents piston development of lightweight design, in a way that exceptional HITEMAL properties are fully utilized.

Keywords: *pistons, hitemal, powder metallurgy, aluminium*

Corresponding author: Matej Štěpánek, matej.stepanek@savba.sk

INTRODUCTION

Many contradictory requirements apply to design of modern two-stroke or four-stroke internal combustion engines (ICE) pistons. The piston must transmit all the pressure of expanding gases to crankshaft mechanism through the conrod. Piston and piston rings system shall prevent release of gas pressure in the cylinder. The piston`s weight should be minimized, but at the same time it shall maintain dimensional stability during service under mechanical and thermal stresses. Furthermore, piston must ensure a perfect function of piston rings; it should operate under low friction in the cylinder for enhanced durability, low frictional losses and silent performance. The material, a piston is fabricated from, plays important role for the functioning of the engine. Aluminum (Al) alloys is the most common group of materials used for construction of pistons. There are two groups of commonly used Al alloys: AA 2xxx series (Al-Cu-(Mg)) and AA 4xxx series (Al-Si). AA 2xxx alloys have better mechanical properties but higher the coefficients of thermal expansion and friction. For that reason, AA 4xxx alloys are currently more widely used. With increasing Si content the coefficients of thermal expansion and friction decrease, so does mechanical strength [1]. Modern methods of machining open new opportunities for innovative piston designs. CNC machining makes possible to fully utilize the specific properties of used piston material, and thus find ideal trade-off between lightweight and rigid design. As mentioned previously, the requirements for materials of piston are often contradictory, what makes design challenging. Design wise, what are the requirements for piston material?

- All the forces acting on the piston must be transferred by the pin and connecting rod to the crankshaft, or transfer by the piston skirt to the cylinder wall → piston must be stiff enough in their bottom, in the piston rings part, in the imposition of a pin, in the piston skirt as well as in reinforcements.
- The heat generated in the combustion chamber transported to cylinder walls and into the crankcase → good thermally conductive and properly profiled piston, that the heat not accumulate in bottom, but transport quickly via the skirt or piston rings.
- A minimum burden of crank mechanism → minimum weight of piston.
- Have silent performance → low thermal expansion of piston; the coefficient of thermal expansion and working temperature set right shape and piston skirt clearance.
- Have the minimum passive resistance, and fatigue and wear endurance → designed with respect to avoid unnecessary pressure and friction, sufficiently dimensioned sliding surfaces, made of a material sufficiently resilient, tough and hard at higher temperatures, with sufficient thermal conductivity.
- Be a removable and inexpensive → must ensure repeatable manufacturability with maximum precision using economical manufacturing processes.

There is a need for advanced material used for racing engines, where piston and engine producers are looking for new suitable materials. R&D is realized particularly in the following directions:

- Carbon-Carbon Composite (CCC) – CCC pistons have a density, which is up to 30 % lower than that of conventional Al pistons. The most important characteristics of CCC piston materials are a low specific weight, a high temperature and thermal shock resistance, a low coefficient of thermal expansion as well as excellent wear resistance

and low friction properties [2]. But there is disadvantage in their extremely high price and low lifetime.

- Forged or extruded Al-Si alloys – the materials with Si content can be up to 40%, nowadays mostly used for racing [3, 4]. The strength of the piston is more than doubled compare to ingot derived Al-Si alloys [1].
- *HITEMAL*® (high temperature aluminium) – is an ultrafine-grained (UFG) or fine-grained (FG) Al–Al_2O_3 composite prepared by compaction of fine gas as-atomized Al powders of commercial purity (CP) with a mean particle size (d_{50}) of 1–10 μm [5]. The fine powders are filter dust which results as a side product of large scale commercial gas atomization of coarse CP Al powders. Nanometric Al_2O_3 particles, evenly dispersed in Al matrix, are formed as a result of the fragmented thin (~2 nm) native oxide layers on the Al powder, **Fig. 1**. *HITEMAL* shows superior mechanical properties, enhanced creep performance and increased thermal stability at elevated temperatures even after prolonged high temperature exposure. 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.). Depending on processing route and used technological parameters, native Al_2O_3 layer remains as continuous interpenetrating layer within final compacts (forging). The quantity and distribution of Al_2O_3 dispersoids significantly affect the properties of *HITEMAL*.

The aim of presented study is to evaluate a performance of pistons fabricated from forged *HITEMAL* material, which have been developed at Institute of materials and machine mechanics in the last decade. Comparison to conventional AlSi10 cast *MALOSSI* piston was made.

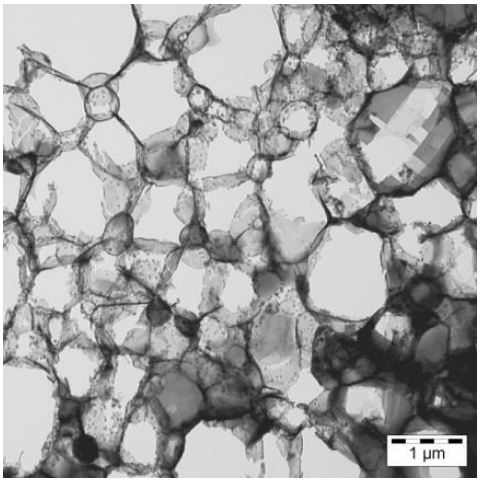


Figure 1: Bright field TEM image of am-Al_2O_3 skeleton of as-forged *HITEMAL*_2.3 [5]

Table 1: The tensile and thermal properties of *HITEMAL*_2.3 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, CTE – coefficient of thermal expansion [5]. *HITEMAL* was annealed at 300 °C for 24 h prior testing. The standard deviation of the value is found in brackets.

at RT					at 300 °C				
$YS_{0.2}$ MPa	UTS MPa	ε %	E GPa	CTE $ppm.K^{-1}$	$YS_{0.2}$ MPa	UTS MPa	ε %	E GPa	CTE $ppm.K^{-1}$
266 (5)	280 (8)	7 (2)	66	21	213 (3)	219 (3)	2	57	26

EXPERIMENTAL

Piston design

The main objective of the design of new pistons is reducing their weight while maintaining or increasing their strength. This advantage in weight results in a considerably reduced reciprocating mass in the engine which leads to higher performance and reduced vibration as well as to a reduction in fuel consumption. The first series of pistons was designed equally weighted as the lightest available piston. For this series performance and lifetime of materials in real conditions was verified. Based on testing in racing mode (about 10 mth) changes were made to the design in order to decrease maximally the weight of the piston. The resulting weight was approx. 18% less than the lightest standard piston (43.5 g vs 53 g), with some possibility left to reduce weight further (**Fig. 2, 3**). CAD software CATIA v5 was used to design. Basic dimensions of the piston were given by using into production engine cylinder and hence been necessary to keep the original basic geometry of the piston. The actual shaping of the internal parts of the skirt and piston bottom has been corrected for possibilities of CNC machining center and to maximize advantages of the material properties. The bottom of the piston was for better strength and cooling designed as a honey comb with reinforcement below the spark plug to avoid the over burning of the piston.

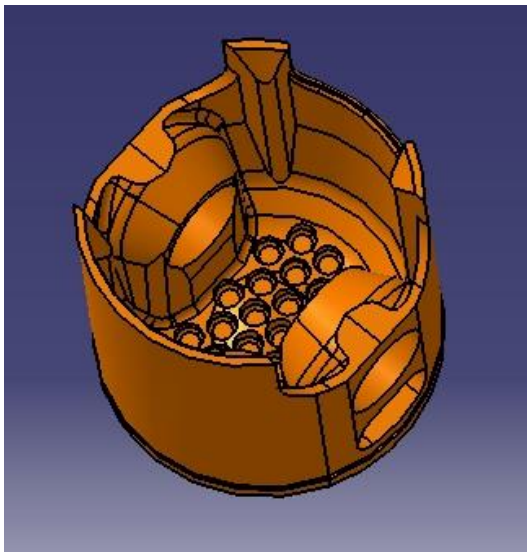


Figure 2: CAD model of *HITEMAL* piston



Figure 3: *HITEMAL* piston in comparison with standard cast piston

For ovality and deformation of piston, demanding simulations using FEM were avoided, but practical experiences and control was done on the prototype, so the piston skirt was machined for higher roughness and any unsuitable deformations was controlled by polished faces on friction surfaces (**Fig. 4** shows the piston, where deformation at working temperatures took place; red arrows show polished faces).



Figure 4: Improperly shaped *HITEMAL* piston

Piston manufacturing

In order to prepare *HITEMAL* semi-product commercially available gas-atomized CP Al powder (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 atomized and collected under air. Loose powder was 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. CNC machining center was used to mill pistons from as-forged *HITEMAL* blanks. 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 was of "honeycomb" design from bottom side for better stiffness and cooling (**Fig. 2**). Conventional *MALOSSI* piston, *HITEMAL* piston was compared to, was made of cast AlSi10 material.

Piston testing

Pistons were testing at racing Piaggio scooter engine, with basic parameters summarized in **Tab. 2**. Two types of tests were carried out:

- Testing on the racing track (about 10 mth)
- Testing under load at Motocom dynamometer (about 1 mth)

After about 10 mth the piston has been removed from engine and tested. The wear (dimension check, check on polishing from deformations) was controlled along with damaged control of piston realized by computed tomography (GE Nanotom).

Table 2: Basic parameters of engine used for testing

Engine type	Piaggio HiPer 2
Cylinder Capacity	49.8 cm^3
Bore x stroke	40 mm x 39.3 mm
Max. power at rpm	~ 11 kW at 12,000 rpm

RESULTS AND DISCUSSION

Forged *HITEMAL* proved to be material suitable for piston application. In contrast to even high strength Al alloys, it shows relatively very high strengths at 300 °C. It is thermally stabile, where annealing at 300 °C for 24 h accommodated neither microstructural changes nor changes in mechanical properties. The high strength at elevated temperatures along with excellent microstructural stability resulted in superior creep performance at temperatures and loads not normally associated with use of conventional Al alloys. Furthermore, forged *HITEMAL* can be subjectively easy and precisely CNC machined to designed piston geometry. Due to higher coefficient of thermal expansion compared to Al-Si alloys design of the pistons must be calculated accordingly.

Testing of as-machined brand new *HITEMAL* piston in dynamometer proved improved wear performance compare to run in *MALOSSI* piston. The wear mechanism of two pistons changes, where Al-Si material shows more intensive overall wear and pulled of areas of coarse Si phase (**Fig. 5**). Conversely, the surface *HITEMAL* piston after 1 mth is relatively smooth with a few small Al grains (i.e. particles) came off. That enabled full loading of *HITEMAL* piston during dynamometer test immediately after installing without risk of seizing (what is not common at all). Brand new *HITEMAL* piston showed comparable performance compare to run in *MALOSSI* piston (**Fig. 6**). Due to the slip clutch data is relevant from 8000 $rev.min^{-1}$. The maximal output and torque powers of *HITEMAL* piston are both lower due to higher wear resistance of brand new piston. Owing to the lightweight *HITEMAL* piston course power and torque are better (in spite of lower maximal output and torque powers). After the output peak the power and torque of

HITEMAL piston decrease more slowly. This allows the advantage of a wider range of usable revelations (greater engine flexibility, which is very important). It is expected the performance of *HITEMAL* piston will increase significantly after additional run in time (at least 3 mth).

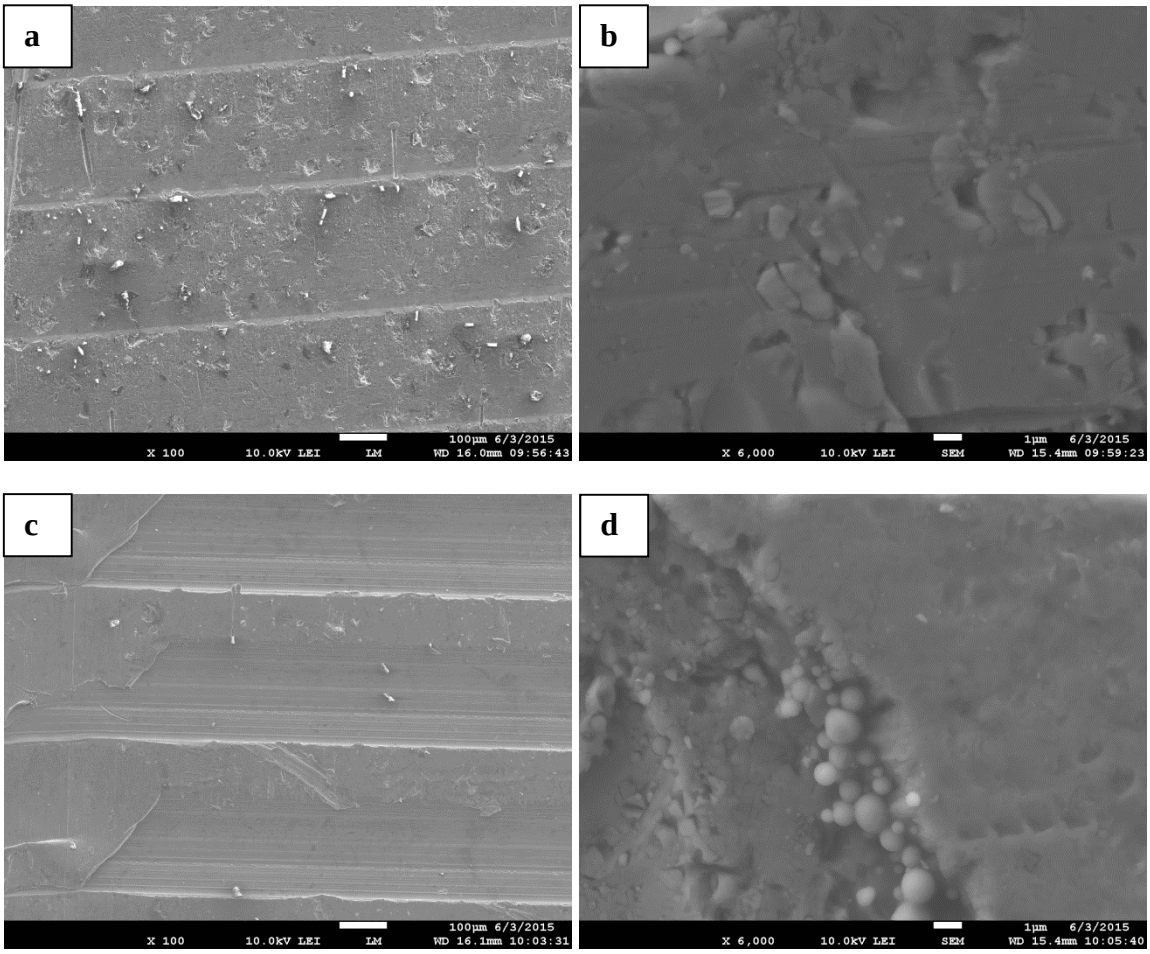


Figure 5: SEM images of the pistons surface after 1 mth of running: cast *MALOSSI* (a, b) and *HITEMAL* (c, d) piston.

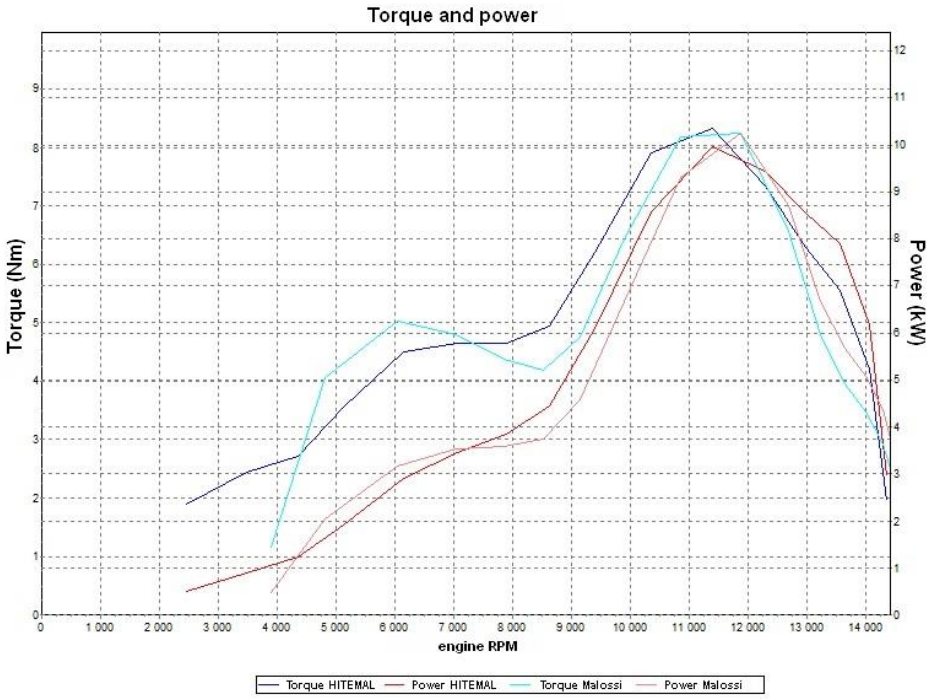


Figure 6: Torque and power outputs of brand new *HITEMAL* and run in *MALOSSI* pistons during dynamometer testing

In **Fig. 7** the performance of run in *HITEMAL* and *MALOSSI* pistons during scooter testing on the racing track is shown. Scooter acceleration up to 11,800 rev.min^{-1} was comparable for both pistons. At higher accelerations the engine with *HITEMAL* piston accelerated more swiftly. Furthermore, engine with *HITEMAL* piston reached higher maximum revelations compare to *MALOSSI* piston, 13,350 rev.min^{-1} vs 12,850 rev.min^{-1}, respectively. According to the subjective assessment the rate of vibration of engine with *HITEMAL* piston decreased too.

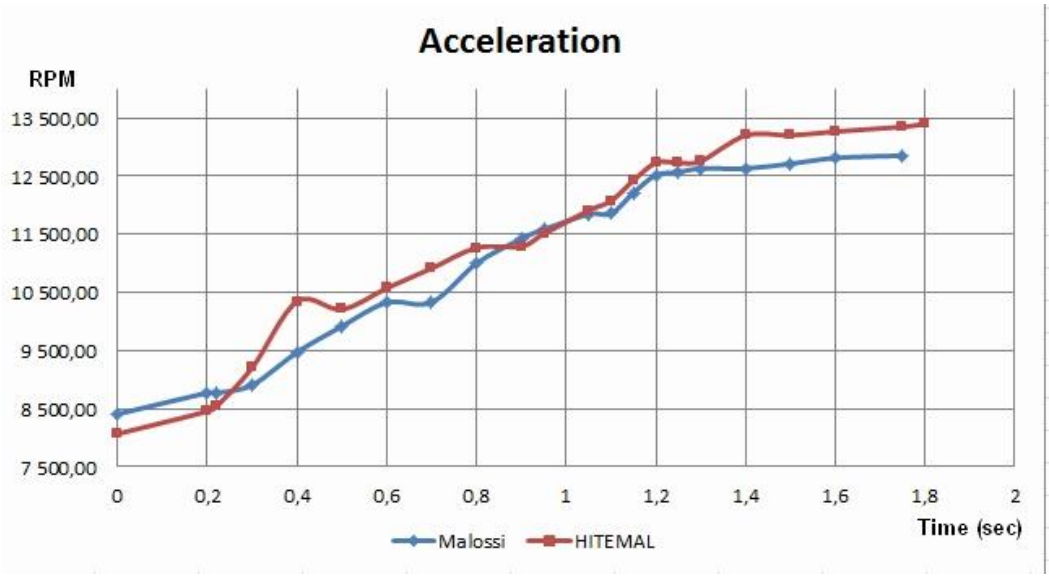


Figure 7: Revelation vs. time curves of run in *HITEMAL* and *MALOSSI* pistons during testing on the racing track

We experienced some failures of pistons during development. The first prototype failed after a serious structural defect (too much lightening over a piston pin). The failure occurred after about 1 mth. The second prototype, at maximum swing of rod, rod was touching to the piston skirt and there was a seizing of piston, but piston was however working. Later, there was the influence of detonation combustion to over burn of piston bottom (not caused by defective material or faulty design) (**Fig. 8**). The third prototype has been operating without problems despite a further lightweight construction.

For further weight reduction design needs to be revised for better load distribution across the piston. This can be attained using FEM modeling of thermal and mechanical stresses to optimize the final shape of the piston and by using modern machines capable of non-circular turning machining. Non-circular turning is necessary since the thermal utilization of the piston for two-strokes, even if they are only 43 mm high, differs widely between the top and bottom side of the piston. The difference in temperature can be more than 150 °C, leading to inadequate distribution of the expansion and contraction of material. To solve the problem of this unequal thermal utilization and to keep the pressures on the piston equal on all sides is to fabricate non-circular piston.

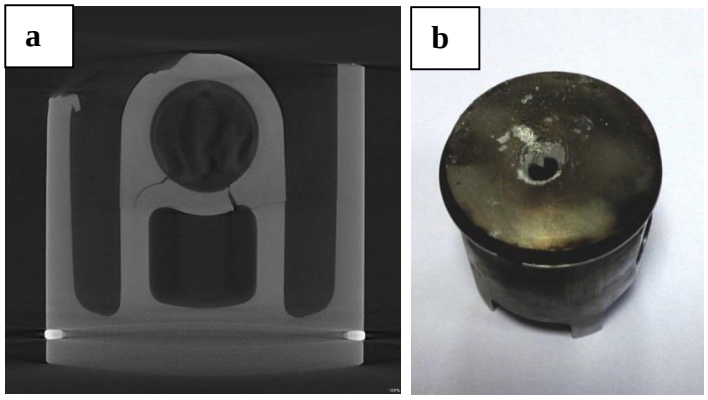


Figure 8: Failures prototype *HITEMAL* pistons: cracks after too much lightening over a piston pin (a) and over burn of piston bottom (b)

CONCLUSIONS

HITEMAL material prepared by forging compaction of fine gas atomized Al powder of commercial purity with a mean particle size 1.3 μm, was utilized as the material for the high-performance piston applied in racing scooter combustion engine. The study within its limitations led to the following conclusions:

- forged *HITEMAL* shows high strength, thermal stability and creep performance at high temperatures not normally associated with use of conventional Al alloys (at least up to 300 °C)
- new design of piston, which takes and advantage of exceptional properties of *HITEMAL,* was developed and it resulted in 18% weight savings over conventional AlSi10 cast *MALOSSI* piston

- owing to the lightweight design and anti-seize surface feature, the power and torque courses are better for *HITEMAL* piston on the racing track and under load at dynamometer testing, what leads to greater engine flexibility
- the performance of racing scooter engine with utilized run in *HITEMAL* piston is more vivid and silent, where engine accelerates more swiftly and can be operated at higher revelations
- overall performance of *HITEMAL* piston was superior compared over *MALOSSI* piston

Acknowledgments

Financial support from the SRDA APVV-0556-12 and APVV-0647-10 projects, the ITMS 26240220088 and ITMS 26240120020 projects and the VEGA 2/0025/14 project is gratefully acknowledged.

REFERENCES

[1] HUSÁK, P.: Motocykly s dvoudobým motorem. Brno : Computer Press, a.s.., 2011 ISBN 978-80-251-2280-8

[2] <:http://www.schunk-group.com/uploads/tx_rmsschunktest/08-06_Carbon-Pistons-for-Internal-Combustion-Engines_04.pdf/> [accessed 2015-5-30]

[3] <: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]

[4] <: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]

[5] 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, J. Alloys Compd. 509S (2011) S235–S238.

[6] <:http://www.nmd.at/> [accessed 2013-7-13]

ŽENSKI KUPAĆI KOSTIM – MODELI, ZNAČAJKE I ODABIR MATERIJALA

FEMALE SWIMSUIT - MODELS, FEATURES AND SELECTION OF MATERIALS

Antoneta Tomljenović, Marija Sinel

Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 28a, Zagreb,

Technical paper / Stručni rad

Sažetak

Kupaći kostim je odjevni predmet projektiran za nošenje tijekom aktivnosti koje uključuju boravak u vodi i na suncu. U današnje vrijeme se na ženske kupaće kostime postavljaju visoki estetski, uporabni, ali i funkcionalni zahtjevi. Navedeno se osigurava odgovarajućim odabirom materijala za njihovu izradu, ali i prikladnim modelom kroz inovativna dizajnerska rješenja koja osiguravaju visoku razinu funkcionalnosti i ženstvenosti. Stoga je u radu dan pregled osnovnih modela ženskih kupaćih kostima te zahtjeva koji se postavljaju na materijale za njihovu izradu, temeljen na pregledu normativnih dokumenata i znanstvenih publikacija, a s posebnim osvrtom na svojstva zaštite od Sunčeva ultraljubičastog zračenja.

Ključne riječi: *ženski kupaći kostim, model, tekstilni materijali, uporabna i funkcionalna svojstva, UV zaštita*

Abstract

The swimsuit is an item of clothing designed for wearing during activities that include contact with water and staying on the sun. Nowadays, female swimsuits should satisfy high aesthetic, usage and functional requirements. This can be provided by the appropriate selection of materials for their production, but also with suitable model through innovative design solutions that ensure a high level of functionality and femininity. The present paper reviews the basic models of female swimsuits and requirements that are set on materials for their production, based on a review of normative documents and scientific publications, with a special focus on ultraviolet radiation protective properties.

Keywords: *female swimsuit, model, textile materials, usage and functional properties, UV protection*

Corresponding author: Antoneta Tomljenović, antoneta.tomljenovic@ttf.hr

UVOD

Odijevanje, kao jedna od najstarijih ljudskih potreba, je oduvijek bilo prilagođeno namjeni i odgovarajućim aktivnostima. Tako je nastao i kupaći kostim - odjevni predmet projektiran za nošenje tijekom aktivnosti koje uključuju boravak u vodi i/ili kontakt s vodom (npr. vodeni sportovi: plivanje, skijanje na vodi, ronjenje, surfanje i sl.) i boravak na suncu (sunčanje), a može se nositi i kao donje rublje. U današnje vrijeme se na ženske kupaće kostime postavljaju visoki estetski, uporabni, ali i funkcionalni zahtjevi.

S obzirom na to da se odijevaju tijekom sportskih aktivnosti i boravka na otvorenom bitno je da tijekom primjene i njege zadrže visoku dimenzijsku stabilnost, ali i postojanost obojenja, posebice uslijed izlaganja različitim utjecajima - vodi (morskoj, kloriranoj ili običnoj), Sunčevom zračenju i znoju. Trebali bi biti čim veće otpornosti na djelovanje različitih naprezanja kojima su izloženi, ali i visoke otpornosti na habanje te male sklonosti pilingu. Valja spomenuti i potrebu njihova čim bržeg sušenja ovisnu o sposobnosti upijanja i zadržavanja vode. Kako je u drugoj polovici 20. stoljeća došlo je do značajnog oštećenja ozonskog sloja Zemljinog omotača koji sprječava prolazak štetna Sunčeva ultraljubičastog (UV) zračenja do površine Zemlje, u novije vrijeme najbitniji funkcionalni zahtjev koji se postavlja na kupaće kostime je visoka UV zaštitna učinkovitost. Navedeno je moguće postići odgovarajućim odabirom materijala za njihovu izradu, ali i prikladnim modelom kroz inovativna dizajnerska rješenja koja osiguravaju visoku razinu funkcionalnosti i ženstvenosti. Stoga je u radu dan pregled osnovnih modela ženskih kupaćih kostima, s posebnim osvrtom na njihov povijesni razvoj te zahtjeva koji se postavljaju na materijale za njihovu izradu temeljen na pregledu normativnih dokumenata i znanstvenih publikacija.

MODELI ŽENSKIH KUPAĆIH KOSTIMA

Povijest ženskih kupaćih kostima započinje još u antičkoj Grčkoj i Rimu, gdje je javno kupanje bila vrlo popularna navika. Rimski mozaici (slika 1a.) prikazuju žene koje vježbaju ili prakticiraju sportske aktivnosti u odjeći sličnoj današnjim dvodijelnim kupaćim kostimima (prekrivenih grudi i bokova). Pretpostavlja se da se u toj odjeći nisu kupale jer ostali dokazi upućuju na to da su se kupale nage. Tijekom srednjeg vijeka kupanje je smatrano nezdravim i moralno je osuđivano. U 18. stoljeću su žene odijevale *haljine za kupanje* - duge haljine s ušivenim utezima u šavovima, kako se haljine u vodi ne bi podizale, sašivene od materijala koji u vodi nisu postajali transparentni. U 19. stoljeću žene su za kupanje odijevale dvodijelna odijela - haljine koje su sezale do koljena i hlače s nogavicama do gležnja (slika 1b.). U to su vrijeme bile popularne i „kabine na kotačima“ (eng. *bathing machine*, slika 1 c.) u kojima su se žene presvlačile u odjeću za kupanje, a zatim u njima ulazile u more. Služile su i za skrivanje od neželjenih pogleda - posebice onih suprotnog spola.

U dvadesetom stoljeću modeli postaju sve smioniji, otkrivajući prvo ruke i noge, a nakon toga vrat i torzo. Danas općenito možemo govoriti o dva osnovna modela ženskih kupaćih kostima: jednodijelnom i dvodijelnom kupaćem kostimu. Na tržištu se nalazi velik broj varijacija osnovnih modela, prilagođenih geografskom položaju zemlje te zahtjevima krajnjih korisnika. Konac 20. stoljeća donio je i pomake u projektiranju kupaćih kostima te su modeli kupaćih kostima inspirirani npr. minimalizmom, prilagođeni vjerskim opredjeljenjima ili funkcionalnim svojstvima (npr. sportski modeli).



a. b. c.

Slika 1: Dio mozaika iz prve polovice 4. stoljeća pr.Kr., Villa Romana del Casale, Sicillija (a.); Haljina za kupanje iz 1858. god. (b.); Kabine na kotačima iz 19. st. (c.)

Jednodijelni kupaći kostim

Tridesetih godina 20. stoljeća su se za kupanje nosili trikoi - uska, jednodijelna odijela kratkih rukava i hlačica do iznad koljena (slika 2a.), a 40-ih godina kostimi slični korzetima s grudnjacima ukomponiranim u temeljni model uz neizostavne kape za kupanje (slika 2b.). Danas su jednodijelni kupaći kostimi dostupni u nebrojeno mnogo varijacija i dizajnerskih rješenja. Pripijeni su uz tijelo i pokrivaju ženski torzo (slika 2c.). Klasični modeli su bez rukava, uglavnom samo s naramenicama. Donji dio jednodijelnog kupaćeg kostima moguće je izvesti na različite načine – otvori za noge mogu npr. biti izgleda klasičnih ženskih slip gaćica, visoko rezanih gaćica ili oblika bokserica.



a. b. c.

Slika 2: Jednodijelni kupaći kostimi: a.) triko s početka 20. stoljeća (1920. god.); b.) kupaći kostimi- korzeti; c) primjeri suvremenih jednodijelnih kupaćih kostima

Danas su u primjeni i ***jednodijelna odijela za kupanje*** koja prekrivaju veliku površinu tijela, a ovisno o modelu mogu biti dugih ili kratkih rukava i nogavica, obvezno s povišenim ovratnikom (slika 3). Uglavnom se koriste se za sportske aktivnosti na plaži i u moru, kao što su kupanje, surfanje, ronjenje, jedrenje i sl. Izrađena od materijala odgovarajućih karakteristika uz prikladna konstrukcijska rješenja štite tijelo od štetnog UV zračenja. U Australiji i na Novom Zelandu je za boravak na plaži zbog iznimno visoke razine štetnog Sunčeva zračenja obvezno odijevanje ovakvih modela. Zakonom propisana zaštita se posebice odnosi na djecu.



Slika 3: Suvremena odijela za kupanje

Dvodijelni kupaći kostim

Dvodijelni kupaći kostim se sastoji iz gornjeg dijela koji prekriva grudi i donjeg dijela odn. gaćica. Gornji dio može imati formu grudnjaka s čvrstim košaricama, košaricama u obliku užih ili širih trokutića s različitim vrstama naramenica (uže, šire, uske vrpce i sl.) ili biti u obliku šire vrpce koja prekriva grudi. Donji dio dvodijelnog kupaćeg kostima može biti u obliku ženskih slip gaćica, gaćica visokog ili niskog struka, bokserica ili tanga gaćica (slika 4).



Slika 4: Primjeri suvremenih dvodijelnih kupaćih kostima

Bikini je danas najzastupljeniji ženski dvodijelni kupaći kostim. Bikini je osmislio Louis Réard 1946. godine, a službeno je predstavljen na javnom bazenu u Parizu. Kako nije mogao pronaći ženski model koji bi nosio njegov bikini, angažirao je Micheline Bernardini, erotsku plesačicu iz jednog pariškog kluba (Sl. 5a.).



a. b. c. d.

Slika 5: Bikini: a.) predstavljanje prvog bikinija, Pariz, 1946. god.; b.) string bikini; c.) sportski bikini za atletsko natjecanje, d) bikini za odbojku na pijesku

Nakon predstavljanja bikinija prošlo je dosta vremena do njegove pojave na plažama diljem svijeta, a do 60-ih godina prošlog stoljeća u društvu je predstavljao tabu. Oslobađanjem od ustaljenih društvenih normi, borbom za slobodnom seksualnošću te emancipacijom žena, bikini je pronašao svoje mjesto na plažama i kupalištima. S vremenom se razvilo mnogo različitih stilskih varijacija, među kojima su najpopularnije:

- ***string bikini*** koji pokriva manju površinu tijela od klasičnog bikinija. Donji dio se sastoji iz dva spojena dijela u obliku trokutića na prednjoj i stražnjoj strani koji su oko bokova povezani tankim vezicama (slika 5b.).
- ***sportski bikini*** koji žene odijevaju tijekom sportskih natjecanja kao što su odbojka na pijesku i neke atletske discipline (slika 5c. i d.). Kod ovih modela prevladavaju funkcionalna obilježja naspram modnih.
- ***mikrokini*** (kod kojeg donji dio prekriva izuzetno malu površinu tijela - samo 4genitalije); ***trikini*** (kod kojeg se gornji dio sastoji iz dva nepovezana dijela minimalnih dimenzija); ***seekini*** (načinjen iz transparentnih materijala, eng. *to see*- vidjeti); ***bandeaukini*** ili ***bandini*** (gornjeg dijela bez naramenica), ***skirtini*** (donjeg dijela koji preko gaćica ima suknju, eng. *skirt*- suknja).

Tankini je vrsta dvodijelnog kupaćeg kostima kod kojeg gornji dio prekriva veću površinu tijela – trbuha, struka i bokova. Donji dio tankinija su gaćice različite konstrukcije (slika 6). Od jednodijelnog kupaćeg kostima se razlikuje po tome što su gaćice i gornji dio razdvojeni, a u odnosu na bikini prekriva veću površinu tijela. Tankini je posebice prikladan za djevojčice, vrlo često ga nose trudnice, a odijeva se i tijekom sportskih aktivnosti.



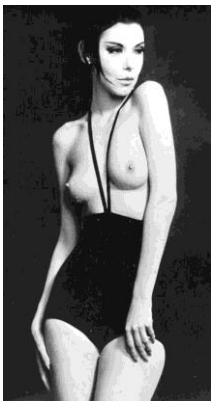
a.



b.

Slika 6: Tankini

Monokini je kupaći kostim koji se sastoji samo od donjeg dijela bikinija, pri čemu grudi ostaju otkrivene. Osmislio ga je dizajner Rudi Gernreich šezdesetih godina 20. stoljeća i zamislio kao visoko strukirane gaćice s dvije uske vrpce preko ramena (slika 7 a.). Usprkos lošim modnim kritikama, ali i kritikama građanskog sloja društva, Gernreich je prodao preko 3000 svojih modela, privlačeći pritom medijsku pažnju, ali utječući i na slobodu mišljenja i odijevanja. Danas se monokini razlikuje konstrukcijom gaćica koje mogu biti dubljeg kroja ili čak tanga gaćice (slika 7 b.).



a.





b.

Slika 7: Monokini: a) Rudi Gerneich, 1964. god., b.) suvremeni modeli

Burkini je ženski kupaći kostim kojeg je 2003. g. dizajnirala Aheda Zanetti u skladu s muslimanskim vjerskim zakonima koji zahtijevaju nenametljivo odijevanje žena. Burkini prekriva cijelo tijelo osim lica, ruku i stopala (slika 8). Sastoji se od donjeg dijela (hlače šireg ili užeg kroja) i gornjeg dijela u obliku tunike s dugim rukavima. Visokog je ovratnika na koji se nastavlja kapuljača. Iako je dizajniran za žene muslimanske vjeroispovijesti, dobro je prihvaćen i od raznih konzervativnih skupina u svijetu, pacijenata oboljelih od raka kože, žrtava požara i sl.



Slika 8: Burkini

Danas su na tržištu, zbog promjena u Zemljinom ozonskom omotaču, veoma zastupljeni i ***UV zaštitni modeli dvodijelnih kupaćih kostima*** koji svojim dizajnom i konstrukcijom prekrivaju veliku površinu tijela. Koriste se i za sportske aktivnosti, a sastoje najčešće iz majice za kupanje s kratkim ili dugim rukavima i povišenim ovratnikom - koji ima i funkciju zaštite vrata od štetnog zračenja. Uz majice dolaze i hlače za kupanje, koje također ovisno o modelu mogu biti kratkih nogavica, duljine do ispod koljena (3/4 duljine) ili duge hlače za kupanje, pripijene uz nogu (slika 9).

Općenito bi zbog osiguranja čim većeg zaštitnog učinka, UV zaštitna odjeća za kupanje trebala biti projektirana na način da štiti gornji, donji ili gornji i donji dio tijela (HRN EN 13758-2). Pod gornjim dijelom tijela podrazumijeva se torzo- od baze vrata do struka (leđa) i ¾ duljine gornjeg dijela ruku; dok se pod donjim dijelom tijela podrazumijeva dio tijela od struka na niže, do ispod koljena. Jednodijelna i dvodijelna odijela za kupanje zadovoljavaju

navedene zahtjeve, a poželjno je i da materijali odabrani za njihovu izradu imaju visoke UV zaštitne karakteristike kako u suhom, tako i u mokrom stanju [1-3], (Web-1 - Web-5).



a. b. c.

Slika 9: UV zaštitni modeli dvodijelnih kupaćih kostima: a. i b.) majica za kupanje s kratkim i dugim rukavima; c.) hlače za kupanje kratkih nogavica, ¾ duljine i dugih nogavica

ODABIR MATERIJALA ZA ŽENSKE KUPAĆE KOSTIME

Zbog uvjeta uporabe na kupaće kostime se postavljaju specifični uporabni i funkcionalni zahtjevi. Izloženost materijala (od kojih su izrađeni) morskoj vodi, kloriranoj vodi i suncu (UV zračenju) dovodi do oštećenja i degradacije gradbenog polimera materijala. Veoma je bitno da u uvjetima nošenja zadrže visok stupanj kvalitete. Prije svega, bitno je da materijali (tkanine i/ili pletiva) tijekom primjene zadrže što veću dimenzijsku stabilnost i čvrstoću. Kao bitno uporabno svojstvo navodi se i visoka postojanost obojenja na pranje, djelovanje vode, morske vode, klorirane vode, djelovanje znoja te sunčevog svjetla. Poželjna je i čim veća otpornost materijala na habanje i mala sklonost pilingu. Vizualno, stvaranje površinskog pilinga smanjuje estetsku vrijednost, a s tim u vezi i kvalitetu odjevnog predmeta. Uz navedena uporabna svojstva, kupaći kostimi bi trebali zadovoljiti i specifična funkcionalna svojstva. Pod tim se podrazumijeva brzina sušenja kupaćeg kostima, sposobnost upijanja i zadržavanja vode, a u novije vrijeme nužna je i visoka UV zaštitna učinkovitost [4-9].

Uporabna svojstva materijala

Ženski kupaći kostimi se izrađuju od tkanih i pletenih tekstilnih materijala. Ipak, najčešće se za izradu kupaćih kostima koriste gusto pletena elastična osnovina pletiva izrađena iz umjetnih vlakana od sintetskih polimera - poliamidnih, poliesterskih ili u mješavini s elastanskim vlaknima. Na slici 10 je prikazano osnovino pletivo u triko prepletu (gustoće: 25 nizova/cm i 50 redova/cm) izrađeno iz mješavine poliamidnih i elastanskih vlakana (80% PA6/20% EL) u slobodnom i rastegnutom stanju.



a. b.

Slika 10: Osnovino pletivo za izradu kupaćih kostima u triko prepletu: a.) u slobodnom stanju, b.) u rastegnutom stanju

Pregledom normativnih dokumenata utvrđeno je da unutar američkog normativnog sustava postoje norme u kojima su specificirani zahtjevi na materijale – tkanine i pletiva namijenjene izradi kupaćih kostima:

- ASTM D 3994-14 Standard Performance Specification for Woven Swimwear Fabrics,
- ASTM D 3996-14 Standard Performance Specification for Knit Swimwear Fabrics.

Uobičajeno se u specifikaciji navode brojčane vrijednosti relevantnih objektivnih karakteristika, a da bi materijal zadovoljio navedene zahtjeve, ispitivanjem se mora utvrditi kako utvrđene vrijednosti ispitivanog materijala nisu manje od minimalno propisanih vrijednosti. Također, odstupanja utvrđenih vrijednosti od specificiranih ne smiju biti veća od dozvoljenih odstupanja propisanih u normama. U tablicama 1 i 2 su navedeni specificirani zahtjevi na tekstilne materijale za izradu kupaćih kostima.

Tablica 1: Objektivne karakteristike i zahtjevi na pletiva za izradu kupaćih kostima prema ASTM D 3996 [10]

Karakteristike i pripadajuća AATCC norma			**Zahtjevi**
Otpornost na probijanje (kuglicom), AATCC D 3787-80a			Sila probijanja: minimalno 133 N
Dimenzijske promjene	nakon 5 ciklusa pranja i sušenja, AATCC 135	Nerastezljiva pletiva	maksimalno 5,0% u smjeru duljine i širine
		Rastezljiva pletiva	maksimalno 7,5% u smjeru duljine i širine
	nakon relaksacije u mokrom stanju, AATCC D 1284	Rastezljiva pletiva	maksimalno do 10,0% u smjeru duljine i širine
	nakon relaksacije u suhom stanju, AATCC D 1284	-	maksimalno 5,0% u smjeru duljine i širine
Postojanost obojenja	na okside dušika iz ispušnih plinova, AATCC 23	Promjena obojenja uzorka: početnog i nakon jednog ciklusa pranja i sušenja	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)
	na pranje, AATCC 61	Promjena obojenja osnovnog uzorka	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)
		Prijelaz boje na popratne tkanine	Ocjena: minimalno 3 (ocjene od 1 do 5)
	na trljanje, AATCC 116	Suho	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)
		Mokro	Ocjena: minimalno 3 (ocjene od 1 do 5)
	na djelovanje vode, AATCC 107	Promjena obojenja osnovnog uzorka	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)
		Prijelaz boje na popratne tkanine	Ocjena: minimalno 3 (ocjene od 1 do 5)
	na djelovanje znoja, AATCC 15	Promjena obojenja osnovnog uzorka	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)
		Prijelaz boje na popratne tkanine	Ocjena: minimalno 3 (ocjene od 1 do 5)
	na morsku vodu, AATCC 106	Promjena obojenja osnovnog uzorka	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)
		Prijelaz boje na popratne tkanine	Ocjena: minimalno 3 (ocjene od 1 do 5)

	na kloriranu vodu, AATCC 162	Promjena obojenja osnovnog uzorka	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)
		Prijelaz boje na popratne tkanine	Ocjena: minimalno 3 (ocjene od 1 do 5)
	na ozon u atmosferi, AATCC 129	Promjena obojenja osnovnog uzorka	Ocjena: minimalno 3-4 (ocjene od 1 do 5)
	na djelovanje umjetnog svjetla, AATCC 16A ili 16E	40 AATCC FU (ksenonska žarulja), promjena obojenja osnovnog uzorka	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 8)
Smanjena gorivost			Dogovorno

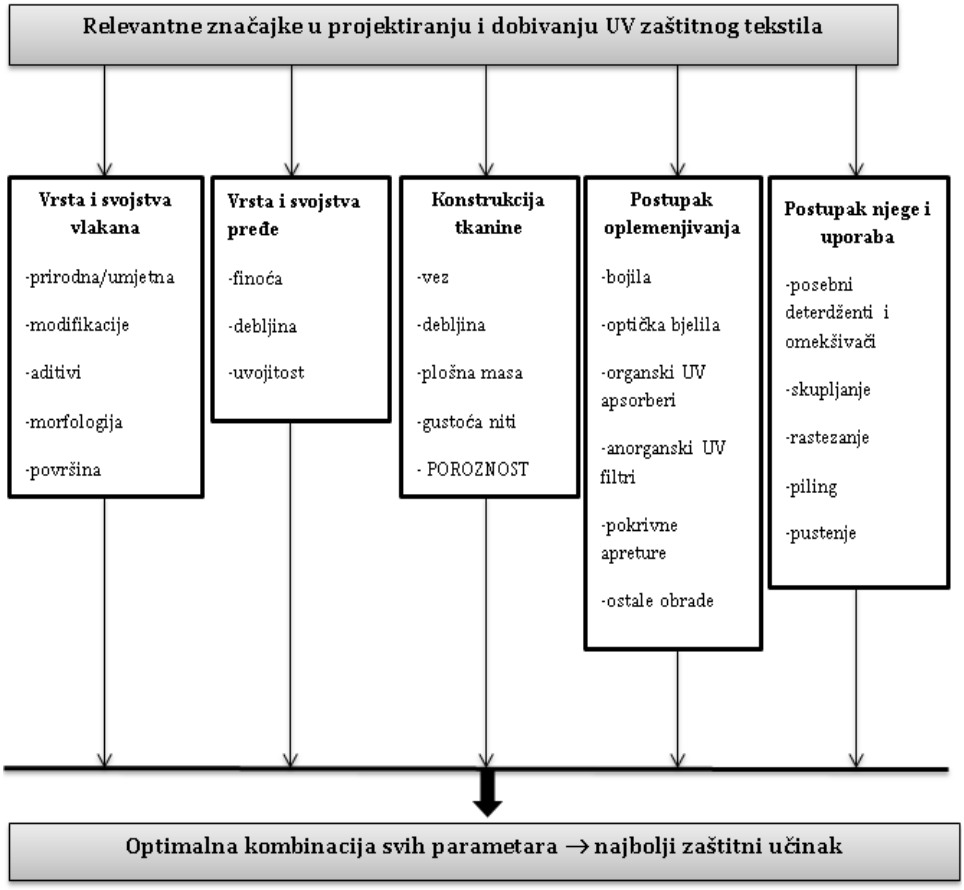
Tablica 2: Objektivne karakteristike i zahtjevi na tkanine za izradu kupaćih kostima prema ASTM D 3994 [11]

Karakteristike i pripadajuća AATCC norma			Zahtjevi
Prekidna sila, Grab metoda AATCC D 1682	nerastezljive tkanine		Prekidna sila: minimalno 133 N
	rastezljive tkanine		Prekidna sila: minimalno 89 N uz istezanje 40% ili veće
Otpornost na smicanje niti uz šav, AATCC D 434	-		Za posmik niti uz šav od 6 mm: minimalno primijeniti silu od 89 N
Otpornost na daljnje trganje (metoda po Elmendorf-u), AATCC D 1424	u nerastezljivom smjeru		Sila potrebna za pretrgavanje uzorka: minimalno 6,7 N
Dimenzijske promjene	nakon 5 ciklusa pranja i sušenja, AATCC 135		maksimalno 3,0%
Postojanost obojenja	na okside dušika iz ispušnih plinova, AATCC 23	Promjena obojenja uzorka: početnog i nakon jednog ciklusa pranja i sušenja	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)
	na pranje, AATCC 61	Promjena obojenja osnovnog uzorka	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)
		Prijelaz boje na popratne tkanine	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)
	na trljanje, AATCC 116	Suho	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)
		Mokro	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)
	na djelovanje vode, AATCC 107	Promjena obojenja osnovnog uzorka	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)
		Prijelaz boje na popratne tkanine	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)
	na kloriranu vodu, AATCC 162	Promjena obojenja osnovnog uzorka	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)
		Prijelaz boje na popratne tkanine	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)
	na djelovanje znoja, AATCC 15	Promjena obojenja osnovnog uzorka	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)
		Prijelaz boje na popratne tkanine	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)

	na morsku vodu, AATCC 106	Promjena obojenja osnovnog uzorka	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)
		Prijelaz boje na popratne tkanine	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 5)
	na ozon u atmosferi, AATCC 129	Promjena obojenja osnovnog uzorka	Ocjena: minimalno 3-4 (ocjene od 1 do 5)
	na djelovanje umjetnog svjetla, AATCC 16A ili 16E	20 AATCC FU (ksenonska žarulja), promjena obojenja osnovnog uzorka	Ocjena: minimalno 4 (ocjene od 1 do 8)
Smanjena gorivost			Dogovorno

Funkcionalna svojstva materijala

UV zaštitna svojstva tekstilnih materijala definirana su udjelom apsorbiranog, reflektiranog i transmitiranog Sunčeva UV zračenja. Na njih je moguće utjecati primijenjenom vrstom vlakana, konstrukcijom plošnih tekstilnih materijala (poželjno je da su čim gušće strukturirani odn. male poroznosti), procesima oplemenjivanja, primjenom UV apsorbera (tvari koje sadrže kromoforne skupine sposobne za apsorpciju UV zračenja) i sl. Na slici 11 prikazane su relevantne značajke o kojima je potrebno voditi računa pri projektiranju UV zaštitnih tekstilnih materijala [3, 12-15].



Slika 11: Relevantne značajke u projektiranju i dobivanju UV zaštitnog tekstila

UV zaštitna učinkovitost tekstilnih materijala iskazuje se UPF vrijednošću (Ultraviolet Protection Factor), a definira na temelju provedenog vrednovanja. Moguće ju je utvrditi prema australsko - novozelandskoj normi AS/NZS 4399:1996 [16] koja definira kriterije za ocjenu UV zaštitne učinkovitosti, razredbu i označivanje. Ispitivanje transmitiranog UV zračenja kroz materijal se provodi na zračno suhim uzorcima u slobodnom stanju uz minimalno 4 mjerenja (2 u smjeru duljine, 2 u smjeru širine) pri simuliranom spektru Sunčeva UV zračenja (opseg valnih duljina od 290 do 400 nm) jednakom onom izmjerenom 17.01.1990. u Melbourne-u, a primjenom spektrofotometra s integriranom sferom. Na temelju provedenih ispitivanja i izračunatog UPF-a materijali se kategoriziraju prema navodima u tablici 3.

Tablica 3: Kriteriji i razredba zaštitnog djelovanja tekstila prema AS/NZS 4399

Zaštitna kategorija	UPF razredba	Transmitirano UV zračenje
Odlična zaštita	40, 45, 50, 50+	≤ 2,5 %
Vrlo dobra zaštita	25, 30, 35	4,1 - 2,6 %
Dobra zaštita	15, 20	6,7 - 4,2 %

U okviru europske normativne regulative, na ispitivanje i označivanje tekstila za zaštitu od UV zračenja se vezuju norme HRN EN 13758-1:2008 i HRN EN 13758-2:2008 [17, 18]. Prema zahtjevima se ispituju uzorci kondicionirani u uvjetima standardne atmosfere, uz provedbu minimalno četiri mjerenja na spektrofotometru s integriranom sferom, a kao mogućnost se navodi i ispitivanje uzoraka u mokrom te rastegnutom stanju. Spektar Sunčeva zračenja simulira spektar izmjeren u Albuquerque-u 03.06.1990., mjeri se UVA i UVB transmisija, a UPF izračunava prema izrazu:

$$UPF = R_{nezašt.\ koža} \Big/ R_{zaštić.\ koža} = \frac{\sum_{\lambda=290}^{\lambda=400} E(\lambda)\times\varepsilon(\lambda)\times\Delta\lambda}{\sum_{\lambda=290}^{\lambda=400} E(\lambda)\times\varepsilon(\lambda)\times T_i(\lambda)\times\Delta\lambda} \qquad (1)$$

gdje su: $E(\lambda)$ - spektralna raspodjela podnevna Sunčeva zračenja izmjerena 03.06.1990. u Albuquerque-u [W $m^{-2}nm^{-1}$], $\varepsilon(\lambda)$ - eritemalni akcijski spektar, $T_i(\lambda)$ – spektralna transmisija kroz ispitivani uzorak *i* pri valnoj duljini λ, a $\Delta\lambda$ – mjerni korak [nm].

Zahtjevi na materijale su sljedeći: UPF vrijednost mora biti veća od 40, a prosječna transmisija UVA zračenja ne veća od 5%. Ako ispitivani materijal zadovoljava navedene kriterije, može nositi trajnu oznaku 40+ i biti označen logotipom prikazanim na slici 12. Uz slikovnu oznaku preporuča se na obavijesti o proizvodu naznačiti i neke od tekstualnih poruka:

„Izlaganje Suncu može izazvati oštećenje kože.“

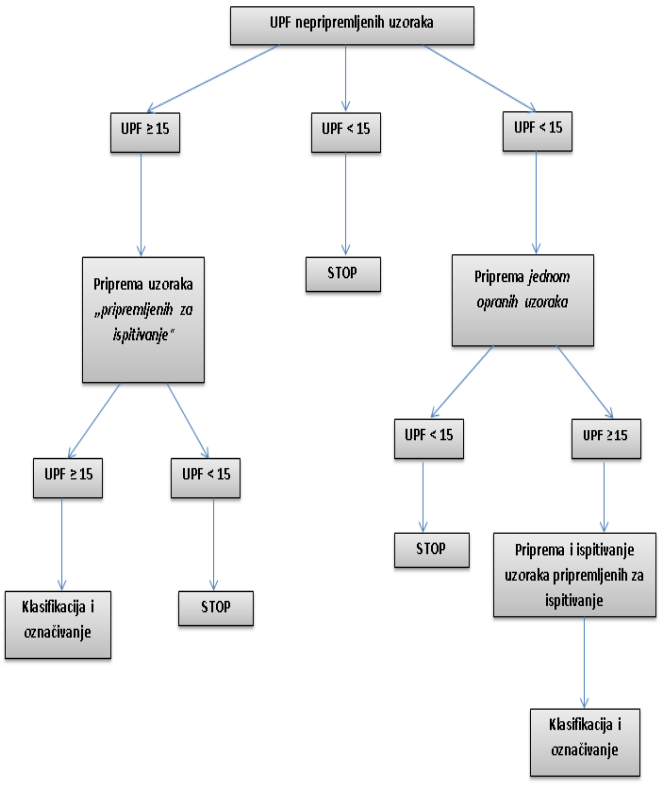
„Nepokrivena područja tijela valja zaštititi prikladnom zaštitnom kremom.“

„Zaštitni učinak može se smanjiti tijekom uporabe, rastezanja i močenja predmeta.“



Slika 12: Logotip za označivanje UV zaštitnog tekstila prema HRN EN 13758-2

U okviru američke normativne regulative na snazi su tri norme koje obrađuju tematiku pripreme uzoraka za ispitivanje, provedbe ispitivanja i označivanja tekstilija namijenjenih zaštiti od UV zračenja. Prema ASTM D 6544-12 [19] se uzorci materijala za ispitivanje definiraju kao nepripremljeni uzorci, jednom oprani uzorci te uzorci pripremljeni za ispitivanje - kako za izradu UV zaštitne odjeće i kupaćih kostima tako i tekstilnih proizvoda koje ne njegujemo pranjem. Priprema uzoraka za ispitivanje uključuje simulaciju uvjeta dvogodišnje primjene, različite ovisno o vrsti tekstilnog proizvoda: simulaciju 40 kućanskih pranja, izlaganje kloriranoj vodi te umjetnom svjetlu. Npr. za tekstilne materijale namijenjene izradi kupaćih kostima preporučeno je zasebno provesti 40 ciklusa pranja i sušenja (prema AATCC 135 ili AATCC 172), izložiti ih djelovanju umjetnog svjetla (100 AATCC FU - ksenon žarulja, prema AATCC 16E) te djelovanju klorirane vode (prema AATCC 162).



Slika 13: Shematski prikaz plana ispitivanja i deklariranja UV zaštitnog tekstila prema AATCC 183

Uzorci se prije samog ispitivanja kondicioniraju (najmanje 4 h, u uvjetima standardne atmosfere), a ispitivanje se prema AATCC 183-14 [20] (slika 13) provodi na uzorcima u slobodnom stanju uz minimalan broj od šest mjerenja (dva u smjeru duljine, dva u smjeru širine te dva pod kutom od 45° u odnosu na prethodna ispitivanja) pri simuliranom spektru Sunčeva UV zračenja jednakom onom izmjerenom u Albuquerque-u (uz opseg valnih duljina od 280 do 400 nm). Mjerenja se provode na spektrofotometru s integriranom sferom, pri čemu se mjeri UVA i UVB transmisija, a izračunava postotak blokiranog UV zračenja i UPF vrijednost. Deklariranje UV zaštitnih karakteristika se kategorizira prema ASTM D 6603-11 [21] (tablica 4).

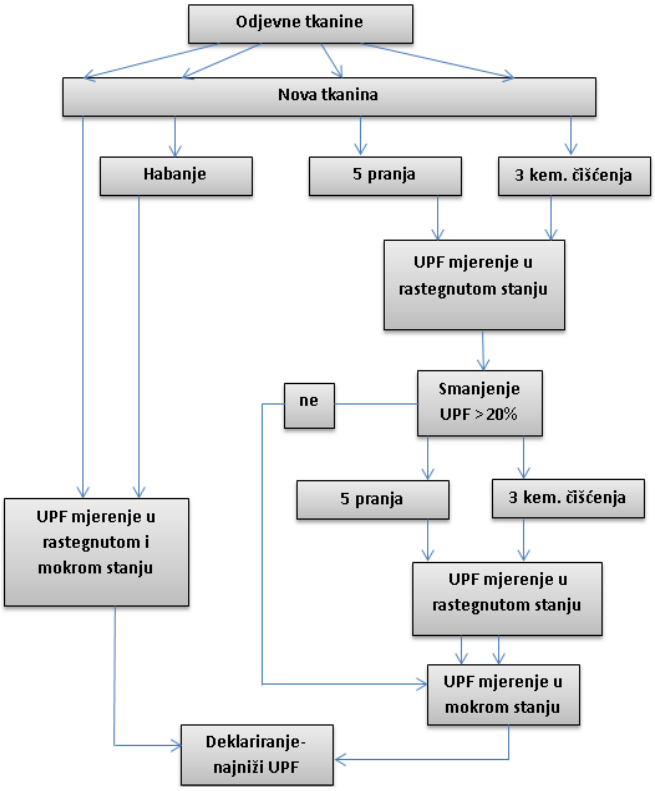
Tablica 4: Kriteriji i razredba UV zaštitnog tekstila prema ASTM D 6603 [21]

UPF vrijednost	Razredba
Najmanje 15 do 24	Dobra UV zaštita
25-39	Vrlo dobra UV zaštita
40 i više	Odlična UV zaštita

Uz navedene norme, za područje Europe važan je i normativni dokument UV Standard 801:2013 [22] donesen od strane Instituta u Hohenstein-u, a u okviru Internacionalne grupacije za ispitivanje i primijenjenu UV zaštitu. Unutar navedenog dokumenta detaljno je razrađen i definiran postupak pripreme uzoraka i ispitivanja materijala za zaštitnu UV odjeću (slika 15) koji uključuje ispitivanje novih uzoraka i uzoraka izloženih simuliranim uvjetima uporabe (pranje, kemijsko čišćenje, habanje) u mokrom i rastegnutom stanju, a što je posebice bitno za kupaće kostime. Ispitivanje se provodi u skladu s zahtjevima norme AS/NZS 4399, a ispitani materijali se označuju pripadajućim logotipom (slika 14). Ispitivanje mokrih uzoraka provodi se nakon njihova namakanja u vodi uz dodatak sredstva za kvašenje te uzastopnim mjerenjem UPF-a ocijeđenih uzoraka svake 2 minute. Ukoliko dolazi do smanjenja izmjerenih UPF vrijednosti kao konačna se uzima najniža. Ispitivanje materijala u rastegnutom stanju se provodi na uzorcima jednako opterećenim u smjeru duljine i širine. Deklarira se najniži utvrđeni UPF, a proizvod označuje UPF vrijednošću 2; 5; 10; 15; 20; 30; 40; 60 ili 80.



Slika 14: Oznaka kvalitete prema UV Standardu 801 za UV zaštitnu odjeću



Slika 15: Shematski prikaz postupka pripreme uzoraka i ispitivanja materijala za UV zaštitnu odjeću prema UV Standardu 801

ZAKLJUČAK

Kriterij odabira kupaćeg kostima za veći dio ženske populacije su modna i estetska obilježja, no ne treba zanemariti ni zahtjeve za uporabnom kvalitetom te visokom razinom funkcionalnosti gotovog proizvoda. Navedeno je moguće postići odgovarajućim odabirom tekstilnih materijala za njihovu izradu, ali i prikladnim modelom. Pritom bi proizvođači, u skladu sa suvremenim smjernicama, posebice trebali voditi računa o odgovarajućem specificiranju zahtjeva koji se postavljaju na kupaće kostime - tehničkih zahtjeva vezanim uz objektivno mjerljive veličine (dimenzijsku stabilnost, postojanost obojenja, vlačna svojstva i sl.), marketinških zahtjeva vezanim uz subjektivna i teže mjerljiva svojstva (dizajn, modni tend, cijenu i sl.) te funkcionalnih zahtjeva čijim se ispunjavanjem osigurava viša razina kvalitete proizvoda. S obzirom na činjenicu da posljedice nezaštićenog izlaganja Sunčevu UV zračenju mogu biti pogubne, dijelove tijela nezaštićene odgovarajućim zaštitnim kozmetičkim proizvodima bi trebalo štititi tekstilnim materijalima visokih UV zaštitnih svojstava označenim odgovarajućom slikovnom oznakom i pripadajućom vrijednosti UV zaštitnog faktora.

LITERATURA

[1] Skov L., Berg Encyclopedia of World Dress and Fashion: Volume 8: West Europe, New York, 2010, Berg Publishers.

[2] Bartlett Dj., Smith P., Encyclopedia of World Dress and Fashion: Volume 9: East Europe, Russia, and the Caucasus, New York, 2010, Berg Publishers.

[3] Tomljenović A., Textiles as Ultraviolet Radiation Protection, in Functional protective Textiles, pp.171-212, Zagreb, 2012, University of Zagreb Zagreb, Faculty of Textile Technology.

[4] Epps H.H., Degradation of Swimwear Fabrics: Effects of Light, Sea Water and Chlorine, Clothing and Textile Research Journal, 5, pp. 28-32, (1987).

[5]] Kursun S., Ozcan G., An Investigation of UV Protection of Swimwear Fabrics, Textile Research Journal, 80, pp. 1811- 1818, (2010).

[6] Algaba I., Riva A., Pepio M., Modelization of the Influence of the Wearing Conditions of the Garments on the Ultraviolet Protection Factor, Textile Research Journal, 77**,** pp. 826-836, (2007).

[7] Horsfall G.A., Factors Influencing the Daylight Photodegradation of Nylon 66, Nylon 6, and Polyester in Commercial Fabrics, Textile Research Journal, 52, pp. 197-205, (1982).

[8] Wilson C. A., Parisi A. V., Protection from Solar Erythemal Ultraviolet Radiation - Simulated Wear and Laboratory Testing, Textile Research Journal, 76, pp. 216-225, (2006).

[9] Quaynor L., Takahashi M., Nakajima M., Effects of Laundering on the Surface Properties and Dimensional Stability of Plain Knitting, Textile Research Journal, 70, pp. 28-35, (2000).

[10] ASTM D 3996-14 Standard Performance Specification for Knit Swimwear Fabrics.

[11] ASTM D 3994-14 Standard Performance Specification for Woven Swimwear Fabrics .

[12] Tomljenović A., Sinel M., Potočić Matković V.M., Factors Influencing the UV Protective Function of Female Swimwear, Book of Proceedings of 12th World Textile Conference AUTEX 2012, Volume I, Innovative Textile for High Future Demands. Zagreb: University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, pp. 95-103, (2012).

[13] Tomljenović A., Čunko R., Pezelj E., Grgec, S., Metodologija vrednovanja kvalitete tkanina za suncobrane u uvjetima primjene, Tekstil, 57, str. 1-14 (2008).

[14] Tomljenović A., Pezelj E., Shading Woven Fabrics Multifunctionally Modified with TiO_2 and ZnO Nano-particles, Materials Technology, 25, pp. 81-88 (2010).

[15] Pezelj E., Tomljenović A., Čunko R.: Tekstil za zaštitu od Sunčeva zračenja, Tekstil, 53, str. 301-316 (2004).

[16] AS/NZS 4399:1996 Sun protective Clothing— Evaluation and Classification.

[17] HRN EN 13758-1:2008 Tekstilije - Svojstva zaštite od sunčevog UV zračenja - 1. dio: Metode ispitivanja plošnog tekstila za odjeću.

[18] HRN EN 13758-2:2008 Tekstilije - Karakteristike zaštite od sunčevog UV zračenja - 2. dio: Razredba i označivanje odjeće.

[19] ASTM D 6544-12 Standard Practice for Preparation of Textiles Prior to Ultraviolet (UV) Transmission Testing.

[20] AATCC 183-14 Transmittance or Blocking of Erythemally Weighted Ultraviolet Radiation through Fabrics.

[21] ASTM D6603-11 Standard Guide for Labeling of UV-Protective Textiles.

[22] UV Standard 801 General and special Conditions 04-2013, International Test Association for Applied Protection against UV Radiation.

Web stranice

Web-1: http://en.wikipedia.org/wiki/Bikini, posjećeno 10.03.2015.

Web-2: http://en.wikipedia.org/wiki/Tankini, posjećeno 10.03.2015.

Web-3: http://en.wikipedia.org/wiki/Monokini, posjećeno 15.03.2015.

Web-4: http://en.wikipedia.org/wiki/Burqini, posjećeno 15.03.2015.
Web-5: http://www.coolibar.com/women-s-swimwear.html, posjećeno 15.03.2015.

INFLUENCE OF ASH FROM BIOMASS COMBUSTION ON CEMENT HYDRATION

Nevenka Vrbos, Zita Turk, Juraj Šipušić

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Fly ash from biomass combustion contains a relatively large part of free calcium oxide, larnite and brownmillerite, minerals found in portland cement. Hydration and properties of cement binders prepared with fly ash addition had been investigated by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and microcalorimetry. The results indicate to the possibility of using the ash biomass in new ecological cement binders, which contributes to a lower use of natural raw materials and lower impact on the environment.

Keywords: *cement, biomass ash, environmental impact*

Corresponding author: Juraj Šipušić, jsipusic@fkit.hr

INTRODUCTION

In compliance with the 2009/28/CE Directive [1] for encouraging the use of renewable energy in Europe, the goal is to increase the use of renewable energy sources by 20% by 2020. This will lead to a production of waste biomass ash of 15,5 million tones [2,3]. On the other hand, the building and cement industry in Europe has been aimed at producing enough cement for the building needs of the general population, trying to reduce the amount of fuel and raw materials, as well as harmful emissions. Using new waste materials to replace primary raw materials in the building and cement industry contributes to the realization of these goals. The primary negative effect of cement materials lies in the production of cement clinker. The cement industry produces 5-7% of all man-made CO_2 emissions, while the total world cement production currently comes up to over 2 billion tons per year. Innovative cement composites which have a reduced content of cement clinker, but still possess good use for specific application, significantly contribute to the reduction of harmful emissions and to the conservation of energy and natural resources. Adding pozzolanic materials (e.g. in the form of industrial by-products such as fly ash) into the clinker improves the use of built-in material for specific applications, the ecological and economic value, and it represents the main guideline towards sustainable production of cement materials. In this paper biomass ash had been investigated because of its great potential for use in the building industry, either as a raw material, additive or filler. In Croatia, wood ash is generated in sawmills, forest industry and by burning wood waste such as bark, branches, etc. (from the forest or forest industries). It is estimated that current rate of fly ash waste generation in Croatia is about 2100 t/year and will significantly increase in near future.

MATERIALS AND METHODS

The following materials were used for experiments:

- Fly ash (FA), company „Moderator“ d.o.o., Udbina, Croatia (fly ash from biomass combustion in grate kilns, collected from exhausted gas cyclone).
- Portland cement (PC), CEM II, company „Nexe“, Našice, Croatia
- Standard silica sand, HRN EN 196-1

Cement paste preparation

For the purpose of investigating cement paste hydration, samples were prepared from a mix of cement, fly ash and water, according to standard ratios (mass ratio of water to cement = 1:2) which have been illustrated in Table 1. Standard procedures for cement paste preparation in laboratory had been followed.

Table 1. The plan for the experiment of making the cement paste, CEM – cement, FA –fly ash, PC – Portland cement

Sample	FA, g	CEM II, g	Water, g	Hydration, day
PC	0	10		
FA	10	0		
PC10FA	1	9	5	1, 3, 7, 28
PC20FA	2	8		
PC30FA	3	7		

X-ray diffraction

The qualitative mineralogical composition of cement and hydrates formed was determined by X-ray diffraction (XRD). Shimadzu XRD6000 diffractometer with Cu Kα radiation was used, two theta range 2-60°, step increment 0.02°, and integration time per step of 0.6 s. The hydration was blocked and free (unreacted) water removed by addition of acetone (2-propanon). This was done by grinding and mudding the sample in three doses with acetone in agate mortar.

CAC temperature rise measurement setup

The specimens were cast in HDPE containers with inner diameter $2R$ = 31 mm, height 50 mm and thickness of 0.7 mm. The HDPE container was fully filled with the cement paste w/c = 0.4, continuously applying vibrations in order to minimize air entrapment. The thermocouple measuring end was placed exactly at the center of the container (r=0 and z=h/2 as shown in **Fig. 1**). This was designed by fixing thin (1.3 mm) wooden support at the axis of the container. Specimens are carefully sealed with lids and insulating tape and placed vertically in the temperature controlled water bath (±0.03°C). K-type thermocouples 0.2 mm thick with grounded twisted-shielded wiring were used. An 8 channel data logger () with a 20 bit resolution is used to collect the temperature measurements. It stores the entire set of temperatures once every second. The experimental data is simultaneously transferred to a PC. Cold junction temperature held at room temperature is sensed by a precision thermistor in good thermal contact with the input connectors (on thermal block) of the measuring instrument. In order to have accurate cold junction compensation a change of its temperature is kept as slow as possible.

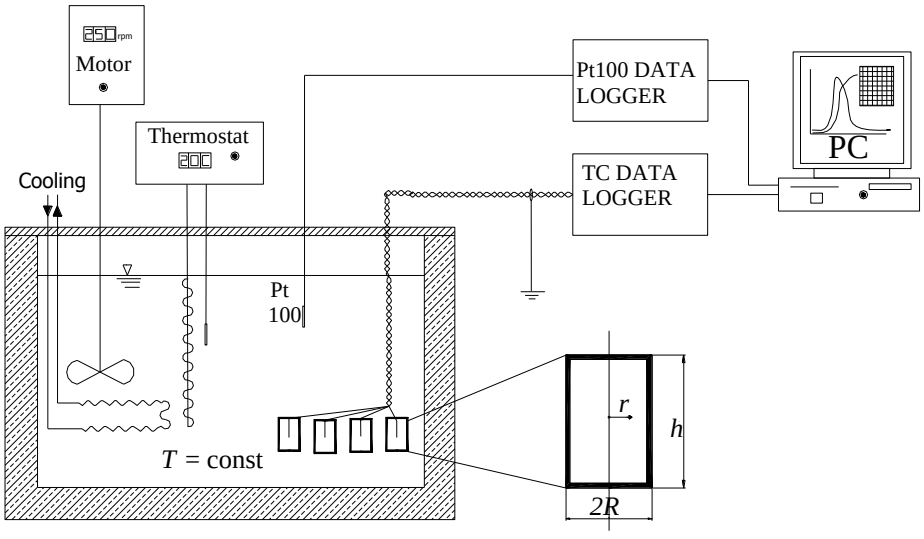


Figure 1: Scheme of the CAC temperature rise measurement setup [4]

Thermogravimetric analysis

Samples of hydrated cement materials were analyzed by Netsch STA 409 apparatus. Platinum sample holder contained sample of about 70 mg mass and were subjected to temperature ramp of 10 °C/min up to 1000 °C under the synthetic air flow of 15

cm^3/min. High purity nitrogen protective flow through the microbalance was kept at 200 cm^3/min.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of calorimetric measurements performed on the prepared cement composites are shown in Fig. 2. The figure shows a change in sample temperature during hydration. The temperature rise occurs due to an exothermic hydration reaction of cement and fly ash, which releases a significant amount of heat. The duration of induction time during which the material is still soft and workable occurs before massive precipitation of hydrates. The induction time is prolonged by the addition of fly ash (Fig. 2). The analysis of calorimetric results shows that the end of the induction period occurs after 2, 5, 6 and 7 hours respectively for samples with an increased content of fly ash. (Fig 3)

According to the measurements of early age temperature development it is obvious that pure fly ash hydration is different than cement/fly ash hydration. Pure fly ash does not have an expressed induction period, but the reactions of dissolution and precipitation overlap. The effect of fly ash on the beginning of cement hydration is shown in Fig. 3. It can be observed that pure cement achieved the largest and narrowest maximum in the shortest time, i.e. the reaction quickly moves into the induction period. Contrary to this, fly ash has an elongated first hydration maximum, and does not have a visibly expressed induction period, but the reactions of dissolution and precipitation overlap. With an addition of fly ash, the two initial maximums become expressed. The first, earlier one (at 0.1 hrs) is reduced, while the second (at 1 hrs) is increased (Fig. 3). In the case of cement and cement/fly ash materials, the initial setting time corresponds approximately to the end of the induction period. After the end of induction period the heat generation increases due to the massive precipitation of the hydration product. The rate of massive nucleation and growth of hydration products (slant of the ascending part of the main maximum curve) is highest for the product with an additional 10% of fly ash. The time for achieving the main hydration maximum is delayed by adding fly ash, which happens at 11, 15, 16 and 17 hrs. After the maximal heat generation rate had been achieved, the rate of reactions steadily decays.

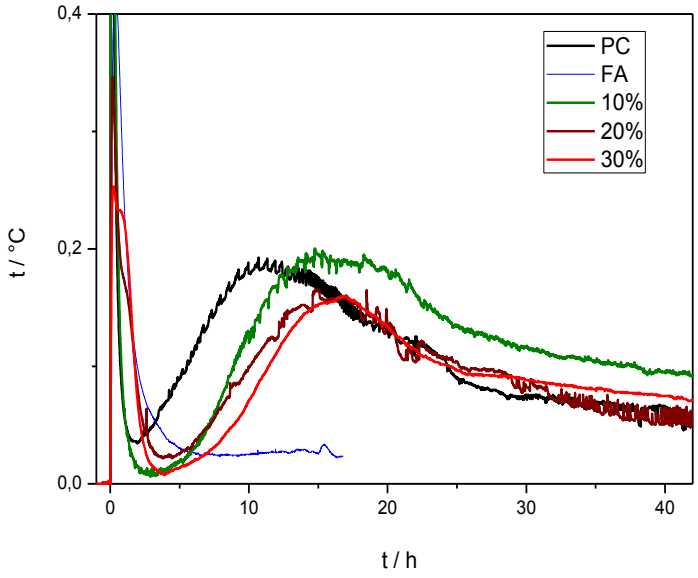


Figure 2: Microcalorimety results; effect of fly ash on the course of cement/fly ash binder hydration

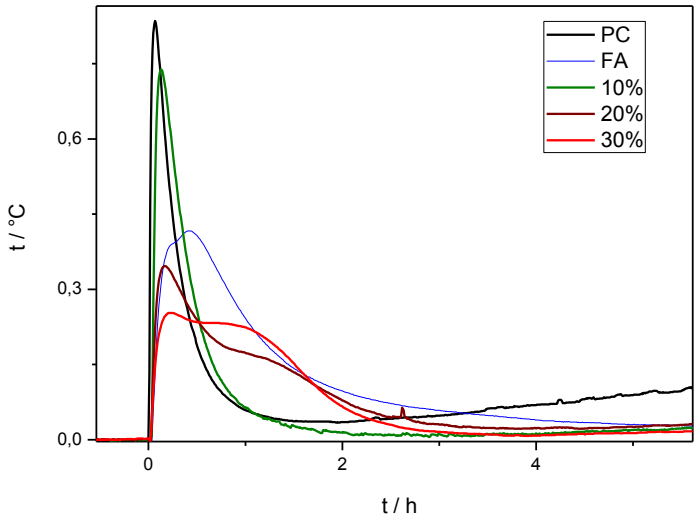


Figure 3: Early age temperature changes during cement/fly ash binders prepared

The thermogravimetric analysis (Fig. 4) of investigated binders shows a gradual loss of mass during temperature increase. The mass loss is the consequence of the release of water from the hydration products until approx. 400 °C and decarbonization after approx. 600°C. The breakdown of $Ca(OH)_2$ occurs at around 430 °C (step change). The loss of mass until 400°C is the result of the breaking down of CSH gel, AFm phases and Etringite. Prolonged hydration results in the increase of chemically bound water content (the loss of mass at 1000 °C is even greater). The gradual increase of chemically bounded water during hydration is shown for sample containing 10% fly ash (Fig. 5).

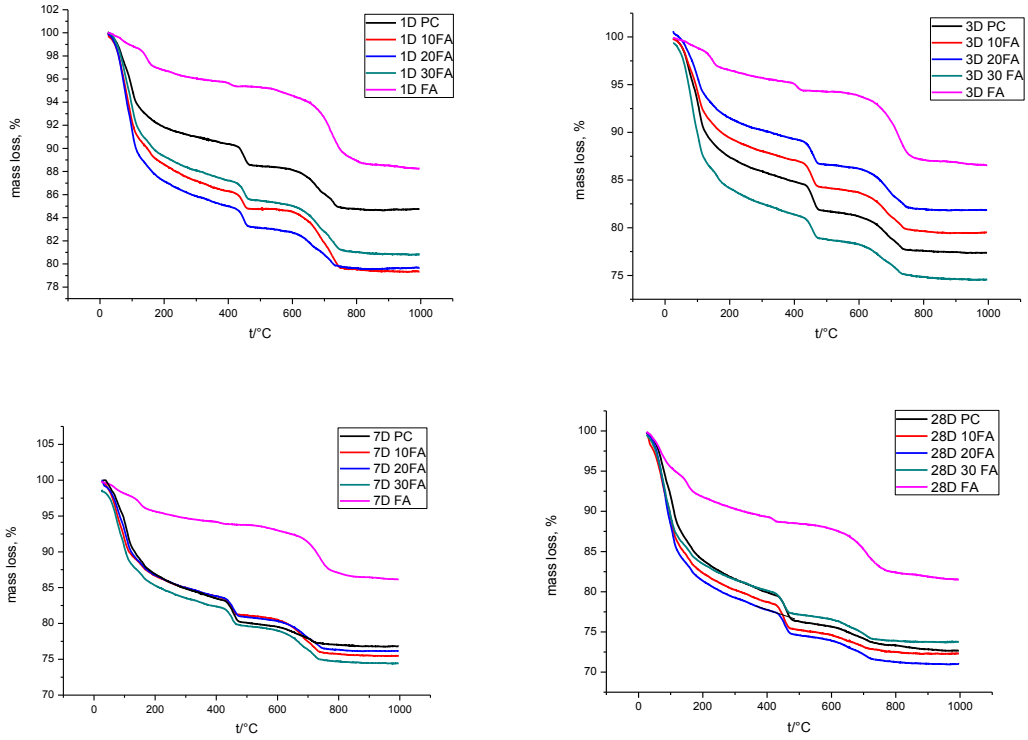


Figure 4:Results of thermogravimetric analysis of prepared binders after 1, 3, 7 and 28 days of hydration.

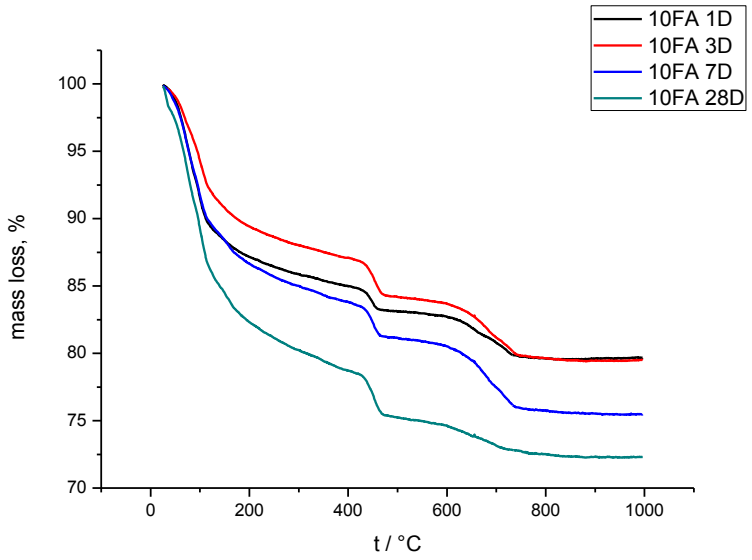


Figure 5: Results of thermogravimetric analysis for 10FA sample for 1, 3, 7 and 28 days of hydration

Based on the loss of mass (water) at 430 °C and stoichiometry of $Ca(OH)_2$ decomposition, the amount of $Ca(OH)_2$ per mass of binder (cement + fly ash) has been calculated and is shown in Fig 6. In the case of pure cement hydration, the $Ca(OH)_2$ content reaches its maximum on the 7th day. The reduction of $Ca(OH)_2$ content is a result of a chemical reaction with pozzolanic active ingredients present in the already mixed cement (CEM II). This cement has been used in order to activate the reaction of the pozzolanic materials already additionally present in this cement. This activation is

achieved by having large alkalis content in the biomass fly ash. In fly ash hydration, the maximum $Ca(OH)_2$ content is achieved at day 3, which points to pozzolanic activity.

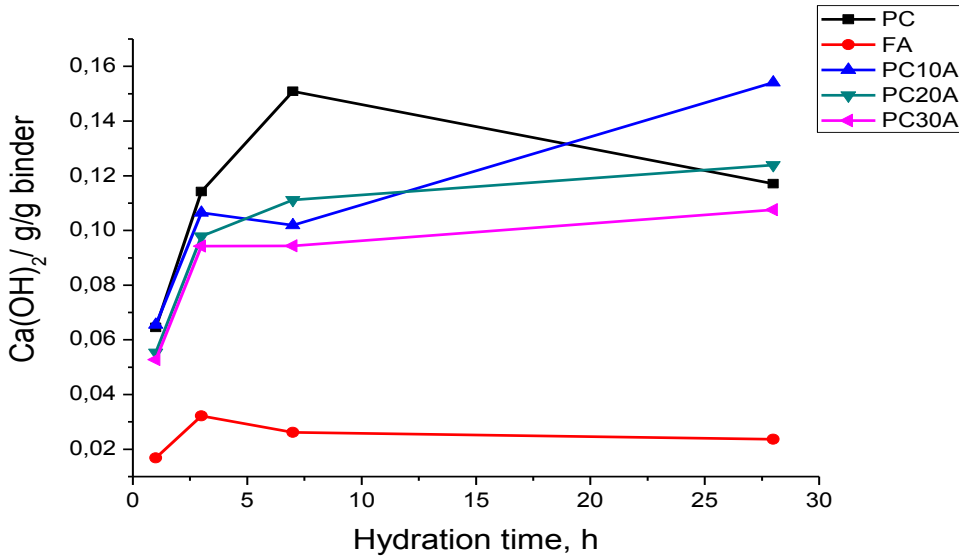


Figure 6: Results of $Ca(OH)_2$ mass fraction in binders based on TGA analysis (Fig. 4)

By adding the ash, the reduction of $Ca(OH)_2$ content occurs after 28 days of hydration. This can be explained with the pozzolanic activity of the biomass fly ash and/or the activation of pozzolanic ingredients in the cement.

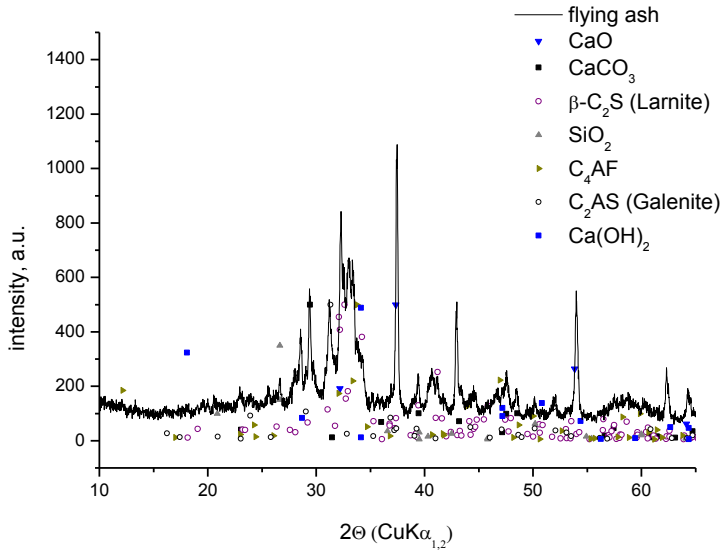


Figure 7: Results of x-ray powder diffraction of fly ash sample

Qualitative analysis of fly ash X-ray diffraction data determined the main mineral phases of the sample as being lime (CaO), calcium carbonate ($CaCO_3$), calcium silicate (Ca_2SiO_4, larnite), quartz (SiO_2), Brownmillerite (Ca_2AlFeO_5) and calcium aluminosilicate ($Ca_2Al_2SiO_7$). Additionally, potential phases such as $Ca(OH)_2$ were identified. Between 25-35° 2θ, the larnite (Ca_2SiO_4) phase exhibits a number of diffraction peaks of greatest intensity – this is one of the main minerals in Portland cement. The results of this mineral analysis confirm the hydraulic potential and application of this fly ash for the purpose of replacing a part of cement in the composite.

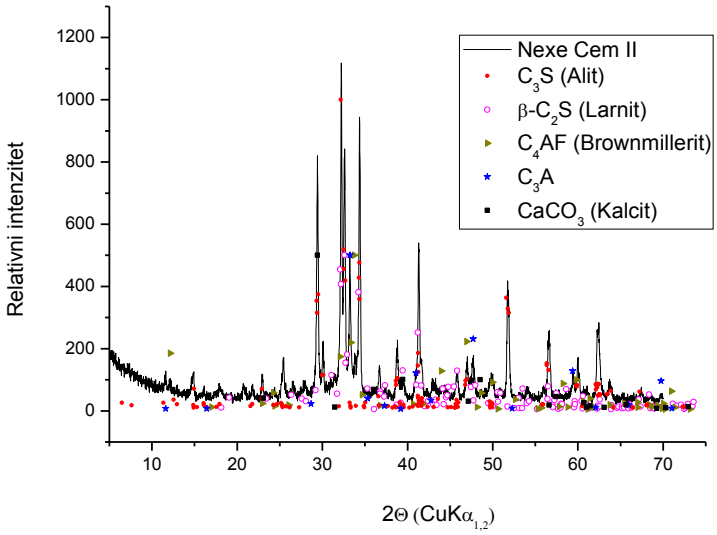


Figure 8: Results of X-ray powder diffraction of cement sample (type CEM II)

Fig. 8 shows the diffractogram of the CEM II sample. Qualitative analysis determined the main phases to be Ca_3SiO_5, Ca_2SiO_4, Brownmillerite ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$), and $Ca_3Al_2O_5$, and additional phases such as $CaCO_3$ have also been identified. Other additions to the clinker which are expected in this type of cement, such as fly ash made by burning coal, slag (a byproduct of steelmaking) are difficult to identify due to their amorphous character and the overlap of their maximum with other phases.

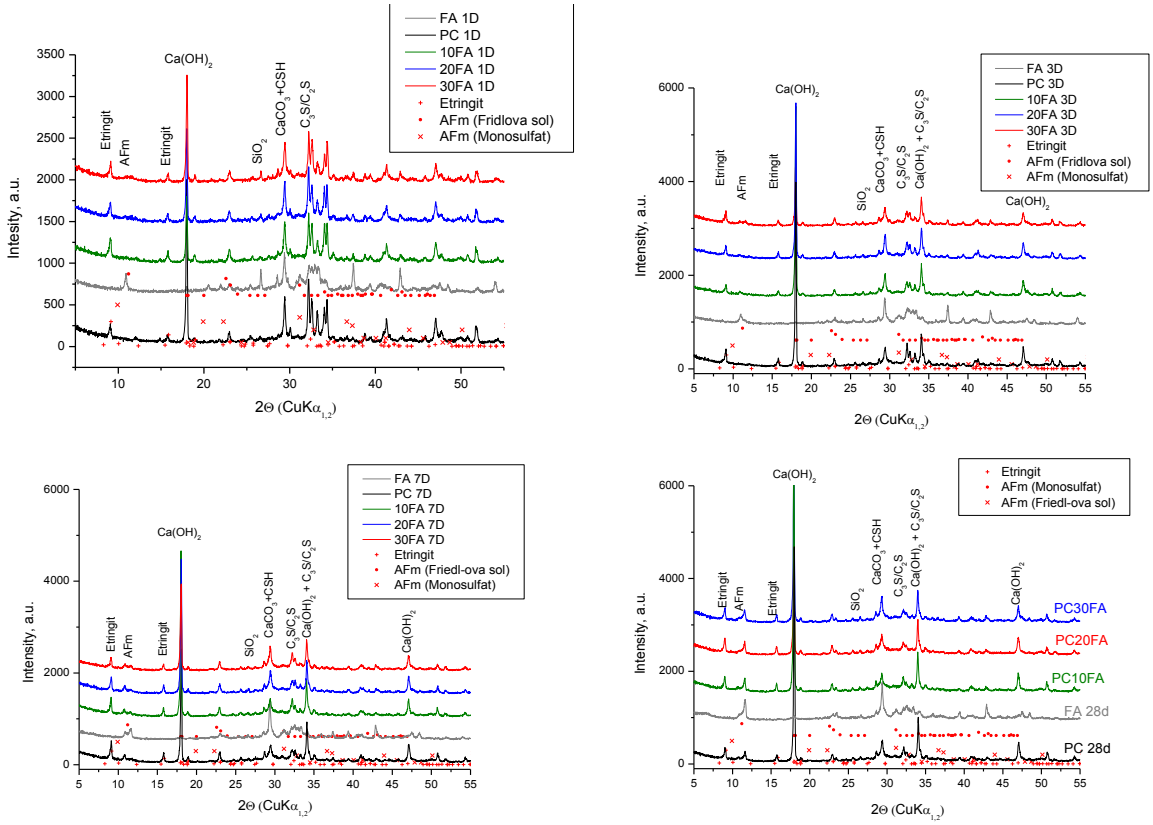


Figure 9: Results of X-ray diffraction powder of fly ash sample hydrated 1, 3, 7 and 28 days: influence of fly ash addition

Fig. 9 show diffractograms of cement hydrated for 1, 3, 7 and 28 days, respectively. The figures individually demonstrate the influence of adding fly ash. Qualitative analysis determined, apart from the main mineral phases (Fig 8 CEM II Nexe), additional products of hydration such as Etringite (($C_3A \times 3CaSO_4 \times 32H_2O$), AFm (anionic clays) phases of the Friedl's salt ($C_3A \times CaCl2\ 10H_2O$) and monosulphate ($C_3A \times CaSO_4 \times 13H_2O$) type. The high content of chloride in fly ash is what leads to the creation of this phase. The main change in the products of cement hydration with the addition of fly ash is the creation of Friedl's salt. The content of this salt grows as the content of added fly ash grows and as the time of hydration lengthens. After 7 days of hydration, a separation of Friedl's salt into two AFm phases can be observed, the reason for which has yet to be determined.

CONCLUSION

Fly ash is relatively new type of solid waste and its quantity will increase in the following years. In this work possibilities of fly ash incorporation in cement binders had been investigated, especially regarding its influence on hydration process, type and quantity of hydration products. The benefits of fly ash composites are twofold, use of waste fly ash and lower environmental impact of these binders due to the smaller raw material use. Despite the fact that fly ash contains minerals characteristic for Portland cement, i.e. lime (CaO), calcium carbonate ($CaCO_3$), larnite (Ca_2SiO_4) and Brownmillerite (Ca_2AlFeO_5), the presence of chloride could impair its widespread acceptance for the preparation of cement/fly ash composite binders.

Acknowledgement

Experimental plan and analyses provided by Neven Ukrainczyk. The biomass ash is obtained by the company “Moderator” d.o.o., Udbina, Croatia.

LITERATURE

[1] Directive 2009/28/EC “Promotion of the use of energy from renewable resources”.
[2] Carrasco-Hurtado, B., Corpas-Iglesias, F.A., Cruz-Perez, N., Terrados-Cepeda, J., Perez-Villarejo, L., “Addition of bottom ash from biomass in calcium silicate masonry units for use as construction material with termal insulating properties”, Construction and Building Materials 52 (2014) 155-165.
[3] Obernberger I., Supancic, K., “Possibilities of ash utilization from biomass combustion plants,” in Proceedings of the 17th European biomass conference & exhibition, Hamburg, Germany, 2009.
[4] Ukrainczyk, N., Vrbos, N., Matusinović, T., Influence of transition metal-chloride salts on CAC hydration, International conference on materials, tribology and recycling: MATRIB 2009, Vela Luka, Croatia, June 2009, 203-210.

PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF ECOLOGICAL BUILDING MATERIALS

Nevenka Vrbos[1], Danijel Žagar[1], Neven Ukrainczyk[2]

[1] Faculty of chemical engineering and technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb, Croatia
[2] Institute for Construction and Building Materials, Technical University Darmstadt, Franziska-Braun-Straße 3, 64287 Darmstadt, Germany

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Investigation of partial cement and sand replacement by fly ash waste generated during combustion of wood waste had been studied. Mineral composition and particle size distribution of fly ash justify its application as cement and sand replacement. Addition of up to 20% per cement mass of fly ash decreases particle packing density, capillary absorption, compressive and flexural strength (10-15% at 28 days), and increases volume expansion (within norm limit), and porosity. Optimal mixture design of the novel cementitious materials would be a 15-20% of biomass fly ash loading (per cement mass) for both cement and sand replacement. Particles larger than 80 μm are considered as replacement of sand, while smaller particles replace cement fraction. Taking advantage of this ash will enable the improvement of the environmental acceptability of the construction industry and reduce the need for ash disposal.

Keywords: *cement, biomass fly ash, composite, particle packing density, environmental impact, mechanical properties*

Corresponding author: Nevenka Vrbos, nvrbos@fkit.hr

INTRODUCTION

Fly ash from biomass combustion is relatively new type of waste generated in increasing quantities in the Republic of Croatia. Fly ash waste is mainly produced in power plants of up to several MW electric power that is green, i.e. produced from renewable sources – biomass. In the next years, the quantity of electric energy from renewable sources will increase but the quantity of fly ash will also increase. Chemical and mineral composition of fly ash is compatible with portland cement, but the physical properties of fly ash are also highly important. The easiest way of fly ash utilization is to use fly ash as is, without further physical and/or chemical modifications, for the preparation of cement/fly ash composites. In order to asses fly ash potential for preparation of cement composites, a detailed physical characterization of fly ash/cement powder mixtures and mechanical properties of hardened mortar binders were investigated. The utilization of biomass ash in construction industry is an environmentally motivated choice. It will save the costs of ash disposal, decrease energy requirement (for clinker production), preserve natural resources (f.e. quarried limestone, sand and natural aggregates which consume also a huge amount of non-renewable and pre-treated natural raw materials) and decrease greenhouse gas emissions (by cement clinker substitution). Biomass is a renewable resource of raw materials and energy, so there is no concern over depleting limited supplies. Review of the research results has indicated that wood waste ash has potential for effective utilization as a cement replacement for production of blended cements and structural grade concretes and mortars of acceptable strength and durability performances [1-4].

MATERIALS AND METHODS

In the experimental investigation, for the preparation of cement/fly ash composites, the following materials were used:

• Fly ash (FA), the company “Moderator” d.o.o., Udbina, Croatia. Fly ash waste is obtained during biomass combustion in the boiler with moving grating and collected in the exhausted gasses cyclone.

• Portland cement (PC), and CEM I (95% clinker), the company “Nexe” d.d., Našice, Croatia

• Standard quartz sand, HRN EN 196-1

The following physical properties of the prepared cement/fly ash composites were determined:

• Measurement of powder packing density

• Volume stability of the hydrated cement/fly ash composites, according to the standard method of Le Chatelier rings, according to the HRN EN 197-1

• Flexural and compressive strength of the hydrated cement/fly ash composites, according to the HRN EN 197-1

• Open porosity of the hydrated cement/fly ash composites, and water absorption of the hydrated cement/fly ash composites, according to the HRN EN 197-

Preparation of mortar

Mortars were prepared by mixing cement, fly ash, sand and water, in proportions 1:2, for water and cement, and 3:1 for sand and cement, as shown in Table 1. Measurement of particle size of fly ash by screening showed that 27 weight percent of fly ash particles are less than 80 μm in diameter. Thus, mortars prepared by replacing part of cement with fly ash in fact replaced between 2.7% and 6.4% by mass of cement, and also replaced from 2.4% to 4.9% by mass sand (the calculated replacement is based on the mass of cement and sand respectively). The consistency of the composite binders was similar, as seen from the measurements of the spreading on the table.

Table 1: Compositions of Portland cement (PC) and fly ash (FA) composites prepared

SAMPLE	Standard sand, g	CEM I, g	FA, g	Share FA, %	*Sand repl. %	*Cement repl., %	Consistency, mm
PC	2700	900	0	0	0	0	155±5
10FA	2634	876	90	10	2,43	2,7	
15FA	2601	864	135	15	3,65	4,1	
20FA	2569	852	180	20	4,87	6,4	

** calculated replacement is based on the mass of cement and sand respectively*

For examination of the physical properties of the hardened mortar, freshly prepared mortars (according to HRN EN 197-1) are placed in standard moulds 40 × 40 × 160 mm. For the preparation of the mortars, standard quartz sand (DIN EN 196-1) and pure water had been used. After placing, moulds were stored in a wet chamber of relative humidity 95% and temperature of 22 °C for 24 hours. After 24 hours the samples were removed from the mold and stored under water until the testing at ages of 3, 7 and 28 days.

RESULTS AND DISCUSSION

Bulk density and packing density

Particle packing density [5] of powdered components influences composite rheology, porosity, strength and capillary absorption, and finally its durability in harsh environment. Results of measuring bulk density of powder mixtures are shown in Table 2. The obtained densities are shown for two values of the compaction coefficient: 1) dense packing (K=4,10, according to the de Larrard model [5], and 2) loose packing (K=4.75).

Table 2: Results of true density and bulk density of composite powders measurements

SAMPLE	True density, g/cm³	K=4,10	Bulk density, g/cm³	K=4,75	Bulk density, g/cm³
PC	3,15	0,463	1,46	0,587	1,86
10FA	3,07	0,477	1,46	0,616	1,89
15FA	3,04	0,487	1,48	0,616	1,87
20FA	3,00	0,489	1,47	0,615	1,84

Based on the results of density stacks of each component can be seen the different impact of index compression on composition of a certain material. In the case of cement, the difference is slightly lower while the difference of blended mixture is slightly higher in relation to the cement.

Volume stability

Volume stability of binder is an important parameter because it determines the durability of the structure. The potential volume changes of material are determined by the accelerated test according to the method of Le Chatelier rings. The permissible volume change (expansion) determined by this test is less than 10 mm (the change of the distance between two sharp tips before, and after the boiling the sample). Results of measurements of volume stability of cement/fly ash pastes are shown in Table 3.

Table 3: Results of measurements of volume stability of cement/fly ash paste.

	Sample	CEM I/g	FA/g	Water/g	w/b	ΔL/mm (<10)	Strength, MPa
1	**PC**	80	0	24,8	**0,31**	**0**	**10,0**
3	**10FA**	72	8	24,8	**0,31**	**0**	**8,7**
5	**15FA**	68	12	24,8	**0,31**	**2**	**3,0**
7	**20FA**	64	16	24,8	**0,31**	**3**	**1,3**
9	**FA**	0	80	24,8	**0,31**	**crumble**	**0**

The addition of 10 % FA to cement does not increase the expansion, while addition of 15 and 20 % FA to cement increases the expansion, but it is still in the permissible range, i.e. less than 10 mm. After one day of standing in air, the mixture of FA, and water alone showed little curing, but during boiling in water the sample looses its integrity. The main cause of volume expansion are CaO and MgO minerals which are of low reactivity, and their delayed hydration leads to destruction of the microstructure of hardened material. The compressive strength of cement/fly ash pastes shows similar trend, i.e. strength decrease with the addition of fly ash.

Flexural and compressive strength

The measured flexural and compressive strengths are shown in Figs. 1 and 2 respectively. The results show that the addition of fly ash leads to reduction of compressive and bending strength. However, relative strength losses at later ages (28 days) are only about 10-15% due to the pozzolanic reaction.

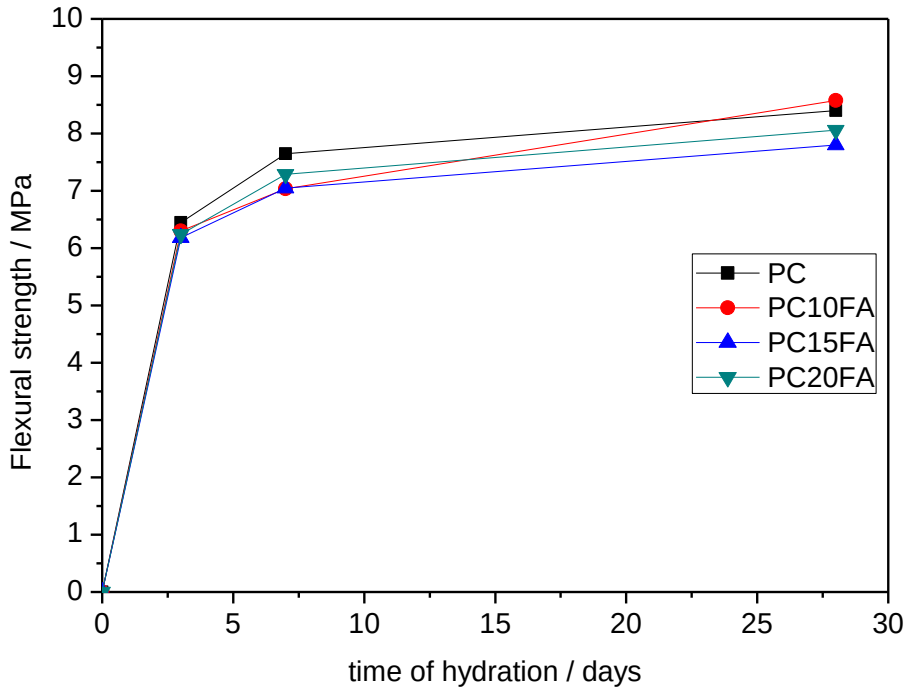


Figure 1: Flexural strength of mortars prepared

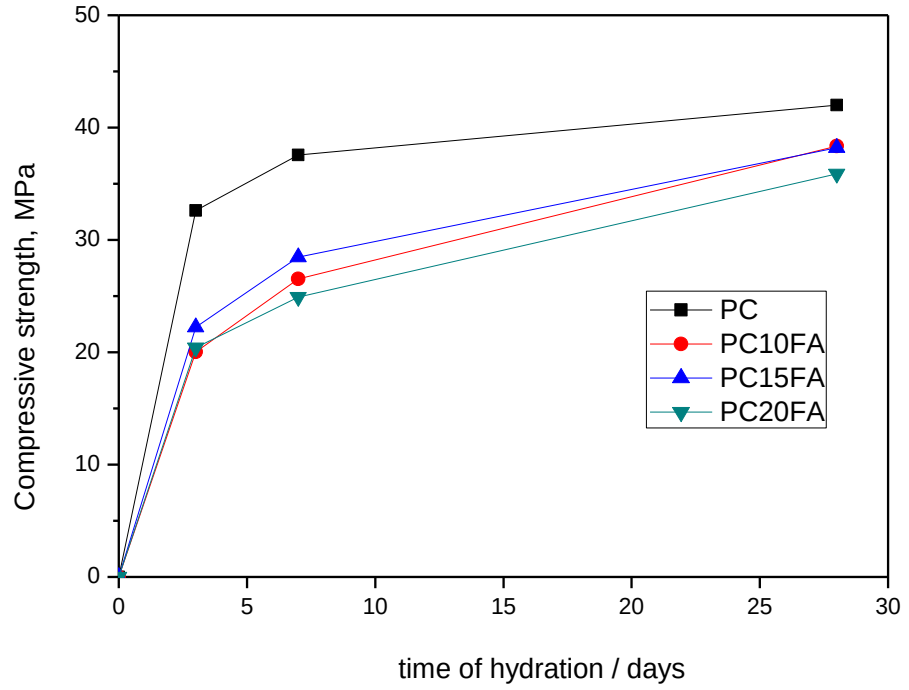


Figure 2: Compressive strength of mortars prepared

Open porosity

Open porosity of cement/fly ash composites are determined by vacuum drying and drying in a laboratory oven at 105 °C. Method of vacuum drying is less destructive to the hydration products, but the quantity of evaporable vapor determined is also lower. Drying the samples in oven at 105 °C is more destructive to the hydration products and greater porosity is determined than by vacuum drying. Part of the water loss during oven drying is water contained in the hydration products, like ettringite, monosulfate-aluminate, CSH gel and tetracalcium aluminate hydrate C_4AH_x. The influence of the fly ash on the porosity is less pronounced when measured by oven drying at 105 °C than the application of drying under vacuum, as shown in Fig. 3.

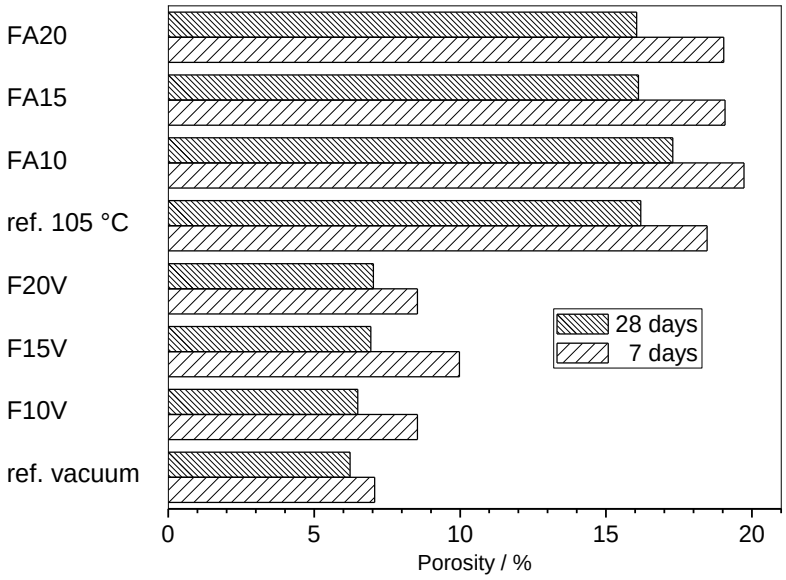


Figure 3: Porosity of the mortars at ages of 7 and 28 days.

Water absorption hardened mortar

Water absorption of hardened binder indicates the porosity and tortuosity of the pore space, as a consequence of initial powder packing and hydration reaction. High rate of water absorption indicates large open porosity. The semi empirical model for water absorption has the following form (Eq. 1), where: t – time/min, A – specific water absorption / gm^{-2}, w – coefficient of proportionality / $gm^{-2}min^{0.5}$.

$$A = w\sqrt{t} \tag{1}$$

Table 4: Calculated values of the water absorption coefficient, *w*, after 7 days of hydration

SAMPLE	*A* , gm^{-2}	*w*, $gm^{-2}min^{-0,5}$
PC	16,23	0,427
PC10FA	14,99	0,395
PC15FA	12,69	0,334
PC20FA	15,03	0,396

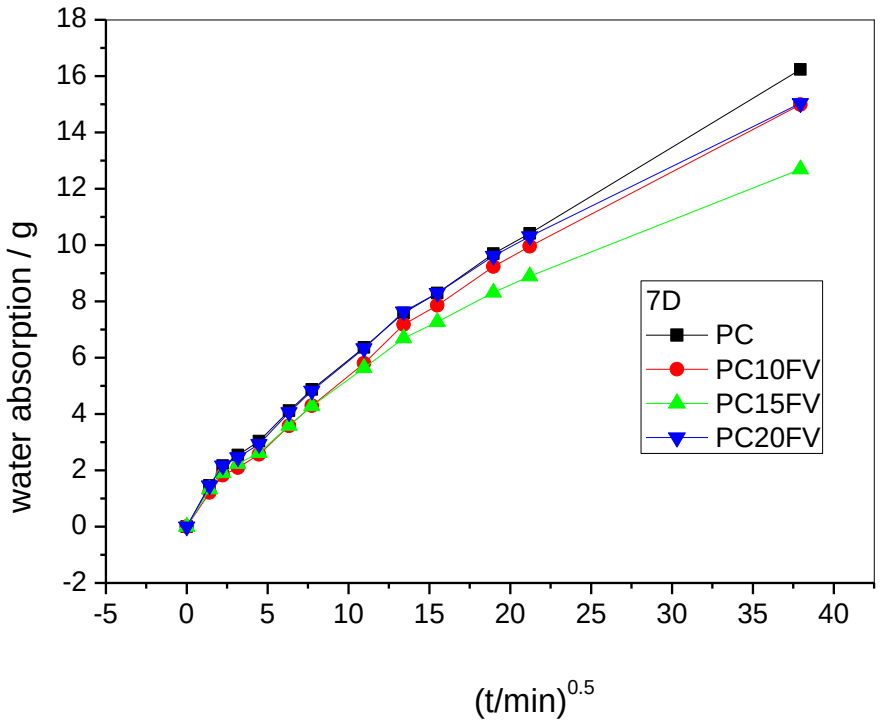


Figure 4: Water absorption after 7 days

Table 5: Calculated values of the water absorption coefficient, *w*, after 28 days

SAMPLE	A, gm^{-2}	w, $gm^{-2}min^{-0,5}$
PC	11,95	0,315
PC10FA	12,73	0,335
PC15FA	10,08	0,265
PC20FA	10,9	0,287

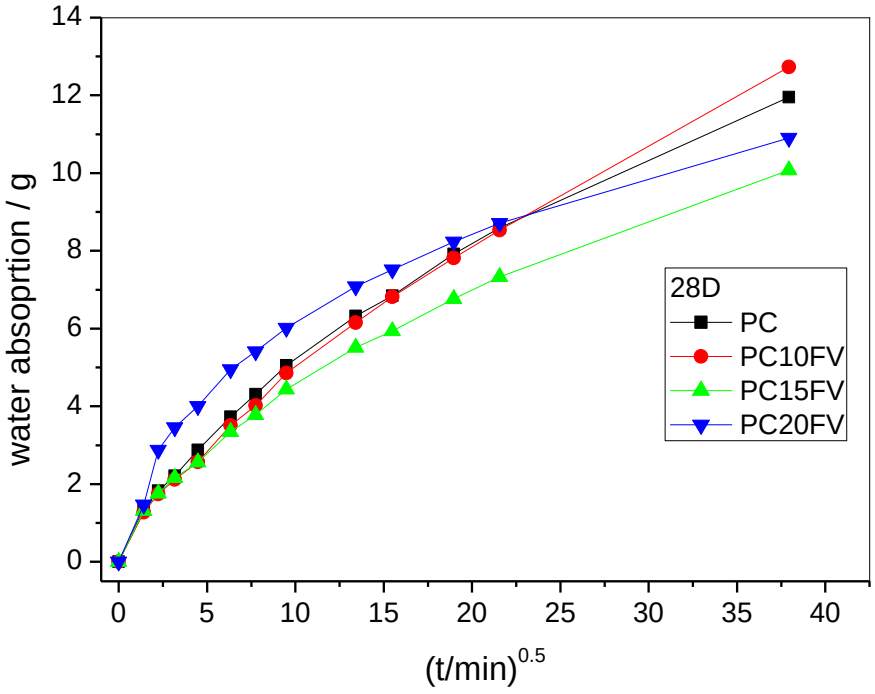


Figure 5: Water absorption after 28 days

Results of water absorption of mortar are shown in Figs 4 and 5, the results relating to the 7th and 28th day of hydration. It can be seen that there is a reduction of water absorption at latter ages of hydration, due to advancement of hydration reactions, reduced composite porosity, smaller average pore diameter and connectivity. By comparing the values of the parameters from Eq. 1, at 7 and 28 days of hydration, it follows that there is a reduction of water absorption at latter ages. Addition of fly ash leads to reduction of capillary absorption, due to the favorable effect of fly ash on the development of the microstructure of composite binder materials.

CONCLUSION

Addition of fly ash to Portland cement, up to 20%, results in slight decrease of the density of particle-packed mixture of cement and fly ash, and slight increase of expansion (well bellow the norm threshold). The mixture of ash and water shows little cure, but the volume expansion is not greater than the limits prescribed by the standard. Addition of fly ash reduces the compressive and bending strength of the composite, especially in the early period of hydration (1-7 days), but at latter ages (28 days) the strengths are only about 10-15% smaller. Strength decrease is in accordance with the inverse trend of the impact of fly ash on the porosity. The exploitation of biomass ash in cement materials will enable the conversion of waste (ash biomass) in economically useful source for the production of cement and building materials, reduction of costs of removing ash biomass, replacement of natural raw materials with industrial by-products, improvement of the ecological acceptability of construction industry and connect the energy and construction sector due to increasing ecological and economic.

Acknowledgement

The biomass ash is obtained by the company “Moderator” d.o.o., Udbina, Croatia.

REFERENCES

[1] Ban C.C., Ramli M., 2011. The implementation of wood waste ash as a partial cement replacement material in the production of structural grade concrete and mortar: An overview, *Resources Conservation and Recycling*, 55, 669–685.

[2] Barbosa R., Lapa N., Dias D., Mendes B., 2013. Concretes containing biomass ashes: Mechanical, chemical, and ecotoxic performances, *Construction and Building Materials*, 48, 457–463.

[3] Berra M., Mangialardi T., Evangelista Paolini A., 2015. Reuse of woody biomass fly ash in cement-based materials, *Construction and Building Materials*, 76, 286–296.

[4] Sierra Beltran M.G., Ukrainczyk N., Schlangen E., 2014. Development of SHCC with biomass fly ash. In Schlangen E., Sierra Beltran M.G., Lukovic M., Ye G. (Eds.), Proceedings of the 3rd international RILEM conference on strain hardening cementitious composites (SHCC3-Delft) Delft, TU Delft, Netherlands, 87-95.

[5] Larrard, F. de, 1999. Concrete mixture proportioning, a scientific approach, E & FN Spon, London.

OPTICAL STABILITY OF PAPERS WITH WHEAT FIBERS AFTER ACCELERATED AGEING

Marina Vukoje, Irena Bates, Ivana Plazonić

Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Abstract

Natural aging has major influence on optical properties of each printing paper substrate. The most important environmental influences on the papers stability are: heat, light and moisture. In this work the dependence of the paper optical characteristics on the ageing process was examined. The research was carried out with laboratory papers made by mixing isolated wheat fibers with the recycled wood fibers in a weight ratio 10:90, 20:80 and 30:70. To isolate fibers from the straw two alkaline methods were used which resulted with two types of virgin non-wood cellulose fibers. Laboratory paper made only from recycled wood fibers was used as a control paper. All paper substrates were artificially aged using standard techniques of accelerated ageing: dry-heat and treatment with a xenon arc lamp. The changes in the optical (ISO brightness, opacity, whiteness, L*a*b*, the reflective spectra) stability of papers were analyzed after accelerated ageing. The optical deterioration caused by ageing and by paper composition have been discussed.

Keywords: *accelerated ageing, paper, optical stability, straw fibers*

Corresponding author: Marina Vukoje, marina.vukoje@grf.hr

INTRODUCTION

The natural process of ageing starts as soon as printing paper substrate is formed. Natural aging is the best indicator of the paper optical permanence. Heat, light and moisture are the most important environmental influences on the stability of papers. However, because of the involved parameter of time this method is impractical for researches. For shortening the time involved, a great variety of artificial ageing methods has been developed for paper. Paper optical stability is extremely important in graphic industry because it contribute, more than any other factor, to the overall paper appearance and appeal [1].
Some of the standard techniques of accelerated ageing are moist-heat (80 °C and 65% RH), dry-heat (105 °C) and treatment with a xenon arc lamp [2]. The optical properties of paper are very sensitive to its structure. Electromagnetic radiation which is absorbed by a molecule may lead to chemical reaction. Pure cellulose absorbs visible light only to a small extent (380 – 550 nm), while absorption in near UV spectral region (300 – 380 nm) is more pronounced. It is therefore in that spectral range most of the damage in cellulose is induced during exposure to electromagnetic radiation [3].
Except for cellulose fibres, which can be either virgin or recovered by their origin, there are many other organic and inorganic components in the paper network structure (such as fillers, adhesives, pigments, binders, etc) that strongly influence on the paper optical stability. Accelerated ageing causes chemical and physical changes that occur in organic materials during deterioration [4]. Nowadays the demand for papers made of recycled fibres is still growing. Still, even with the maximum use of recycled fibres, there will always be a need for virgin fibres to replenish the inevitable fibre attrition from repeated recycling [5-7].
As paper industry is faced with a global deficiency of wood raw materials, virgin fibres sourced from forests could be replaced by agricultural residues such as wheat straw left over after the harvest for food crops. The aim of this study was to analyse possibility of replacing recycled fibres with virgin wheat fibres in alternative paper based on measured optical stability. This issue is important for printing paper substrates which are storage for a long time before its usage.

MATERIALS AND METHODS

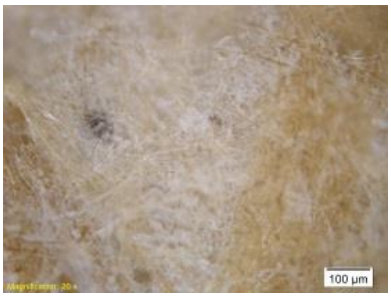
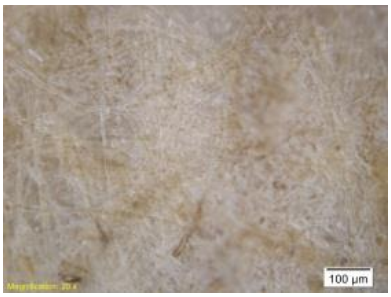
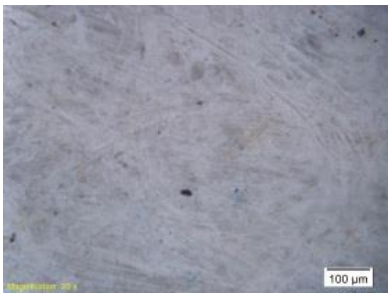
Materials

For making laboratory paper substrates recycled wood fibers and virgin non-wood fibers were used. Straw as agricultural residue after wheat harvesting was converted into chemical pulp according to two different alkaline methods (Table 1.).
Each alkaline isolation method provided virgin non-wood fibers which were used as a raw material together with recycled wood fibers for laboratory paper substrate production. Appearance of isolated straw fibers and recycled wood fibers obtained by Olympus BX51 System Microscope at magnification of 200× is presented in Table 2.

Table 1: Process conditions used for fibers' isolation methods (Method 1 and Method 2)

		Method 1	Method 2
	Used straw	360 g	
Soaking pre-treatment	Chemical NaOH, %		16
	Bath ratio		1:10
	At 25°C		24 h
Decantation		-	+
Cooking treatment	Chemical NaOH, %	16	-
	Tap water	-	10 l
	Bath ratio	1:10	1:5
	At 120°C, 170 kPa	60 min.	60 min.
Decantation and rinsing in tap water		2 × 10 l	
Defibration in Holländer Valley mill	Tap water	23 l	
	At 24°C	40 min.	
	pH	8,5 – 9,0	

Table 2: Appearance of cellulose fibers used for making laboratory paper substrate

Cellulose fibres		
Non-wood		**Wood**
Wheat		**Recycled**
Method 1	Method 2	
		

Virgin wheat fibers were mixed in defined ratio (10%, 20% and 30%) with recycled wood fibers (90%, 80% and 70%) for laboratory paper substrate production. Laboratory paper substrates formed only of recycled wood fibers were used as control substrate in the process of comparing the optical stability of papers with non-wood straw fibers. In total, 7 different types of laboratory paper substrates (42.5 g/m^2, 20 cm diameter) were produced by Rapid Köthen Sheet Machine which are named according to Table 3.

Table 3: Paper substrate marks and composition

Paper substrate	**%**		
	Recycled wood fibres	Virgin fibres isolated from wheat straw	
		Method 1	Method 2
N	100	0	0
1NP1	90	10	0
2NP1	80	20	0
3NP1	70	30	0
1NP2	90	0	10
2NP2	80	0	20
3NP2	70	0	30

Methods

All laboratory made paper samples were aged using two standard techniques for accelerated ageing:

1. dry-heat based on the standard INGEDE Method 11p (60 °C – these accelerated ageing conditions correspond to 1-2 months of natural ageing)
2. ageing with a xenon lamp in a Cofomegra Solarbox 3000 Xenon Test Chamber (Soda-lime glass UV filter, extra-long life, to simulate indoor exposure, 60°C Black Standard Temperature).

For both types of accelerated ageing, the exposure time was 24 hours.

Monitored optical characteristics of papers before and after accelerated aging are measured by instruments presented in Table 4.

Table 4: Monitored optical characteristics of papers

Spectrophotometer	
SpectroEye	**Colour Touch 2**
Relative reflectance spectra	ISO brightness
	L*a*b*

Optical stability of papers with wheat fibers after accelerated ageing was monitored through reflectance spectra, ISO D65 brightness and Euclidean difference deteriorations and compared to control paper substrate (marked with N).
All measurements were repeated 10 times on upper side (felt side) of each paper substrate. Papers reflectance spectra measurements were processed using SpectroEye spectrophotometer, in the interval of the wavelengths from 400 nm to 700 nm for every 10 nm. Spectrophotometric results are presented as average value of ten measurements of the laboratory made paper samples and were statistically processed in Origin Lab 8.0.

Reflectance spectra values (R) were measured for all samples before ageing ($R_{non\ aged}$) and after accelerated ageing (R_{aged}). The results of reflectance spectra measurements are presented as ΔR according to Equation (1):

$$\Delta R = R_{non\ aged} - R_{aged} \quad (1)$$

By TAPPI T 452 standard, brightness is defined by reflection value of the observed sample on the wavelength of 457 nm, at which the reflected light is measured which passes through the blue filter. The brightness (R457) method was developed to monitor the bleaching of pulp, because at these short wavelengths (from 400 to 500 nm) reflectivity is changed the most [8]. The used standard illuminant D65 (black body radiation at 6500 K) in measuring brightness reduction of laboratory paper substrates is corresponding to ISO 2470-2 standard.
Color difference or Euclidean difference (ΔE_{00}^*) of all laboratory paper substrates before and after accelerated ageing is calculated based on measured colorimetric *CIE L*a*b** values. In the *CIE L*a*b** color space the value L^* represents the lightness of the color and the value $+a^*$ represents redness or the value $-a^*$ represents greenness, and the $+b^*$ value represents yellowness or the value $-b^*$ represents blueness [9]. Euclidean difference is the numerical value for describing difference between the colorimetric values of the non-aged sample (L^*_1, a^*_1, b^*_1) while the values of aged sample (L^*_2, a^*_2, b^*_2) calculated by Luo equation [10].

RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1-4 present experimental results of optical stability measurements before and after accelerated ageing for all laboratory paper substrates.

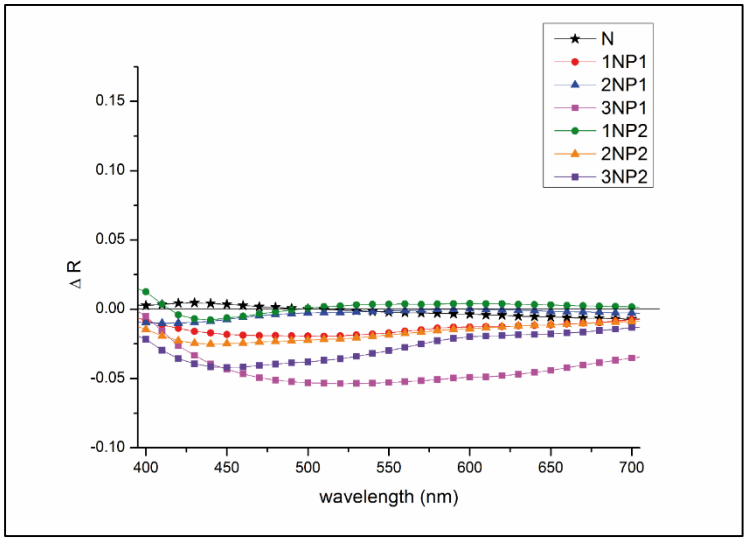


Figure 1: Relative reflectance spectra diferences (ΔR) of all paper substrates influenced by dry-heat accelerated ageing

As we can see from Figure 1, control paper substrate (marked with N) after dry-heat accelerated ageing treatment doesn't show reflectance differences in the whole measured wavelength range. The wheat fibers in portion of 10% in laboratory paper substrate have no influence on relative reflection spectra. The addition of non-wood fibers in paper substrate caused increasing the monitored reflectance values compared to the control substrate after dry heat accelerated ageing. Maximum changes are visible in samples with a 30% weight proportion of wheat fiber, whereby method 1 used for fibers isolation achieved highest reflectance differences especially in green and red part of spectrum.

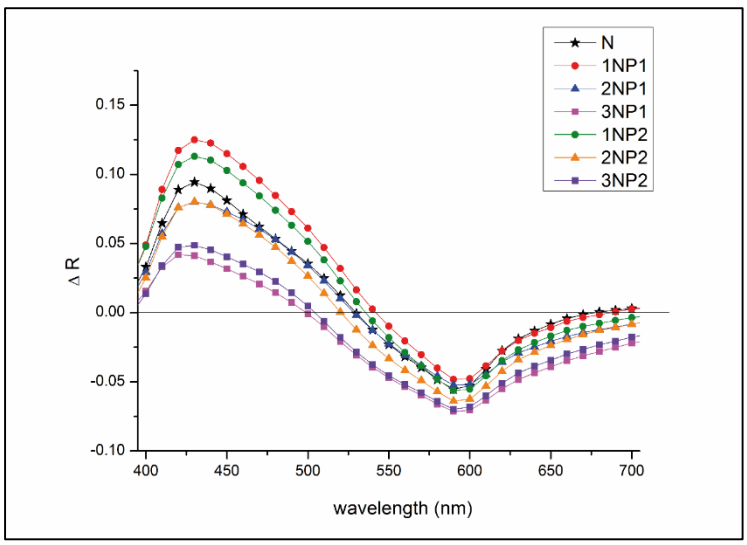


Figure 2: Relative reflectance spectra diferences (ΔR) of all paper substrates influenced by xenon lamp accelerated ageing

After exposure to UV/VIS radiation by xenon lamp all laboratory paper substrates show major changes in reflectance values compared to those aged only by thermal treatment (dry-heat). The most significant reflectance changes are noticed in the blue part of the spectrum at approx. 430 nm and in red part of the spectrum negative reflectance differences are observed at approx. 590 nm (Figure 2.). All examined paper substrates after treatment by xenon lamp have similar deviations in whole spectrum, which are increasing or decreasing depend on the weight ratio of wheat fibers in paper substrates. Laboratory paper substrates made of raw materials containing 30% of wheat fibers had the highest reflectance changes, if compared to a control paper (N).

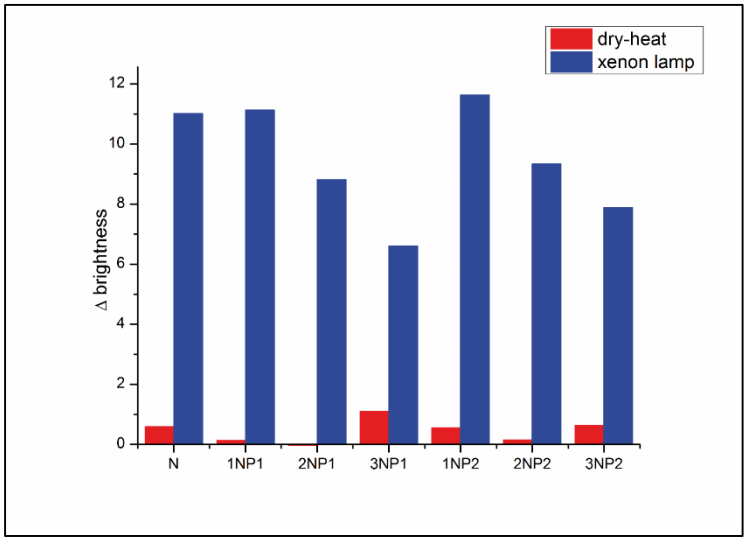


Figure 3: Brightness differences (Δ brightness) of all paper substrates influenced by dry-heat and xenon lamp accelerated ageing

Figure 3. illustrates brightness differences after dry-heat and xenon lamp accelerated ageing for laboratory paper substrates made with wheat fibers and control sample without wheat fibers (N). The smallest change of brightness is visible in all substrates after dry-heat ageing, while brightness differences after xenon lamp ageing are extremely high. Degradation of paper components (cellulose, hemicellulose, lignin) caused by UV radiation is stronger than the one caused only by thermal treatment. One of the major sources of deterioration of materials made from natural fibers is effected by light. Cellulose component of paper substrates has the tendency to undergo yellowing (brightness reversion) upon exposure to the sunlight or artificial UV/VIS light. Namely pure cellulose absorbs visible light only to a small extent, while the absorption in the near UV spectral region is more pronounced [2, 11]. On the other hand, high lignin content contribute yellowing of the paper. It is general knowledge that lignin molecules, when exposed to oxygen in the air, begin to change and become less stable. The lignin will absorb more light, giving off a yellow color. The addition of non-wood fibers in paper substrate compared to the control substrate provides better brightness stability.

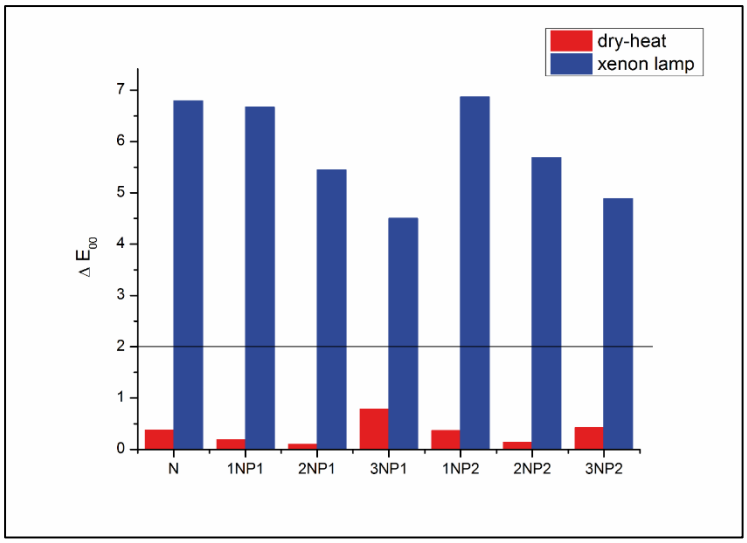


Figure 4: Euclidean differences (ΔE_{00}*) of all paper substrates influenced by dry-heat and xenon lamp accelerated ageing

According to tolerance definition $\Delta E^* \leq 2$ is classified as very small noticeable difference for standard observer while $\Delta E^*=5$ is defined like big noticeable difference in the color whose standard observer can recognized [12]. Color difference values caused by dry-heat ageing are minor, while the differences values are up to $\Delta E^*=7$ for paper substrates aged by xenon lamp (Figure 4.). The calculated ΔE_{00}^* values shows same trend as the exanimated brightness differences.

CONCLUSION

The aim of the research was to point out the influence of non-wood fibers in paper substrates on the optical stability of papers exposed to accelerated ageing. Taking into account all obtained results, the following could be concluded:

1. Both alkaline methods used for straw treatment, produce fibers which form paper substrates of approximately equal optical stability.
2. After both used accelerated ageing techniques it was noticed that dry-heat accelerated ageing demonstrate negligible optical changes of all observed paper substrates.
3. UV/VIS radiation significantly affect the optical deterioration of all paper substrates.
4. The addition of 30% non-wood fibers in paper suspension, regardless of their isolation method, provide better optical stability then paper substrates made only from recycled fibers.
5. Virgin wheat fibers in paper substrates exposed to UV radiation improve the optical resistance of the paper substrate.

REFERENCES

[1] Thompson, B., Printing Materials: Science and Technology, Pira International, Leatherhead, Surrey, United Kingdom, 2004

[2] Karlovits, M., Gregor-Svetec, D., Durability of Cellulose and Synthetic Papers Exposed to Various Methods of Accelerated Ageing, Acta Polytechnica Hungarica, 9(2012)6, pp. 81-100.
[3] Strlič, M., Kolar J., Ageing and stabilisation of paper, ISBN 961-6551-03-5, Ljubljana: NationalandUniversityLibrary , Slovenia, 2005
[4] Neimo, L., Papermaking Chemistry, Published by Fapet Oy, Helsinki, Finland, 1999
[5] Hubbe, M. A., Venditti, R. A., Rojas O. J.: What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling?. A review, Bioresources, 2(2007)4, pp. 739–788.
[6] Minor, J. l., Atalla, R. H., Strength loss in recycled fibers and methods of restoration, Proceedings of Materials Research Society symposium, (Materials Research Society: San Francisco, USA, 1992/266,), pages 215-228.
[7] Nazhad, M. M, Recycled fibre quality – A review, Journal of industrial and engineering chemistry 11(2005)3, pp. 314-329.
[8] Pauler, N., Paper Optics, edited by AB Lorentzen and Wettre, Tofters Tryckeri, 2001
[9] Kipphan, H., Handbook of Print Media, Springer, Berlin, 2001
[10] Luo, M. R., Cui, G., Rigg, B., The development of the CIE 2000 colour difference formula: CIEDE2000, Color Research & Application; 26(2001)5, pp. 340 –350.
[11] María Cristina Area, Hervé Cheradame, Paper aging and degradation: recent findings and research methods, BioResources, 6(2011)4, 5307-5337
[12] Zjakić, I., Upravljanje kvalitetom ofsetnog tiska, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb, 2007

THE ESSENTIALS OF TEXTURE MAPPING

Damir Vusić[1], Andrija Bernik[2], Branimir Podboj[3]

[1] Sveučilište Sjever, Sveučilišni centar Varaždin, 104. brigade 3, 42000 Varaždin
[2] Adria AMS d.o.o, Radnička cesta 27, 10000 Zagreb

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Navedeni rad se temelji na projektnom iskustvu koji su autori stekli tokom više godišnje suradnje. Neka od otvorenih pitanja koja se uvijek postavljaju su kako teksturirati kompleksan 3D model? Koja su ograničenja koja nam postavlja tzv. ''game'' ili ''web engine''? Postoji li alternativni način u postizanju realizma i dobivanju raznih efekata? Koji stav zauzeti po pitanju vrlo detaljnog modeliranja ili zamjena 3D detalja s 2D grafikom? Na ova ali i druga pitanja autori daju odgovor potkrepljen primjerom i sugestijom na određeni način rada.

Ključne riječi: *3D model, teksturiranje, UV mapa, Atlas mapa*

Abstract

This work is based on project experience gained by the authors for over a year of cooperation. Some open questions are always asked i.e. how to texture a complex 3D model? What are the limits that are set by game or web engine? Is there an alternative way to achieve realism and obtaining various effects? What attitude to take regarding building a very detailed 3D modeling or replace details with 2D graphics? For these and other issues the authors give an example and suggestions on the way of work.

Keywords: *3D model, texturing, UV map, Atlas map*

Corresponding author: Damir Vusić, damir.vusic@unin.hr

3D MODELING

A three-dimensional (3D) model is a collection of data used to show an object in a virtual 3D space. Information on virtual object view is available as a collection of data on pixels, coordinates, dimensions, materials, etc.

3D model can be created using procedural algorithms and 3D digitalization of space and objects. Fractal modeling is a well-known technique of procedural modeling, based on the process of generation, and not manual creation of the models. 3D digitizing is a procedure used to build a digital 3D copy of a physical surface. The main difficulty resides in obtaining the actual shape of the surface, that is, the volume the surface occupies in space. The 3D digitalization process is conducted with different types of 3D scanners. Because of recent developments in computer vision and sensor technology, light has been used in a number of ways to measure objects.

Throughout our work, we have been working mainly with polygons. Polygons are the building blocks of 3D modeling. Just as atoms are the basis of all matter in the universe, polygons are the smallest units to create a 3D model. Just as atoms can be partitioned into smaller parts, the polygon can be divided into smaller components also. In polygonal modeling, follows several principles. Following these principles may be extended during operation, but it provides much easier work. Some of these principles are:

- Quads are the best kind of polygon that is used, it may be well deformed, can be converted into any other type of building object that looks good.
- Triangles (Tris) are pretty good if you must work with them. If the triangles can be transformed into quads, it is better to do that.
- You should avoid using the n-gons (Polygon with multiple numbers of Vertexes). When it comes to rendering, that often causes problems such as warping or failure of the entire texture rendering
- The model should be clean and in Quadratic topology, it will shorten cleaning time at the end of the process.
- You should often delete the previous modeling History - allows faster operation.

TEXTURE MAPS

The texture tells the story of the untextured grey model. Hand painted textures are created with a stylus much like a painter's brush. A great deal of time is required to get high quality results. Devising a system of texture creation can speed up production time. The process is easy to understand, but it may take some practice to get the textures just right. Texture can be defined as a regular repetition of an element or pattern on a surface. Image textures are complex visual patterns composed of entities or regions with sub-patterns with the characteristics of brightness, color, shape, size, etc. An image region has a constant texture if a set of its characteristics are constant, slowly changing or approximately periodic.



Figure 1: Textured model

There are two basic sets of texture maps- **tileable** and **custom**.
Custom texture map is a 32 bit RGB color file created by 2D painting program. Most 3D models have a texture on them, like a colored skin that shows color, specular, and fine details. Procedural textures require a mathematical algorithm to be generated. These are used mainly in film and TV production.



Figure 2: Textured model with UV map



Figure 3: Tileable texture map

Tileable texture map is a 2D image that is applied to a polygonal object. You can create the textures from a digital photograph or from a hand painted image. Tileable textures are designed to have seams in a specific area, or no seams at all. Having no seams enables a texture to be repeated over a large area. Custom textures are unique to a specific model or area. A custom texture has unique UV space and a fixed resolution. It is possible to reuse portions of a custom texture to save space and time.

Types of texture maps

There are four basic types of textures: Diffuse map; Specular map; Bump or Normal map; Transparency map

Diffuse and Specular maps

To give the main look to built model you can use the texture mentioned in an earlier part. Each texturing process begins with Diffuse map, with producing color texture. Without Diffuse texture, it is hard to define all other textures. This is the stage where it is decided whether the appearance is being realistic, and this would be accomplished through the manipulation of images and textures from the real world, or will be hand drawn. In this paper, Diffuse texture is obtained by manipulation of images mixed with manual processing and similar shadow detail.
Textures like gloss texture, protrusions or dents require much less time to produce because they are formed from the basic Color is set to zero and it is used the brightness intensity of the color black and white to determine the brightness of the models. From earlier findings it is known that the white color represents completely shiny surface, so consequently to all the metal parts are added almost 100% white, and to leather parts almost completely black.

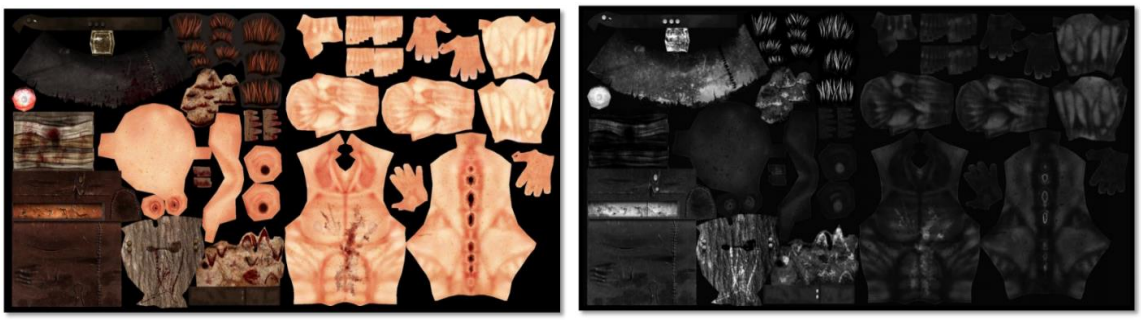


Figure 4: Diffuse and Specular map of Human model

Bump (Normal) and Transparency maps

To make a character look high detail, and that these details are not modeled, 3D artist is creating texture map by name Bump or Normal from Diffuse map. Avoid frequent mistake that many make, and that is to converted Diffuse texture unsaturated image and use this as a texture for details. In some situations, such work can give a satisfactory result, but in many cases it turns out wrong. It is important, just as well as the texture brightness, adjust each part separately and determine exactly what will be convex and what concave.

Transparency is also assigned a black and white, and its explanation action is very simple. Everything what is white is visible, all black is transparent. There is a possibility for semi-transparency that would represent all shades of gray, but with semi-transparency comes the problems with the delineation of these components. Such action is tough for performance and it happens to the Semi-transparent models that they are drawn wrong so it is wise to avoid it.



Figure 5: Bump and combined maps of Human model

The optimal size of the texture

Texture mapping is common-place and highly efficient on consumer GPUs for over a decade. Many challenges have been solved by hardware support for mip-mapping, advanced texture filtering, border clamp/mirror rules and compressed texture formats. Some graphics hardware already supports texture resolutions up to 8K, but that might not be enough for some applications, and more of a problem, the memory requirements grow rapidly with texture size. Limited amount of physical memory can be compensated by using virtual memory from hard drive. Unfortunately this option is not viable for real-time rendering as traditional virtual memory (as an OS and hardware feature) stalls until the request is resolved. To overcome this and to get a fast level loading time modern engines are required to do texture streaming [1].

When creating a texture for film or video games, use the proper pixel size. Texture sizes are often divisible by an even number such as 8. A common texture size for the Xbox 360 and PS3 is 512 by 512, up to 2048 by 2048 pixels. When creating textures for film or TV, the current standard is 4096 x 4096 pixels. In film, textures are all custom. This means every part has its own area of texture space, so nothing looks repeated. In video games, disk space and memory are always a concern, so mirroring of textures is common. A texture can be resized for game optimization at longer distances, which is called a mipmap. The texture size is quartered several times to create a smaller file size.

Virtual Texture – A Definition

For the virtual texture you only keep relevant parts of the texture in fast memory and asynchronously request missing parts from a slower memory (while using the content of a lower mip-map as fall-back). This implies that you need to keep parts of lower mipmaps in memory and these parts need to be loaded first. To allow efficient texture lookups coherent memory access is achieved by slicing up the mip-mapped texture into reasonably sized pieces. Using a fixed size for all pieces (now called texture tiles) the cache can be managed more easily and all tile operations, have constant time and memory characteristics. Mip-maps smaller than the tile size are not handled by our implementation. This is often acceptable for applications like terrain rendering where the texture is never that far away and little aliasing is acceptable. If required, this can be solved as well by simply packing multiple mip-maps into one tile. For distant objects it's even possible to fall back to normal mip-mapped texture mapping, but that requires a separate system for managing that [1].
A typical virtual texture is created from some source image format at preprocessing time without imposing the API and graphics hardware limits on texture size. The data is stored on any lower access speed device, such as hard drive. Unused areas of the virtual texture can be dropped (saving memory as a nice side bonus). The texture in the video memory (now called tile cache) consists of tiles required to render the 3D view. We also need the indirection information in order to efficiently reconstruct the virtual texture layout. Both the tile texture cache and the indirection texture are dynamic and adapt to one or multiple views [2].

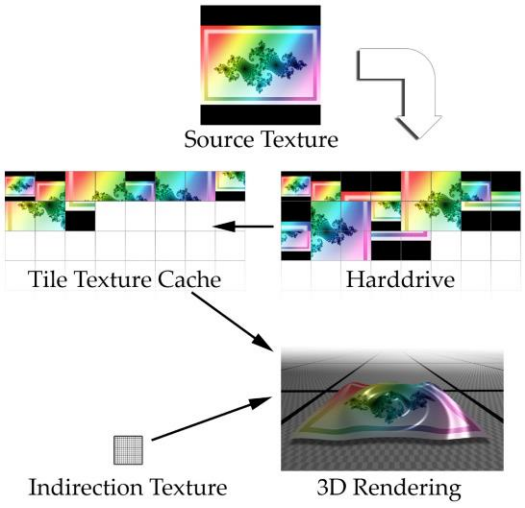


Figure 6: Virtual texture

Maximum Size of the Virtual Texture

Implementation is based on a single indirection only and assumes all tiles in the tile cache have the same size you can compute the virtual texture resolution:

Resolution virtual texture = Resolution Indirection texture * Resolution texture tile

16k = 128 * 128; 65k = 256 * 256; 256k = 256 * 1024

Using a larger tile size limits the adaptive property of the method and using a larger indirection texture becomes inefficient when updating the texture, especially with CPU updates. Unfortunately there is another limit for virtual texture resolution. With a typical implementation using floating point math to run on older hardware the precision of the float computations becomes a problem when the virtual texture resolution becomes close to 65K.

We may see reasonable performance for color look-ups; however, bilinear filtering will no longer be efficient. We can alleviate the problem by careful ordering of our floating point operations, however, integer maths avoid this all together [2],[3].

The Indirection Texture

The indirection texture can be easily generated from the data. The values stored in a texel contain the scale of the tile and the 2D offset in tile cache. In our implementation we use a 64 bit texture with FP16 channels. Using a 32 bit texture format with 8 bit channels is possible but you have to adjust the values in the pixel shader with additional instructions. Beware that scaling might not return the values you would expect. By storing a value from 0 to 255 in the texture you get values from 0.0 to 1.0 in the pixel shader. Scaling these values by 255.0 you would think would result in integer values.

Kernel Size for the Mip-Map Generation

For the mip-map generation you can pick either an even (e.g. 2×2 or 4×4) or an odd sized (e.g. 3×3 or 5×5) kernel to down sample the texture to a quarter (half in both dimensions). This affects the result a lot and that it even has implications on the virtual texture pixel shader implementation.

The ***even-sized kernel*** is used for normal hardware mip-mapped texture mapping and is therefore good to be used if a consistent look is important. This might be the case if you want to render some object, maybe depending on distance, without the virtual textures.

Table 1: Box 2×2

1/4	1/4
1/4	1/4

Table 2: Gauss 3×3

1/16	2/16	1/16
2/16	4/16	2/16
1/16	2/16	1/16

The ***odd-sized kernel*** simplifies the virtual texture pixel shader a bit and has the nice property that texel positions with a unfiltered color in a lower mip always exists in all higher mips. This allows specifying UV coordinates that get always get a defined color in higher mip-maps. This is useful if you want to get seamless texture mapping or unique UV unwrapped geometry. The alternative is to add border pixels but that's only limiting the problem, not solving it.

Slightly better quality can be achieved by making use of the higher mip-maps (not only the next higher one). This is even more important if your mip-maps are not exactly half the size. As mentioned earlier it can be useful to keep the tile size including the border a power of two, but that requires a more complex mip-map generation algorithm [2],[3].

Creating UV map for detailed model

In our previous work it is said that UV mapping is a process that creates and manipulates the dots shown in the UV plane. The result is the interconnection images and UV spots. To obtain the desired texture, the display model requires precise selection and installation of UV points on 2D grid model. According to the complexity and form of the model the UV mapping is selected. UV mapping of UV points distributed properly by the model, and subsequently UV points can adapt, merge, split and moved. On the model can be applied various types of UV mapping depending on the needs of the display. For polygonal type model, which has a free distribution of a vertex on the model, UV points may be specially designed and modified to create the texture mapping [1],[4].

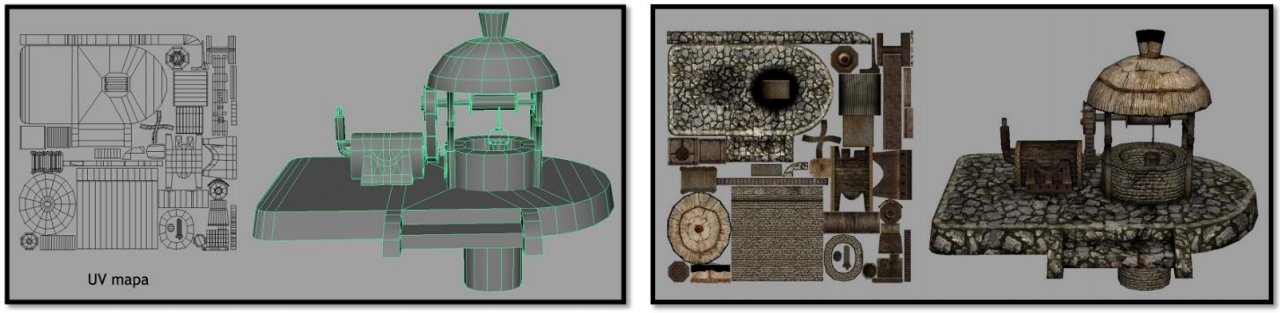


Figure 7: UV and Textured map of 3D model

Example shows 3D model and generated UV map. The map is logically and physically correct. It is important for the edges inside of map to be apart one from another. That is because the work is taking next step inside of Photoshop, so artist needs to see clear lines of the object. Next example shows how the model looks like when Diffuse texture is created and applied. For more complex model, UV map needs to be more detailed and it needs more planning and working on it to be acceptable.

Texture Atlases

Texture atlases are large textures made up of many separate textures. Each object's texture uses only a portion of the atlas texture. On some platforms OpenGL textures have to be sized as power of 2, loading the images separately would require a lot of padding, which means wasted GPU memory [5],[6]. As well as that having all images in one texture allows draw-call batching: in other words several sprites can be drawn with one call. The perfect atlases would be ones hand-created by artists, but this approach is very inflexible: it makes adding or removing new texture assets to the game much more expensive in terms of artist time than it is reasonable to be. In a nutshell, all the textures needed by the system are combined in several large atlas textures.

A coordinate remapping table is built and loaded in the engine, and it is used to scale and offset texture coordinates for each object to select the appropriate subregion into the atlas [5].

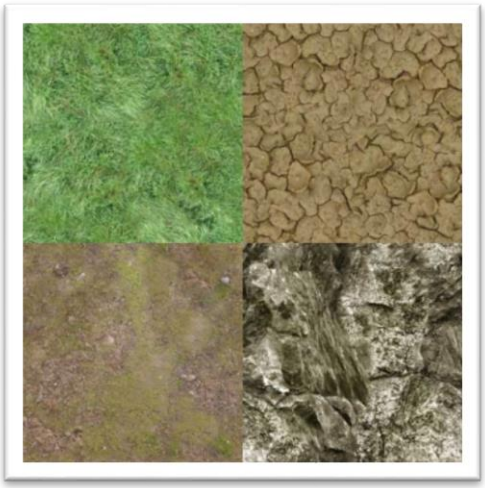


Figure 8: Texture Atlas map

Texture atlases greatly reduce the importance of different object textures as a factor in batching and sorting the scene. Typical packing ratios vary between 16-256 textures in an atlas; this means you can have 16-256 times less texture state changes per frame. Having fewer physical textures is greatly beneficial for sorting – if you sort by texture atlas, not by original texture, you will get much larger spans of objects using identical atlases in your render queue, which allows you to get your sorting order closer to the optimal front-to-back sorting [6].
Finally, the runtime cost of atlases is negligible in most scenarios: 2D multiply-add operation per texture coordinate set in the vertex shader and a float4 vertex shader constant register. In addition, there might be a small percentage of wasted texture space due to the packing – for example, if the textures don't completely fill the last atlas – which can be minimized by careful tweaking of the texture resolutions.

PROBLEMS THAT MAY OCCUR

UV placement problem

A model has a set of UVs on each polygon edge, similar to a vertex for texturing. A tileable texture usually starts on the 0 to 1 Texture Range, and can be scaled to the desired resolution based on the geometry size. It is okay to go outside of the 0 to 1 UV space when creating a tileable texture in a 3D package. In a human head model, the geometry is laid out so that there is no UVs overlapping. In some cases, there may be overlapped UVs when the geometry is mirrored or reused.

Texture density problem

Texel density is the pixel resolution on the relative size of the object. The pixel resolution keeps a relative balance between the textures in a scene. It is best to keep a close relationship of resolution on the environment and characters. You make adjustments if visual flaws are apparent. Some game engines automatically use a predefined texel density, such as 4 pixels per 2.5 cm. The game engine automatically repeats the texture to fit the size of the level geometry. In film, the resolution is set manually by the artist in the UV editor. There are resolution standards for games and films that export directly from a 3D package.

The grid problem

The grid refers to the coordinate system that a game engine, Photoshop, and 3D software use to align geometry and textures. The game engine is based on powers of 2. The grid is used in every 3D software package, but may have different settings. Setting up proper grid units in the 3D software and Photoshop enables you to take full advantage of reusing textures. The artist creates trim pieces that can be taken from a tileable texture and reused throughout the level. Texture sets that are the same style may be built on the grid, and will line up with the game engine or 3D geometry.

Problems with atlases

Texture atlases are not a panacea for all of the numerous problems around textures and their management, and they come with their own set of problems. For example, texture tiling is impossible, and all texture coordinates should fall within the unit square (0,0) – (1,1); this requires some retraining for artists who are used to the "free" wrapping of textures, but ultimately is not a problem for texturing meshes. The color bleeding between adjacent textures in the atlas at high mipmaps levels, was never observed by us in practice, but could probably happen with another set of art assets. It could be reduced by a more complex procedure of ordering textures within the atlas, using the average color of each texture to group together similar textures [6].
The greatest problem with the described static texture atlases is that they do not easily combine with any kind of asset streaming, or on-demand loading with fine granularity. For our particular project, we had the requirement of fitting all the assets in memory all the time, because it is relatively common to have virtually all the art on-screen, making atlases a natural fit. If you need streaming, atlases should be built with that in mind, grouping together textures that will likely be loaded together. The optimal batches could be calculated by a tool examining the structure of the levels on each build. The benefits of atlases in this case should be carefully weighed against the overhead of potentially loading unneeded texels. [7][8]

CONCLUSION

When you are working with real time rendering like as it is the case with game engines, you should use only low poly models that has different textures that are made for them too fake their low poly count. Reason for this is today's hardware limitation. High poly models are used in movies, realistic scenes that are made for marketing or production purpose, etc... Rendering that kind of scene can take from few seconds to few hours and we are talking only about one image. But we also need to note you that game artist are making high poly models so they can later bake normal maps for low poly models that will later, when normal map is applied on it look very similarly to high poly model. UV maps are necessary to have, so the artist needs to be patient with them because if the mistake is made on UV outline, the texture will be displaced and the result will be poor looking model. A way of optimizing performance is to use Atlas texturing where a large number of textures are placed next to each other inside one specially designed file. Be aware of positive and negative sides of this approach and choose your method according to your needs. It is said that there are four default types of texture maps. Your model will be un finished if you don't use all of those maps. Diffuse and Normal maps are essential

in every 3D visualization work. Diffuse gives us color while Normal or Bump gives us a large amount of details.

REFERENCES

[1] N. Tatarchuk: Advances in Real-Time Rendering in 3D Graphics and Games Course, Siggraph, San Diego, 2007.
[2] Anderson, C.H. and Langer: Statistical models of image texture, W.D. 1997.
[3] Bergen, J.R. and Adelson, Visual texture segmentation based on energy measures, E.H. 1986.
[4] Nvidia.com, available at http://developer.download.nvidia.com/books/HTML/gpugems/gpugems_ch20.html
[5] Terrain texture atlas construction, available at: http://mtnphil.wordpress.com/category/terrain/
[6] Texture atlas and tiling, available at: www.ogre3d.org/forums/viewtopic.php?t=32428&sid=ce193664e1d3d7c4af509e6f4e2718c6
[7] Texture Atlas Maker, available at: codeproject.com/Articles/330742/Texture-Atlas-Maker
[8] Texture Atlas, available at: download.nvidia.com/developer/NVTextureSuite/Atlas_Tools/Texture_Atlas_Whitepaper.pdf

TOPLINSKI AKTIVIRANO SAMOOBNAVLJANJE IONOMERA NAKON BALISTIČKOG TESTA - MEHANIČKA SVOJSTVA

MECHANICAL PROPERTIES OF A THERMALLY ACTIVATED SELF-HEALING IONOMER AFTER BALLISTIC PENETRATION

Antonija Zimak, Daniel Pugar, Tatjana Haramina

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

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Ionomer Surlyn® 8940 je kopolimer etilena i metakrilne kiseline sa svojstvom samoobnavljanja uz pomoć topline. Nakon provedenog balističkog udara, istražena su mehanička, optička i toplinska svojstva ovog kopolimera prije i nakon oštećenja izazvanog prostrjeljivanjem. Premda je balistički test bio uspješan i materijal je trenutno zacijelio, oštećenje je vidljivo, a neka mehanička svojstva se mijenjaju. Krivulje naprezanje-istezanje nastale statičkim rasteznim ispitivanjem materijala prije oštećivanja pokazuju izraženu granicu tečenja i veliku duktilnost. Nakon balističkog testa svojstva su neujednačena, granica tečenja iščezava, rastezna čvrstoća i duktilnost se smanjuju, dok modul elastičnosti tek neznatno pada.

Ključne riječi: *Samoobnavljajući polimeri, ionomeri, mehanička svojstva, balističko ispitivanje, E/MAA, etilen, metakrilna kiselina*

Abstract

Surlyn® 8940 ionomer is a copolymer of ethylene and methacrylic acid with thermally activated self-healing capacity. After ballistic impact was performed, mechanical, optical and thermal properties of the copolymer before and after the damage caused by the passage of bullet were examined. The ballistic test was successful and the material was immediately healed, but the damage is evident and its mechanical properties have changed. Stress-strain curves measured by means of tensile testing showed that the material has the yield point and large ductility. After the ballistic impact, characteristics are less uniform, the yield point vanishes, tensile strength and ductility are reduced and modulus only slightly decreases.

Keywords: *Self-healing polymers, ionomer, mechanical properties, ballistic testing, E/MAA, ethylene, methacrilic acid*

Corresponding author: Tatjana Haramina, tharamina@fsb.hr

UVOD

Biološki materijali su evolucijski optimirani funkcionalni sustavi. Jedno od njihovih najistaknutijih svojstava je mogućnost samoobnavljanja i regeneracije funkcije nakon nastanka oštećenja uslijed vanjskog mehaničkog opterećenja. U prirodi se samoobnavljanje odvija na razini pojedinih molekula (npr. samoobnavljanje DNK), ali i na makroskopskoj razini. Pod obnavljanjem na makroskopskoj razini se podrazumijeva zarastanje kostiju ili pak zatvaranje i zacjeljivanje ozljeda krvnih žila. Za razliku od bioloških materijala, većina sintetičkih ne posjeduju to važno svojstvo.

Biološki materijali i njihovo svojstvo samozacjeljivanja poslužili su kao inspiracija za razvoj sintetičkih materijala s ovim važnim svojstvom. Kod sintetskih polimera postoje različiti mehanizmi samozacjeljivanja, odnosno samoobnavljanja. Dio samoobnavljajućih materijala može biti u mogućnosti „osjetiti“ oštećenje, a zatim isporučiti „ljekovito“ sredstvo na oštećeno područje putem jednog, od mnogih, mehanizama obnavljanja. Dok ne dođe do oštećenja „ljekovito“ sredstvo mora biti neaktivno i ne smije ugroziti primarnu funkciju materijala. Drugi se materijali mogu samoobnoviti uz pomoć faznih promjena nastalih uslijed dovođenja energije uz pomoć udara pri čemu se oslobađa toplina.

Samoobnavljajući se materijali mogu podijeliti u dvije osnovne skupine, ovisno o potrebnom okidaču i samoj prirodi procesa samoobnavljanja. Osnovne su skupine ne-autonomni i autonomni samoobnavljajući materijali. Ne-autonomni materijali zahtijevaju vanjski poticaj, tj. okidač kao što su npr. toplina ili svjetlost, a dodatna energija može se razviti kao rezultat radnih uvjeta ili se može dostaviti ciljanim vanjskim podražajima (npr. laserska zraka). Za razliku od ne-autonomnih, autonomni samoobnavljajući materijali ne zahtijevaju vanjski podražaj kako bi proces zacjeljivanja započeo, već je samo oštećenje dovoljan stimulans za popravak. Obično zacjeljuju sitnija oštećenja i pukotine izazvane zamorom materijala.

Ionomeri su skupina polimera koji pokazuju sposobnost samoobnavljanja. Imaju do 20 mol.% ionskih vrsta uključenih u polimernu strukturu, uz pomoć kojih dolazi do međudjelovanja među molekulama, odnosno stvaraju se agregati [1] koji utječu na mehanička [2,3] i fizička svojstva [4]. Ovi se agregati sastoje od više ionskih parova koji stvaraju fizički umrežena područja smanjene pokretljivosti [5]. Prednost je fizičkih umreženja što su reverzibilna. Prema modelu kojeg je predložio Tadano sa suradnicima [6] radi se o dvofaznom sustavu u kojem su ionski klasteri dispreziranu kristalastoj polimernoj matrici. Prilikom zagrijavanja iznad temperature T_{ord} polimer prelazi iz uređene u neuređenu strukturu, no usprkos neuređenoj strukturi i padu mehaničkih svojstava, klasteri iona se zadržavaju. Daljim zagrijavanjem iznad temperature tališta T_m kristalasta faza se tali, premda zahvaljujući ionskim klasterima taljevina zadržava čvrstoću [7]. Ovi reverzibilni prijelazi imaju ključnu ulogu nakon udara, pri čemu dolazi do disipacije topline, nakon čega dolazi do brzog očvršćivanja, premda klasteri tek naknadno prelaze u uređenu strukturu. U radovima [8-11] pokazalo se da kombinacija elastične fleksibilnosti, visoke čvrstoće taljevine i spontanog fizičkog umreživanja daje ionomerima sposobnost samoobnavljanja nakon provedenih balističkih udara. Po prolasku metka, rupe se zatvaraju, a nastali ožiljci su nepropusni za kapljevine i plinove. Zaključeno je da su pri samoobnavljanju ionomera elastični i viskozni odgovor u ravnoteži.

U ovom radu provedena su balistička ispitivanja ploča načinjenih od ionomera poznatog pod nazivom Surlyn 8940 prostrjeljivanjem uz pomoć pištolja metkom od 9 mm. Prostrijelna je „rana“ trenutno zacijelila, a potom su ispitana mehanička i optička svojstva ovog ionomera prije i poslije oštećivanja.

EKSPERIMENTALNI DIO

Materijal

Surlyn® 8940 proizvođača DuPont™ termoplastična je smola kopolimera etilena i metakrilne kiseline (E/MAA). Sadrži 5,4 mol.% metakrilskih kiselinskih grupa kojih je 30 % neutralizirano natrijevim ionima. Iznos MAA i razine neutralizacije optimiraju se kako bi se dobila izuzetna prozirnost i visoka krutost. Surlyn® 8940 može se preraditi injekcijskim prešanjem, a ekstruzijom se može oblikovati u različite folije i oblike. (Web-1)

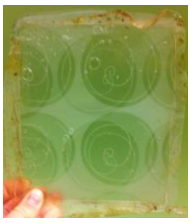
Ovaj materijal ujedinjuje mnoga svojstva kopolimera na bazi etilena, kao što su kemijska otpornost, temperaturni interval taljenja, gustoća i osnovne karakteristike obrade. Međutim, izvedba Surlyn®-a 8940 poboljšana je u sljedećim karakteristikama:

- udarna žilavost pri niskim temperaturama
- otpornost na trošenje
- kemijska otpornost
- prozirnost (Web-2)

Surlyn® 8940 obično se prerađuje pri temperaturama taljenja u rasponu od 185 °C do 285 °C. (Web-3)

Izrada ploča

Ploče za balističko ispitivanje izrađene su u peći izravnim prešanjem u kalupu. Kalup se sastoji od čeličnog okvira debljine 4 mm smještenog između dviju čeličnih ploča, koji definira debljinu polimerne ploče, odnosno ispitnih tijela. Čelične su ploče obložene silikonskim podlogama proizvođača IKEA koje sprječavaju lijepljenje rastaljenog ionomera za čelične ploče. U tako pripremljen kalup stavljeno je oko 74 g granulata prethodno držanog u termostatu pri temperaturi od 50 °C kako bi se reducirala vlaga. Granulat je s kalupom stavljen u peć kako bi se granule rastalile. Zahvaljujući viskoznosti površine i površinskoj napetosti, visina taljevine prelazi visinu okvira. Potom su na granulat u kalupu položene silikonska podloga i čelična ploča koja je dodatno opterećena utezima mase 20 kg kako bi se istisnuli zaostali mjehurići zraka i vlage. Temperatura u peći iznosila je 230 °C, a vrijeme držanja poklopljenog kalupa u peći 10 minuta. Poslije 10 minuta kalup je bio izvađen iz peći te je bio hlađen komprimiranim zrakom. Ohlađene polimerne ploče su lako odvojene od kalupa. Kako su silikonske podloge sadržavale uzorak, zbog razlike u hrapavosti dobivena je ploča s mjestimično smanjenom prozirnošću. Izgled ploče izrađene u peći prikazuje slika 1.



Slika 1: Polimerna ploča izrađena izravnim prešanjem taljevine u peći

Balističko ispitivanje

Ispitivanje udarom provedeno je prostrjeljivanjem polimernih ploča iz pištolja metcima Sellier&Bellot, kalibra 9 mm. Masa čahure metka iznosi 8 grama, a radi se o zrnu ovalnog oblika s punom košuljicom (eng. *Full-jacketed bullet*), odnosno njegova jezgra je obložena metalnom košuljicom. Krutost konstrukcije zrno čini glatko penetrirajućim zbog čega prodor zrna ne razara tkivo/materijal kao što se, također, ni sam metak ne deformira pri udaranju u ciljani objekt. (Web-4) Također, ovakav metak ima šiljasti prednji dio čime se smanjuju zračne turbulencije na balističkoj putanji te je samim time poboljšan domet i preciznost. Pucanje je izvedeno s udaljenosti od 10 metara.



Slika 2: Samoobnovljeno oštećenje nakon probijanja metkom

Svaka ploča prostrijeljena je jednom (slika 2.) i dio ploče na kojem je ostao trag od metka, izrezan je u epruvetu za ispitivanje.

Statičko rastezno ispitivanje

Epruvete za statičko rastezno ispitivanje su izrezane kružnom pilom debljine 4 mm. Rezanjem razdvojen materijal iza rezne fronte nije bio u dodiru te nije došlo do spajanja ploha uslijed efekta samoobnavljanja. Izrezane su po dvije epruvete iz svake polimerne ploče, jedna epruveta je sadržavala samoobnovljen „ožiljak“ od metka dok je druga epruveta bila bez oštećenja (slika 3.). Izbor mjesta iz kojih su izrezivane epruvete uvjetovan je položajem traga metka (ovisi o preciznosti strijelca) uz nastojanje da se izbjegnu mjesta s mjestimično nastalim mjehurićima.



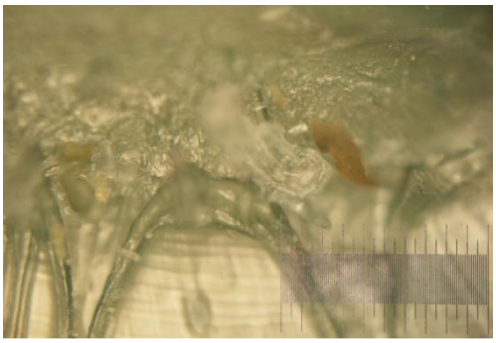
Slika 3: Par izrezanih epruveta

Kao smjernica pri odluci o dimenzijama i brzini ispitivanja uzeta je norma HRN EN ISO 527, no nje se zbog ograničenja uslijed dimenzija ploča i položaja prostrijeljenih mjesta nije bilo moguće pridržavati u potpunosti. Epruvete su u skladu s mogućnostima izrezane u raznim smjerovima. Širina ispitnog tijela iznosila je 15 mm, a razmak između čeljusti pri rasteznom ispitivanju iznosio je 70 mm. Brzina istezanja bila je 50 mm/min.

REZULTATI

Optička svojstva

Svjetlosnim mikroskopom tipa BX51-P, proizvođača Olympus, utvrđivana su optička svojstva materijala.



Slika 4: Mikroskopska snimka

Slika 4. prikazuje područje kroz koje je prošao metak. Može se zamijetiti kako je prolazak metka unio uključine (smeđa boja na slici) koje su ostale „zarobljene“ u materijalu i nakon samoobnavljanja. U materijalu su se također mogli uočiti mjehurići zraka koji su nastali pri samoj izradi polimernih ploča, a ne balističkim testom. Razlika u prozirnosti materijala, koja je pak posljedica neravnomjernosti hrapavosti površine silikonske podloge za odvajanje ploča od kalupa, može se uočiti i golim okom. Na području silikonske podloge koje je imalo glatku površinu epruveta je ostala prozirna, dok je područje s hrapavom površinom izazvalo matiranost dijela ploče, a time i izrezane epruvete. S obzirom da su epruvete debele nekoliko mm, utjecaj hrapavosti na mehanička svojstva je zanemariv.

Određivanje intervala taljenja

Interval taljenja je određen u skladu s normom HRN EN ISO 3146.

Dobiveni rezultati prikazani su tablicom 1.

Tablica 1: Rezultati određivanja intervala taljenja

Mjerenje br.	Interval taljenja °C	
	Komponenta 1	Komponenta 2
1	91-93	110-115
2	91-93	110-115

Rezultati mikroskopiranja kod polimernih materijala prikazuju se intervalom taljenja, budući da se taljenje ne odvija pri konstantnoj temperaturi. Posljedica je to heterogenosti, odnosno polidisperznosti makromolekulnih sustava. Sekundarne veze u materijalu ne pucaju pri istoj temperaturi. Obzirom da se radi o kopolimernom materijalu pojavljuju se dva intervala taljenja što je vidljivo u tablici 1.

Određivanje tvrdoće E/MAA metodom utiskivanja kuglice

Zbog ograničenog broja provedenih balističkih udara i male površine zahvaćene jednim hicem, ispitana je samo tvrdoća materijala prije balističkog ispitivanja. Postupak mjerenja tvrdoće proveden je na tvrdomjeru s kuglicom promjera D koji iznosi 5 mm, proizvođača Zwick, uz silu utiskivanja od 63,8 N te korekciju od 0,01 mm. Budući da se radi viskoelastičnom materijalu, rezultat je vremenski ovisan i dubina otiska h raste s vremenom opterećenja utiskivanjem kuglicom. Posljedica viskoznog odziva je niži iznos tvrdoće s vremenom utiskivanja.

Prema normi HRN EN ISO 2039-1 tvrdoća utiskivanjem kuglice se izračunava prema izrazu:

$$H = \frac{1}{D\pi}\frac{F}{h} \qquad (1)$$

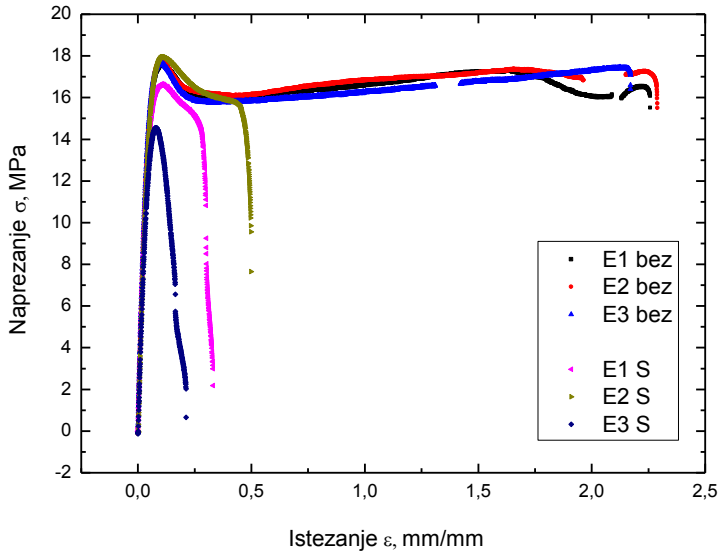
Rezultati ispitivanja tvrdoće, H izmjerene nakon 10, 30 i 60 s prikazani su u tablici 2.

Tablica 2: Rezultati mjerenja tvrdoće

Epruveta	Očitanje	10 s		30 s		60 s	
		h [mm]	**H [N/mm²]**	h [mm]	**H [N/mm²]**	h [mm]	**H [N/mm²]**
2	1	0,250	16,9	0,270	15,6	0,280	15,1
	2	0,280	15,1	0,300	14,0	0,310	13,5
	3	0,270	15,6	0,258	16,4	0,300	14,0
	4	0,275	15,3	0,295	14,3	0,305	13,8
	5	0,275	15,3	0,295	14,3	0,305	13,8
5	6	0,310	13,5	0,325	12,9	0,345	12,1
	7	0,255	16,6	0,275	15,3	0,290	14,5
	8	0,220	19,4	0,235	18,1	0,250	16,9
	9	0,270	15,6	0,285	14,8	0,300	14,0
	10	0,290	14,5	0,310	13,5	0,320	13,1

Statičko rastezno ispitivanje

Rastezno ispitivanje materijala provedeno je uz pomoć kidalice Messphysik Beta 50-5 s maksimalnom silom opterećenja od 50 kN. Potrebno je naglasiti da u provedenom ispitivanju za praćenje produljenja nije korišten ekstenzometar, već se pratio pomak vretena. Brzina ispitivanja iznosila je 50 mm/min. Zajedničkim dijagramom (slika 5.) prikazani su rezultati ispitivanja na kidalici.



Slika 5: Dijagram Naprezanje-Istezanje za ispitna tijela prije (bez) i poslije (s) balističkog ispitivanja

Ujednačenost krivulja dobivenih ispitivanjem epruveta prije balističkog testa pokazuje kako priprema ploča izravnim prešanjem nije narušila izotropnost materijala. U elastičnom području krivulje se gotovo potpuno preklapaju, što znači da je krutost

materijala izražena kroz koeficijent smjera pravca u približno linearnom području, odnosno modul elastičnosti, ujednačen. Moduli elastičnosti su približno 310 MPa. Kod ovog polimernog materijala izražena je granica tečenja. Dok se gornja granica tečenja odlično preklapa kod svih epruveta, vidljivo je manje rasipanje kod donje granice tečenja, a manje rasipanje vidljivo je i u području plastične deformacije.

Krivulje samoobnovljenih materijala se, kao što je jasno vidi, oblikom značajno razlikuju od onih prije prostrjeljivanja. Kod ovih epruveta nije vidljiva granica tečenja, a vrijednosti rastezne čvrstoće se značajno razlikuju. Vidljiva je i velika neujednačenost u istezljivosti s maksimalnom razlikom od preko 100 % (epruvete E2 i E3). Za bolju statistiku i izražavanje greške potrebno je napraviti veći broj ispitivanja.

Početno linearno područje je približno jednako kod svih epruveta i prije i poslije balističkog udara. To znači da je krutost materijala nakon samoobnavljanja nepromijenjena, no ipak je vidljivo da je prostrjeljivanje zrnom znatno utjecalo na svojstva materijala, u prvom redu istezljivost (duktilnost) i žilavost koja je proporcionalna površini ispod krivulja. Prostrijeljene epruvete mogu podnijeti znatno manje naprezanje, odnosno smanjena im je čvrstoća.

ZAKLJUČAK

Ovim radom prikazana su svojstva dobivena ispitivanjem materijala ionomera E/MAA. Ovaj materijal spada u skupinu intrinzičnih samoobnavljajućih polimera koji zacjeljuje uz pomoć topline.

Uspješno proveden balistički test pokazuje trenutno zacjeljenje rupa nakon prolaska metka od 9 mm od čega ostaje vidljiv ožiljak. Mikroskopskom analizom ožiljka utvrđeno je da je prolazak metka uzrokovao onečišćenje materijala česticama s metka, no potrebna je detaljnija analiza kako bi se utvrdilo utječe li ono i u kojoj mjeri na svojstva.

Budući da su prisutna dva temperaturna intervala taljenja, analiza intervala taljenja potvrdila je postojanost dvaju polimera u ovom kopolimeru.

Ispitivanje tvrdoće potvrdilo je ujednačenost svojstava po površini ploče.

Statički rastezni pokus materijala prije balističkog ispitivanja pokazuje da je materijal prerađen izravnim prešanjem izotropan. Nakon prostrjeljivanja usprkos samozacijeljivanju svojstva slabe. Utjecaj na krutost je mali, čvrstoća je neujednačena, a najviše je oslabljena duktilnost. Dobiveni dijagrami pokazali su kako se svojstva samoobnovljenih materijala mogu predvidjeti u elastičnom području dok to nije slučaj u plastičnom području. Granica tečenja je kod materijala prije prostrjeljivanja jasno izražena što nije slučaj sa samoobnovljenim materijalom kroz kojeg je prošao metak.

Zahvala:

Balistička ispitivanja provedena su u suradnji sa Časničkom školom Hrvatskog vojnog učilišta, a ispitivanje mehaničkih svojstava s Laboratorijem za eksperimentalnu mehaniku FSB-a. Zahvaljujemo na suradnji.

LITERATURA

[1] Vanhoorne P, Jerome R, Teyssie P, Laupretre F., Direct NMR evidence for a local restriction in the segmental chain mobility of a model ionomer. Macromolecules, 27:2548, (1994).

[2] Hird B, Eisenberg A., Sizes and stabilities of multiplets and clusters in carboxylated and sulfonated styrene ionomers. Macromolecules, 25:6466, (1992).

[3] Tachino H, Hara H, Hirasawa E, Kutsumizu S, Tadano K, Yano S., Dynamic mechanical relaxations of ethylene ionomers. Macromolecules, 26:752, (1993).

[4] Kim J-S, Jackman RJ, Eisenberg A., Filler and Percolation Behavior of Ionic Aggregates in Styrene-Sodium Methacrylate Ionomers. Macromolecules, 27:2789, (1994).

[5] Varley R. J., Van der Zwaag S., Towards an understanding of thermally activated self-healing of an ionomer system during ballistic penetration. Acta Materialia 56, 5737–5750, (2008).

[6] Tadano K, Hirasawa E, Yamamoto H, Yano S., Order-disorder transition of ionic clusters in ionomers. Macromolecules, 22:226, (1989).

[7] Vanhoorne P, Register RA., Low-Shear Melt Rheology of Partially-Neutralized Ethylene–Methacrylic Acid Ionomers. Macromolecules, 29:598, (1996).

[8] Fall R., Puncture reversal of ethylene ionomers—mechanistic studies. Master of Science, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, (2001).

[9] Kalista S, Ward TC, Oyetunji Z., Self-healing of poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers following projectile puncture. Mech Adv Mater Struct, 14:391–7, (2007).

[10] Kalista S, Ward TC., Thermal characteristics of the self-healing response in poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers. Journal of the Royal Society, Interface, 4:405, (2007).

[11] Kalista S., Self-healing of thermoplastic poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers following projectile puncture. Master of Science, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, (2003).

Web sites:

Web-1: http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=982683b85300430286ef993d1a0ca29e , pristupljeno 16.2.2015.

Web-2: http://www.bixbyintl.com/documents/Surlyn_8940.pdf , pristupljeno 16.2.2015.

Web-3: http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/packaging-materials-and-solutions/packaging-materials-and-solutions-landing/documents/surlyn_8940.pdf , pristupljeno 16.2.2015.

Web-4: http://www.sellier-bellot.cz/pistol-and-revolver-bullets.php , pristupljeno 17.2.2015.

WebP KAO NOVI TREND ZAPISA DIGITALNIH FOTOGRAFIJA

WebP AS A NEW TREND IN FILEFORMATS FOR DIGITAL PHOTOGRAPHY

Teo Žeželj, Mile Matijević, Klaudio Pap, Miroslav Mikota

Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Multimedijski i *web* sadržaji polako, ali sigurno preuzimaju sve veći udio u području grafičkih komunikacija te upravo iz tog razloga dolazi do otvaranja novih problema i sukladno tome tehničkih rješenja. U području digitalne fotografije jedno od osnovnih obilježja fotografija je i njihov format zapisa koji uvelike definira konačni rezultate. Naime, kao dominantan format zapisa se nametnuo JPEGte je njegova upotreba raširena u svim aspektima objave fotografije – bilo u tiskanom obliku ili pak u okviru primjerice *web* sadržaja. Na taj način JPEG predstavlja temeljni format zapisa digitalne fotografije te ujedno univerzalnošću svoje upotrebe omogućava i krosmedijsku upotrebu. Međutim, problemi koji se u zadnje vrijeme širenjem mobilnih uređaja i usluga mobilnog interneta pojavljuju zahtijevaju novi pristup rješenju problema veličine datoteka i njihovog prijenosa koristeći podatkovni prijenos. Upravo s ciljem optimizacije tog aspekta digitalnih fotografija Google je razvio WEBP format zapisa digitalnih slika koji najavljuju kao zamjenu do sada dominantnom JPEG-u. Taj pokušaj oduzimanja primata potkrepljuju najavama kako ne dolazi do gubitaka informacija i kvalitete zapisa te najavama ugradnje ICC profila što će omogućiti i njegovu profesionalnu upotrebu.

Ključne riječi: *digitalna fotografija, format zapisa, JPEG, WEBP, digitalni mediji*

Abstract

Multimedia and web contents are slowly but surely taking a bigger share in the field of graphic communications, which opened new problems needing new technical solutions. One of the basic features of digital photography is the file format that largely influences the final results. Today the most dominant file format is JPEG and its use is widespread in all aspects of publishing images - either in printed form or as part of, for example, the web content.Therefore JPEG file format is considered to be the basic format and also its universality allows cross-media use. However, the problems that the recent spread of mobile devices and mobile internet services brought up require a new approach to solving the problem of file size and data transfer. With the idea of optimizing this aspect of digital photography Google has developed WebP format for digital images which was announced as a replacement to the now dominant JPEG. This attempt is supported with the announcements of low information and quality loss and also the announcements of installing the ICC profile which would enable its professional use.

Keywords: *digital photography, file format, JPEG, WebP, digital media*

Corresponding author: Teo Žeželj, teo.zezelj@gmail.com

UVOD

Grafičke komunikacije su, posve prirodno, razvojem suvremene tehnologije dakako počele prihvaćati nove trendove i prilagođavati se novim potrebama. Obzirom da fotografija općenito čini veliki udio grafičkih rješenja i pripada najčešćim nositeljima poruke i ona razvojem suvremene tehnologije doživljava sve veći preobražaj. Polako se napuštaju stare paradigme i stari načini razmišljanja i pogledana fotografiju te danas samo manji broj fotografija doživljava svoju realizaciju u tiskanom obliku, odnosno njihov tek manji dio odlazi u ispis. Upravo taj promjena iz tiskanih medija prema digitalnom mediju znatno utječe na područje digitalne fotografije. Te promjene dakako nisu velike i uočljive kao one koje su se dogodile pojavom digitalne fotografije, međutim u vidu suvremenih načina komuniciranja one su neophodne. Ukoliko se govori o digitalnoj fotografiji poznato je da je digitalni zapis fotografije odnosno slike u memoriji računala potrebno napraviti tako da što manje opterećuje memorijske resurse, ali da se i u vidu novih trendova mobilne telefonije štomanje opterećuje podatkovni promet. Postojeće rješenje u vidu sveprisutnog JPEG zapisa još uvijek daje prihvatljive rezultate no spomenuti trendovi diktiraju nove potrebe koji idu u cilji smanjenja veličine zapisa uz istovremeno zadržavanje kvalitete. Upravo je iz tog razloga internetski div Googlepristupio razvoju WebP formata zapisa koji se pojavio 2010. godine te ve već tada najavljen njegov pohod prema mjestu najkorištenijeg formata zapisa digitalne fotografije

FORMATI ZAPISA DIGITALNE FOTOGRAFIJE

Jedno od bitnih obilježja digitalnog slikovnog zapisa je format zapisa koji zapravo predstavlja standardizirani način organizacije i pohrane podataka. Generalno govoreći razlikuju se dvije velike skupine formata zapisa, a to su oni za rastersku (piksel) grafiku i formati zapisa predviđeni za vektorsku grafiku. Obzirom da su u interesu ovog rada digitalne fotografije ovo poglavlje biti će primarno posvećeno formatima za njihov zapis. Ti su formati zapisa temeljeni na bitmapi, principu po kojemu je slika formirana matricom piksela od kojih svaki može poprimiti neki od tonova boje ovisno o dubini bita za koju je predviđen. [1]

Jedno od temeljnih obilježja formata zapisa je njihova veličina koja je izravno povezana s brojem piksela koje slika koju se pohranjuje ima i dubinom bita, odnosno različitim nijansama (svjetlinom) svakog od tih piksela. Obzirom da ti slikovni zapisi odnosno njihove datoteke mogu biti i vrlo velike razvijene su metode njihovog smanjenja odnosno kompresije kako bi se utjecalo na uštedu memorijskog prostora i brzinu prijenosa podataka. Kompresija općenito govoreći se svodi na primjenu nekog od algoritama koji sprema bilo identičnu kopiju originala ili pak pristupa smanjenju količine podataka i time utječe na smanjenje veličine datoteke. [2]

Upravo zbog upotrebe različitih metoda kompresije sasvim je česta pojava da dvije naoko identične fotografije budu različitih veličina, no uđe li se malo dublje u analizu tako pohranjenih slikovnih zapisa vrlo brzo se dolazi do zaključka da svi oblici kompresije žrtvuju neki udio podataka odnosno informacija koje slika nosi kako bi se smanjila njihova veličina. Postoji nekoliko vrsta kompresije i svaka od njih uklanja neku vrstu podataka. Primjerice postoje vrste kompresije koje smanjuju dubinu bita svakog pojedinačnog piksela te na taj način smanjuju kako veličinu datoteke tako i gubeći naravno na dubini i tonovima fotografije. Postoje i takve kompresije koje pristupaju smanjenju veličina datoteka brisanjem određenog broja piksela čime se u pravilu oni trajno gube i trajno se

oštećuje komprimirana fotografija. Obzirom da nema savršene kompresije koja bi smanjila veličinu datoteka ne gubeći pritom potrebno je pronaći optimalno rješenje kojime se može doći upravo do onakvih rezultata kakvi su potrebni.

Kako je već spomenuto različiti formati zapisa koriste različite kompresije kako bi smanjili veličinu sirovih fotografija i općenito govoreći koriste se kompresije s gubicima i kompresije bez gubitaka. Algoritmi kompresije bez gubitaka (eng. *loseless*) smanjuju veličinu datoteka pritom zadržavajući savršenu kopiju originalne datoteke čime novonastale datoteke u pravilu bivaju veće nego one kod kompresije s gubicima a potrebno ih je koristiti u slučaju kada se očekuje opetovano enkodiranje i opetovana kompresija slikovnih zapisa. Naime kada se to ne bi napravilo svakom novom kompresijom došlo bi do nepovratnih gubitaka na fotografiji te bi ona u razmjerno kratkom roku postala potpuno različita od originala od kojeg se krenulo. Pritom kompresija s gubicima (eng. *lossy*) koristi takav algoritam koji ostavlja sliku sličnu originalu, odnosno ostavlja sve one podatke koji je najbolje predstavljaju. Većina algoritama za kompresiju stoga radi na principu da se u korist smanjenja veličine zapisa i potrebnog memorijskog prostora žrtvuje bilo kvaliteta i finoća zapisa ili neki elementi odnosno informacije koje slika sadrži. [1]

Obzirom da postoje stotine formata zapisa digitalnih fotografija trebalo bi navesti svega neke najvažnije predstavnike koji se susreću u okvirima multimedijskih komunikacija. To su prije svega PNG, JPEG i novostvoreni WebP format koji je glavna tema ovog rada.

PNG

PNG (eng. *Portable Network Graphics*) je format zapisa rasterskih slika (dakle moguć je zapis digitalnih fotografija koji pritom omogućuje pohranu slika bez gubitaka, odnosno može se reći da koristi minimalnu kompresiju. Originalno je zamišljen kako bi zamijenio dosta raširen GIF (eng. *Graphics Interchange Format*) i na taj način preuzeo primat među upotrebljavanim formatima zapisa bez kompresije na Internetu. Napravljan je tako da podržava rad u RGB sustavima boja, u akromatskom području te, važno je naglasiti i u okviru *true color* prostora boja, no za razliku od JPEG formata ne podržava rad u CMYK prostorima boja što onemogućuje njegovu primjenu u okvirima tiskanih medija. No obzirom da je ovaj rad ponajprije usmjeren na tematiku digitalne fotografije i na promjene do kojih dolazi prilikom konverzije formata ne bi bilo ispravno ne navesti ga obzirom da je najvažniji predstavnik svoju grupe. Dakako, uzme li se pritom u obzir i činjenica da WebP format čini također okosnicu ovoga rada, a predviđen je za objavu fotografija na Internetu može se očekivati da bi PNG kao format predviđen upravo za te potrebe mogao prvi „pasti“ pred naletom novih formata.

JPEG

JPEG je najčešći format u kojem se pojavljuju slikovni zapisi, ukoliko se govori o grupaciji zapisa s gubicima. Najčešća upotreba JPEG formata je za pohranu digitalnih fotografija te kao takav predstavlja osnovni format iz kojeg će se kretati pri eksperimentalnom radu. Svoj status duguje činjenici da iako ima gubitaka prilikom kompresije on u sebi ostavlja mogućnost upotrebe u gotovo svim sustavima boja (obitelj RGB sustava boja, CIEL*a*b*, CIELuv, HSV, CMYK sustavi boja), a obzirom da ima mogućnost ugradbe ICC profila postao je često korišten upravo za realizaciju i reprodukciju u tiskanim medijima. [1]

JPEG (eng. *Joint Photographic Experts Group*) koji je za razliku od PNG-a format s gubitkom podataka se oslanja na nesavršenosti ljudskog oka prilikom percepcije kako fotografija tako i slikovnih zapisa općenito, te se može iz toga zaključiti da iskorištava činjenicu da je ljudsko oko daleko od savršenog te je moguće iskoristiti njegova ograničenja kako bi se smanjila veličina zapisa fotografije. Kada se promatra strojno (primjerice u slučaju biometrijskih fotografija lica, šarenice oka itd.) može doći do detektiranja razlika u obojenju i kvaliteti slike u originalu i pohranjene u JPEG formatu, no i takve je situacije moguće svesti na minimum. To se postiže time da se kontrolira stupanj i kvaliteta kompresije kojom se konvertira u JPEG format.

Po pitanju reprodukcije boja može se govoriti o dubini bita svakog pojedinog piksela koji se formira prilikom stvaranja JPEG datoteke. Naime JPEG osim akromatskih odnosno monokromatskih slika dopušta pohranu do dubine od 24-bita čime je omogućeno da reproducira 16 milijuna boja, no svakom dodatnom kompresijom i dekompresijom dolazi do nekih promjena u strukturi zapisa i time do pada kvalitete slike. Dakako postoje načini da se taj gubitak kompenzira, no oni se u pravilu svode na različite oblike interpolacije izgubljenih piksela (ukoliko je riječ o smanjenju broja piksela kao metodi smanjenja fotografije) no time se ne vraćaju prethodno izgubljeni podaci nego stvaraju novi na temelju okolnih piksela. [2]

Jedan od glavnih prigovora koji se može susresti po pitanju JPEG formata je u veličini njegova zapisa. Naime iako je moguće boljom kompresijom postići da ona uđe u okvire prihvatljive veličine za pohranu u memoriji i zadovoljavajući podatkovni promet, time se izravno utječe na njegovu kvalitetu i svakom intervencijom u smjeru smanjenja veličine datoteke se nepovratno gubi najčešće na rezoluciji odnosno oštrini zapisa fotografije.

WebP

WebP format zapisa slika je novi format koji je razvijen i objavljen od strane Google-a nakon što je preuzeta tvrtka koja ga je tokom ranijih godina razvijala On2 Technologies. U njegovoj osnovi se nalaze rješenja koja su primijenjena na VP8 video formatu iz čega se može zaključiti da njegov razvoj nije bio prvotna namjera. Naime WepP je nastao kao nusprodukt razvoja sestrinskog formata WebM koji se razvija općenito za pohranu svih multimedijskih sadržaja, a primarno video sadržaja. No ukoliko se video razmatra kao niz slika jasno je zašto je izdavanje jednog ovakvog formata bio jedan sasvim logičan korak koji je prethodio konačnom ciljanom proizvodu. (Web-1)

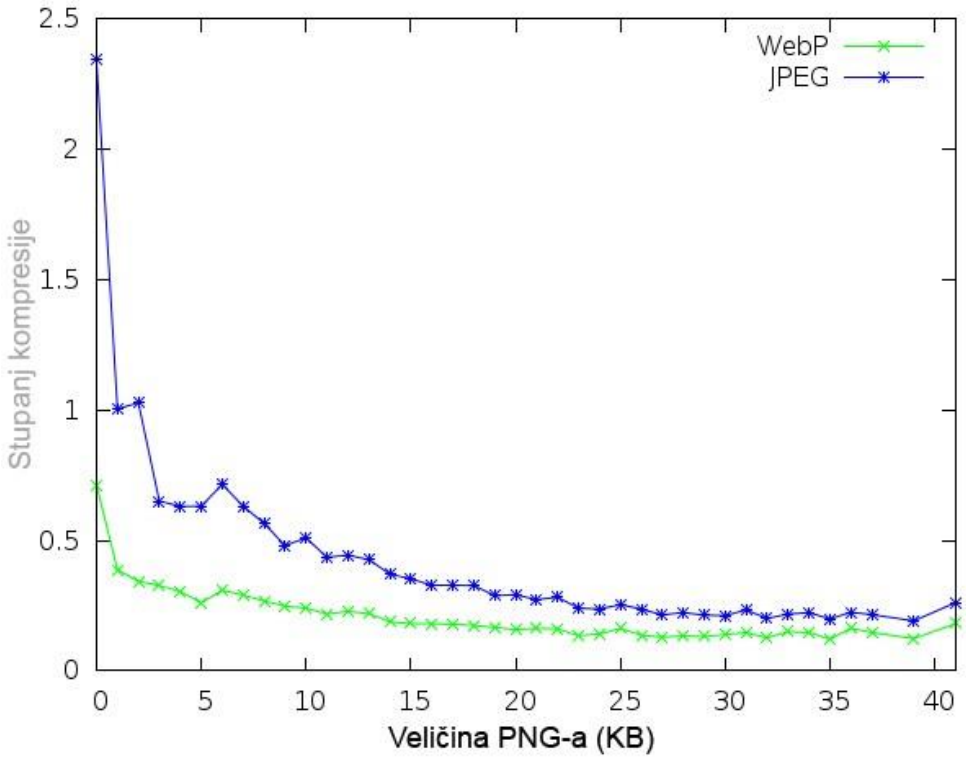
Primarno je razvoj WebP formata krenuo u smjeru kompresije s gubicima istovjetne onoj koju koristi JPEG format, no s unaprjeđenjima u smjeru smanjenja datoteka u usporedbi s tim dominantnim formatom (slika 1). Naknadno se najavljuje i mogućnost pohrane animacije u okvire tog formata čime se krenulo u smjeru smanjenja prisutnosti GIF formata koji iako već jako zastario još uvijek drži primat u području pokretne grafike. Naknadne najave uvođenja ICC profila, transparencije, prilagodbe za sve internet preglednike te izradu dodataka za korištenje u programima za obradu fotografija jasno su dali do znanja da Google ima namjeru novim formatom ugroziti primat JPEG-a na području pohrane slikovnih zapisa te njihove reprodukcije u najširem spektru medija.(Web-2)



Slika 1: Usporedba veličine zapisa u JPEG i WebP formatu
Izvor: http://blog.teamtreehouse.com/wp-content/uploads/2014/01/file-size-comparison.png

Sam algoritam za kompresiju temelji se na sličnim algoritmima koji se upotrebljavaju za kodiranje VP8 video formata te koristi RIFF (eng. *Resource Interchange File Format*) kao spremnik za blokove podataka. Ključ smanjenja veličine datoteka je upravo u tim blokovima podataka koji su postavljeni i složeni tako da algoritam prilikom konačne reprodukcije zapisa vrši predviđanje blokova podataka na temelju dostupnih, i to rasterskom tehnikom.

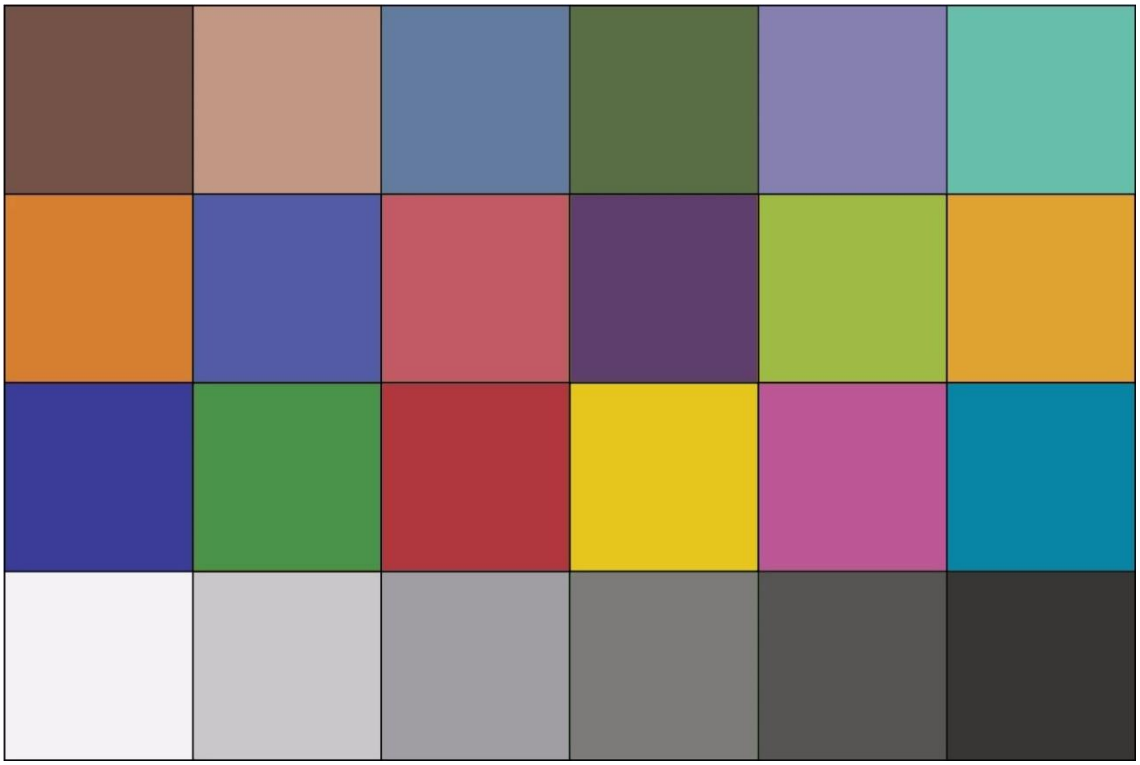
Smisao razvijanja ovakvog formata Google vidi u činjenici sve brže rastućeg internet prometa koji je potpomognut činjenicom da 40% sadržaja na internetu predstavljaju fotografije. Upotrebnom formata koji bi smanjio veličinu datoteka uvelike bi se ubrzalo učitavanje stranica te smanjilo opterećenje na podatkovni promet. Dakako to je postignuto smanjenjem veličina datoteka u odnosu na kompresiju koju nudi JPEG (slika 2), a pritom se tvrdi da format zadržava kvalitetu reprodukcije fotografije što je potkrijepljeno analizom strukturne sličnosti koja u slučaju WebP formata u komparaciji s JPEG-om daje obećavajuće podatke. No u konačnici se postavlja pitanje može li WebP format zaista ugroziti primat JPEG-a kao dominantnog formata i upravo zbog nedostatka izvora koje bi se moglo konzultirati i usporediti s rezultatima koje nudi JPEG potrebno je testirati mogućnosti koje novi format nudi.(Web-3)



Slika 2: Usporedba veličine JPEG i WebP zapisa u odnosu na PNG original
Izvor: http://www.w3.org/TR/PNG/#11IDAT

KONVERZIJA I PROMJENE KOLORIMETRIJSKIH VRIJEDNOSTI (deltaE)

Za potrebe definiranja promjena kolorimetrijskih vrijednosti slikovnih zapisa koji prolaze kroz konverziju iz JPEG u WebP format korištena je standardizirana X-rite tablica boja s 24 polja (slika 3). Tablicu koriste fotografi i znanstvenici u području reprodukcije boja kako bi definirali promjene na bojama koje su najčešće kod realnih motiva. Na taj način omogućuje se predviđanje rezultata bilo korištenja različitih osvjetljenja prilikom fotografiranja ili pak drugih manipulacija na digitalnoj fotografiji koje je moguće provesti na računalu (dakako promjena formata zapisa spada u kategoriju upravo takvih manipulacija). Neke od boja koje su pokrivene ovom tablicom su primjerice ljudska koža (vodeći računa o dominantnim rasnim skupinama) pa sve do boje vedrog neba i sl. Uz 18 boja tablica sadrži i 6 akromatskih polja, odnosno bijelu, crnu i 4 neutralne sive.



Slika 3: Tablica boja s 24 polja

Koristeći digitalni fotografski laboratorij, konkretno Adobe Photoshop CC, izmjerene su L*a*b* vrijednosti svih 24 polja originalne tablice u JPEG formatu zapisa. Izmjerene vrijednosti korištene su kao referentne za računanje promjene boja deltaE2000 na uzorku iste tablice boja konvertirane u WebP format.

Tablica 1 prikazuje rezultate mjerenja kolorimetrijskih vrijednosti 24 polja u CIE L*a*b* sustavu boja izmjerenih na originalnom, referentnom uzorku pohranjenom u JPEG formatu. Pri tome tablica xy prikazuje rezultate mjerenja Lab vrijednosti na uzorku konvertiranom u WebP format, te dakako prikazuje i deltaE2000 odnosno definira razliku između istovjetnih boja na tablicama pohranjenim u drugačijim formatima. Kao što je vidljivo iz rezultata u tablici xy većina definiranih boja konvertiranih u WebP pokazuje malo odstupanje koje prema postavkama ovog rada i općenito procjene boja biva vidljivo

većinom stručnjacima u području, no ne predstavlja problem i ne mijenja bitno percepciju boja a time i motiva. Nešto su problematičnija ona polja koja pokazuju prihvatljivo odstupanje.

Tablica 1: Izmjerene Lab vrijednosti datoteke u WebP formatu

Br. polja	L	a	b	deltaE00ltaE00	tolerancija
1	38	14	12	2,2161	Prihvatljivo
2	66	15	17	0,6169	Malo odstupanje
3	51	-2	-22	0,3896	Malo odstupanje
4	44	-14	20	0,8128	Malo odstupanje
5	55	10	-24	0,4594	Malo odstupanje
6	71	-31	2	0,4349	Malo odstupanje
7	62	31	55	0,4756	Malo odstupanje
8	41	13	-42	0,7106	Malo odstupanje
9	52	43	15	0,3374	Malo odstupanje
10	32	21	-22	0,6567	Malo odstupanje
11	72	-22	54	0,758	Malo odstupanje
12	71	15	64	0,5073	Malo odstupanje
13	30	22	-51	0,8356	Malo odstupanje
14	55	-36	31	0,5397	Malo odstupanje
15	42	50	25	0,5988	Malo odstupanje
16	81	1	77	0,243	Malo odstupanje
17	52	47	-14	2,5279	Prihvatljivo
18	51	-22	-26	0,7243	Malo odstupanje
19	96	1	-1	0,2075	Malo odstupanje
20	81	1	-1	2,6028	Prihvatljivo
21	65	2	-2	3,0411	Veliko odstupanje
22	52	0	1	1,5523	Prihvatljivo
23	36	1	1	1,2685	Prihvatljivo
24	22	1	1	2,0849	Prihvatljivo

Iako takvo odstupanje ne mora u okvirima konvencionalne upotrebe predstavljati veliki problem ukazuje na neke probleme same konverzije, posebice ukoliko se uzme u obzir da se radi o boji kože, magenti i svim akromatskim poljima. Veće odstupanje vidljivo je na polju broj 21 koje je također dio akromatskih polja i iako je po definiciji to odstupanje prihvatljivo unatoč svojoj veličini naglašava probleme u reprodukciji boja istraživanog formata zapisa.

ZAKLJUČAK

Rezultati kolorimetrijskih mjerenja na uzorku dobivenom konverzijom standardizirane tablice boja pokazuju neke poteškoće vezane uz reprodukciju boja nakon konverzije u WebP format zapisa digitalne fotografije. Iako je nedvojbeno da ista konverzija smanjuje veličinu datoteka za prosječnih 30% (u neki slučajevima smanjenje je bilo i znatno veće) odmah se uočavaju problemi pri reprodukciji boje kože, reprodukciji magente i svih akromatskih polja. Upravo tu je najveća problematika takve konverzije i očekivanih rezultata ima li se na umu namjena za koju je predviđen WebP format – reprodukcija slika na internetu.

Obzirom da proizvođač WebP formata, Google, nastoji svojim utjecajem na globalnom internetskom tržištu osigurati njegovu dominaciju kao najčešće korištenog formata do toga bi moglo doći, doduše samo pod uvjetom da dođe do daljnjih poboljšanja u njegovim performansama. Neosporno je da veličinom datoteka WebP prednjači pred svim drugim formatima zapisa (naravno u okviru kvalitete koju nudi) no tvrdnje koje je moguće vidjeti od strane Google-a se pokazuju kao netočne. Problemi se uočavaju u području reprodukcije boja jer, iako većina njih ulazi u kategoriju prihvatljivih u odnosu na deltaE00, razlike su primjetljive upravo na boji kože te akromatskim poljima. Obzirom da boja svijetle kože i tamne kože drugačije reagiraju na konverziju i u tom se slučaju može govoriti o svojevrsnoj problematici kojom bi se trebalo dodatno pozabaviti obzirom da u slučaju primjerice portrete fotografije nije rijetkost upotreba upravo sjena za postizanja određenih vizualnih efekata. Istraživanja, dakako sličnih postupaka na JPEG zapisima, su pokazala kako i male izmjene u svjetlini i reprodukciji boja mogu imati jaki utjecaj na doživljaj fotografije.

LITERATURA

[1] Langford M., Bilissi E. (2011). *Langford's advanced photography*, Focal Press, London

[2] Solomon C., Breckon T. (2012). Fundamentals *of digital image processing*, WileyBlackwell, West Sussex

[3] Žeželj T., Mikota M., Matijević M., Reprodukcija boja aditivne i suptraktivne sinteze u WebP formatu. Zbornik radova=Proceedings. Zagreb: Hrvatsko društvo grafičara, 18. međunarodna konferencija tistarstva, dizajna i grafičkih komunikacija Blaž Baromić 2014., pp.

Web-1:https://developers.google.com/speed/webp/docs/webp_study – *WebP compression study*, 15.5.2014.

Web-2:http://developers.google.com/speed/webp/docs/riff_container?csw=1 – *WebP Container Specifications*, 15.5.2014.

Web-3:http://geeks.everything.me/2013/04/24/why-we-like-webp/ - *Why we like webP*, 15.5.2014.

MATERIJA BOJILA U PROŠIRENOJ INFRAREDESIGN STVARNOSTI
MATTER OF DYES IN THE EXTENDED INFRAREDESIGN REALITY

Ivana Žiljak Stanimirović[1], Klaudio Pap[1], Vilko Žiljak[2], Jana Žiljak Vujić[2]

[1] Sveučilište u Zagrebu Grafički Fakultet, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb
[2] Tehničko veleučilište u Zagrebu, Vrbik 8, 10000 Zagreb

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

INFRAREDESIGN® omogućava implementaciju individualiziranih grafičkih rješenja u proširenoj V-IR stvarnosti. Svaki materijal sa zadanim bojilima i tehnikama tiska daje sebi svojstvene rezultate. S razvojem IRD® metode i primjene na različitim materijalima dolazi do potrebe opsežnog eksperimentalnog rada u kojem se za svaki zadani materijal i bojilo postiže jedinstveno IRD® rješenje u kojem se blizanci bojila u vizualnom dijelu spektra V (400 – 700*nm*) poklapaju (ΔE<3), a različito se odazivaju u IR-u na vrijednosti Z (1000*nm*). Isti sastav bojila se na različitim materijalima kao što su papir, platno i prozirna folija može drastično razlikovati. Za svaku kombinaciju tiska, bojila i materijala na koji se tiska napravljene su iteracije s ciljem izjednačavanja blizanaca. Spektralnom analizom utvrđuje se smjer povećanja ili smanjenja jedne od procesnih komponenti iz procedure utvrđivanja IRD® blizanaca. Premda su programsko rješenje i RGB vrijednost za zadani blizanac na računalu isti, isti blizanci imaju različit ΔE u izvedbi na različitim materijalima što dokazuje potrebu za postavljanjem novih standarda u materiji bojila, materijala i njihovom odzivu u proširenoj IRD® stvarnosti.

Ključne riječi: *Infraredesign, materija bojila, IRD blizanci, proširena stvarnost*

Abstract

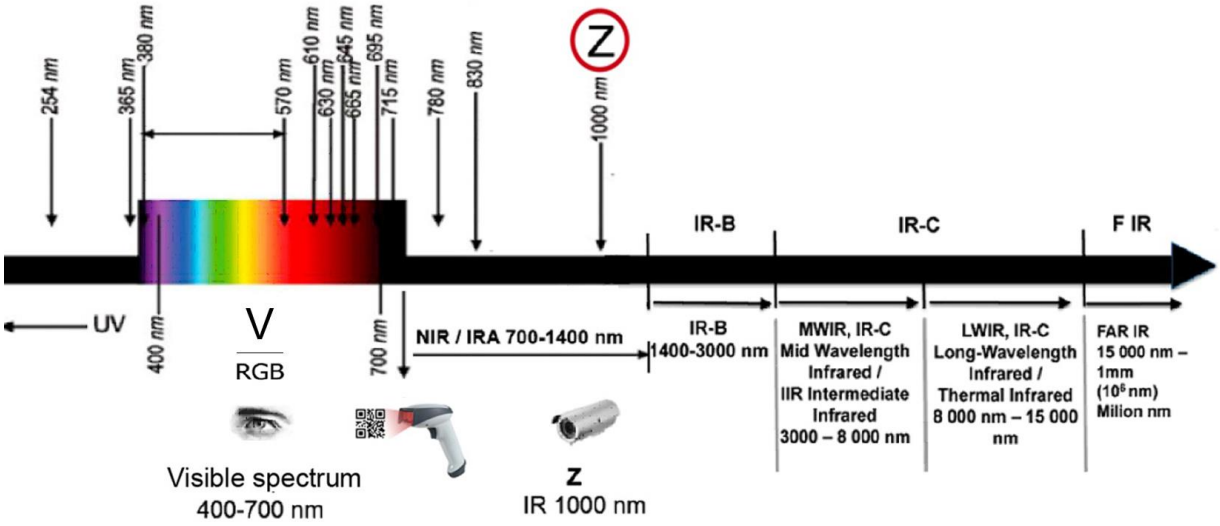
INFRAREDESIGN® enables the implementation of customized graphics solutions in an expanded V - IR reality. Each material with a specified dyes and printing techniques gives its own results. With the development of IRD® methods and application to different materials, a need of extensive experimental work is proposed, in which for an each given material and dye an unique IRD® solution is achieved; in this solution the twins dyes in the visual part of the spectrum V (400-700 nm) match (Δ<3), but they respond differently to IR in the value of Z (1000 nm). The same group of dyes can vary drastically on various materials such as paper, canvas and transparent foil. For an each combination of printing, dyes and printing material iterations were made with an aim of achieving the equal value of twins. The spectrum analysis is determined by the direction of increasing or decreasing of one of the process ink component in procedures of IRD® twins. Although the software solution and the RGB value for the each proposed twin in computer are the same, the same twins have different ΔE derived on different materials, which expresses the need for setting the new standards in a matter of dyes, materials and their reaction in an extended IRD® reality.

Keywords*: Infraredesign, matter of dyes, IRD twins, extended reality*

Corresponding author: Ivana Žiljak Stanimirović, ivana.ziljak.stanimirovic@grf.hr

UVOD

INFRAREDESIGN® je nastao razvojem istraživanja materije bojila i planiranjem skrivenih informacija konvencionalnim grafičkim tehnikama u vidljivom i bliskom infracrvenom spektru putem CMYK**IR** separacije [1]. Istraživanje se odnosi na mjerenja bojila i otisaka uključujući procesna i spot bojila za različite materijale i tehnike tiska. Prema **INFRARED**ESIGN® teoriji [2] koriste se svojstva apsorpcije svjetla tiskarskih bojila u dva spektralna područja: vizualnom (400 – 700 nm) i bliskom infracrvenom (700-1400 nm). Vrijednost Z je postavljena na 1000 nm [3] budući da sigurnosni sustavi za forezniku, provjeru i detekciju krivotvorina kao i infracrvene nadzorne kamere pokrivaju područje od 1000 nm (Slika 1.).



Slika 1: Spektar V, NIR, Z

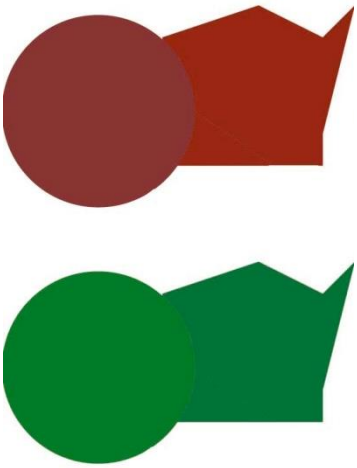
Izum **INFRARED**ESIGN® (**IR**D) je patentirano [4] originalno, jedinstveno rješenje koje omogućava stvaranje dvostrukih i skrivenih informacija na istom otisku [5]. Izum omogućava prošireno područje djelovanja u smislu skrivenih individualiziranih zaštićenih informacija [6], dvostrukih i skrivenih zaštitnih slika, poruka i kodova [7]. Radi se o dizajnu u proširenoj vizualnoj (V) – infrared (NIR-Z) stvarnosti u valnim duljinama od V 400 nm do Z 1000 nm. Dizajn dvostruke i skrivene slike primjenjuje se u području sigurnosnog tiska u zaštiti i individualizaciji dokumenata i vrijednosnica [8, 9, 10], na ambalaži u smislu obilježavanja proizvoda, na tekstilu [11], koži [12, 13] i na uniformama [14, 15]. Izvodi se u standardnim konvencionalnim tehnikama tiska (digitalni tisak [16], offset, flexo tisak [17]), na različitim materijalima (papir, platno, polipropilen) u jednom prolazu kroz tisak sa zadanim standardnim bojilima i procedurama bez dodavanja novih faza u postupku izrade.

INFRAREDESIGN® blizanci crvene i zelene boje

U ovom poglavlju prikazan je primjer blizanaca crvene i zelene boje za suhi toner digitalnog tiska OKI ES5431 na 120 gr mat papiru. Prilažu se dvije boje pod nazivom „crvena“ i „zelena“. Termin „boja“ odnosi se na osjetilni doživljaj boje što ga izaziva nadražaj mrežnice oka u vizualnom spektru (V). Termin „bojilo“ odnosi se na materiju i

apsorbciju elektromagnetskog zračenja određenih valnih duljina. Bojilo je materija koja apsorbira svjetlost u vidljivom dijelu spektra, ali ta ista materija apsorbira svjetlost i u drugim valnim duljinama što mjerimo instrumentalno i koristimo za kreiranje grafika, čovjeku nevidljivih a koje ipak postoje. Termin "IRD blizanac" odnosi se na dvostruko stanje V i Z bojila [18, 19]. U tom smislu uveden je termin infracrvena proširena stvarnost u dizajnu grafičkih proizvoda.

Na slici br. 2. su blizanci boja „crvena" i „zelena" koji se dijele na "V blizanac" kružnog oblika i „Z blizanac" nepravilnog oblika. Posebnost u planiranju sastava blizanaca vidi se pri projektiranju zelenog blizanca. U praksi projektiranja boja putem procesnih CMYK komponenti, boja zelenog tona sadrži cijan i žutu, a najčešće ne sadrži magentu u svom sastavu. Stvaranje blizanaca boja za IRD dizajn odstupa od tog pravila, te nalaže prisutnost svih triju C, M, Y komponenti u V stanju, s ciljem uvađanja crnog bojila u Z stanju.



Slika 2. Crveni i zeleni blizanci

U svrhu ovog rada, izmjerene su numeričke vrijednosti ΔE za blizance crvene i zelene boje. Izjednačavanje blizanaca u V spektru (400 - 700 nm) je izmjereno sa CMYK otisaka u sustavu Delta-E (ΔE) i iznosi 1.62 za zeleni blizanac i 2.40 za crveni blizanac što odgovara kriteriju jednakosti bojila IRD blizanaca. Numerička mjera ΔE vrijednosti izmjerena je uređajem SpectroEye „X-Rite". Svako bojilo i materijal na koji se tiska doprinosi stvaranju blizanaca na sebi svojstven način. Postupak traženja blizanaca je iterativno tiskanje sa podešavanjima međusobnih omjera procesnih bojila uz mjerenje vizualnog i infracrvenog stanja apsorpcije svjetla.

U Tablici 1. i 2. dati su koeficjenti pada procesnih C, M, Y komponenti crvenih i zelenih blizanaca u odnosu na prisutnost karbon crnog bojila za tisak sa suhim tonerom digitalnog tiska OKI. Koeficjent pada u C, M, Y separaciji je strmiji u niskim tonovima pojedinih komponenti. Teorija nalaže da su vrijednosti koeficjenta jednaki minus jedan uz porast crne komponente. Realni materijali i realna bojila su daleko od te vrijednosti. To nisu mala odstupanja već drastično velike razlike za različite materijale na koja se bojila nanose, kao i za različite vrste bojila. Zbog toga su razvijeni sustavi „IRD color setting" za svaku tehniku tiska, vrstu materijala i bojila. IRD sakrivanje traži visoku preciznost u projektiranju procesnih bojila kako naše oči ne bi vidjele onu sliku koja je

namijenjena detekciji u infracrvenom dijelu spektra. Sastav bojila crvenih i zelenih blizanaca za suhi toner digitalnog tiska OKI ES5431, 120 gr mat papir dati su u tablici 1. i 2.

Tablica 1:

Crveni blizanac	Cijan %	Magenta %	Žuta %	Crna %
V bliznac	42	86	87	0
Z blizanac	0	59	62	40
Koeficjent pada na **K**=40%	-1.05	-0.67	-0,62	

Tablica 2:

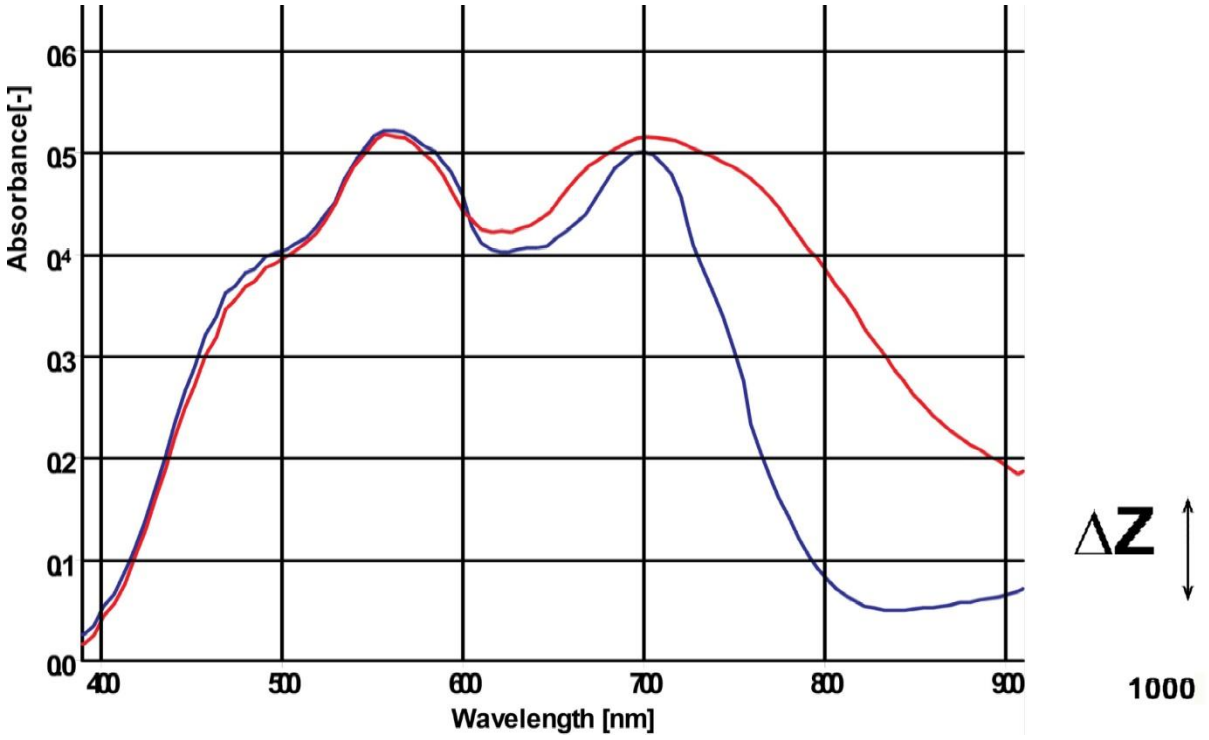
Zeleni blizanac	Cijan %	Magenta %	Žuta %	Crna %
V bliznac	85	35	96	0
Z blizanac	61	0	70	40
Koeficjent pada na **K**=40%	-0.60	-0.87	-0,65	

Dosadašnja primjena **INFRARED**ESIGN® (**IR**D) teorije proteže se od procesnog sastava bojila nastalih CMYK**IR** separacijom, zatim spot V/Z bojila te specijaliziranih zaštitnih bojila za ofsetni sigurnosni tisak koja uključuju UV, V i Z komponentu [20]. Osim V-Z stanja kao prošireno rješenje u zaštitnom tisku može se koristi se i deklarirano smeđe UV bojilo koje ima svojstvo apsorbiranja IR svjetla i „zamjenjuje" crno bojilo u IRD teoriji. S takvim bojilom je također moguće postići zeleni i crveni ton boje bez obaveznog dodavanja karbon crnog bojila, a s istovremenim odzivom u UV području na 254nm, 365 nm, te s odzivom na Z 1000 nm u bliskom infracrvenom dijelu spektra i proširen UV/ V/ Z dizajn od 254 nm – 1000 nm. U ovom radu naglasak je na mjerenju materije bojila V-Z blizanaca; V iz vidljivog dijela spektra (400-700 nm) i Z iz bliskog infracrvenog dijela spektra na 1000 nm.

Spektralna analiza IRD blizanaca

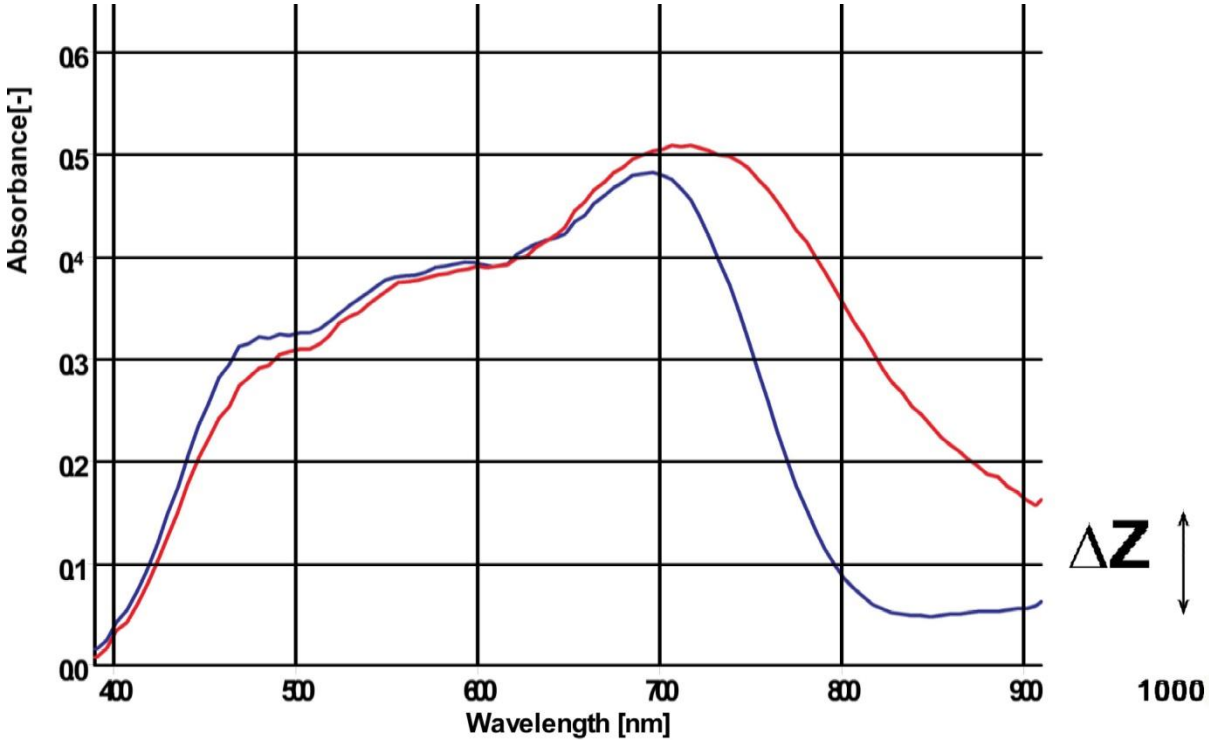
Spektralna analiza apsorpcije svjetla u rasponu od vizualnog (V: 400 - 700 nm) do bliskog infracrvenog spektra (NIR: 700 - 1000 nm) dokazuje „zadovoljavajuću jednakost" istog bojila u vizualnom spektru te razdvajanje blizanaca na 1000 nm - veličinu ΔZ što je prikazano na slici br. 3. U prostoru frekvencija iznad 700 nm dolazi do razdvajanja krivulja blizanaca. Apsorpcija V blizanca u NIR-u se strmo spušta, skoro do nulte vrijednosti na točki od 900 nm. Grafikon Z blizanca se sporije smajuje i ostaje na

vrijednosti 0.20 apsorpcije svjetla na 900 nm. Ta vrijednost se zadržava i dalje do Z točke na 1000 nm. Za IRD teoriju su značajna bojila čije molekule apsorbiraju valne duljine u bliskom infracrvenom području iznad 760nm. Prostor između 700 i 800 nm nazivamo prijelazno V-Z područje. Pod terminom Z bojilo podrazumijevamo bojilo koje apsorbira blisku infracrvenu svjetlost (NIR) u okolici od 1000 nm. Energija apsorpcije može se mjeriti instrumentima kao što su ZRGB kamera [21, 22], infracrvena kamera ili sofisticirani forenzički uređaj Projectina Docucenter 4500 [23] s kojim su izmjereni spektrogrami u ovom radu. V blizanac prema IRD teoriji je bojilo koje ne apsorbira Z valnu duljinu (minimum je manji od 0.05). Z bojilo apsorbira valnu duljinu Z (1000 nm, Z> 0.20). Razlika apsorbcije V i Z blizanca na 1000 nm označena je kao ΔZ koju registrira profesionalni forenzički uređaj Projectina Docucenter 4500. Prikazana je vrijednost ΔZ u rasponu od 700 do 900 nm (Slika 3).



Slika 3: Spektrogram crvenih blizanaca u vizualnom V i NIR spektru

Metoda spektralne analize daje smjernice za matematičke iteracije u pronalaženju blizanaca različitih bojila i materijala. Cilj stvaranja blizanaca V-Z bojila je postizanje dvostrukog V – IR stanja sto dokazuje razlika ΔZ na 1000 nm. V – Z blizanci omogućuju projektiranje dvostruke slike u proširenoj V-Z stvarnosti u grafičkim programskim jezicima. Razlikujemo V blizanac, koji predstavlja boju bez odziva na 1000 nm, sa vrijednosti Z minimum i Z blizanac ili „crnu Z boju“, boju s maksimalnim Z odzivom, Z maximum.



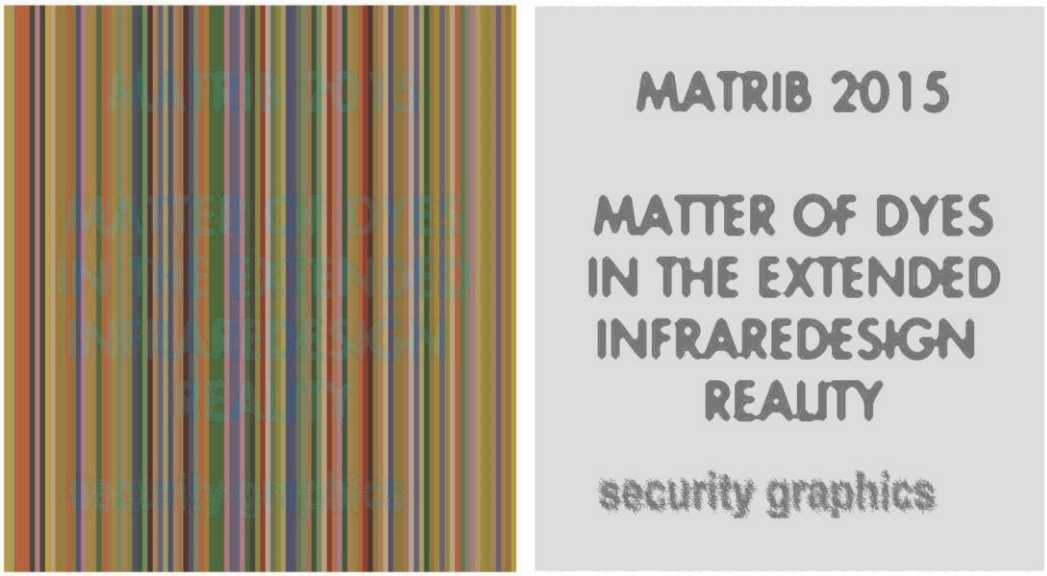
Slika 4: Spektrogram zelenih blizanaca u vizualnom V i NIR spektru

Zeleni i crveni blizanci imaju slične krivulje u NIR području. Njihove točke apsorpcije na 1000 nm su gotovo jednake. Infracrvena kamera će jednako prikazati grafike koje nastaju s tim bojilima što je uvjet za stvaranje kontinuiranog infracrvenog zapisa Z slike.

Unutar **INFRARED**ESIGN® patenta razvijena je teorija i praksa pronalaženja skale blizanaca najrazličitijih tonova boja sa izjednačenom Z vrijednosti. Skala izjednačenih Z blizanaca služi za postizanje kontinuiranog tona u Z spektru a različitih doživljaja boje u V spektru. Izjednačavanje blizanaca pojedinih bojila na različitim materijalima u vizualnom spektru je najzahtjevniji zadatak IRD prakse. Svako odstupanje od nejednakosti blizanaca će se vidjeti kao „izviranje“ slike koja je bila projektirana za odziv unutar bliskog infracrvenog spektra. Sakrivanje infracrvene informacije traži visoku preciznost projektiranja bojila gdje postavke za jedan tip materijala ne odgovaraju postavkama za neki drugi material (različite vrste papira, platna, polipropilena, svile i kože). Za ovaj rad provedena su testiranja istih crvenih i zelenih blizanaca unutar šarenih grafika na razlčitim materijalima (papir, platno, polipropilen) i tehnikama tiska (digitalni tisak suhi toner OKI ES5431 i digitalni tisak inkjet HP Designjet 5000) sa pripadajućim bojilima. Dokazano je da isti blizanac otisnut unutar istog sustava bojila na OKI printeru daje velika odstupanja ukoliko se otisne na različitim materijalima – papir, platno, folija. Posebno su drastične razlike ukoliko se isti blizanac otisne i sa drugim bojilima kao npr. na digitalnom tisku InkJet HP Designjet 5000.

Svojstva materijala u sustavu IRD blizanaca boja

Uspješno savladavanje skale **IR**D blizanaca boja prikazano na slici br. 5, otiskivanjem šarenih pruga u V spektru koje imaju ugrađenu tekstualnu informaciju na Z 1000 nm. Svaka boja ima dvostruko rješenje za CMYK**IR** tisak. Grafika koja se nalazi u Infracrvenom spektru na 1000 nm zadana je kao monokromatsko rješenje (Slika 5).



Slika 5: Šarena linijska V grafika sa ugrađenom Z informacijom „MATRIB 2015."

Na slici 5. prikazana je šarena linijska grafika u kojoj je dobro skrivena Z slika na 1000 nm kada se otisne na papiru s digitalnim OKI tonerom. Testiranje reprodukcije na istom toneru ali na različitim materijalima (papir, platno, folija) pokazalo je „izviranje" Z slike. Svaka promjena materijala zahtijeva projektiranje novog color setting-a, novih postavki boja za **IR**D otisak. **IR**D postupak i CMYK**IR** sparacija predstavljaju nov način ocjene „postavki boja" u proširenoj stvarnosti. Metoda ocjene IRD blizanaca je efikasna u zaštitnoj grafici jer i najmanja greška se manifestira u vizualnom spektru kao prodiranje slike koja je planirana kao sakriveni Z blizanac. Ovo je nov postupak u ocjeni kvalitete reprodukcije, izjednačavanja boja, čak i vizualno bez elektroničkih naprava. Ukoliko će reprodukcija slike 5 biti izvedena s nekim drugim bojilima u postupku krivotvorenja otiska, mi ćemo doživjeti lagano pojavljivanje i izviranje Z slike.

Dodavanje monokromatske „nevidljive slike" unutar doživljaja boja i proširene **INFRARED**ESIGN® stvarnosti uvedeno je s ciljem novih grafičkih rješenja primjene u zaštitnoj grafici, u označavanju na ambalaži, na tekstilu i dizajnu vojnih uniformi gdje je uobičajen standard komunikacije putem infracrveih kamera.

ZAKLJUČAK

INFRAREDESIGN® predstavlja jedinstveno rješenje u projektiranju grafike za proširenu stvarnost i dvostruki odziv u V i Z dijelu spektra. Uključuje potpuna znanja o materiji bojila, različitim tehnikama tiska te predstavlja novi smjer u dizajnu i grafičkoj reprodukciji. Skala V- Z blizanaca za svako pojedino bojilo, materijal i tehniku tiska

predstavlja jedinstven grafički alat u smislu projektiranja, otiskivanja, mjerenja i detekcije dvostruke slike. **IR**D otisak međusobno štiti dvije nezavisne V-Z informacije koje su spojene putem **IR**D blizanaca, programskim rješenjem u procesu projektiranja grafike na računalu. Jedna slika bez druge ne može opstati. Ovakve grafike sa dvostrukim V-Z stanjem ne mogu se skeniranjem razdvojiti s namjerom ponovne valjane V-Z reprodukcije. Prolaskom kroz RGB sustav dolazi do spajanja informacija, gubi se svojstvo dvostrukog stanja iz CMYK**IR** otiska. Za svaku promjenu materijala i bojila potrebno je izraditi potpuno nove V-Z blizance. Odstupanja za isto bojilo i istu tehniku tiska na različitom materijalu (papir, platno ili polipropilen) mogu biti od ΔE 1 do ΔE 15.

Preko „blizanaca boja i bojila“ dajemo novi smisao sustavu mjerenja jednakosti materije bojila. Dodana je vrijednost razlike u svojstvu apsorpcije infracrvenog svjetla na 1000 nm. Na taj je način proširena grafička tehnologija color managementa s vizualnog na bliski infracerveni spektar. Mjerenju ΔE je pridružena nova varijabla ΔZ. Za isti par bojila, prva veličina traži njihovu jednakost u vizualnom spektru, a druga veličina traži zadanu nejednakost u bliskom infracrvenom spektru na 1000 nm. Dvije varijable će dati dvije slike koje su međusobno prožete unutar iste grafike ali se svaka manifestira na sebi svojstven način u V ili Z dijelu spektra. Cilj je sakrivanje slikovnih informacija i stvaranje dvostruke slike, upravljanje grafičkom reprodukcijom u proširenoj **INFRARED**ESIGN® stvarnosti, te prepoznavanje razdvojenih reprodukcija u dva svjetlosna spektra putem ZRGB kamere.

LITERATURA

[1] V. Žiljak, K. Pap, I. Žiljak: "CMYKIR Security Graphics Separation in the Infrared Area", Infrared Physics and Technology, Vol. 52., No. 2-3, Elsevier B.V. (2009.), p. 62-69, ISSN 1350-4495 (CC, SCI, SCI-Expanded)

[2] K. Pap, I. Žiljak, J. Žiljak Vujić, “Image Reproduction for near Infrared Spectrum and the Infraredesign Theory”, Journal of Imaging Science and Technology, Vol. 54, No. 1, (2010), p. 1-9, ISSN 1062-3701 (CC, SCI, SCI-Expanded)

[3] V. Žiljak, K. Pap, I. Žiljak-Stanimirović, J. Žiljak-Vujić, “Managing dual color properties with the Z-parameter in the visual and NIR spectrum”, Infrared physics & technology, Elsevier B.V., Volume 55, Issue 4, (2012), p. 326-336, ISSN: 1350-4495. (CC, SCI, SCI-Expanded)

[4] Patent: “Infrared printing with process colors”, V. Žiljak, I. Žiljak, K. Pap, J. Žiljak-Vujić, P20080466A (2008), Croatian State Intellectual Property Office, European Patent Office, EP2165844, worldwide.espacenet.com

[5] V. Žiljak, K. Pap, I. Žiljak, “Infrared Hidden CMYK Graphics“, The Imaging Science Journal, Vol. 58, No.1, (2010), p. 20-27, ISSN: 1368-2199 (CC, SCI Expanded)

[6] J. Žiljak-Vujić,; I. Žiljak-Stanimirović; O. Međugorac; „Hidden information in visual and infrared spectrum, (2012.), Informatologia, Vol. 45, No. 2, p. 96 – 102, ISSN: 1330-0067 (Inspec, Scopus)

[7] I. Ziljak Stanimirovic**,** A. E. Politis, N. Stanic Loknar, K. Janko: *“The future of print, online and mobile media with use of individualized QR codes in V and NIR spectrum”,* 46th Annual IC

International Conference on Graphic Arts and Media Technology, Management and Education, Athens Greece (2014.), p. 71-78, ISBN 978-618-81734-0-8

[8] I. Žiljak, K. Pap, J. Žiljak Vujić, "The Print of the Double Picture and Infraredesign in the Space of the Security Graphics"; Proceedings of the 36th International Research Conference of IARIGAI, Advances in Printing and media technology, Stockholm, Published by the International Association of Research Organizations for Information, Media and Graphic Arts Industries, Darmstadt, Germany, (2009), p. 445-448, ISBN: 978-3-9812704-1-0

[9] I. Žiljak, J. Ž. Vujić, K. Pap, "Design of Security Graphics with Infrared Colours", International Circular of Graphic Education and Research Journal 2 (2009), p. 24-31, Published by the International Circle of Educational Institutes for Graphic Arts, Technology and Management, Moscow State University of Printing Arts, Moscow, Russia, ISSN 1868-0712

[10] J. Žiljak Vujić: "Sigurnosna grafika, individualizacija vrijednosnih papira i rasterski modeli", Tehničko veleučilište u Zagrebu", (2014.) p: 180, ISBN: 978-953-7048-33-4

[11] I. Žiljak, K. Pap, J. Žiljak Vujić: "Infrared Design on Textiles as Product Protection", Tekstil, Vol. 58, No. 6, (2009.), p. 239-253, ISSN 0492-5882 (SCI Expanded, IF 0.050)

[12] V. Žiljak, J. Akalović, J. Žiljak Vujić: „Upravljanje bojilima na koži u vizualnom i infracrvenom spektru", Tekstil: časopis za tekstilnu tehnologiju i konfekciju, Vol. 60 No. 8; (2011), p. 355-363 (SCI-Expanded, Pascal, PIRA, Scopus, IF0.086)

[13] I. Žiljak Stanimirović, I. Akalović, J. Žiljak Vujić: "Design and Print of Hidden Information on Leather with Spot Inks That Have Known Z Factor", 16th International Conference on Printing, Design and Graphic Communications Blaž Baromić 2012, Senj, Hrvatska; (2012.) p. 479-490, ISSN:1848-6193, ISBN: 9771848169006

[14] Ivana Ž.Stanimirović, Jana Ž. Vujić, Nikolina Stanić Loknar, „Marking of the camouflage uniform for visual and near infrared spectrum" Technics Technologies Education Management, Vol. 8, No3 (2013), p. 920-927, ISSN 1840-1503

[15] Glogar, M. I.; Žiljak Stanimirović, I.; Parac – Osterman, Đ.: "The New Smart Elements of Military Camouflage Design in VIS and NIR Spectrum", Book of Proceedings of 13th International Izmir Textile and Apparel Symposium, Akcakoca, E. P.; Cay, A.; Okan Arikan, C.; Duran D.; Bedez Ute, T.; Ertekin, M.; Ertekin, G.; Samli, E.: (Eds), Izmir, Turkey (2014.), ISBN 978-605-338-043-6, pp. 327 – 332

[16] A. Bernašek, J. ŽiljakVujić, V. Uglješić: "Vizualni i infracrveni spektar za bojila digitalnog tiska", Polytechnic and Design, Vol 2. No 2. 2014. TVZ, ISSN 1849 – 1995

[17] M. Friščić, I. Žiljak Stanimirović, J. Žiljak Vujić: "Infrared Technology In Flexographic Printing With Spot Colors",16th International Conference on Printing, Design and Graphic Communications Blaž Baromić 2012, Senj, Hrvatska; (2012.), p. 503-512, ISSN1848-6193, ISBN 9771848169006

[18] I. Žiljak Stanimirović, J. Žiljak Vujić, M. Matas: "Infrared Colorants as Twins for Security Printing of Documents and Securities", 45th Conference of the International Circle of Educational Institutes for Graphic Arts Technology and Management (IC),Toronto, Canada (2013.), p. 28-35. ISSN1868-0712

[19] D. Agić, I. Žiljak Stanimirović, A. Agić; „Appliance of twins as a way for achieving secure hidden imagein infrared technology“, Polytechnic & Design Vol. 2, No. 2, 2014.; p: 143 - 152, ISSN 1849-1995

[20] I. Žiljak Stanimirović, J. Žiljak Vujić, B. Morić, M. Rudolf: „Security printing with colorant control in the UV, Visual and INFRARED spectrum“, TTEM Technics Technologies Education Management, Vol. 8, No.2, (2013.) p. 480-485, ISSN 1840-1503 (SCI Expanded, SCOPUS, EBSCO: Education Research Index, Index Copernicus)

[21] V. Žiljak, K. Pap, I. Žiljak Stanimirović, “Development of a Prototype for ZRGB Infraredesign Device”, Technical Gazette, Vol.18, No.2, (2011), p. 153-159, ISSN: 1330-3651 (SCI-Expanded, IF 0.083)

[22] Patent: “Dual detection ZRGB apparatus”, V. Žiljak, I. Žiljak, K. Pap, J. Žiljak-Vujić, P20100451A

[23] Projectina Docucenter 4500, Operation manual, Projectina AG, Switzerland, http://forensictechnology.com/projectina/

USPOREDBA MIKROSTRUKTURE LJUŠTURE OGRCA I PRILJEPKA

COMPARISON OF MICROSTRUCTURE OF THE ADRIATIC MONODONTA AND THE MEDITERRANEAN LIMPET

Irena Žmak, Suzana Jakovljević, Marija Bernat

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Rad prikazuje usporedbenu analizu mikrostrukture dviju jadranskih školjaka, koje obje pripadaju u skupinu morskih puževa. Iako su te školjke iz razreda puževa (lat. Gastropoda) u koljenu mekušaca, one imaju znatno različitu mikrostrukturu. Detaljna mikrostrukturna analiza pokazala je da je struktura ljušture ogrca uglavnom sastavljena od sedefa. S druge strane, ljuštura priljepka građena je od poprečno lamelarne strukture gotovo po cijelom poprečnom presjeku. Prosječne izmjerene debljine aragonitnih pločica su 0,454 μm, odnosno 0,360 μm kod ogrca, odnosno priljepka.

Ključne riječi: *prirodni materijali, ogrc, priljepak, mikrostruktura*

Abstract

The paper presents and compares the results of microstructural analysis of two different Adriatic Sea shells, both belonging to the species of sea snails, namely the Adriatic Monodonta and the Mediterranean limpet. Although both seashells are coastal marine gastropod molluscs, they do have a very distinctive microstructure. The detailed microscopic analysis has shown that the Monodonta consists mainly of nacre. On the other hand, the limpet's shell showed a crossed-lamellar microstructure, which extends through almost the whole cross section of the shell. Average measured aragonite layers thicknesses are 0.454 and 0.360 um in Monodonta and limpet shell, respectively.

Keywords: *natural materials, Monodonta, limpet, microstructure*

Corresponding author: Irena Žmak, irena.zmak@fsb.hr

INTRODUCTION

Biological systems are self-assembled organized structures, all with a wonderfully detailed, economic and well-adjusted microstructure. The different structures have been developed in nature through billions of years. The study of the structure of natural materials is currently a very attractive scientific discipline. The development of the so-called biomimetic materials is based on the inspiration from nature, where the principles copied from the nature are used in developing novel materials and composites.

Biological organisms produce composites that are organized in terms of composition and structure, containing both inorganic and organic components in complex structures. They are hierarchically organized at the nano, micro, and meso levels. [1]

One of the most studied seashells is abalone (lat. Haliotis rufescens), which belongs to the species of marine snails of the genus Haliotis. The abalone shell is made up from layers of thin $CaCO_3$ plates. The size of the plates is about 500 nm [2] and the crystal form of $CaCO_3$ is called aragonite. The plates are joined by a much thinner organic component layer.

The mechanical response of the abalone shell is correlated with its microstructure and damage mechanisms. The mechanical response is found to vary significantly from specimen to specimen and requires the application of Weibull statistics in order to be quantitatively evaluated. In quasi-static and dynamic compression and three-point bending tests the abalone shell showed orientation dependence of strength. The compressive strength when loaded perpendicular to the shell surface is approximately 50 % higher than parallel to the shell surface. The compressive strength of abalone is 1.5–3 times the tensile strength. This differs significantly from the technical ceramics where the compressive strength is usually an order-of-magnitude greater than the tensile strength. Crack deflection, delocalization of damage, plastic microbuckling (kinking), and viscoplastic deformation of the organic layers are the most important mechanisms contributing to the unique mechanical properties of this shell. [3]

The Vickers micro-hardness of different sea shells has been studied as a function of the indentation load. The Adriatic Sea seashells abalone (lat. Haliotis tuberculata), smooth clam (lat. Callista chione), and warty venus (lat. Venus verrucosa) were analysed, and the results showed that the measured micro-hardness does depend on the load, which indicates the influence of the indentation size effect. The best correlation between measured values and proposed models has been achieved by using the modified proportional specimen resistance model. [4, 5]

A recent study of the organic inter-lamellar layers, mesolayers and mineral nanobridges in abalone nacre has estimated the tensile strength of the organic interlayer at 2 MPa. The tensile strengths of the abalone nacre parallel to the tablet layer is 100–150 MPa, while perpendicular to the tablet layer is 3–5 MPa. Thus, the resistance of the organic nanolayer and mesolayer contribute little to the overall strength. Their primary purpose is to subdivide the aragonite matrix and thereby control the crack propagation path. [6]

Figure 1 shows the four basic types of sea shells microstructure (Web-1). These are:

1. Fibrous Prismatic
2. Nacre
3. Simple prismatic
4. Crossed lamellae

Nacre is also called the mother-of-pearl, because its crystalline structure is similar to the smooth surface and has similar visual effect as those observed in natural pearls. Different seashells have different microstructure of the inner and outer layer depending on the seashell's size, natural habitat, mollusc class etc. A very interesting example is the noble pen shell or fan mussel (lat. Pinna nobilis), which on the inner layer of the narrow part has a nacreous structure composed of aragonite platelets surrounded with an organic phase, and on the outer layer a polygonal prismatic structure with a high length/thickness ratio of the column crystals. [7]

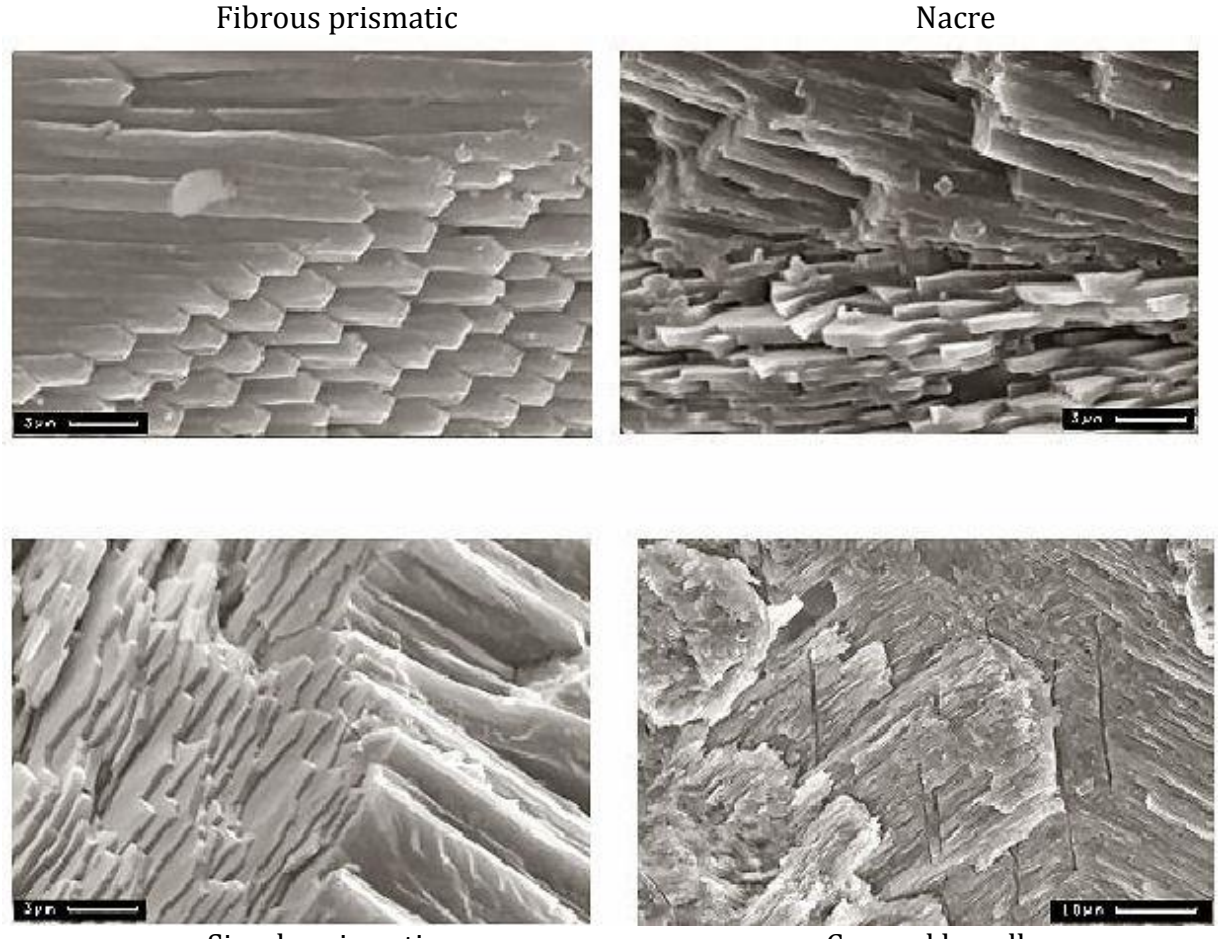


Figure 1: Four basic types of microstructure of sea shells (Web-1)

MATERIALS AND METHODS

The presented research shows the results of microstructural analysis of two resembling types of sea shells: the Adriatic Monodonta (lat. Monodonta turbinata) and the Mediterranean limpet (lat. Patella caerulea).

The Monodonta and the limpet both belong to the species of sea snails, which are coastal marine gastropod molluscs. Since these seashells belong to the group of sea-snails, they live in shallow sea and are able to move.

Monodonta turbinata is widespread in the upper layers of the littoral zone of the Adriatic Sea. The sea snail shell is solidly built and is spirally twisted the form the top to the outside of the spiral. It grows up to 4 cm, and its weight is up to 15 g. The average weight of the animal is 5 g. It inhabits the whole Adriatic Sea on the rocky sea shore. Figure 2 represents Monodontas as viewed from different angles (Web-2).
The abundance of this species testifies to its adaptation to different environmental conditions. Due to periodical change of water and air, sharp temperature drops, surf impact, and water desalination because of precipitation, the environmental conditions are complicated and variable. According to observations, Monodonta turbinata easily survives in these conditions, enduring long drying, very high temperatures, desalination, and water pollution. In the tidal zone, the massive shell is one of the most important adaptations. It protects the body from wave crashes and water loss and prevents superheating of body in summer and freezing in winter [8].



Figure 2: The Adriatic Monodonta (Web-2)

The Monodonta was compared to the microstructure of the common Mediterranean limpet (lat. Patella vulgate). Figure 3 presents the inside and the outside surface of the Mediterranean limpet or Patella (Web-3). The limpet grows up to a length of 70 mm, and has a weight up to 50 g. The average specimen is about 50 mm in diameter. It lives in shallow wasters attached to the rocky sea shore.
Limpets also experience harsh environmental conditions in their natural habitat, including temperature fluctuations, high pressures, variable pH, low and variable oxygen concentrations, normally toxic levels of sulfides and heavy metals, and various mechanical predatory attacks. Nanoindentation was used to locally determine the mechanical properties of the limpet's aragonite-based shell and was found the indentation stiffness of 70 GPa, and indentation hardness values of 2 GPa [9].



Figure 3: Mediterranean limpet or Patella (Web-3)

The structures of Monodonta and the limpet were analysed using the scanning electronic microscope TESCAN VEGA TS5136LS with EDS. The specimens that are to be analysed using this type of device should have at least some electrical conductivity, which inorganic components of the dried seashells do not have. Therefore, the specimens had to be coated with an electrically conductive media. A thin layer of the palladium-gold alloy was applied using the sputter coating method, which is a physical vapour deposition (PVD) method of depositing thin films by sputtering. Sputtering ejects the atoms from the solid material due to bombardment of the material by energetic particles. [10]

The investigated surfaces were obtained by cracking the seashells manually. Figure 4 shows the actual investigated Monodonta and the location where the shell was cracked and analysed. It was observed that the shell of Monodonta was quite brittle and it was not difficult to obtain a uniform cross section.

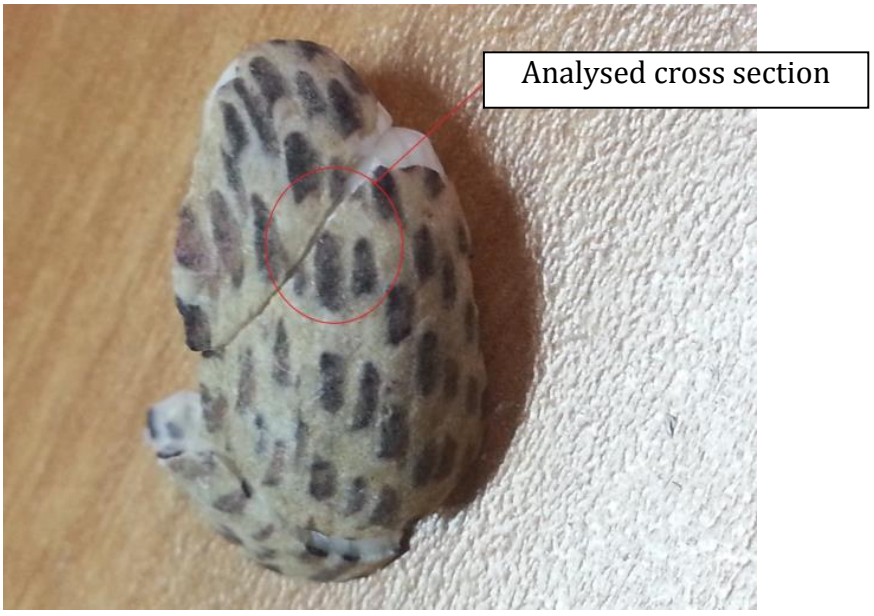


Figure 4: The macro view of the Monodonta with the analysed location indicated

On the other hand, the much thinner limpet shell was much more difficult to crack. Figure 5 shows the macro view of the limpet with the analysed location indicated.



Figure 5: The analysed part of the Mediterranean limpet

RESULTS

After a detailed microscopic analysis it was found that the Monodonta consists mainly of nacre, around 90 % by volume. Monodonta showed the structure of thin uniform aragonite plates. Figure 6 b shows the fine arrangement of the platelets in the inner surface using a magnification of 9050 times.

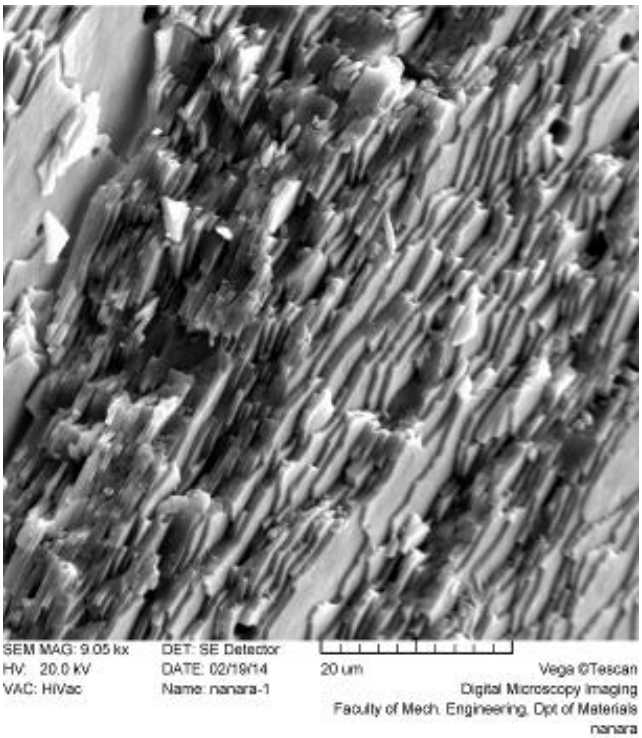


Figure 6: Inner surface of the Monodonta

The remaining part of the Monodonta sea snail shell belongs to the outer thin layer, which is dotted on the macroscopic scale. This part of the sea shell has the crossed lamellae type of microstructure, as can be seen on Figure 7.

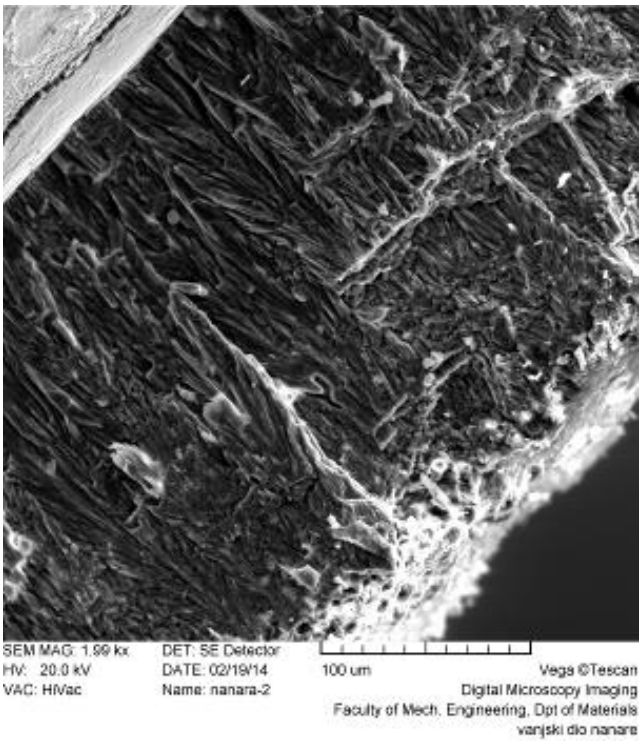


Figure 7: Outer surface of the Monodonta

Figure 8 shows the thickness measurement data of the aragonite platelets in Monodonta, with the applied magnification level of 28140 times.

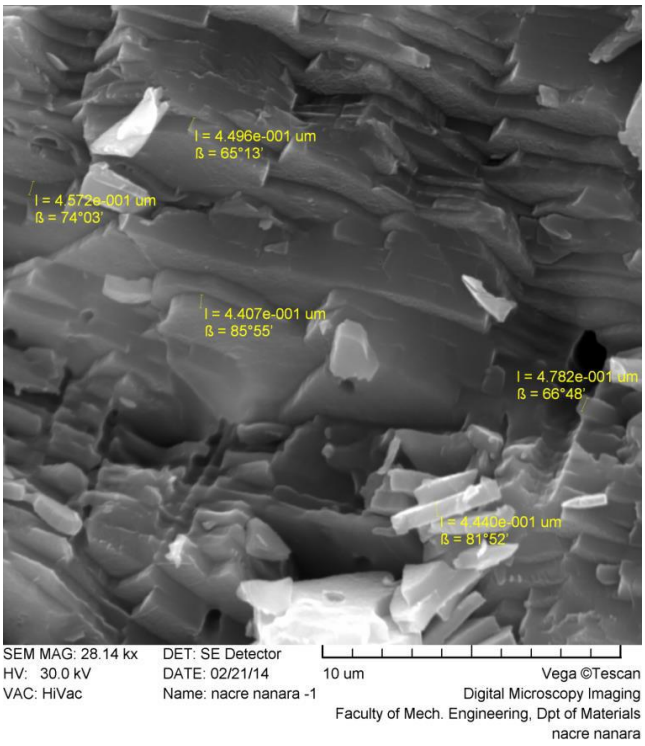


Figure 8: Measurement of the aragonite platelet thickness in Monodonta

The study of the microstructure of the limpet has shown that the limpet shell possess a crossed-lamellar microstructure, with all the lamellae oriented under the same angles. Furthermore, it was interesting to notice that this microstructure extends through the whole cross section of the shell. Figure 9 shows the microstructure on the very inner edge (bottom low part of the image), using a large magnification (2520 x).

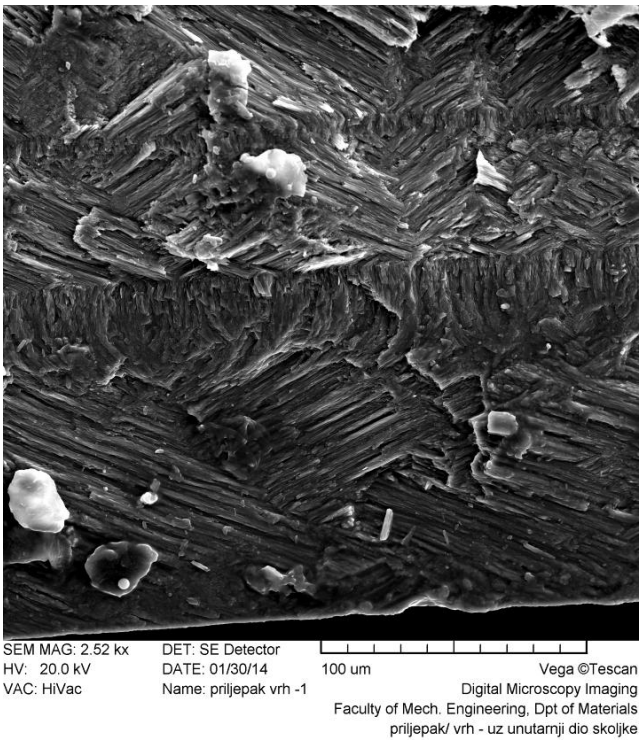


Figure 9: The microstructure of the inner surface of the Mediterranean limpet

Figure 10 presents the microstructure of the Mediterranean limpet as seen on the outer surface (945 x).

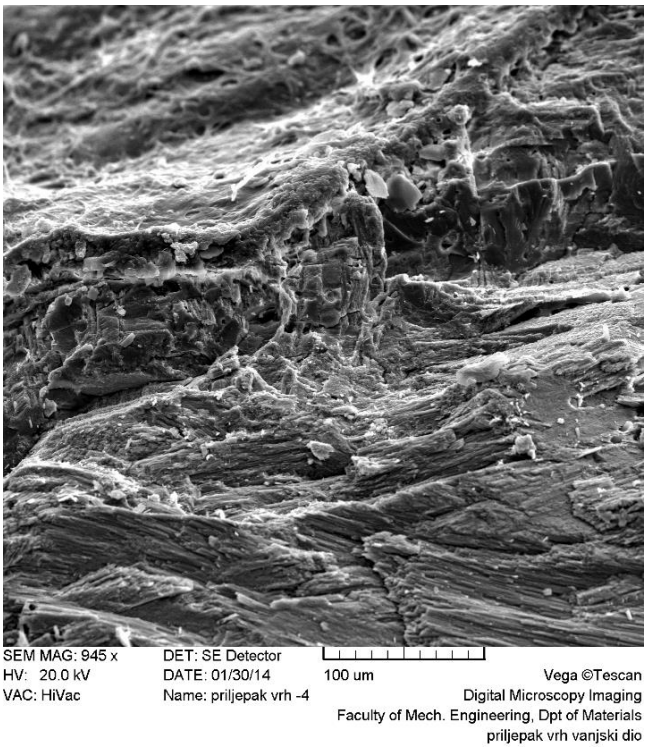


Figure 10: The microstructure of the analysed Mediterranean limpet (945 x)

It is easy to conclude that the structure of the limpet is crossed-lamellar throughout the shell cross section. Since the limpet's shell is not spiral as in a typical snail, nor it is of bivalve seashell type, it is really quite peculiar. Figure 11 shows the thickness measurement data of the aragonite platelets in limpet, with the applied magnification level of 8060 times.

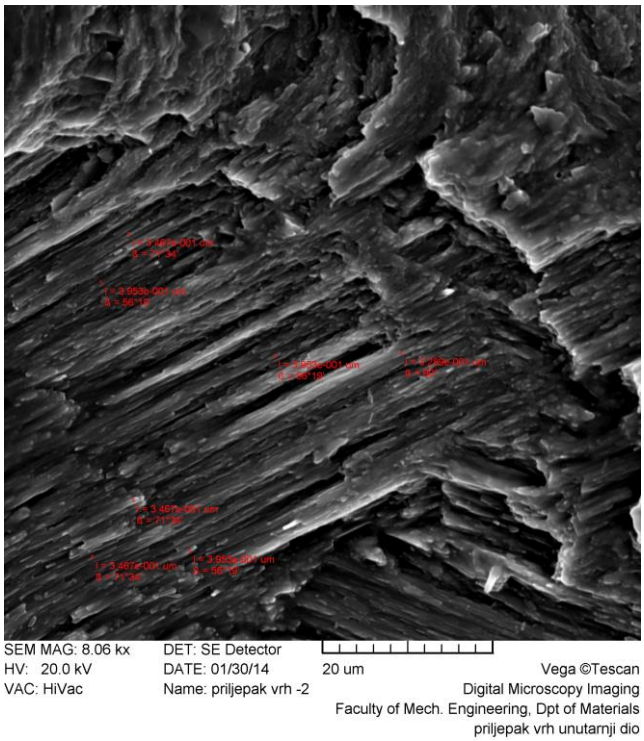


Figure 11: Measurement of the aragonite platelet thickness in limpet

The aragonite platelets thickness measurements for the Monodonta and the limpet are summarized in Table 1. The mean, standard deviation and the standard error of the mean after adjusting for a small sample size are also given in the table.

Table 1: The aragonite platelets thickness in Monodonta and limpet

	Aragonite layers in:	
	Monodonta	**Limpet**
Measured thickness, um	0.4496	0.3467
	0.4572	0.3953
	0.4407	0.3289
	0.4782	0.3467
	0.4440	0.3467
Mean	0.45394	0.359933
Standard deviation	0.014934	0.028249
Standard error of the mean	0.0066787	0.0115326

The measured values of aragonite crystal thicknesses are comparable to the typical literature values of ~0.5 um of thickness [11]. Figure 12 presents a diagram with the average measured thickness of Monodonta and limpet in um, with the added standard error bars of plus/minus one standard deviation.

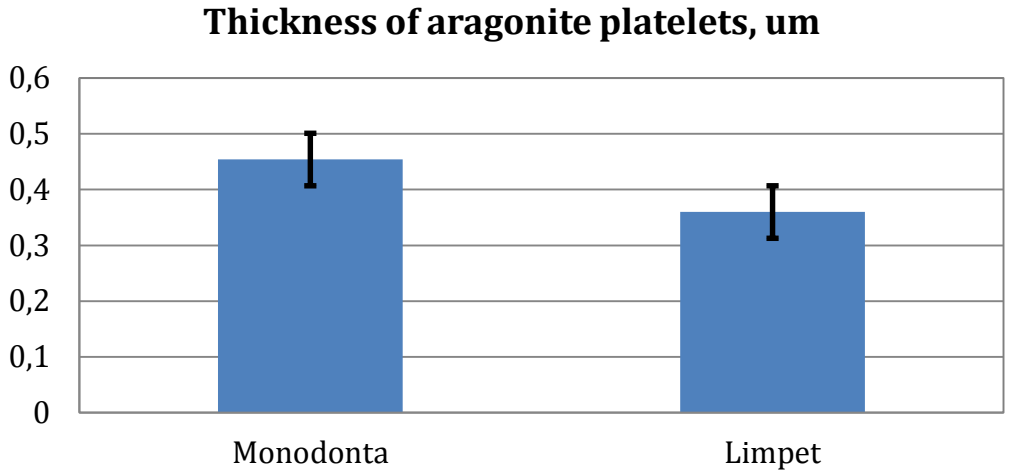


Figure 12: Compared thickness of aragonite platelets in Monodonta and in limpet

CONCLUSION

Adriatic Monodonta and the Mediterranean limpet both belong to the species of sea snails.

Monodonta's microstructure consists mainly of nacreous structure, with layers of parallel thin aragonite platelets. Considering the smooth and small radii of the Monodonta's shell it seems reasonable to construct such a spiral structure using only flat parallel building elements. This spiral structure can be compared to the man-made spiral structures such as for example the entirely self-supporting stair cases, which are made without any central pillar for the stability.

The limpet, although being also a sea-snail, is characterised by a completely different microstructure, i.e. cross-lamellar. As seen on the macroscopic level, the limpet is purely conical. It can be concluded that the best way to achieve such a macroscopic architecture in nature is to align many levels of lamellae in crossed directions. This way the building elements act as they are supporting one another.

The thicknesses of the layers also differ significantly, with the limpet having much tinier platelets. The presumed reason for this phenomenon is the greater hardness of the limpet compared to the Monodonta, which will be investigated in the further research.

REFERENCES

[1] Meyers, M. A., Chen, P.-Y., Yu-Min Lin, A., Seki, Y., Biological materials: Structure and mechanical properties, Progress in Materials Science 53 (2008), pp. 1–206.

[2] Growth and structure in abalone shell, Materials Science and Engineering: A, Volume 390, Issues 1–2, 15 January 2005, pp. 27–41.

[3] Menig, R., Meyers, M. H., Meyers, M. A., Vecchio, K. S., Quasi-static and dynamic mechanical response of Haliotis rufescens (abalone) shells, Acta Materialia, Volume 48, Issue 9, 29 May 2000, pp. 2383–2398.

[4] Filetin T., Šolić S., Jakovljević S., Microhardness of the nacreous and prismatic seashell's structures. Zbornik radova = Proceedings. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, MATRIB 2010, 2010, pp. 95-103.

[5] Filetin T., Šolić S., Žmak I., The indentation size effect on the microhardness of sea mollusc shell structures, Materialprufung, 1-2, 2011, pp. 48–53.

[6] Lopez, M. I., Meza Martinez, p. E., Meyers, M. A. Organic interlamellar layers, mesolayers and mineral nanobridges: Contribution to strength in abalone (Haliotis rufescence) nacre, Acta Biomaterialia, Volume 10, Issue 5, May 2014, pp. 2056-2064.

[7] Filetin, T., Žmak, I., Šolić, S., Jakovljević, S., Microhardness of Mollusc Seashell Structures, Proceedings of International Conference on Innovative Technologies IN-TECH, Kudlacek, J., Barisic, B., Velay, X., Ohkura, K. (ed.). Prague, 2010, pp. 95-97.

[8] Alyakrinskaya, I. O., Some adaptations of Monodonta turbinata (Born, 1780) (Gastropoda, Prosobranchia, Trochidae) to feeding and habitation in the littoral zone, Biology Bulletin, February 2010, Vol.37, Issue 1, pp. 63-68.

[9] Yao, H., Ortiz , C., Structure and properties of the shell of the hydrothermal vent limpet Lepetodrilus cristatus, Symposium TT: Nanobiotechnology and Nanobiophotonics-Opportunities and Challenges, Boston MA, 2009.

[10] Behrisch, R. (ed.) Sputtering by Particle bombardment: Springer, Berlin, 1981.

[11] Bertini, I., Biological Inorganic Chemistry: Structure and Reactivity, University Science Books, 2007.

Web sites:

Web-1: http://malacsoc.org.uk/the_Malacologist/BULL48/forum48.htm, consulted on 20 May 2015.

Web-2: http://www.gastropods.com/2/Shell_2212.shtml, consulted on 23 May 2015.

Web-3: http://www.cim.irb.hr/akvarij/stanovnici-akvarija/, consulted on 23 May 2015.

TOPLINSKA SVOJSTVA KOMPOZITA OD OTPADNOG PAPIRA
THERMAL PROPERTIES OF WASTE PAPER COMPOSITES

Irena Žmak, Karlo Kupres, Josip Župan

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Rad opisuje proizvodnju, analizu toplinskih svojstava i moguću primjenu kao građevinski materijal kompozitnog materijala dobivenog od otpadnog papira. Motivacija za ovu vrste istraživanja je svakim danom sve veća potreba za građevinskim materijalima koji imaju zadovoljavajuća toplinska, odnosno izolacijska svojstava, niske troškove proizvodnje, a istovremeno koji su ekološki prihvatljivi. Opisani kompozitni materijal je proizveden miješanjem polivinil-acetata (PVAc), koji je činio matricu kompozitnog materijala, te komadića starog papira kao ojačala. Ispitivana su sljedeća toplinska svojstva: toplinska vodljivost, specifični toplinski kapacitet i toplinska difuzivnost. Izmjerena toplinska svojstva kompozita od otpadnog papira usporediva su s toplinskim svojstvima drveta.

Ključne riječi: *Otpadni papir, kompoziti, recikliranje, toplinska vodljivost, izolacija, građevinski materijal*

Abstract

The paper describes the production, thermal properties analysis and possible application as a structural material of waste paper composites. The main reason for doing this kind of research is the daily growing need for materials which give acceptable heat insulating characteristics, have low productions costs, and at the same time are environmentally friendly. The described composite material is produced by mixing polyvinyl acetate (PVAc) as a matrix with shredded waste paper as reinforcement. Analysed thermal properties are: thermal conductivity, specific thermal coefficient, and heat propagation. It is concluded that the thermal properties of the waste paper composite are comparable to the thermal properties of wood.

Keywords: *Waste paper, composites, recycling, thermal conductivity analysis, insulation, structural materials*

Corresponding author: Irena Žmak, irena.zmak@fsb.hr

INTRODUCTION

Energy efficiency is considered as a top priority in all engineering fields. World reserves and resources are already significantly exploited and there is a huge need for preservation of the existing resources. Such process of preservation can be partly accomplished by recycling of materials since plenty of used products contain materials that are still suitable for the same or for different applications.

One of those kinds of products is newspapers. If collected separately, old newspapers are an important source of potentially high-value resources that can be used to produce new products. These products can be for example newspapers from recycled paper. Unfortunately, paper is not a material that can be recycled more than three times consecutively because cellulose fibres become shorter every time a recycling process is done, which results in reduced paper strength. When recycled paper reaches this point, it is practically useless for further application in the same field, so a different approach is needed in order to take care of the paper which is at the end of its lifecycle. Figure 1 shows the flow chart of the paper lifecycle, as presented by the authors of this paper.

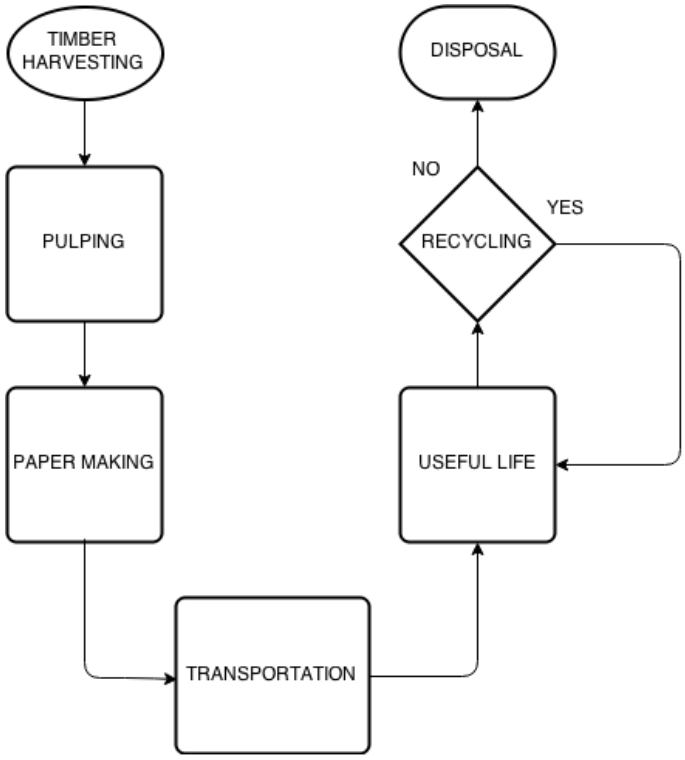


Figure 1: Flow chart of paper life cycle

For example, recent research work has shown the use of paper for producing cellulose reinforced polypropylene composites. Virgin copy, filter and newspaper were used as reinforcements for producing composites with varying paper content. The influence of paper type and content on the mechanical and physical properties of the laminates was investigated. [1]

Previous researches show that waste paper can be used as additive in concrete blocks for house construction. [2, 3] In Figure 2 it is clearly visible that concrete blocks with waste paper as an additive have lower thermal conductivity when the amount of the

waste paper pulp content is increased. Such phenomena occur because the waste paper is basically fine shredded wood and wood itself has pretty much low thermal conductivity. The more waste paper is added to the mixture, the lower thermal conductivity is. [2]

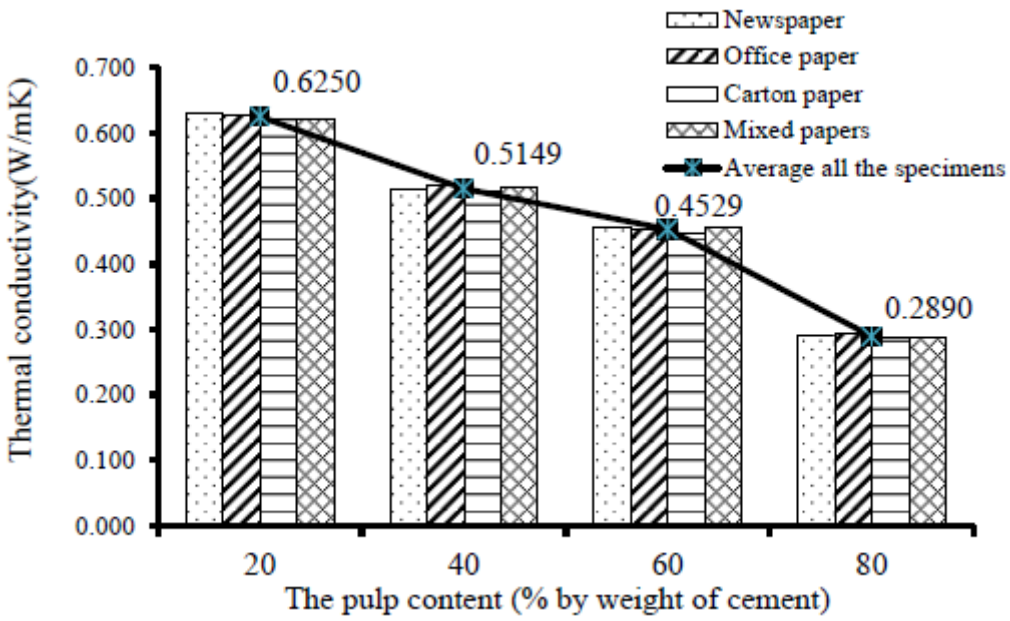


Figure 2: Thermal conductivity of composites versus the waste paper pulp content for different types of recycled paper [2]

The International Standard ISO 13788 establishes a calculation procedure for the determination of hygrometric characteristics of building components and materials, assuming that the influence of moisture content on the thermal field across walls, ceilings, and roofs may be neglected. However, condensed water increases the effective thermal conductivity of building materials, thus modifying the temperature profiles across the building envelope. [4] Tables 1 and 2 present some typical values of thermal diffusivity and thermal conductivity of building materials.

Table 1: Thermal diffusivity of building materials [5]

Material	Thermal diffusivity 10^6 [m^2/s]
Concrete	**1**
Glass	**0.9**
Wood	**0.15**
Brick	**0.6**
EPS, XPS	**1.2**
PMMA	**0.1**

Table 2: Thermal conductivity of building materials (Web-1)

Material	Thermal conductivity [W/(m·K)]
Glass	**0.93**
Marble	**3.00**
Plaster lightweight	**0.16**
Roof tile	**0.84**
Timber blocks	**0.14**
Expanded polystyrene	**0.030-0.038**
Glass mineral wool	**0.031-0.044**
Polyurethane	**0.022 –0.028**
Rigid polyurethane	**0.022-0.028**
Rock mineral wool	**0.034 –0.042**

Although the insulation in buildings has a primary importance for thermal insulation, insulating building materials often need to give also acoustic insulation, fire resistance, and impact or vibrational insulation. The best insulation material is often chosen based in its ability to satisfy many of these functions at the same time.

POLYMER MATRIX – WASTE PAPER REINFORCEMENT COMPOSITE

Previously described paper composites, with some properties presented on Figure 2 are ceramic matrix composites, with the ceramic reinforcement and with the waste paper as an additive/filler. A different approach should be used in polymer matrix composites with waste paper as reinforcement, which have been studied in this paper.

Polymer matrix for waste paper can be any commercially available polymer which has the processing temperature below 200 °C. The main reason for this lays in the thermal degradation of the waste paper which occurs as the temperature approaches this value. This criterion resulted in a wide variety of polymers to be used as the matrix, such as PP (polypropylene), PE (polyethylene) high density and low density, HIPS (high-impact polystyrene) and others. [6]

One of the major disadvantages of using thermoplastics as matrix is the process cost. Two main issues arise when producing composites with thermoplastic matrix: an injection moulding machine or extruder and a mould are needed, which are both quite expensive. Furthermore, the mould can be only be used for one type of product. In order to manipulate polymers such as PP, PE and HIPS, they need to be brought to the liquid state which is only possible by melting them using a high temperature. After the polymer is melted and put in the mould, the solidification starts by cooling.

One method of bypassing high-temperature processes is using dispersed polymeric solutions such as polyvinyl acetate or shortened PVAc. Unlike PP, PE and HIPS, PVAc is a water-based thermoplastic whose solidification is triggered by the extraction of water. The easiest way to solidify PVAc is to leave it at the room temperature for a long-enough period of time, so that all water in the dispersion can be extracted. Depending on the thickness of the work piece this can take from several hours to several weeks. The solidification process can be accelerated by applying heat. In this article PVAc dispersion

with various additives and fillers was used for the production of a waste paper composite matrix.

MATERIALS AND METHODS

Waste paper composite with PVAc matrix was made through these steps: components preparation, mixing, moulding or forming, and solidification. Figure 3 shows a block diagram of the production process for waste paper composites, as presented by the authors of this paper.

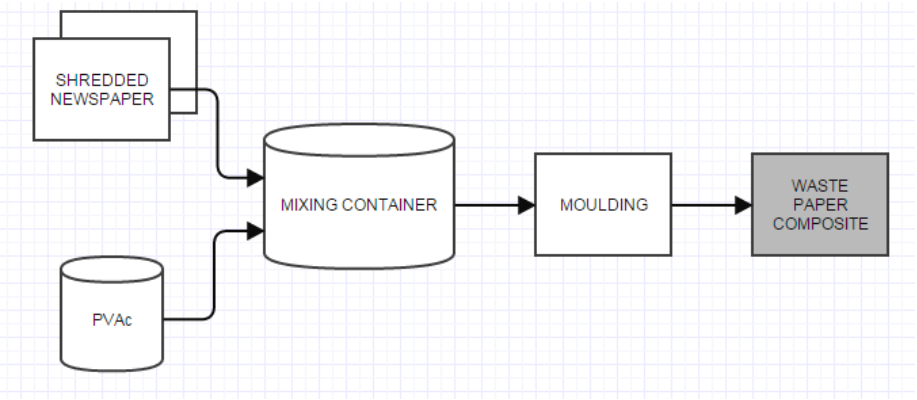


Figure 3: Production process of the waste paper composite

Components preparation

Waste paper, in this particular case old newspaper, was shredded in pieces approximately of 1 cm^2. Shredding was done by using the electrical paper shredder. Figure 4 shows the shredded newspaper paper.



Figure 4: Shredded newspaper

The PVAc solution was Eurocol – 1, an adhesive made on the basis of polyvinyl-acetate dispersion with the addition of fillers and additives. The adhesive, produced by the Croatian company Chromos d.d. was applied without any modifications. Table 3 presents the physical and chemical properties of the used binder, as well as the general requirements for the usage.

Table 3: Binder properties (Web-2)

Physical and chemical properties	
Brookfield viscosity [B4/50o/min, 23±1°C, mPas]	**10 000 – 20 000**
Dry matter at 105 °C	**46 – 50 %**
pH-value	**6 - 8**
General requirements	
The room, paper and glue temperature	**23±2 °C**
Relative humidity	**65 – 75 %**
Dilution	**5 – 10 % water**

Although the use of leather or cloth gloves is recommend when the Eurocol – 1 is used, the adhesive is not harmful to humans or to the environment. The remains of adhesives, packaging and water from washing of tools must be disposed of in an environmentally friendly way.

Mixing

After the newspaper has been cut into pieces, it was added to the binder. The binder plays the role of connecting the pieces of newspaper in a homogenous mixture. It is white, but after drying it becomes transparent. Generally, this binder is used for laminating paper and paperboard, in preparing and closing of cardboard packaging, for making paper bags, and for a variety of labelling and bindery. [6] This makes it extremely suitable for mixing with pieces of old newspaper. Figure 5 shows the appearance of the binder.



Figure 5: Binder Eurocol - 1

Both components, PVAc and shredded paper, were put in container in 10:1 mass ratio in favour of the matrix. Mixing was done using a mixer until a coherent homogenous mixture was achieved, i.e. until the mixture had a dough-like texture.

Moulding and forming

After the mixing, the dough-textured raw composite can be placed in various types of moulds either by hand or by an injection moulding machine. Since the raw composite

mixture is quite thick and viscous, it can also be formed by rolling, extruding or even formed by hand in a process similar to clay forming.

Solidification

Depending on the wall thickness of the moulded piece, the solidification process can take from 48 hours to approximately 2 or 3 weeks. In order to speed up the solidification process, the piece can be heat-treated at 50–70 °C for 4–6 hours, depending on the wall thickness. Figure 6 presents a solidified planar, laminar waste paper composite.



Figure 6: The produced waste paper composite

THERMAL CONDUCTIVITY ANALYSIS

Thermal properties analysis was done using the Decagon Devices Inc. KD2 Pro analyser, which is a device that can simultaneously record thermal conductivity, specific heat capacity, and thermal diffusivity. The measurement process on the KD2 Pro Analyzer is shown in Figure 7.

In the presented research 10 measurements were made. The results obtained by thermal analysis are given in Table 4.



Figure 7: Measuring thermal properties using KD2 Pro analyser

Table 4: Results of the thermal analysis

Thermal conductivity [W/(m·K)]	Specific heat capacity [MJ/(m³·K)]	Thermal diffusivity 10^6 [m²/s]	Temperature [°C]
0.190	1.834	0.104	26.39
0.190	1.873	0.101	27.69
0.191	1.900	0.101	27.74
0.190	1.896	0.100	27.66
0.189	1.894	0.100	27.63
0.190	1.897	0.100	27.54
0.192	1.898	0.101	27.45
0.189	1.889	0.100	27.39
0.190	1.891	0.100	27.39
0.191	1.886	0.101	27.42
$\bar{x}$ = 0.190	$\bar{x}$ = 1.886	$\bar{x}$ = 0.101	$\bar{x}$ = 27.430
$\sigma = 9.19 \cdot 10^{-4}$	$\sigma = 1.98\ 10^{-2}$	$\sigma = 1.23\ 10^{-3}$	σ = 0.388

Results of measuring thermal diffusivity can be compared to the data for some typical building materials, especially for wood, as previously shown in Table 1 and 2.

CONCLUSION

Since the waste disposal has become a major problem for the modern society and recycling is the only process that takes care of the products at their end of life cycle, new techniques in this field are needed in order to prevent further environmental pollution. The article has presented the production of PVAc matrix composite with waste paper as reinforcement. Different thermal properties were measured using the KD2 Pro thermal properties analyser, which gave results with insignificant variations. Results have shown that the waste paper based composites have good thermal insulation properties. The values of the thermal properties of the waste paper composite are comparable to the thermal properties of wood. This leads to the conclusion that this kind of composites can find their use in the civil engineering industry. Yet, mechanical properties and self-extinguishing properties are to be determined prior to the use of such materials. Further research is needed in order to make this kind of material fully applicable.

REFERENCES

[1] The influence of paper type on the properties of structural paper – Polypropylene composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 74, pp. 107-113 (2015).

[2] Sangrutsamee, V., Srichandr, P., Poolthong, N., Re-Pulped Waste Paper-Based Composite Building Materials with Low Thermal Conductivity, Journal of Asian Architecture and Building Engineering, Vol. 11, No. 1 pp. 147-151 (2012).

[3] Bánhidi, V., Enhancement of insulating properties of brick clay by renewable agricultural wastes, Processing and Application of Ceramics 2 [2] pp. 75–79 (2008).

[4] Dell'Isola, M., D'Ambrosio Alfano, F. R., Giovinco, G., Ianniello, E., Experimental Analysis of Thermal Conductivity for Building Materials Depending on Moisture Content, International Journal of Thermophysics, Vol. 33, Issue 8-9, pp 1674-1685 (2012).

[5] Vilems, M., Šild, K., Dinter S., Građevinska fizika: priručnik, 2008, Građevinska knjiga, Beograd.

[6] James, A., Development of composites materials from waste paper and plastic, Thesis submitted for the Degree of Doctorate of Philosophy, Swinburne University of Technology, Australia, August 2006.

Web sites:

Web-1: http://www.virtualmaths.org/activities/topic_data-handling/heatloss/resources/thermal-conductivity-of-building-materials.pdf, consulted on 20 Apr. 2015.

Web-2: http://www.chromos.hr/old/Eurocol_1.htm, consulted on 7 Mar. 2015.

UNIVERSITY NORTH

Upisi na Sveučilištu Sjever!

Sveučilište Sjever u akademskoj godini 2015./2016. provodi upise za sljedeće preddiplomske studije u trajanju od 3 godine (180 ECTS bodova):

Naziv studija	Redoviti (državna matura – SPU)	Izvanredni (državna matura – SPU)	Izvanredni (prijave putem studentske službe)	Ukupno
SVEUČILIŠNI CENTAR KOPRIVNICA				
Novinarstvo	20	30	20	70
Medijski dizajn	15	20	10	45
Poslovanje i menadžment u medijima	20	30	20	70
SVEUČILIŠNI CENTAR VARAŽDIN				
Elektrotehnika	35	20	15	70
Multimedija, oblikovanje i primjena	35	20	15	70
Proizvodno strojarstvo	35	20	15	70
Tehnička i gospodarska logistika	35	20	15	70
Graditeljstvo	35	20	15	70
Sestrinstvo	25	40	80	145

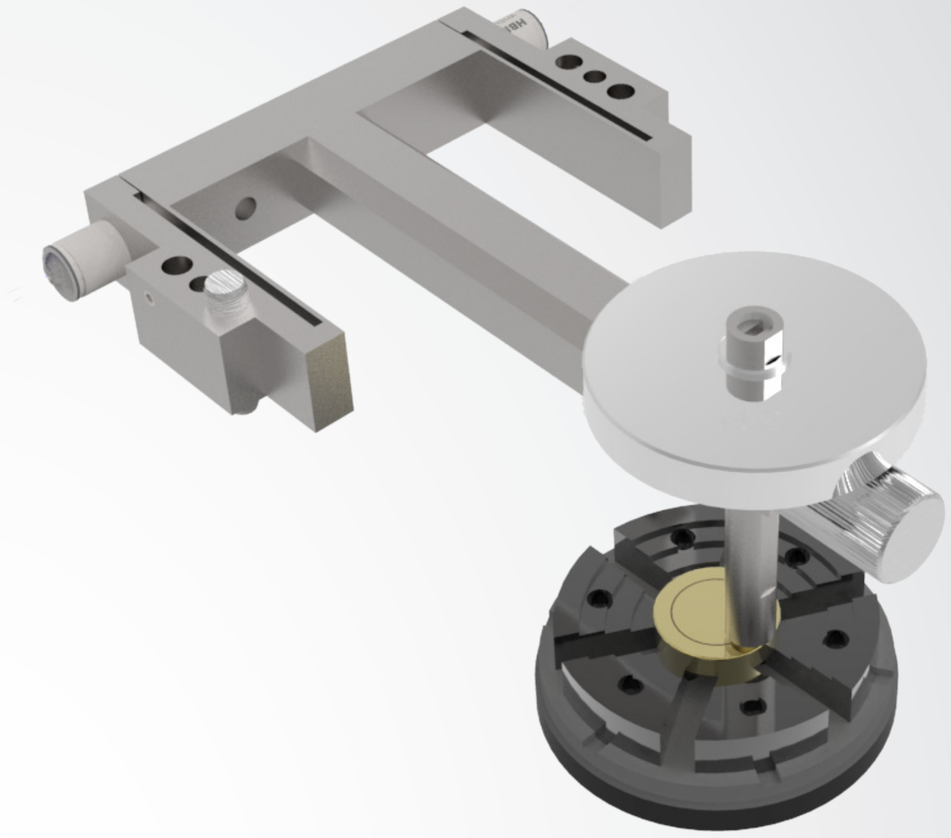
Informirajte se na vrijeme i osigurajte svoje mjesto.
Više informacija pronađite na: **www.unin.hr**

SVEUČILIŠTE SJEVER

Tribometer

for Coefficient of Friction and Wear Studies

- Friction coefficient and wear studies
- High temperature, humidity and vacuum control
- Macro and micro ranges





- Dedicated instruments for tribology
- Rotating or linear movement
- Test in liquids
- Tribocorrosion
- Continuous wear depth recording
- Electrical contact resistance
- Heating and cooling stage

Conforms to ISO & ASTM Standards

Anton Paar

Anton Paar® GmbH
info@anton-paar.com
www.anton-paar.com