

INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS

corrosion, heat treatment, testing and tribology

MTECH 2017

October 04-07, 2017, Zadar, Croatia

ORGANISED BY

Croatian Society for Materials and Tribology – HDMT

Croatian Center for Nondestructive testing – CENI

Croatian Society for Heat Treatment and Sufrace Engineering – HDTOIP

Croatian Society for materials protection–HDZaMa

ISSN: 2584-4334

MTECH 2017 Zbornik radova

WITH THE SUPPORT OF

PARTNERS

STUDENT SPONSORS

SPONSORED BY

IZDAVAČ/PUBLISHER: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju
Croatian Socitey for Materials and Tribology
c/o FSB, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb
tel.: +385 1 6168 583; fax: +385 1 6157 106
e-mail: hdmt@hdmt.hr; http://www.hdmt.hr

GLAVNI UREDNIK
/CHIEF EDITOR:
dr.sc. Saša Kovačić mag.ing.mech.

UREDNICI
/EDITORS:
Marin Kurtela mag. ing.
prof. dr. sc. Damir Markučić
Matija Sakoman mag.ing

NASLOVNICA
/COVER
dr.sc. Mateja Šnajdar Musa mag.ing.mech.

EFC Event No. 427
ISSN: 2584-4334

Zagreb, listopad 2017.

PROGRAM COMMITTEE:

Željko Alar (President), Vesna Alar, Franjo Cajner, Danko Ćorić, Gorazd Fajdiga (UNI LJ), Imre Felde (UNI OBUDA), Hrvoje Ivanković (FKIT), Ivan Juraga, Ivica Kladarić (SFSB), Darko Landek, Igor Majnarić (GRF), Damir Markučič, Božidar Matijević, Helena Otmačić Ćurković (FKIT), Duško Pavletić (RITEH), Zdravko Schauperl, Božo Smoljan (RITEH), Josip Stepanić, Ivan Stojanović, Vinko Šimunović, Johann Wilhelm Erning (BAM), Angela Topić (FSR Mostar), Mato Pavlović (BAM Berlin).

ORGANIZING COMMITTEE:

Matija Sakoman (President), Tamara Aleksandrov Fabijanić, Antonio Ivanković, Dario Iljkić, Suzana Jakovljević, Dragutin Juraj, Krešimir Kekez, Tomislav Kezele, Saša Kovačić, Ivan Kumić, Marin Kurtela, Morana Mihaljević, Andrijana Milinović, Miroslav Omelić, Tihomir Polanović, Marijana Serdar, Mateja Šnajdar Musa.

TECHNICAL COMMITTEE:

Ljiljana Pedišić (INA), Džo Mikulović (MESA Electronic GmbH), Roman Tomat (Schunk Wien GmbH), Mladen Stupnišek (Feliks Metal), Zdravko Prošić (PRO-C.T.I.), Jerko Prlić (Anton Paar Croatia), Marko Ebert (EBERT), Dario Karlovčan (Oprema pod tlakom d.o.o.), Ante Dizdar (OPT d.o.o.), Marko Rakvin (TUV Croatia), Branko Šeparović (Altmont), Martin Miculinić (ZIT), Damir Pinotić (STSI), Mladen Franjković (STSI), Karla Rončević (Helios), Ivana Radić Boršić (Cortec Corporation Europe), Robert Iveković (IVEKOVIĆ-TZM).

TOPICS:

Materials and processes, Materials characterization, Nanomaterials and nanotechnology, Metallurgy, Friction, wear and lubrication, Coatings, Advanced surface modification and coating technologies, Vacuum heat treatment, Heat treating equipment, Quenchants and quenching technology, Mathematical modelling and process simulation of heat treatment, Corrosion, Corrosion protection methods, Corrosion resistant materials, Non-destructive testing and evaluation, In-service inspection, Certification and accreditation, Measurement and quality assurance.

Conference Chairman

Prof. dr. sc. Željko Alar

INVITED LECTURES

Dr. rer. nat. Johann Wilhelm Erning: CANADA IN LOWER SAXONY OR ARE PENGUINS CORROSION INHIBITORS

Works at Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin, Germany. Studied Chemistry in Cologne and Bonn. Worked for the research centre Jülich from 1993 – 1996. Worked as post-doc at South Westphalia University of Applied Sciences from 1996-1998. Currently working at Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) since 1998. Topics: electrochemistry, metals in contact with drinking water, failure analysis. Participation in various committees at EFC, CEN, DIN, DVGW.

Dr. Imre Felde: CHARACTERISATION OF TEMPORO-SPATIAL THERMAL BOUNDARY CONDITIONS BY PARALLELIZED PSO APPROACH

Dr. Imre Felde was born 19.07.1973. in Hungary. He achieved his PhD in Materials Science and Technology from Miskolc University (Hungary) in 2007. From 1995. to 2008. he was head of department and from 2008 to 2012. CEO of Bay Zoltán Foundation for Applied Research, Budapest, Hungary. From 2012. he is Vice Dean of Faculty of Informatics , Obuda Univesity in Budapest, hungary. He has published more than 100 scientific and technical papers in field of engineering, computer science, mathemathics and process modeling. He is member of editorial board of Strojniski Vestnik-Journal of Mechanical Engineering, International Journal of Microstructure and Mechanical Properties, Surface Engineering and Hindawi Advanced Materials Science and Technology.

Dr. Ing. Mato Pavlović: CHALLENGES FOR RELIABLE NDE

Born in 1971, is a researcher with over 10 years of experience in the field of non-destructive testing, especially ultrasonic testing (UT), working at the BAM in Berlin, Germany. His current research interests include the theoretical modeling and simulation, and reliability analysis of UT systems. His work concentrates on the investigation of UT systems for the automated inspection of high-speed train axles. Furthermore, he looks into the advanced phased-array UT system used for the inspection of canisters for the permanent storage of spent nuclear fuel. He also worked for German Society for Non-destructive Testing (DGZfP) - Education and Training Ltd. as an NDT reliability advisor, developing guidelines for the reliability evaluation of NDT systems. Prior to joining BAM, he worked as a research and development engineer at Soko Z.I. developing a flight simulator. Mato Pavlovic has a degree (Dipl.-Ing) in Mechanical Engineering from the University of Zagreb, Croatia and a postgraduate degree (Dr.-Ing.) in Material Science from the University of Saarland, Germany.

Prof.dr.sc. Dragutin Lisjak: APPLICATION OF MULTI-CRITERIA DECISION MAKING AND OPTIMIZATION METHODS IN MATERIALS SELECTION

Professor Dragutin Lisjak received his doctorate at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture In Zagreb at the Department of Materials with the topic "Application of Artificial Intelligence Method in materials selection". For many years he has been dealing with materials selection problems and Material databases. He was a leader and participant in several scientific Projects related to the mentioned issue. Current areas of his interest are machine learning methods, evolutionary algorithms, multi-criteria decision-making and optimization business processes.

TABLE OF CONTENTS

THURSDAY 5.10.2017. / Meeting room 1 / MORNING SESSION	
Smoljan, Božidar, Iljkić Dario, Smokvina Hanza Sunčana, Štic Lovro, Borić Andrej, Rubeša Domagoj: PREDICTION OF STEEL PROPERTIES DURING CONTROLLED COOLING OF HOT ROLLED STEEL	1
Mandić Davor, Alar Željko: ANALYSIS OF COMPLIANCE FOR EVALUATION OF INSTRUMENTED IMPACT TEST DATA	9
Kladarić Ivica, Kladarić Slavica, Milinović Andrijana: NORMALIZACIJSKO ŽARENJE MARAGING ČELIKA	16
Matijević Božidar, Murilo Borges Masalskas, Lauralice de Campos Franceschini Canale: MECHANICAL PROPERTIES OF HOT WORK TOOL STEELS SUBMITTED TO HARDENING FROM DIFFERENT HEAT TREATMENT FURNACES	23
Jandrlić Ivan, Rešković Stoja, Lazić Ladislav, Alar Željko, Udiljak Toma, Brlić Tin: POSSIBILITY OF USING THERMOGRAPHY AND DIGITAL IMAGE CORRELATION FOR DETERMINATION OF STRESS AND STRAIN DISTRIBUTION IN DEFORMATION ZONE	35
Landek Darko, Alar Vesna, Kovačić Saša, Baršić Gorana: INFLUENCE OF SURFACE PREPARATION ON THE PROPERTIES OF A NITROCARBURIZED LAYER	44
THURSDAY 5.10.2017. / Meeting room 3 / MORNING SESSION	
Serdar Marijana, Bjegović Dubravka: PONAŠANJE BETONSKIH STUPOVA ARMIRANIH KOROZIJSKI OTPORNIM ČELIKOM U REALNOM MORSKOM OKOLIŠU	53
Šimunović Vinko, Juraga Ivan, Stojanović Ivan, Kurtela Marin, Klasnić Antonio: NAPETOSNA KOROZIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA – ANALIZE SLUČAJEVA I MOGUĆNOSTI IZBJEGAVANJA	61
Rozing Goran, Alar Vesna, Heffer Goran, Vidaković Ivan: ISTRAŽIVANJE OTPORNOSTI MARTENZITNIH KOROZIJSKI POSTOJANIH ČELIKA U UVJETIMA KOMBINIRANOG TROŠENJA	70
Kekez Krešimir, Pažameta Dražen, Pavlek Mario: REHABILITACIJA SPREMNIKA TOPLINE „PAMETNOM“ KATODNOM ZAŠTITOM	80
Ivan Stojanović, Vesna Alar, Kurtela Marin, Ivanek Tomislav: UTJECAJ PARAMETARA ANODIZACIJE ALUMINIJA NA SVOJSTVA OKSIDNE PREVLAKE	91
Ivica Garašić, Zoran Kožuh, Ivan Jurić, Ivan Torer: PRIMJENA MAG CBT POSTUPKA ZA ADITIVNU PROIZVODNJU ELEKTRIČNIM LUKOM I ŽICOM	104
THURSDAY 5.10.2017. / Meeting room 1 / AFTERNOON SESSION	
Fajdiga Gorazd, Kovačič Aljaž, Šubic Barbara: ANALYSIS OF WOODEN BASED HYBRID BEAMS	116
Starčević Valnea, Opačak Ivan, Putnik Ivan, Grgić Ivan, Marušić Vlatko, Pecić Vladimir, Marić Dejan: SPECIFICAL PROPERTIES OF 13CRMO4-5 BOILER STEELS	123
Grgic Ivan, Putnik Ivan, Opacak Ivan, Starcevic Valnea, Ivandic Zeljko, Samardzic Ivan: EXPERIMENTAL AND NUMERICAL MODELING OF TENSILE AND BEND TESTING OF 13CrMo4-5 BOILER STEEL	133
Grilec Krešimir, Žmak Irena: DREVNI ŽELJEZNI MATERIJALI	145
Sakoman Matija, Ćorić Danko, Aleksandrov Fabijanić Tamara: EFFECTS OF Co CONTENT ON THE WC GRAIN SIZE AND HARDNESS OF CEMENTED CARBIDE	152
THURSDAY 5.10.2017. / Meeting room 3 / AFTERNOON SESSION	
Marić Vjera, Stupičić Robert, Stojanović Ivan: UTJECAJ PRIPREME OŠTROG RUBA U SKLADU SA ZAHTJEVOM IMO MSC.215 (82)	159
Hudec Bojan, Martinez Sanja: KARAKTERIZACIJA ELEKTROKEMIJSKOG SENZORA ZA NADZOR STANJA ZAŠTITNIH PREMAZA U ZONI ZAPLJUSKIVANJA ODOBALNIH OBJEKATA	167
Grudić Veselinka, Knežević Bojana, Martinez Sanja: PRIRODNI MED KAO KOROZIJSKI INHIBITOR ZA UGLJIČNI ČELIK U OTOPINI KLORIDA	176
Kristan Mioč Ekatarina, Katić Vedrana, Otmačić Ćurković Helena: KOROZIJSKA ZAŠTITA SAMOORGANIZIRAJUĆIM FILMOVIMA ORGANSKIH KISELINA	187
Leutar Ivan, Jakopčić Mirko: DUGOROČNA ZAŠTITA SLOŽENIH TEHNIČKIH SUSTAVA PRIMJENOM ISPARAVAJUĆIH INHIBITORA KOROZIJE	198
Bavarian Behzad, Reiner Lisa, Samimi Babak, Miksic Boris, Rogan Ivan: UTJECAJ VELIČINE PRAŠKA HLAPLJIVIH INHIBITORA KOROZIJE NA EFIKASNOST INHIBITORA	206

FRIDAY 6.10.2017. / Meeting room 1 / MORNING SESSION

Katić Marko, Šokac Mario, Budak Igor: APPLICATION OF COMPUTED TOMOGRAPHY ON MULTI-MATERIAL OBJECTS	217
Sperling Philip: A NEW GENERATION OF X-RAY COMPUTED TOMOGRAPHY DEVICES FOR QUALITY ASSURANCE AND METROLOGY INSPECTION IN THE FIELD OF ADDITIVE MANUFACTURING AND OTHER SCIENCES	223
Rakvin Marko, Perkušić Velimir, Markučič Damir, Kezele Tomislav: MJERENJE DEBLJINE STIJENKE CIJEVI MALOG PROMJERA	229
Mihaljević Morana, Markučič Damir: MJERENJE ULTRAZVUČNE BRZINE ETALONA V1 PREMA ZAHTJEVIMA NORME HRN EN ISO 2400	237
Omelić Miroslav, Korenjak Edgar: ISPITIVANJE ZAVARENIH SPOJEVA TERMOPLASTIČNIH MATERIJALA	246
Vukoja Matija, Markučič Damir, Mihaljević Morana: ANALYSIS OF THE STANDARD REQUIREMENTS FOR CHARACTERIZATION PROCEDURES FOR ULTRASONIC THICKNESS GAUGES	260

FRIDAY 6.10.2017. / Meeting room 3 / MORNING SESSION

Topić Angela, Bauer B., Kožuh Z., Knezović N.: UTJECAJ ZAŠTITNOG PLINA NA KOROZIJSKU POSTOJANOST I GEOMETRIJU SPOJA KOD LASERSKOG ZAVARIVANJA DUPLEX ČELIKA	268
Obralić Ema, Ćatić Sead, Martinez Sanja: PRIMJENA ELEKTROHEMIJSKE IMPEDANCIJSKE SPREKTROSKOPIJE ZA OCJENU UČINKA POSTUPKA ČIŠĆENJA NEHRĐAJUĆEG ČELIKA	279
Strelar Ivan: ZAŠTITA IZMJENJIVAČA TOPLINE OD KOROZIJE	287
Majnarić Igor, Štukar Iva, Alar Vesna, Stojanović Ivan: MEHANIČKA POSTOJANOST CMYK UV INKJET PREMAZA IZVRŠENOG CROSS CUT METODOM UZ PRIMJENU SLIKOVNE ANALIZE	293
Stojanović Ivan, Juraj Dragutin: TOČNOST I POUZDANOST MJERENJA DEBLJINE ZAŠTITNIH PREMAZA NEDESTRUKTIVNIM METODAMA NA VRUĆE POCINČANIM ČELIČNIM PODLOGAMA	303
Primorac Ivan, Horvatić-Novak Amalija, Grilec Krešimir, Jakovljević Suzana: STRUCTURE ANALYSIS OF METAL FOAM USING COMPUTED TOMOGRAPHY	313

FRIDAY 6.10.2017. / Meeting room 1 / AFTERNOON SESSION

Ayday Aysun: WEAR BEHAVIOR OF MICRO ARC OXIDATION COATINGS ON BIOMEDICAL Ti6AL4V ALLOY	321
Bogdanić Dino, Horvat Tomislav, Jačan Jurica, Landek Darko: UTJECAJ POSTUPAKA PREVLAČENJA NA INTEGRITET POVRŠINE TI6AL4V LEGURE	328
Smolčić Juraj, Stepić Antonio, Kumić Ivan: IMPLANT'S SURFACE MORPHOLOGY AND ROUGHNESS INFLUENCE ON BONDING WITH BONE CEMENT	341
Šaka Marko, Kumić Ivan: RESEARCH AND DEVELOPMENT OF PLASMA NITRIDING AND PACVD TREATMENTS IN THE REPUBLIC OF CROATIA	351
Radas Patrik, Lubina Josip, Kovačić Saša, Landek Darko: UTJECAJ ORIJENTACIJE POVRŠINE ALATNOG ČELIKA ZA TOPLI RAD NA DEBLJINU I PRIONJIVOST PREVLAKE PACVD TIN	361

FRIDAY 6.10.2017. / Meeting room 3 / AFTERNOON SESSION

Surma Robert, Godec Damir, Pilipovic Ana: 3D PRINTED PARTS REINFORCED WITH FIBERGLASS	369
Bratošević Mladen, Sabbioncello Bartul, Rožić Matija, Varšić Nevenko: RAZVOJ I IZRADA GUMENIH ODBOJNIKA ZA PROJEKT VRATA VENECIJE	378
Čujić Iva, Aleksandrov Fabijanić Tamara, Kovačić Saša: INSTRUMENTIRANA METODA UTISKIVANJA PACVD PREVUČENIH NANOSTRUKTURIRANIH TVRDIH METALA	388
Ormuž Jan Karl, Radonić Luka, Šnajdar Musa Mateja: KONSOLIDACIJA ALUMINIJA IZ PRAHA POMOĆU BP -ECAP METODE	403
Juroš Ljerka, Pustički Danijel, Šnajdar Musa Mateja: ANALIZA UTJECAJA ECAP POSTUPKA NA MIKROSTRUKTURU ALUMINIJA	419
Kesner Martina, Sakoman Matija, Ćorić Danko: GUSTOĆA I POROZITET NANOSTRUKTURIRANIH TVRDIH METALA KONSOLIDIRANIH POSTUPKOM TEORETSKE GUSTOĆE	430

POSTER SESSION

Macura Vladimir, Aleksandrov Fabijanić Tamara, Alar Željko: ODREĐIVANJE MODULA ELASTIČNOSTI ČELIKA	442
Bašić Bojan, Rede Vera, Majić Renjo Marijana: UTJECAJ OPTEREĆENJA NA TVRDOĆU NISKOLEGIRANOG ČELIKA 39NiCrMo3	455
Kalanj-Matković Eugen, Aleksandrov Fabijanić Tamara , Sakoman Matija: INSTRUMENTIRANA METODA UTISKIVANJA NA NANOSTRUKTURIRANIM TVRDIM METALIMA	467
Korenjak Edgar, Omelić Miroslav: ISPITIVANJE ODLJEVAKA ULTRAZVUČNOM METODOM	479
Pisk Matija, Aleksandrov Fabijanić Tamara, Sakoman Matija: MJERITELJSKE KARAKTERISTIKE REFERENTNIH PLOČICA TVRDOĆE PO VICKERSU	486
Petruša Jelena, Žmak Irena: POLYMER COMPOSITES IN RACING MOTORCYCLE BODYWORK	496
Sambolek Anamarija, Majić Renjo Marijana, Majer Ozren: SILICONE ADHESION ON THE PLASMA TREATED PIEZO CERAMICS	497
Žukina Mihaela, Mihaljević Morana, Horvatić Novak Amalija: ULTRAZVUČNO MJERENJE DEBLJINE ZRAKOPLOVNIH PROZORA	508
Ante Milić, Stojanović Ivan: VODORAZRJEDIVI PREMAZI S INHIBITOROM KOROZIJE	516

SPONSORS

Alfa Tim d.o.o.

Anton Paar Croatia d.o.o.

ISEA d.o.o.

Cinčaona Helena d.o.o.

Ebert d.o.o.

EcoCortec d.o.o.

EDC d.o.o.

Eurotehnika d.o.o.

IDEF d.o.o.

Inhibitor Sisak d.o.o.

Iveković TZM

Klimaoprema d.d.

Končar D&ST d.d.

Kontroltest International d.o.o.

LabTim d.o.o.

Mesa Electronic GmbH

PA-EL d.o.o.

Yazaki Europe Limited

PROCJENA SVOJSTAVA ČELIKA TIJEKOM KONTROLIRANOG OHLAĐIVANJA VRUĆE VALJANOG ČELIKA

PREDICTION OF STEEL PROPERTIES DURING CONTROLLED COOLING OF HOT ROLLED STEEL

Božo Smoljan, Dario Iljkić, Sunčana Smokvina Hanza, Lovro Štic, Andrej Borić, Domagoj Rubeša

Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet, Vukovarska 58, Rijeka, Hrvatska
University of Rijeka, Faculty of Engineering, Vukovarska 58, Rijeka, Croatia

Sažetak

Razvijen je numerički model procjene svojstava čelika tijekom kontroliranog ohlađivanja toplo valjanog čelika. Numeričkim modelom kontoliranog ohlađivanja moguće je procijeniti promjenu temperaturnog polja, razvoj mikrostrukture i tvrdoće okruglih i pravokutnih čeličnih šipki tijekom njihovog ohlađivanja na klupi za ohlađivanje. Numerički model promjenjivog temperaturnog polja temelji se na metodi konačnih volumena. Algoritam za predviđanje raspodjele tvrdoće i mikrostrukture čeličnih šipki temelji se na TTT dijagramima za kontinuirano ohlađivanje i stvarnom kemijskom sastavu. Ohlađivanje toplo valjanih šipki se kontrolira posebnim rasporedom na klupi za ohlađivanje. Numerički model primijenjen je u računalnoj simulaciji kontroliranog ohlađivanja nisko legiranih čeličnih šipki. Na temelju rezultata može se zaključiti da se razvijenim računalnim softverom može predvidjeti raspodjela mikrostrukture i tvrdoće čelika tijekom kontroliranom ohlađivanju na klupi za ohlađivanje.

Ključne riječi: *Matematičko modeliranje, mehanička svojstva, valjanje, kontrolirano ohlađivanje*

Abstract

Numerical model of prediction of steel properties during controlled cooling in production of hot rolled steel was developed. By numerical model of controlled cooling is possible to predict a transient temperature field, microstructure evolution and hardness of round and rectangular steel bars during them cooling in cooling beds. The numerical model of transient temperature field is based on control volume method. The algorithm for prediction of distribution of hardness and microstructure in steel bars is based on CCT-diagrams and real chemical composition. The controlled cooling is performed by special placement of hot rolled bars on cooling beds. Numerical model was applied in computer simulation of controlled cooling of low-alloyed steel bars. Based on achieved results it can be concluded that by developed computer software is possible to predict the microstructure and hardness distribution of steel during controlled cooling in cooling beds.

Keywords*: Mathematical modelling, mechanical properties, rolling, controlled cooling*

Corresponding author: Božo Smoljan, smoljan@riteh.hr

1. INTRODUCTION

Research of numerical simulation of hardening degree, i.e. hardness and microstructure distribution in cooled steel specimens is one of the priority researches in simulation of phenomena of heat treating of steel [1]. Relevant physical properties about which cooling rate depends are specific heat capacity of steel, heat conductivity coefficient of steel, steel density and heat transfer coefficient of steel body surroundings. For precise mathematical modelling these variables must be precisely estimated. These variables can be predicted by inversion method based on achieved cooling results and qualitative analysis of cooling curve [2, 3, 4].

Usually simulations of microstructural transformations are based on the both, CCT diagrams using linear alignment with the actual chemical composition, or on the thermo-kinetic expressions. The first approach is more consistent, but the second approach gives good results for the chemical composition of the steel for which expressions have been established. In the developed computer program of simulation of hardness and microstructure distributions, the hardness at different workpiece points is estimated by the conversion of the calculated cooling time from 800 to 500 °C, $t_{8/5}$ to the hardness and microstructure composition by using both, the CCT diagram and thermo-kinetic equations for evaluation of kinetic microstructure transformations. Other mechanical properties of steel can be estimated based on hardness of steel [5].

2. MATHEMATICAL MODELING OF HEAT TRANSFER

The transient temperature field in an isotropic rigid body with coefficient of heat conductivity, λ/Wm^{-1}K^{-1}, density, ρ/kgm^{-3} and specific heat capacity, c/Jkg^{-1}K^{-1}, without heat sources can be described by Fourier's law of heat conduction:

$$\frac{\delta(c\rho T)}{\delta t} = div\lambda\, gradT \tag{1}$$

Characteristic boundary condition is:

$$-\lambda\frac{\delta T}{\delta n}\bigg|_{s} = \alpha(T_s - T_f) \tag{2}$$

where α/Wm^{-2}K^{-1} is heat transfer coefficient of body surroundings, T_s/K is surface temperature, T_f/K is temperature of body surroundings.

For creation of good model of temperature field change in isotropic rigid body, input data, i.e., specific heat capacity of steel, c, heat conductivity coefficient of steel, λ, steel density, ρ, heat transfer coefficient, α must be consistent with the achieved results of microstructure and mechanical properties. Calibration of input data should be done according to achieved experimental results [6, 7].

Transient temperature field was calculated by numerical methods. The Eq 1 can be solved by using the finite volume method [8-10].

3. MATHEMATICAL MODELLING OF HARDNESS AND MICROSTRUCTURE COMPOSITION

When using IT diagrams, in accordance to the Scheil's additivity rule, characteristic microstructure transformation is completed when transformed part of microstructure, X is equal to one [11, 12]:

$$\int_0^t \frac{dt}{\tau(X_0, T)} = 1 \tag{3}$$

where $\tau(X_0,T)$ represent the isothermal transformation time for $X = X_0$ at a temperature T, and t is the total transformation time. Time of isothermal transformation, τ could be calculated by thermo-kinetic equations or could be found out by using IT diagram [12].

Transformed part of microstructure, X at some temperature, T for time, t, can be calculated by Avrami's isothermal equation:

$$X = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \tag{4}$$

For purpose of numerical analysis by computer, it is convenient to study the kinetic of austenite decomposition by Avrami's isothermal equation defined in an incremental form. Volume fraction ΔX of austenite transformed in the time interval Δt_i at temperature T_i can be calculated as follows:

$$\Delta X_{(N)} = n \cdot k^{\frac{1}{n}} \cdot \left(\ln \frac{1}{1 - X_{(N-1)}} \right)^{1-\frac{1}{n}} \cdot \left(1 - X_{(N-1)}\right) \cdot \Delta t_{(N)}. \tag{5}$$

Kinetic parameters k and n from Eq. 8 can be determined inversely by using a data from IT diagrams.

According to the additivity rule, the non-isothermal transformation kinetics during continues cooling can be described as the sum of series of the small increments of isothermal transformations. Figure 1 shows the scheme for microstructure prediction based on cooling curve and IT diagram. Maintaining the time interval, Δt_i to sufficiently short times permits the assumption that the conditions are isothermal over each time step.

Isothermal transformation (IT) diagram for steel EN 25CrMo4 and steel EN 42CrMo4 are shown on Fig. 2.

When using CCT diagrams, hardness can be estimated by drawing the cooling curve in the CCT diagram [11]. This is a very simple method which is often used. Differences between the actual chemical composition of steel and chemical composition of standard steel for which CCT diagram was prepared should be taken in account. In this work, it

was done by using Eq. 3 to Eq. 5. CCT-diagram for steel EN 25CrMo4 and steel EN 42CrMo4 are shown on Fig. 3.

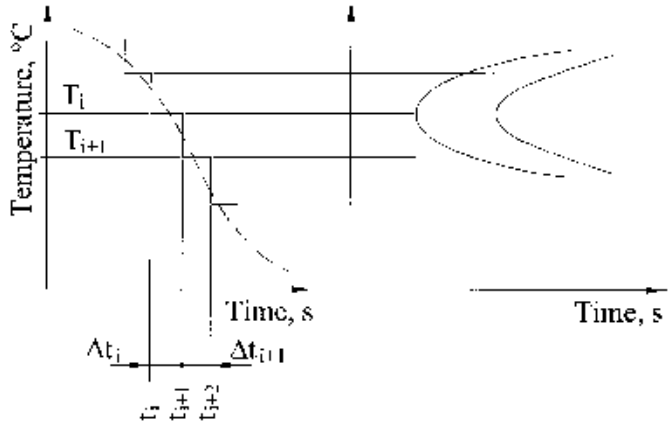
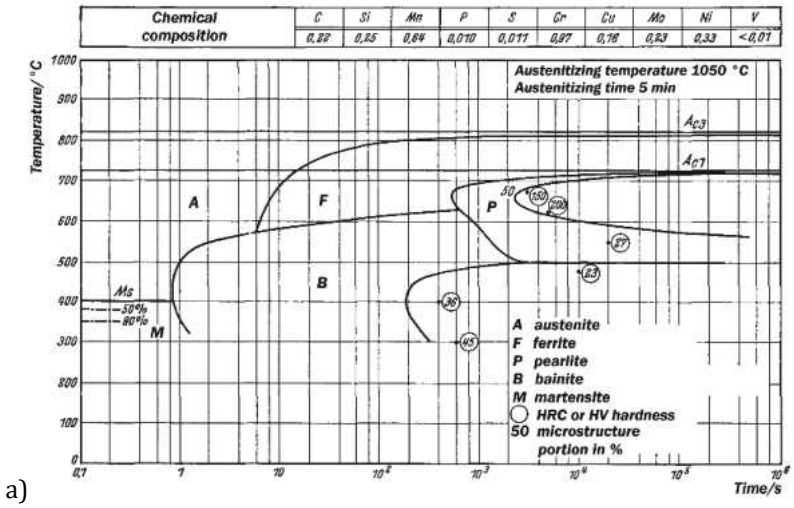
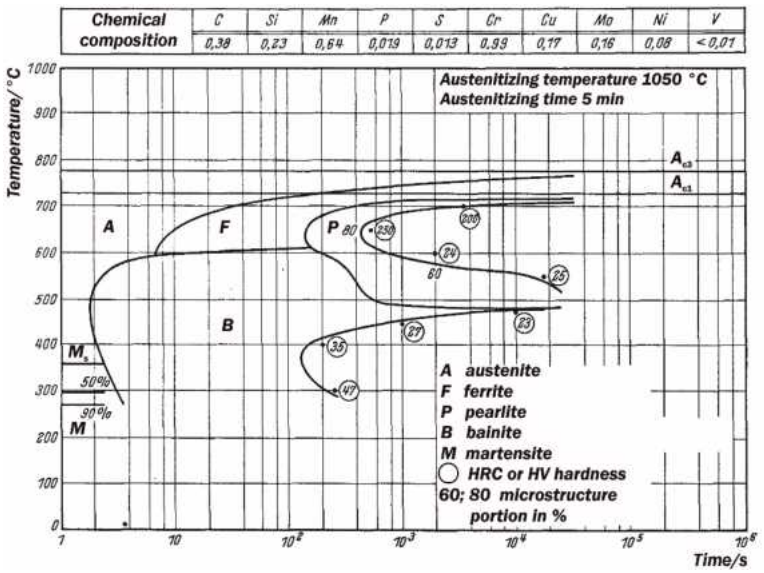


Fig. 1: Prediction of microstructure composition and mechanical properties from cooling curve and IT diagram



a)



b)

Fig. 2: IT diagram for steel, a) EN 25CrMo4 b) EN 42CrMo4 [13].

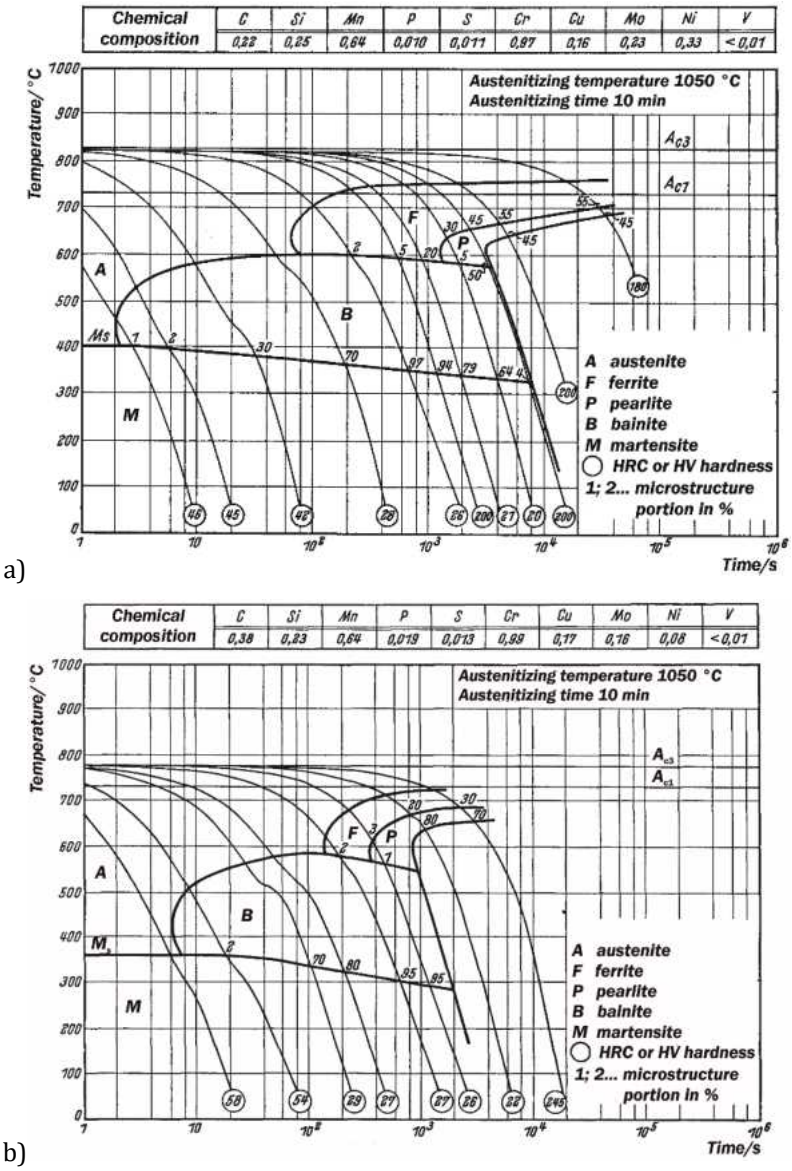


Fig. 3: CCT diagram for steel, a) EN 25CrMo4. b) EN 42CrMo4 [13].

4. APPLICATION

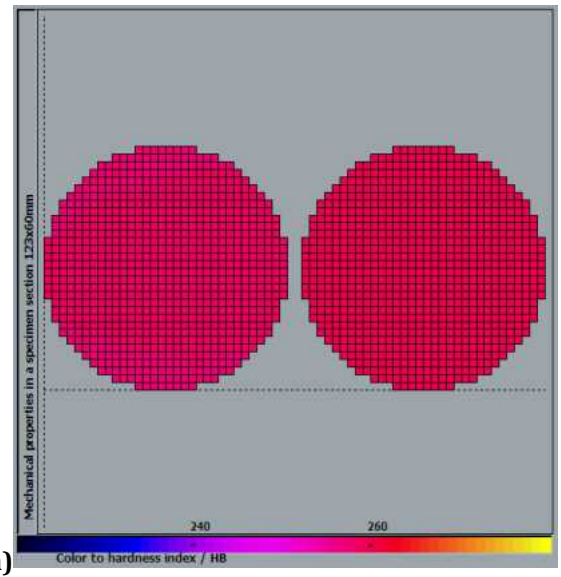
Established model was applied in computer simulation of microstructure and hardness distribution of steel bars made of steel EN 25CrMo4 and steel EN 42CrMo4.

Computer simulation for steel EN 25CrMo4 was done for steel bars when two bars were cooled together placed one next to another. Starting temperature, T_{start} of the steel bars in cooling bed was equal to 920 °C. For packed bars time lag t_{lag} was equal to 76 s.

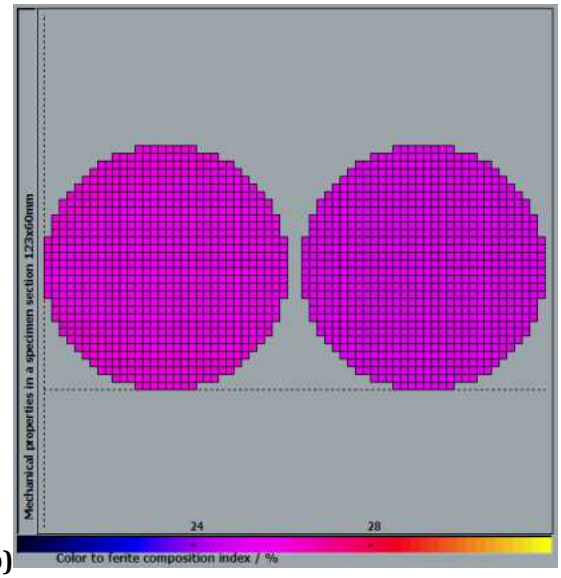
Computer simulation for steel EN 42CrMo4 was done for steel bars when three bars were cooled together placed one above another. Starting temperature, T_{start} of the steel bars in cooling bed was equal to 895 °C. For packed bars time lag t_{lag} was equal to 14 s.

Temperature of air, T_{air} was equal to 30 °C. Hardness distributions and microstructure compositions in hot rolled steel bars were predicted by the numerical model. All numerical simulations are made by using the computer software BS-QUENCHING [8].

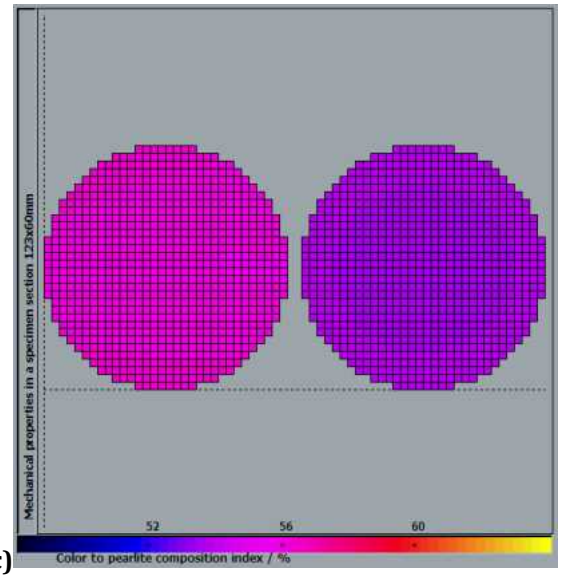
The hardness and microstructure distributions of the hot rolled steel bars are shown in Fig. 4 and Fig. 5.



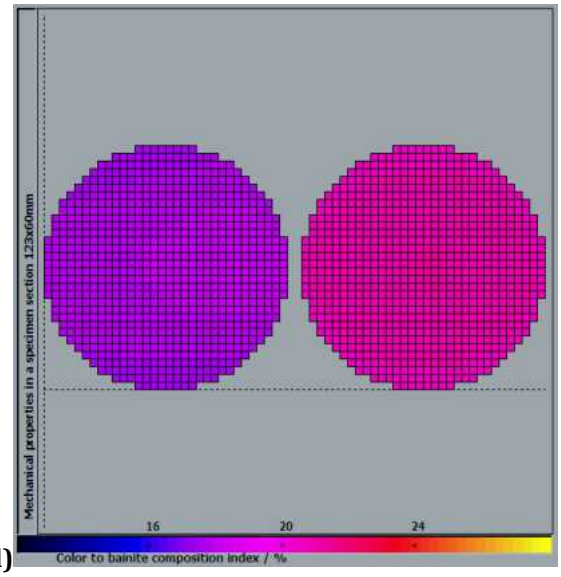
a)



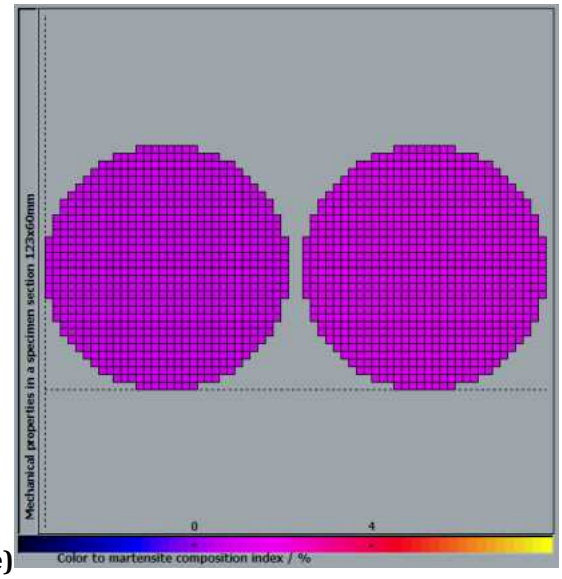
b)



c)

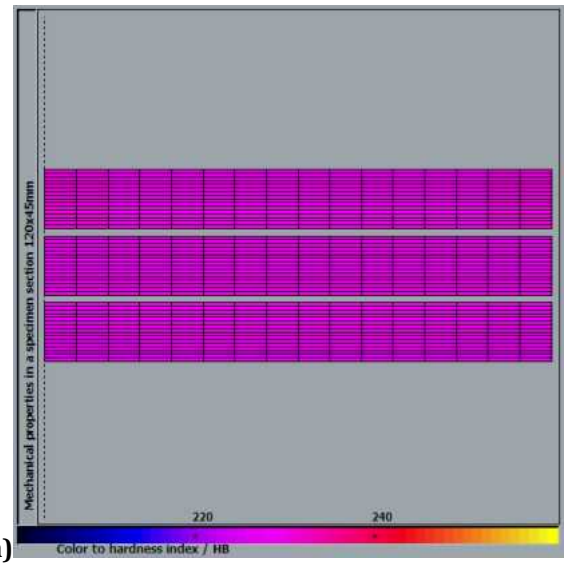


d)

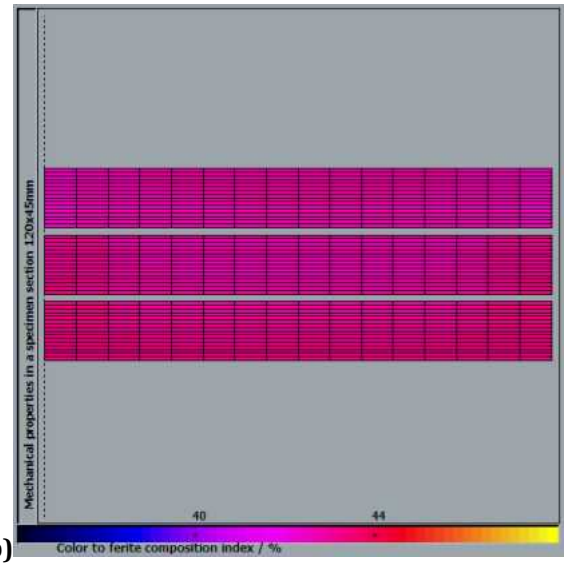


e)

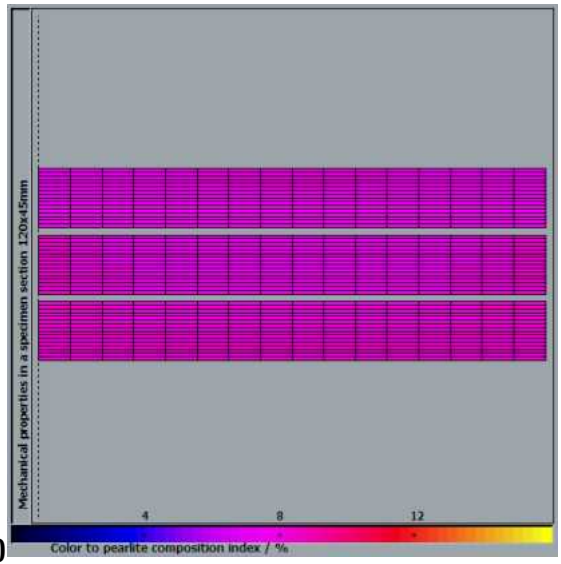
Fig. 4: Distribution of, a) hardness, b) ferrite, c) pearlite, d) bainite and e) martensite of steel bars after cooling



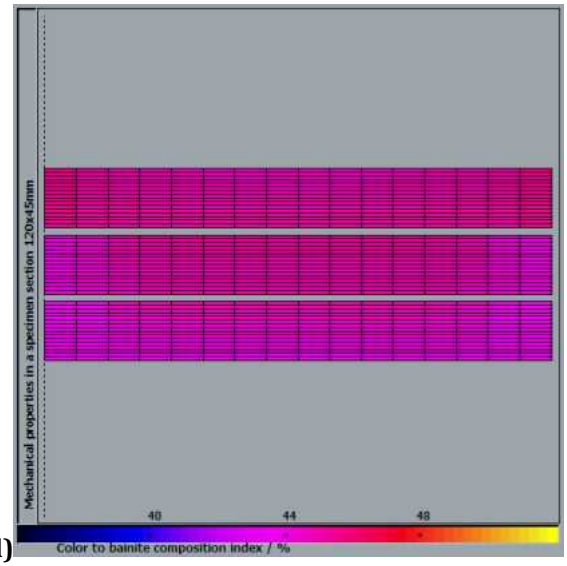
a)



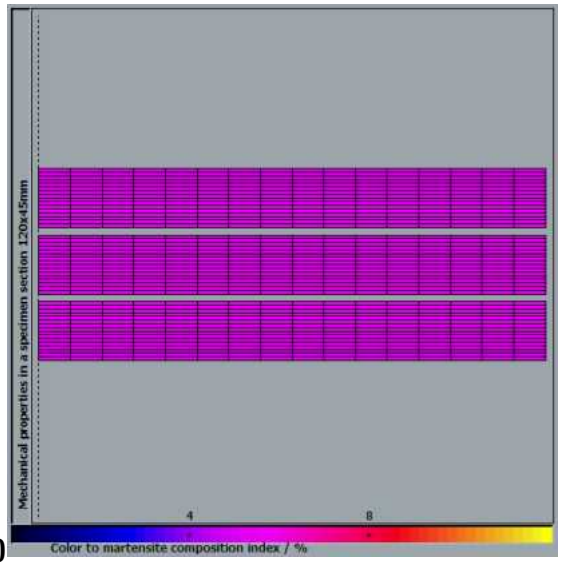
b)



c)



d)



e)

Fig. 5: Distribution of, a) hardness, b) ferrite, c) pearlite, d) bainite and e) martensite of steel bars after cooling

5. CONCLUSION

The developed 2-D numerical model of controlled cooling of hot rolled steel is consisted of prediction of a transient temperature field, microstructure evolution and hardness of rectangular steel bars during their cooling in cooling beds. The numerical model of cooling is based on finite volume method. The algorithm for prediction of hardness and microstructure distribution in hot rolled steel is based on continues cooling transformation, (CCT) diagrams of steel, but results should be modified by taking in account a real chemical composition of steel.

Established model was applied in controlled cooling of two different hot rolled steel in cooling beds. Based on achieved results it can be concluded that by developed computer software is possible to predict a transient temperature field, microstructure composition and hardness distribution of steel bars during them controlled cooling in cooling beds.

Acknowledgement(s):
This work has been supported in part by Croatian Science Foundation under the project 5371.
This work has been supported in part by University of Rijeka, Support No 13.09.1.1.02.

REFERENCES

[1] Just, E., Verguten—Werkstoffbeenflussung durch Harten und Anlassen, *VDI, Bericht*, Vol. 256, (1976), pp. 124-140.
[2] Liščić, B., System for Process Analysis and Hardness Prediction When Quenching Axially-Symmetrical Workpieces of Any Shape in Liquid Quenchants, *Materials Science Forum*, Vol. 638-642, (2010), pp. 3966-3974.
[3] Felde, I. and Réti, T., Evaluation of Cooling Characteristics of Quenchants by Using Inverse Heat Conduction Methods and Property Prediction, *Materials Science Forum*, Vol. 659, (2010), pp. 153-158.
[4] Smoljan, B., "The Calibration of the Mathematical Model of Steel Quenching", in: M. Salehi (Ed.), *Proc 5th World Seminar on Heat Treatment and Surface Engineering IFHT'95*, Isfahan, Iran, 1995, pp. 709-715.
[5] Iljkić, D., A Contribution to the Development of the Mechanical Properties Prediction of Quenched and Tempered Steel and Cast Steel, Doctoral Thesis, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, University of Rijeka, (Rijeka, 2010).
[6] Bhadeshia, H., Material Factors, in Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel, G. Totten, M. Howes, T. Inoue (eds.), ASM International, (2002).
[7] Smoljan, B. and Iljkić, D., "Computer Modeling of Mechanical Properties and Microsructure of Quenched Steel Specimen", *Proc 5th International Conference on Thermal Process Modeling and Computer Simulation,* 16-18 June 2014, Orlando, USA
[8] Smoljan, B., Numerical Simulation of As-Quenched Hardness in a Steel Specimen of Complex Form, *Communications in Numerical Methods in Engineering*, Vol. 14/1, (1998), pp. 277-285.
[9] S. Patankar, Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, McGraw Hill Book Company, (New York, 1980).
[10] J.P. Holman, Heat transfer, McGraw Hill Book Company, (1986).
[11] …, Heat Treating, Vol. 4, ASM Handbook, ASM International, 1991
[12] Smokvina Hanza, S., Mathematical modeling and computer simulation of microstructure transformations and mechanical properties during steel quenching, Doctoral Thesis, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, University of Rijeka, (2011) (in Croatian)
[13] Rose, A., et al. Atlas zur Wärmebehandlung der Stahle. Teil II. Max-Planck-Institut für Eisenforschung und Werkstoffausschuss des Vereins Deutscher Eisenhüettenleute, (Düsseldorf, 1954).

ANALYSIS OF COMPLIANCE FOR EVALUATION OF INSTRUMENTED IMPACT TEST DATA

Davor Mandić[1], **Željko Alar**[2]

[1] Uljanik Business Information Systems Ltd, Flaciusova 1, 52100 Pula, Croatia
[2] Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Department of Materials, Ivana Lučića 5, 10002 Zagreb, Croatia

Abstract

Unlike static tensile testing machines, the stiffness determination of Charpy impact machines is more complex and there is still no described method for precise determination. Since the foundation and the way of connection between machine and foundation have influence on the values of energy and forces during testing, it is necessary to determine the stiffness for every installed machine. Reliable method to review the stiffness is carried out by using the CRM (Certified Reference Materials) samples where deviation from the specified value of energy is a good indicator for machine stiffness. During direct calibration of the pendulum impact tester with CRM samples, the measuring uncertainty (as a measuring result) includes all known factors that have influance on the energy loss. Compliance, the reciprocal value of stiffness, is a measure for the deformation under the applied load. Donald R. Ireland had developed methods in his work to evaluate the compliance. In this paper evaluation of compliance of the instrumented RKP 450 Zwick/Roell impact machine is described. For the purpose of evaluation, CRM samples of 70 J from IfEP GmbH (Institut für Eignungsprüfung) were used. Forces from the instrumented force – displacement diagram were evaluated as well.

Keywords: *compliance, instrumented impact testing, force*

Corresponding author: Davor Mandić, Davor.Mandic@uljanik.hr

1. INTRODUCTION

Machine compliance can be estimated by using several techniques. The essential requirement is the instrumented Charpy impact machine. D. Ireland had described in his paper three methods based on the low-blow technique to determine the machine compliance, where typical values are in range from $0{,}0086\ mm/kN$ to $0{,}0114\ mm/kN$ [1]. Low-blow technique requires low velocity to produce only the elastic deformation in the unnotched specimen. After the test is done a force-displacement or a force-time curve are recorded. It should be noted that the low-blow impact test is appropriate technique to evaluate the machine compliance and is used by various researchers. Another work by KarisAllen et al. to determine the machine compliance is based on unloading displacement analysis [2]. Unnotched specimens from three different materials were used. Impact velocities were selected to produce the elastic and plastic contributions but also to prevent the specimen from being pushed through the anvil and to ensure that the machine load capacity is not exceeded. In order to minimize the plastic contribution the high strength materials were used. Reported results show that the evaluation of machine compliance by these technique is accurate and reproducible, and also that the results are independent of impact velocity, loading-deformation history and material parameters [2].

The purpose of this paper is to analyze the machine compliance using the standard CVN (Charpy V-notch) specimens under full impact velocity and to estimate the data recorded from the load-displacement curve.

2. COMPLIANCE AND FORCE ANALYSIS

2.1. Compliance analysis

The specimen compliance can be estimated on the notched and the unnotched specimen. It should be noted that the presence of notch can have influence on the measurement uncertainty. In order to minimize the uncertainty the CRM (Certified Reference Materials) samples were used. The total compliance, C_T, is defined as a sum of specimen compliance, C_S, and machine compliance, C_M [3]. Low-blow technique described by D. Ireland yields the total compliance from which the specimen compliance is subtracted to calculate the machine compliance:

$$C_T = C_S + C_M \tag{1}$$

Under full impact velocity $C_S \gg C_M$, i.e. $k_M \gg k_S$ where k_S is specimen stiffness and k_M is machine stiffness. The specimen compliance under the dynamic conditions can be estimated from the following expression [4]:

$$\tau = 1{,}68 * \frac{S}{C_0} * \left(\frac{W}{S}\right)^{0{,}5} * (E * B * C_S)^{0{,}5} \tag{2}$$

Where τ is period of oscillations in μs, S is support span in mm, C_0 is speed of sound in material in mm/s, W is sample width in mm, E is Young`s modulus in N/mm^2, B is

specimen thickness in mm and C_S is specimen compliance in mm/kN. Total compliance C_T can be estimated from the elastic slope. The original data obtained from the machine contains serrated oscillations. In order to gain better results from the slope, the oscillations should be smoothed. The moving average method is used in order to smooth the oscillations, which is defined by the following expression:

$$y_n = \frac{1}{m} \sum_{k=n}^{n+m-1} x_k \tag{3}$$

Where x_n is sampled value, m is sampling number, n is individual data point and y_n is force. Smoothed force-displacement curve is shown in figure 1. The linear elastic slope should be fitted on the smoothed values. Now the machine compliance can be estimated using the expression (1).

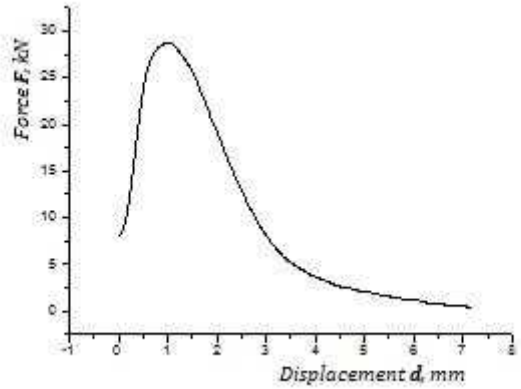


Fig. 2: Smoothed force-displacement curve.

2.2. Force analysis

In this section the method to estimate the yield force, F_{GY}, and maximum force, F_M, is described. Figure 2. shows the force-displacement curve obtained from the Charpy instrumented impact test for the ductile steel material.

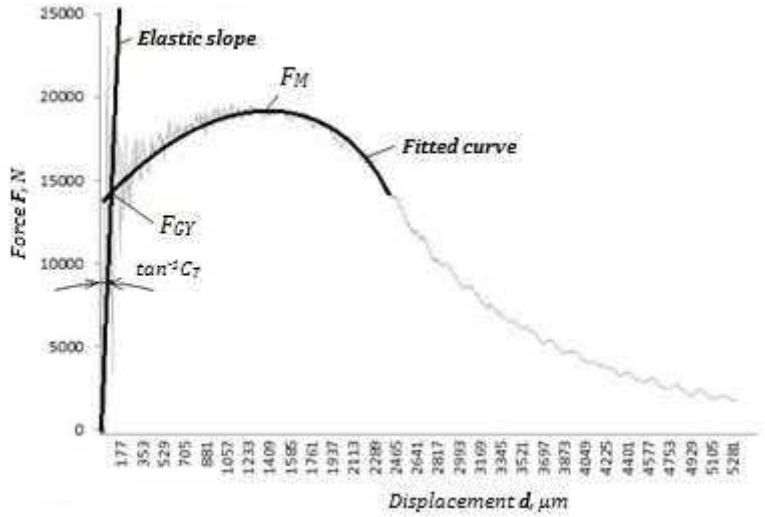


Fig. 2: Force-displacement curve.

According to the standard for the instrumented impact testing the yield force should be estimated by fitting the slope in the elastic part of the curve at the beginning of the test [5]. The elastic part of the slope consists of elastic compliances of the specimen and the machine. In order to estimate the maximum force, the curve should be fitted through the general yield part of the diagram. The intersection of these two curves yields the F_{GY}. Crack initiates at or near the maximum force as shown in figure 3., where F_f is force at crack initiation, t_f is time to crack initiation and E_i is real absorbed energy in the specimen.

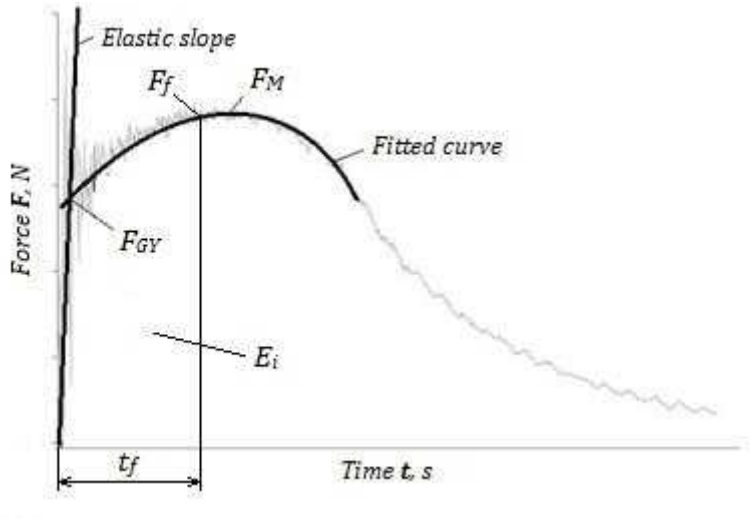


Fig. 3: Force at crack initiation.

Force at crack initiation can be estimated by using the compliance changing rate method developed by T. Kobayashi et al. and is defined by the following expression [6]:

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{(C - C_{el})}{C_{el}} \tag{5}$$

Where $\Delta C/C$ is compliance changing rate, C is assumed linear compliance from the original loading point to any point on the load-deflection curve, C_{el} is initial elastic compliance [6]. Figure 4 shows the chematic interpretation of the compliance changing rate method.

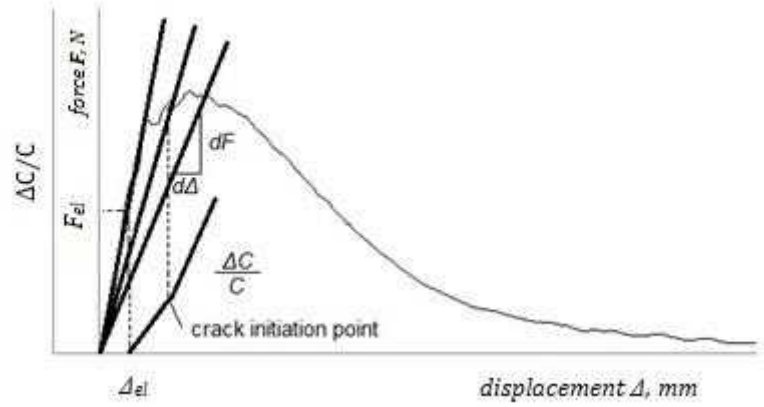


Fig. 4: Schematic interpretation of the compliance changing rate.

From diagram shown in the figure 4 we can obtain the following expressions [6]:

$$C_{el} = \frac{\Delta_{el}}{\Delta F_{el}} \tag{6}$$

$$C = \frac{d\Delta}{dF} \tag{7}$$

Where ΔF_{el} is force at yield and Δ_{el} is displacement at yield. Crack initiation point is determined when $\Delta C/C$ is plotted against the displacement, the sudden changing point of the gradient will appear on the $\Delta C/C$-Δ diagram.

3. EXPERIMENTAL RESULTS

3.1. Testing equipment

Testing equipment which was used in this research is the instrumented RKP 450 Zwick/Roell impact machine with U type hammer and 2 *mm* radius striker according to the HRN EN ISO 148-2:2016 [7]. In the scope of this research the velocity at impact was $v_0 = 5{,}234\ m/s$. Twelve CRM samples of 70 J were tested at ambient temperature of 21°C. Results from the compliance measurements are presented in table 1.

Tab. 1: Results of calculated compliances.

Sample	Compliances, *mm/kN*		
	C_T	C_S	C_M
1	0,01938	0,01132	0,00806
2	0,01929	0,01129	0,00800
3	0,01900	0,01139	0,00761
4	0,01919	0,01136	0,00783
5	0,01956	0,01131	0,00825
6	0,01932	0,01133	0,00799
7	0,01896	0,01132	0,00764
8	0,02005	0,01133	0,00872
9	0,02036	0,01134	0,00902
10	0,02073	0,01137	0,00936
11	0,02046	0,01133	0,00913
12	0,02012	0,01133	0,00879
Average	0,01970	0,01133	0,008366

The average value of absorbed energy for the tested samples is 69,27 J, and the standard deviation *s*=1,19.

Results from the force measurements are given in table 2.

Tab. 2: Results of calculated compliances.

Sample	Forces, *kN*		
	F_{GY}	F_f	F_M
1	23,42	28,72	28,75
2	20,90	28,71	28,78
3	20,37	28,38	28,53
4	20,75	28,43	28,66
5	22,09	28,20	28,37
6	20,64	28,50	28,59
7	21,59	28,13	28,46
8	20,91	28,47	28,51
9	22,55	28,30	28,50
10	22,28	28,72	28,91
11	21,84	28,71	28,81
12	22,72	28,67	28,70
Average	21,67	28,49	28,63
St. Dev.	0,967	0,213	0,163

4. CONCLUSION

In order to calculate the specific forces it was assumed that the total compliance can be estimated from the elastic slope obtained from the full impact velocity testing. The moving average method was used to smooth the genuine signal from the machine software. The results obtained in this research are very close to the values reported by D. Ireland where the unnotched specimens were tested at low velocity.

Estimated values of the force at crack initiation, obtained by the compliance changing rate method, are very close to the maximum force.

REFERENCES

[1] Ireland D. R., Procedures and Problems Associated with Reliable Control of the Instrumented Impact Test. Instrumented Impact Testing, ASTM STP 563., T.S. DeSisto, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, pp. 3-29, (1974).

[2] KarisAllen K. J., Morrison J., The determination of instrumented impact machine compliance using unloading displacement analysis. Experimental Mechanics, Volume 29, Issue 2, pp. 152-156, (1989).

[3] Kobayashi T., Niinomi M., Evaluation of Dynamic Crack Initiation and Growth Toughness by Computer Aided Charpy Impact Testing System. Nuclear Engineering and Design, Volume 111, pp. 27-33, (1989).

[4] Ireland D. R., Critical Review of Instrumented Impact Testing. Dynamic Fracture Toughness, An International Conference (Cambridge, England: The Welding Institute), pp. 47-62, (1977).

[5] HRN EN ISO 14556:2015., Metlni materijali – Ispitivanje udarnog rada loma Charpyjevim batom (V-zarez) – Instrumentirana metoda ispitivanja (ISO 14556:2015; EN ISO 14556:2015), Hrvatski zavod za norme, drugo izdanje, prosinac 2015, Zagreb.

[6] Kobayashi T., Yamamoto I., Niinomi M., Evaluation of Dynamic Fracture Toughness Parameters by Instrumented Charpy Impact Test. Engineering Fracture Mechanics, Vol. 24, No. 5, pp. 773-782, (1986).

[7] HRN EN ISO 148-2:2016., Metalni materijali – Ispitivanje udarne radnje loma Charpyjevim njihalom 2. dio Provjeravanje ispitnog uređaja (ISO 148-2_2008; EN ISO 148-2:2008) Hrvatski zavod za norme, prvo izdanje, prosinac 2016, Zagreb.

NORMALIZACIJSKO ŽARENJE MARAGING ČELIKA

NORMALIZING OF MARAGING STEEL

Ivica Kladarić[1], **Slavica Kladarić**[2], **Andrijana Milinović**[1]

[1] Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Trg Ivane Brlić-Mažuranić 2, Slavonski Brod, R. Hrvatska
[2] Veleučilište u Slavonskom Brodu, Dr. Mile Budaka 1, Slavonski Brod, R. Hrvatska

Sažetak

Zbog svojih odličnih svojstava, kao što su visoka žilavost, visoka granica tečenja, dobra prokaljivost, dobra zavarljivost, jednostavna i "bezdeformacijska" toplinska obrada, maraging čelici se danas, osim za dijelove konstrukcija, sve češće primjenjuju za izradu raznih kalupa za preradu polimera, tlačno lijevanje itd. U eksperimentalnom dijelu rada istražen je utjecaj temperature normalizacijskog žarenja maraging čelika X2NiCoMo18-9-5 na veličinu zrna, temperature strukturne pretvorbe i tvrdoću. Iz dobivenih rezultata uočeno je kako povišenjem temperature normalizacijskog žarenja ne dolazi do promjene temperature martenzitno-austenitne pretvorbe (A_S) i tvrdoće, ali dolazi do porasta temperature austenitno-martenzitne pretvorbe (M_S) i povećanja Ni-martenzitnog zrna.

Ključne riječi: *maraging čelik, normalizacijsko žarenje, veličina zrna, strukturne pretvorbe, tvrdoća*

Abstract

Due to superior properties, such as toughness, high yield strength, hardenability, weldability and simple heat treatment without deformations, maraging steels are nowadays used not only in manufacturing of diverse constructions, but also in manufacturing of polymers processing moulds, pressure casting moulds, etc. In the experimental part of the paper, the effect of the normalization temperature of maraging steel X2NiCoMo18-9-5 on the grain size, structural changes temperature and hardness was investigated. From the obtained results it was concluded that by increasing the normalization temperature there was no change in the temperature of martensite-austenite conversion (A_S) and hardness, but the austenite-martensite conversion temperature (M_S) and Ni-martensite grain increase.

Keywords*: maraging steel, normalizing, grain size, structural changes, hardness*

Corresponding author: Ivica Kladarić, ikladar@sfsb.hr

1. UVOD

Maraging čelici razvijeni su početkom 60-ih godina kao visokolegirani precipitacijski očvrstivi visokočvrsti konstrukcijski čelici za zrakoplovnu i svemirsku tehniku [1, 2, 3]. Tek kasnije zbog svojih posebnih svojstava primjenjuju se i za izradu alata [2, 3, 4]. Zbog razmjerno niske tvrdoće (50 do 57 HRC) ovi se čelici ne primjenjuju za rezne alate, već za izradu raznih kalupa, kao npr. za preradu polimera i za tlačno lijevanje.

U odnosu na alatne čelike uobičajene za takve namjene, maraging čelici imaju niz prednosti: jednostavna toplinska obrada (rastvorno žarenje i starenje), dobra obradljivost odvajanjem čestica nakon rastvornog žarenja, mala opasnost od razugljičenja zbog niskog udjela ugljika pa nije potrebna zaštita pri toplinskoj obradi, male dimenzijske promjene nakon toplinske obrade, dobra zavarljivost i visoka otpornost na toplinski umor [1, 2, 3, 4]. Osnovni nedostatak alatne primjene maraging čelika je njihova razmjerno niska otpornost na trošenje i visoka cijena [1, 2, 3, 4].

Istraživanja strukturnih transformacija pri toplinskoj obradi maraging čelika uglavnom su usmjerena na praćenje promjena mehaničkih svojstava, dok njihov utjecaj na dimenzijske promjene još uvijek nije dovoljno istražen [1, 2, 5].

Poznato je kako stvaranje mikrostrukture određuje svojstva proizvoda i u vezi je s promjenama dimenzija. Zbog toga je poznavanje dimenzijskih promjena, kako tijekom toplinske obrade, tako i tijekom eksploatacije proizvoda, nužno za procjenu prikladnosti ispitivanog čelika za izradu kalupa.

Ovim radom je na osnovi eksperimentalnog ispitivanja dilatacijskih ponašanja istražen utjecaj temperature normalizacijskog žarenja maraging čelika X2NiCoMo18-9-5 na veličinu zrna, temperature strukturne pretvorbe i tvrdoću sa ciljem proširenja mogućnosti uporabe ovog čelika za izradu kalupa.

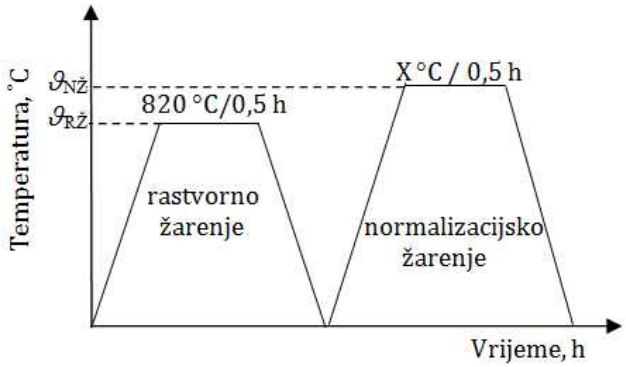
2. NORMALIZACIJSKO ŽARENJE MARAGING ČELIKA X2NiCoMo18-9-5

Ispitivanje utjecaja normalizacijskog žarenja na maraging čeliku provedeno je sa ciljem utvrđivanja mogućnosti usitnjenja zrna, kao i njegove homogenizacije te određivanja utjecaja normalizacijskog žarenja na temperature martenzitno-austenitne ($\alpha \rightarrow \gamma$) i austenitno-martenzitne ($\gamma \rightarrow \alpha$) pretvorbe kao i dimenzijske promjene. Ispitivanje je provedeno na pet ispitnih uzoraka izrađenih od maraging čelika X2NiCoMo18-9-5. U tablici 1 naveden je kemijski sastav ispitnih uzoraka.

Tablica 1: Kemijski sastav maraging čelika X2NiCoMo18-9-5

C	Si	Mn	P	S	Al	Ni	Co	Mo	Ti	Cr	W	Cu	N
0,017	0,08	0,05	0,01	0,003	0,089	18,25	8,75	5,17	0,56	0,03	0,01	0,03	0,003

Ispitni uzorci su toplinski obrađeni prema dijagramu toplinske obrade prikazanom na slici 1. U tablici 2 navedene su vrijednosti temperatura normalizacijskog žarenja pojedinih ispitnih uzoraka.



Slika 1: Dijagram toplinske obrade maraging čelika X2NiCoMo18-9-5 (X - temperatura normalizacijskog žarenja ($\vartheta_{NŽ}$) za pojedini ispitni uzorak prema tablici 2)

Tablica 2: Temperature normalizacijskog žarenja

Oznaka ispitnog uzorka	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
$\vartheta_{NŽ}$ – temperatura normalizacijskog žarenja, °C	820	900	950	1000	1050

Toplinska obrada je provedena u dilatometru kako bi se snimili dilatogrami potrebni za utvrđivanje temperature martenzitno-austenitne (A_S) i austenitno-martenzitne (M_S) pretvorbe kao i dimenzijske promjene.

3. REZULTATI ISPITIVANJA

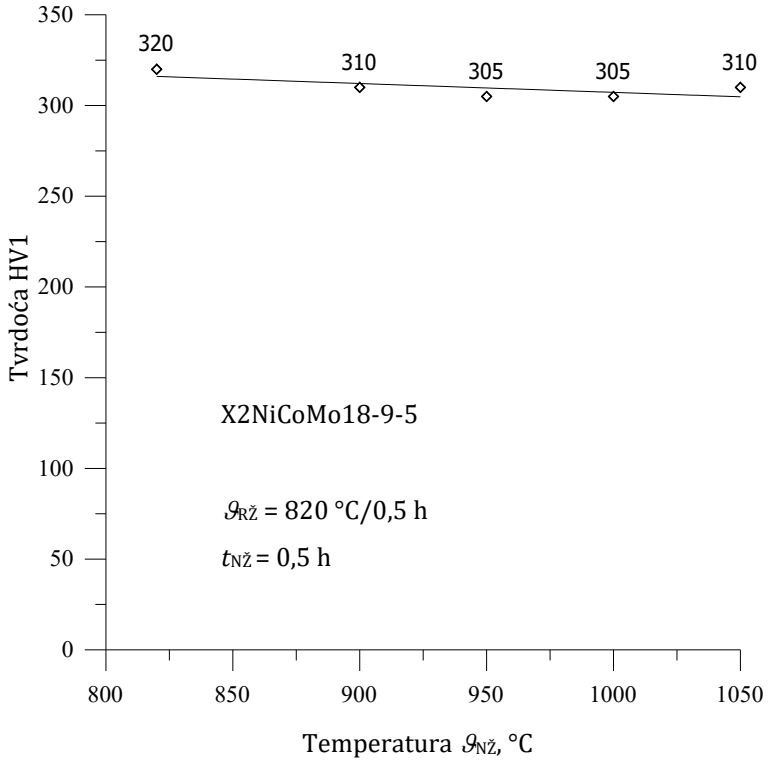
3.1. Utjecaj normalizacijskog žarenja na tvrdoću maraging čelika X2NiCoMo18-9-5

Nakon toplinske obrade rastvornog žarenja i nakon normalizacijskog žarenja izmjerene su tvrdoće Vickersovom metodom HV1. Izmjerene vrijednosti tvrdoća navedene su u tablici 3.

Tablica 3: Vrijednosti izmjerenih tvrdoća HV1

Oznaka ispitnog uzorka	**Tvrdoća HV1**	
	Nakon rastvornog žarenja	**Nakon normalizacijskog žarenja**
1.1	321, 321, 325, 321, 317 **(321)**	321, 321, 317, 321, 321 **(320)**
1.2	325, 317, 321, 321, 321 **(321)**	313, 309, 309, 309, 309 **(310)**
1.3	321, 321, 325, 321, 317 **(321)**	309, 305, 305, 301, 305 **(305)**
1.4	317, 321, 325, 321, 321 **(321)**	305, 301, 305, 305, 309 **(305)**
1.5	325, 317, 321, 325, 317 **(321)**	309, 309, 313, 309, 309 **(310)**
Vrijednosti tvrdoća navedene u okruglim zagradama i podebljane su izračunate srednje vrijednosti.		

Na slici 2 dijagramski je prikazana ovisnost tvrdoće o temperaturi normalizacijskog žarenja. Ovdje treba napomenuti kako su vrijednosti tvrdoća izmjerene nakon rastvornog žarenja za sve ispitne uzorke bile jednake i iznosile su 321 HV1 (tablica 3).



Slika 2: Dijagram ovisnosti tvrdoće maraging čelika X2NiCoMo18-9-5 o temperaturi normalizacijskog žarenja

3.2. Utjecaj temperature normalizacijskog žarenja na temperature pretvorbi i dimenzijske promjene maraging čelika X2NiCoMo18-9-5

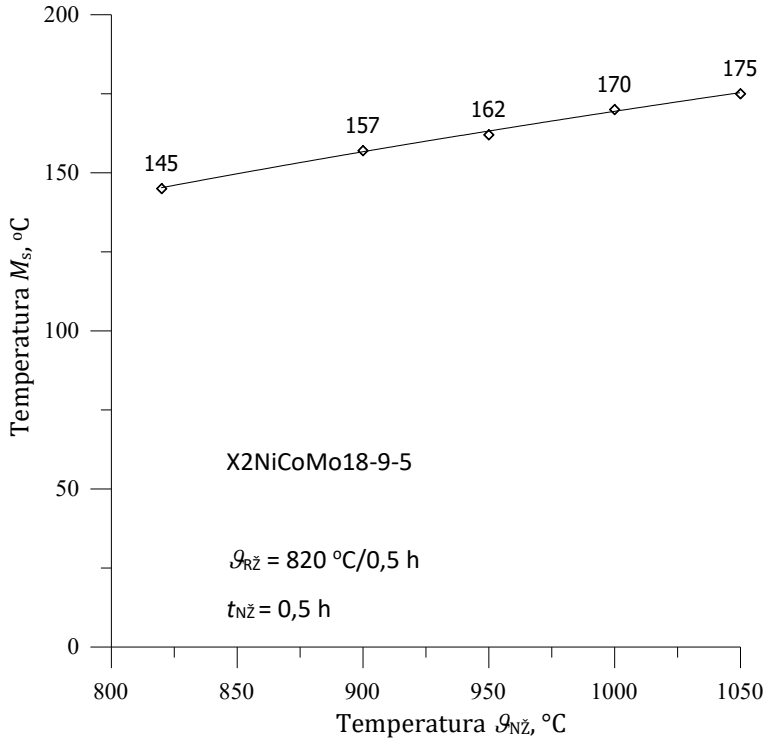
Iz snimljenih dilatograma pojedinih postupaka normalizacijskog žarenja utvrđene su temperature martenzitno-austenitne pretvorbe (A_s), temperature austenitno-martenzitne pretvorbe (M_s) i iznosi skraćenja nakon normalizacijskog žarenja ($\Delta l_{NŽ}$).

Očitane vrijednosti temperatura pretvorbi i skraćenja nakon normalizacijskog žarenja navedene su u tablici 4.

Tablica 4: Očitane vrijednosti A_s, M_s i $\Delta l_{NŽ}$ iz dilatograma normalizacijskog žarenja

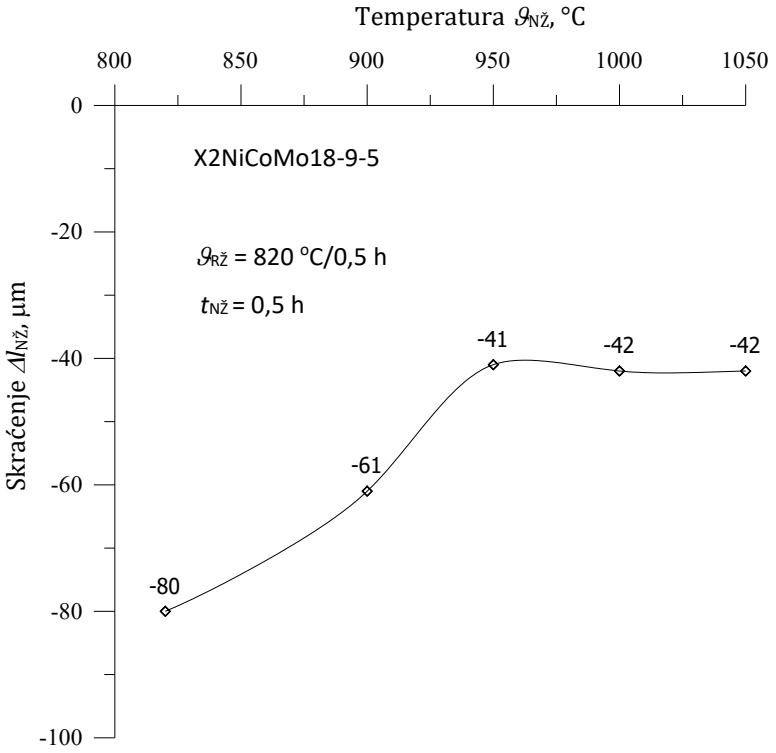
Oznaka ispitnog uzorka	Temperatura normalizacije, °C	Temperatura A_s, °C	Temperatura M_s, °C	Skraćenje $\Delta l_{NŽ}$, μm
1.1	820	630	145	- 80
1.2	900	630	157	- 61
1.3	950	630	162	- 41
1.4	1000	630	170	- 42
1.5	1050	630	175	- 42

Na slici 3 dijagramski je prikazana ovisnost temperature početka stvaranja martenzita (M_s) o temperaturi normalizacijskog žarenja.



Slika 3: Utjecaj temperature normalizacijskog žarenja na M_s temperaturu maraging čelika X2NiCoMo18-9-5

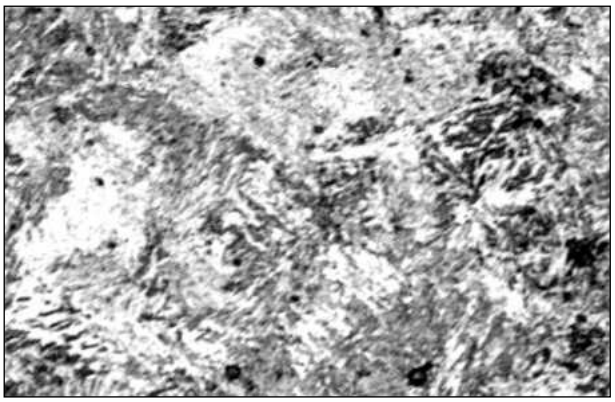
Na slici 4 dijagramski je prikazan utjecaj temperature normalizacijskog žarenja na iznos skraćenja ispitnog uzorka.



Slika 4: Utjecaj temperature normalizacijskog žarenja na skraćenje $\Delta l_{NŽ}$ maraging čelika X2NiCoMo18-9-5

3.3. Metalografija normaliziranog maraging čelika X2NiCoMo18-9-5

Nakon toplinske obrade normalizacijskog žarenja provedeno je metalografsko ispitivanje strukture ispitnih uzoraka normaliziranih na 820 °C, 950 °C i 1050 °C te su određene veličine zrna ASTM E112 metodom [6]. Na slikama od 5 do 7 prikazane su metalografske snimke normalizacijski žarenog maraging čelika X2NiCoMo18-9-5.



Slika 5: Normalizirani maraging čelik X2NiCoMo18-9-5 pri $\vartheta_{NŽ}$ = 820 °C/0,5 h (povećanje 100:1; fino homogenizirani Fe-Ni martenzit s veličinom zrna ASTM 8)



Slika 6: Normalizirani maraging čelik X2NiCoMo18-9-5 pri $\vartheta_{NŽ}$ = 950 °C/0,5 h (povećanje 100:1; pogrubljeni Fe-Ni martenzit s veličinom zrna ASTM 6-7)



Slika 7: Normalizirani maraging čelik X2NiCoMo18-9-5 pri $\vartheta_{NŽ}$ = 1050 °C/0,5 h (povećanje 100:1; grubozrnati Fe-Ni martenzit s veličinom zrna ASTM 4)

3.4. Diskusija rezultata normalizacijskog žarenja maraging čelika X2NiCoMo18-9-5

Na osnovi rezultata dobivenih eksperimentalnim ispitivanjem uočava se sljedeće:

- Iz tablice 3 i slike 2 vidljivo je da povećanje temperature normalizacijskog žarenja uzrokuje mali pad tvrdoće s 320 HV1 na 305 HV1.
- Iz tablice 4 vidljivo je da je temperatura martenzitno-austenitne pretvorbe (A_s) konstantna.
- Iz tablice 4 i slike 3 vidljivo je da s povećanjem temperature normalizacijskog žarenja raste temperatura pretvorbe austenita u martenzit (M_s) sa 145 °C na 175 °C.
- Promatrajući izmjerene vrijednosti skraćenja nakon normalizacijskog žarenja (tablica 4 i slika 4) uočava se da su najveća skraćenja nastala pri nižim temperaturama normalizacijskog žarenja (–80 μm pri 820 °C i –61 μm pri 900 °C), dok pri višim temperaturama vrijednosti skraćenja su se ustalile na –42 μm.
- Analiza veličine zrna normaliziranog maraging čelika X2NiCoMo18-9-5 (slike od 5 do 7) pokazuje da porastom temperature normalizacijskog žarenja dolazi do rasta zrna od ASTM 8 do ASTM 4.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovi provedenih eksperimentalnih ispitivanja u svrhu istraživanja utjecaja temperature normalizacijskog žarenja maraging čelika X2NiCoMo18-9-5 na tvrdoću, temperature strukturne pretvorbe, dimenzijske promjene i veličinu zrna zaključuje se da povećanje temperature normalizacijskog žarenja:

- uzrokuje mali pad tvrdoće maraging čelika X2NiCoMo18-9-5, a razlog tome je rast zrna uzrokovan povišenjem temperature normalizacije
- ne utječe na temperaturu martenzitno-austenitne pretvorbe (A_s) jer su svi ispitni uzorci izrađeni od istog materijala i jednako ugrijavani do promatrane točke
- uzrokuje porast temperature austenitno-martenzitne pretvorbe (M_s), a razlog tome je što povišenjem temperature normalizacije raste difuzivnost legirnih elemenata u austenitu
- uzrokuje sve manje skraćenje ispitnog uzorka, a razlog tome je što se homogenizirani austenit pri gašenju sve većim udjelom transformira u Fe-Ni martenzit
- uzrokuje porast zrna, a to je posljedica difuzijskog karaktera procesa rasta austenitnog zrna pri zagrijavanju.

LITERATURA

[1] Novosel M., Krumes D., Kladarić I., „Željezni materijali - Konstrukcijski čelici“, 2013, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu

[2] Novosel M., Krumes D., „Posebni čelici“, 1998, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu

[3] Novosel M., Cajner F., Krumes D., „Alatni materijali“, 1996, Strojarski fakultet

[4] Roberts G., Krauss G., Kennedy R., „Tool Steels“, 5th Edition, 1998, ASM International

[5] Reardon C., “Metallurgy for the Non-Metallurgist“, 2nd Edition, 2011, ASM International

[6] ASM Handbook Volume 9, „Metallography and Microstructures“, 2004, ASM International

MECHANICAL PROPERTIES OF HOT WORK TOOL STEELS SUBMITTED TO HARDENING FROM DIFFERENT HEAT TREATMENT FURNACES

Božidar Matijević[1], Murilo Borges Masalskas[2], Lauralice de Campos Franceschini Canale[2],

[1]University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Croatia
[2] University of São Paulo, São Carlos School of Engineering, Brasil

Abstract

In the manufacturing industry, it's trivial to use steels tools. Those alloys, called tool steels, are special alloys designed for working on other materials. Typical applications are hot-work forging and extrusion dies, helicopter rotor blades, etc. The tooling industry is increasingly demanding improvement in the tools' quality, i.e., longer lifetime and lower costs of the tools. For longer life and higher design accuracy, properties of this type of tool steel can be improved by various types of heat treatment. The mechanical and metallurgical tools' properties are directly related to which heat treatment they were submitted. Thus, excellence in heat treatment is sought. The vacuum furnace with pressurized gas cooling is a widespread technology in heat treating for the tooling industry. Despite having advantages over the traditional process, it remains an expensive and less versatile process. It was developed in Croatia an innovative furnace with an inert helium gas atmosphere and space attach a tank filled with any liquid quenchant. It is expected that this furnace can reduce costs and achieve better properties of tools. The interest of this study is to perform heat treatments in some H series tool steels in the two furnaces mentioned above. This way, comparing mechanical through impact tests, thermal fatigue, hardness, and thus analyze the advantages and disadvantages of this innovative proposal to the tooling industry.

Keywords*: tool steel, heat treatment, vacuum furnaces, pressurized gas cooling, furnace with inert atmosphere , impact tests, tempering resistance tests, thermal fatigue, hardness,*

Corresponding author: Božidar Matijević, bozidar.matijevic@fsb.hr

1. INTRODUCTION

Tool steels are alloys used in the manufacture of tools, dies and molds used in the production, shaping and cutting of many materials, including steel, non-ferrous metals and plastics. They can be carbon, high alloy or high speed steels capable of being hardened by heat treatment [1]. Chromium hot work tool steels are designated as group H steels according to the AISI classification system. This series of steels start from H1 to H19. The most commonly used chromium hot work steels are H11, H12, and H13, which can be air hardened in 150 mm thick sections. The H series steels are designed to maintain their properties at elevated temperatures, being the responsible series for hot work tool steels [2]. AISI H11 (X30CrMoV5-1, 1.2343) steel has relatively low carbon content. It has good toughness, hardness and resistance to hot wear. It resists softening at temperatures above 537 °C, maintaining good ductility and hardness even at very high tensile levels. Is often used for heavily-requested structural parts, such as aircraft landing gear, and also widely used as various types of tools such as die casting molds, mandrels, molds, knives, punches, among others [3]. AISI H13 (X40CrMoV5-1, 1.2344) steel is similar to H11 but has slightly higher carbon and molybdenum contents and much higher vanadium contents. It exhibits resistance to softening at high temperatures, high hardness, good resistance to thermal fatigue and wear. Is widely used in the tool industry as hot forming molds, casting molds, extrusion dies, wear resistant tools, die casting molds and pressure tools for light and heavy metals [4]. Unlike ordinary fatigue, where external load cycles alternate, thermal fatigue occurs through cycles of thermal stresses, since the temperature variations generate expansions and contractions on the material, being able to crack and reduce tool life. During heating, the cavity undergoes a volumetric expansion, which results in a state of compressive stress on the surface of the matrix. As the strength of the material is lower the higher the temperature, plastic deformation may occur (if the compressive stress is greater than the material flow stress). During subsequent cooling, the material will deform under a state of tensile stress and at a lower ductility temperature. Depending on the level of these stresses and the number of cycles, thermal fatigue cracking may occur [5]. Steels can display a wide range of properties depending on their chemical composition, but steels with same chemical composition can show a wide range of properties depending on the phases present in their microstructures and this is directly related to the heat treatment to which they are submitted [6,7]. In the case of steels, hardening is the fast cooling process from the austenitizing temperature. The selection of a quenchant will depend on the properties of the alloy, the part's shape and cooling rates to be achieved. The quenchant is evaluated by its heat transfer coefficient. The higher the heat transfer coefficient, the higher the quenchant's capacity to cool the metal in shorter times, and higher the quenchant's ability [7,8]. In the case of liquid quenchants, agitation increases the quenching's ability, and the lower the temperature of the media, the higher the ability. It's possible to achieve a wide range of quenching ability varying the temperature and agitation of the quenchant. The main liquid quenchants are: water, oil, gases, aqueous solutions of polymers and aqueous alkaline or saline solutions [6,8]. The gases are usually used after austenitization in a vacuum furnace. The main gas quenchants are inert gases such as helium, argon, nitrogen, hydrogen in some cases, and mixtures of these gases. The ability increases with higher gas pressure and velocity of gases in the cooling chamber. The usual pressures range is from 4 to 12 bars, but due to demand for faster cooling, there are now furnaces with preasure of up to 24 bar [9,10,11]. A successful quenching, therefore, means to achieve the required properties (hardness, yield stress, etc.) minimizing the harmful properties (residual stress, distortion, crack

nucleation, etc.), which implies in the selection of the less intense quenchant [12,13]. Tempering is a process in which a steel previously hardened by quenching is subjected to relieve internal stresses, ensure dimensional stability, increase ductility, toughness and grain size, and decrease hardness, yield stress and rupture stress. The steel is reheated below the lower critical temperature and cooled at a suitable rate to obtain specific properties [6]. The main variables that affect the microstructure and mechanical properties of tempered steels are: tempering temperature, tempering time, cooling rate from the tempering temperature and the chemical composition of the steel [6]. The microstructure of tool steel in the tempered condition is a heterogeneous mixture of retained austenite, carbides and tempered martensite. It may be required a double (or even triple or quadruple) tempering to remove retained austenite and to obtain the desired properties [6]. The focus of this work is high chromium tool steels. These steels can present, in addition to chromium, tungsten and cobalt. These elements reduce the softening at high temperatures, but decrease the ductility. The predominant properties of this group are high hardenability, excellent toughness and good ductility. The steels used in this work are the H11 and H13, which are the most important steels in the hot work tool industry.

1.1. Vacuum furnaces with pressurized gas cooling

Vacuum furnaces are used to quench high hardenability steels like high alloy and tool steels. Generally, compressed gas it's used as quenchant. There are different types of vacuum furnaces shown on figure 1, but all of them share these same characteristics:

- heating elements,
- vacuum heating chamber (with access openings),
- vacuum system,
- data processing instruments [6, 14].

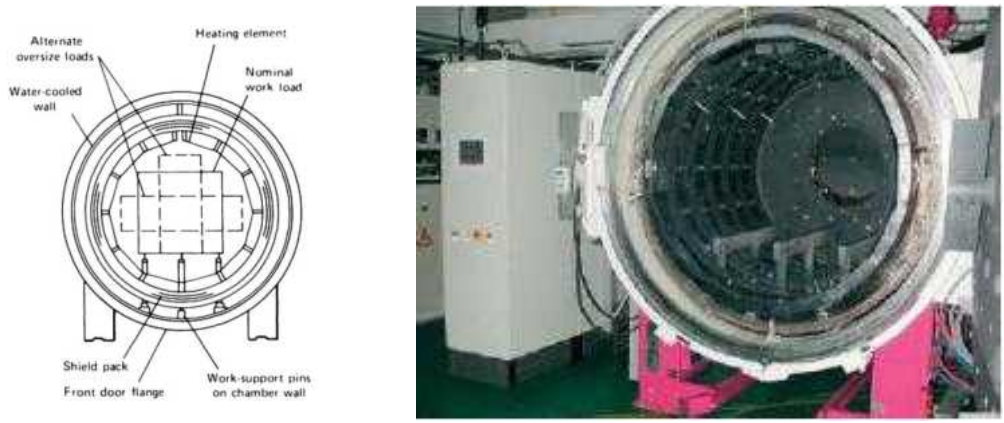


Fig. 1: a) Schematic vacuum furnace; b) Vacuum furnace of the Brazilian company Isoflama

In relation to a common furnace, this technology has two main advantages:

→ vacuum removes all the furnace's oxygen and humidity, avoiding problems such as decarburization and tool surface oxidation. It also eliminates dosing problems to avoid decarburization (protective atmosphere) [6],

→ cooling with compressed gas is cleaner and more environmentally friendly than liquid quenchants [14].

Nevertheless, there are also some negative points, such as:

→ gas quenchants are less intense than liquid ones so the cooling rate may be insufficient to achieve the design properties and also cause carbide precipitation in grain boundary (Fig. 2), which reduces the carbon and alloy elements amount around the martensite grain boundary, resulting in low tempering resistance and lower hardness, which causes premature thermal fatigue [14,11],

→ operation and acquisition costs are relatively high due to the vacuum pumping system (which is expensive and needs constant maintenance) and the compressed gas storing and using (which needs care and inspections) [11],

→ the vacuum causes non-uniform heating problems (due to the absence of convection) and at temperatures above 950°°C, causes vaporization of some elements (such as Cr and Mn, for example) [11].

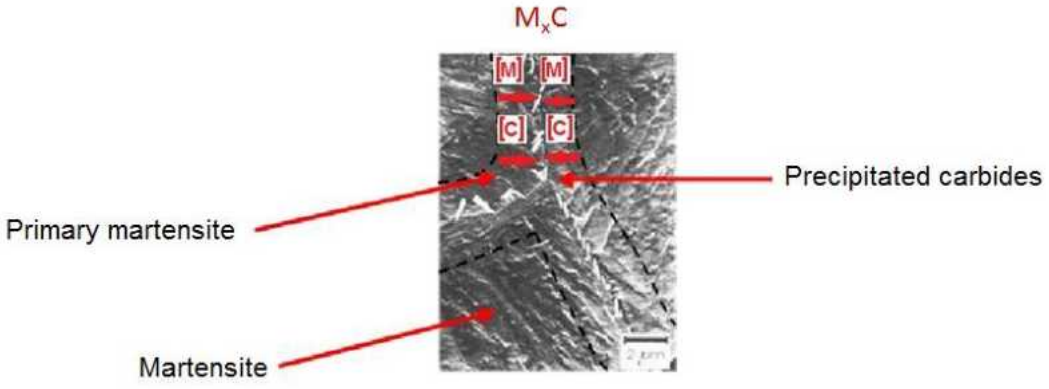


Fig. 2: SEM image showing the carbide precipitation in grain boundary [11]

1.2. Helium atmosphere furnace with liquid quenchant

In order to provide a better alternative to the tooling industry, it was developed in Croatia a furnace that uses a helium atmosphere (completely inert, which removes the need for heating under vacuum) and an attached tank with the desired liquid quenchant as shown on figure 3. The innovative design of this furnace allows minimizing helium gas losses (which is quite expensive). The tool transport to the bath is via vertical platform passing through a space filled with helium for a few seconds period, and the cooling takes place in the tank with oil or salth [11].

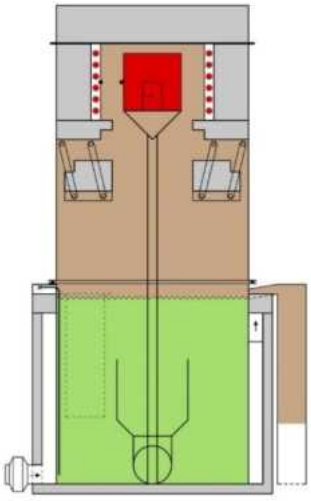


Fig. 3: Innovative furnace operation scheme showing the tool trajectory from the helium gas heat chamber to the liquid bath with agitation

The advantages over vacuum furnaces are:

- ✓ it does not use vacuum during heating, allowing convection and avoiding alloying elements vaporization,
- ✓ uses liquid quenchants, which are more intense than gaseous ones, avoiding precipitation of grain boundary carbides and increasing the furnace's versatility,
- ✓ since vacuum is not necessary and the furnace operates at atmospheric pressure, the price of the oven itself is significantly lower than the price of a vacuum furnace,
- ✓ it's economically viable.

2. EXPERIMENTAL

The experimental work was carried out in Croatia included the heat treatment of a H11 block and H13 samples in the inert atmosphere furnace. After heat treatment, specimens were cut and impact, hardness and thermal fatigue were performed. The materials studied in this experiment are the H11 and H13 steels, whose chemical compositions are shown in table 1.

Tab. 1: Chemical compositions of the studied steels

Tool steels	**Elements (% by weight)10 Pt**					
	C	**Si**	**Mn**	**Cr**	**Mo**	**V**
H11 H11 (X30CrMoV5-1, 1.2343)	0.37	1.00	0.38	5.15	1.30	0.40
H13 H11 (X40CrMoV5-1, 1.2344)	0.39	1.00	0.38	5.15	1.35	1.00

The Brazilian company Isoflama (Indaiatuba- Sao Paulo) has developed a method to study the properties of a tool steel subjected to a certain heat treatment, which consists in a H13 steel study block dimensions according to the NATCA standards 437x359x300 mm with a gap of 20 mm. In this gap, it is possible to fit a steel plate. This method allows to study the behavior from the surface to the core. Moreover, it is a relatively inexpensive method since it is not necessary to buy a whole block of steel to cut samples but only a thin plate. The heat treatment in Croatia was performed on a H11 block with dimensions 200x200x200 mm in helium protective atmosphare furnace. In order to attach thermocouples to measure the cooling curves on the block's surface and core, two holes were made: one in the centre of the block (with depth = 100mm) and another one as close as possible to the surface as is shown on figure 4. The H11 block was hardened for the range 45-47HRC. It was austenitized at 1050°C, quenched in mineral oil with agitation and triple tempered at 580°C, 620°C and 600°C, respectively; The H13 thermal fatigue samples were hardened for the range 46-48HRC as in Brazilian company Isoflama. They were austenitized at 1030°C, quenched and triple tempered at 580°C, 620°C and 580°C, respectively.



Figure 4: The H11 steel block with dimensions 200x200x200mm and the thermocouples' position

The Charpy test with "V" notch was used. In this technique, the specimen a bar with square cross-section, in which a V-shaped notch is machined according to the ASTM E23-16b Standard. NADCA (North American Die Casting Association) 207 - 2011 recommends at least three impact tests in the longitudinal direction and three in the transverse direction [15]. It was decided to cut the samples in a way that reminds the Isoflama method, it was cut a slice in the very centre of the block, with dimensions 120x200x22mm. After that, the samples were taken as shown in the image 5: 8 longitudinal direction samples (groups A and D), 4 transversal direction samples (group B) and 4 core samples (group C).

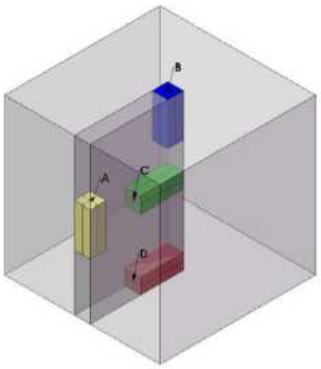


Figure 5: Position from where the Charpy samples were taken

After cutting the Charpy samples, the remaining plate was used to measure the hardness profile from the surface to the core with the average of three measurements each 5mm. In Croatia, a PH. D. student has developed a rotating thermal fatigue system shown on figure 6 to analyse thermal fatigue in tool steel samples [16].

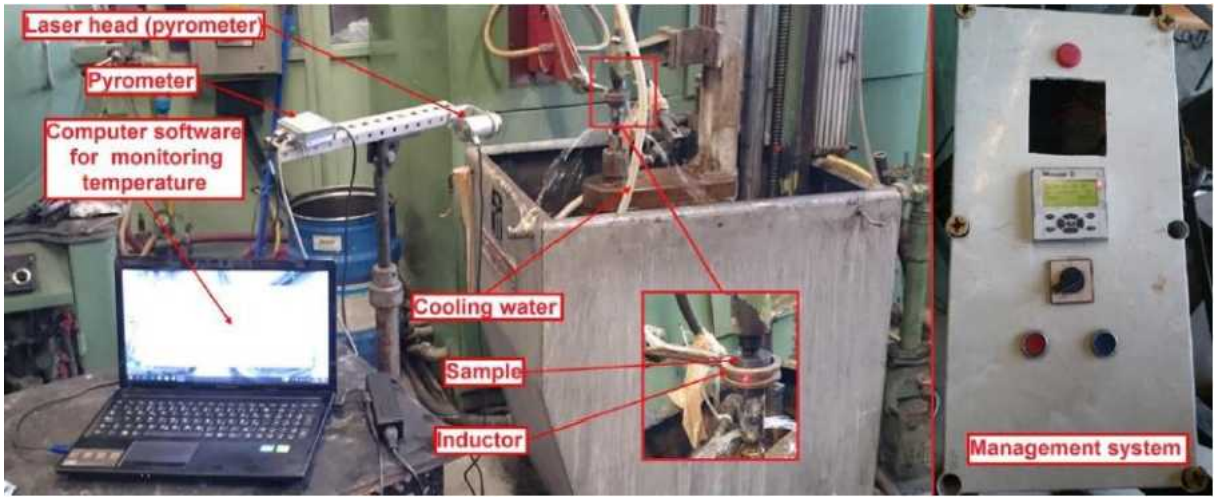


Figure 6: The developed system to analyse thermal fatigue

The method can achieve credible results, is repeatable and the conditions are similar to the actual operating conditions of casting molds. The heating of samples shown on figure 7. is performed by using a high frequency induction generator, which allows very high-speed heating. Once the surface is heated, there is a large temperature difference between the surface and the interior of the sample which is relatable to the mold heating during the casting. The sample is rotated, which secured the achievement of homogeneous magnetic field and therefore uniform temperature over the entire area of the heated zone of the sample.



Figure 7: a) The thermal fatigue sample's dimensions; b) thermal fatigue samples tested in Croatia

The measurement and control of temperature was carried out by a LASER pyrometer, which is a device for measuring high temperatures without contact, with very fast response and enables the measurement of temperature in conditions when is necessary, for example, to measure the temperature of a moving sample or a high temperature sample. The measurements were made on the surface in the middle of the heated zone by positioning the infrared light through a Ø2 mm hole in the inductor. Cooling the mold's surface on casting is considerably slower than the heating because the mold's core heats up. In order to avoid the lack of most methods of simulating the thermal fatigue in terms of cooling too quickly, which does not correspond to the actual conditions at the die casting, cooling is carried out through the test sample, where water in room temperature flows through the center of the sample.

The cycle consists on heating the surface with the high frequency induction generator to a temperature of 620°C in 2 seconds and cooling to 240°C with a water flow in 18 seconds, totalizing 20 seconds, as shown on figure 8.

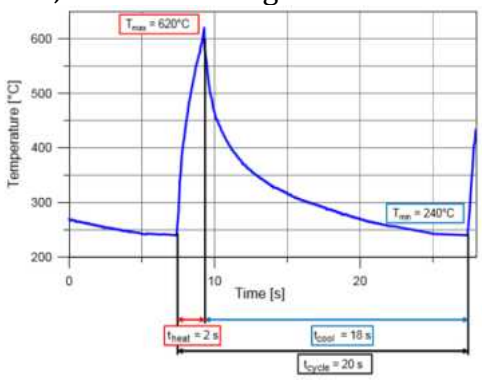


Figure 8: Temperature profile of thermal fatigue cycle

Every step is recorded and controlled by the pyrometer. This condition is very similar to the ones used in molds for casting. Every 500 thermal cycles, surface was visually analysed. All samples were subjected to thermal fatigue regime of 240°C to 620°C for 4500 cycles. After that, each test sample was cut crosswise into two levels: the first level is in the middle of the heating zones (mid-level inductors), and the other located at a distance of 5 mm from the middle of the heating zone. Each level is divided into eight parts, and the two samples selected from each level of the cross-section analysis, which consisted on determining the characteristic size of cracks. Thermal fatigue resistance was quantified by the following values:

→ number of cracks, n,
→ depth of the deepest crack, *Pmax*,
→ depth of the shallowest crack, *Pmin*;
→ sum of the depth of cracks, *ΣP*,
→ cumulative depth of the cracks (microns/ mm), PCUM,
→ average depth of cracks, Pavg,
→ crack density (number of cracks / mm), P.

The following samples were tested: three samples hardened in the helium atmosphere furnace for the range 46-48 HRC, one sample hardened in a vacuum furnace for the range 46-48 HRC.

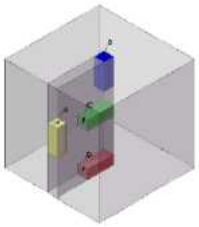
.

3 RESULTS AND DISCUSSION

The results of toughnee measurement is presented in table 2. The toughness mean of the longitudinal surface samples (groups A and D) is 12,9 J, which is close to the toughness found in the mentioned study. The toughness mean of the transversal surface samples (group B) is 10,11 J, which is lower than the transversal surface toughness. It was expected, because when the grain is orientated in the transversal direction, it is easier for the cracks to propagate between the boundaries. The toughness mean of the core (group C) is lower than the surface, which was also expected since the surface is supposed to have better mechanical properties than the core. Still, the results are quite good since the difference between them is small.

Table 2: Toughness test results and the block's drawing allows to track where the samples came where cut

Group	Toughness [J]				Mean	Standard deviation
	1	2	3	4		
A	12,10	13,06	12,45	15,10	13,18	1,34
B	9,42	10,70	8,91	11,40	10,11	1,15
C	10,45	9,16	10,79	10,24	10,16	0,70
D	11,75	11,92	12,01	14,85	12,63	1,48



The hardness profile results were satisfactory. It is possible to notice in the figure 9-b that some average results are below the hardness range the block was hardened for, but considering the standard deviation, most of them could be in the range. However, it is possible to see that the variation, considering the whole hardness range, is really small, which means the heat treatment was uniform in the whole block. Hardness tests were also made in the fractured Charpy samples extracted from the block's surface and core, the hardness mean in the surface is slightly higher than the core, and both means are in the hardening range (45-47HRC), which reinforces the fact the heat treatment was uniform.

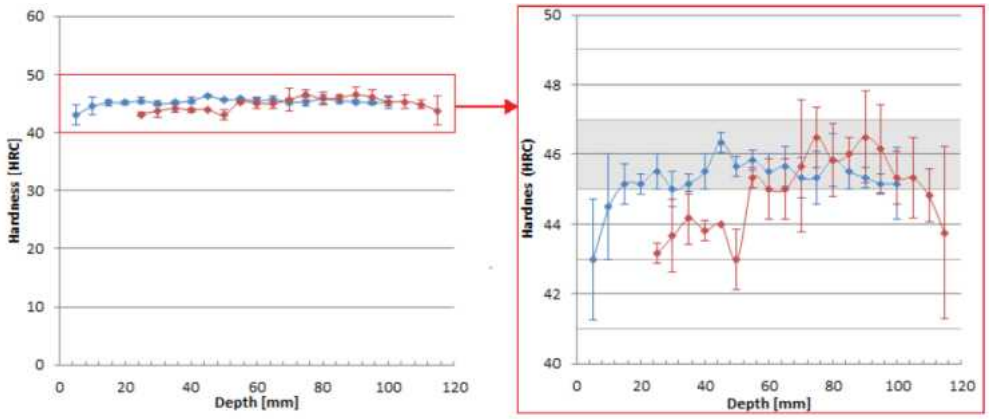


Figure 9: a) Hardness profile curves measured in the slice removed from the block

During thermal fatigue test after each 500 cycles, the samples were analysed in the stereomicroscope in order to verify how damaged the surface was. After 4500 cycles, the samples were cut and metallographicaly prepeared and the cracks were measured on optical microscope Olympus GX51 as shown on figure 10.

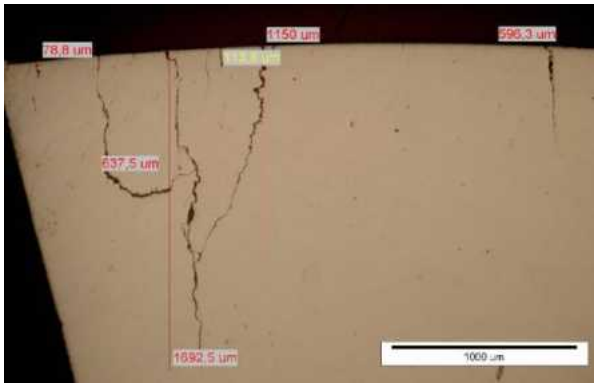


Figure 10: Measurement of the cracks in the microscope after 4500 thermal cycles.

The results of cracks measurement are shown in the table 3.

Table 3: rotating thermal fatigue test results.

	Vaccuum	Helium Atmosphere							
	1020°C, N2 Sample 1	1020°C, oil Sample 2		1020°C, oil Sample 3		1020°C, oil Sample 4		Mean	SD
Number of cracks, *n*	79	40	29	20	22	18	25	25,7	8,0
Deepest crack depth, *Pmax* [µm]	1357	1449	1086	1420,3	1692,5	1363	843,8	1309,1	299,4
Shallowest crack depth, *Pmin* [µm]	15	50	72,7	62,5	78,8	28	53,8	57,6	18,2
Sum of the depth of cracks, ΣP [µm]	14439	4625	4996	3608,9	4268,9	2849,5	4299	4107,9	768,3
Cumulative crack depth, *Pcum* [µm/mm]	1362	369,45	429,99	272,99	359,34	235,69	267,68	322,5	75,0
Average crack depth, *Pavg* [µm]	182	770,92	555,16	601,48	711,48	356,19	429,9	570,9	159,3
Arc length [mm]	10,6	12,52	11,62	13,22	11,88	12,09	16,06	12,9	1,6
Crack density *P* [/mm]	7,5	3,19	2,49	1,51	1,85	1,49	1,55	2,0	0,7
Info	4500 cycles	4500 cycles		4500 cycles		4500 cycles			

The most important results are as it follows:

- The deepest crack depth (Pmax, [µm]) of the of the samples hardened in the helium furnace varied from 844 to 1693, and its mean is 1309. The deepest crack depth of the sample hardened in the vacuum furnace was 1357, which means there is no significant difference between them;
- The cumulative crack depth (sum of cracks' depth per unit of length, Pcum [µm/mm]) of the samples hardened in the helium furnace varied from 235 to 369, and its mean is 322. The cumulative crack depth of the sample hardened in the vacuum furnace was 1362, more than four times the helium furnace samples' mean.
- The average crack depth (sum of cracks' depth per number of cracks, Pavg [µm]) of the samples hardened in the helium furnace varied from 356 to 771, and its mean is 571, three times bigger than the average crack depth of the sample hardened in the vacuum furnace, which was 182;
- The crack density (number of cracks per unit of length, P [mm-1]) of the samples hardened in the helium furnace varied from 1,49 to 3,19, and its mean is 2,0. The
- crack density of the sample hardened in the vacuum furnace was 7,5, almost four times the helium furnace samples' mean;

Summing up the results above, the vacuum furnace sample has shown more cracks than the helium atmosphere furnace samples (higher nucleation), but the cracks in the helium atmosphere furnace samples are, on average, deeper (and therefore more critical) than the ones seen in the vacuum furnace sample. Despite that, the deepest crack shown in both groups can be considered the same (same propagation). The fact the sample hardened in the vacuum furnace has shown bigger crack density but smaller average crack depth than the samples hardened in the inert atmosphere furnace infers that the nucleation in the vacuum furnace sample was more intense than in the inert atmosphere samples. The similar deepest crack length shows that the biggest cracks in both groups of samples have propagated with a similar rate, so it is possible to infer that they have similar toughness (which was expected since all samples were made of the same steel and hardened under the same conditions).

4 CONCLUSION

Considering that the average hardness values obtained in the tempering resistance samples, the surface has shown a slightly higher hardness than the core, which is explained by the surface's faster cooling. Overall, the hardness results were positive. The impact toughness has shown very positive results. In general, the samples extracted from the core showed slightly inferior results of absorbed energy than the surface samples. It shows that the difference in the cooling time between the block's surface and the core can interfere in the steel's impact toughness. The results of the rotating thermal fatigue test show that both groups had the same maximum crack growth, indicating that all samples had a similar toughness (which was expected since they are made of the same material and were hardened and tested as the same conditions). It was also observed that the samples hardened in the inert atmosphere furnace has shown less crack nucleation than samples hardened in the vacuum furnace, indicating that their surfaces were more resistant to nucleation. Overall, it is possible to say the results obtained from samples hardened in the helium atmosphere furnace (H11 steel block and H13 steel thermal fatigue samples) were very positive.

REFERENCES

[1] Roberts, G., Krauss, G. and Kennedy, R. Tool Steels. ASM, 5th edition, EUA, p. 1-7, 1998.

[2] Oberg, E., Jones, F., Horton, H. e Ryffel, H. Machinery's Handbook. 29th Edition. EUA, p. 446-455, 2012.

[3] METAL RAVNE®, SLOVENIA, **Steel H11– Designation by Standards,** http://www.metalravne.com/steelselector/steels/UTOPMO1.html, consulted on 26/10/2016.

[4] METAL RAVNE®, SLOVENIA, **Steel H13 – Designation by Standards** http://www.metalravne.com/steelselector/steels/UTOPMO2.html, consulted on 26/10/2016.

[5] FERREIRA, G.E.F., **"Avaliação da resistência à fadiga térmica do aço AISI H13 nitretado pelos processos gasoso e por plasma"**, Dissertação de mestrado da Universidade Federal de Santa Catarina, pp. 80, 2001., https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/80332, consulted on 29/8/ 2015.

[6] ARAI, T. et. Al. Heat treating. **ASM**, vol. 4, EUA, 1991.

[7] Canale, L. C. F.; Totten, G. E., **Quenching technology: a selected overview of the current state-of-art.** Materials Research, 8 (4), 5p., 2005.

[8] Canale, L. C. F.; Ruggieri, J. E.; Crnkovic, O. R.; Totten, G. E.: **Quenching oils: classification of quench severity.** Heat Treatment of Metals, China, 27(2), 4p., 2002.

[9] G. Belinato, L. C.F. Canale ,G. E. Totten**. Gas quenching**. In: Quenching Theory & Technology, 2nd Edition. Editors: Liščić, B., Tensi, H.M., Canale, L. C.F., Totten, G. E., 2010.

[10] Vendramim, J. et. Al. **O tratamento térmico de têmpera e revenimento a vácuo de um bloco de aço AISI H13, dimensões 300x300x300 mm, monitorado com quatro termopares de contato,** Contribuição técnica da empresa Isoflama, http://assets.cimm.com.br/uploads/cimm/publicacao/arquivo/376/InTec_019a_Tres.Rotas.TT.H13.pdf, consulted on 28/10/ 2015.

[11] Stupinšek, M., e Matijević, S. **The effectiveness of innovative equipment for hardening from a noble gas atmosphere,** 2nd Mediterranean conference & new challenges on heat treatment and surface engineering, Croatia, p. 285-292., 2013.

[12] CANALE,, L. C. F.; Totten, G. E.: **Overview of distortion and residual stresses due to quenching process: factors affecting quench distortion.** International Journal of Materials and Product Technology, 24(1-4), 48p., 2005.

[13] Lauralice de Campos Franceschini Canale e George E. Totten. **Quenching Technology: A Selected Overview of the Current State-of-the-Art**, Materials Research, Vol.8, No.4, p.461-467., 2005.
[14] Vendramim, J., Manz, M. e Heiliger, T. **O forno a vácuo – tipos e tendências**. Contribuição técnica da empresa Isoflama para o seminário "Temas de Tratamento Térmico", 2006. http://assets.cimm.com.br/uploads/cimm/publicacao/arquivo/378/InTec_024_Forno.Vcuo.Tendncias.pdf, consulted on 28/10/2015.
[15] Special Quality Die Steel & Heat Treatment Acceptance Criteria for Die Casting Dies, **Standard NADCA** 207-2011.
[16] Kovačić, S.: **Influence of nitriding and coatings on properties of hot work tool steels**, Thesis (Doctorate in Materials Engineering) – Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb, Zagreb, Croatia, 213 p., 2105.

MOGUĆNOST PRIMJENE TERMOGRAFIJE I DIGITALNE KORELACIJE SLIKE KOD ODREĐIVANJA RASPODJELE NAPREZANJA I DEFORMACIJE U ZONI DEFORMACIJE

POSSIBILITY OF USING THERMOGRAPHY AND DIGITAL IMAGE CORRELATION FOR DETERMINATION OF STRESS AND STRAIN DISTRIBUTION IN DEFORMATION ZONE

Ivan Jandrlić[1], Stoja Rešković[1], Ladislav Lazić[1], Željko Alar[2], Toma Udiljak[2], Tin Brlić[1]

[1] Faculty of Metallurgy, University of Zagreb, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia
[2] Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb, Ivana Lučića 5, 10002 Zagreb, Croatia

Abstract

Determining the strain flow and stress distribution in metallic materials during their deformation represents a significant challenge for researchers. The foil strain gage gave the possibility to test the actual stress in the deformation zone. Their application at higher deformations has proven to be limited, and does not give information on the entire deformation zone. With the development of digital technology, methods of digital image correlation (DIC) and thermography were developed. Their applications in researches today are more frequent, and are commonly being used for studying deformation of metals. The aim of this study was to determine the possibility of applying DIC method parallel with thermography to monitor the stresses distribution in deformation zone during the static tensile testing. The possibility of measuring with both methods on the same side of the sample, and the impact of markers required for DIC on the thermographic measurements, were tested. It has been proven that it is possible to use both methods on the same side of the sample without affecting one on the other. It was also found that by application of these two methods it is possible to observe the stresses distribution in the deformation zone.

Keywords: *deformation zone, thermography, digital image correlation, stress distribution*

Corresponding author: Ivan Jandrlić, ijandrli@simet.hr

1. INTRODUCTION

Advances in technology increased demands on the quality of metallic and non-metallic materials during their application. For metal materials such as steels, the aim is to reduce the total mass of finished products by improving the mechanical properties without decreasing the application of the product. In the case of the constructions, modeling is first used to ensure that used metals will withstand certain loads. In order to successfully set up different models it is necessary to have complete information on the mechanical properties of the metal, behavior of his deformation and strains during deformation [1-3].

The biggest challenge to researchers is the study of the deformation zone and strain distribution within her. There are various methods to research the plasticity of materials [3-6]. The conventional methods of testing of mechanical properties do not give a complete picture of strain distribution within the deformation zone. In order to determine the amount of stress and deformation in some point of the deformation zone, strain gauges are commonly being used. They have proved to be very suitable for measuring the amount of strain in certain parts of the structure. Thus, scientists were able to measure the actual amounts of strain on different shapes and loads onto a tested piece [7,8]. However, setting strain gauges requires a large number of actions, a large number of samples and a large amount of information to be analyzed. Sometimes there is a need for repeating the experiment, such in case when strain gauge falls from specimen before the end of measurement.

Strain gauges give accurate results, which can be extrapolated to the whole piece, but only if we are sure that there is a homogeneous distribution of strain and stress. If this is not the case, it is possible to use multiple strain gauges, but there is still a limited number of measuring points, and this is limited by the surface of the strain gauges. The strain gauges have restraints when there are large amounts of deformation.

With the development of technologies, new methods for investigation of deformation zone are developed, such as a method of digital image correlation and thermography. These two methods are becoming more and more used during testing of different metal materials and in clarifying some phenomenon's that occur during the plastic deformation of the metal.

1.1. Thermography in metal testing

Thermography is based on the measurement of the temperature of the observed object in the infrared spectrum of radiation. It is well known that all the bodies up to 500 °C emit all of their thermal energy in the infrared spectrum. It is also a known fact that during deformation, due to the plastic work, there is an increase in the temperature of the deformed body [9,10]. In this way, by using an infrared camera as a basic tool for thermography, it is possible to detect and measure these temperature changes. Analyzing these temperature changes the information's on changes that occur in the deformation zone can be obtained. Method of thermography is a non-contact method and has no effect on the deformation zone during the testing. The basic conditions that must be fulfilled are to remove all surrounding disturbances that could affect the measured value.

The most influential parameter on thermography is the emissivity factor, it represents the ratio of the total energy of the real body radiation to the total energy of the ideal black body radiation at the same temperature [11,12]. The emissivity factor depends on the material, surface condition of the observed body, and the temperature at which the body is located. In order to obtain a uniform and known factor of emissivity, scientists usually apply a thin coat of coating on the surface of the sample [13]. Thermography has found its application in different branches of metallurgy, from testing in operating conditions up to laboratory testing of plastic deformation. Studies [9,10,14,15] have demonstrated that thermography can detect the beginning of plastic flow, regardless does the material have expressed or not the limit of proportionality. Thermography has proven that during the elastic deformation of metals there is a certain drop in temperature [16,17]. This is related to the thermoelastic effect that occurs in metals, and in our earlier studies it was associated with a change in volume that occurs during the elastic deformation of the steel [16]. Furthermore, thermographic tests allow measuring very small temperature changes such as the Lüders bands [10,18] and even to predict the localization of deformation and place of fracture on samples.

1.2. Digital image correlation in metal testing

Along with thermography, nowadays the method of digital image correlation (DIC) is been increasingly used for materials investigation. This method enables to determine the material flow in the deformation zone simply by measuring the changes in the position of markers that are placed on the surface of the samples [19-21]. To achieve a good contrast between markers and background, researchers commonly use white primer coating on the surface of the samples, and then they apply markers of different shapes and sizes using black paint.

Second basic requirement for a good deformation analysis using DIC is that the deformation process is recorded by an optical camera using the sufficiently high resolution, and at known time intervals. The camera must be in the optical plane with the observed sample to avoid distortion of recorded images and thus error in analysis of the measurement [19]. By recording of deformation during the plastic deformation, for example during static tensile testing, it is possible by subsequent analysis to determine the amount of deformation at each particular moment of the test.

Just like thermography, DIC is a contactless method that has no influence on the deformation of the tested samples. Available software packages provide a very accurate and relatively fast analysis of the recorded deformations, thus measuring actual displacements and determining deformation fields on the surface of the samples at different stress schemes [20,21]. The application of DIC is found in testing of different phenomenon’s during metal plastic deformation. Values obtained by this method researchers often use for modeling the material behavior during deformation.

By applying the methods of thermography and digital image correlation, it is possible to obtain new information's on material flow and development of deformation zone during plastic deformation of metals. However in studies researchers usually use one of mentioned methods, or in case of using both of them, they are not carried out on the same surfaces of sample. In order to be able to link the measured values of temperature with the strain and stress distribution in the deformation zone, it is necessary to measure the accurate values of deformations and temperature changes in the same

points. Therefore, it is of great importance to conduct parallel research by using digital image correlation and the thermographic method on the same surface of the samples. Only then it is possible to obtain information about the exact temperature and deformation distribution at each point of the deformation zone.

The aim of this study is to determine the possibility of simultaneous application of the DIC method and thermography for observing the distribution of stresses in the deformation zone. Also, the influence of different surface preparation of samples, in relation to the commonly used one, will be determined.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

For thermographic testing was used an infrared camera (VarioCAM® M82910 Jenoptik) with an uncooled microbolometer. This infrared camera has a sensitivity of 80mK, with possibility of recording up to 50 frames per second. The analysis of thermographic tests was carried out using Irbis 3 Professional software package. Deformation of samples was continuously captured using the Samsung DCR-SR-77E digital camera with CCD sensor, and the subsequent analysis was performed using MatchID 2D program for digital image correlation analysis. All studies were conducted on low-carbon steel St52-2N, the chemical composition of tested steel is given in table 1. To achieve deformation samples were stretched using Zwick 50kN universal tensile testing machine. Used samples had a rectangular cross-section with gauge length of 45x20x3 mm.

Tab. 1: Chemical composition of tested steels / wt %

Element	C	Mn	Si	Al	N
composition	0,13	0,77	0,18	0,02	-

As the one of the aims of this research was to investigate the possibility of parallel implementation of DIC and thermographic method on the same surface of the sample, first the impact of differences of sample preparation on the accuracy of the methods used should be investigated. To test these two 150x150 mm steel tiles were prepared. Both tiles were coated with a black matt coating with known emissivity factor of 0.95. This coating was selected for the needs of the thermographic method. By applying the coating it results in a uniform emissivity of samples surface. After black coating dried, white random markers for the digital image correlation were applied on one tile. Both tiles were kept under constant laboratory conditions for a period of 2 hours to equalize them to the ambient temperature. The contact thermometer was used to measure the exact temperature of the tiles and after that they were recorded with an infrared camera. The influence of markers on thermographic measurements was subsequently analyzed using Irbis3 Professional software package. The results of this test and image of tiles with and without markers are given in the results and discussion section.

Samples for static tensile tests were prepared in the same way by applying black coating and white markers. After drying they were subjected to uniaxial static tensile load, until the fracture. The whole process of deformation is simultaneously captured by an infrared camera and a digital optical camera. Subsequent analysis of recorded videos and thermograms was performed using MatchID 2D and Irbis3 Professional software packages for the analysis of digital image correlation and thermography.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Before the recording and analysis of samples deformation during uniaxial tensile stretching, the impact of the sample preparation for subsequent analysis of thermographic measurement and digital image correlation was investigated. The appearance of the tiles with and without white markers is given in Fig. 1.

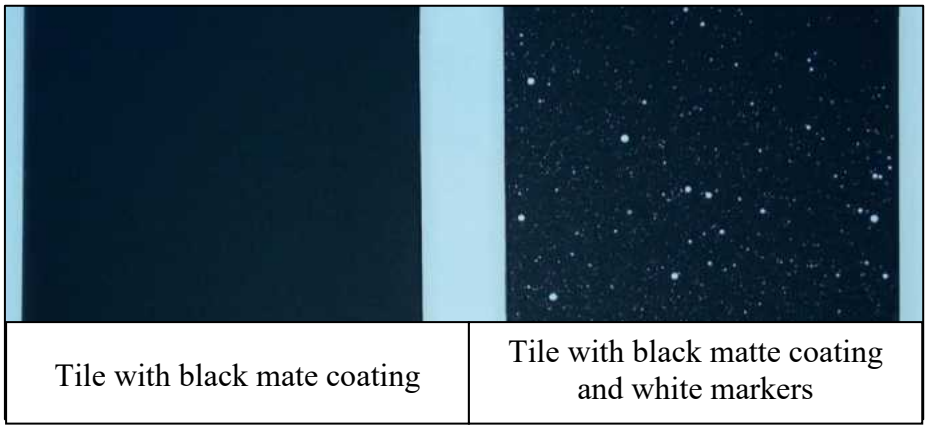


Fig. 1: Tile with and without white markers

Clearly, it is possible in this way to apply random white markers that have a great contrast to the background. In both cases a thermographic analysis of the recorded temperature distribution was performed to determine the effect of white markers on temperature distribution, Fig. 2

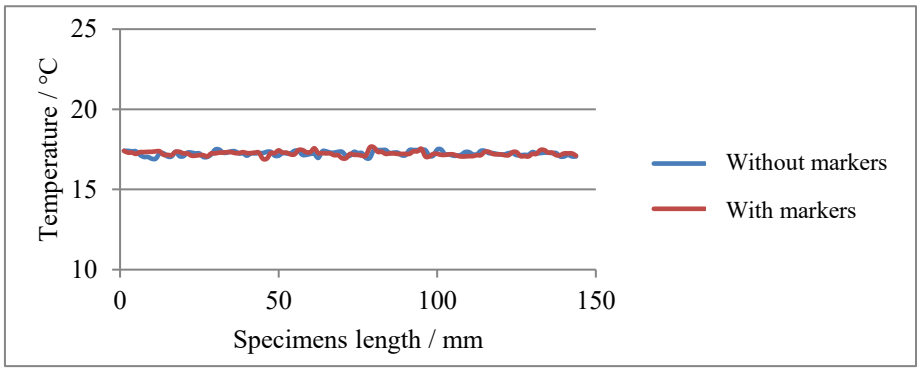


Fig. 2: Measured temperature values with and without white markers

The temperature distribution over the width of the tested tile with only the black coating is shown on Fig. 2 by the blue line, and the red line represents the temperature readings at the same conditions on other tile that has random white markers. From the temperature distribution in Fig. 2, it can be seen that white markers have no significant influence on the accuracy of thermographic measurements of the temperature distribution. The deviations in the temperature measurement are not higher than the usual noise that occurs during thermographic measurements. Also, DIC analysis has shown that it is possible to achieve correlation in the case when white markers are used on a black surface. This proved that the samples can be prepared in this way, and samples for static tensile tests were prepared in the

same way. The results of the static tensile test are shown in the form of the force-elongation diagram, Fig. 3. The results of the thermographic and the digital image correlation analysis are given on Fig. 4.

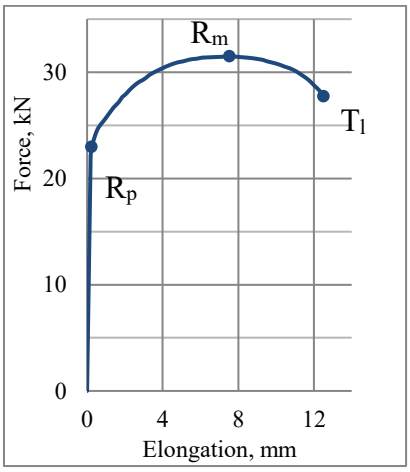


Fig. 3: Diagram obtained by static tensile test

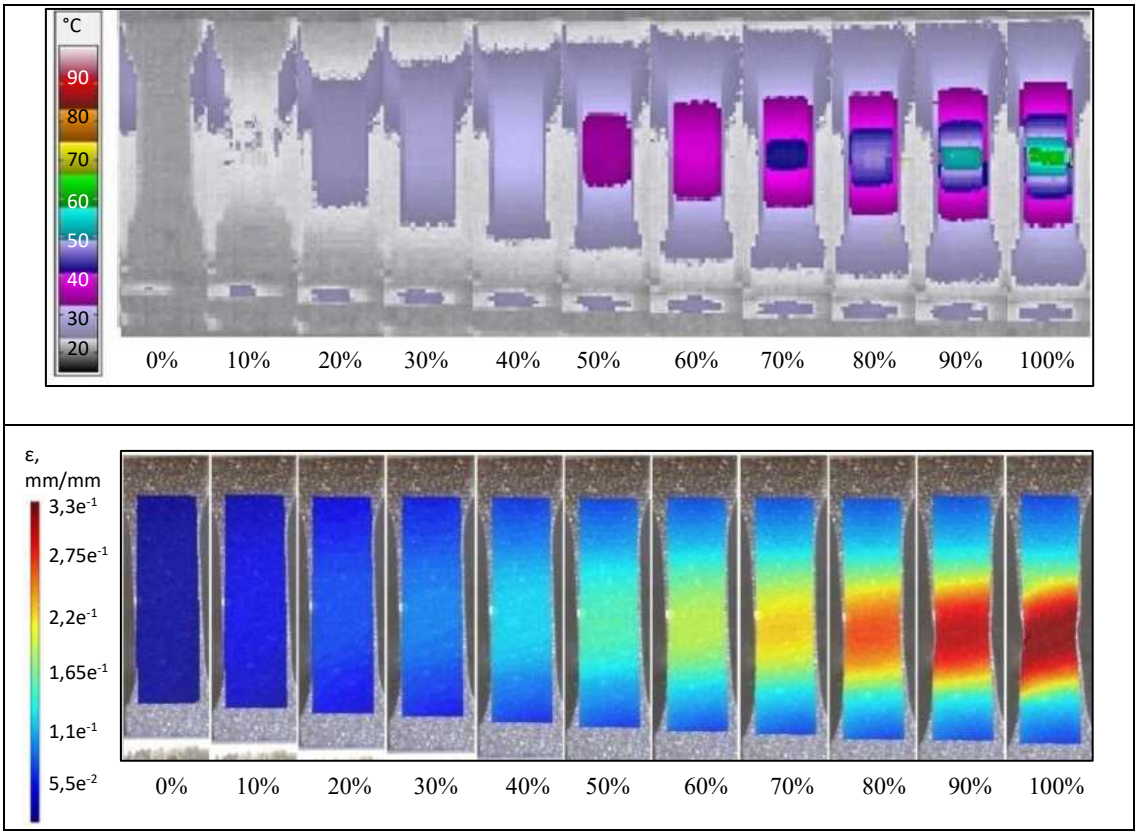


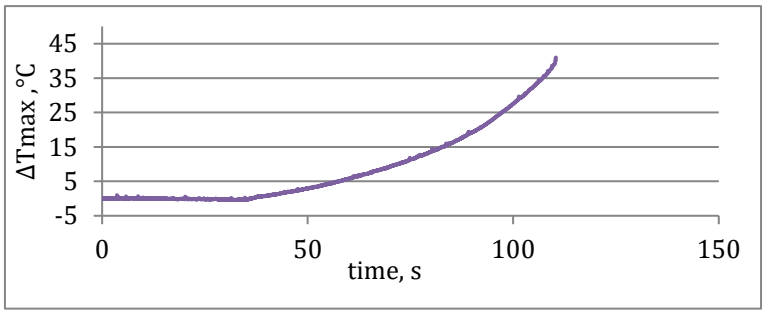
Fig. 4: Results of parallel thermography and DIC method during the testing

a) Temperature change for every 10 % of total deformation

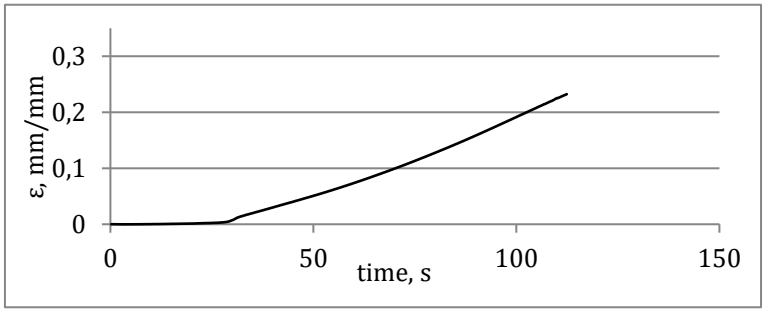
b) Deformation maps for every 10 % of total deformation

Static tensile test gave the basic mechanical properties of the steel, and on the diagram, Fig. 1, the point of proportionality limit (R_p), tensile strength (R_m) and the fracture point (T_1) are indicated. It can be seen that tested steel does not have expressed point of proportionality limit, and the resulting deformation at fracture was $\varepsilon = 0.17$ mm/mm with the average tensile strength of 530 MPa.

During the plastic deformation of steel, all from the beginning of the plastic flow of steel, Fig 3 point R_p, up until the fracture of the samples, Fig 3 point T_1, analyzes were carried out of thermographic measurement and digital image correlation. Using methods of DIC and thermography the values of deformation and temperature distribution in the deformation zone were obtained, in the whole period of deformation. On Fig. 4 a) there are shown the thermograms of recorded temperature changes that occurred due to the deformation. Compared to the deformation maps in the same points, obtained by the DIC analysis, Fig. 4 b), it can be seen that the temperature changes are following the deformation, which was to be expected. It can be seen that during deformation, strains and temperature changes are localized in the central part of the samples. After reaching tensile strength, R_m Fig. 3, the deformation now continues in the narrow part of the neck, and this is followed by the temperature increase in same part of the sample, Fig. 4. By the quantitative analysis of the measured values using DIC and thermography, diagrams of maximum temperature and deformation changes over the entire gauge length of samples were obtained, Fig. 5.



a)



b)

Fig. 5: Comparison of the obtained results with DIC and thermography

a) Maximum temperature change during stretching of samples
b) Deformation during stretching of samples

Fig. 5 displays the diagrams in actual measured values of temperature change and strain during stretching of the same sample. It is noted that although the tested steel did not have a clearly expressed yielding point, by using thermography and DIC one can determine the beginning of the plastic flow of the tested steel simply and with ease. On

diagrams of temperature and deformation changes, this point is clearly visible. In the case of temperature distribution, this is the point at which the first positive temperature change occurs, and this occurs in our research near 29th second of the experiment. Up to this point there was recorded a slight decrease in temperature, down to -0.45 °C. This is related to a thermoelastic effect occurring during elastic deformation [15,16]. Up until that point DIC method does not show any significant change in deformation, Fig. 5b). At the point when the first positive change in temperature is detected by thermal camera, DIC method also shows a significant jump in the change of strain. Thereafter, the strain increases during the entire stretching period, which is equally followed with the temperature increase, Fig. 5b) and Fig. 5a), all up to the point of the specimen fracture, point T_1 on Fig. 3.

On the diagram of temperature change, Fig. 5a), when the tensile strength of the steel is reached (Fig. 3, point R_m), it is noted that the curve of temperature increase changes its inclination. Until now it has not been established that this phenomenon was further explored. The deformation change also has a certain change in slope curves, but much less pronounced, Fig. 5. It is possible that in the point of tensile strength there really is a momentarily change in the inclination of both curves, since at this point there is localization of deformation and formation of the neck, however this we cannot claim with certainty. Firstly, because the curves of temperature change and deformation are not linear, they already have a certain slope in their growth, and this requires additional research.

4. CONCLUSION

The conducted studies have shown that parallel DIC and thermography can be performed on the same surface of the test sample. The white markers did not have any negative influence on the results of thermographic analysis.

By the parallel performing of thermographic analysis and digital image correlation it is possible to obtain new and accurate information about temperature and deformation changes in any point of the deformation zone. In this way it is possible to get a clearer picture of the material flow. By knowing the exact amount of deformation, it is possible to look at the temperature change as distribution of stress in deformation zone, all because the temperature change is the direct result of changes in stress and strain.

Acknowledgement:

This work has been fully supported by the Croatian Science Foundation under the **project number IP-2016-06-1270.**

LITERATURE

1. P. Kopas, et all., A plastic strain and stress analysis of bending and torsion fatigue specimens in the low-cycle fatigue region using the finite element methods, Procedia Engineering 177 (2017), pp. 526 – 531
2. L. Gusel, R. Rudolf, Shear Stress Distribution Analysis in Cold Formed Material, Procedia Engineering 100 (2015), pp. 41 – 45

3. H.B. Motra , J. Hildebrand , A. Dimmig-Osburg, Assessment of strain measurement techniques to characterise mechanical properties of structural steel, Engineering Science and Technology, an International Journal 17 (2014), pp. 260-269
4. EN 10002-1, Metallic Materials-tensile Testing: I. Method of test at ambient temperature, 2001.
5. Dragan Adamović, et all. An experimental modelling and numerical fe analysis of steel-strip ironing process, Technical Gazette 17, (2010), 4, pp. 435-444
6. R. H Pritchard, P. Lava, D. Debruyne, E. M Terentjev, Precise determination of the Poisson ratio in soft materials with 2D digital image correlation, Soft Matter, 2013,9, pp. 6037-6045
7. Karl Hoffmann, An Introduction to Measurements using Strain Gages, Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH 1989, Darmstadt
8. Dynamic Tire Load Acquisition for Ground Vehicle Handling Analysis with NI CompactRIO, Accessible on Internet http://www.ni.com/white-paper/9274/en/ (15.3.2017.)
9. J. Hodowany, G. Ravichandran, A. J. Rosakis, P. Rosakis, Partition of Plastic Work into Heat and Stored Energy in Metals, Expetfmental Mechanics, Vol 40 (2000)2, pp. 113-123.
10. S. Rešković, I. Jandrlić, Influence of niobium on the beginning of the plastic flow of material during cold deformation, The Scientific World Journal, 2013 (2013), pp. 1-5.
11. Basic Principles Of Non-Contact Temperature Measurement, Accessible on Internet http://www.optris.com/applications?file=tl_files/pdf/Downloads/Zubehoer/IR-Basics.pdf, (25.01.2015.)
12. T. Paloposki, L. Liedquist, Steel emissivity at high temperatures, Espoo 2005. VTT Tiedotteita - Research Notes 2299. pp. 81, Accessible on Internet www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2005/T2299.pdf (12.3.2017)
13. I. Jandrlić, S. Rešković, Choosing the optimal Coating for thermographic inspection, The Holistic Approach to Environment, 5(2015)3, pp. 127-134.
14. B. Venkatraman, C.K. Mukhophadyay, B. Ra, Prediction of tensile failure of 316 stainless steel using infrared thermography, Experimental Techniques, 28 (2004) 2, pp. 35–38.
15. M. P. Luong, Fatigue limit evaluation of metals using an infrared thermographic technique, Mechanics of Materials, 28¬ (1998), pp. 155–163.
16. I. Jandrlić, S. Rešković, F. Vodopivec, P. Lava, Dependence of thermoelastic effect on volume change by elastic deformation, Metals and materials international vol. 22 (2016) 3, pp. 407-412
17. W. Oliferuk, M. Maj, R.Litwinko, L. Urbanski, Thermomechanical coupling in the elastic regime and elasto-plastic transition during tension of austenitic steel, titanium and aluminium alloy at strain rates from 10^{-4} to 10^{-1} s^{-1}, European Journal of Mechanics A/Solids, 35, 2012, pp. 111-118.
18. S. Nagarajan, R. Narayanaswamy, V. Balasubramaniam; Study on local zones constituting to band growth associated with inhomogeneous plastic deformation, Materials Letters 105 (2013), pp. 209–212.
19. P. Lava; Practical considerations in DIC measurements, DIC course, Cambridge, UK, 1. July, 2014., Accessible on Internet http://www.matchidmbc.be/Presentation/Edinburgh_DIC_2015.pdf (10.11.2015.)
20. M. De Strycker, P. Lava, W. Van Paepegem, L. Schueremans, D. Debruyne; Measuring welding deformations with the Digital Image Correlation technique Welding Journal, 2011, Vol. 90 Issue 6, pp. 107-112.
21. M. Eskandari, A. Zarei-Hanzaki, M. Yadegari, N. Soltani, A. Asghari; In situ identification of elastic–plastic strain distribution in a microalloyed transformation induced plasticity steel using digital image correlation, Optics and Lasers in Engineering 54 (2014), pp. 79–87.

INFLUENCE OF SURFACE PREPARATION ON THE PROPERTIES OF A NITROCARBURIZED LAYER

UTJECAJ PRIPREME POVRŠINE NA SVOJSTVA NITROKARBURIRANOG SLOJA

Darko Landek, Vesna Alar, Saša Kovačić, Gorana Baršić

University in Zagreb, Faculty for Mechanical Engineering and Naval Arhitecture, Ivana Lučića Street No.5, Zagreb, Croatia

Abstract

This paper describes a surface preparation on the properties of a nitrided or nitrocarburised layer. Nitrocarburation is carried out by TENIFER process (580 °C/1h) on non-alloyed quality steel test specimens W.Nr. 1.0330 (EN 10130 DC01). The effect of cleaning and preparation of samples on the visual appearance, surface qualiy and corrosion resistance of the nitrocarburised layer was investigated. The surface quality was examined by determining the profile and roughness parameters. The corrosion resistance was tested by a gravimetric method with exposure of samples to a fog of 5% salt (NaCl) solution for 24 h.

Keywords*:surface engineering, nitriding, nitrocarburizing, TENIFER process, corrosion resistance*

Sažetak

U radu je ispitan utjecaj pripreme površine na svojstva nitriranog ili nitrokarburiranog sloja. Nitrokarburiranje je provedno postupkom TENIFER (580°C/1h) na ispitnim uzorcima od nelegiranog kvalitetnog čelika W.Nr. 1.0330 (EN 10130 DC01). Istražen je utjecaj čišćenja i pripreme uzoraka na vizualni izgled, kvalitetu površine i otpornost na koroziju nitrokarburiranog sloja. Kvaliteta površine ispitana je određivanje profila i parametara hrapavosti. Otpornost na koroziju ispitana je gravimetrijskom metodom uz izlaganje uzoraka slanoj magli 5%-tne vodene otopine NaCl u trajanju 24 h.

Ključne riječi: *inženjerstvo površina, nitriranje, nitrokarburiranje, TENIFER,otpornost na koroziju.*

Corresponding author: Darko Landek; darko.landek@fsb.hr

1. INTRODUCTION

By nitriding or nitrocarburising, the resistance to wear and corrosion resistance of structural parts and tools can be significantly increased. Prerequisites for creating a quality nitrided layer comprising an appropriate chemical composition and the microstructure of materials, previous methods of treatment and initial state of surface. The effects of these factors, together with the influence of the type and parameters of the modification process on the surface layer properties, are studied in the scientific discipline of surface engineering [1,2]. The optimal properties of the structural part or tool will only be achieved by the synergistic effect of the substrate, the surface layer and the favorable conditions of exploatation (e.g. lubrication), which necessitates the knowledge of the properties of the substrate and the layers, the high quality surface preparation and the choice of optimal parameters of surface modification and/or coating [2-4]. Due to the resulting good tribological, mechanical and corrosive properties, nitiding and nitrocarburising processes are performed in the salt bath, gas atmosphere or plasma ionized gases at temperatures lower than 650°C. Nitriding and nitrocarburizing processes completely change the chemical composition, microstructure and properties in the nitrided layer up to a maximum depth of 1.50 mm [5-8].

The paper analyzes the effect of cleaning and degreasing of the surface on the visual appearance and corrosion resistance of carbon steel EN 10130 DC01 (W.Nr. 1.0330). after the nitrocarburization process in the TENIFER salth bath.

2. MATERIAL AND EXPERIMENTAL METHODS

The influence of preparation and surface cleaning on the properties of the nitrocarburised layer was investigated on test samples made of cold-rolled, non-alloyed steel sheet of EN 10130 DC01 (W.Nr. 1.0330). The chemical composition of the test samples is given in Table 1. All the test samples were cut out of a rectangular shape of 90.00 x 62.45 mm from the same sheet, thickness 0.75 mm, in the direction of rolling. The surfaces of the samples in initial state were oxidized and preserved by a thin lubricant layer. There were no visible signs of corrosion and mechanical damage on the samples surface.

Table 1. Chemical composition of the steel sheet EN 10130 DC01

Chemical element	C	Si	Mn	S	P	Al
Mass content [%]	0,074 – 0,096	0,009 – 0,018	0,224 – 0,300	0,005 - 0,015	0,010 – 0,017	0,033 – 0,045

The surface area of three selected sample groups was cleaned according to the experiment plan showed in Table 2. The control group of samples was nitrocarburised without prior cleaning of the surface. The remaining three groups were previously cleaned in one of the following ways: degreasing in a commercial biodegradable fluid for washing and cleaning (''BIOCRO OBC +''), degreasing in a commercial industrial medium (''Sabesto“) for removing residues of resistant pollutants (wax, silicon residues, oils and

industrial fats) and cleaning in a universal medium for degreasing and corrosion protection (''WD-40''). Every sample was cleanied at room temperature for 30 minutes.

Table 2. Test sample markings, surface preparation before nitrocarburizing in the salth bath and the active compositions of cleaning medium

Sample mark	**0**	**1**	**2**	**3**
Cleaning fluid	-	''BIOCRO OBC +“	''Sabesto“	''WD-40“
Main active ingredients according to material safety data sheet (MSDS) information	-	Alkyl alcohol ethoxylate 6 ...10 % Trisodium nitrilotriacetat 8 ... 12 % Neionic surfactants < 1 % Water	Hydrocarbons (C9-C12), n-alkanes, isoalkanes, cyclics, aromatics 2 ... 25 %	Aliphatic hydrocarbons 50 % Petroleum base oil <25 % Low vapor pressure aliphatic hydrocarbon 12 ..... 18 % Inert ingredients <10 %

All test samples were preheated in a pit furnace without a protective atmosphere at a temperature of 380 °C / 2 h, nitrocarburized in the salth bath TENIFER at a temperature 580 °C / 1 h and cooled down in still water at the room temperature. The composition of the TENIFER salt bath control parameters is listed in Table 3. The content of cyanide (CN^-) and cyanate (CNO^-) in the salt bath was determined ba a titration method, while the iron content (Fe) was determined by an atomic absorption spectrophotometer AA6800 Shimatzu.

Table 3. Chemical composition of salt bath TENIFER

Salt bath component:	**CN^-**	**CNO-**	**Fe**
Mass content, %	1.88	37.22	0.021

All the test samples were washed with clean water and dried in the air at room temperature after nitrocarburization. On the test samples (0) without prior degreasing of the surface, the surface roughness test before and after the nitrocarburizing on the Perthometer S8P. On each sample, three profiles of surface roughness were tested. A Gauss filter with a reference length λ_c= 0.8 mm, was applied, the radius of the tip was r = 5 μm and the length of the evaluation was L_n = 4.0 mm. On the test sample in the starting state ("0"), the surface hardness test by HV 0.05 was carried out at the microwells "Tukon 2100B Micro-Vickers Testing Instrument" and determination of the nitriding hardening depth (NHD). The thickness of the compound zone was determined using a light microscope Olympus GX51 with a CCD camera. The corrosion resistance of test specimens was determined according to norm HRN EN ISO 9227 using an aerosol of 5% NaCl dissolved in water. The test duration was 24 hours and the temperature of the aerosol was 35 °C. The mass loss of test samples was determined by gravimetry: weighing before and after corrosion in salt chamber, with manually cleaning corrosion products by a soft brass brush.

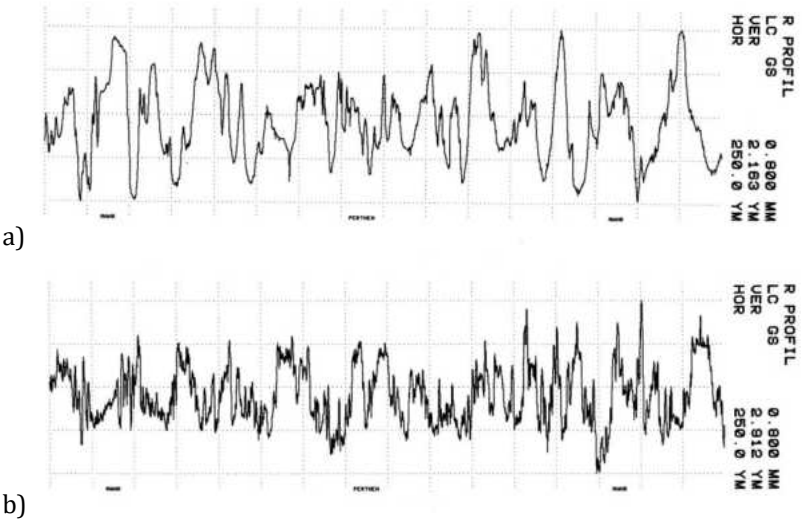
3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Surface roughness and visual appearance of surfaces

By comparing the basic parameters of roughness (Table 4): mean arithmetic profile deviation (R_a), average height of roughness (R_z) and maximum profile height (R_{max}), before and after nitrocarburizing, it was established that their values are increased after nitrocarburizing. This increase is due to the formation of the compound zone on the surface of nitrocarburizing samples which partially fills the slits on the roughness profile, but also at the same time creates new peaks (Figure 1). Horizontal roughness parameters have not been determined in this study, but from the visual analysis of the roughness profile, the shortening of the gap between the peaks and the wings on the nitrocarburised surface in relation to the untreated surface can be noticed.

Table 4. Effects of nitrocarburizing of steel EN 10130 DC01 in TENIFER salth bath on the changing of surface roughness

Sample mark	Surface roughness parameters, μm			
Untreated surface	$R_a \pm \sigma$	1.359 ± 0.186		
	$R_z \pm \sigma$	6.432 ± 0.983		
	$R_{max} \pm \sigma$	7.906 ± 0.612		
Nitrocarburised surface without previously cleaning (Samples set „0“)	$R_a \pm \sigma$	1.63 ± 0,06	$\Delta R_a = 100\% \left(\frac{R_{a,N} - R_a}{R_a}\right)$ eq.(1)	19,9 %
	$R_z \pm \sigma$	8.82 ± 0,32	$\Delta R_z = 100\% \left(\frac{R_{z,N} - R_z}{R_z}\right)$ eq.(2)	37,1 %
	$R_{max} \pm \sigma$	10.65 ± 0.92	$\Delta R_{max} = 100\% \left(\frac{R_{max,N} - R_{max}}{R_{max}}\right)$ eq. (3)	34,7 %

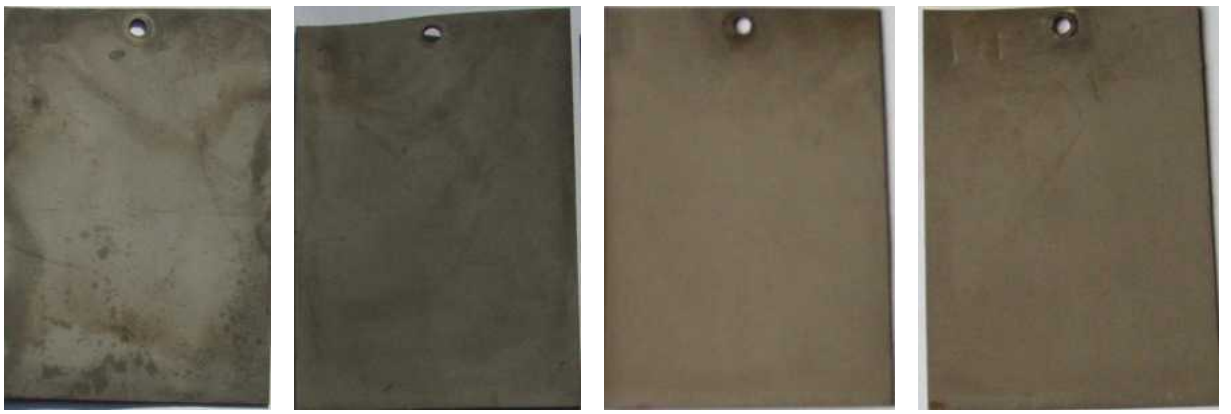


a)

b)

Figure 1. Surface roughness profiles on the test sample "0": a) in initial (untreated) state; b) after nitrocarburizing in the salth bath TENIFER (580 °C/1 h/water)

The influence of different cleaning methods and degrading the test samples on the visual appearance of the nitrocarburised surface is shown in Figure 2. Organic impurities and lubricant residues are chemically decomposed in the preheating process (at 380° C/2 h) and remain on the surface of the soot. During the nitricarburizing process some atoms of nitrogen and carbon from the salt bath penetrate through the layer of burnt lubricant to the steel surface and produces γ' and ε types of iron nitrides. In this case, the organic residue layer remains at the top of the compound zone, deposited in the interior of its micropores. So, the nitrocarburized surface visually looks dirty (surface "0" in Figure 2).



0	1	2	3

Figure 2. Nitrocarburized surfaces with different pre-nitriding cleaning of surface (the markings below the photographs correspond to the labels in Table 2) [7]

The use of industrial cleaning and degreasing fluids before nitrocarburizing removes the organic lubricant layer from the surface and partially passivates the surface prior to the start of heat treatment. The biodegradable organic solvent, which is completely water-soluble, leave sample surface "1" free of lubricant traces. The disadvantage of this cleaning medium is the appearance of water micro bubbles in the surface roughness afer cleansing, which in very short time may become spots of electrochemical pitting corrosion. At the pre-heating stage "1" at 380 ° C, all residual moisture from the surface of the sample was removed and the surface of the test sample remained metallic light with a very thin layer of iron oxide formed during preheating.

The application of cleaning fluid with organic evaporable and water-insoluble solvents on test samples numbered as "2" and "3" eliminates all organic impurities and lubricants and further passivates the surface of the sample prior to heat treatment. It appears that the iron oxide layer is preserved on the surface of the sample because no pitting corrosion occurs after exposing surface to the environmental moisture. By heat pretreatment of the test samples at the preheating temperature of 380 ° C, the protective film evaporates and the surface of the sample appears light gray in colour. After nitrocarburizing samples cleaned with organic evaporable solvents, get uniform monochrome color without traces of organic matter and impurities (surface of the sample "2" and "3" in Figure 2).

The presence of Fe_3O_4 compact ferrous iron oxides on the surfaces of steel or ferrous parts is important for the correct course of chemical reaction in the salth bath. For all

other nitriding and nitrocarburizing processes, in the gas atmosphere or plasma, the surface of the parts should be completely cleaned from oxides, lubricants and impurities before diffusion treatment. In the case of nitrocarburizing in a salt bath, the presence of a thin layer of iron oxide of the type Fe_3O_4 or alloyed oxides $(Fe, Cr)_3O_4$ is desirable [6]. Chemical reactions of nitrocarburizing in a salt bath result in the chemical degradation of iron oxide, whereby the iron atoms are coupled with nitrogen atoms from the bath, and the atoms of oxygen participate in the conversion of cyanide to the cyanide. Due to these chemical reactions for the proper work of the salt bath and the creation of the compact compound layer it is necessary to have sufficient workpieces surface area for the iron oxide degradation. So, the bath volume should be filled in more than 80% of the total volume.

3.2 Microhardness and microstructure of the nitrocarburized layer

The distribution of the microhardness and microstructure of the nitrocarburized layer ("0") is shown in Figure 3. Microhardness of the core is HV_j = 182 ± 16 HV 0.05. The microhardness on 0.050 mm below the compound zone was 200 ± 8 HV 0.05. From the distribution of microhardness in the nitrocarburized layer (Figure 3.a) there is a slight increase in hardness in the diffusion zone, relative to the hardness of the core, less than 50 HV. So, the effective nitriding depth can not be determined. The total nitrocarburizing depth was 0.15+ 0.05 mm.

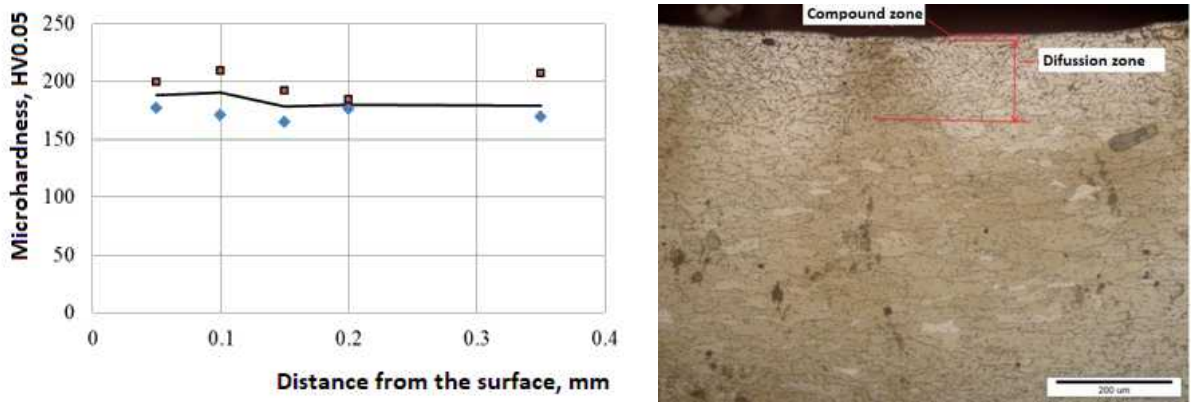
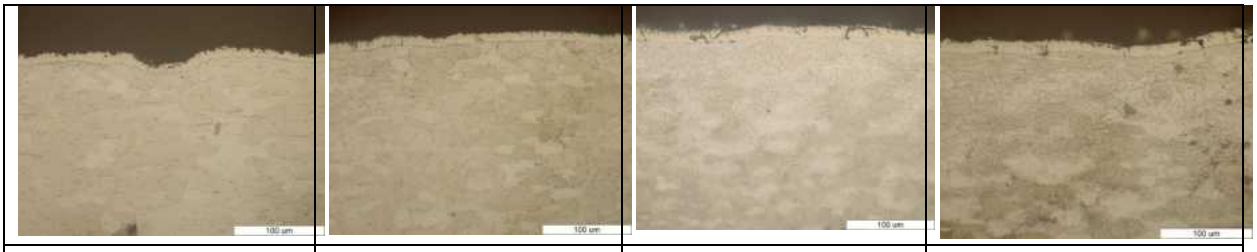


Figure 3. Surface layer properties on test sample "0" after nitrocarburizing a steel sheet EN 10130 DC01 in the TENIFER salth bath (580 °C / 1h / water)[8]:
a) the microhardness distribution, b) the nitrocarburized layer structure, etch in 3% NITAL

The nitrocarburised layer consists of the compound layer and the diffusion zone (Figure 3.b). Quantitative image analysis determined the thickness of the compound layer CL = 6,0 + 2,0 μm. The upper part of the compound layer shows the occurrence of porosity common to nitrocarburizing in the salth baths. The porous layer thickness was up to 1/3 of the compound zone thickness, i.e. on the sample "0" the porous part of compound layer was up to 2 μm. In the diffusion zone iron nitride needles were extracted in the ferrite matrix. There is also a difference in grain size in the diffusion zone relative to the core. The ferritic grains in the diffusion zone are less elongated than the grains in the

core. That fact indicating the beginning of recrystallization during nitricarburising but only in the diffusion zone where the chemical composition was significally changed.

The microstructure of surface layer after salth bath nitrocarburizing was shown in Figure 4. A compact compound zone was obtained only on non cleaned sample „0“. On sample „1“ cleaned with water-soluble fluid the small cracks were observed across the entire thickness of compound layer. On samples “2” and “3” the pores and gas bubbles were observed in the compound layer. Cracks, pores and bubbles in the surface layer represent places for the introduction of corrosive aggressive substances under the nitride layer and the the beginning of corrosion damage.



0	1	2	3

Figure 4. The microstructure of surface layer of nitrocarburized samples of steel EN 10130 DC01 (the markings below the photograph correspond to the labels in Table 2), etch in 3% NITAL

Pore and bubbles in the nitrocarburized layer on samples labeled "2" and "3" were generated as a result of combustion of the protective film created on the surface after cleaning. As can be seen from Table 2, all used cleaning agents contain soaps and hydrocarbons which are retained on the sample surface after cleaning. In the pre-heating phase, hydrocarbons components evaporate, while organic and inorganic compounds remain in the pits of surface roughness profile. During formation of the nitrocarburized layer at 580 ° C, the residual components of cleaning media were burnt and their vapor penetrates through the surface layer. Although the nitrocarburized surface of samples "1", "2" and "3" visually looks clean, there are deep pores and microcracks in its surface layer. However, it would not be correct to induce from these results that the surface of steel prior to nitrocarburizing should not be cleaned. Cleaning and degreasing before nitrocarburizing is necessary and always recommended. For selection the cleaning and degreasing fluid it should be taken into account that its application will not leave the protective film on part surface.

3.3 Corrosion resistance

The results of corrosion tests are shown in Figures 5 and 6. The appearance of corroded surfaces of the test sample is shown in Figure 5. It shows that all test samples were damaged by general corrosion over the entire surface.

Figure 6 shows the mass loss after exposure to saline fog duration of 24 h. The salt fog was formed with with 5% NaCl dissolved in water. The results show that all the test samples were corroded with significant mass loss as was expected.

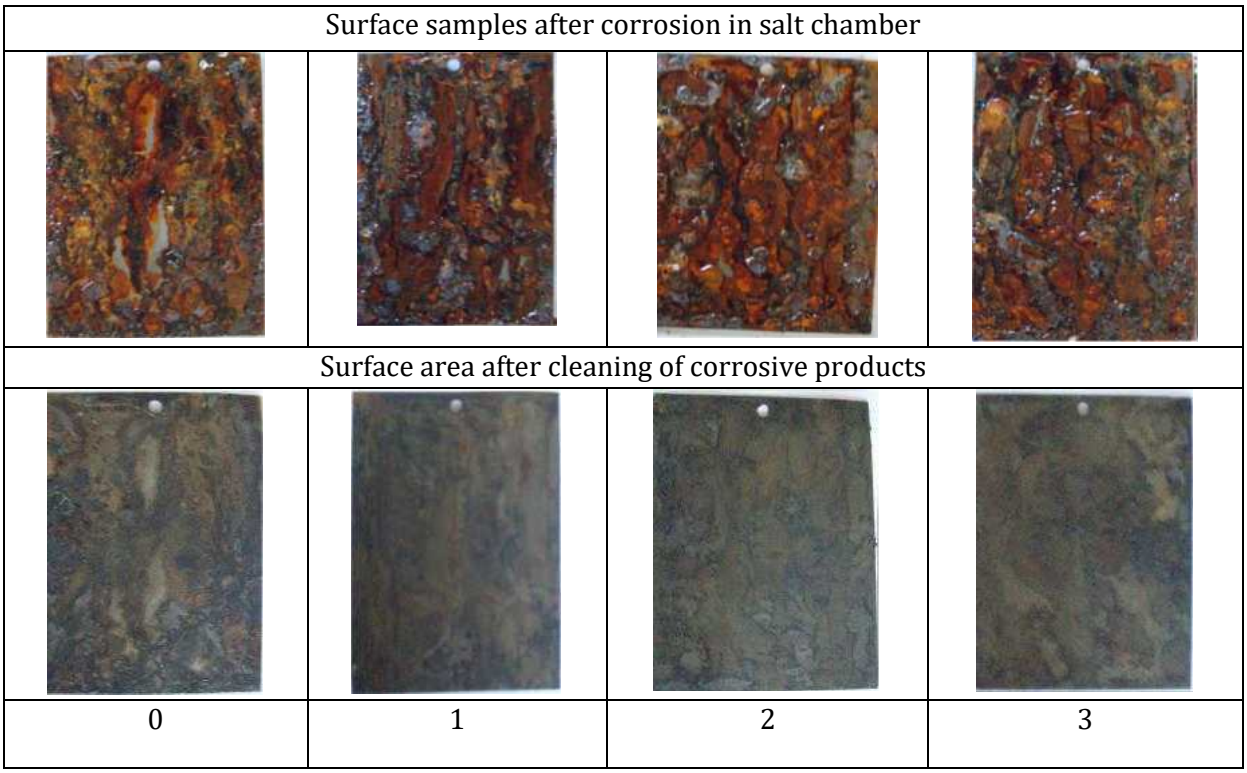


Figure 6. Surface of the nitrocarburised samples of steel EN 10130 DC01 after testing in the salt chamber for 24 hours (the markings below the photograph correspond to the labels in Table 2)[7]

The lowest mass loss (and the best stability to corrosion in salt mists) was established for test specimens "0" which were nitrocarburised without pre-cleaning of the surface. On the test samples marked "1", which were cleaned before nitrocarburizing in a biodegradable water-soluble fluid, mass loss was twice as high as the loss on the uncleaned samples ("0"). On the test samples marked “2” and “3” the mass loss was about three times larger that mass loss on the uncleaned samples ("0").

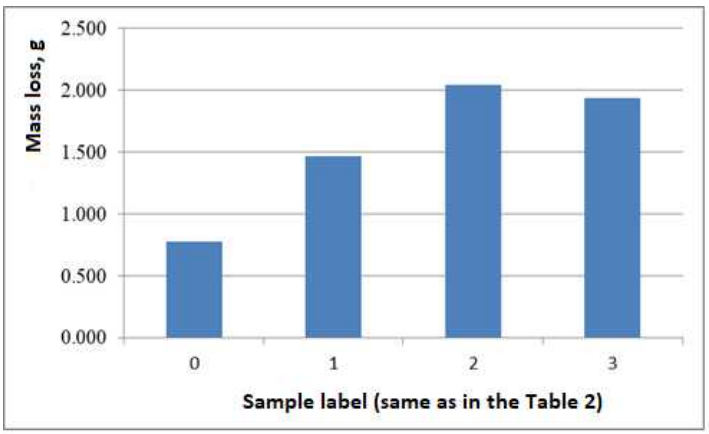


Figure 6. Nitrocarburised mass loss of steel EN 10130 DC01 after testing in a salt chamber for 24 h

4. CONCLUSION

The investigation results of impact of the previous cleaning and degreasing on the properties of the nitrocarburised layer indicate the importance of the surface preparation and cleaning. This preparation should include achieving the required high-quality surface which should be degreased prior to heat treatment. On the salth bath nitrocarburised surface a thin, hard and partially porous compounds layer is created which increases the surface roughness by 20 to 30%.

Washing and degreasing of the surface of the workpiece prior to nitriding into gas or plasma is mandatory, whereas prior to salth bath nitrocarburizing is recommended. The presence of lubricants and impurities on the surface of the parts before the nitrocarburizing disrupts their aesthetic appearance after the implementation of the process. Burned oddments of lubricants together with salt residues fill the pore in the compound layer and can be hardly removed from the nitrocarburised surface. The choice of surface cleaning and dewatering fluid significantly influences corrosion resistance of nitrocarburized parts. The application of the usual degreasing and surface cleaning fluid has shown the acceptability of a water-soluble biodegradable fluid in terms of an acceptable aesthetic appearance of a nitrocarburised surface and little better corrosion resistance in salt water fog compared to the other two industrial cleaning fluids, which do not dissolve in water.

Test results indicate the need for degreasing agent and degreasing process that will clean the surface of the object without creating a protective organic or inorganic film. Also, iIn further research, it is necessary to carry out the analysis of the chemical composition and microstructure of the compound layer after various surface preparation procedures.

5. REFERENCES

[1] C. M. Cotell, J. A. Sprague, F. A. Smidt (ed): Surface Engineering, ASM Handbook Vol. 5, metals Park, OH, USA, 1994

[2] T. Burakowski, T. Wierzchon: Surface engineering of metals, CRC Press, 1999

[3] A.A.G. Bruzzone et. al: Advances in engineered surfaces for functional performance, CIRP Annals - Manufacturing Technology 57, pp.750-769 (2008)

[4] D. B. Luoa, V. Fridrici, Ph. Kapsab: A systematic approach for the selection of tribological coatings, Wear 271, pp. 2132– 2143 (2011)

[5] F. Cajner, D. Landek, I. Kumić, A. Vugrinčić:" Influential factors in the surface hardness testing of a nitrided layer", Materials and technology, Vol.46, No. 4, pp. 531-533 (2013)

[6] D. Pye: ''Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing'', ASM International, Metals Park, OH, USA, 2003

[7] T. Pinterić: Priprema površine obratka za nitrokarburiranje u solnoj kupci, završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012

[8] M. Jergovski: Usporedba rezultata nitriranih i prevučenih ručnih alata za brušenje drveta, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017

PONAŠANJE BETONSKIH STUPOVA ARMIRANIH KOROZIJSKI OTPORNIM ČELIKOM U REALNOM MORSKOM OKOLIŠU

PERFORMANCE OF CONCRETE REINFORCED WITH CORROSION RESISTANT STEELS EXPOSED TO REAL MARINE ENVIRONMENT

Marijana Serdar[1], **Dubravka Bjegović**[2]

[1] University of Zagreb Faculty of Civil Engineering, Department of Materials, Zagreb, Croatia
e-mail: mserdar@grad.hr
[2] University of Zagreb Faculty of Civil Engineering, Department of Materials, Zagreb, Croatia
e-mail: dubravka@grad.hr

Sažetak

Ispitno polje smješteno na sjeveru Jadranske obale pored Krčkog mosta oformljeno je 2009. godine u sklopu europskog projekta ARCHES. Krčki most izložen je djelovanju morskog okoliša više od 30 godin, što je uzrokovalo značajna oštećenja uzrokovana korozijom armature te je rezultiralo velikim popravkom tijekom proteklih 10 godina. Mjesto ispitnog polja nalazi se ispod Krčkog mosta na izlaznoj rampi, gdje je tijekom gradnje mosta izvođeno betoniranje elemenata mosta. Svrha ispitnog polja bila je izlagati betonske stupove ojačane različitim tipovima čelika otpornih na koroziju realnom morskom, agresivnom okolišu i pratiti njihovo ponašanje u vremenu. Izloženo je ukupno 18 betonskih stupova, pojačanih sa 6 vrsta armaturnih čelika. Rad prikazuje iskustvo formiranja ispitnog polja te prikazuje neke od rezultata dobivenih tijekom korozijskog praćenja izloženih stupova.

Ključne riječi: *testo polje, morski okoliš, korozijski otporni čelici, betonski stupovi*

Abstract

Exposure test site situated at the north Adriatic coast beside the Krk Bridge was established in 2009, as a part of the European project ARCHES. Krk Bridge has been exposed to the actions of marine environment for more than 30 years, and was suffering under severe corrosion problems, resulting in a major repair campaign during last 10 years. Location of the test site is under the Krk Bridge, at the launch ramp where concreting of bridge elements was performed during construction works. The purpose of the test site was to expose concrete columns reinforced with different type of corrosion resistant steel to real marine, aggressive environment and monitor their behaviour in time. A total of 18 concrete columns were exposed, reinforced with 6 types of reinforcing steel. Paper presents experience from the test site and discusses results obtained during corrosion monitoring of exposed columns.

Keywords*: exposure site, marine environment, corrosion resistant steel, concrete columns.*

Corresponding author: Marijana Serdar, mserdar@grad.hr

1. INTRODUCTION

The enormous costs and safety issues associated with corrosion of steel in concrete have resulted in the development of a wide range of technologies and materials to increase the durability of reinforced concrete structures. One of the methods is the use of certain types of stainless steel, which are resistant to corrosion in concrete environment even when the concrete is highly contaminated with chlorides, as substitution of part or all reinforcement in concrete [1-3]. The use of stainless steel as a replacement for carbon steel reinforcement has been limited to vital structures exposed to aggressive environments by concerns over the increase in initial construction costs. Recent results indicate that some lower alloy steels under certain conditions behave significantly better than ordinarily used black steel reinforcement [4]. Since the price of these steels is comparable to the price of normal black steel reinforcement, the idea of using lower alloy stainless steel as reinforcement is economically justified.

The main goal of European project ARCHES was to minimize the gap in quality and repair methodology existing between Central European Countries and New Member States (NMS) [5]. One of the chosen methods to prolong durability of reinforced concrete structures was the application of corrosion resistant steel. The aim of this part of the project was to identify those types of steel that contained lower content of alloying elements, and would consequently be lower in price, but still have satisfying corrosion behaviour. When potential steel types were chosen and obtained, a detailed experimental program was created, which consisted of thorough research of corrosion behaviour of all steel types as follows: (I) in solutions simulating concrete, (II) in concrete at laboratory controlled aggressive conditions and (III) in concrete in real aggressive environment.

In the present paper, a final part of the project is presented – the establishment of the exposure site and monitoring of concrete columns exposed to real marine environment. Exposure test site situated at the north Adriatic coast beside the Krk Bridge was established in 2009. Krk Bridge has been exposed to the actions of marine environment for more than 30 years, and was suffering under severe corrosion problems, resulting in a major repair campaign during last 10 years, Figure 1. Therefore, it was a perfect location for testing site for corrosion behaviour of corrosion resistant steel.

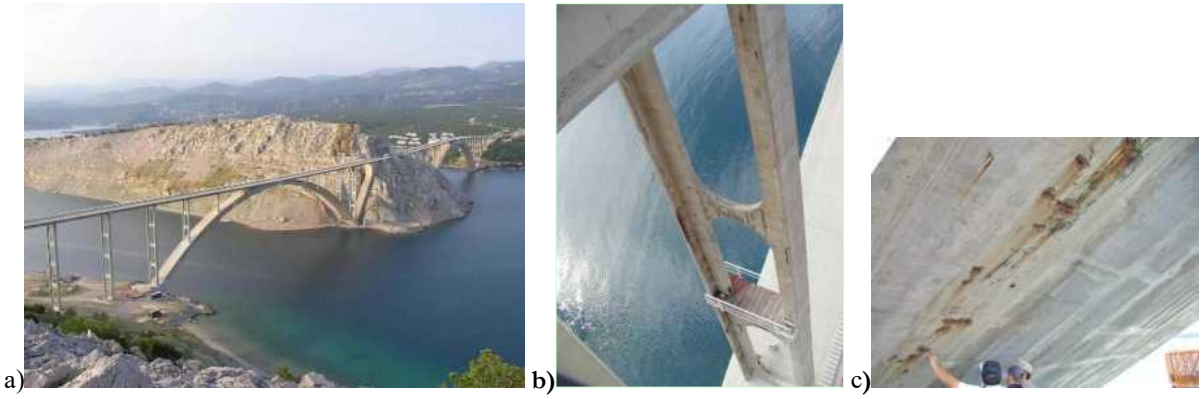


Figure 1 a) View of the island of Krk from the mainland, b) Cracking due to corrosion on column, and c) lower part of the Big arch.

2. CONCRETE COLUMNS

For exposure site 6 types of reinforcing steel were embedded in the columns, with 3 columns for each type of reinforcing steel. Figure 2 presents column types, with different connections of reinforcement steel. For each type of steel reinforcement 1 column type 1 and 2 columns type 2 were produced. All columns are reinforced with two reinforcing bars made from corrosion resistant steel and two from black steel. In columns type 1, three 1-meter long corrosion resistant bars were connected by overlapping and tied with wires made from black steel. This type of connection between bars was chosen since it is the most used on-site method of interconnecting bars. In columns type 2 three 1-meter long corrosion resistant bars were connected through specially designed slots created on both ends of bars. This type of connection between bars was chosen because it could provide an interesting solution for the application of corrosion resistant steel bars on site.

During the research, corrosion behaviour of 6 different steel types was investigated: classical carbon steel reinforcement, steels with lower content of alloying elements (ferritic, austenitic and duplex) and classical stainless steels (austenitic and duplex). The overview of chosen steel types and their chemical composition is given in Table 1 [6].

Table 1 Types of steel embedded in the columns.

Type	Chemical composition, %								
	C	Si	Mn	S	N	Cr	Cu	Mo	Ni
Black steel									
B500B	≤0,24	-	-	≤0,055	≤0,014	-	≤0,85	-	-
Austenitic steel with lower Ni content									
TOP12	≤0,03	≤1,00	≤1,50	≤0,015	≤0,030	10,5/12,5	-	-	0,3 - 1,0
204Cu	≤0,10	≤2,00	7,5/8,5	≤0,003	0,15/0,30	16,0/18,0	2,0/3,5	≤1,00	<2,0
Austenitic steel									
304	≤0,07	≤1,00	≤2,00	≤0,015	≤0,11	17,0/19,5	-	-	8,0/10,5
304L	≤0,03	≤1,00	≤2,00	≤0,015	≤0,11	18,0/20,0	-	-	10,0/12,0
Duplex steel									
1.4362	≤0,03	≤1,00	≤2,00	≤0,015	0,05/0,20	22,0/24,0	0,1/0,6	0,10/0,60	3,5/5,5
2205	≤0,03	≤1,00	≤2,00	≤0,015	0,10/0,22	21,0/23,0	-	2,50/3,50	4,5/6,5

The main difference between chosen steel types is the amount of the most influencing alloying elements such as chromium, nickel, manganese and molybdenum. All of the chosen steel, except classical carbon steel reinforcement, have a significant amount of chromium (10.5 to 24%), but have different amount of nickel (from 0.3% in lower alloyed corrosion resistant steels, to up to 13% in highly alloyed stainless steels).

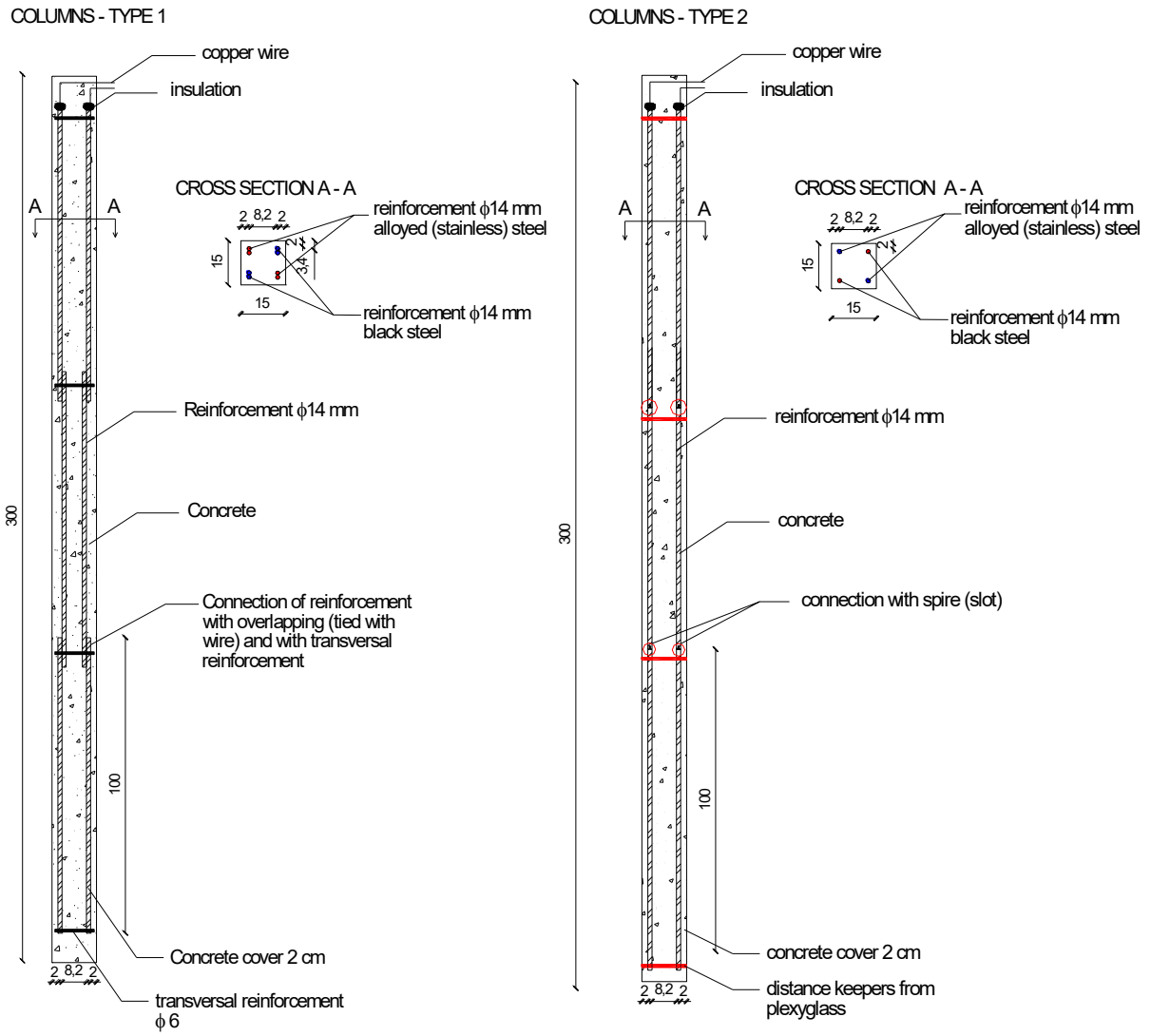


Figure 2 Large concrete columns with embedded steel reinforcement.

For concrete columns with embedded steel reinforcement, concrete with w/c = 0.75 and m_{cem} = 275 kg/m^3 of CEM I 42.5 was prepared, aiming compressive strength of 30 ± 5 MPa. Concrete durability and mechanical properties were tested after the preparation of specimens. Concrete properties in hardened state are shown in Table 2.

Table 2 Concrete mix design.

Property	**Value**
Compressive strength, MPa	26.13
Water permeability, mm	147
Chloride diffusion, m^2/s	20×10^{-12}
Air permeability, cm^2	1.3×10^{-12} cm^2

In 5 out of 18 columns electrical resistant (ER) probes were installed. 5 ER probes were installed per column at different heights of columns, enabling corrosion monitoring in different exposure conditions (submerged, splashing and atmospheric zone). In Figure 3 columns are presented during installation of sensors a) and after concrete placing, b).



Figure 3 Large concrete columns during installation and after concreting.

3. LOCATION OF EXPOSURE SITE

Exposure testing site was chosen during the year 2007 and it is situated at the north Adriatic coast beside the Krk bridge. Krk bridge has been exposed to the actions of marine environment for more than 30 years, and is suffering under severe corrosion problems. The location of exposure site is under the Krk bridge, at the launch ramp where concreting of bridge elements was performed during construction works, Figure 4.



Figure 4: Location of exposure site

The launch ramp was used as supporting wall for columns. Columns were placed in specially designed steel frames, which were isolated with rubber on all sides in contact with the columns. The columns were placed in 1- meter deep sea water, with 2 meters of columns rising above the sea level, Figure 5. Along the years, one third of all columns will be submerged into sea water, one third will be exposed to splashing and one third will be exposed to atmospheric conditions.



Figure 5 Test site with exposed concrete columns

During exposure, several corrosion parameters were tested periodically: half-cell potential, corrosion current and resistivity of concrete. All measurements were performed using GalvaPulse method [7]. Figure 6 shows the insulated box with electrical connections to reinforcing bars, which are used during measurement.

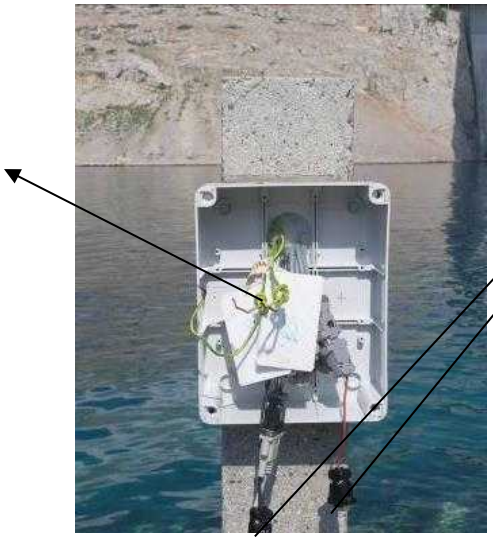


Figure 6 Insulated box with electrical connections to reinforcing bar s within the concrete columns

4. RESULTS

Diagrams below show the half-cell potential (Figure 7), the corrosion current (Figure 8) and the electrical resistance of concrete (Figure 9) measured over two years of exposure of columns in the real marine environment. Data presented were obtained as a mean value of three columns, with two bars of the same type of reinforcing steel.

From the potential change in time (Figure 7) it is apparent that the carbon and TOP12 steel potentials were approximately equal (about -300 mV), which is considerably lower compared to potentials of other corrosion resistant steels. For other types of corrosion resistant steel, the potentials were in the range of -100 mV to -150 mV.

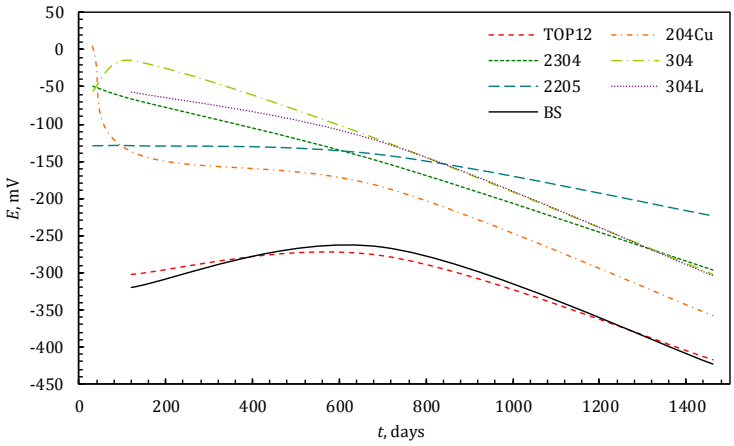


Figure 7 Change of corrosion potential during exposure in real marine environemnt

From the diagram of the corrosion current change in time (Figure 8), it can be observed that the corrosion current of the TOP12 steel was about 6 μA/cm² and the carbon steel was about 2 μA/cm² after two years of exposure to the real marine environment. Corrosion current of other corrosion resistant steel types was about 0.5 μA/cm². Change of concrete electrical resistance was also monitored and the values were found to be around 1 kΩ for all columns, which is exected since the same type of concrete in the same exposure conditions was tested.

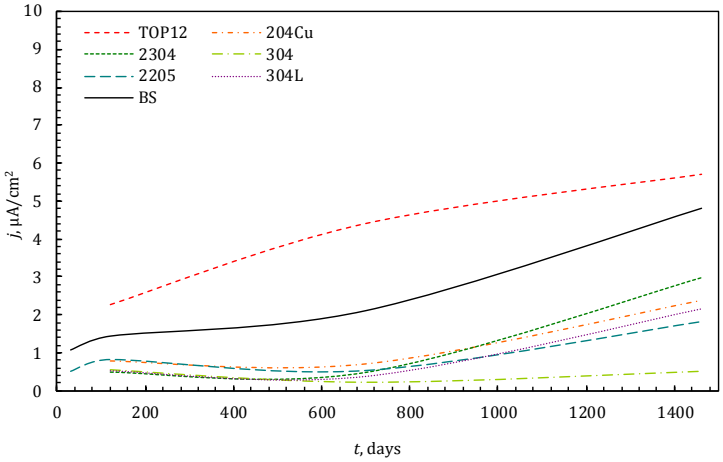


Figure 8 Change of corrosion current during exposure in real marine environment

For the obtained value of current and half-cell potentials, it can be concluded that a significant corrosion occurred in the case of black steel and TOP12. Significant corrosion already after 2 years of exposure can be considered as a very fast progress of corrosion and is equal to corrosion activity in accelerated laboratory conditions. The reason for such high corrosion activity probably lies in the fact that the columns in the real environment are not constructed and stored in ideal laboratory conditions, which is why cracks appeared on the concrete columns. In addition, critical zones appeared on the columns at places where plastic spacers were installed, and visible cracks appeared in those places before the columns were exposed to the marine environment. Corrosion spots have emerged in these critical zones, as aggressive substances and moisture from the environment are easier to penetrate (Figure 9).



Figure 9 Cracks formed in concrete around critical zones (zones where plastic spacers were installed)

5. CONCLUSION

Paper presents experiences and results from long-term monitoring of corrosion behavior of reinforced concrete columns in real marine environment. Columns were reinforced with 6 different types of steel having different levels of corrosion resistance, attributed to the different amount of alloying elements.

Results from long-term monitoring confirm that environment around Krk Bridge presents extremely aggressive environment. Rate of corrosion obtained in real marine environment were actually similar to rates obtained in accelerated laboratory conditions. Reasons for this are attributed to the fact that concrete columns for exposure site were prepared and cured similar to real concrete elements and not in ideal laboratory conditions, which resulted in cracking of concrete. Similar can be expected in real case scenarious, where curing is not adequate and environment is ver warm and dry. Therefore, corrosion rates obtained on the laboratory samples in laboratory conditions can sometimes be significantly underestimated, in comparison to real environmental exposures. Example such as this presented in the paper, show how the use of corrosion resistant steel can be justified solution for more durable concrete structures, especially when there is a risk of inadequate quality control on site, leading to cracked concrete surfaces already at the beginning of the service life.

REFERENCES

[1] Polder, R.B. Cathodic Protection of Reinforced Concrete Structures in the Netherlands – Experience and Developments, Eurocorr '97, European Federation of Corrosion Publication No. 25, Publ. Inst. Of Materials (1998) London UK

[2] Rostam, S. Reinforced concrete structures – shall concrete remain the dominating means of corrosion prevention? Mater. Corros. 54 (2003) 369.

[3] Tritthart, J. Transport of a surface-applied corrosion inhibitor in cement paste and concrete, Cem. Concr. Res. 33 (2003) 829.

[4] Serdar, M., Valek Žulj, L., Bjegović, D. Long-term corrosion behaviour of stainless reinforcing steel in mortar exposed to chloride environment, Corrosion Science, Volume 69, April 2013, Pages 149-157

[5] http://arches.fehrl.org/ dostupno 02.09.2017.

[6] Šajna, A., Legat, A., Bjegović, D., Kosec, T., Stipanović Oslaković, I., Serdar, M., Kuhar, V., Gartner, N., Pardi, L., Augustynski, L. Recommendations for the use of corrosion resistant reinforcement, Deliverable 11, FP6 EU project "Assessment and Rehabilitation of Central European Highway", 2009

[7] Aleš Česen, A., Kosec, T., Legat, A. Characterization of steel corrosion in mortar by various electrochemical and physical techniques, Corrosion Science 75 (2013) 47–57

NAPETOSNA KOROZIJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA – ANALIZE SLUČAJEVA I MOGUĆNOSTI IZBJEGAVANJA

STRESS CORROSION CRACKING OF STAINLESS STEELS – FAILURE ANALYSIS AND AVOIDANCE POSSIBILITIES

Vinko Šimunović, Ivan Juraga, Ivan Stojanović, Marin Kurtela, Antonio Klasnić

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, I. Lučića 5, Zagreb, Hrvatska

Sažetak

Visokolegirani korozijski postojani nehrđajući čelici skupina su konstrukcijskih materijala koju čine po svojstvima korozijske postojanosti, udjelima legirnih elemenata, mehaničkim svojstvima i mikrostrukturnim karakteristikama bitno različite vrste čelika. Temeljno svojstvo otpornosti nehrđajućih čelika na koroziju proizlazi iz njihove sposobnosti stvaranja pasivnog filma kromovih oksida koji je učinkovita barijera i omogućava korozijsku postojanost. Ipak, ovi čelici podložni su, ovisno o cijelom nizu čimbenika, i različitim lokalnim korozijskim fenomenima od kojih napetosna korozija predstavlja posebno opasan oblik, jer uslijed nastanka pukotina u materijalu konstrukcije i izrazitog narušavanja mehaničkih svojstava može doći do vrlo ozbiljnih havarija. U radu su prikazani i analizirani slučajevi oštećivanja različitih konstrukcija izrađenih od nehrđajućih čelika. Uz prikaz mogućnosti njihovog izbjegavanja izneseni su i rezultati korozijskih ispitivanja otpornosti različitih nehrđajućih čelika na pojavu napetosne korozije.

Ključne riječi: *nehrđajući čelici, napetosna korozija*

Abstract

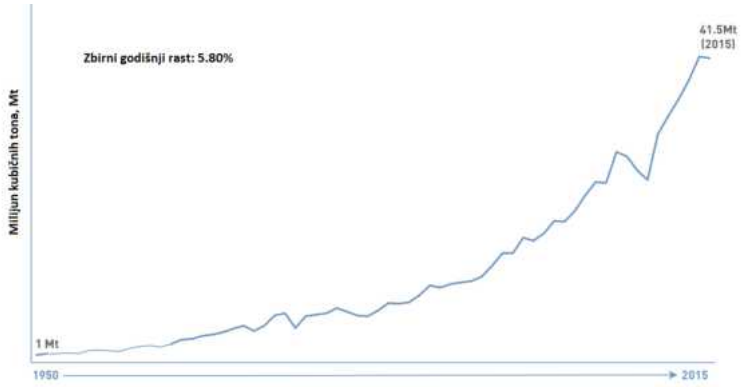
High alloyed corrosion resistant stainless steels are a group of structural materials which by their corrosion resistance properties, alloying elements, mechanical properties and microstructural characteristics form very different steel types. Corrosion resistance of these steels is the result of their ability to form passive film of chromium oxides which is efficient barrier and enables corrosion protection. Depending on various factors stainless steels may be prone to diverse localized corrosion phenomena among which stress corrosion cracking (SCC) represent one of the most dangerous form. Cracks formed in the material by SCC strongly impair mechanical properties which my lead to highly dangerous failures. In the paper failure analysis of SCC cases of various stainless steel structures are presented. Beside SCC avoidance possibilities, results of conducted stress corrosion cracking resistance tests of different stainless steels are presented.

Keywords*: stainless steels, stress corrosion cracking*

Corresponding author: Vinko Šimunović, vinko.simunovic@fsb.hr

1. UVOD

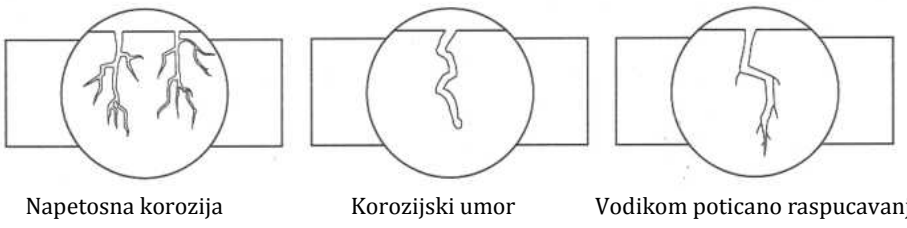
Nehrđajući visokolegirani Cr-Ni čelici u upotrebi su već nešto više od stotinu godina i čine važnu skupinu korozijski postojanih materijala. Mnoge od današnjih proizvodnih tehnologija, poput farmaceutske i prehrambene industrije, temelje se na širokoj primjeni ovih materijala. Prema podacima međunarodne udruge Stainless Steel Forum, ISSF, nehrđajući čelici čine skupinu materijala s najvećim godišnjim trendovima rasta, slika 1 [1].



2. Slika 1: Zbirni godišnji prikaz porasta proizvodnje nehrđajućih čelika [1].

Nehrđajući čelici (korozijski postojani čelici) su visokolegirani čelici koji imaju sposobnost da se suprotstave korozijskoj agresiji medija većim ili manjim usporenjem njegova djelovanja. Svoju korozijsku postojanost temelje na nastanku pasivnog filma kromovih oksida koji spontano nastaje ako u čeliku ima više od 11 % Cr. Pasivno stanje koje jamči korozijsku otpornost, može se pod određenim uvjetima razoriti što ima za posljedicu pojavu korozijskih procesa, najčešće u obliku usko lokaliziranih korozijskih fenomena u obliku rupičaste korozije, napetosne korozije i korozije u procjepu, dok su procesi razaranja izazvani interkristalnom korozijom, koji su se ranije nerijetko javljali i izazivali vrlo ozbiljna oštećenja. Danas, ovaj oblik korozije kod ovih materijala uglavnom je onemogućen zbog razvoja čelika s vrlo niskim udjelima ugljika, kao i onih dodatno stabiliziranih s elementima koji imaju veću sklonost od kroma spajanju s ugljikom pri povišenim temperaturama i stvaranju štetnih precipitata [2, 3, 4].

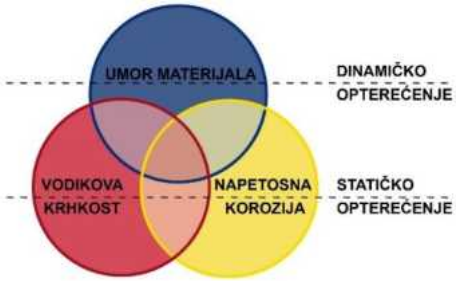
Krhki lom materijala koji su inače žilavi u okolišu koji uzrokuje minimalne opće korozijske pojave, uobičajeno se definira kao okolišom poticano raspucavanje i u osnovi čine ga tri zasebna, različita, korozijska fenomena: napetosna korozija, raspucavanje uslijed korozijskog umora i vodikom poticano raspucavanje koji su shematski prikazani slikom 2 [5].



Slika 2: Shematski prikaz formi korozije izazvanih okolišem uz naprezanje [5].

Naprezanja koja dovode do pojave napetosne korozije (engl. Stress Corrosion Cracking - SCC) redovito su mala, uobičajeno ispod granice razvlačenja i vlačna su i statična po svoj prirodi, a mogu biti bilo narinuta izvana ili pak posljedica unutrašnjih zaostalih napetosti za razliku od dinamičkih opterećenja koja uzrokuju pojavu raspucavanja uslijed korozijskog umora (engl.

Corrosion Fatigue). Iako je granica između ova dva mehanizma neodređena - tanka, to su ipak dva zasebna fenomena obzirom na izrazito različite okolišne uvjete koji ih iniciraju i potiču njihovu propagaciju [5]. Jednako tako, vodikom poticano raspucavanje - vodikova krhkost (engl. Hydrogen Induced Cracking - HIC), zaseban je fenomen, no, već i iz shematskog prikaza danog slikom 3 vidljivo je da postoje određene zone međusobnog preklapanja ovih mehanizama.



Slika 3: Odnos između formi oštećivanja uz naprezanja [5].

Napetosna korozija je bez dvojbe jedan od najkompleksnijih korozijskih fenomena i upravo je to razlogom postojanja više različitih modela koji pokušavaju opisati mehanizam samog procesa [7]:

- inicijacija pukotina u lokalitetima površinskih defekata
- inicijacija pukotina u jamičastim (rupičastim) korozijskim oštećenjima (pitovima)
- inicijacija pukotina puknućem pasivnog filma procesom otapanja uzduž kliznih ravnina.

Promatrano na mikroskopskoj razini napetosna korozija može, ovisno o brojnim unutrašnjim i vanjskim čimbenicima, poprimiti jedan od slijedeća dva oblika [5, 7, 8]:

- transkristalna napetosna korozija kod koje se pukotine šire preko kristalnih zrna i
- interkristalna napetosna korozija koja napreduje po granicama kristalnih zrna,

pri čemu je karakteristično da se pukotine formiraju i propagiraju pod približno pravim kutem u odnosu na smjer vlačnih naprezanja i to pri razinama naprezanja znatno manjim od onih potrebnih da dovedu do loma materijala u slučaju kada materijal ne bi bio izložen djelovanju korozivnih tvari iz okoliša.

Stoga, proces napetosne korozije međufunkcionalno je uvjetovan trojnim sistemom čimbenika koji sudjeluju u procesu – samim materijalom, okolišem koji ga okružuje te vrstom i intenzitetom prisutnih vlačnih naprezanja. Shematski prikaz međuovisnosti dan je slikom 4. Pritom svaka od osnovnih sastojnica mehanizma razaranja (materijal – naprezanje – okoliš) sudjeluje u procesu bilo olakšavajući ga ili pak djelujući tako da ga otežava, usporava ili onemogućava.



Slika 4: Sistem metal – okoliš – naprezanje - tri glavna čimbenika koja potpomažu pojavi SCC-a [5,7].

Vrsta i svojstva nehrđajućeg čelika nerijetko su jedini čimbenik na koji se može utjecati s ciljem izbjegavanja ove pojave u situacijama kada iz tehnoloških ili funkcionalnih razloga nije moguće smanjiti – eliminirati štetan utjecaj čimbenika okoliša i naprezanja. Međuovisnost vrste materijala – tj. njegovog kemijskog sastava i mikrostrukture i pojave napetosne korozije jednako je kompleksna koliko i odnos okolišnih čimbenika i ove korozijske pojave. To, naravno, nimalo ne olakšava niti egzaktno razjašnjavanje ovog fenomena, niti mogućnost njegova izbjegavanja. Sastav nehrđajućeg čelika ima veliki utjecaj na otpornost napetosnoj koroziji. Nikal, kadmij, cink, silicij, berilij i bakar pozitivno djeluju na povišenje otpornosti austenitnih nehrđajućih čelika, dok kod feritnih čelika i mali udjeli nikla značajno umanjuju inače visoku otpornost te vrste nehrđajućih čelika na pojavu kloridne napetosne korozije. Molibden također povisuje otpornost [2, 7, 8].

Austenitni Cr-Ni čelici posebno su osjetljivi na ovaj tip korozije. U slučaju napetosne korozije kod austenitnih čelika pukotine su najčešće transkristalne (direktno se šire kroz kristal) i najčešće se javljaju u elektrolitima povišene temperature koji sadrže kloride. Često se navodi da se u vodenim medijima ovaj tip korozije na austenitnim Cr-Ni čelicima ne pojavljuje ispod granične temperature od 55°C, ali važno je napomenuti i da su zabilježeni brojni slučajevi napetosne korozje ovjesnih elemenata izrađenih od austenitnih Cr–Ni čelika korištenih u krovnim konstrukcijama nad zatvorenim bazenima kod koji je i pri nižim temperaturama od navedene došlo do pojave napetosne korozje. Osim klorida, koji dovode do tzv. kloridne napetosne korozije, kod ovih materijala na pojavu ovog korozijskog fenomena mogu djelovati i mediji, visoke pH vrijednosti (tzv. lužnata napetosna korozija) ili pak agresivna okolina koja sadrži spojeve $H_2S_xO_6$ (gdje je x=3, 4 ili 5), kakva se javlja u naftnoj industriji i može dovesti do tzv. politionske napetosne korozije [2, 7, 8].

Osim djelovanja temperature pojava kloridne napetosne korozije austenitnih nehrđajućih čelika utjecana je i [2, 8]:

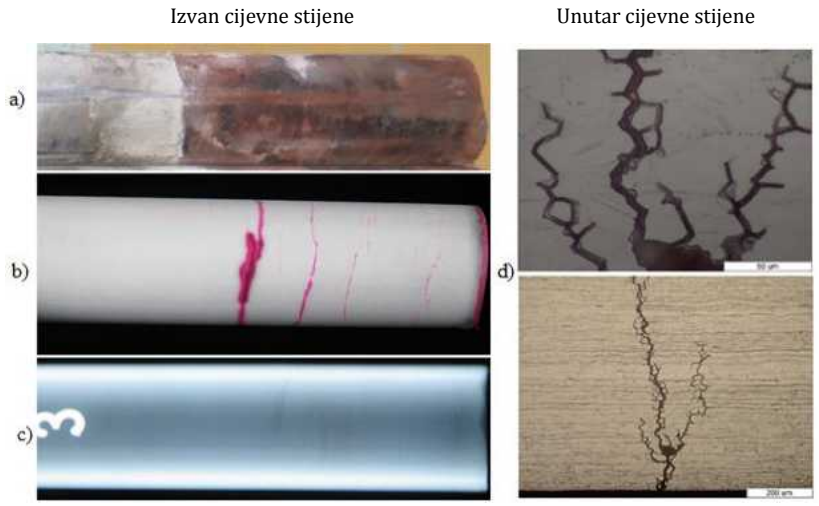
- **koncentracijom klorida**: s njihovim povišenjem, prisustvom kisika i smanjenjem pH ubrzavaju se procesi, no i u situacijama u kojima je njihova koncentracija u mediju malena ukoliko postoje lokaliteti u kojima se oni mogu koncentrirati (npr. unutar procjepa) može doći do nastanka ove vrste korozije
- **pH vrijednošću**: slično kao i kod procesa rupičaste korozije i one u procijepu utvrđeno je da pH vrha pukotine ima vrijednosti između 1,2 i 2,0 što sugerira da dolazi do zakiseljenja uslijed hidrolize metalnih iona. Povišenje pH vrijednosti otopine, slično kao i kod rupičaste korozije, povećava otpornost, ali, pri visokim vrijednostima pH treba voditi računa o pojavi kaustične napetosne korozije
- **elektrodnim potencijalom**: povišenje potencijala u pozitivnijem smjeru potpomaže raspucavanju dok negativiranje potencijala smanjuje ugroženost, stoga i katodna zaštita bilo narinutom strujom ili žrtvujućim anodama može biti primijenjena za zaštitu od ovog korozijskog fenomena.

Jedna od metoda – tehnika borbe protiv ove korozijske pojave je i smanjenje naprezanja. No, smanjenje narinutih naprezanja često je parametar koji je teško kontrolirati. Čak i ako se ona odgovarajućim projektnim rješenjima umanje ispod kritičnih granica za pojavu SCC-a, ukoliko su u materijalu prisutna zaostala vlačna naprezanja pozitivan efekt se gubi. Jedina mogućnost potpune kontrole naprezanja je popuštanje postupkom toplinske obrade cijele konstrukcije što se može postići rekristalizacijskim žarenjem u temperaturnom rasponu 800-900°C. No to nije uvijek izvedivo, pa se za veće konstrukcije provodi djelomično uklanjanje zaostalih naprezanja toplinskom obradom pri temperaturama od 400-600°C, pri čemu je potrebno voditi računa o mogućnosti pojave senzibilizacije. Mehanička obrada sačmarenjem, tj. unošenje tlačnih naprezanja također povisuje otpornost na pojavu SCC-a. Jednako tako i obrada mlazom vode značajno povisuje otpornost napetosnoj koroziji [2, 7, 8, 9].

3. PRIKAZ SLUČAJEVA OŠTEĆIVANJA NAPETOSNOM KOROZIJOM

Interkristalna napetosna korozija cijevi izmjenjivača topline

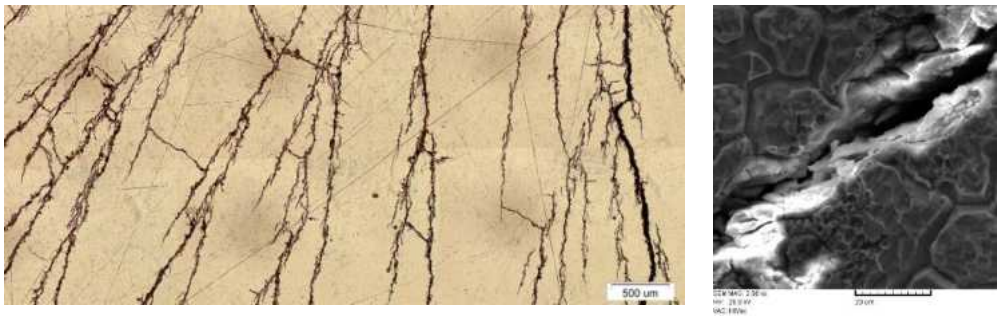
Na izmjenjivaču topline u sklopu generatora pare je ustanovljeno da je došlo do propuštanja medija. Izmjenjivačem topline od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 316L (EN 1.4404) protjecala je suhozasićena para kojima je zagrijavana omekšana voda da bi se proizvela čista para. Utvrđeno je da se napetosna korozija pojavila isključivo na dijelovima cijevi koji su bili unutar cijevne stijene (u procjepu), dok na dijelovima izvan cijevne stijene nisu uočene pukotine (slika 5). Dugotrajna izloženost visokim temperaturama tijekom zavarivanja cijevi u cijevnu stijenu, nakupljanje agresivnih medija, uglavnom klorida i prisustvo toplinskih oksida u prostoru procjepa, kao i manjak kisika neophodnog za stvaranje i stabilnost pasivnog filma na nehrđajućim čelicima u kombinaciji s prisutnim vlačnim naprezanjima rezultiralo je interkristalnom napetosnom korozijom.



Slika 5: Prikaz oštećenja cijevi izmjenjivača topline: a) vizualna kontrola, b) ispitivanje penetrantima, c) radiografsko ispitivanje, d) mikrostrukturno ispitivanje - interkristalne pukotine

Transkristalna napetosna korozija kotla za dogrijavanje vode

Na kotlu za dogrijavanje vode (~80°C) u pogonu pekare izrađenom od austenitnog nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 304 (EN 1.4301) nastala su u manje od jedne godine eksploatacije intenzivna oštećenja – brojne pukotine kroz koje je propuštala voda. Provedenim ispitivanjima utvrđeno je da je nastupila transkristalna napetosna korozija (slika 6), fenomen kojem su jako skloni austenitni nehrđajući čelici pri povišenim temperaturama pogotovo ako su, kao u ovom slučaju, bila prisutna zaostala naprezanja nastala tijekom izrade same konstrukcije.



Slika 6: Mikrostrukturni prikaz brojnih transkristalnih pukotina (lijevo) i SEM snimka površine.

1. EKSPERIMENTALNI DIO

1.1 Prikaz provedbe ispitivanja

U ekeperimentalnom dijelu provedeno je ispitivanje nehrđajućih čelika na napetosnu koroziju prema normi AISI G 36 – 94 pri čemu su korištene tri vrste nehrđajućih čelika i to:

- austenitni nehrđajući čelik oznake AISI 304 L
- austenitni nehrđajući čelik oznake AISI 316 L
- feritni nehrđajući čelik oznake AISI 430

čiji kemijski sastav je ispitan kvantitativnom kemijskom analizom nerazornom metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije (XRF), tablica 1. Iz navedenih materijala izrezani su ispitni uzorci dimenzija 100×30×1 mm koji su potom savinuti u obliku slova „U“ korištenjem trna promjera 9,5 mm.

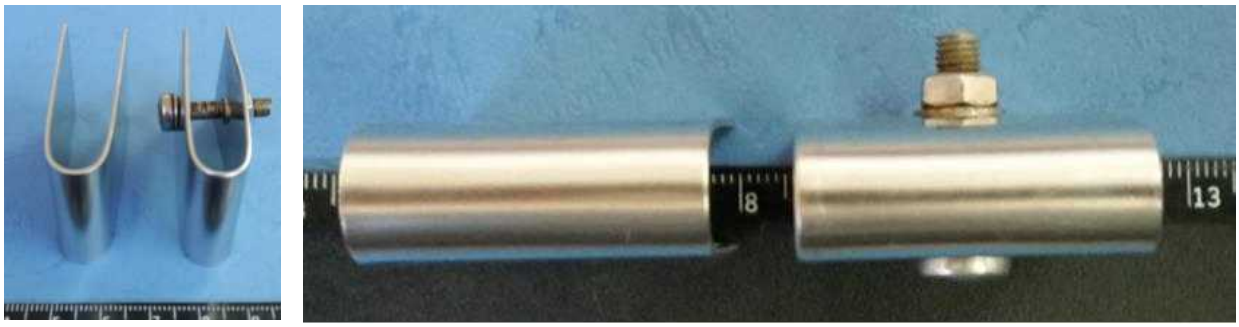
4. Tablica 1: Kemijski sastav ispitnih uzoraka.

Nehrđajući čelik	Fe, %	Ni, %	Cr, %	Mn, %	Si, %	Cu, %	V, %	Mo, %
AISI 304 L	70,78	9,12	18,15	1,13	0,3	0,2	0,13	0,188
AISI 316 L	68,8	10,32	16,76	1,06	0,59	0,36	0,13	1,99
AISI 430	83,14	0,17	16,06	0,31	0,32	-	-	-

Ispitivanja su provedena na po dva ispitna uzorka od svake vrste korištenih nehrđajućih čelika pri čemu se, osim utjecaja vrste čelika, istraživao i utjecaj vrste naprezanja na pojavu napetosne korozije i to:

- zaostalih naprezanja
- zaostalih i narinutih naprezanja.

Zaostala naprezanja su nastala kao posljedica deformiranja ispitnih uzoraka savijanjem, dok su pritezanjem vijkom unesena narinuta naprezanja, slika 7. Za pritezanje ispitnih uzoraka korišteni su vijci i matice od nehrđajućeg čelika.



5.
Slika7: Prikaz uzoraka od čelika AISI 316 L prije provedbe ispitivanja.

Korozijsko ispitivanje otpornosti ispitnih uzoraka na sklonost napetosnoj koroziji provedeno je prema zahtjevima norme ASTM G 36 – 94 u ključajućoj 45 % otopini $MgCl_2$ u trajanju od 20 h.

3.2. Prikaz i analiza rezultata ispitivanja

Ispitni uzorci nakon provedbe korozijskog ispitivanja vizualno su pregledani te su na njima provedena stereomikroskopska ispitivanja. U karakterističnim područjima nastalih korozijskih oštećenja provedena su i dodatna mikrostrukturna ispitivanja i ispitivanja skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) na pojedinim ispitnim uzorcima. Slikom 8 prikazan je dio korištene opreme, dok su u tablicama 2 i 3 prikazani rezultati ispitivanja.



6. Stereomikroskop Leica MZ6 – Laboratorij za zaštitu materijala FSB-a.

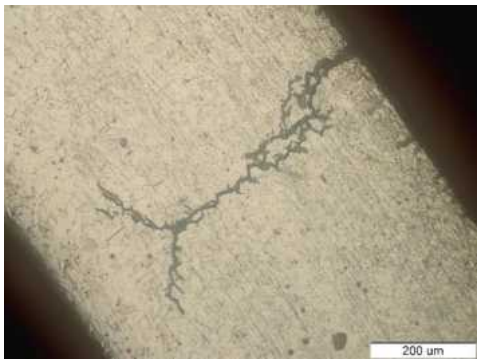


Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) – Laboratorij za materijalografiju FSB-a.

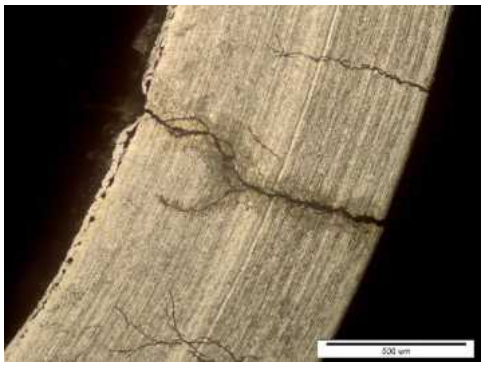
Slika 8: Prikaz dijela korištene opreme.

Analizom rezultata provedenog korozijskog ispitivanja otpornosti na pojavu napetosne korozije prema normi ASTM G36-94 može se zaključiti:

- potvrđena je velika sklonost ispitivanih austenitnih nehrđajućih čelika na pojavu napetosne korozije – oštećenja u formi transkristalnog razaranja, slika 9, približno istog intenziteta nastala su i na uzorcima izrađenim od čelika AISI 304 L kao i na uzorcima od čelika AISI 316 L koji je radi postizanja veće korozijske otpornosti dodatno legiran s molibdenom
- ispitivani feritni nehrđajući čelik posjeduje visoka svojstva otpornosti na pojavu napetosne korozije
- intenzitet pojave napetosne korozije kod ispitivanih austenitnih nehrđajućih čelika značajno je veći kod uzoraka kod kojih su osim zaostalih naprezanja bila prisutna i narinuta vlačna naprezanja
- utvrđena je sklonost ispitivanog feritnog nehrđajućeg čelika na pojavu iniciranja rupičastih korozijskih oštećenja.



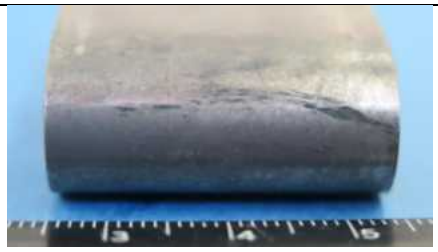
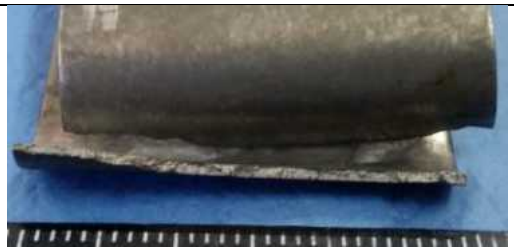
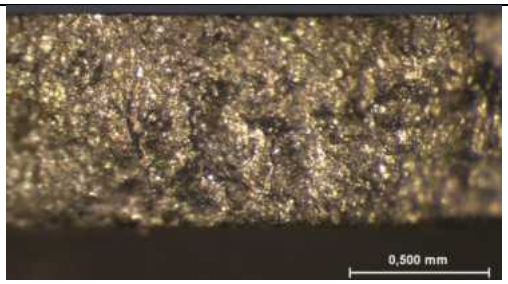
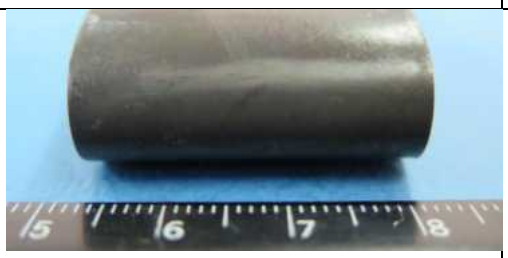
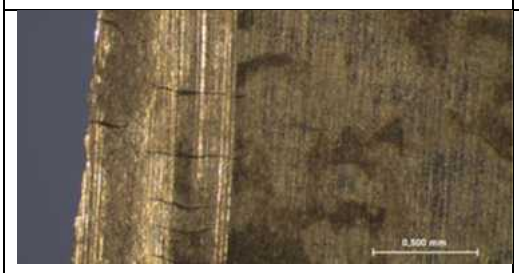
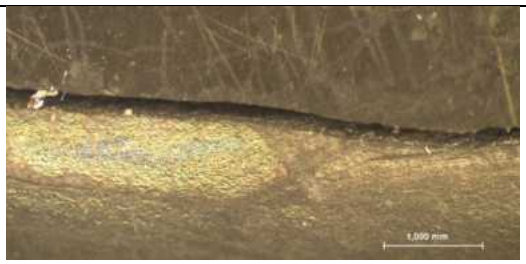
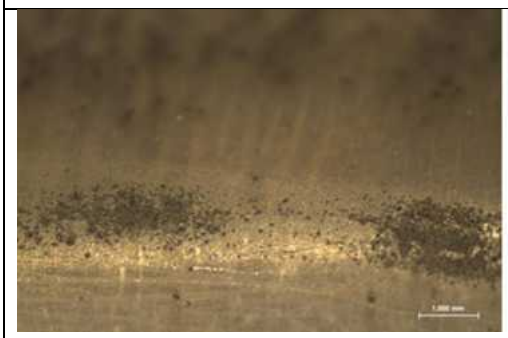
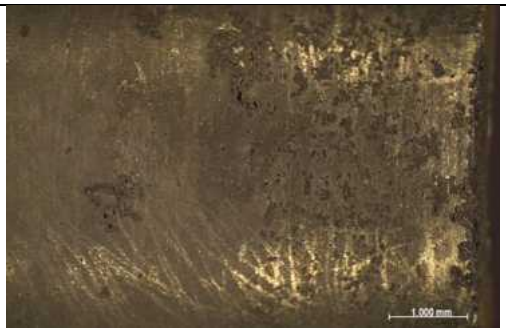
AISI 304 L



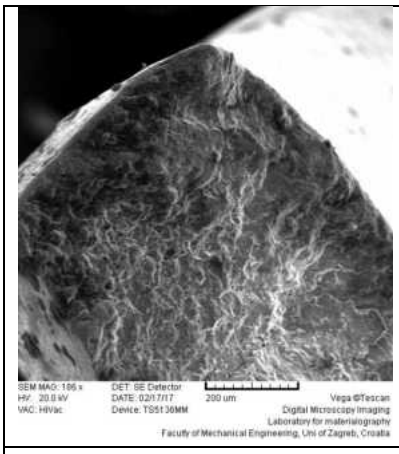
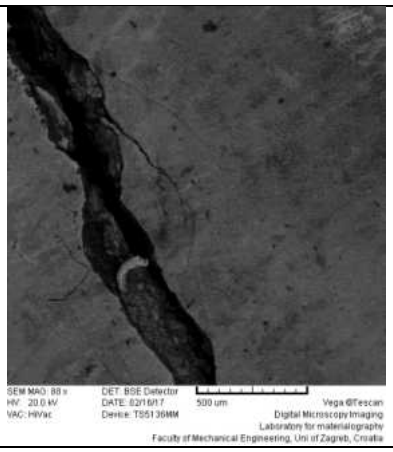
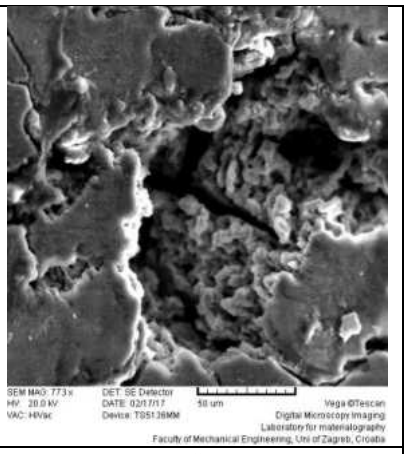
AISI 316 L

Slika 9: Mikrostrukturne snimke uzoraka s narinutim naprezanjima.

Tablica 2: Prikaz rezultata provedenog ispitivanja – vizualni pregled i stereomikroskopsko ispitivanje.

	ZAOSTALA NAPREZANJA	ZAOSTALA I NARINUTA NAPREZANJA
AISI 304 L		
		
AISI 316 L		
		
AISI 430		
		

Tablica 3: SEM snimke karakterističnih detalja ispitnih uzoraka s narinutim naprezanjima.

		
AISI 304 L – krhki lom materijala	AISI 316 L – brojne pukotine na površini ispitnog uzorka	AISI 430 – rupičasta korozijska oštećenja na površini

2. ZAKLJUČAK

Nehrđajući čelici su postojani na korozijsko oštećivanje zbog postojanja pasivnog filma kromovih oksida na površini materijala. Ukoliko se taj pasivni film nepovratno ošteti, ili dođe do njegovog narušavanja, tj. depasivacije mogu nastati različiti lokalni korozijski oblici koji dovode do mjestimičnog korozijskog oštećivanja, poput rupičaste korozije, korozije u procjepu, interkristalne i napetosne korozije. Posebno opasan oblik lokalnog razaranja predstavlja napetosna korozija jer dovodi do iznenadnih puknuća. Različite vrste nehrđajućih čelika, ovisno o njihovom kemijskom sastavu i strukturi posjeduju i različitu otpornost na napetosnu koroziju. Austenitni nehrđajući čelici su podložni toj vrsti korozije, za razliku od feritnih i duplex čelika.

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je korozijsko ispitivanje otpornosti različitih vrsta austenitnog nehrđajućeg čelika (AISI 304L, AISI 316L) te feritnog nehrđajućeg čelika (AISI 430) na pojavu napetosne korozije prema normi ASTM G36-94. Rezultati provedenog ispitivanja potvrdili su veliku sklonost austenitnih nehrđajućih čelika na napetosnu koroziju pogotovo kod ispitnih uzoraka kod kojih su osim zaostalih naprezanja bila prisutna i narinuta naprezanja. Utvrđena je i postojanost ispitivanog feritnog čelika na pojavu napetosne korozije.

3. LITERATURA

[1] http://www.worldstainless.org/ dostupno (01.09.2017.)
[2] J. R. Davis: „Stainless steels“, ASM International, Materials Park, 1994.
[3] Marcus, P., Oudar, J.: Corrosion mechanisms in theory and practice, Marcel Dekker, inc., New York 1995.
[4] Juraga, I., Šimunović, V., Španiček, Đ.: Contribution to the study of effects of surface state of welded joints in stainless steels upon resistance towards pitting corrosion, Metalurgija, vol 46, br. 3, Hrvatsko metalurško društvo, Zagreb, 2007.
[5] D. A. Jones: Principles and Prevention of Corrosion, pp. 9-17, Prentice Hall, 1996.
[6] B. Craig: Hydrogen damage, ASM Handbook Vol. 13A Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, pp. 368 - 380, ASM International, Materials Park, 2003.
[7] R.H. Jones: Stress Corrosion Cracking, ASM Handbook Vol. 13A Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, pp. 346 - 366, ASM International, Materials Park, 2003.
[8] J. Sedriks: Corrosion of stainless steels, pp. 87-101, 267-312, 178, 153, John Wiley and Sons, 1996.
[9] U. Nürnberger: Hochfeste nichtrostende Stähle im Ingenierbau – Einfluss starker Kaltumformungen auf das Korrosionsverhalten, Proceedings of 3-Länder Korrosionstagung, Wien, 2008.

ISTRAŽIVANJE OTPORNOSTI MARTENZITNIH KOROZIJSKI POSTOJANIH ČELIKA U UVJETIMA KOMBINIRANOG TROŠENJA

INVESTIGATION OF MARTENSITIC STAINLESS STEEL RESISTANCE IN COMBINED WEAR CONDITIONS

Goran Rozing[1], **Vesna Alar**[2], **Goran Heffer**[3], **Ivan Vidaković**[3]

[1] Sveučilište u Osijeku, Fakultet elektrotehnike, računarstva i informacijskih tehnologija Osijek, K. Trpimira 2B, 31000 Osijek, Hrvatska
[2] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Hrvatska
[3] Sveučilište u Osijeku, Poljoprivredni fakultet Osijek, K. Petra Svačića 1d, 31000 Osijek, Hrvatska

Sažetak

U radu je istražen utjecaj opterećenja i brzine vrtnje te agresivnog djelovanja kiselog medija na otpornost martenzitnih korozijski postojanih čelika u kombiniranim uvjetima trošenja. Metalografskim ispitivanjima analizirano je stanje mikrostrukture, a ispitivanjem tvrdoća utvrđene su efektivne dubine indukcijskog kaljenja. U drugom dijelu napravljena su ispitivanja otpornosti trošenju u kombiniranim uvjetima. Nakon provedenih istraživanja, analiza je pokazala da su oba martenzitna čelika u indukcijski zakaljenom stanju postigla za jedan red veličine veću otpornost kombiniranom trošenju u odnosu na dostavno stanje te da ne postoji značajna razlika po vrsti čelika u gubitku mase uzorka usljed korozije za dostavno stanje, kao ni za indukcijski zakaljeno stanje.

Ključne riječi: *martenzitni čelici, efektivna dubina kaljenja, otpornost kombiniranom trošenju,*

Abstract

This paper presents both the effects of load and rotation velocity and sour aggresive media activity on the resistance of martensitic stainless steel in combined wear conditions. The microstructure condition was analysed metallographically and the hardness tests showed effective depths of induction hardening. In second part were done tests on wear resistance under combined conditions. After conducted investigations the analysis showed that both martensitic steel in induction hardened state achieved up to one order of magnitude higher combined wear resistance in relation to delivered condition, and that there is no significant difference between steel in sample mass loss due to corrosion for delivered state as well as for induction hardened state.

Keywords*: martensitic steel, effective hardening depth, combined wear resistance*

Corresponding author: Goran Rozing, goran.rozing@etfos.hr

1. UVOD

Oko 70 % kvarova mehaničkih komponenti posljedica su djelovanja različitih tribooloških mehanizama [1]. Neželjeno trošenje mehaničkih komponenti obično rezultira smanjenjem preciznosti i učinkovitosti elemenata, većom zračnosti između komponenata, vibracijama, pojačanim trošenjem te ponekad i lomom usljed zamora materijala. Prema tome, trošenje može predstavljati značajan financijski gubitak, a troškove uzrokovane trošenjem moguće je značajno smanjiti razumijevanjem uzroka trošenja i mehanizama trošenja te poduzimajući prikladne tribološke mjere [2].

Za ispravno funkcioniranje tribološkog sustava od odlučujuće je važnosti izbor materijala triboelemenata. U izboru materijala od velike su pomoći spoznaje i iskustva dobivena prethodnim laboratorijskim ispitivanjima. Kako trošenje u procesnoj industriji dodatno ima i korozijski karakter, poglavito se biraju korozijski postojani čelici. Stoga se za istraživanje otpornosti kombiniranom trošenju odabralo dva najzastupljenija martenzitna korozijski postojana čelika (X20Cr13 i X17CrNi16-2). Martenzitni korozijski postojani čelici razvijeni su da zadovolje potrebe korozijske otpornosti u industriji te odgovaraju za otvrdnjavanje toplinskom obradom. Ti čelici sadrže između 11,5 i 18 % kroma i do 0,6 % ugljika. Zahvaljujući njihovom udjelu visokolegirnih elemenata, martenzitni korozijski postojani čelici pokazuju izvrsnu prokaljivost. Za primjene koje uključuju trošenje ili koje zahtijevaju otpornost rezanju zaštitnih površina gotovih proizvoda, preferiraju se čelici koji sadrže 11 do 14 % kroma te između 0,3 i 0,4 % ugljika [3, 4].

Temeljem odabranih materijala je proveden i izbor postupaka toplinske obrade uzoraka za kasnija eksperimentalna ispitivanja u ovom istraživanju. Dobra kombinacija mehaničkih svojstava i korozijske postojanosti martenzitnih korozijski postojanih čelika postiže se kaljenjem na temperaturi austenitizacije 1050 ^{o}C te gašenjem u ulju ili zraku [5]. Parametri indukcijskog kaljenja određeni su eksperimentalno, na način da je varirana frekvencija i energija dok nije postignuta temperatura austenitizacije uzorka koja je mjerena beskontaktnim infracrvenim termometrom PCE-891. Toplinska obrada uzoraka martenzitnih čelika provedena je postupkom indukcijskog kaljenja u režimu: frekvencija struje (f=19 kHz), 45 % udjela energetskog potencijala induktora, temperatura austenitizacije (θ_A=1050 ^{o}C), a sredstvo za gašenje bila je emulzija.

U cilju utvrđivanja mogućnosti povećanja otpornosti trošenja martenzitnih korozijski postojanih čelika kao i specifičnih svojstava tribosustava, provedena su laboratorijska istraživanja uzoraka otpornosti u kombiniranim uvjetima trošenja.

2. METODOLOGIJA ISPITIVANJA

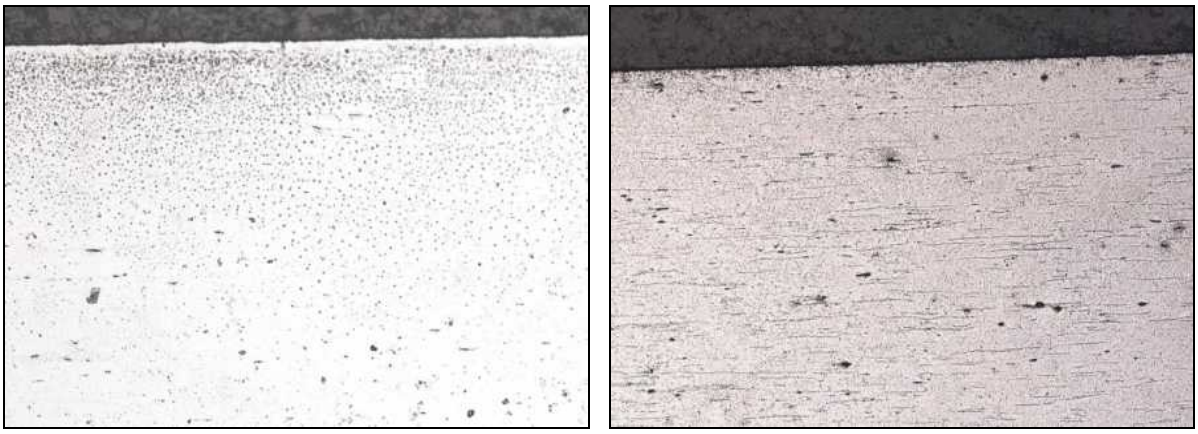
Laboratorijsko istraživanje provedeno je u dva dijela. U prvom dijelu provedena je metalografska analiza struktura i ispitivanje tvrdoća modificiranih površina. U drugom dijelu provedena su istraživanja modificiranih površina ispitivanjem uzoraka otpornosti kombiniranom trošenju na uređaju za ispitivanje trenja i trošenja, u kombinaciji sa gravimetrijskim mjerenjima u kupki za kontinuirano ispitivanje korozije.

Cilj laboratorijskog istraživanja bio je utvrditi utjecaj indukcijskog kaljenja na povećanje otpornosti trošenju odabranih čelika, u ovisnosti o ispitnim parametrima i kombiniranim uvjetima trošenja.

2.1. Metalografska analiza strukture i ispitivanje tvrdoće

Kako bi se dobio uvid u modificirane površine dobivene postupkom indukcijskog kaljenja, provedena je analiza mikrostruktura te ispitivanje tvrdoća uzoraka martenzitnih čelika. Uzorci su nagriženi otopinom HNO_3 i HCl u vodi.

Izgled rubnog dijela indukcijski zakaljenih uzoraka namjenjenih ispitivanju u kombiniranim uvjetima trošenja, prikazan je na slici 1.



a) **b)**

Slika 1: Karakteristična mikrostruktura zakaljenih čelika, povećanje 200 : 1
a) X20Cr13, b) X17CrNi16-2

Mikrostruktura indukcijski zakaljenih uzoraka martenzitnih čelika, pokazuje neotopljene karbide unutar martenzitne matrice (slika 1a) i nešto zaostalog ferita unutar martenzitne matrice (slika 1b).

Ispitivanje tvrdoće metodom Vickers HV1 (opterećenje od 10N) provedeno je po poprečnom presjeku uzoraka iz martenzitih čelika u dostavnom stanju (rubu, sredina i jezgra). Srednja vrijednost izmjerenih tvrdoća iznosila je 281 HV1 za čelik X20Cr13, a 297 HV1 za čelik X17CrNi16-2.

Metodom Vickers HV1 izmjerena je tvrdoća indukcijski zakaljenih uzoraka po poprečnom presjeku od ruba prema jezgri te je utvrđena efektivna dubina kaljenja (SHD), tablica 1.

Tablica 1: Rezultati mjerenja mikrotvrdoća zakaljenih uzoraka

Čelik	HV1	SHD (mm)
X20Cr13	610	2,25
X17CrNi16-2	533	1,25

2.2 Ispitivanje uzoraka otpornosti kombiniranom trošenju

Kako bi se simulirali uvjeti kombiniranog trošenja, uzorci su ispitivani u dvije faze:

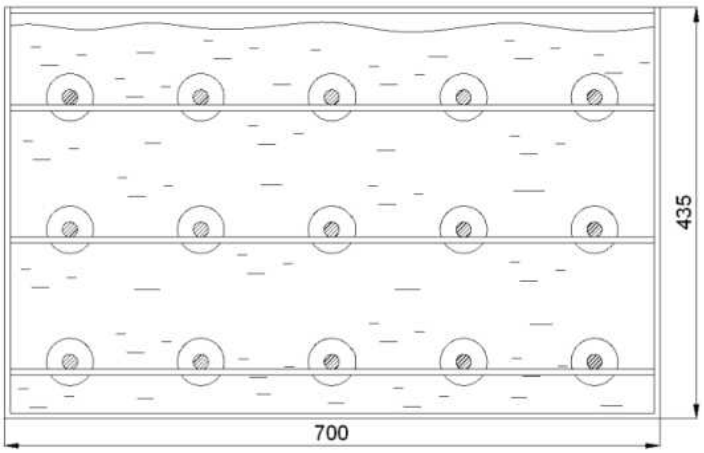
- Ispitivanjem uzoraka na uređaju za kontrolu trenja i trošenja SMT-1 2070 uz primjenu agresivnog medija u komori u dva ciklusa od 11460 okretaja po ciklusu. Kontakt između uzoraka za tribološka ispitivanja na SMT uređaju ostvaruje se između površina tribopara sa elementima različite geometrije. Kontakt po površini ostvaruje se između zakrivljene površine papuče i obodne površine diska. Pri ispitivanju donji

uzorak rotira, uz mogućnost izbora broja okretaja vratila i odgovarajućeg opterećenja gornjeg uzorka. Kao abraziv korišten je standardni kvarcni pijesak OTTAVA AFS 50/70. Ispitivanje je provedeno s dva faktora (opterećenje i brzina vrtnje), svaki na tri razine za svaki od dva materijala i svako od dva stanja. Kako bi bilo jasnije o kojim se uvjetima radi te radi jasnijeg interpretiranja rezultata otpornosti trošenju, u tablici 2 prikazani su uvjeti ispitivanja.

Tablica 2: Uvjeti ispitivanja na SMT uređaju

Uvjeti ispitivanja	Opterećenje, *F* (N)	Brzina vrtnje, *n* (min^{-1})
1	100	382
2	100	573
3	100	764
4	200	382
5	200	573
6	200	764
7	300	382
8	300	573
9	300	764

- Nakon svakog ciklusa trošenja na SMT-1 uređaju, uzorci su izloženi korozijskom djelovanju agresivnog medija u kupki za kontinuirano ispitivanje korozije u trajanju od 7 dana, kako bi se simuliralo kombinirano trošenje u vremenskom slijedu. Opisani postupak proveden je dva puta. Kao agresivni medij za ispitivanje na uređaju u komori korištena je otopina octene kiseline u destiliranoj vodi volumne koncentracije 558 ppb što odgovara kiselosti pH 5. U nedostatku uređaja za ispitivanje ovom metodom, ova vrsta ispitivanja provedena je u staklenoj posudi i bez prisustva isparavanja kiselina. Slika 2 shematski prikazuje kupku za kontinuirano ispitivanje uzoraka u agresivnoj otopini i raspored uzoraka u kupki.



Slika 2: Shema rasporeda uzoraka u kupki za kontinuirano ispitivanje korozije

3. REZULTATI ISPITIVANJA OTPORNOSTI KOMBINIRANOM TROŠENJU

Nakon provedenog ispitivanja otpornosti kombiniranom trošenju (na SMT uređaju i u kupki), uzoraka martenzitnih korozijski postojanih čelika (X20Cr13 i X17CrNi16-2),

provedeno je mjerenje mase diskova na analitičkoj vagi, Kern ALS 220-4N, osjetljivosti 0,0001 g.

Rezultati srednjeg gubitka mase uzoraka u dostavnom stanju za sva tri ponavljanja po točki ispitivanja, prikazani su u tablicama 3 i 4.

Tablica 3: Rezultati ispitivanja otpornosti kombiniranom trošenju, dostavno stanje, čelik X20Cr13

Materijal /Stanje	Uvjeti ispitivanja	Srednji gubitak mase, g		∑Δm, g
		Na uređaju $\Delta m_{uređaj}$	U kupki $\Delta m_{korozija}$	
X20 Cr13 Dostavno	1	2,2157	0,0111	2,2268
	2	2,5679	0,0082	2,5761
	3	0,3613	0,0069	0,3682
	4	7,478	0,0141	7,4921
	5	4,4512	0,0108	4,4620
	6	0,4058	0,0062	0,4120
	7	12,1966	0,0144	12,2110
	8	12,5153	0,0131	12,5284
	9	0,4496	0,0150	0,4646

Tablica 4: Rezultati ispitivanja otpornosti kombiniranom trošenju, dostavno stanje, čelik X17CrNi16-2

Materijal /Stanje	Uvjeti ispitivanja	Srednji gubitak mase, g		∑Δm, g
		Na stroju $\Delta m_{uređaj}$	U kupki $\Delta m_{korozija}$	
X17 CrNi 16-2 Dostavno	1	0,0026	0,0146	0,0172
	2	1,8366	0,0090	1,8456
	3	0,3441	0,0142	0,3583
	4	5,4892	0,0089	5,4981
	5	3,6562	0,0124	3,6686
	6	0,3274	0,0052	0,3326
	7	9,1368	0,0142	9,1510
	8	9,4847	0,0122	9,4969
	9	0,3889	0,0173	0,4062

Rezultati srednjeg gubitka mase za sva tri ponavljanja po točki ispitivanja za indukcijski zakaljeno stanje prikazani su u tablicama 5 i 6.

Tablica 5: Rezultati ispitivanja otpornosti kombiniranom trošenju, indukcijski zakaljeno stanje, čelik X20Cr13

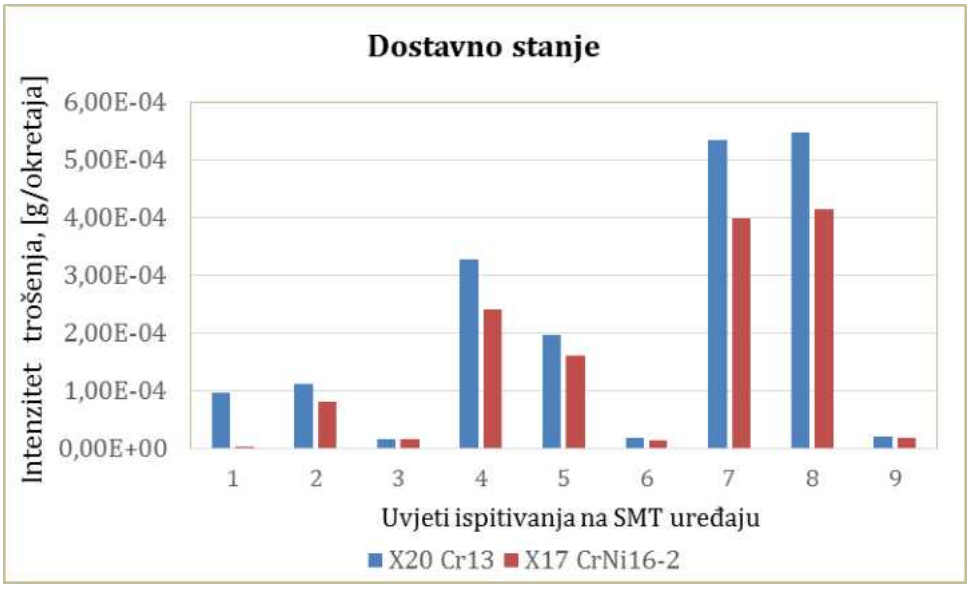
Materijal /Stanje	Uvjeti ispitivanja	Srednji gubitak mase, g		∑Δm, g
		Na uređaju $\Delta m_{uređaj}$	U kupki $\Delta m_{korozija}$	
X20Cr13 Indukcijski zakaljeno	1	0,145	0,0088	0,1538
	2	0,5035	0,0110	0,5145
	3	0,0427	0,0179	0,0606
	4	0,4391	0,0153	0,4544
	5	0,3431	0,0104	0,3535
	6	0,0062	0,0085	0,0147
	7	0,7600	0,0063	0,7663
	8	0,2783	0,0012	0,2795
	9	-0,0901	0,0085	-0,0815

Tablica 6. Rezultati ispitivanja otpornosti kombiniranom trošenju, indukcijski zakaljeno stanje, čelik X17CrNi16-2

Materijal /Stanje	Uvjeti ispitivanja	Srednji gubitak mase, g		∑Δm, g
		Na uređaju $\Delta m_{uređaj}$	U kupki $\Delta m_{korozija}$	
X17 CrNi 16-2 Indukcijski zakaljeno	1	0,4267	0,0014	0,4281
	2	0,5486	0,0282	0,5768
	3	0,0761	0,0084	0,0845
	4	1,029	0,0107	1,0397
	5	0,3445	0,0142	0,3587
	6	-0,0166	0,0082	-0,0084
	7	0,8223	0,0108	0,8331
	8	0,2038	0,0052	0,2090
	9	-0,063	0,0120	-0,0509

4. ANALIZA REZULTATA ISPITIVANJA OTPORNOSTI KOMBINIRANOM TROŠENJU

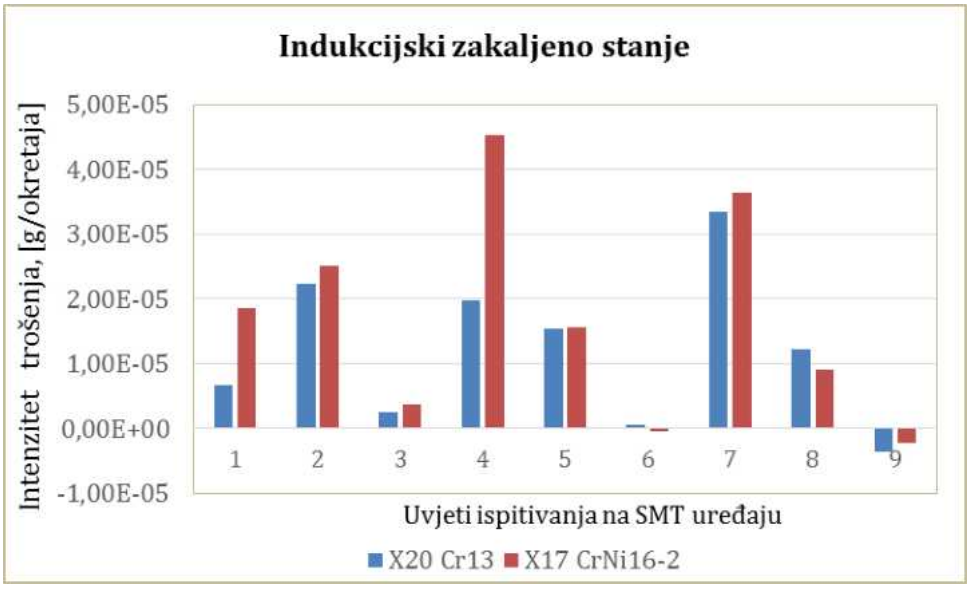
Na osnovu izmjerenih gubitaka mase uzoraka (tablice 3 do 6), izračunate su srednje vrijednosti intenziteta trošenja. Grafički prikaz otpornosti martenzitnih korozijski postojanih čelika kombiniranim uvjetima trošenja u ovisnosti o stanju i vrsti materijala, dan je histogramima na slici 3 i 4.



Slika 3: Histogram ovisnosti intenziteta trošenja ispitivanih uzoraka čelika u dostavnom stanju

Usporedbom intenziteta trošenja ispitivanih uzoraka čelika u dostavnom stanju prikazanih histogramom na slici 3., uočava se prosječno najmanji intenzitet trošenja za uvjete ispitivanja 3, 6, i 9 tj. uvjete sa maksimlnom vrijednosti brzine vrtnje (764 min^{-1}) i opterećenjima u rasponu od 100 do 300 N. Iz navedenog može se zaključiti da je intenzitet trošenja za navedene uvjete ispitivanja neovisan o promjeni opterećenja. U uvjetima ispitivanja 7 i 8 tj. uvjete sa maksimalnom vrijednosti opterećenja (300 N) i brzinama vrtnje (382 i 573 min^{-1}) intenzitet trošenja za oba čelika je 3 do 5 puta veći. Promatrajući sve uvjete ispitivanja za oba materijala u dostavnom stanju nešto veću otpornost trošenju postigao je materijal X17CrNi16-2 s prosječnom vrijednosti

intenziteta trošenja $It_{X17\ CrNi16-2}=1,49x10^{-4}$ u svim uvjetima, dok je materijal X20Cr13 imao prosječnu vrijednost intenziteta $It_{X20\ Cr13}=2,07x10^{-4}$.



Slika 4: Histogram ovisnosti intenziteta trošenja ispitivanih uzoraka čelika u indukcijski zakaljenom stanju

Usporedbom intenziteta trošenja ispitivanih modificiranih površina uzoraka čelika u indukcijski zakaljenom stanju prikazanih histogramom na slici 4, uočava se prosječno najmanji intenzitet trošenja za uvjete ispitivanja 9, 6, i 3 tj. uvjete sa maksimalnom vrijednosti brzine vrtnje (764 min^{-1}) i opterećenjima u rasponu od 100 do 300 N kod oba ispitivana materijala. Za razliku od uvjeta ispitivanja 3 i 6 u uvjetima 9 tj. pri maksimalnom opterećenju i brzini vrtnje prisutan je dobitak mase diska tj., naljepljivanje materijala sa papuče (kontratijela). Iz navedenog može se zaključiti da je intenzitet trošenja obzirom da su vrijednosti podjednake za navedene uvjete ispitivanja neovisan o promjeni opterećenja. U uvjetima ispitivanja 4 i 7 tj. uvjeti sa minimalnom vrijednosti brzine vrtnje (382 min^{-1}) i opterećenjima (200 i 300 N), intenzitet trošenja je maksimalan. Iz navedenog može se zaključiti da za ispitivane materijale u indukcijski zakaljenom stanju najmanji intenzitet trošenja je postignut u uvjetima 6 (200N i 573 min^{-1}), a na intenzitet trošenja značajno utječe visina opterećenja.

Promatrajući sve uvjete ispitivanja za oba materijala u indukcijski zakaljenom stanju nešto veću otpornost trošenju postigao je materijal X20Cr13 u uvjetima (1, 2, 3, 4 i 7) s prosječnom vrijednosti intenziteta trošenja $It_{X20\ Cr13}=1,22x10^{-5}$ u svim uvjetima, dok je materijal X17CrNi16-2 postigao veću otpornost trošenju u uvjetima (6, 8 i 9), ali s prosječno većom vrijednosti intenziteta trošenja $It_{X17\ CrNi16-2}=1,68x10^{-5}$ u svim uvjetima u odnosu na materijal X20Cr13 koji se je pokazao otpornijim.

5. ANALIZA TRAGOVA TROŠENJA

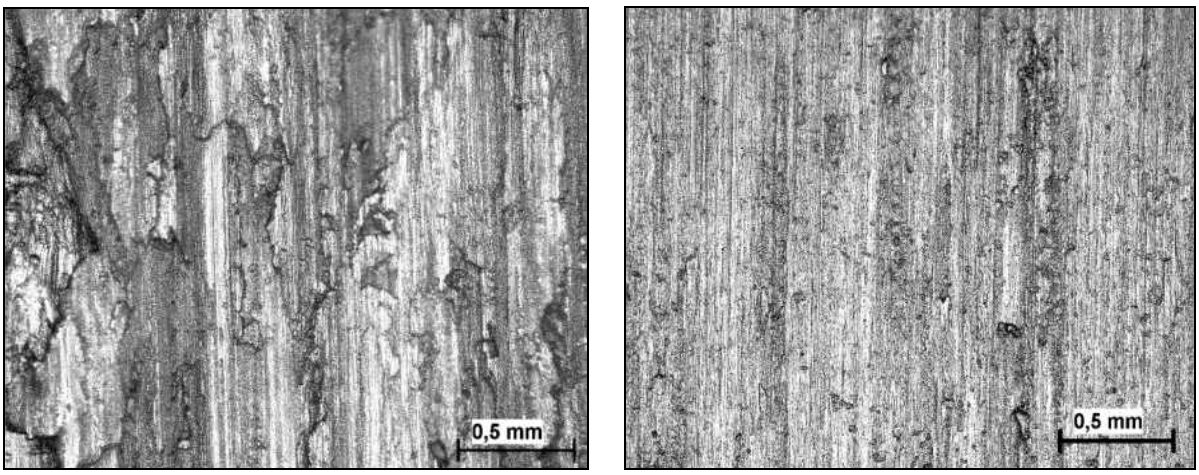
Nakon provedenog ispitivanja kombiniranom trošenju (na SMT uređaju i u kupki), provedeno je snimanje tragova trošenja na obodnoj radnoj površini diskova. Na slici 5, prikazan je makro izgled trošenih površina ispitnih uzoraka tribopara disk/papuča, čelik X20Cr13 u dostavnom i indukcijski zakaljenom stanju nakon trošenja na SMT uređaju. Radi se o disku oznake D1.10 koji je prema planu pokusa radio u uvjetima 4 (F=200N i v=382 min^{-1}) i disku oznake IZ1.16 koji je radio u uvjetima 6 (F=200 i v=764 min^{-1}).



a) **b)**

Slika 5: Makro izgled trošenih površina tribopara disk/papuča, čelik X20Cr13, a) dostavno stanje, b) zakaljeno stanje

Na slici 6a i 6b, prikazani su abrazijski i adhezijski tragovi trošenja na uzorcima diskova D1.10 i IZ1.16, materijal X20Cr13 u dostavnom i indukcijski zakaljenom stanju pri istim povećanjima. Na ispitivanim površinama uzorka u dostavnom stanju uočavaju se brazde neujednačene širine karakteristične za abrazijsko trošenje i udubine nastale kao posljedica djelovanja adhezije.



a) **b)**

Slika 6: Tragovi abrazijskog i adhezijskog trošenja uzoraka diska, materijal X20 Cr13, a) uzorka D1.10-dostavno stanje, b) uzorak IZ1.16-zakaljeno stanje

Na slici 7a i 7b, prikazan je makro izgled korodiranih površina ispitnih uzoraka tribopara disk/papuča nakon što su bili izloženi kontinuiranom sedmodnevnom djelovanju agresivnog medija u kupki. Radi se o disku oznake D1.26, čelik X20Cr13 u dostavnom stanju i disku oznake IZ2.20, čelik X17CrNi16-2 u zakaljenom stanju koji su imali najveći gubitak mase nakon trošenja u kupki. Na prikazanim uzorcima se jasno vide korozijski procesi. Na uzorku D1.26 se vide korozijska oštećenja kao posljedica djelovanja galvanskog članka na što opućuju otisci usljed kontakta diska s kontratijelom.

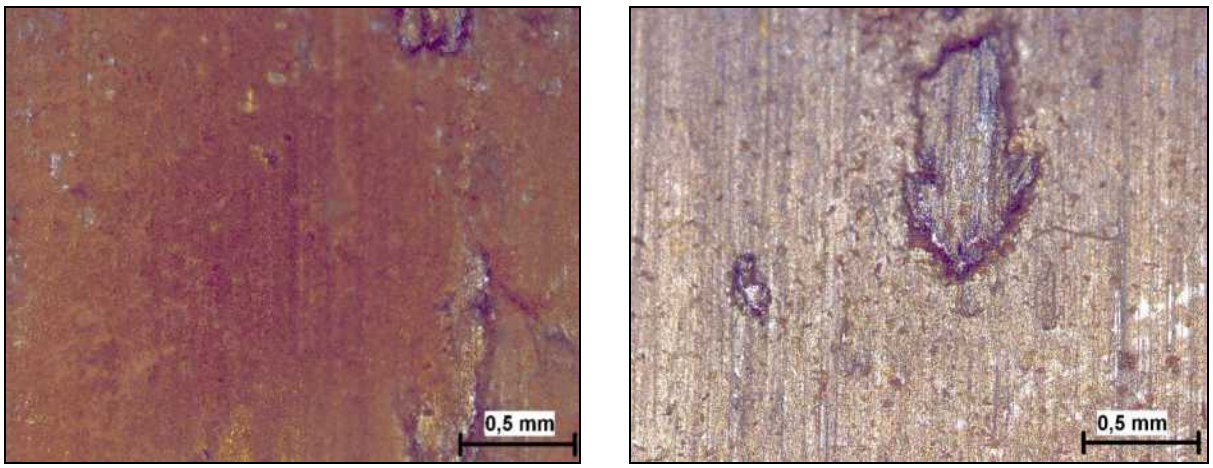
Na prikazanom uzorku IZ2.20 uočavaju se nastali korozijski procesi koji su znatno manje izraženi nego kod uzoraka u dostavnom stanju.



a) **b)**

Slika 7: Makro izgled korodiranih površina tribopara disk/papuča,
a) čelik X20Cr13-dostavno stanje, b) čelik X17CrNi16-2-zakaljeno stanje

Na slikama 8a i 8b, prikazan je izgled korodiranih površina ispitnih uzoraka diskova oznake D1.26, čelik X20Cr13 u dostavnom stanju i IZ2.20, čelik X17CrNi16-2 u zakaljenom stanju.



a) **b)**

Slika 8: Korozijski tragovi uzoraka diska D1.26 i IZ2.2,
a) čelik X20Cr13-dostavno stanje, b) čelik X17CrNi16-2-zakaljeno stanje

Korozijski tragovi na površini diskova za oba čelika nakon djelovanja agresivnog medija u kupki najmanje su izraženi za indukcijski zakaljeno stanje. Ispod korozijskih tragova uočava se sjaj osnovnog materijala, slika 8b, što nije slučaj za dostavno stanje slika 8a.

6. ZAKLJUČAK

Usporedba intenziteta trošenja nakon degradacije ispitivanih čelika na SMT uređaju i korozijskog djelovanja u kupki, pokazala je u većoj mjeri značajan utjecaj brzine vrtnje i opterećenja na promjenu mase nego što je bio utjecaj korozije. Oba čelika u indukcijski zakaljenom stanju postigli su za jedan red veličine veću otpornost kombiniranom trošenju u odnosu na dostavno stanje. Kao otporniji pokazao se čelik X20Cr13 koji je imao 27 % manji intenzitet trošenja u odnosu na čelik X17CrNi16-2.

Analiza tragova trošenja uzoraka pokazala je da kod zakaljenih diskova koji su imali značajni gubitak mase, površine su trošene djelovanjem selektivne abrazije gdje je abraziv rezao mekšu fazu do nailaska na tvrđu. Ostatak površina u manjoj mjeri trošen je adhezijom što potvrđuju naljepljene čestice usljed prijelaza materijala s jedne tarne plohe na drugu u uvjetima neposrednog dodira, u ovom slučaju prijelaz s mekše papuče na tvrđi disk. Korozijski tragovi na površinama diskova za oba čelika nakon djelovanja agresivnog medija u kupki najmanje su izraženi za indukcijski zakaljeno stanje što potvrđuju i mikroskopski snimci, gdje se ispod korozijskih tragova uočava sjaj osnovnog materijala, što nije slučaj za dostavno stanje gdje su te površine više zahvaćene korozijskim produktima.

U skladu sa dobivenim rezultatima nakon provedenog istraživanja vidi se da je u pitanju tribokorozija, a tragovi trošenja pokazuju da je dominantni mehanizam abrazija. Primjenom indukcijskog kaljenja na martenzitnim čelicima podiže se tvrdoća odnosno otpornost na abraziju i ostvaruje korozijska otpornost. Primjenom indukcijskog kaljenja ipak se ne postiže otpornost elektrokemijskoj koroziji, međutim ona je lokalnog karaktera pa ne oštećuje cijeli poprečni presjek, što znači da navedeni postupak zadovoljava otpornost u kombiniranim uvjetima trošenja gdje je osim mehaničkog trošenja prisutno i agresivno djelovanje kiselog medija.

REFERENCES

[1] Phakatkar, H. G., Ghorpade, R. R., "Tribology", Nirali Parkashan, 2009.

[2] Dadić, Z., Tribološki principi i mjere za smanjenje trošenja alata kod obrade odvajanjem čestica, International conference “Mechanical Technologies and Structural Materials”, Split, (2013).

[3] Smith, W. F., Principles of Materials Science and Engineering, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, pp. 517–551, 1996.

[4] Barlow, L. D., Du Toit, M., Effect of austenitizing heat treatment on the microstructure and hardness of martensitic stainless steel aisi 420, Journal of Materials Engineering and Performance, Volume 21 (7), pp. 1327-1336, (2012).

[5] A. Nasery Isfahanya, H. Saghafiana, G. Borhanib, The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI420 martensitic stainless steell, Journal of Alloys and Compounds 509, pp. 3931–3936. (2011).

REHABILITACIJA SPREMNIKA TOPLINE „PAMETNOM“ KATODNOM ZAŠTITOM

REHABILITATION OF HEAT TANKS WITH “SMART” CATHODIC PROTECTION

Krešimir Kekez[1], **Dražen Pažameta**[1], **Mario Pavlek**[1]
[1] PA-EL d.o.o., Dubrovčan 33b, 49214 Veliko Trgovišće, Croatia

Sažetak

Za potrebe rehabilitacije spremnika topline napadnutih izrazito jakom korozijom desalinizirane vode odabran je sustav aktivne katodne zaštite. Sustav je pomno dizajniran kao sukus povijesnih podataka, empirijskih tabličnih podataka i fizikalno-kemijskih analiza. U smislu trajnog očuvanja integriteta objekta, katodna zaštita dizajnirana je za čitav životni ciklus. Procijenjujući rizike i imajući u vidu to da je spremnik zatvorena posuda pod povišenim tlakom i temperaturom, gdje zamjena opreme nije opcija a odabir opreme ograničen, te da je životni ciklus idućih 30 godina, uspostavljen je koncept „tri nivoa sigurnosti“. U radu će biti prikazana logika dizajna, rezultati mjerenja u trajnom radu, statistički i matematički dokazi da sustav radi uredno, a osobito mogućnosti u daljnjem razvoju „pametnih“ sustava koji će, u budućnosti, sami statistički obrađivati rezultate pa čak i donositi odluke.

Ključne riječi: *katodna zaštita, pametni sustav, rehabilitacija, desalinizirana voda, spremnici topline, jaka korozija*

Abstract

For the purpose of heat tanks attacked by the severe corrosion rehabilitation, an active cathodic protection system has been chosen. System is precisely designed as a summary of historical data, empirical datasets and physico-chemical analyses. In a term of permanent integrity preservation, a cathodic protection system is designed for complete life cycle. Assessing the risks and having in mind that tank is closed space under raised pressure and temperature where replacement of components is not an option, and also that life cycle is next 30 years, a “three level safety” concept has been established. Paper will present design philosophy, measurement results in steady state operation, statistical and mathematical evidences that system operates successfully, and particularly possibilities of further development of “smart” systems that will be able by themselves to compute the results and even to bring decisions.

Keywords*: cathodic protection, smart system, rehabilitation, desalinised water, heat tanks, severe corrosion*

Corresponding author: Krešimir Kekez, kresimir.kekez@pa-el.hr

1 UVOD

Kod raznih čeličnih konstrukcija, pa tako i kod spremnika topline, očuvanje integriteta konstrukcije osnovna je zabrinutost koja se javlja od instalacije opreme pa sve do kraja eksploatacijskog perioda. Filozofija dizajna spremnika topline može i mora uključiti zaštitu od korozije. Obzirom da je riječ o skučenom prostoru pod povišenim tlakom i temperaturom, tek neke od tehnika zaštite od korozije mogu biti upotrebljene. U tu svrhu dostupne su sljedeće tehnike; 1) odabir materijala, 2) antikorozivni premaz i 3) katodna zaštita, kao i njihove kombinacije.

Koji god pristup da odabere, dizajner mora biti svjestan da bilo kakva re-aplikacija, popravci i dorade sustava zaštite od korozije nisu poželjni te da isti nagomilavaju troškove u eksploataciji. Drugim riječima, nameće se zahtjev za trajnim rješenjem. Analiza troškova (*cost benefit analysis*) može itekako pomoći u odabiru tog trajnog rješenja.

2 POSTOJEĆI PRISTUP U ZAŠTITI OD KOROZIJE

Ne može se reći da dizajniranje spremnika topline (ovo se odnosi i na ostale zatvorene posude s elektrolitom) danas uključuje suvremeni pristup zaštiti konstrukcije od korozije i tu je disjunkcija više no očita. Najčešći razlozi tome jesu ograničena vrijednost spremnika, laka dobavljivost novog, nepoznavanje korozijskog inženjerstva itd… Rezultat toga, a u smislu selekcije tehnike zaštite od korozije, može se prikazati ovako;

I – zaštita kod korozije odabirom prikladnog materijala (nehrđajući čelik 304 ili 316)

II – zaštita kod korozije unutarnjim antikorozivnim premazom (epoksi-premaz)

III – generička katodna zaštita magnezijskom anodom

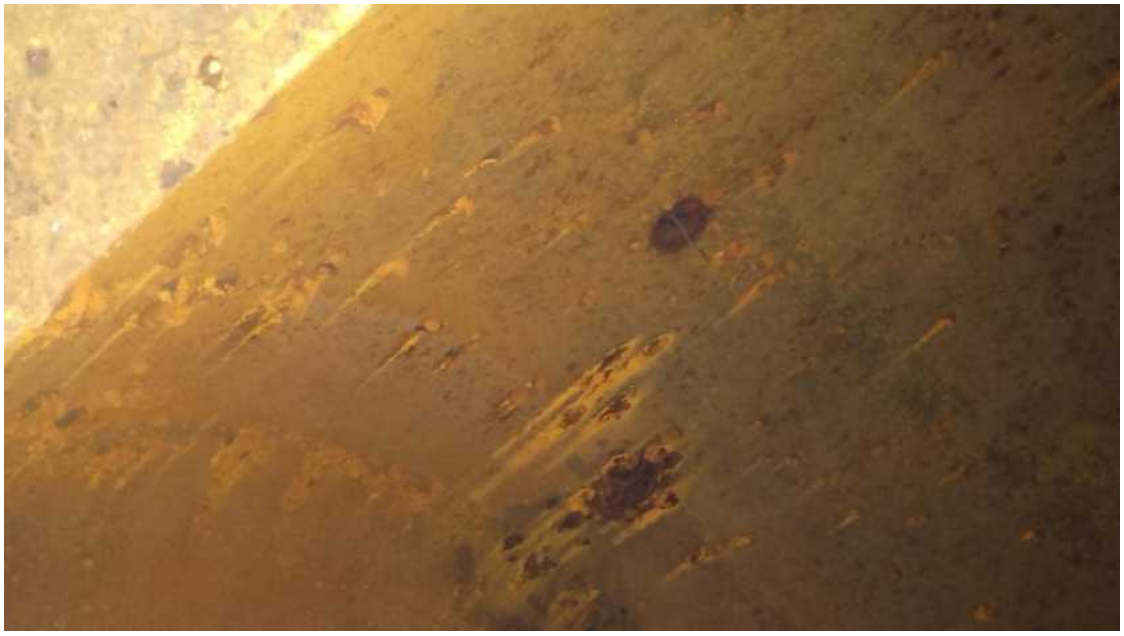
Te tri tehnike dovode se u vezu s elektrolitom koji će ispunjavati spremnik pa se, vrlo pojednostavljeno, selektira rješenje zaštite od korozije. Takav simplistički pristup imati će za posljedicu propuštanje spremnika u doglednom vremenu a vlasnik to najčešće uzima *zdravo za gotovo* misleći da to tako mora biti. Konačno, propuštanje spremnika nagomilava troškove u segmentu popravka i zastoja, a često puta zamjene i zastoja.

3 UVOD U PROBLEM – IZRAZITO JAKA KOROZIJA SPREMNIKA TOPLINE

U sustavu grijanja vode hotelskog resorta u hrvatskom priobalju uočena je velika korozijska aktivnost koja je zahvatila i spremnike topline izrađene od niskougljičnog čelika. Dizajnirani sustav antikorozivne zaštite predvidio je epoksi-premaz te

magnezijsku anodu. Ipak, selekcija zaštitnog sustava pokazala se nedostatnim te je do prvih perforacija stijenke spremnika došlo nakon nekoliko godina. U smislu korektivne mjere vlasnik se odlučuje na detaljnu korozijsku dijagnostiku pri kojoj se utvrđuje visoki stupanj korozivnosti vode od v_{corr} = 0,632 mm/god.

Izrazita korozivnost vode posljedica je njene desalinizacije. Naime, tijekom desalinizacije vode postupkom ionske izmjene, voda se demineralizira i postaje mekana. Na slici 1, prikazana su korozijska oštećenja stijenke spremnika.



Slika 1. Izrazito jaka korozija unutarnje stijenke spremnika.

4 SUSTAV ZAŠTITE OD KOROZIJE ZA ŽIVOTNI VIJEK

Prilikom projektiranja sustava antikorozivne zaštite jedan od najvažnijih parametara jest životni vijek konstrukcije. Pristup projektiranju *na životni vijek* važno je zadržati i kod konstrukcija uvjetno rečeno *manje* vrijednosti. Drugim riječima, ako se dobar pristup projektiranju sustava zaštite od korozije može predvidjeti za primjerice magistralni plinovod ili most, nema razloga da se takav pristup ne preslika na spremnike topline, posude pod tlakom, raznu čeličnu opremu u kotlovnici i sl. Prepreka ovome može biti nedostatak znanja, nerazumijevanje *cost-benefit* analize i u konačnici nemar.

Sustav zaštite od korozije za životni vijek može se sastojati od jedne ili kombinacije više tehnika zaštite od korozije. To ovisi od slučaja do slučaja, a konačni odabir i odgovornost snosi projektant, bilo da je projekt zaštite od korozije samostalan bilo u sklopu ostalih projekata.

5 REHABILITACIJA SPREMNIKA TOPLINE „PAMETNOM“ KATODNOM ZAŠTITOM

Ovaj rad bavi se rehabilitacijom velikog broja spremnika topline hotelskog resorta u hrvatskom priobalju. Spremnici su zatečeni s parcijalnim sustavom katodne zaštite žrtvujućom Mg anodom, te s epoksi-premazom kao primarnom zaštitom. Svi spremnici pretrpjeli su ozbiljan korozijski napad, a voda koja je iz njih izlazila bila je vidno crvene boje.

Procjenom povijesnih podataka, empirijskih tabličnih podataka i provedenih fizikalno-kemijskih analiza, za zaštitu od korozije za životni vijek odabran je trajni sustav katodne zaštite.

5.1 Projektni zadatak

Potrebno je dizajnirati sustav katodne zaštite na životni vijek od 30 godina, tijekom čega integritet čelične konstrukcije mora biti očuvan. Sustav treba biti trajan, te za komponente koje se ugrađuju u spremnik nije predviđena zamjena niti popravci. Nadalje, sustav se mora prilagoditi grupi spremnika koji imaju novu epoksi antikorozivnu zaštitu s unutarnje strane ali isto tako treba nadomjestiti nedostatak iste, na drugoj grupi spremnika.

5.2 Identifikacija rizika

Sustav katodne zaštite može biti osjetljiva točka kada je riječ o zatvorenim sustavima. Naime, tijekom elektrokemijske reakcije na anodi dolazi do razvijanja kisika, dok na katodi može doći do razvijanja vodika. Današnja najbolja inženjerska praksa dobro poznaje ove fenomene te jasno navodi smjernice u projektiranju kako do nepotrebnog rizika ne bi došlo. Nadalje, oprema koja se ugrađuje *kroz trup* (anoda i referentna elektroda) mora biti dizajnirana na cijeli životni vijek jer periodička zamjena nije opcija. I konačno, referentna elektroda kao senzorni element nema mogućnost kalibracije niti provjere ispravnosti rada.

Temeljem navedenog mogu se identificirati sljedeći rizici;

- katodna prepolarizacija (nakupljanje smjese vodika i kisika)
- katodna prepolarizacija (vodikova krhkost)
- propuštanje brtvi na opremi koja se ugrađuje u spremik
- drift senzornih elemenata tijekom vremena

5.3 Kako radi sustav unutarnje katodne zaštite?

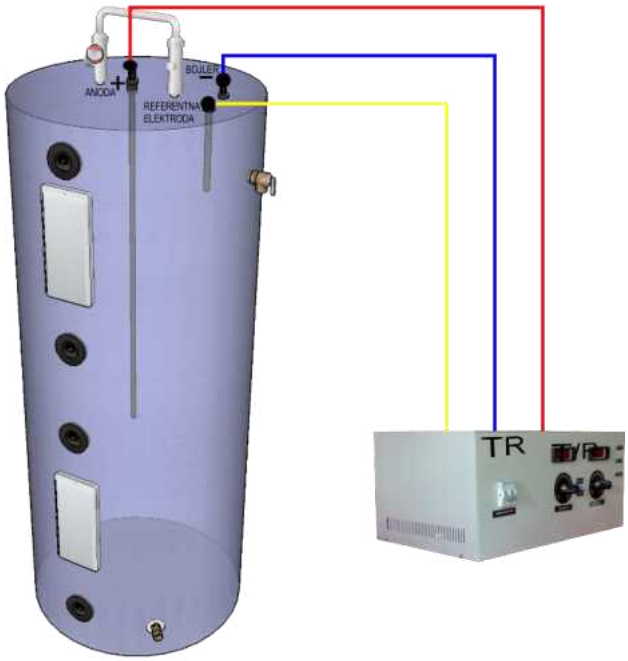
Katodna zaštita je najčešće primjenjivana zaštita za objekte koji su ukopani u tlo ili uronjeni u vodu. Osim toga ovakav način zaštite primjenjiv je i praktičan za objekte tj. posude koje sadrže elektrolit, primjerice spremnici za vodu, cjevovodi za transport rashladne morske vode, balastni tankovi u brodovima itd. Pri tome, elektroliti koji su u kontaktu s metalom različiti su; slatka voda, desalinizirana morska voda, riječna, bočata i morska voda. Unutarnja katodna zaštita čest je primjer zaštite u kemijskoj, energetskoj i petrokemijskoj industriji.

Kad se površina konstrukcije koja se želi zaštiti katodno polarizira vanjskim izvorom struje, metalna konstrukcija postaje katoda u tako novonastalom kemijskom članku i zaštićena je od korozije. Tada dolazi do povećanja koncentracije elektrona koji ubrzavaju željenu reakciju redukcije O_2, a samim time usporavaju ili blokiraju neželjenu reakciju redukcije H_2. Na taj način se usporava anodno otapanje metala i u konačnici zaustavlja proces korozije istog. Razvijeni H_2 može uzrokovati vodikovu krhkost i oštetiti izolaciju, a u najgorem slučaju može s O_2 storiti plin praskavac i dovesti do eksplozije, pa iz tog razloga redukcija H_2 glasi kao izrazito nepoželjna reakcija. Anoda je inertni materijal (Pt, Ti-MMO (Metal – metalni oksid i sl.) i ne otapa se, nego na njoj dolazi do reakcije oksidacije H_2O. Na slici 2, prikazan je raspored elemenata kod unutarnje katodne zaštite spremnika.

Sumarno, prihvatljive reakcije na katodi odnosno anodi jesu;

$$K: O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad (1)$$

$$A: 2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (2)$$



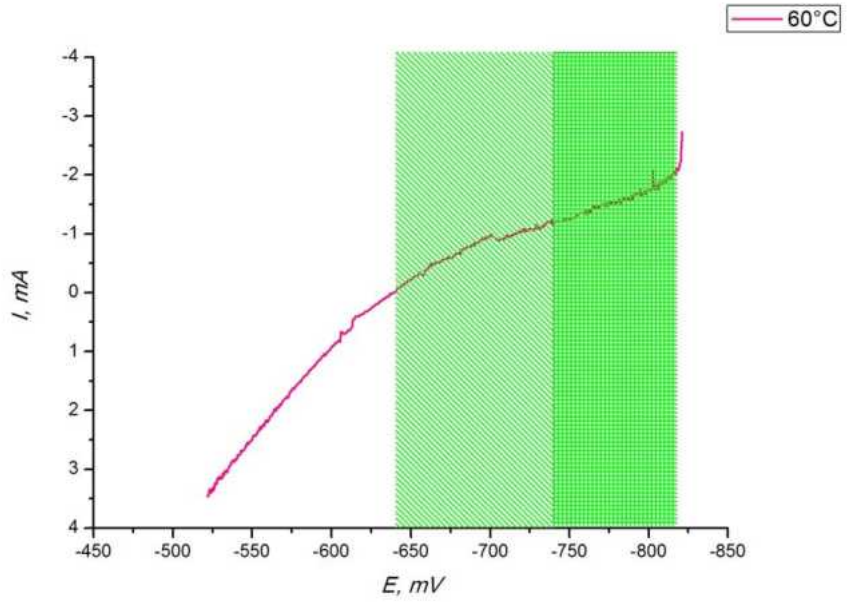
Slika 2. Unutarnja katodna zaštita spremnika; raspored elemenata.

Osim kinetičkog, sustav katodne zaštite ima i lako shvatljivo termodinamičko objašnjenje; kontinuiranim dovođenjem energije (u ovom slučaju istosmjerne struje) željezo, koje je inače sklono vratiti se u stabilno stanje željezovog oksida, drži se prisilno u nestabilnoj formi elementarnog željeza.

Treba spomenuti i da je referentna elektroda važan element sustava; ona mjeri potencijal čelične konstrukcije pa je ta vrijednost mjera zaštite i ulazna vrijednost za krug automatske regulacije zaštitnog potencijala.

5.4 Kriterij katodne zaštite i „sigurna zona“

Kriterij katodne zaštite unutarnje stijenke čeličog spremnika preuzet je iz odgovarajuće norme *HRN EN 12499:2003 Unutrašnja katodna zaštita metalnih objekata* i kaže da je katodna zaštita efektivno uspostavljena pri pomaku potencijala od vrijednosti korozijskog potencijala za minimalno 100 mv [1]. Arbitrarno, odlučeno je pomaknuti potencijal od korozijske vrijednosti za točno 150 mV.



Slika 3. Struja-potencijal karakteristika sustava spremnik-desalinizirana voda (pojas optimalne katodne zaštite).

Gornja granica katodne polarizacije, nakon koje počinje intenzivno razvijanje vodika eksperimentalno je utvrđena, slika 3 (rub tamnozelenog pojasa). Iz već navedenih razloga iznimno je važno održavati potencijal zaštite unutar zelenog pojasa.

5.5 Koncept „tri nivoa sigurnosti“

U ovom radu, poznavajući osjetljivost konstrukcije kao posude pod tlakom, a s tim u vezi i identificirane rizike navedene pod 5.2, veliki naglasak stavljen je na sigurnost sustava pa je tako uspostavljen koncept „tri nivoa sigurnosti“, kako slijedi;

NIVO 1: Sustav automatske regulacije zaštitnog potencijala drži zadanu vrijednost unutar zelenog pojasa prikazanog na slici 3.

NIVO 2: Sustav automatske regulacije i blokade zaštitne struje blokira svaki porast struje iznad očekivane vrijednosti dobivene u redovnom radu unutar nivoa 1.

NIVO 3: Odzračni ventil smješten na vrhu spremnika provjerava se jednom u 6 mjeseci za slučaj nakupljanja potencijalno opasnih plinova.

Paralelnim režimom ova tri nivoa sigurnosti mogućnost da nešto „pođe po zlu“, ravna je gotovo nuli.

Na slikama 4 i 5, prikazane su komponente kojima se ostvaruje koncept „tri nivoa sigurnosti“ .



Slika 4. Stanica katodne zaštite s automatskom regulacijom potencijala i struje (NIVO 1 i NIVO 2)



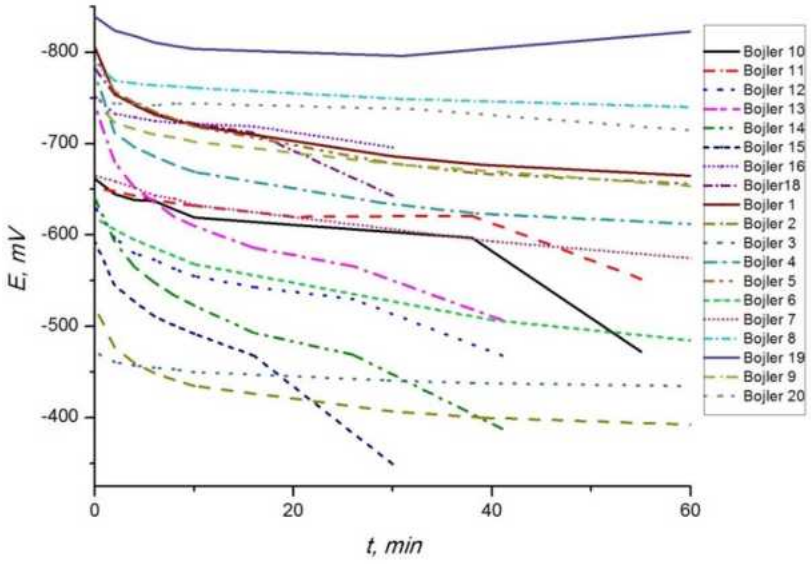
Slika 5. Odzračni ventil (NIVO 3).

5.6 Rezultati detaljne analize rada sustava

Sustav je dizajniran i instaliran na ukupno 21 spremniku topline. Puštanje u pogon podrazumijevalo je istančano balansiranje parametara, sve u okviru postojeće najbolje inženjerske prakse za sustave unutarnje katodne zaštite.

Kako bi se stekla dodatna pouzdanost u sustav provedena je opsežna analiza sustava katodne zaštite, što je uključivalo;

- eksperimentalno određivanje područja zaštite (slika 2)
- provođenje depolarizacijskog testa (slika 6)



Slika 6. Depolarizacijske krivulje snimljene nakon prekida rada napojnih stanica.

Depolarizacijskim testom potvrđen je pomak potencijala u katodnom smjeru od 150 mV, što odgovara kriteriju minimalnog pomaka od 100 mV, te eksperimentalno utvrđenog maksimalnog pomaka od 180 mV (slika 2).

Pri potpunoj katodnoj zaštiti brzina korozije drži se ispod granice od 0,001 mm/god.

6 USUSRET PAMETNOM SUSTAVU KATODNE ZAŠTITE

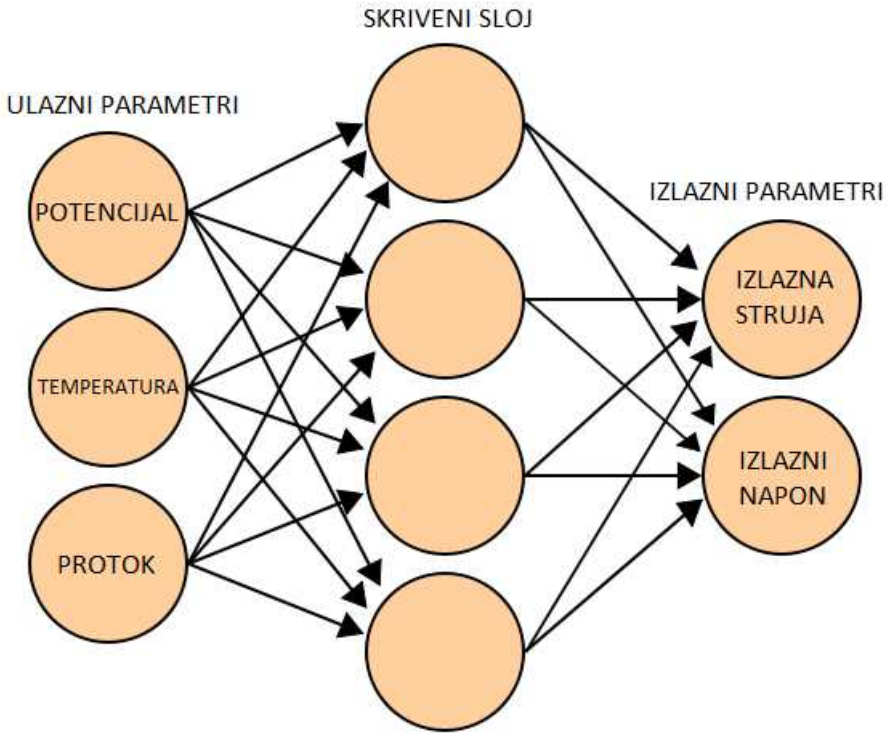
6.1 Statistička obrada podataka

Iako je prikazani sustav katodne zaštite složen, on je sam po sebi tek skup jednostavnih algoritama koji odlučuju po načelu *IF→THEN(ELSE)*. U daljnjem razvoju pametnog sustava katodne zaštite spremnika topline otvara se prostor za uvođenje statističke obrade podataka. Statistička obrada podataka može ukazati na drift referentne elektrode, tj. pomoću statistike sustav može prepoznati nelogičnost u njenom radu i to onda pripisati skretanju potencijala referentne elektrode. To ide u prilog izbjegavanju rizika definiranih u 5.2.

6.2 Upravljanje procesom neuronskim mrežama

Umjetna neuronska mreža (Artificial Neural Network) je zbir umjetnih neurona (najčešće kao apstaktnih pojmova) koji su međusobno povezani i interaktivni kroz operacije obrade signala. Uređena je po uzoru na ljudski mozak. Mreža može imati niz ili jedan ulaz ulaza i uvijek jedan izlaz, između kojih se nalazi jedan ili više tzv. skrivenih slojeva (tzv. višeslojne mreže). Pojedinačni neuroni su, kao i slojevi, međusobno spojeni vezama kroz koje idu signali. Veze među njima se aktiviraju ako je zadovoljen uvjet postavljen tzv. aktivacijskom funkcijom [2].

Glavna primjena umjetnih mreža je kod traženja zavisnosti između podataka koji nisu u isključivo linearnoj vezi, a opet mogu se ujediniti u jedan složeni ulazni skup. Danas postoji nekoliko glavnih vrsta mreža, no temeljno je obilježje svih mreža, bez obzira na oblik i broj veza unutar njih, da se odlikuju svojstvom „učenja", tj. uvježbavanja kroz niz ponavljajućih postupaka analize. Od cijeloga skupa podataka veći dio upotrijebljen je za učenje, a manji za ponovno predviđanje poznatih vrijednosti. Tako je moguće izračunati pogrešku predviđanja, koja bi s većim brojem pokušaja trebala biti manja. Takav postupak „učenja" nalik je na ljudsko učenje iz iskustva pa odatle i naziv „neuronske mreže" [2]. Na slici 7, prikazana je shema neuralne mreže katodne zaštite spremnika topline



Slika 7. Prijedlog sheme neuralne mreže katodne zaštite spremnika topline.

Za slučaj spremnika topline, neuralna mreža imala bi priliku učiti o sustavu tijekom perioda dok je pouzdanost u senzorne elemente visoka; nakon uspješnog učenja u određenom trenutku neuralna mreža mogla bi preuzeti upravljanje sustavom i napustiti algoritamsko upravljanje.

5 ZAKLJUČAK

Rad je prikazao korozijsku problematiku desalinirane vode hotelskog resorta na Jadranu, koja se manifestira na koroziji spremnika topline. Nakon utvrđenog teškog korozijskog napada vlasnik se odlučuje za rehabilitaciju spremnika sustavom unutarnje katodne zaštite.

Sustav katodne zaštite pomno je dizajniran, a rizici detaljno istraženi. Uspostavljen je koncept „tri nivoa sigurnosti“, gdje glavnu ulogu igra ponešto složeniji *IF→THEN(ELSE)* upravljački algoritam. Uz konvencionalna mjerenja učinkovitosti rada sustava, izvršena su i dodatna, kompleksna mjerenja.

Rezultati su pokazali kako sustav katodne zaštite radi uspješno, a iz pomaka zaštitnog potencijala korelira se podatak o brzini korozije < 0,01 mm/god [3], što je u usporedbi s inicijalnom brzinom korozije od 0,632 mm/god smanjenje za preko 98 %.

Razvoj neuralnih mreža i statistička obrada podataka ostavlja sjajan prostor za upotrebu upravo u ovakvim sustavima; sustavima gdje senzorni elementi s vremenom mogu izgubiti pouzdanost, a zamjena i inspekcija stanja nisu opcija.

6 LITERATURA

[1] HRN EN 12499:2003 Unutrašnja katodna zaštita metalnih objekata

[2] https://hr.wikipedia.org/wiki/Umjetna_neuronska_mre%C5%BEa, dostupno (10.09.2017.)

[3] HRN EN 12954:2001 Katodna zaštita ukopanih ili uronjenih metalnih objekata -- Opća načela i primjena za cjevovode

UTJECAJ PARAMETARA ANODIZACIJE ALUMINIJA NA SVOJSTVA OKSIDNE PREVLAKE

THE INFLUENCE OF ANODIZATION PARAMETERS ON THE PROPERTIES OF ALUMINIUM OXIDE LAYER

Ivan Stojanović[1], **Vesna Alar**[1], **Marin Kurtela**[1], **Tomislav Ivanek**[2]

[1]Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, I. Lučića 5, Zagreb, Hrvatska
[2]Klimaoprema d.d., Gradna 78 A, Samobor, Hrvatska

Sažetak

Korozijska otpornost aluminija ovisi o prirodnom zaštitnom filmu oksida koji spontano nastaje na površini aluminija zbog visokog afiniteta prema kisiku. Ovisno o okolišu u kojem nastaje, formirani film može biti neravnomjeran i sadržavati nečistoće što smanjuje njegovu korozijsku postojanost. Postupkom anodizacije, na površini aluminija umjetno se stvara staklasta i tvrda oksidna prevlaka koja povećava svojstva zaštite od korozije. U ovom radu utvrđen je utjecaj parametara anodizacije aluminija u sulfatnoj (H_2SO_4) i oksalnoj ($H_2C_2O_4$) kiselini na strukturu oksidne prevlake. Topografija površine i sastav oksidne prevlake utvrđeni su primjenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) te analizirani energijskim disperzivnim spektrometrom (EDX). Korištenjem metode potenciostatske polarizacije (Tafelova ekstrapolacija) određen je korozijski potencijal E_{kor} te brzina korozije v_{kor} aluminijevih uzoraka obrađenih anodizacijom.

Ključne riječi: *aluminij, zaštita aluminija od korozije, oksidni sloj, elektrokemijska oksidacija, parametri anodizacije.*

Summary

The corrosion resistance of aluminum depends on the natural protective oxide film which naturally forms on the aluminium surface due to its high affinity for oxygen. Depending on the environment in which is formed, the created film may be uneven and contain contaminants, which reduce the corrosion resistance. Glassy and hard oxide coating which increases the corrosion resistance can be artificially generated on the aluminium surface by the anodization process. In this work it was determined the effect of parameters which affect on the structure of the oxide coating during aluminum anodization in sulfuric (H_2SO_4) and oxalic ($H_2C_2O_4$) acid. Surface topography and composition of the oxide coating are determined using a scanning electron microscope (SEM) and analyzed by the energy dispersive spectrometer (EDX). By using the method of potentiostatic polarization (Tafel extrapolation), corrosion potential E_{corr} and corrosion rate v_{corr} of aluminum processed by different anodization parameters are determined.

Key words: *aluminium, aluminium protection from corrosion, oxide layer, electrochemical oxidation, anodization parameters.*

Corresponding author: Marin Kurtela, marin.kurtela@fsb.hr

1. UVOD

Korozijska otpornost aluminija najviše zavisi o prirodnom zaštitnom filmu oksida koji se stvara na površini aluminija zbog visokog afiniteta aluminija prema kisiku. Nastali oksidni film stabilan je u otopinama čija se pH vrijednost kreće između 4,0 i 8,5, a jedno od najvažnijih karakteristika oksidnog filma je samoobnovljivost, odnosno tzv. repasivacija površine, ukoliko dođe do abrazije ili nekog drugog oblika mehaničkog oštećenja. Iako prirodni oksidni film pruža relativno dobru zaštitu od korozije s debljinom filma od 0,0025 do 0,01 μm, u uvjetima gdje dolazi do konstantnog mehaničkog oštećivanja površine ili u uvjetima gdje dolazi do degradacije oksida te manjka kisika koji će ga obnoviti, dolazi do pojave korozije, najčešće lokalnog karaktera u obliku pitova. Kako bi spriječili pojavu korozije razvijeni su postupci kojima se poboljšavaju svojstva te povećava debljina zaštitnog sloja oksida [1, 2].

Elektrokemijski postupak zaštitnog prevlačenja oksidnim prevlakama, danas je jedan od najznačajnijih i najkorištenijih sustava zaštite od korozije kada je riječ o aluminiju. Elektrokemijski postupak danas se još i naziva anodizacija jer se prilikom obrade u odgovarajućoj otopini, obradak kao anoda spaja na pozitivni pol izvora istosmjerne struje. Postupkom anodizacije na površini aluminija dobivamo vrlo tvrde prevlake debljine uobičajeno od 10 do 20 μm aluminijevog oksida Al_2O_3, no određenim postupcima moguće je dobiti oksidne prevlake i do 100 μm. Oksidne prevlake dobivene anodizacijom pružaju iznimnu otpornost na koroziju te zaštićuju površinu od mehaničkog trošenja. Prednost postupka elektrokemijske obrade aluminija naspram kemijskoj obradi, je i u tome što se kontrolom parametara mogu dobivati oksidne prevlake različitih debljina i svojstava što je kod kemijske obrade nemoguće [3].

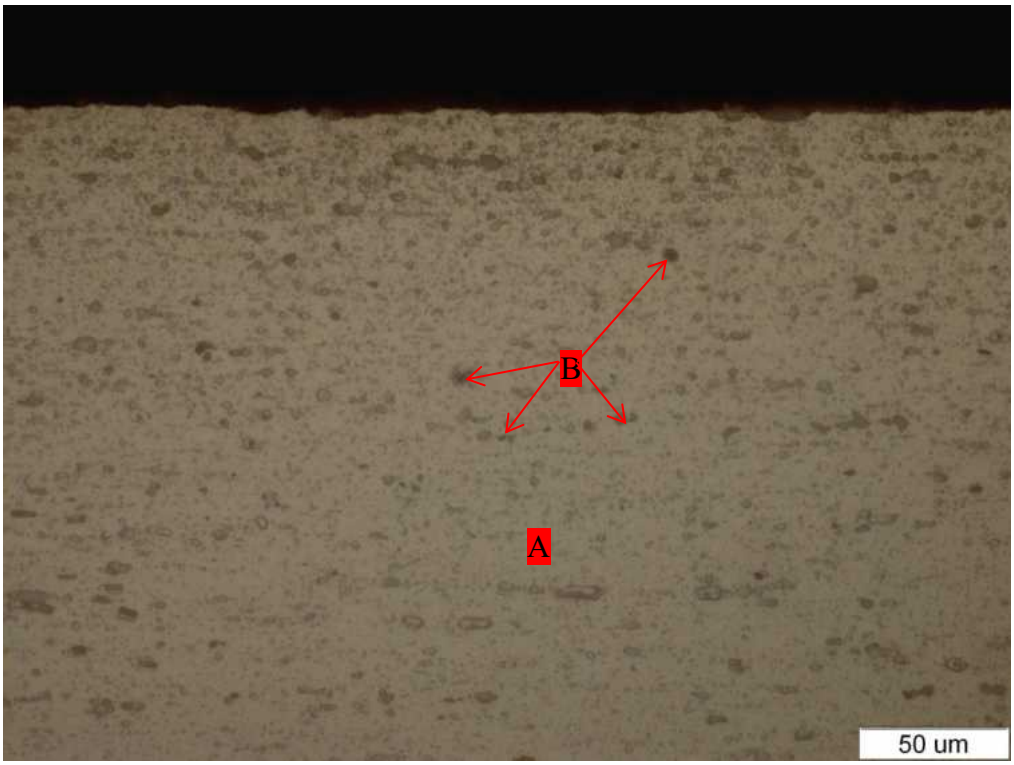
Prilikom elektrokemijske oksidacije aluminija vrlo je važna kontrola osnovnih parametara: jakosti istosmjerne struje, napona te temperature. Kada se govori o naponu i jakosti električne struje u praksi se vrlo često radi greška da se konstantnim drži napon a ne jakost električne struje. Iako napon utječe na veličinu pora i heksagonalnih ćelija, zadržavanjem konstantnog napona tijekom rasta oksidne prevlake dolazi i do povećanja električnog otpora, što rezultira smanjenjem gustoće anodne struje te sve sporijim rastom oksidne prevlake. Kada se anodizacija provodi s konstantnom vrijednosti jakosti električne struje, napon će se prilagoditi prema potrebama sustava, čime dobivamo puno homogenije oksidne prevlake na aluminiju, te ostvarujemo uštedu vremena zbog ujednačenog rasta oksidnog sloja tijekom vremena obrade. Isto tako, dobit će se i oksidna prevlaka ujednačenih svojstava po presjeku i bolja otpornost na abrazijsko trošenje. Osim kontrole napona i struje bitna je i kontrola temperature kupelji u kojoj se provodi anodizacija. Ispod 18 °C prevlake su tvrđe ali tanje, a iznad 22 °C mekše i poroznije te je nužno temperaturu držati konstantnom ili barem približno konstantnom. Obično je nužno hlađenje kupelji radi odvođenja *Juolove* topline [4, 5].

1. EKSPERIMENTALNI DIO

Za ispitivanje su priprmljene aluminijske pločice dimenzija 110 x 60 mm, te debljine 1 mm, na kojima je provedeno ispitivanje XRF metodom (eng. X-ray Fluorescence Spectrometry - rendgenska fluorescentna spektrometrija), kako bi se ustvrdio točan kemijski sastav. Rezultati ispitivanja kemijskog sastava prikazani su u tablici 1., što odgovara leguri aluminija oznake 5086. Ova legura spada u skupinu aluminijskih legura serije 5000, gdje je magnezij (Mg) glavni legirni element. Nakon XRF metode ispitivanja provedena je i analiza mikrostrukture pomoću svjetlosnog mikroskopa Olympus GX51. Na slici 1 prikazana je mikrostrukutra aluminijevog uzorka u poliranom stanju pri različitim povećanjima. Svjetliji dio koji predstavlja aluminij, a tamnije točkice predstavljaju uključke magnezija odnosno Mg_2Al_3, koji pridonosi čvrstoći te dobroj žilavosti legure 5086 pri niskim temperaturama.

Tablica 1. Kemijski sastav legure aluminija 5086 dobiven XRF analizom

Kemijski element	Mg	Si	Cr	Mn	Fe	Cu	Al
Maseni udio, %	3,57	0,31	0,09	0,26	0,61	0,012	ostatak



Slika 1. Mikrostruktura legure aluminija 5086 u poliranom i nagriženom stanju, povećanje 200×

A – Osnovni materijal – aluminij (Al) u valjanom stanju
B – Uključci faze Mg_2Al_3

1.1. Priprema uzoraka za elektrokemijsku oksidaciju i tijek ispitivanja

Prije postupka oksidacije aluminija provedena je predobrada uzoraka. Predobrada je provedena sa ciljem uklanjanja prirodnog oksidnog sloja te uklanjanja nečistoća sa površine uzoraka koje bi kasnije mogle utjecati na kvalitetu oksidne prevlake. Na uzorcima aluminija prethodno je vizualno pregledano stanje površine kako bi se eliminirale pogreške, koja bi negativno utjecale na kvalitetu oksidnog sloja. Predobrada prije elektrokemijske oksidacije se sastojala od odmašćivanja u 20%-noj otopini natrijevog hidroksida (NaOH), nakon čega je sljedilo ispiranje u destiliranoj, te konačno obrada u 30%-noj nitratnoj kiselini (HNO_3) te ponovo ispiranje u destiliranoj vodi.

Elektrokemijska oksidacija aluminija je provedena na ukupno šest uzoraka u dva različita elektrolita, tri u 15 %-noj sulftanoj kiselini (H_2SO_4) te tri u 3 %-noj oksalnoj kiselini ($H_2C_2O_4$). Prije početka elektrokemijske oksidacije izmjerena je ukupna površina uzorka uronjenog u elektrolit koja je iznosila 1,08 dm^2. Uzorci su anodizirani 20, 30 ili 40 min pri konstantnoj gustoći anodne struje i_a=1,5 A/dm^2, odnosno pri konstantnoj jakosti električne struje I=1,62 A. Na početku samog procesa anodizacije, napon odnosno jakost istosmjerne struje se je prvih 30 sekundi anodizacije postepeno dizao pomoću potenciometra na izvoru napajanja, dok se nije dosegla prethodno podešena maksimalna vrijednost jakosti struje. Nakon čega je uređaj ostao raditi s podešenom konstantnom strujom od 1,62 A, a vrijednosti napona prilagođavale su se potrebama procesa, te se u pravilnim vremenskim razmacima od 4 min bilježene njegove vrijednosti. Isto tako, kako kupelj nije bila hlađena zbog pojave Jouleove topline, temperatura otopine je lagano rasla tokom procesa anodizacije. Nakon provedene anodizacije uzorci su temeljito isprani u 1000 ml destilirane vode u trajanju od pola sata, na magnetskoj miješalici kako bi se uklonili ostaci kiseline, a zatim su ostavljeni 24 h na zraku da bi se u potpunosti osušili.

Nakon ispiranja i sušenja, na uzorcima je određena debljina oksidne prevlake pomoću uređaja QuaNix 1500, koji radi na principu vrtložnih struja što omogućuje mjerenje debljine različitih vrsta prevlaka na nemagnetičnim materijalima. Isto tako, provedena je analiza oksidne prevlake nakon anodizacije na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) Tescan VEGA 5136 MM, uz određivanje debljine oksidne prevlake te određivanje kemijskog sastava energijskim disperzivnim spektrometrom (EDX). Uzorci su prije same analize bili izrezani na dimenzije površine 15 × 15 mm, nakon čega su zaliveni u polimernu smjesu te su se pažljivo izbrusili i ispolirali.

Nakon određivanja debljine oksidne prevlake i kemijskog sastava sljedila je završna obrada, odnosno tzv. siliranje površine u destiliranoj vodi kako bi se začepile pore i povećala antikorozivna svojstva oksidne prevlake. Dio uzoraka silirao se u destiliranoj vodi, a dio uzoraka se silirao u destiliranoj vodi s dodatkom vodotopivog inhibitora korozije VpCI-649, koncentracije 0,2 ml/l. Inhibitor korozije VpCI-649, proizvođača Cortec, namjenjen je za zaštitu feritnih i neferitnih materijala od korozije. Obje skupine uzoraka silirane su u 1000 ml destilirane vode pri konstantnoj temperaturi od 95 °C. Na preostalim uzorcima nije provedena nikakva završna obrada kako bi se kasnije elektrokemijskim ispitivanjima moglo usporediti utjecaj završne obrade na otpornost prema koroziji.

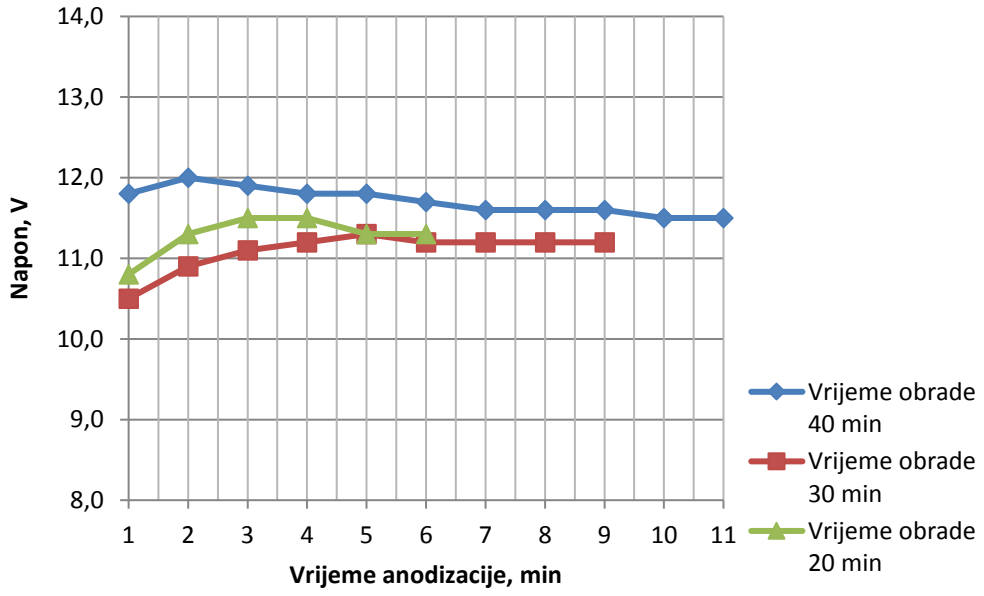
Elektrokemijsko korozijsko ispitivanje metodom kvazi – potenciostatske polarizacije (Tafelove ekstrapolacije) provedeno je prema normi ASTM G5-94, na uređaju

Potentiostat/Galvanostat Model 273A EG&E uz primjenu računalnog programa SoftCorr III kojim su analizirani dobiveni podaci.

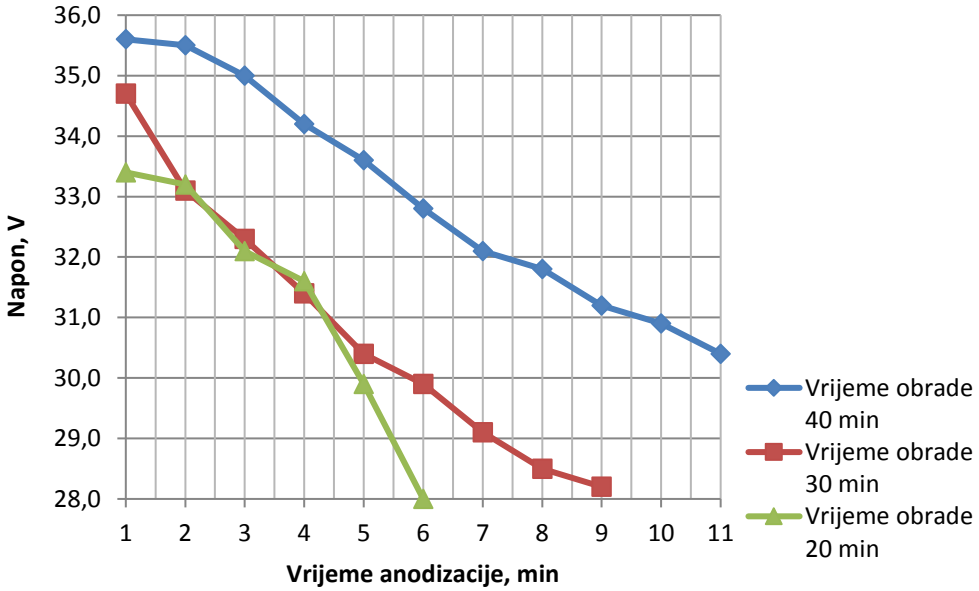
Tafelova ekstrapolacija spada u metodu potenciostatičke polarizacije koja se provodi na posebnom uređaju tzv. potenciostatu, pomoću kojeg se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni napon, odnosno radna elektroda se polarizira na potencijal ±250 mV te se mjeri odziv struje. Cilj mjerenja je snimanje krivulje polarizacije struja-napon, te se na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju [6].

2. ANALIZA REZULTATA I RASPRAVA

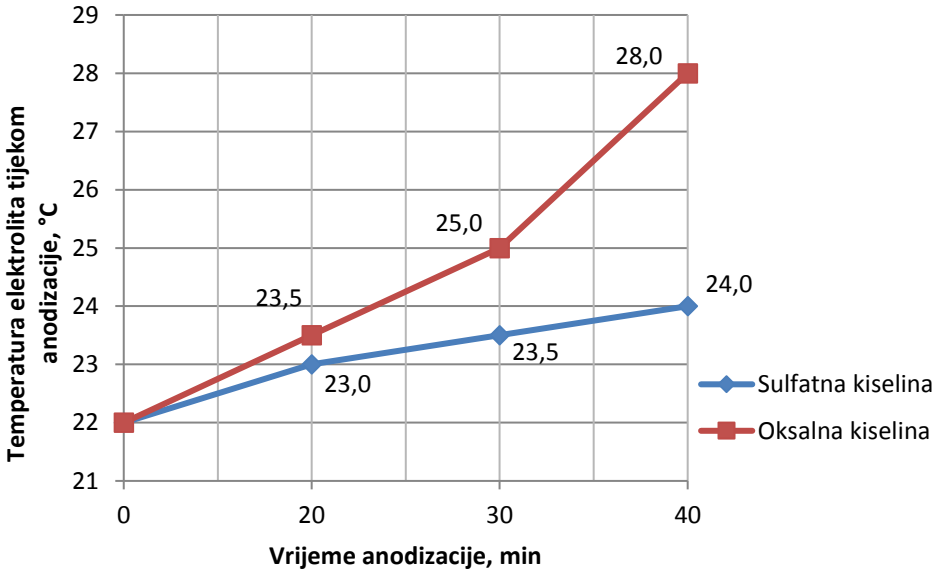
Tijekom postupka elektrokemijske oksidacije na uzorcima aluminija legure 5086, proces anodizacije u sulfatnoj kiselini (H_2SO_4), pri konstantnoj gustoći anodne struje od 1,5 Adm^{-2} pokazuje puno bolju stabilnost procesa, odnosno napon je puno manje varirao te je tijekom procesa ostao približno konstantan. Najveća zabilježena razlika u naponu iznosila je 0,7 V, na uzorku čije je vrijeme obrade iznosilo 30 min (slika 2). Proces anodizacije u oksalnoj kiselini ($H_2C_2O_4$) pokazuje znatno lošiju stabilnost, što se je najviše manifestiralo na uzorcima čije je vrijeme obrade iznosilo 30 i 40 min gdje je promjena napona tijekom procesa iznosila 6,5 V (slika 3). Najveći utjecaj na veličinu napona tijekom oksidacije ima temperatura procesa, jer kako nije bilo odvođenja *Joulove topline,* temperatura je rasla tijekom anodizacije što je uzrokovalo smanjenje električnog otpora elektrolita. Pa tako najveća razlika između početne i konačne temperature, odnosno napona, zabilježena je tijekom anodizacije u oksalnoj kiselini za vrijeme od 40 min. Proces anodizacije u sulfatnoj kiselini je bilježio puno manji porast temperature što je i vidljivo na slici 4.



Slika 2. Promjena napona tijekom procesa anodizacije u sulfatnoj kiselini

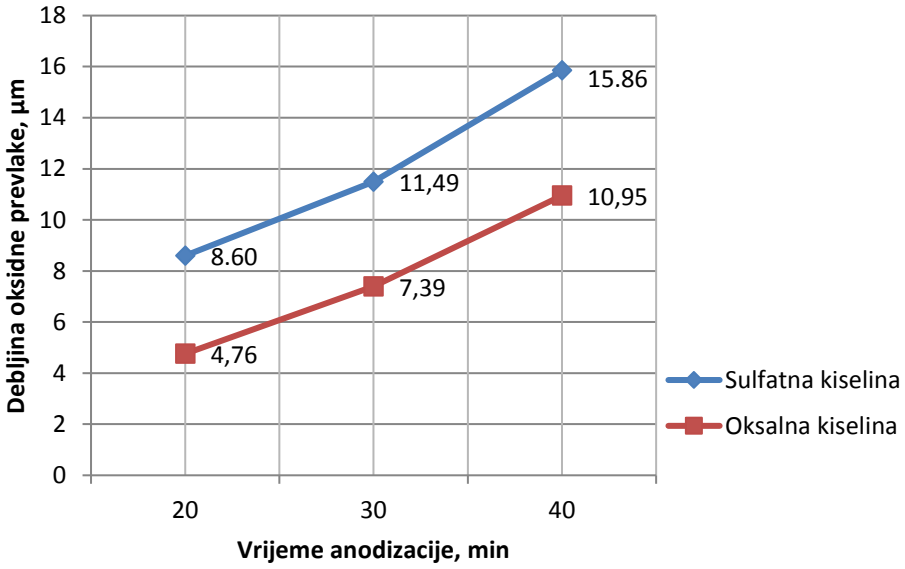


Slika 3. Promjena napona tijekom procesa anodizacije u oksalnoj kiselini



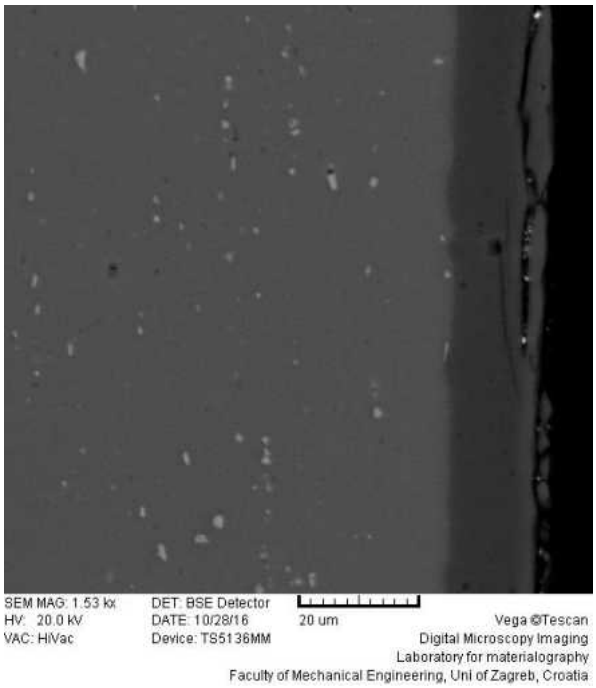
Slika 4. Promjena temperature tijekom procesa anodizacije

Nakon anodizacije, mjerenjem debljine oksidne prevlake na uzorcima, najveću debljinu oksidne prevlake (δ=15,86 μm) imao je uzorak anodiziran 40 min u sulfatnoj kiselini, a najmanu debljinu (δ=4,76 μm) uzorak anodiziran u oksalnoj kiselini. Usporedbom debljina oksidnog sloja nakon anodizacije, pokazuje se da brži rast oksidne prevlake ostvaruje u sulfatnoj kiselini, gdje se postižu i veće debljine oksidne prevlake. Na slici 5 je prikazan dijagram rasta oksidne prevlake tijekom anodizacije, gdje se može primijetiti da oksidna prevlaka u obje otopine tijekom vremena ima približno linearni rast.

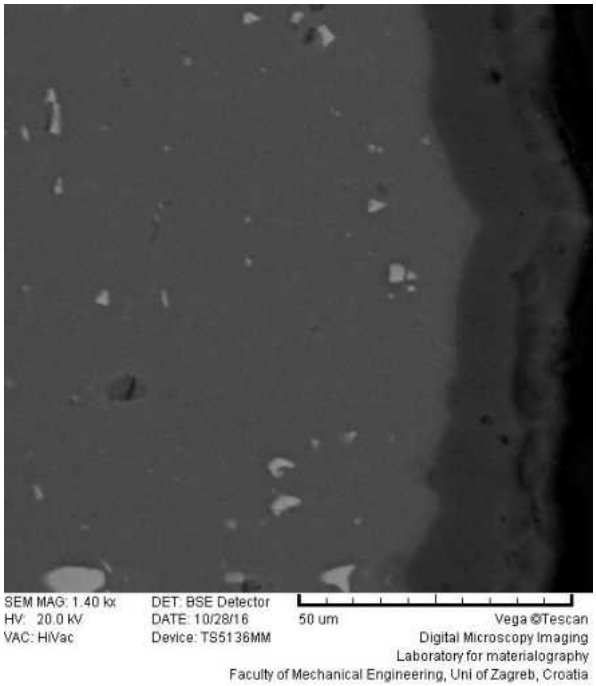


Slika 5. Rast oksidne prevlake tijekom anodizacije u sulfatnoj te oksalnoj kiselini

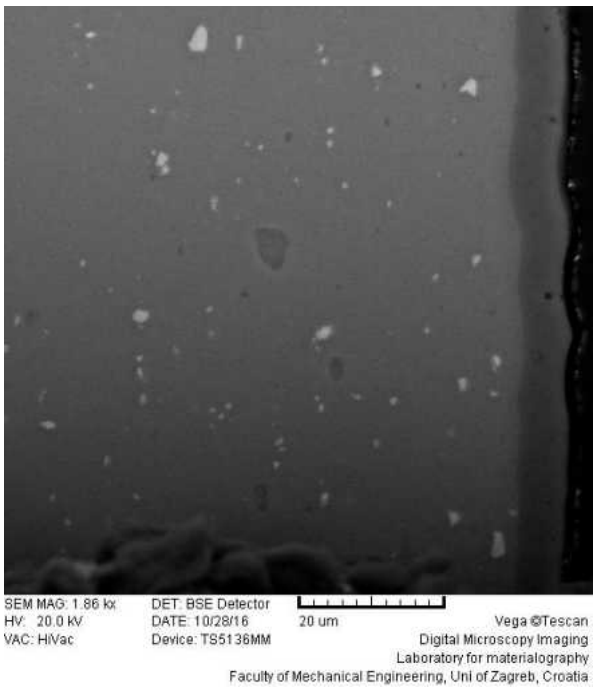
SEM analizom ustanovljeno je da oksidna prevlaka jednakomjerno prekriva površinu uzoraka, iako su površine uzoraka prije anodizacije imale mikronepravlnosti odnosno nisu bile skroz ravne. Nepravilnosti u mikrostrukturi uočene su samo na uzorku koji je bio anodiziran u sulfatnoj kiselini u trajanju od 40 min, te na uzorku koji je bio anodiziran u oksalnoj kiselini u trajanju od isto 40 min. Na oba uzorka uočeno je raslojavanje oksidnog sloja na otprilike 10 µm debljine te su uočene mikropore. Razlog tome je duže vrijeme anodizacije uslijed kojeg je dolazilo do većeg porasta temperature kupelji, uspoređujući sa ostalim uzorcima, a s porastom temperature gustoća i tvrdoća oksidnog sloja opadaju te dolazi do pucanja i pojave pora u oksidnom sloju. Prikaz uzorka snimljenih na SEM mikroskopu prikazan je na slikama od 6 do 11.



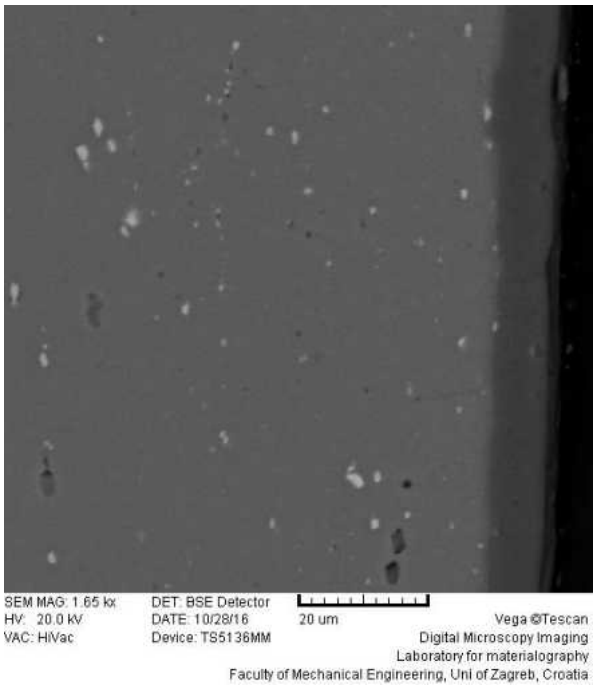
Slika 6. Vrijeme anodizacije u sulfatnoj kiselini 40 min, prosječna debljina oksidne prevlake 14,01 µm



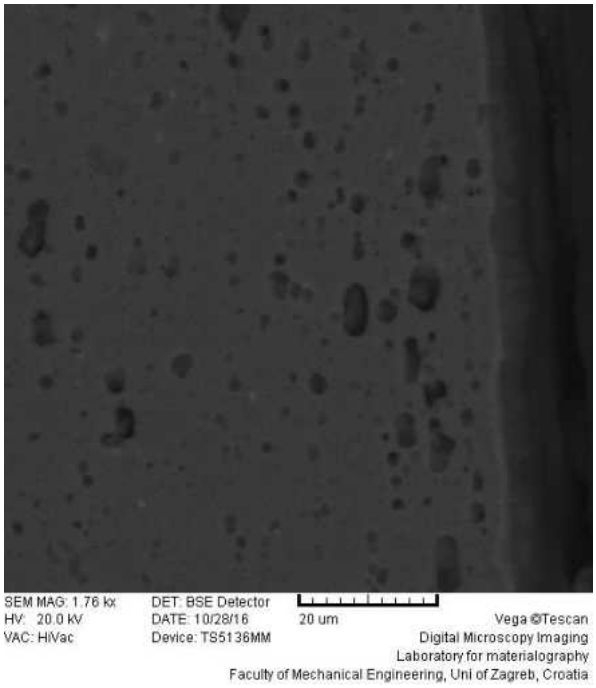
Slika 7. Vrijeme anodizacije u sulfatnoj kiselini 30 min; prosječna debljina oksidne prevlake 12,681 µm



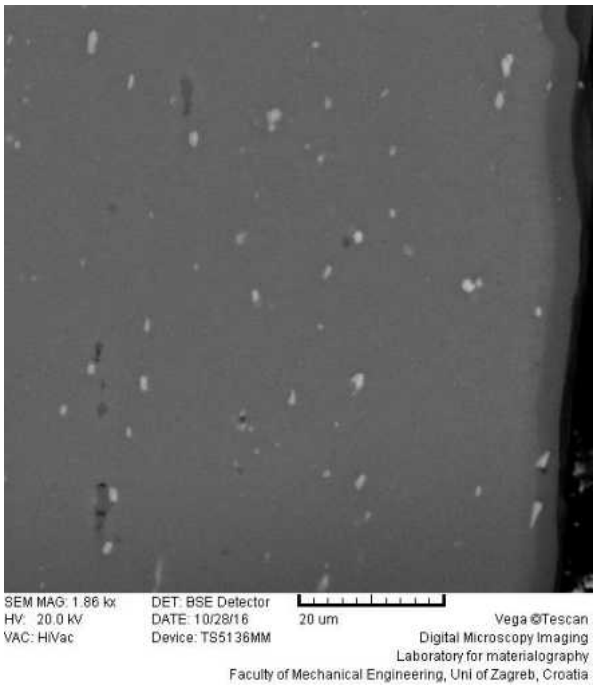
Slika 8. Vrijeme anodizacije u sulfatnoj kiselini 20 min; prosječna debljina oksidne prevlake: 6,532 µm



Slika 9. Vrijeme anodizacije u oksalnoj kiselini 40 min; prosječna debljina oksidne prevlake: 9,18 µm



Slika 10. Vrijeme anodizacije 30 min; prosječna debljina oksidne prevlake: 7,844 µm



Slika 11. Vrijeme anodizacije u oksalnoj kiselini 20 min; prosječna debljina oksidne prevlake: 3,421 µm

EDX analizom oksidne prevlake je ustanovljeno da kemijski sastav odgovara teorijskoj kemijskoj reakciji. Razlika u kemijskom sastavu dva uzorka koji su bili obrađivani u sulfatnoj odnosno oksalnoj kiselini je bila samo u tome što je uzorak koji je bio anodiziran u sulfatnoj kiselini sadržavao mali postotak sumpora. Razlog tome je što sama sulfatna kiselina sadrži sumpor, a oksidne prevlake koje nastaju u sulfatnoj kiselini su poroznije od oksidnih prevlaka nastalih u oksalnoj kiselini, te je naknadnim ispiranjem teže ukloniti ostatke kiseline. Rezultati EDX analize prikazani su tablici 2.

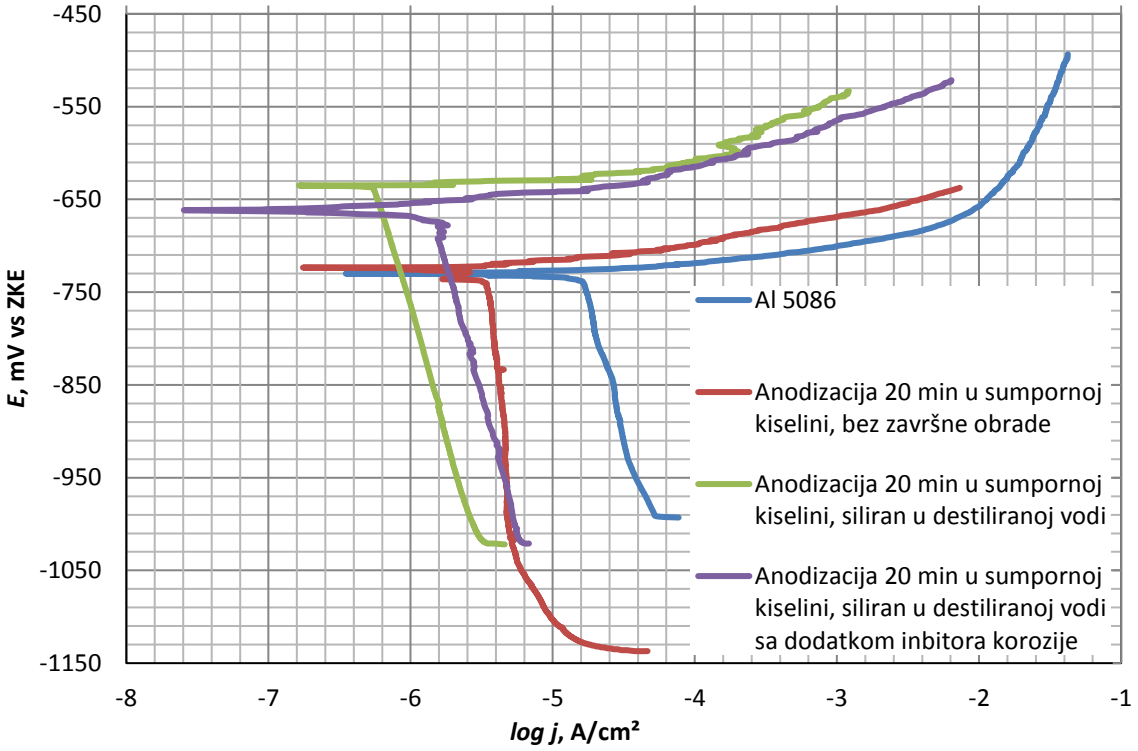
Tablica 2. Rezultati EDX analize

Kemijski element	Maseni udio, %		
	Al	O	S
Uzorak anodiziran u sulfatnoj kiselini	41,13	53,66	5,21
Uzorak anodiziran u oksalnoj kiselini	47,34	52,66	-

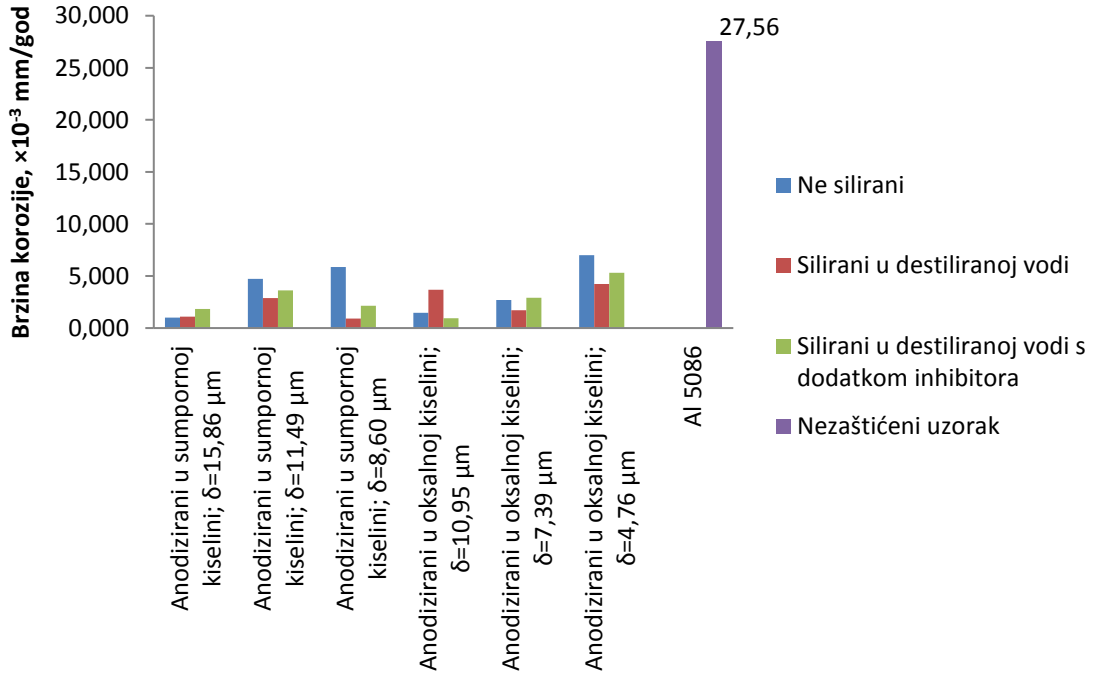
Nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja metodom kvazi – potenciostatske polarizacije (Tafelove ekstrapolacije) u 3,5% NaCl, analizom rezultata uspoređujući najvažniji parametar otpornosti na koroziju, odnosno brzinu korozije (v_{kor}), ustanovljeno je da najbolju otpornost pokazuje uzorak koji je bio anodiziran u sulfatnoj kiselini u trajanju od 20 min te završno siliran u destiliranoj vodi, čija brzina korozije iznosi $0{,}921\times10^{-3}$ mm/god. Najslabiju korozijsku otpornost očekivano pokazuje uzorak Al odnosno uzorak na kojem nije bila provedena nikakva metoda zaštite, a čija je brzina korozije najveća te iznosi $27{,}56\times10^{-3}$ mm/god, slika 12.

Usporedbom brzina korozije svih uzoraka, pokazuje se da uzorci koji su bili samo anodizirani, te uzorci na kojima je nakon anodizacije provedeno siliranje u destiliranoj vodi s i bez dodatka inhibitora imaju redom višestruko manju brzinu korozije od uzorka

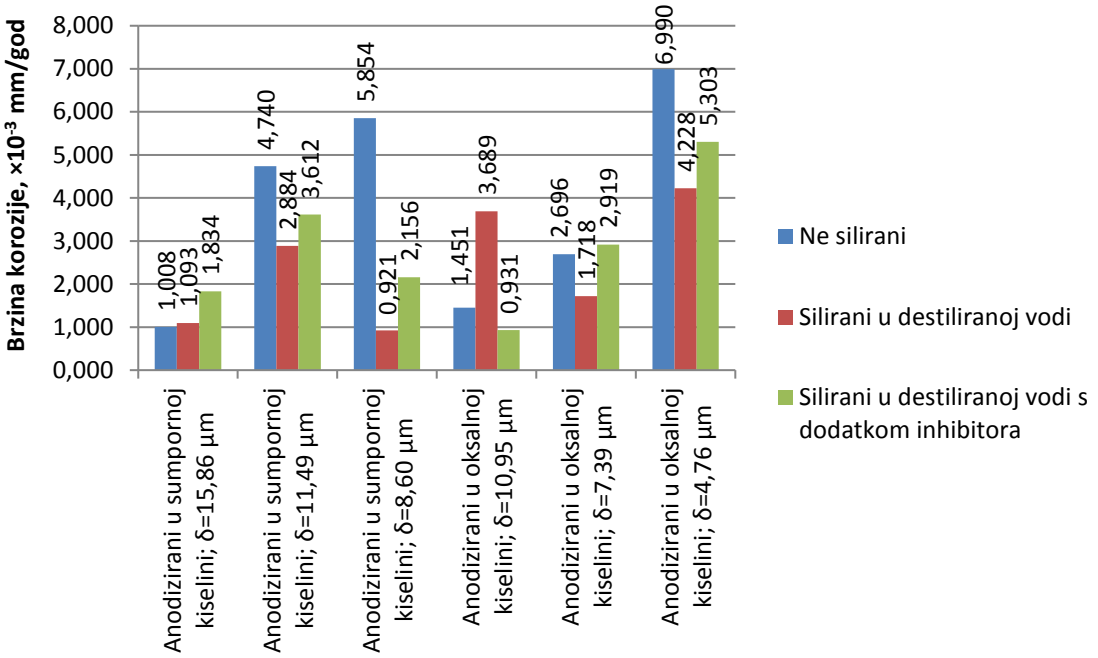
koji nije bio zaštićen oksidnom prevlakom, što dokazuje da se anodizacijom aluminij može uspješno zaštititi od korozije. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 13 i 14.



Slika 12. Dijagram Tafelove polarizacije



Slika 13. Brzina korozije nezaštićenog uzorka i anodiziranih uzoraka u sumpornoj i oksalnoj kiselini



Slika 14. Brzina korozije za anodizirane uzorke u sumpornoj i oksalnoj kiselini

Usporedbom utjecaja završne obrade, pokazuje se u pravilu da najmanju brzinu korozije posjeduju uzorci koji su nakon anodizacije silirani u destiliranoj vodi, dok uzorci koji su bili samo anodizirani i uzorci na kojima je nakon anodizacije provedeno siliranje u destiliranoj vodi s dodatkom inhibitora pokazuju nešto veću brzinu korozije.

Prije korozijskih ispitivanja se očekivalo da će uzorci koji su silirani s dodatkom inhibitora imati najbolju korozijsku otpornost, u pravilu tome nije bilo tako, iako je njihov korozijski potencijal bio veći, te se zaključuje da ispitivani inhibitor ne doprinosi smanjenju brzine korozije anodiziranih uzoraka.

Isto tako se pokazalo da debljina oksidne prevlake te otopina u kojoj su uzorci bili anodizirani nema gotovo nikakav utjecaj na korozijska svojstva, odnosno da je brzina korozije podjednaka s obzirom na debljinu oksidne prevlake te otopinu u kojoj su anodizirani.

3. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih istraživanja može se zaključiti:

a) Legura aluminija oznake 5086 anodizirana u:

I. 15 %-noj sulfatnoj kiselini za vrijeme obrade od 40 min ima debljinu oksidne prevlake 15,86 µm, za vrijeme obrade od 30 min debljina prevlake iznosi 11,49 µm, a za vrijeme obrade od 20 min debljina prevlake iznosi 8,60 µm.

II. 3 %-noj oksalnoj kiselini za vrijeme obrade od 40 min ima debljinu oksidne prevlake 10,95 µm, za vrijeme obrade od 30 min debljina prevlake iznosi 7,39 µm, a za vrijeme obrade od 20 min debljina prevlake iznosi 4,76 µm.

b) Kemijski sastav oksidnih prevlaka određen EDX analizom dobivenih u:

III. sulfatnoj kiselini se sastoji od 41,13 % aluminija, 53,66 % kisika i 5,21 % sumpora.

IV. oksalnoj kiselini se sastoji od 47,34 % aluminija i 52,66 % kisika.

c) Elektrokemijskim ispitivanjima se pokazalo da:

V. anodizacijom aluminija se postiže smanjenje brzine korozije od otprilike desetak puta.

VI. najbolju korozijsku otpornost ima uzorak aluminija obrađivan u sulfatnoj kiselini te završno siliran u destiliranoj vodi, a najslabiju korozijsku otpornost posjeduje nezaštićeni aluminij.

VII. debljina oksidne prevlake te elektrolit u kojem su uzorci anodizirani ne utječu na korozijsku otpornost.

LITERATURA

[1] V. F. Henley, Anodic Oxidation of aluminium and its alloys, Oxford, Pergamon press, 1982

[2] P. R. Roberge, Handbook of corrosion engineering, New York: McGraw-Hill, 2000

[3] I. Esih, Korozija i zaštita aluminija, magnezija i njegovih legura, Zavarivanje, str. 13-20, 2005

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

[5] http://www.anodizeusa.com/documents/AnodizingbyConstantCurrentDensity.pdf, pristupljeno 04 stud. 2016

[6] I. Stojanović, Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza - Doktorski rad, Zagreb; FSB, 2011

[7] T. Ivanek, Utjecaj parametara anodizacije aluminija na svojstva oksidne prevlake - Diplomski rad, Zagreb; FSB, 2016

PRIMJENA MAG CBT POSTUPKA ZA ADITIVNU PROIZVODNJU ELEKTRIČNIM LUKOM I ŽICOM

APPLICATION OF MAG CBT PROCESS FOR WIRE AND ARC ADDITIVE MANUFACTURING

Ivica Garašić[1], **Zoran Kožuh**[1], **Ivan Jurić**[1], **Ivan Torer**[1]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb, Hrvatska

Sažetak

Sve veći zahtjevi tržišta kao što su povećanje kvalitete proizvoda, fleksibilnost pri razvoju i proizvodnji, sniženje troškova, skraćenje vremena izrade, personalizirana proizvodnja, izrada komponenata složene geometrije i slično rezultirali su razvitkom i uvođenjem u primjenu postupka aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom (engl. Wire and Arc Additive Manufacturing – WAAM). Pri WAAM postupku, zbog svoje velike produktivnosti, često se koristi MIG/MAG postupak. Ipak, konvencionalni MIG/MAG postupak ima brojna ograničenja u odabiru optimalnog područja parametara, pa se stoga konvencionalni MIG/MAG postupak često zamjenjuje modificiranim inačicama. U radu je opisana primjena MAG CBT postupka za aditivnu proizvodnju električnim lukom i žicom. Određeno je optimalno područje parametara što je rezultiralo stabilnim procesom i zadovoljavajućom produktivnošću. Makroanalizom, mjerenjem tvrdoće i čvrstoće ispitan je utjecaj unosa topline na geometriju zida i mehanička svojstva.

Ključne riječi: *aditivna proizvodnja električnim lukom i žicom, WAAM, MAG CBT*

Abstract

Constantly growing demands of a market such as increasing product quality, flexibility in development and manufacturing, cost reduction, shortening lead time, customized manufacturing, making a complex geometry components and similar, has resulted in development and application of the Wire and Arc Additive Manufacturing (WAAM). Due to its high productivity MIG/MAG welding process if often used for WAAM. Nevertheless, conventional MIG/MAG process has a number of limitations in selecting the optimal parameters range. Consequently, conventional MIG/MAG process if often replaced with its modified versions. In the paper the application of MAG CBT process for Wire and Arc Additive Manufacturing has been described. Optimal range of welding parameters has been determined which resulted in stable process and satisfying productivity rate. The influence of the heat input on mechanical properties has been investigated by macroanalysis, hardness measurement and tensile strength tests.

Keywords*: Wire and Arc Additive Manufacturing, WAAM, MAG CBT*

Corresponding author: Ivan Jurić, ivan.juric@fsb.hr

1. UVOD

Masovna i velikoserijska proizvodnja u pojedinim granama industrije u padajućem je trendu. Umjesto toga sve je značajniji udio personalizirane, pojedinačne ili maloserijske proizvodnje. Konvencionalni proizvodni postupci nisu sposobni u potpunosti odgovoriti na novonastale tržišne zahtjeve. Njihova se robusnost teško može nositi s fleksibilnošću koju proizvodnja u malim serijama postavlja kao imperativ. Kontinuirano inzistiranje na skraćenju vremena od nastanka ideje do gotovog proizvoda uz smanjenje proizvodnih troškova i povećanje kompleksnosti proizvoda, dovelo je do razvoja potpuno novog proizvodnog koncepta nazvanog aditivna proizvodnja. Glavna karakteristika aditivne proizvodnje je dodavanje materijala, najčešće sloj po sloj, do izrade komponente blizu konačnih dimenzija (engl. near net shape) ili do konačnih dimenzija (engl. net shape). Takav način omogućuje izradu komponenti vrlo složene geometrije koje bi konvencionalnim postupcima izrade bilo vrlo teško ili nemoguće izraditi [1]. Razvijeno je mnogo aditivnih postupaka primjenjivih za različite materijale, posebice polimere. Također, zbog izraženog potencijala da odgovori zahtjevima tržišta, značajna je i aditivna proizvodnja metala čiji su razvoj i mogućnosti primjene u zadnje vrijeme zaokupili velik dio znanstvene zajednice.

Glavne prednosti aditivne proizvodnje metala su smanjenje vremena izrade, troškova i gubitaka materijala. Suprotno od aditivnih, konvencionalni postupci zahtijevaju međukorake kao što su proizvodnja specifičnih uređaja poput alata, kalupa ili naprava, podešavanje strojeva, izmjena alata i slično. Aditivnom proizvodnjom moguće je dobiti gotov proizvod direktno iz 3D CAD modela [1]. Kod izrade metalnih dijelova složene geometrije, aditivni postupci imaju zavidnu poziciju u odnosu na konvencionalne procese izrade. U automobilskoj i zrakoplovnoj industriji omogućuju izradu lakših dijelova i dobivanje boljih karakteristika što direktno utječe na manju potrošnju goriva i manje troškove. Također omogućuju izradu sklopova iz jednog dijela smanjujući time broj pojedinačnih dijelova. Mogućnost potpune automatizacije procesa aditivne proizvodnje jedna je od značajnih prednosti koja je omogućila primjenu u zrakoplovnoj industriji, autoindustriji, industriji izrade alata itd. Naime, unatoč tome što program za CNC stroj također može biti automatski generiran iz CAD modela, za dijelove složene geometrije potrebno je nekoliko prihvata obratka čime se povećava vrijeme rukovanja, broj stezanja i proces umjeravanja nakon prihvata. To konvencionalne postupke čini inferiornijim u odnosu na aditivne [2].

2. ADITIVNA PROIZVODNJA ELEKTRIČNIM LUKOM I ŽICOM

Sve prisutniji postupak proizvodnje metala je aditivna proizvodnja električnim lukom i žicom (engl. Wire and Arc Additive Manufacturing, WAAM). Postupak se temelji na taloženju kapljica rastaljenog materijala u slojevima čineći tako stijenku komponente (tzv. zid). Načelno sličan procesu zavarivanja, WAAM postupak, kao izvor energije, koristi električni luk te, obično, robota koji omogućuje automatsko gibanje pištolja za zavarivanje. Ostatak opreme uključuje uobičajenu opremu za primijenjeni postupak zavarivanja te, možebitno, razne manipulatore i dodatne uređaje poput šatora ili komore sa zaštitnom atmosferom te valjka za valjanje slojeva s ciljem poboljšanja mikrostrukture [3]. Budući da WAAM postupak koristi električni luk za taljenje dodatnog materijala, moguće je primijeniti niz različitih elektrolučnih postupaka zavarivanja. Zbog mogućnosti automatizacije te kontinuiranosti procesa, uglavnom se koriste TIG postupak, zavarivanje plazmom, a naročito MIG/MAG postupak. Naime, kod MIG/MAG postupka žica dodatnog materijala istovremeno je i elektroda, a njena koaksijalnost s pištoljem za zavarivanje olakšava određivanje putanje alata. Osim toga,

MIG/MAG postupkom moguće je ostvariti višestruko veći depozit u odnosu na TIG i plazma postupak te je stoga najčešći odabir za aditivnu proizvodnju električnim lukom i žicom.

Osnovna prednost postupka aditivne proizvodnje električnim lukom i žicom je mogućnost automatizirane proizvodnje komponenata složene geometrije. Na taj se način vrijeme proizvodnje značajno skraćuje uslijed eliminacije svih pripremno-završnih vremena i vremena za manipulaciju pri izradi proizvoda spajanjem više dijelova. Također, u odnosu na konvencionalne postupke obrade odvajanjem čestica, ostvarive su značajne uštede materijala jer se konačni proizvod može izraditi uz malu ili nikakvu količinu otpadnog materijala. Omjer volumena početnog sirovca V_i i volumena konačnog proizvoda V_f, zorno prikazan na slici 1., ključan je kriterij za odabir proizvodne tehnologije. Naziva se *BTF* omjer (engl. Buy To Fly), a definiran je izrazom [2]:

$$BTF = \frac{V_i}{V_f} \tag{1}$$

BTF omjer pokazuje koliko je puta veći volumen utrošen za izradu završnog proizvoda u odnosu na volumen samog proizvoda, stoga vrijedi:

$$1 < BTF < \infty \tag{2}$$

U idealnom slučaju *BTF* omjer jednak je jedinici što znači da je volumen sirovca jednak volumenu završnog proizvoda, odnosno da je volumen otpadnog materijala jednak nuli. Postupkom aditivnom proizvodnje električnim lukom i žicom moguće je izraditi velike proizvode kompleksne geometrije uz *BTF* omjer manji od 1,5 što je, za konvencionalne postupke obrade odvajanjem čestica, neizvedivo [2].



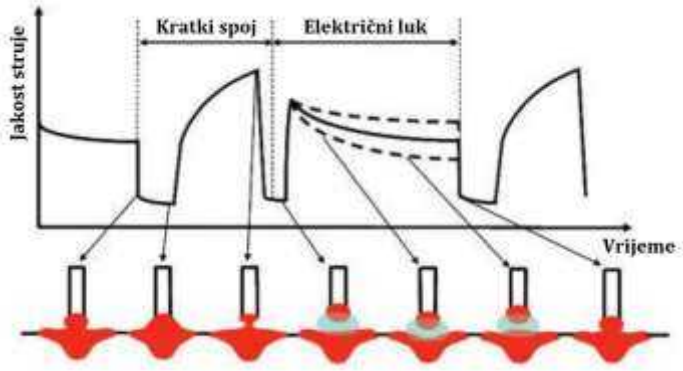
Slika 1. Shematki prikaz iskoristivosti materijala kod WAAM postupka [3]

Kao i drugi postupci proizvodnje, aditivna proizvodnja ima ograničenja u svojoj primjeni. Jedan od nedostataka je kvaliteta površine koja utječe na dimenzije i kvalitetu proizvedenog dijela. Kvaliteta površine funkcija je nekoliko ključnih parametara među kojima su stabilnost procesa zavarivanja, stacionarnost parametara, kvaliteta plinske

zaštite, pojava rasprskavanja, količina i viskoznost taline i drugi. Drugo ograničenje WAAM postupka vezano je za zaostala naprezanja i deformacije proizvoda. Uslijed velikog unosa topline i brojnih temperaturnih ciklusa nastaju velika naprezanja u materijalu [4]. Nakon uklanjanja stezaljki, dio tih naprezanja se oslobađa kroz deformacije, a dio ostaje kao zaostalo naprezanje. Deformacije negativno utječu na postizanje traženih dimenzija, a kompenziraju se povećanim BTF omjerom što WAAM postupak čini manje atraktivnim. S druge strane, zaostala naprezanja umanjuju nosivost konstrukcije i povećavaju vjerojatnost nastanka pukotina. Većina spomenutih ograničenja može se ublažiti uporabom suvremenih modificiranih inačica MAG postupka te pomno odabranim područjem parametara.

3. OSNOVE MAG CBT POSTUPKA

Uobičajeno područje parametara zavarivanja pri upotrebi konvencionalnog MAG postupka za aditivnu proizvodnju električnim lukom i žicom spada u područje prijenosa metala kratkim spojevima. Takav način prijenosa metala pogodan je zbog niskog unosa topline i stvaranja taline niske viskoznosti. Brzo hlađenje i skrućivanje taline olakšava slaganje slojeva pod različitim kutovima, čak i horizontalno [5]. Ipak, konvencionalni prijenos metala kratkim spojevima karakterizira izrazita nestacionarnost procesa uzrokovana naizmjeničnim uspostavama i prekidima električnog luka. Takva nestacionarnost, uz nedovoljnu kontrolu stabilnosti, često uzrokuje intenzivno rasprskavanje metalnih kapljica i grubu geometriju slojeva [6].



Slika 2. Načelo rada MAG CBT postupka [7]

Kako bi se nadišli nedostaci konvencionalnog načina prijenosa metala kratkim spojevima, razvijena je modificirana inačica MAG postupka, MAG CBT. Prijenos kapljice metala kod MAG CBT postupka (engl. Controlled Bridge Transfer) odvija se isključivo pomoću površinske napetosti čime je rasprskavanje gotovo u potpunosti eliminirano. Načelo rada MAG CBT postupka prikazano je na slici 2. Precizno predviđanje trenutka odvajanja kapljice i ponovne uspostave električnog luka pomoću praćenja promjene napona luka, omogućilo je da se, netom prije tog trenutka, jakost struje naglo smanji te tako osigura prijenos kapljice silama površinske napetosti [7]. Ipak, odvajanje kapljice može varirati zbog utjecaja različitih čimbenika kao što su duljina slobodnog kraja žice, brzina zavarivanja, položaj zavarivanja i slično. Kako bi se izbjegao utjecaj navedenih čimbenika, jakost struje zavarivanja podešava se optimalno prema varijabilnom parametru, naponu električnog luka. Na takav je način moguće upravljati prijenosom metala za vrijeme kratkog spoja i stabilizirati električni luk. Kontrolom stabilnosti

osigurava se ujednačenost geometrije zavara što ima osobitu važnost kod aditivne proizvodnje. Naime, uslijed slaganja slojeva jedan na drugi, svako značajnije geometrijsko odstupanje prethodnog sloja uzrokuje nestabilnost električnog luka na tom mjestu prilikom izrade sljedećeg sloja. Ta nestabilnost rezultira još većim geometrijskom odstupanjem te se tako nepravilnost multiplicira svakim sljedećim slojem. Stoga je stacionarnost procesa i mogućnost korekcije eventualnih geometrijskih nepravilnosti prethodnog sloja iznimno važna karakteristika MAG CBT postupka koja ga čini vrlo prikladnim za aditivnu proizvodnju električnim lukom i žicom.

4. EKSPERIMENTALNI RAD

U eksperimentalnom dijelu rada određena je odgovarajuća tehnologija te optimalno područje parametara za aditivnu proizvodnju ugljičnog čelika električnim lukom i žicom pomoću MAG CBT postupka. Za izradu uzoraka korišten je dodatni materijal oznake G 42 4 C/M 3Si1 prema HRN EN ISO 14341 A promjera 1,2 mm. Kemijski sastav korištene žice prikazan je u tablici 1, a mehanička svojstva čistog metala zavara u tablici 2. Zaštitni plin bila je mješavina 82 % Ar i 18 % CO_2. Kako bi se osigurala dostatna plinska zaštita, protok plina je iznosio 22 l/min. Kao podloga odabrana je ploča debljine 20 mm od ugljičnog čelika oznake S235 prema HRN EN 10025-2. Zavarivanje je provedeno pomoću izvora struje DAIHENVARSTROJ Welbee P500L.

Tablica 1. Kemijski sastav žice G 42 4 C/M 3Si1 [8]

Kemijski element	C	Mn	Si	Cu	Fe
Maseni udio, %	0,06 – 0,13	1,4 – 1,6	0,7 – 1	≤ 0,3	ostatak

Tablica 2. Mehanička svojstva metala zavara za žicu G 42 4 C/M 3Si1 [8]

R_{eL}, MPa	**R_m, MPa**	**A_5, %**
> 430	500 – 640	> 22

Pri zavarivanju slojeva posebna je pažnja pridana kontroli međuprolazne temperature čija vrijednost nije prelazila 100 °C. Temperatura je mjerena na posljednjem sloju pomoću infracrvenog termometra Fluke IR Thermometer. S ciljem skraćenja vremena izrade, nakon zavarivanja svakog sloja izvršeno je hlađenje uzoraka komprimiranim zrakom. Osim temperature, mjerena je i visina prirasta slojeva. Mjerenje je izvršeno pomičnim mjerilom u tri točke. Prirast visine za neki sloj izračunat je kao prosjek triju izmjerenih vrijednosti.

Pištolj za zavarivanje postavljen je vertikalno u odnosu na podlogu, tj. zavarivanje je izvršeno neutralnom tehnikom rada kako je prikazano na slici 3. Slobodni kraj žice pri zavarivanju oba uzorka iznosio je 10 mm.



Slika 3. Eksperimentalni postav [8]

Izrađena su dva uzorka s različitim unosima topline prema prikazanom u tablici 3. Kako bi se zadržala stabilnost procesa dobivena odabirom optimalnih vrijednosti jakosti struje, varijabilnost unosa topline među uzorcima ostvarena je samo promjenom brzina zavarivanja. S ciljem ostvarivanja ujednačene visine slojeva od početne do završne točke zavarivanja, zavarivanje slojeva vršeno je naizmjeničnom promjenom smjera.

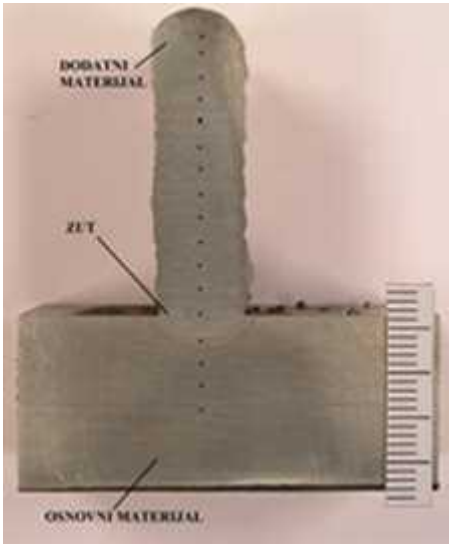
Tablica 3. Parametri zavarivanja [8]

	Prosječna jakost struje, A	**Prosječni napon, V**	**Brzina zavarivanja, cm/min**	**Prosječni unos topline, kJ/cm**
Uzorak 1	167	20,2	25	6,4
Uzorak 2	165	20	30	5,3

Nakon završetka zavarivanja uzorci su podvrgnuti makroanalizi, ispitivanju tvrdoće i statičkom vlačnom pokusu. Uzorci su najprije izrezani tračnom pilom te potom glodanjem odnosno brušenjem dovedeni do konačnih dimenzija. Iz svakog uzorka izrađena je po jedna epruveta za statički vlačni pokus te dva makroizbruska.

Ispitna površina na makroizbruscima 1A i 2A udaljena je 15 mm od ruba uzorka 1 odnosno uzorka 2. Analogno, ispitna površina na makroizbruscima 1B i 2B udaljena je 35 mm od ruba. Različite udaljenosti ispitnih površina određene su s ciljem utvrđivanja postoji li, uslijed razlika u brzini odvođenja topline, značajna razlika u strukturi i svojstvima segmenta koji je bliže sredini uzorka u odnosu na njegove krajnje rubove.

Mjerenje tvrdoće uzoraka izvršeno je metodom po Vickersu (HV10) u metalu zavara (zidu), zoni utjecaja topline te osnovnom materijalu (podlozi). Mjerenje se provodilo vertikalno od vrha prema podlozi na svakom uzorku. Razmak između prve dvije mjerne točke iznosio je 1 mm kako bi se dobilo više izmjerenih vrijednosti u završnim slojevima gdje je uočena drugačija mikrostruktura od drugih slojeva. Međusobni razmaci između ostalih mjernih točaka su 3 mm. Dakle, na svakom je makroizbrusku provedeno sveukupno 17 mjerenja tvrdoće. Pri tome valja naglasiti da se prvih 13 mjerenja odnosi na metal zavara (zid), a zadnja 4 materijal podloge.



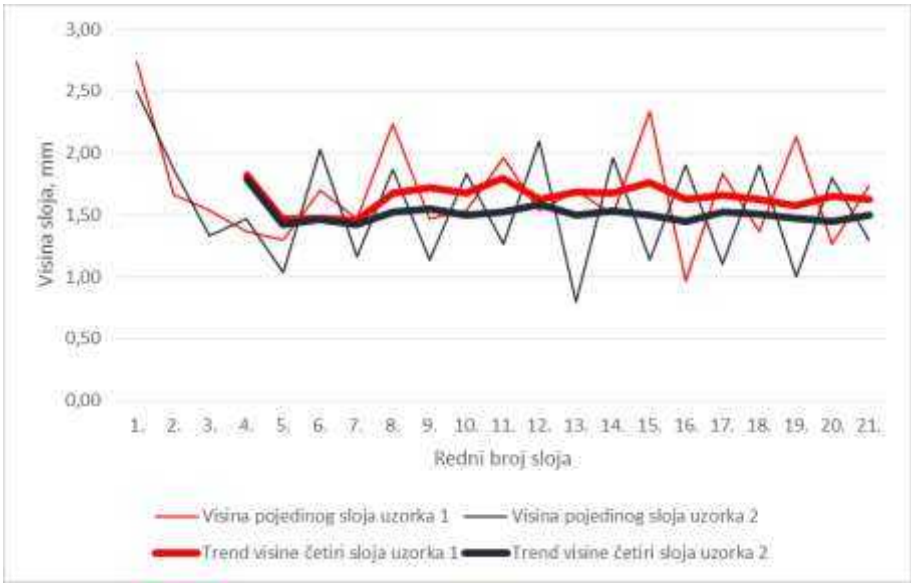
Slika 4. Mjerne točke za mjerenje tvrdoće [8]

Epruvete za statički vlačni pokus izrađene su iz središnjeg dijela uzoraka. Dimenzije epruveta određene su prema normi ISO 6892-1.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Mjerenje visine sloja

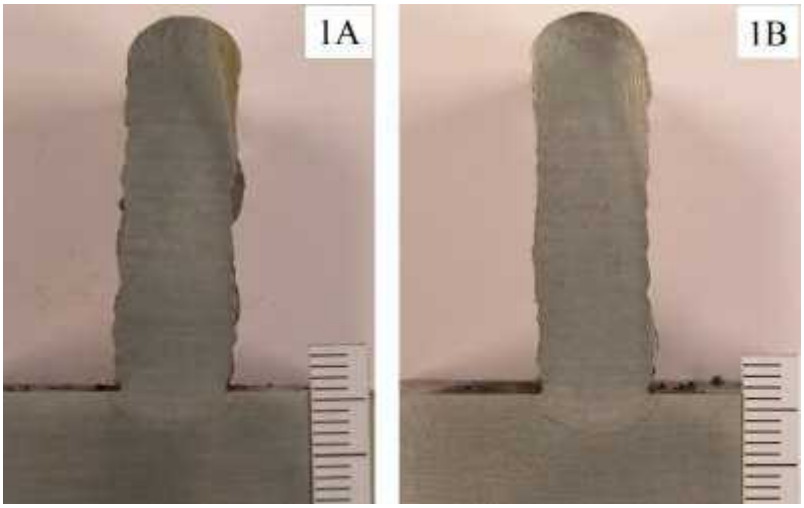
Nakon svakog nanesenog sloja izmjerena je visina na prethodno opisani način. Dijagram na slici 5. prikazuje izmjerene vrijednosti visina za pojedini sloj. Kod oba uzorka mogu se uočiti dva karakteristična područja visina slojeva. Prvo područje odnosi se na prvih pet prolaza koje predstavljaju potporne slojeve kako je prikazano na slici 1. To je područje obilježeno velikim brzinama hlađenja nakon zavarivanja te visokim stupnjem miješanja materijala podloge i žice te, stoga, značajnom varijacijom visine prolaza. Drugo se područje odnosi na više slojeve čija visina naizmjenično varira oko stabilne vrijednosti prikazane na slici 5. trendom visine četiri sloja. Variranje visine slojeva pripisuje se naizmjeničnom smjeru zavarivanja slojeva. Naime, očigledno je da vertikalni položaj pištolja za zavarivanje nije jamčio potpunu simetričnost što je uzrokovalo ovisnost parametara zavarivanja o smjeru zavarivanja sloja. Posljedično, varijabilnost parametara zavarivanja rezultirala je varijabilnošću geometrije slojeva. Također, jasno se može uočiti korelacija između visine slojeva i brzine zavarivanja odnosno unosa topline pri zavarivanju uzoraka, kod uzorka 1 s višim unosom topline, ostvarena je veća prosječna visina sloja.



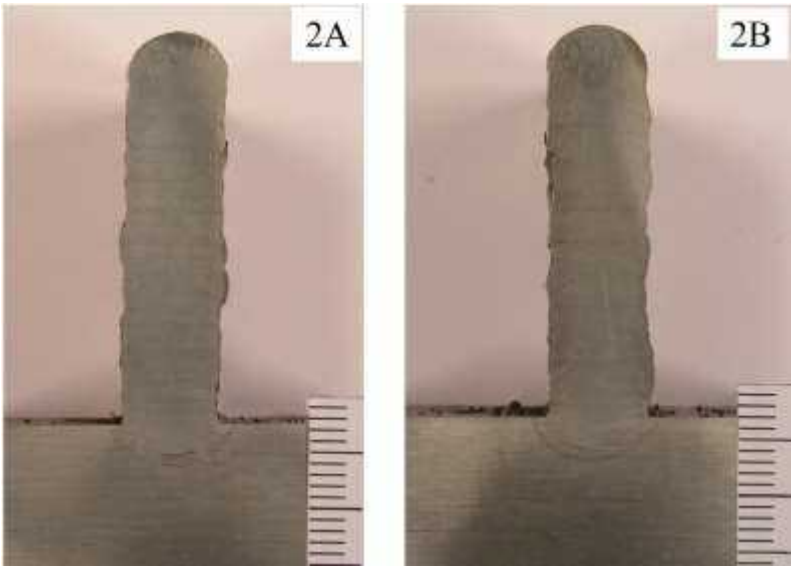
Slika 5. Grafički prikaz izmjerenih vrijednosti visina za pojedini sloj

5.2. Makroanaliza

Na makroizbruscima prikazanima nisu uočene nikakve nepravilnosti ni uključci kao što je vidljivo na slikama 6. i 7. Geometrija uzoraka je pravilna s ujednačenom širinom i malom valovitošću. Struktura svakog uzorka je sitnozrnata zbog normalizacije koja nastupa nakon svakog sljedećeg prolaza. Tek se kod završnih prolaza uzoraka primjećuje nešto grublja struktura zbog izostanka daljnjeg unosa topline koji bi doveo do djelomične normalizacije.



Slika 6. Makroizbrusci uzorka 1

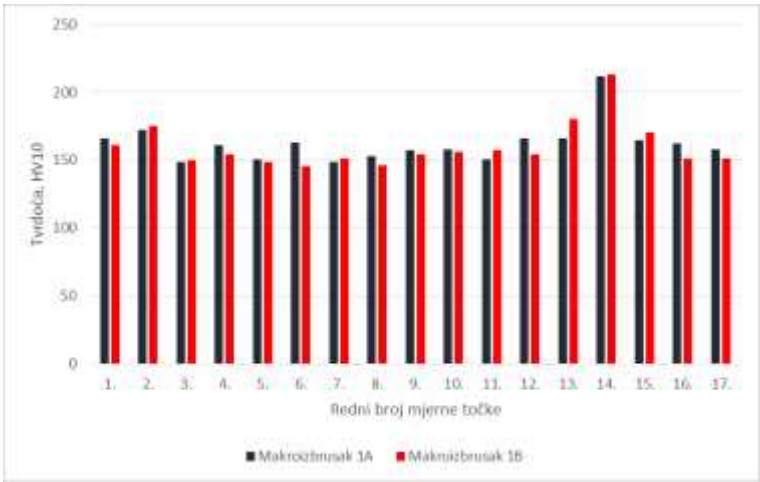


Slika 7. Makroizbrusci uzorka 2

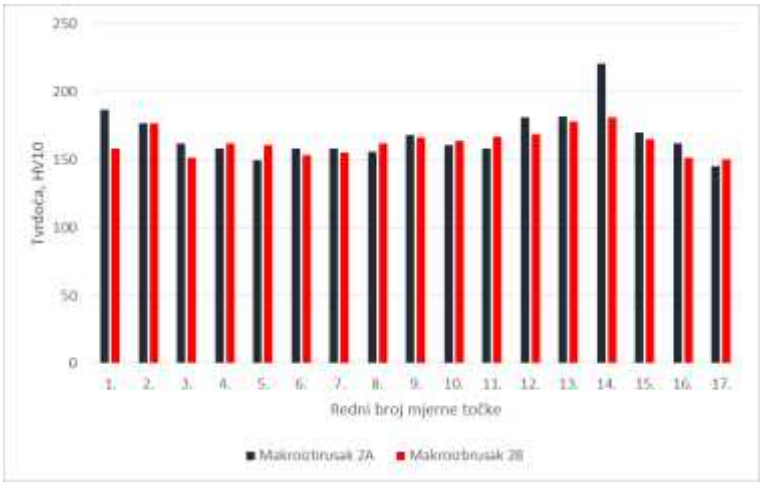
5.3. Mjerenje tvrdoće

Analizom rezultata uočavaju se blago povišene vrijednosti tvrdoće u završnim slojevima (prve dvije mjerne točke) što korelira uočenoj gruboznatoj mikrostrukturi u tom području. Među tvrdoćama slojeva u središnjem dijelu (3. – 12. mjerna točka) nisu zapažena nikakva značajna odstupanja. Sljedeće uočeno povišenje tvrdoće uočeno je tek kod prvog potpornog sloja (13. mjerna točka) te u podlozi u području zone utjecaja topline (14. mjerna točka).

Na makroizbruscima istog uzorka nisu uočena nikakve značajne razlike među izmjerenim vrijednostima tvrdoće kako potvrđuju dijagrami na slikama 8. i 9.

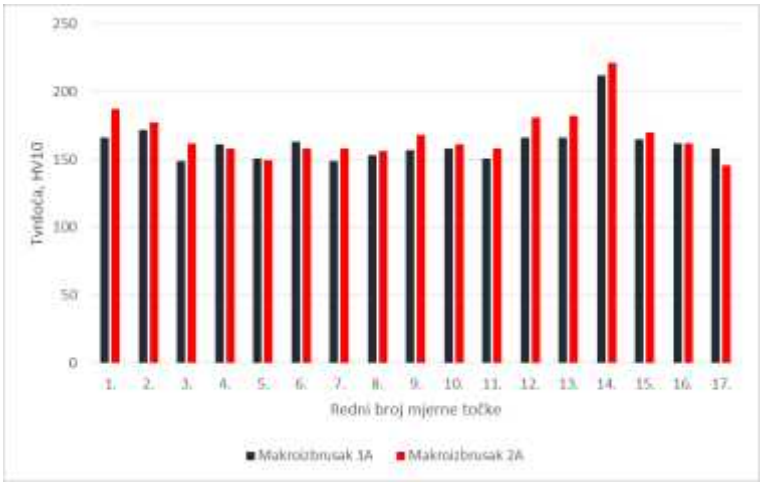


Slika 8. Izmjerene vrijednosti tvrdoće na makroizbruscima uzorka 1

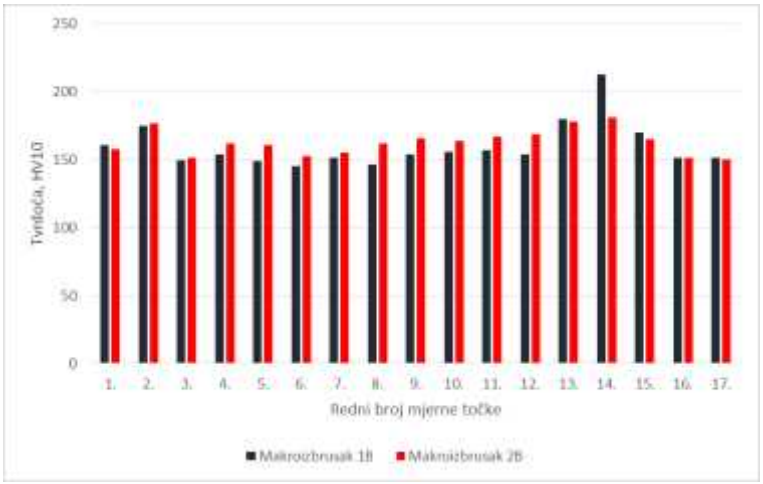


Slika 9. Izmjerene vrijednosti tvrdoće na makroizbruscima uzorka 2

Usporedbom tvrdoća među makroizbruscima s istim položajem ispitne površine na uzorcima 1 i 2 nisu uočene značajne razlike u izmjerenim vrijednostima što je vidljivo na dijagramima na slikama 10. i 11. Unatoč većem unosu topline kod uzorka 1 te, shodno tome, intenzivnijem i bržem hlađenju, nisu zabilježene povećane vrijednosti tvrdoće koje bi sugerirale da nastala mikrostruktura sadržava više tvrdih faza kao što su martenzit i bainit. Naime, uslijed višestruke toplinske obrade, dolazi do popuštanja i rastvaranja tvrdih faza što rezultira nižim vrijednostima tvrdoće.



Slika 10. Izmjerene vrijednosti tvrdoće na makroizbruscima udaljenim 15 mm od ruba



Slika 11. Izmjerene vrijednosti tvrdoće na makroizbruscima udaljenim 45 mm od ruba

5.4. Statički vlačni pokus

Rezultati statičkog vlačnog pokusa kod oba su uzorka vrlo slični kako prikazuje tablica 4. Ako se rezultati usporede mehaničkim svojstvima žice u tablici 2, vidljivo je da je zadovoljena istezljivost, dok su vlačna čvrstoće i granica razvlačenja nešto niže od garantiranih vrijednosti za čisti metal zavara. Razlog tome leži u višestrukoj toplinskoj obradi i vrlo sporom hlađenju što je rezultiralo pojavom mikrostukturnih faza kao što su ferit i perlit koje imaju relativno niske vrijednosti čvrstoće.

Tablica 4. Rezultati statičkog vlačnog pokusa [8]

	$R_{p0,2}$, MPa	R_m, MPa	A_5, %
Uzorak 1	365	482	26,7
Uzorak 2	369	488	25,1

6. ZAKLJUČCI

- MAG CBT postupak se ocjenjuje kao primjenjiv za aditivnu proizvodnju električnim lukom i žicom uslijed povećane stabilnosti procesa, a potom i ujednačenosti geometrije slojeva te relativno male valovitosti.
- Stabilnost MAG CBT procesa rezultirala je homogenom mikrostrukturom i mehaničkim svojstvima po presjeku uzoraka.
- Povećanje unosa topline od 20 % nije značajno utjecalo na promjene mehaničkih svojstava niti geometriju slojeva.
- Daljnja istraživanja bit će usmjerena na ispitivanje primjenjivosti MAG CBT postupka za aditivnu proizvodnju električnim lukom i žicom drugih materijala kao što su nehrđajući čelici te legure nikla i aluminija. Također, podrobnije će se ispitati utjecaj unosa topline na mehanička svojstva, te će se ispitivanje utjecaja proširiti i na niz drugih parametara kao što je, na primjer, vrsta zaštitnog plina.

REFERENCES

[1] Ding D., Pan Z., Cuiuri D., Li H., Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests, International Journal Advanced Manufacturing Technology, 1-2, pp. 465-481, (2015).

[2] Martina F., Williams S., Wire+arc additive manufacturing vs. traditional machinig from solid: a cost comparation, Welding Engineering and Laser Processing Centre, version 1.0, 2015, Cranfield University

[3] Busachi A., Erkoyuncu A. J., Martina F., Ding J., Designing a WAAM Based Manufacturing System for Defence Applications, Procedia CIRP 37: Elsevier, pp. 48-53, (2015).

[4] Ding J., Colegrove P. A., Mehnen J., Ganguly S., Sequeira Almeida P. M., Wang F., Williams S. W., Thermo-mechanical analysis of wire and arc additive layer manufacturing process on largemulti-layer parts, Computational Materials Science, 50, pp. 3315–3322 (2011).

[5] Williams, S. W., Martina F., Addison A. C., Ding J., Pardal G., Colegrove P., Wire + Arc Additive Manufacturing, Materials Science and Technology, 32, pp. 641-647, (2016).

[6] Sequeira Almeida P. M., Williams S., Innovative process model of Ti 6Al 4V additive layer manufacturing using cold metal transfer (CMT), Proccedings, Austin: University of Texas, 21st Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium, pp. 25–36. (2010).

[7] Era T., Ide A., Uezono T., Ueyama T., Hirata Y., Controlled bridge transfer (CBT) gas metal arc process for steel sheet joining, Welding International, 27, pp. 268-273, (2013).

[8] Torer I., Primjena MAG CBT postupka za aditivnu proizvodnju električnim lukom i žicom [diplomski rad], Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, (2017).

ANALYSIS OF WOODEN BASED HYBRID BEAMS

Gorazd Fajdiga[1], **Aljaž Kovačič**[1], **Barbara Šubic**[2]

[1] University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, Slovenia
[2] M Sora d.d., Trg Svobode 2, 4226 Žiri, Slovenia

Abstract

As the architectural design in the last years shifted towards large dimensions of windows, often covering multiple storeys of the building, the resistance of window frames to wind-induced pressure loads is becoming more important than ever. Although wood has many beneficial properties compared to metals, its stiffness and strength are lower in comparison. The goal of this research was to improve the bending stiffness and load-bearing capacity of wooden window beams in big-sized windows, with heights of three meters or more. Therefore, to improve the performance of window frames, hybrid composition of wood with stiffer reinforcements is currently extensively studied. Hybrid beams with different cross-sections were experimentally analysed to define bending stiffness and load-bearing capacity improvement, compared to unreinforced wooden beams, normally used for window production. Investigations and optimisations of the reinforced hybrid beams can be substantially accelerated with parametrical computer simulations. In this study, the computer models, which were verified and validated based on experimental results, were developed which would allow for computational evaluation of different reinforcement designs in individual window members, as well as complete window frames.

Keywords*: hybrid beams, wooden windows, experimental and numerical analysis.*

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

1. INTRODUCTION

Wooden windows are often demanded in national renovation schemes of public and private buildings, but are also often used as an architectural element for prestige private houses [1]. Wooden windows with height of over 3.5 m, with slim profiles (Figure 1), are desired and wooden window industry is in search for innovative solutions how to make such wooden profiles which would limit bending deflections, performed by the wind loads. Many studies have already researched bending stiffness and load-bearing capacity of hybrid beams; experimentally, analytically and/or numerically. In most studies much larger cross sections were used [2,3] and reinforcements were placed on the outside of the wooden element [2,3,4,5]. Hybrid beams used for window production needs to have no visible reinforcements and they are of much smaller dimensions (68 x 84 mm, width x height, is one of the most common).

In the first step of the study, which is also presented here, aluminium compound material was used as reinforcement. The goal of the study was to define how dimensions, position, shape and number of reinforcements affects bending stiffness and load-bearing capacity of the beams. Experimental results were conducted to form a base platform for validation of a numerical model for static and dynamic analysis of hybrid beams. The numerical model will present a strong, useful tool for further scientific analysis as well as for daily practical use in research and development departments of window industry. All decisions (type of adhesive, number and position of reinforcement and choice of material) were made, not only according to mechanical criteria needed, but also with strong emphasis on production feasibility and cost effectiveness.



Fig. 1: Critical vertical member in a window of large dimensions [6]

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Experimental analysis

All scantlings in windows industry are prepared from three or more lamellas (normally each 24 mm high, Figure 2), bonded together. Orientation of wood in lamellas is visible from Figure 2. Applied load was affecting beams in tangential direction (samples A, B and C), except for samples D, where it was affecting wooden grains in radial direction. Several criterions were considered, when defining hybrid beams composition [7].

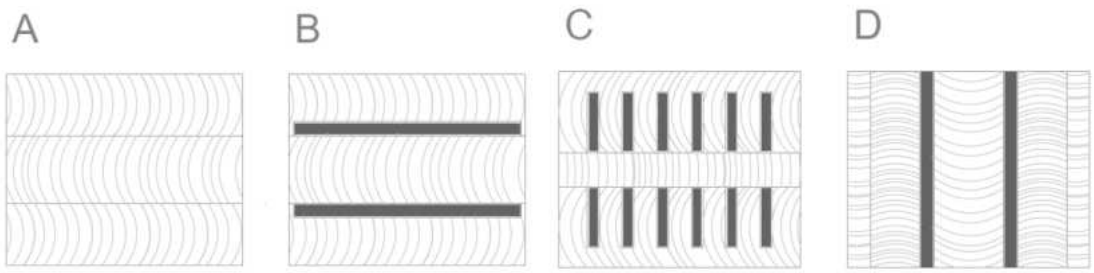


Figure 2: Cross sections of samples A, B, C, D

4-point static bending tests (till failure) were performed using universal servo-hydraulic testing machine Roel Amssler HA 100 (Figure 3). Loading of test samples was controlled in displacement control mode, with rate of actuator movement (stroke) 0.1 mm/s, till failure. In the region between the loads bending moment was constant, shear force was zero and deflection was caused by bending moment only.

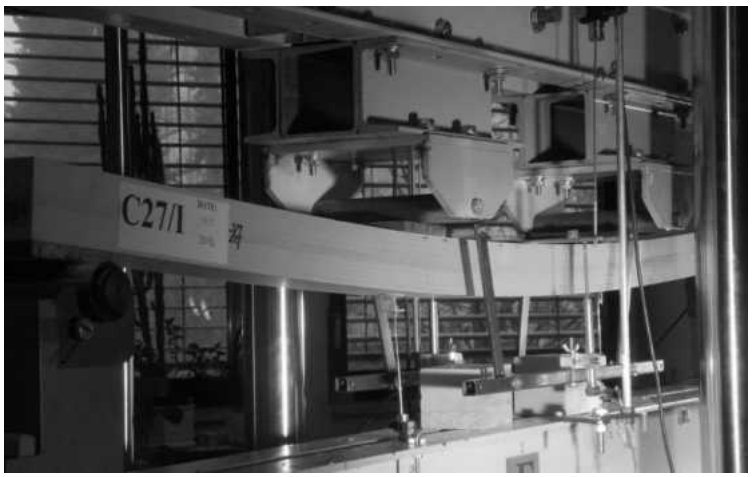


Figure 3: Testing apparatus

On each sample deflections on six points were measured using linear voltage displacement transducers (LVDTs) (Figure 4). Absolute deflection w was calculated as an average value from deflections of LVDTs IND 16 and IND 17 in the midspan. Absolute deflection w1 was calculated, as an average value of LVDTs deflections IND 1 and IND 2, measured below loading points. Relative deflection was calculated as an average value of LVDTs deflections IND 101 ans IND 103. All physical properties (displacements, strains and force P) were measured and recorded by data acquisition system Dewesoft DEWE

2500. The strain of wood was measured with strain gauges placed two on the top surface and two on the bottom surface in the midspan on some samples. The results are presented in [7].

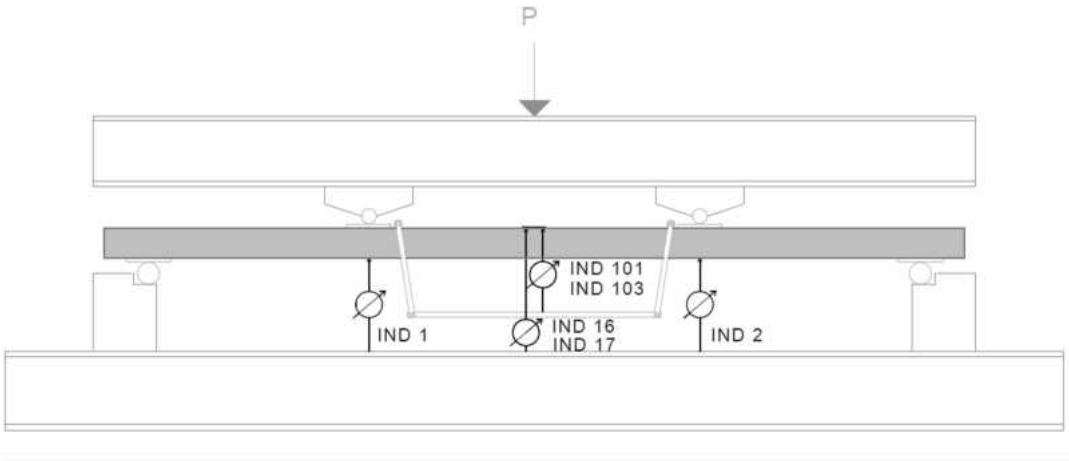


Figure 4: Test configuration

2.2. Numerical analysis

The objective was to verify computer models for numerical analysis of reinforced/composite/hybrid wooden beams for window frames, and to simplify the search for optimal design in future. The models were based on the Finite Element Method (FEM) and built in the commercial software package Abaqus [8].

The numerical finite element (FE) models were initially designed based on the four point bending tests (Figure 3, Figure 4) with intention to enable a direct platform for their validation. Upon validation, the models would allow for variation of the geometrical and material parameters, as well as load cases.

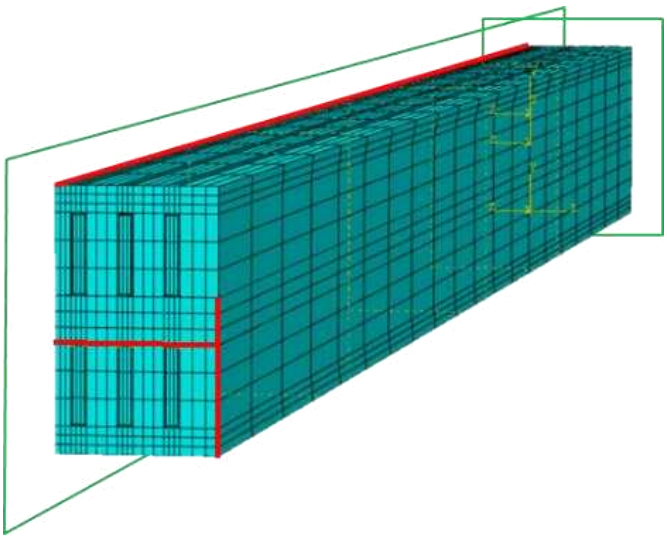


Figure 5: FEM model of wood based hybrid window frame member with two indicated symmetry planes (green frames) and edges with varying mesh density (red lines).

Four different cross-section variations were used in simulations, identical to the ones that were tested experimentally. Symmetry in two directions was taken advantage of in all four cases, see Figure 5.

The cross-sections were modelled in detail for optimal performance. Each model consisted of geometrically accurate wooden parts, reinforcements and adhesive layers of two thicknesses. The adhesive layer that glues reinforcements to wood is thicker because pre-machined gap with more clearance insures a swifter insertion of reinforcements during the production process. On the other hand, the connections between wooden surfaces are very thin due to applied pressure while manufacturing. Solid domains were spatially discretised with structured mesh of hexahedral 3D stress elements.

The wood was modelled as orthotropic elastic material, while isotropic elasticity was used for reinforcements. The adhesive was modelled with element-based and contact-based elastic traction-separation laws for thicker and thinner layers respectively. The input parameters for material models were provided by partnered window manufacturing company M Sora d.d.

As indicated before, symmetric boundary conditions were modelled on two symmetry planes (see Figure 5), and four point bending load case was copied exactly from the experimental setup (Figure 3, Figure 4). The output value of the model was effective beam stiffness, observed solely through the maximum deflection of the beam.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The models were evaluated on two different levels: i) convergence analysis of mesh density's influence on model accuracy and ii) verification of the model through comparison between analytical and numerical results. Validation of the model by correlating numerical and experimental results is planned in the future.

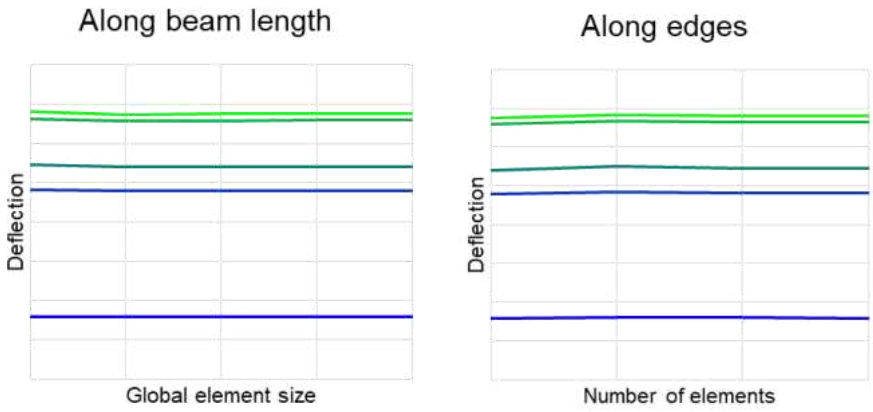


Figure 6: The dependency of mesh density on the performance of the hybrid window frame member model for two different directions in the model: along the beam length (left) and along significant edges in the cross-section (right).

For convergence mesh analysis, the mesh density was varied along the length of the model, as well as along all significant edges of the model's cross-section. Figure 5

displays an example of the mesh for model with cross-section variation C and indicates directions of mesh density variation along the model's length, as well as along the significant edges in the beam cross-section. The results of the convergence analysis show that effect of mesh density on the model's performance is negligible for direction along the beam length (see Figure 6-left), as well as for direction along the significant edges of the cross-section (see Figure 6-right), because the value of maximum beam deflection in both cases varies only slightly with increasing mesh density.

The verification was performed for one model without beam reinforcement and three reinforced beam models, built based on the experimental examples and shown in Figure 7.

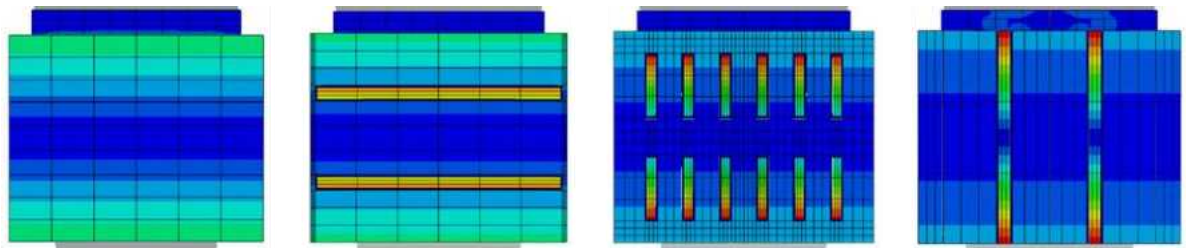


Figure 7: Models of four different cross-section variations with von Mises equivalent stress plots in the hybrid beam model. From left to right: variation A, B, C, and D.

The von Mises equivalent stress plots in the same figure display increased stress values in reinforcements, which indicate that a large portion of load is carried by them. The highest stress values in reinforcements are reached in models C and D, while the lowest stress values can be seen in model B. The model A without reinforcements displays the highest values of stress in wood, while model D displays the lowest. Because of this, the highest stiffness is expected for models C and D, and the lowest stiffness in model with cross-section A.

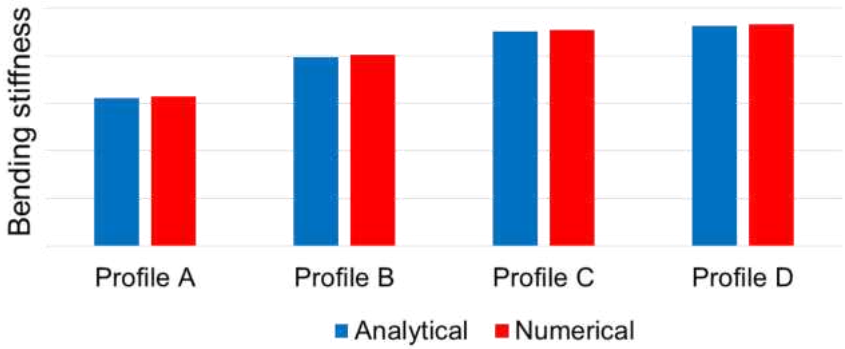


Figure 8: The correspondence of nalytically and numerically obtained effective bending stiffness values for four different cross-sections of hybrid wooden beams demonstrates verification of the numerical model.

This observation corresponds to the numerically obtained estimations of effective bending stiffness of hybrid beams, which are depicted in Figure 8. In addition, very good correspondences between numerically and analytically obtained stiffness values demonstrate that the presented model is verified.

4. CONCLUSION

The verified computer models show that hybrid reinforcement of wooden beams can decrease their deflection for at least 25%. It is therefore suggested as an effective procedure for increasing stiffness in wooden beams, especially in cases with constrained cross-section geometry. In addition, FEM modelling was again found to be an indispensable tool for mechanical evaluation of wood-metal composites.

In the future, different combinations of material models and parameters are foreseen to be included in hybrid beam modelling. Furthermore, the augmentation of the model is envisaged, which would allow for observation of irreversible changes in the material and this way indicate the potential onset of plastification, damage, or failure. Upon validation, the application of presented model to systematic optimisation of reinforcement design is also foreseen in the future.

REFERENCES

[1] http://www.interconnectionconsulting.com/en/industry/6, consulted on 28 Sept 2015.

[2] Borri A., Corradi M., Strengthening of timber beams with high strength steel cords, Composites, Part B, 42, pp. 1480-1491, (2011).

[3] De Luca V., Marano C., Prestressed glulam timbers reinforced with steel bars, Construction and building materials, 30, pp. 206-217, (2012).

[4] Valipour R. H., Crews K., Efficient finite element modelling of timber beams strengthened with bonded fiber reinforced polymers, Construction and building materials, 25, pp. 3291-3300, (2011).

[5] Yang Y.-L., Liu J.-W., Xiong G.-J., Flexural behaviour of wood beams strengthened with HFRP, Construction and building materials, 43, pp. 118-124, (2013).

[6] http://www.m-sora.si/en/company/references, consulted on 10 March 2017.

[7] Šubic B., Fajdiga G., Lopatič J., Bending of wooden based hybrid beams: experimental analysis. Proceedings. World conference on timber engineering, WCTE 2016, pp. 1-8, (2016).

[8] "SIMULIA : Products : Abaqus FEA.," vol. 2011, no. 10.11.

SPECIFICAL PROPERTIES OF 13CrMo4-5 BOILER STEEL

SPECIFIČNA SVOJSTVA KOTLOVSKOG ČELIKA 13CrMo4-5

Valnea Starčević[1], Ivan Opačak[1], Ivan Putnik[1], Ivan Grgić[1], Vlatko Marušić[1], Vladimir Pecić[1], Željko Ivandić[1]

[1] Sveučilište Josipa Jurja Strossmeyera u Osijeku, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu , Trg Ivane Brlić Mažuranić br.2, Slavonski Brod, Hrvatska

Sažetak

Osnovni zahtjev koji se postavlja pred suvremena termoenergetska postrojenja je viši stupanj iskoristivosti. Kao jedan od načina za ispunjavanje postavljenog zahtjeva je povećanje radnih parametara pare, što je uvjetovano primjenom materijala pogodnih za rad na zadanim temperaturama i tlakovima. Materijali koji se primjenjuju u kotlogradnji trebaju ispuniti zahtjeve za kvalitetu koji su definirani s obzirom na uvjete eksploatacije kojima će biti izloženi tijekom svog radnog vijeka, ali jednako tako trebaju biti primjereni za proces proizvodnje. Usporedno s razvojem kotlovskih postrojenja tekao je i razvoj materijala koji se ugrađuju u kotlove. Kao jedan od značajnih predstavnika materijala u kotlogradnji je i niskolegirani toplinski otporni čelik 13CrMo4 - 5. Cilj ovog rada bio je prikazati i analizirati osnovne uzročnike koji su doveli do nastanka i propagacije pukotina na donjoj komori prednjeg zida kotla. Nakon provedenih ispitivanja utvrđen je tip pukotina, a detaljnom analizom i uzroci.

***Ključne riječi**: kotlogradnja, čelik, 13CrMo4-5, indikacije, uvjeti eksploatacije, mehanička svojstva*

Abstract

The basic requirement which is placed in front of modern thermal power plants is a higher degree of utilization rates. As one of the possible way of fulfilling the requirement is to increase steam parameters, which is conditioned by application of materials suitable for work on default temperatures and pressures. Materials used in steam boiler production must fulfill quality requirements, which are defined according to terms of exploitation which will be exposed during his lifespan, but also should be appropriate for the manufacturing process. At the same time, with the development of boiler power plants, development of materials to be installed in boilers has run also. As one of the significant representative of materials in boiler power production is also heat resistant low alloy steel 13CrMo4 - 5. The aim of this paper was to present and analyze main causes which led to the occurrence and propagation of crack on bottom header front wall of crack. After conducted experiments type of cracks is determined, and after detailed analysis causes of cracks.

***Key words:** steam boiler production, steel 13CrMo 4 – 5, indications, terms of exploitation, mechanical properties*

Corresponding author: Valnea Starčević, vstarcevic@sfsb.hr

1. LOW ALLOYED BOILER STEELS IN POWER PLANTS

Due to good mechanical properties, chemical stability and gas corrosion resistance at elevated work temperatures, application of low alloy boiler steels are widely spread in pressure part manufacturing for the purpose of thermal power plant. This type of steel is especially used in thick – section components such as steam pipes and headers. Particularly, these are tubing steels for the cooler section of reheaters and superheaters, and also for membrane waterwalls. [1,2]

Due to a relative low content of carbon in structure (< 0.25 %), low alloy steels are characterized with good weldability. Cr and Mo in a structure are forming special carbides (Mo_2C and Cr_7C_3) which are slowing down creep and rising hardenability, while Mo is preventing embrittlement failure.

Temperature range of application of above - mentioned steel is 450 - 580°C: on higher working temperatures carbides are coagulating, a ferrous matrix is depleting with Mo, which results with lower temperature of recrystallization. Microstructure of low alloy steels is ferritic – perlite structure (in a case of conducted normalization) or bainitic. [2]

One of significant representatives of low alloy boiler steels is 13CrMo 4-5, whose chemical composition is shown in Table 1.

Tab. 1: Chemical composition of 13CrMo4-5 steel [3]

Content of chemical elements in base material [%]											
C	**Si**	**Mn**	**P**	**S**	**Cu**	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**V**	**N**	**Al**
0.140	0.25	0.52	0.006	0.003	0.15	0.93	0.150	0.47	0.005	0.008	0.02
Content of chemical elements in base material [%]											
Nb	**As**	**Sn**	**Ti**	**Co**	**Ca**	**Zr**	**B**	**W**	**Sb**	$C_{EKV.}$	**J factor**
0.006	0.004	0.008	0.003	0.008	0.001	-	0.001	-		0.52	

The delivery condition for mentioned steel is hot rolled seamless steel tube, normalized at 900°C, cooled on air, hardened at 730°C and cooled on air.

2. PROBLEM DESCRIPTION

During the routine MT examination of header – nozzle joint on a bottom header of the front wall of the boiler, large amount of linear indication has been noticed near the welded joint. In spite of fact that inspection certificate for material of headers was valid, it was decided to examine the base materials for headers with the same dimensions (219,1 x 40 x 2 170 mm) from same batch with above mentioned non – destructive examination method according to HRN EN 10893 – 5 standard.

Examination data for conducted MT examination were displayed in Table 2.

Additionaly conducted MT examination of base material of headers outside of welding zone has also shown a large amount of indications, but according to EN ISO 23278 (2009)/AL2X criteria of acceptability for linear indications were satisfied.

Tab. 2: Examination data from magnetic particle testing [3]

EXAMINATION DATA	
Magnetization technique:	YOKE (Alternating)
Extent of examination:	100 % (Except where connections are welded)
Examinated part:	Base material (13CrMo4-5)
Examination procedure:	PMT 1-1E
Strenght of magnetic field:	> 2.4 kA/m
Magnetization time:	3 – 5 s
Prod distance:	140 mm
Step of magnetisation:	50 - 80
Registration limit:	1,5 mm
Illumination equipment:	100 W Lamp,
Distance of illumination equipment:	< 425 mm
Magnetic particles (type):	Black (spray application)
Required condition of examined surface:	Cleaned



Fig. 1: Indications on surface of headers on the whole batch of material

Additionally conducted MT examination of the base material of headers outside of welding zone has also a shown large amount of indications, but according to EN ISO 23278 (2009)/AL2X criteria of acceptability for linear indications were satisfied.

Later, it was tried to remove indications on material by grinding, but without success: indications were still present on surface of material and customer has decided to return them to warehouse and stop working on them (Fig. 2)



Fig. 2: Indications on surface of headers on the whole batch of material

3. EXPERIMENTAL SET - UP

I order to find out possible reasons of the appearance of indications on the surface of the header, first, it was necessary to examine mechanical properties from which header was made – low alloyed steel 13CrMo4 -5. For the purpose of this paper, three-point bending test, tensile test and fracture toughness testing were conducted. From the header 2 170 mm lenght the section of the header was cut in length of 255 mm by saw with intense water cooling during the entire cutting process (Fig. 3).



Fig. 3: A segment of header

Then, a segment of header is reshaped into specimens for above mentioned mechanical testing by milling and grinding. Designation and layout of specimens on the heather is shown at Fig. 4

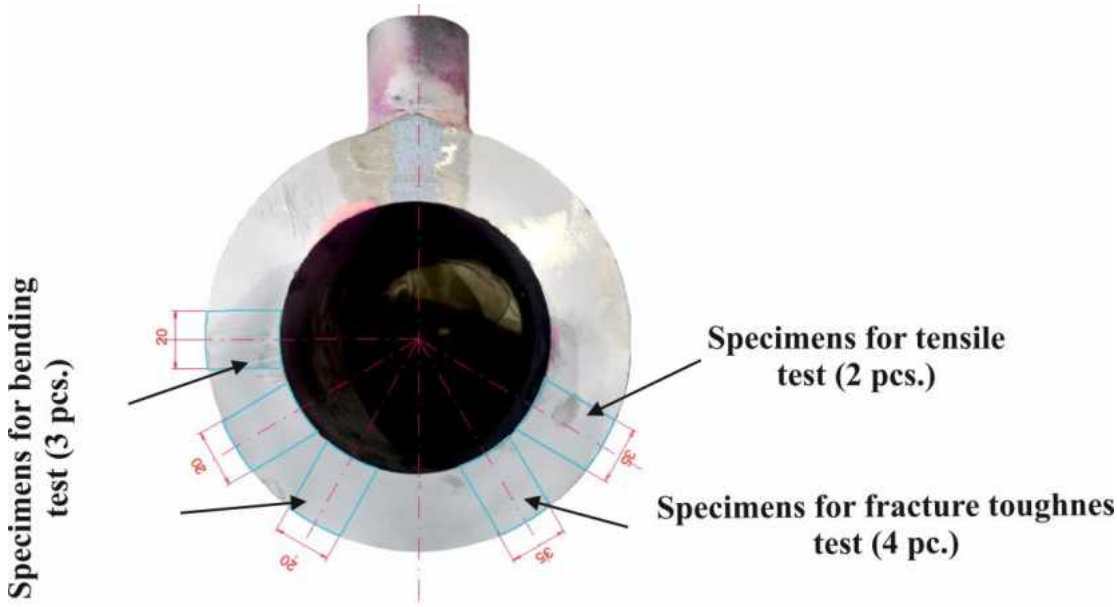


Fig. 4: Designations and layout of specimens on the header [ĐĐ TEP]

4. TENSILE TEST

Tensile testing was performed according to HRN EN 1002 – 1:2001 on two test specimens, dimensions of specimens are standardized according to HRN C.A4.001 standard. The surface of test specimens is polished in order to remove flaws on the surface which can provide stress concentration and cause premature failure of examined specimens. On Fig 5. a) experimental set – up for tensile test was shown, and characteristic design of test specimens for tensile testing was shown on Fig. 5.b).



Fig. 5: a) Experimental set – up for tensile testing, b) test specimen

Test specimens after conducted tensile test were shown at Fig.6. Tensile testing was performed on universal testing machine Amsler 400.



Fig. 6: Specimens after tensile test

Values obtained after conducted tensile test for specimen 1 and specimen 2 are given in Table 3.

Tab. 2: Values of tensile test for examined specimens [4]

Obtained values	Specimen 1	Specimen 2
Maximum force	155 kN	154 kN
Ultimate load	207 kN	216kN
Elongation	30.95 mm	27.24 mm

5. THREE – POINT BENDING TEST

Bend testing was performed in order to assess ductility and/or lack of indications on or near the surface of the test specimen. Testing was performed according to HRN EN ISO 7438:2009. For the purpose of experimental part of paper one specimen was prepared. Specimen was bent on universal testing machine Amsler 400 (Fig. 7)



Fig. 7: Experimental set – up test for three – point bending test

After bending process, next step is a visual inspection of the bent specimen. The aim of visual inspection is to detect discontinuities which open up at the surface of the specimen during the bend testing. Indications may not be apparent till the material is put under load and inspected for discontinuity.

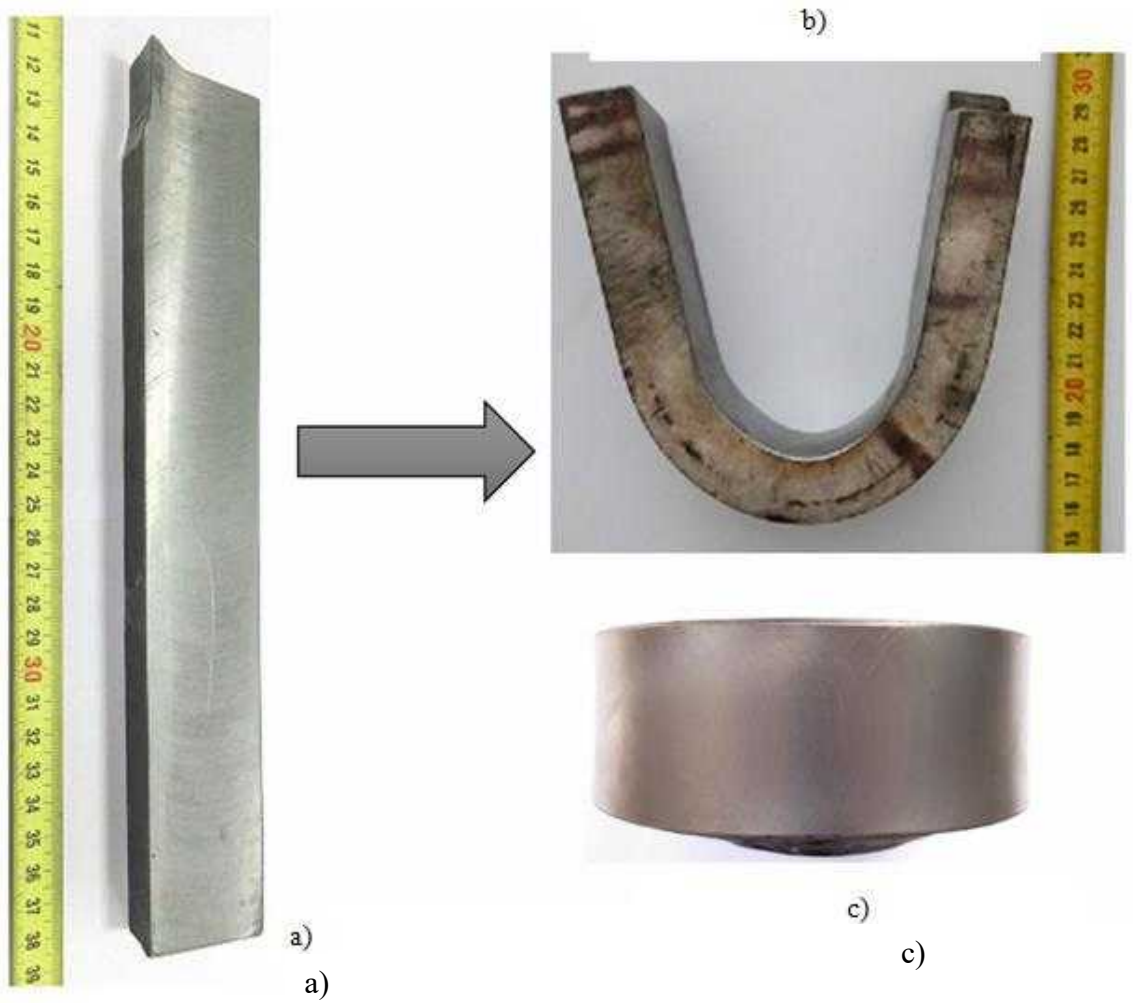


Fig. 8: a) specimen for three – point bending test, b) bent specimen, c) surface of specimen after bending

Visual inspection of the bent specimen is shown in Fig. 8 b) and c). The surface of the specimen is smooth, without any sign of indications, cracks or notches on surface, what is a sign of good ductility of examined material.

6. FRACTURE TOUGHNESS TEST

Fracture toughness testing was performed according to HRN EN ISO 10045 – 1 standard. The examination is conducted on Charpy impact test machine on 8 test specimens with V – notch in the middle: 4 specimens taken from the left side and 4 specimens taken from the right side of a header at room temperature. Experimental set – up for fracture toughness testing was shown at Fig. 9

Fracture toughness test offers two types of results: Quantitative and qualitative. The quantitative result of the impact tests the energy needed to fracture a material and can be used to measure the toughness of the material, while qualitative results are determinating how will material handle under impact load: brittle or ductile. [5]

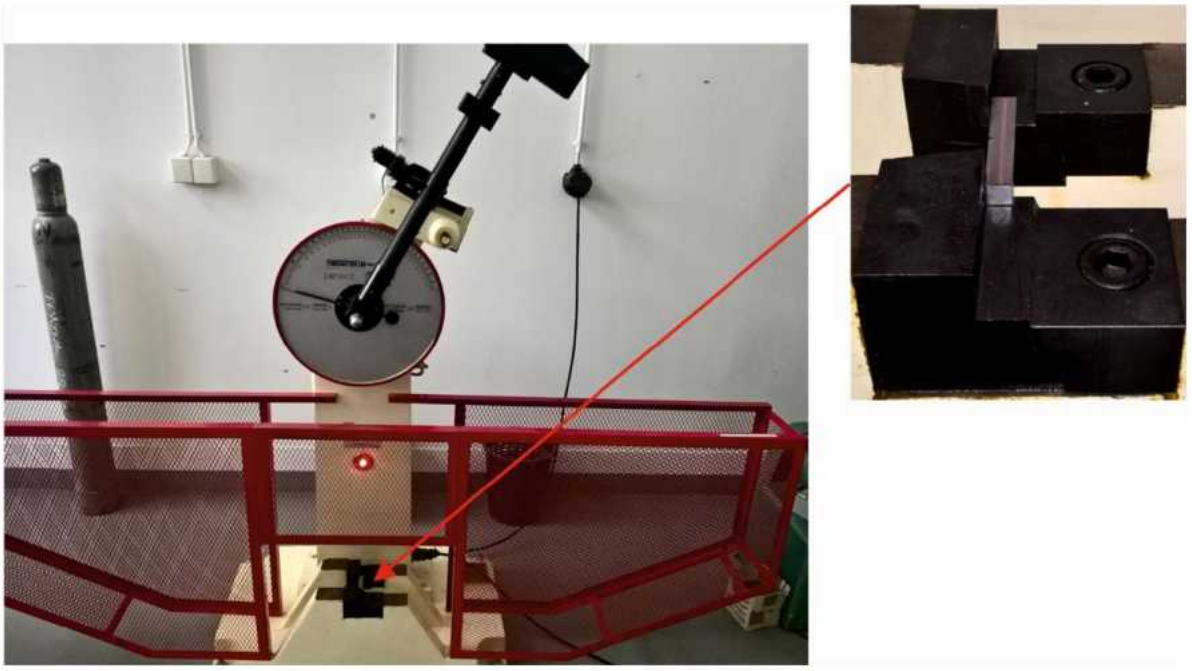


Fig. 9: Experimental set – up for fracture toughness testing

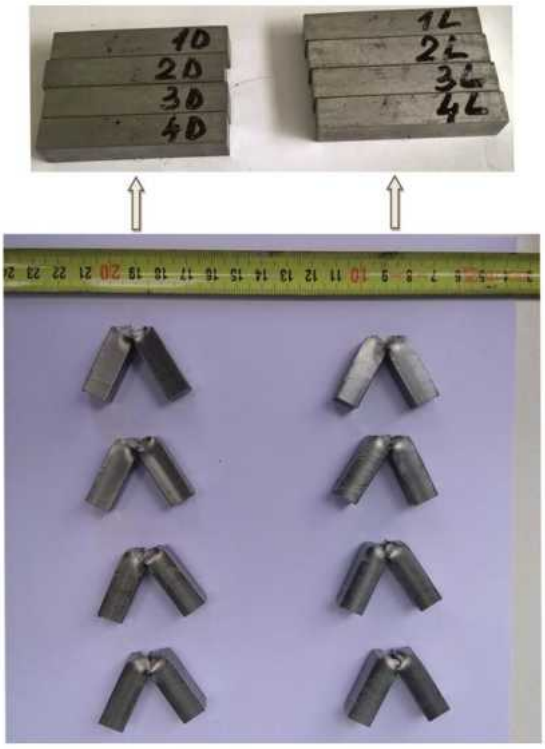


Fig. 10: Specimens after fracture toughness testing (left and right)

Values of fracture toughness testing of examined specimens has been shown and compared at Fig. 11.

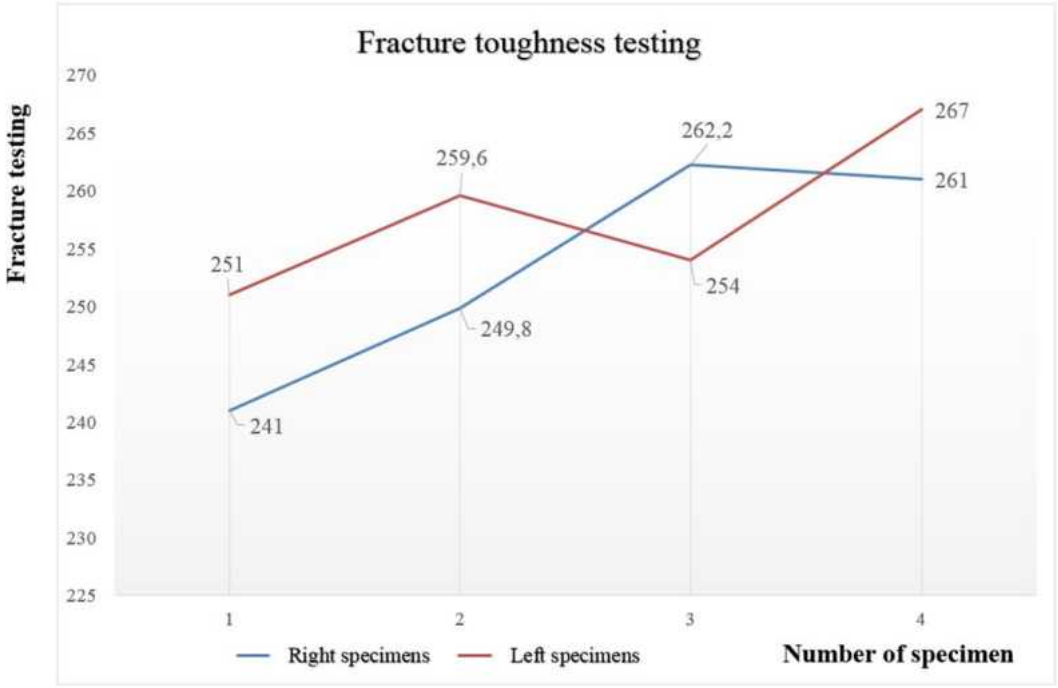


Fig. 11: Comparison of fracture toughness testing values of specimens (left and right)

On Fig. 12 fracture surface of one specimen after fracture toughness testing is shown. The structure of examined low alloy steel is ductile (such as most of the metals), the cross section at place where the Charpy´s pendulum breaks the specimen is highly deformed with dull appearance (i.e. neck of specimen neck down to the point).



Fig. 12: Fracture surface of specimen after fracture toughness testing

7. CONCLUSION

The idea (and aim) of this paper is to examine mechanical properties of header made from low alloy steel 13CrMo4-5. Based on a large number of linear indicions in the weld zone of header – nozzle, joint, it was decided to examine base material outside the welding zone for all headers with same dimensions (219,1 x 40 x 2 170 mm) from the same batch of material.

Magnetic particle testing was performed according to EN 10893 – 5, with extent of examination of 100 %. Large amount of linear indication was also noticed at base material of examined headers. Altrought criteria of acceptability of indications was satisfied according to EN 23278 (2009)/AL2X standard, customer was quite skeptical and examined material was removed from production process.

Based on conducted mechanical testing and results obtained by numerical simulation from [4], it can be concluded that regardless to the many indications on the surface of a material, examined material can be used for a primary purpose (bottom header of front wall in boiler power plant). Indications on the surface of headers are most likely defects occured during the hot rolling process. Also, during the entry controll of material grinding traces are spoted at the surface of material, and it was assumed that there might were visible to bare eye (removed by manufacturer). As it was already spoken, material is safe to use.

In order to remove indications from the surface, examined header have to be grinded on grinding depth higher then depth of indications in material. The price of examined material (13CrMo4 – 5) is quite high, so on that way it is possible to use material for the purpose of similar projects which requires lower thickness of material.

REFERENCES:

[1] Zheng – H., "Heat – resistant steels, microstructure evolution and life assesment in power plants "School of Material Science and Engineering, 1st Edition, 2012.,InTech

[2] Filetin T., Kovačević F., Indof J., "Svojstva i primjena materijala", 1st Edition, 2002., Fakultet strojarstva i badnje, Sveučilište u Zagrebu

[2] Internal documentation of company Đuro Đraković TEP

[4] Grgić I. et al., "Experimental and numeric modeling of tensile and flexure test of 13CrMo4-5 boiler steels"Zbornik radova = Proceedings. Zadar: Hrvatski centar za nerazorna ispitivanja, MTECH 2017, pp., (2017).

[5] Zheng – H., "Heat – resistant steels, microstructure evolution and life assesment in power plants "School of Material Science and Engineering, 1st Edition, 2012.,InTech

[5] Meyers M., Chawla K., Krishan K., "Mechanical behaviours of Material", 2nd Edition, 2009., Cambridge University Press

EXPERIMENTAL AND NUMERICAL MODELING OF TENSILE AND BEND TESTING OF 13CrMo4-5 BOILER STEEL

EKSPERIMENTALNO I NUMERIČKO MODELIRANJE VLAČNOG POKUSA I ISPITIVANJA SAVIJANJA KOTLOVSKOG ČELIKA 13CrMo4-5

Ivan Grgić[1], **Ivan Putnik**[1], **Ivan Opačak**[1], **Valnea Starčević**[1], **Željko Ivandić**[1], **Ivan Samardžić** [1]

[1] Sveučilište Josipa Jurja Strossmeyera u Osijeku, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu , Trg Ivane Brlić Mažuranić br.2, Slavonski Brod, Hrvatska

Sažetak

U radu je prikazano mehaničko ispitivanje na uzorcima iz kotlovskog čelika 13CrMo4-5 te numerička analiza s obzirom na provedeni eksperiment. Prilikom ispitivanja zavara magnetskim česticama na donjoj komori prednjeg zida kotla uočen je značajan broj indikacija (pukotina). U eksperimentalnom dijelu ispitivanja proveden je statički vlačni pokus kako bi se utvrdila osnovna mehanička svojstva ispitnog uzorka. Nakon toga provedeno je ispitivanje savijanjem u tri točke radi utvrđivanja vrijednosti kuta pri kojem će doći do pojave pukotina, odnosno u krajnjem slučaju loma. Radi usporedbe sa rezulatima eksperimentalnih ispitivanja izrađen je 3D model ispitnog uzorka te je provedena numerička analiza metodom konačnih elemenata (MKE). Analizom rezultata postavljene su smjernice za daljnja ispitivanja pod pretpostavkom da će spomenuta ispitivanja u konačnici dati odgovor na tip i uzrok nastajanja pukotina.

***Ključne riječi**: Čelik 13CrMo4-5, mehanička ispitivanja, pukotine*

Abstract

The paper describes mechanical testing on specimens made from 13CrMo4-5 boiler steel and numerical analysis based on conducted experiment. During magnetic particle testing (MT) examination of weld on the bottom header of a front wall of boiler large amount of indications (cracks) were noticed. In the experimental part of paper tension test was conducted in order to determine basic mechanical properties of specimens. After that, bend testing was conducted to determine an angle on which cracks occur, and ultimately fracture. In order to compare obtained results with results obtained experimentally, 3D model of specimens was created, and numerical analysis by finite element method (FEM)was carried out. Analysis of results has given guidance for further examinations, assuming that they will ultimately give an answer on type an incurred cracks.

***Key words:** 13CrMo4 – 5 steel, mechanical testing, cracks*

Corresponding author: Ivan Grgić, igrgic@sfsb.hr

1. MAGNETIC PARTICLE TESTING OF 13CrMo4-5

During MT examination of weld on the bottom header of a front wall of the boiler, a lot of indications (cracks) were noticed, Figure 1., and one of them is shown in Figure 2. [1]. Magnetic particle testing (MT), on Figure 3., is used for surface and undersurface indication detection (approximately up to 6mm deep) on ferromagnetic materials [2], Figure 1[1].

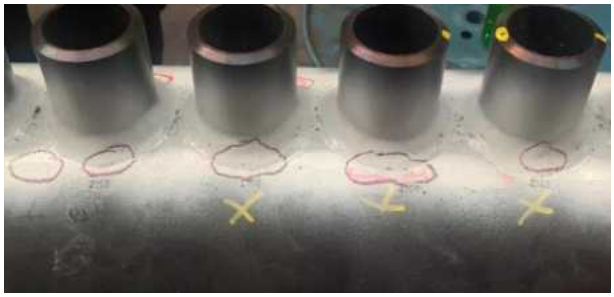


Fig. 1: Marked indications (cracks) [1].

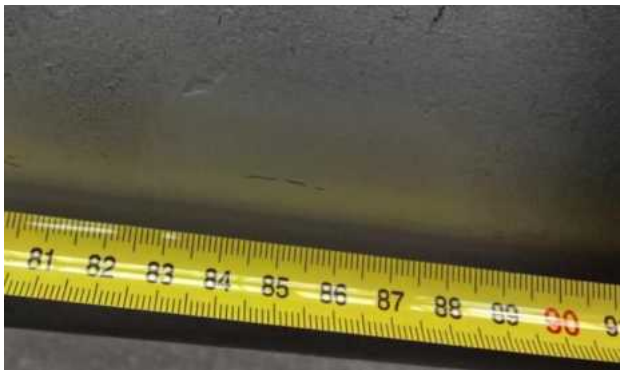


Fig. 2: Indication on 13CrMo4-5 boiler steel pipe [1].

It is based on magnetic induction. A magnetic field is established in a component made from ferromagnetic material. The magnetic lines of force or flux travel through the material, and exit and reenter the material at the poles. Defects such as cracks or voids are filled with air that cannot support as much flux and force some of the flux outside of the part. Magnetic particles distributed over the component will be attracted to areas of flux leakage and produce a visible indication [2].



Fig. 3: Magnetic particle testing of 13CrMo4-5 boiler steel pipe [1].

In order to find out the possible reasons of indication appearance, firstly it was necessary to examine the mechanical properties of 13CrMo4-5 steel from which was steel pipe made of, the tensile test was done and we compared the results with the EN10028-2 regulative. Next, we decide to proceed with tree point bending test in order to see how the material behaves from point of deformability and also to see is it possible to initiate the indication. To prove experiment testing, all tests were simulated using Abaqus.

2. EXPERIMENT

2.1 Tensile test

Two specimens with rectangular cross-section area, Figure 5., were cut off from 13CrMo4-5 steel pipe. Dimensions were determined according to EN 10002-1 regulative shown in Figure 6.
The test was carried out on tensile test machine Amsler 400 kN. Figure 7. represents specimens after tensile test with breaking points with cross-section areas shown in Figure 8. Comparison diagram of two specimens is shown in Figure 9. and it can be noticed that the force generated due to tensile test of Specimen 1 at yield point is 155 kN while ultimate load is 207 kN with specimen extension of 30,95 mm, similar results were achieved due to tensile test of Specimen 2 where the force at yield point is 154 kN and ultimate load is 216 kN with 27,24 mm of specimen extension. Calculating data from a tensile test of specimens we got stress strain curves shown in Figure 10. For specimen 1 we can see that the stress at yield point is 387 MPa with 0,0143 mm/mm of strain while the ultimate stress is 520 MPa with 0,101 mm/mm of strain. The stress at yield point of specimen 2 is 385 MPa with 0,0316 mm/mm of strain while the ultimate stress is 540 MPa with 0,193 mm/mm of strain.



Fig. 5: Specimens for the tensile test.

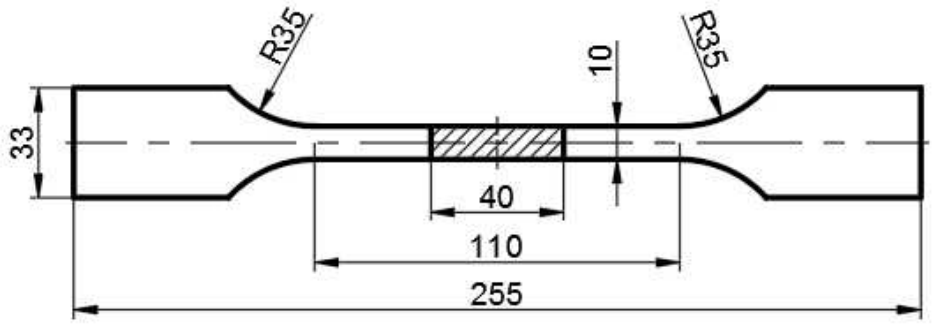


Fig. 6: Dimensions of specimens.



a)



b)

Fig. 7: Extension after tensile test

a) Specimen 1; b) Specimen 2.



a) **b)**

Fig. 8: Cross-section area at breaking point.

a) Specimen1; b) Specimen 2

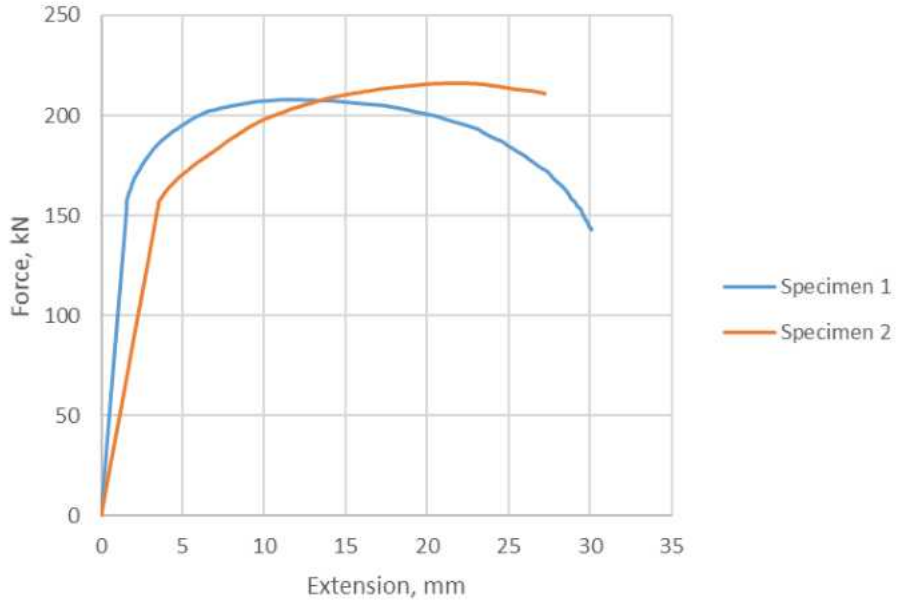


Fig. 9: Tensile test of specimens.

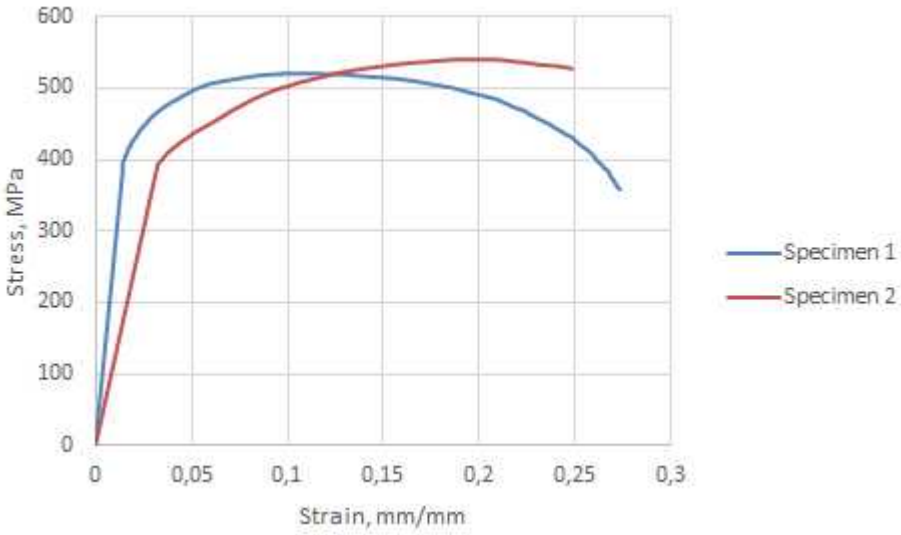


Fig. 10: Comparision of stress and strain.

Finally, the comparison of mechanical properties determined in the tensile test of 13CrMo4-5 steel specimens and mechanical properties according to EN 10028-2 are given in Table 1.

Tab. 1: Mechanical properties of 13CrMo4-5 steel.

Specimen	Yield strength Re[MPa]		Tensile strength Rm [MPa]		Elongation A [%]	
	Experiment	EN 10028-2	Experiment	EN 10028-2	Experiment	EN 10028-2
1	387	290	520	440-590	28,13	22
2	385		540		24,7	

2.2 Bend testing

Bend testing of a specimen, Figure 11., has also been carried out on Amsler 400 kN test machine, Figure 12.



Fig. 11: Specimen for the bend testing.



Fig. 12: Three-point bend testing of specimen.

According to EN ISO 7438 regulative, Table 2. shows startup dimensons of the test according to the schematic picture shown in Figure 13.

Tab. 2: Startup dimensions for three-point bending test.

Specimen	D [mm]	a [mm]	D+(~ 3a) [mm]	R [mm]
40x20x255	60	20	120	50

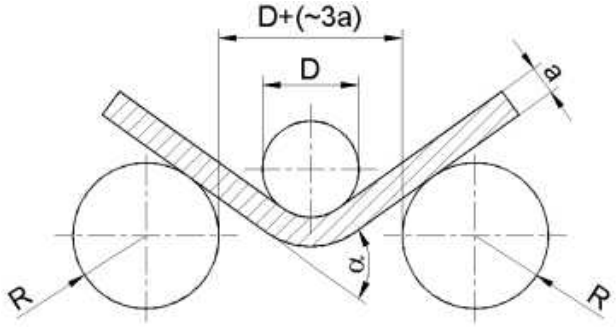


Fig. 13: Three-point bend testing.

After tensile test and determination of mechanical properties, we intentionally try to initiate the indication with the bend testing. Results of the experiment are presented in Figure 14. and in Figure 15.



Fig. 14: Specimen after bend testing.



Fig. 15: Surface after bend testing.

3. NUMERICAL MODEL OF TENSILE AND FLEXURE TEST

3.1 Tensile test

3D model of a specimen was created in SolidWorks and geometry is imported in Abaqus, Figure 16. Due to specimen dimensional equality, only one 3D model was used for analysis changing all other properties based on experimental tests for each specimen. Elastic and plastic material properties from engineering stress-strain curve were converted to true stress-strain curve and furthermore true strain into effective plastic strain as input data necessary for Abaqus and are shown in Figure 17. Data for each

specimen were entered in Abaqus property manager, boundary conditions were set and ultimate load of 207 kN for Specimen 1 and 216 kN for Specimen 2. Mesh with 31680 elements is generated to geometry. The static general solution was chosen for problem-solving and results are presented in Figure 18. and 19. Results were exported to Excel and stress strain curves for each specimen were created which can be seen in Figure 20. and in Figure 21 and compared with experiment.

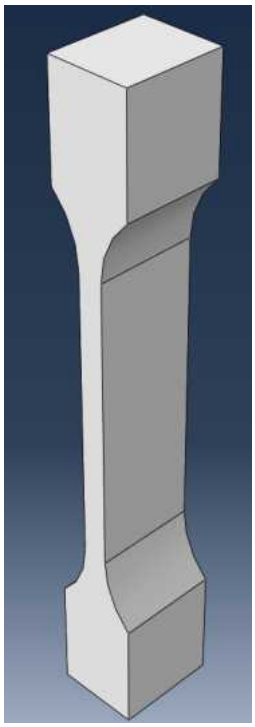
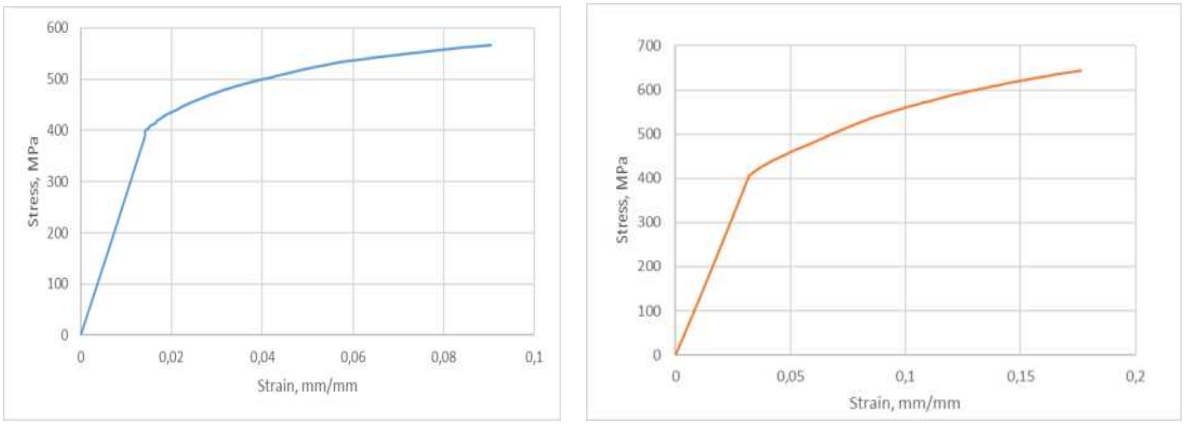


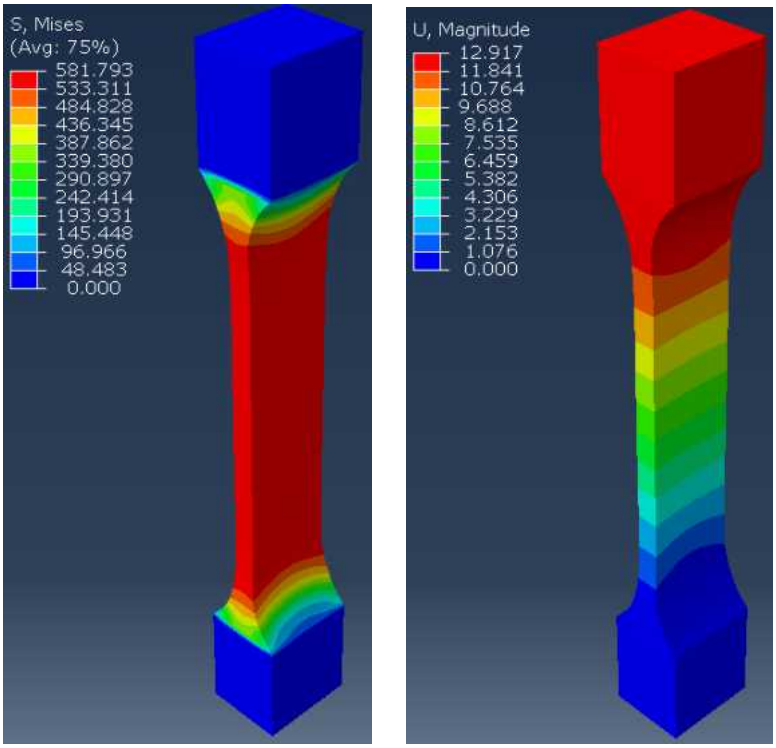
Fig. 16: Specimen in Abaqus.



a) **b)**

Fig. 17: True stress and Effective plastic strain data for Abaqus.

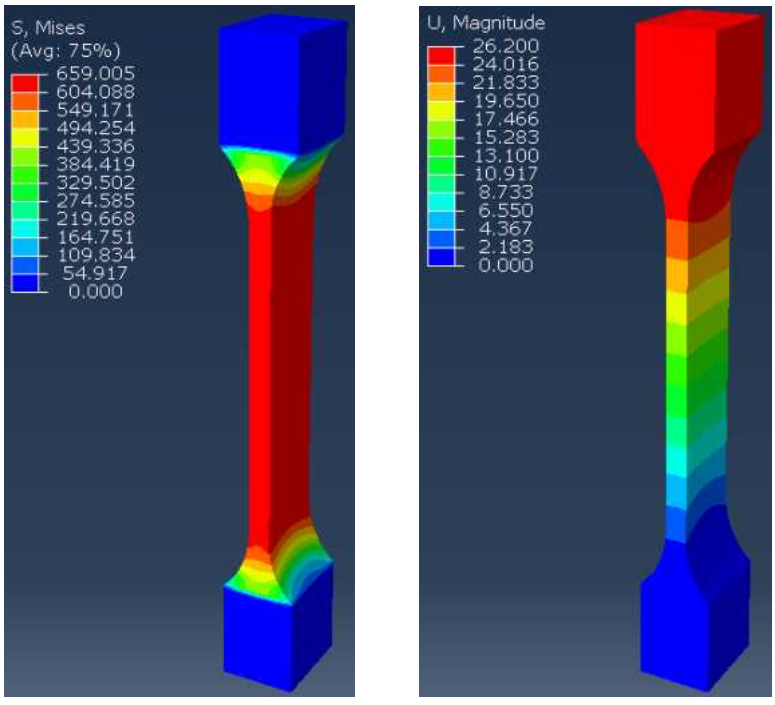
a) Specimen 1; b) Specimen 2



a) **b)**

Fig. 18: Specimen 1

a) Von Mises Stress; b) Extension.



a) **b)**

Fig. 19: Specimen 2

a) Von Mises Stress; b) Extension.

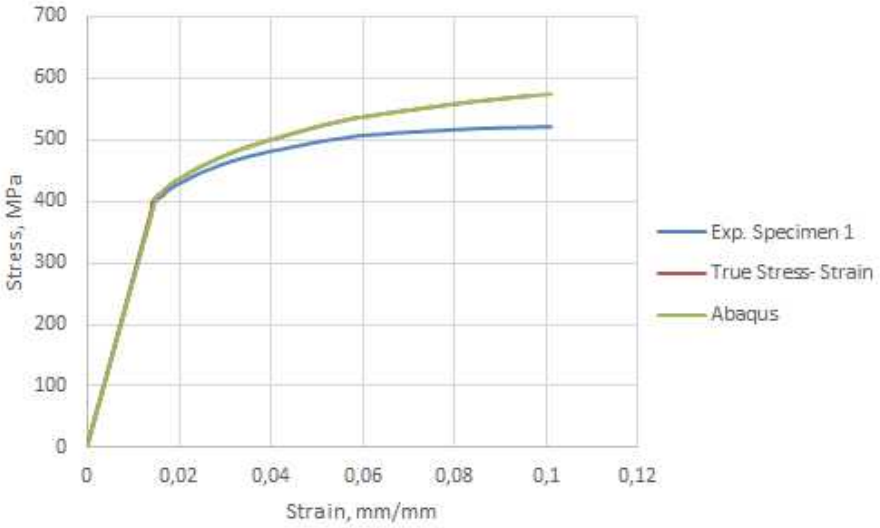


Fig.20: Stress-Strain Crve from Abaqus (Spcimen 1).

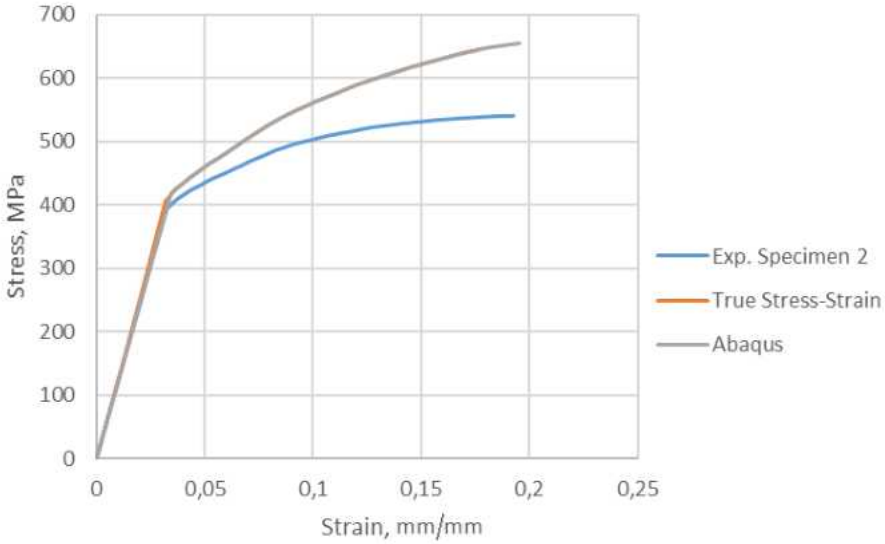


Fig. 21: Stress-Strain Cruve from Abaqus (Spcimen 2).

3.1 Bend testing

3D model of specimen, supports and thorn were created in SolidWorks and geometry is imported in Abaqus, Figure 22.

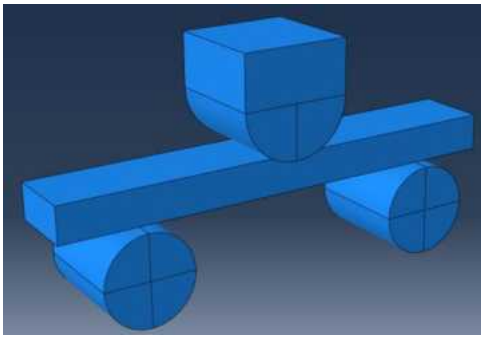


Fig. 22: Assembley in Abaqus.

For bend testing in Abaqus elastic and plastic material properties from the experiment of Specimen 1 were entered in the property manager, boundary conditions were set, interactions between parts in assembly, and thorn displacement of 100 mm as a load on the specimen. Both supports were set as fixed. Mesh with 3200 elements is generated to geometry. The static general solution was chosen for problem-solving and results are presented in Figure 23.

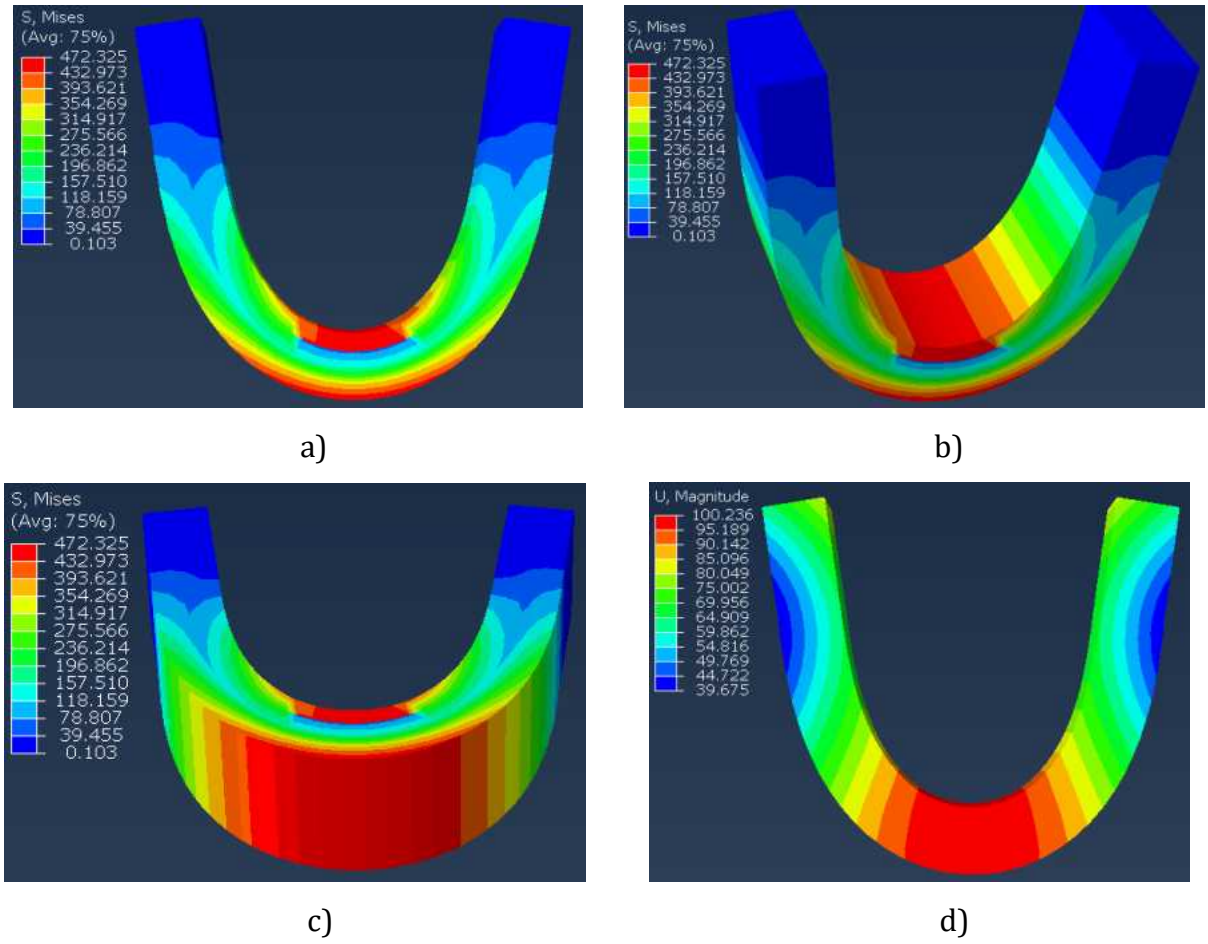


Fig. 23: Von Mises Stress and Depth.

a) Front view; b) Interior view; c) Outer view; d) Depth of bend testing.

4. CONCLUSION

The results of the tensile test in both specimens show more pronounced elasticity of the material. According to Table 1, the yield strength according to EN 10028-2 for 13CrMo4-5 is 290 MPa, as a test result of specimen 1 a value of 387 MPa is obtained and in the test of specimen 2 is 385 MPa. The tensile strength is within the prescribed limits while the elongation of the material is somewhat higher. By the bend testing, the significant deformability of the material was found, there was no indication during the test and maximum angle is reached. Figure 20. and Figure 21. shows that numerical modelling of tensile test confirms the results of the experiment. Also, comparing experiment and numerical model of bend testing states the same fact. Since that the experiment and numerical model confirms the mechanical properties and behaviour of the steel it is

suggested to examine how deep indications penetrate into the material and is there any structural changes. Those results could also help with the optimisation procedure.

REFERENCES

[1] Internal documentation of Đuro Đraković TEP

[2] http://repozitorij.fsb.hr/2731/1/03_03_2014_Bojan_Ilicic_zavrsni_rad.pdf, consulted on 12 Jun 2017

DREVNI ŽELJEZNI MATERIJALI

ANCIENT IRON MATERIALS

Krešimir Grilec, Irena Žmak

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, I. Lučića 1, Zagreb, Republika Hrvatska
University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, I. Lučića 1, Zagreb, Republic of Croatia

Sažetak

Napredak civilizacije od samih njezinih početaka usko je povezan s otkrivanjem, dobivanjem, preradom i oblikovanjem materijala u uporabive tvorevine. Termin „metali antičkog doba“ odnose se na sedam metala koje je čovječanstvo otkrilo i koristilo u prapovijesti. Tih sedam metala (zlato, bakar, srebro, olovo, kositar, željezo i živa) su metali na kojima je ustanovljena moderna civilizacija.

Prvi pronađeni željezni artefakti datiraju iz 4. tisućljeća pr. Kr. i izrađeni su od meteoritskog željeza. Ipak, kao početak željeznog doba uzima se vrijeme kada se željezo počelo proizvoditi iz rude (oko 1500. godine pr. Kr.). Razvojem načina proizvodnje i toplinske obrade, materijali na bazi željeza dobivaju sve bolja svojstva i ubrzo postaju najkorišteniji tehnički materijal, što su i danas, 6000 godina nakon prve primjene.

Ključne riječi: *meteoritsko željezo, metalurgija željeza, sirovo željezo, kaljenje.*

Abstract

Progress of civilization from its very beginnings is closely related to the discovery, acquisition, processing and forming of materials into usable artefacts. The term "metals of the antiquity" refers to the seven metals which the mankind has discovered and used in prehistory. These seven metals (gold, copper, silver, lead, tin, iron, and mercury) are the metals on which the modern civilization has been established.

The first discovered iron artefacts were made out of meteoritic iron and date back into the 4th millennium BC. However, the beginning of the Iron Age is marked by the start of iron production from the ore (circa 1500 BC). Iron based materials improved their properties by the development of the production technologies and heat treatment processes, which led them to become the most used technical material, as they are still nowadays, 6,000 years after the first application.

Keywords*: meteoritic iron, metallurgy of iron, pig iron, quenching.*

Corresponding author: Krešimir Grilec, kgrilec@fsb.hr

1. UVOD

Napredak civilizacije od samih njezinih početaka usko je povezan s otkrivanjem, dobivanjem, preradom i oblikovanjem materijala u uporabive tvorevine. Rana su razdoblja povijesti poistovjećena s vrstom otkrivenog materijala ili s najčešće korištenim materijalima za oružja, alate, posude, ukrase, nakit i slične predmete svakodnevne uporabe. Od samih početaka život čovjeka bio je obilježen drvom, kamenom, kostima, kožom, dlakom i drugim materijalima izravno dobivenim iz prirode, [1].

Primjena metalnih materijala počela je nešto kasnije. Termin „metali antičkog doba" odnosi se na sedam metala koje je čovječanstvo otkrilo i koristilo u prapovijesti. Tih sedam metala (zlato, bakar, srebro, olovo, kositar, željezo i živa) su metali na kojima je ustanovljena moderna civilizacija. Od navedenih metala čovjek je najranije primijenio bakar. Najstariji bakreni artefakti od čistog bakra pronađeni su u neolitičkom naselju Çayönü Tepesi u Anatoliji (8. do 7. tisućljeće pr. Kr.), [2]. Razlog prve primjene bakra nije u njegovoj velikoj rasprostranjenosti u Zemljinoj kori (oko 0,006 %) što je vrlo malo u odnosu npr. na željezo (oko 6 %) ili aluminij (oko 8 %), [3]. Razlog je u tome što je bakar u to doba ponekad (istina, rijetko) bio prisutan u obliku čistog grumena kojeg je samo trebalo iskovati u željeni oblik bez prethodnog zagrijavanja. Bakar u odnosu na druge metale (prije svega željezo) ima nisko talište pa upotreba taljenog bakra počinje u 6. tisućljeću (lokalitet Catal Huyuk, također u Anatoliji).

Željezo je četvrti najrasprostranjeniji kemijski element u Zemljinoj kori, nakon kisika, silicija i aluminija. Kao i većina drugih metala, željezo se u prirodi većinom nalazi u obliku oksida, pri čemu su željezov (II) oksid – FeO i željezov (III) oksid – Fe_2O_3 treći, odnosno sedmi najrasprostranjeniji spoj u Zemljinoj kori, [4]. U unutarnjoj Zemljinoj kori željezo se nalazi u rastaljenoj smjesi s niklom. Nikal je sadržan i u tzv. meteoritskom željezu (najčešće 6 do 8 %), za koje je vezana prva čovjekova primjena materijala na bazi željeza.

2. PRIMJENA ŽELJEZA PRIJE ŽELJEZNOG DOBA

Sitni nakit iz preddinastičkog Egipta i bodež iz Ura u Babiloniji iz 4. tisućljeća pr. Kr., arheološki su dokazi davne upotrebe meteoritskog željeza. Ono se spominje i u zapisima iz 2. tisućljeća pr. Kr. – hijeroglifima, kao „crni bakar s neba", a klinastim pismom kao „nebeski metal", [5].

Vjerojatno najpoznatiji artefakt načinjen od meteoritskog željeza je bodež pronađen u grobnici egipatskog faraona Tutankamona (14 st. pr. Kr., slika 1).



Slika 1: Bodež pronađen u Tutankamonovoj grobnici [6]

Držak bodeža načinjen je od zlata, a meteoritski izvor sirovine za izradu željezne oštrice ovog bodeža potvrđen je ispitivanjima provedenim u [6], koja se temelje na kemijskom sastavu oštrice. XRD analiza procijenila je maseni sadržaj nikla od 10,8 % ± 0,3 % te maseni sadržaj kobalta od 0,58 % ± 0,04 %. Analiza pronađenih željeznih meteorita na

Zemlji pokazuje maseni omjer Ni/Co od 18 ± 2, čemu ovaj bodež s omjerom Ni/Co u iznosu od 18,62 odgovara. Sadržaj nikla u meteoritima varira od 5 do 35 % pa nikal ne može biti isključivi kriterij za zaključak o podrijetlu željeza.

Predmeti od meteoritskog željeza nisu bili osobito važni za razvoj proizvodnih sredstava i, strogo uzevši, ne pripadaju željeznom dobu. Željezno je doba počelo proizvodnjom željeza iz rude.

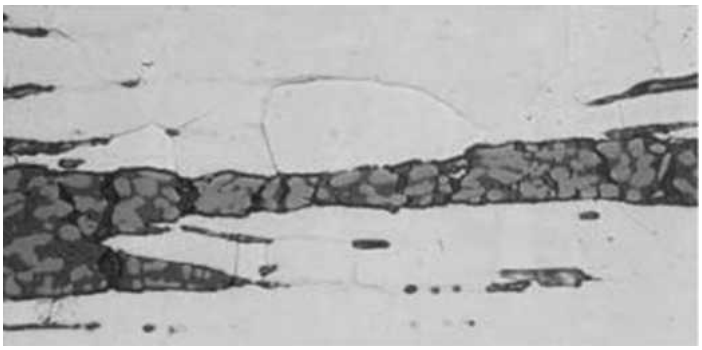
3. POČETAK ŽELJEZNOG DOBA

Željezo se počelo dobivati iz ruda, najvjerojatnije hematita (Fe_2O_3), oko 1500 g. pr. Kr. najprije u Anadoliji, današnjoj Maloj Aziji, na području države Hetita, kao tzv. „spužvasto željezo". U to vrijeme, zbog nedovoljne temperature primitivnih peći, nije bilo moguće dobivanje lijevanog željeza, već je nastajalo „spužvasto željezo" koje se kovanjem pretvaralo u upotrebljiv metal, [7].

Pretpostavlja se da se prvo spužvasto željezo dobivalo u pećima koje su služile za taljenje bakra. Na tim temperaturama (između 1100 i 1200 °C) nije moglo doći do taljenja željeza. Temperatura takve peći bila je dovoljna za redukciju željeznog oksida ugljenom, ali preniska da se izlučeno željezo rastali i slije na dno peći. Troska je pak pri toj temperaturi bila dovoljno žitka da ispuni spužvaste komadiće željeza i oblije ih, [5]. Viskozna troska na temperaturama oko 1150 °C sposobna je ukloniti neželjene minerale iz rude.

Nakon procesa redukcije, dobiveni materijal potrebno je uzastopno udarati (tj. kovati) kako bi se uklonila viskozna troska i kompaktirale metalne čestice. Kovanje je rezultiralo gotovo čistim željezom (sadržaj ugljika manji od 0,05 %), [8].

Metalografski prikaz ostataka troske usmjerenih u smjeru tečenja materijala prilikom kovanja vidi se na slici 2.



Slika 2: Ostaci troske u kovanom željezu [9]

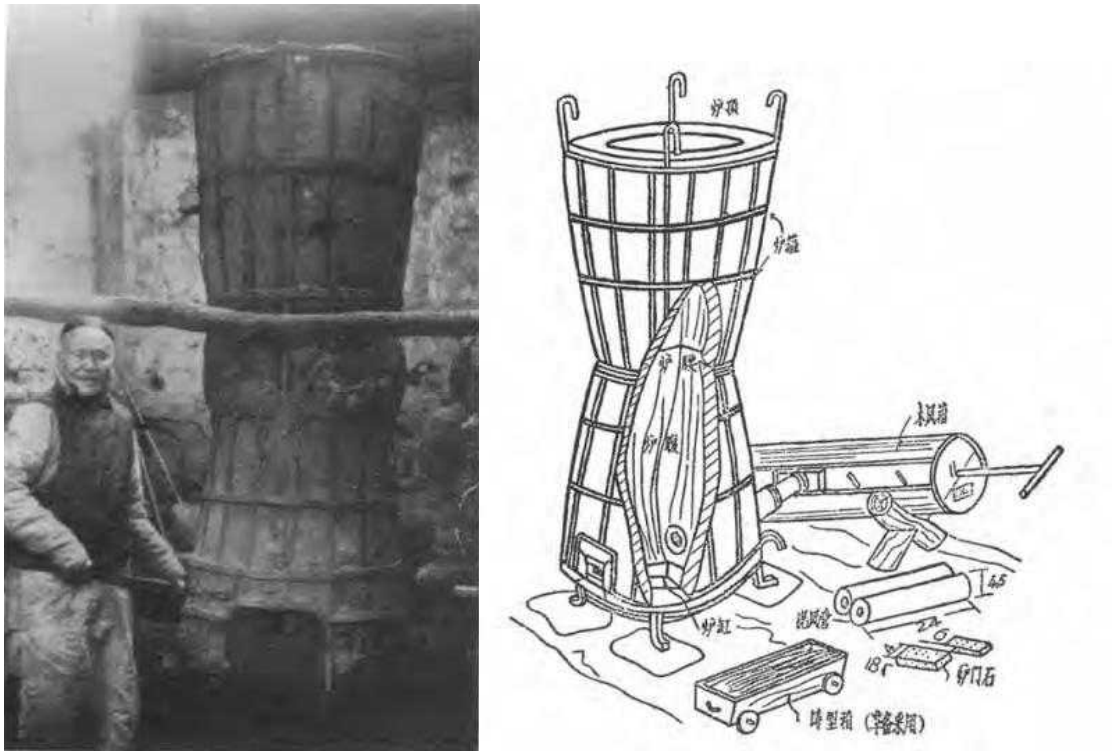
Zadovoljavajuća čvrstoća takvog materijala omogućila je njegovu primjenu za npr. bodeže te vrhove koplja i strijela, [9].

Rana proizvodnja željeza objašnjava veliku vojnu moć Hetita. Hetiti su dobivanje željeza iz rude preuzeli od gorštačkih naroda s Kavkaza te su poduzeli sve potrebne mjere da bi postupak ostao tajnom, a proizvodnju željeza podržavili. Propašću hetitske kraljevine između 1200. i 1000. godine pr. Kr. postupak je prestao biti tajnom te se razvio u obrtničku proizvodnju za tržište izvan područja bivše hetitske države.

U 11. st. pr. Kr. Filistejci usvajaju proizvodnju i upotrebu željeza, njihovi je susjedi Feničani šire zapadnim Sredozemljem, pa je uvode i Etrušćani. Iz feničke Kartage dospijeva u Nigeriju, pa željezno doba u Africi počinje u 4. st. pr. Kr. Iz Grčke, gdje željezno doba počinje oko 900. godine pr. Kr., dospijeva željezo u Egipat s prvim pećima tek u 6. st. pr. Kr., [5].

S obzirom da prve peći kojima se talio bakar nisu imale dovoljno visoke temperature kako bi rastalile željezo, unaprijeđene, tzv. „visoke peći" to omogućuju, pri čemu rastaljeno željezo otapa ugljik i druge nečistoće što nije bio slučaj kod proizvodnje spužvastog željeza. Proizvod ovakvih peći je tzv. „sirovo željezo" koje osim ugljika sadrži ugljik, silicij, mangan i sumpor, [9].

Kineski talioničari su, jedini u drevno doba, proizvodili leguru željeza i ugljika obrnutim putem. Oni su, naime, sirovom željezu što bi ga istalili iz rude, oduzimali ugljik, a ne dodavali kovkom željezu, kao što su činili svi ostali kovači tadašnjeg svijeta. Sirovo željezo, a i Kinezi su ga tako zvali, istaljeno iz rude sadrži od 3 do 4 % ugljika, pa je zbog toga krhko i ne da se kovati, [5]. Ovakvo željezo ispušteno iz peći, dok je još žitko, miješali su željeznim motkama uz pristup zraka kako bi se višak ugljika spojio s kisikom. U Kini je željezno doba počelo u 8. st. pr. Kr, na ovakav jedinstveni način lijevanjem.



Slika 3: Mala „visoka peć" kakvu su Kinezi koristili za proizvodnju sirovog željeza [10]

4. TOPLINSKA OBRADA ŽELJEZA

Neki povjesničari tvrde da su već Hetiti pougljičavali svoje željezo kako bi mu povećali čvrstoću. Time su dobivali tzv. dobro željezo koje je bilo djelotvorno protiv brončanog oružja. Kao sredstvo za pougljičavanje vjerojatno su koristili zagrijani drveni ugljen, [11].

Jednako tako čovjek od davnina koristi postupak kaljenja pa je naputak za otvrdnjavanje čeličnih mačeva opisan u zapisu nađenom u hramu Balgala (Mala Azija): „Žariti oštricu mača dok ne zasja kao Sunce koje se diže nad pustinjom, zatim ga ohladiti da postane purpurne boje, i to tako da se zabode u tijelo snažnog, mišićavog roba. Snaga roba prenosi se u mač“, [12].

Otprilike u isto doba (oko 800. god. pr. Kr.) u Odiseji Homer spominje manje egzotično sredstvo za hlađenje (voda) kojim se „sjekira može učiniti tako čvrstom da će pod njom i kiklopovo oko zacvrčati poput maslinovog pruća“, [13]. Utjecaj sredstva za gašenje istraživao se mnogo kasnije pa je npr. njemački monah Theophilis u 12 st. u svojoj knjizi napisao: „alat je tvrđi ako se hladi u urinu malog crvenokosog dječaka nego u običnoj vodi“, [14]. Naravno, na to je utjecala prisutna sol u urinu, a ne boja kose onoga koji urinira.

5. ŽELJEZNI MATERIJALI POSEBNIH SVOJSTAVA

Metalurgiju željeza u Indiju su uveli arijevski doseljenici u 10. st. pr. Kr. Jedan od najpoznatijih drevnih artefakata izrađen od „nehrđajućeg željeza“ je 7 metara visoki željezni stup u indijskom gradu Delhi, izrađen oko 400. godine. On predstavlja testament vještini drevnih indijskih kovača budući da je izdržao preko 1600 godina izložen atmosferi bez fatalnih znakova korozije. Svoju korozijsku postojanost, odnosno malu brzinu opće korozije, zahvaljuje sadržaju fosfora koji rezultira stvaranjem pasivirajućeg sloja oksida i željeznog fosfata ($FePO_4$) na površini, [15].



Slika 4: Stup u Delhiju (Indija) [9]

Nešto noviji artefakti izrađeni od željeznog materijala posebnih svojstava su tzv. damaščanske sablje.

Prema starom indijskom postupku, glineni se lončić sa smjesom od komadića mekog željeza i drvenog ugljena zatvorio poklopcem i glinom i zatrpao žeravicom koja se raspirivala mijehom te grijao nekoliko sati. U tim uvjetima temperatura je mogla biti oko 1200 °C. Ugljik što je difundirao u željezo snizio je talište željeza, pa su se komadići željeza površinski rastalili i stalili u jedan komad na dnu lončića. Dobiveni se čelik, tzv. „wootz", zato nudio na tržištu u obliku okruglih pločica i koristio se, ponajprije u Damasku, za izradu sablji. Zbog toga su taj materijal zvali i damaščanskim čelikom. U sablji su bili isprepleteni dijelovi od tvrdog, visokougljičnog i mekog, niskougljičnog čelika, pa je sablja u cjelini bila elastična.

Na slici 5 vidljiv je karakteristični uzorak oštrice sablje izrađene od damaščanskog čelika koji se sastoji od naizmjeničnih područja različitog kemijskog sastava.



Slika 5: Primjerak damaščanske sablje iz 17. stoljeća [16]

Tajna damaščanskog čelika još nije u potpunosti otkrivena. Neki istraživači opisuju i dodatne strukturne faze u tom materijalu koje su doprinijele njegovim dobrim svojstvima, npr. nanožice cementita koje zajedno s dislokacijama utječu na nukleaciju perlita, [17]. To pokazuje da niti područje nanotehnologije nije isključivo suvremena znanstvena disciplina.

6. ZAKLJUČAK

Primjena metalnih materijala počela je u 8. tisućljeću pr. Kr., a željeza vjerojatno „tek" 4000 godina kasnije. Prvi korišteni željezni materijali imali su loša svojstva, ali razvojem tehnologije legiranja i proizvodnje takvih materijala na bazi željeza, te njihovom toplinskom obradom, ovi materijali postaju pokretač ljudske civilizacije. Ako kao kriterij uzimamo materijal koji se najviše koristi u tehničke svrhe, još uvijek se nalazimo u željeznom dobu.

Upitno je je li razvoj tehnologije proizvodnje sve kvalitetnijih željeznih materijala plod slučajnosti ili promišljanja prvih metalurga. Pridavanje mitoloških svojstava takvom materijalu upućuje da se radilo o ovom prvom, ali je sigurno da su već drevne civilizacije koristile neke tehnologije (npr. kaljenje) bez mogućnosti promatranja strukturnih promjena koje se pri tome događaju.

LITERATURNI IZVORI

[1] Filetin T., Kovačiček F., Indof J., Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.

[2] Avilova L.I., Models of metal production in the Near East, Archaeology, Ethnology & Anthropology of Euroasia, 37(2009)3, 50-58.

[3] Radetzki M., Seven thousand years in the service of humanity – the history of copper, the red metal, Resources Policy, 34(2009), 176-184.

[4] Krebs R.E., The history and use of our earth's chemical elements: A reference guide, 2nd edition, Greenwood Press, Westport, USA, 2006.

[5] Grdenić D., Povijest kemije, Novi Liber, Zagreb, 2001.

[6] Comelli D., D'orazio M., Folco L., El-Halwagy M., Frizzi T., Alberti R., Capogrosso V., Elnaggar A., Hassan H., Nevin A., , Porcelli F., Rashed M.G., Valentini G., The meteoritic origin of Tutankhamun's iron dagger blade, Meteoritics & Planetary Science 51(2016)7, 1301-1309.

[7] Matković T., Matković P., Fizikalna metalurgija I, Metalurški fakultet, Sisak, 2009.

[8] Eliyahu M., Barkai O., Goren Y., Eliaz N., Kahanov Y., Ashkenazi D., The iron anchors from the Tantura F shipwreck: typological and metallurgical analyses, Journal of Archaeological Science 38(2011), 233-245.

[9] Reardon A.C., Metallurgy for non-metallurgist, 2nd edition, ASM International, 2011.

[10] Needham J., Science and civilisation in China, Vol. 5: Chemistry and chemical technology, Part 11: Ferrous mettalurgy, Cambridge University Press, 2008.

[11] Pense A.W., Iron through the ages, Materials Characterization 45(2000), 353-363.

[12] Mamuzić I., Hrvatska metalurgija - prošlost, sadašnjost, budućnost, Metalurgija 43(2014) 1, 3-12.

[13] McNutt P.M., The forging of Israel, The social world of biblical antiquity, Sheffield Academic Pres, 1990.

[14] MacKenzie D.S., History of quenching, International Heat Treatment and Surface Engineering, 2(2008)2, 68-73.

[15] Ramesh Kumar A.V., Balasubramaniam R., Corrosion product analysis of corrosion resistant ancient indian iron, Corrosion Science 40(1998)7, 1169-1178.

[16] Verhoeven J., Pendray A., The mystery of the Damascus sword, Muse, 2(1998)2, 35-43.

[17] Kochmann W., Reibold M., Goldberg R., Hauffe W., Levin A.A., Meyer D.C., Stephan T., Müller H., Belger A., Paufler P., Nanowires in ancient Damascus steel, Journal of Alloys and Compounds 372 2004), L15–L19.

UTJECAJ SADRŽAJA Co NA VELIČINU WC ZRNA I TVRDOĆU TVRDIH METALA

EFFECTS OF Co CONTENT ON THE WC GRAIN SIZE AND HARDNESS OF CEMENTED CARBIDE

Matija Sakoman[1], **Danko Ćorić**[1], **Tamara Aleksandrov Fabijanić**[1]

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

Sažetak

Danas se sve veća pažnja pridaje tvrdim metalima male veličine zrna koje odlikuju bolja mehanička svojstva i unaprijeđene eksploatacijske karakteristike. Prednosti sitnozrnatih tvrdih metala mogu se u potpunosti iskoristiti samo ukoliko se veličina polaznog praha zadrži tijekom sinteriranja. Iz tog razloga, u prahove WC i Co, tijekom priprave mješavine, dodaju se inhibitori rasta zrna koji sprečavaju pogrubljenje zrna u postupku sinteriranja. Ispitivanja su provedena na tri uzorka sinterirana iz različitih mješavina WC praha s udjelima 5, 10 i 15 wt.% Co uz konstantni sadržaj inhibitora rasta zrna (0,41% VC, 0,80% Cr_3C_2). Veličina zrna nakon sinteriranja određena je pomoću korecitivnih mjerenja. Na uzorcima tvrdih metala provedena su mjerenja tvrdoće metodom po Vickersu (HV30). Analizom dobivenih rezultata utvrđena je značajna ovisnost između tvrdoće i veličine WC zrna uvjetovanog sadržajem Co u polaznoj mješavini.

Ključne riječi: *tvrdi metali, inhibitori rasta zrna, , udio Co, veličina WC zrna, Vickers tvrdoća*

Abstract

Nowadays, more and more attention is given to cemented carbides with small grain size, which stand out with their enhanced mechanical properties and exploitation characteristics. The advantages of small grained cemented carbides can only be utilized if that grain size can be preserved after the sintering. For that reason grain growth inhibitors GGIs are added into the starting powder mixture of WC-Co before sintering. The experiments were carried out on three different samples sintered from diferent mixtures of WC powder with the cobalt content of 5, 10 and 15 wt.% with the constant content grain growth inhibitors (0.41% VC, 0.80% Cr_3C_2). The grain size after sintering has been determined by conducting coercive force measurements. On the samples of cemented carbides, Vickers hardness measurements (HV30) have been carried out. By analysing the obtained results a significant correlation between the Vickers hardness and WC grain size influenced by the Co content in the stating mixture has been determined.

Keywords*: cemented carbides, grain growth inhibitors, Co content, WC grain size, Vickers hardness*

Corresponding author: Matija Sakoman, matija.sakoman@fsb.hr

1. INTRODUCTION

Wolfram carbide (WC) – cobalt (Co) cemented carbides are composite materials consisting of high volume content, hard hexagonal WC phase surrounded by a soft and tough Co binder phase, which makes them appropriate for heavy tribological applications. The reason why this material stood out when comparing the price and tool lifetime in automotive, aerospace industry, oil and gas drilling, and mining is, its good combination of mechanical properties, hardness and fracture toughness [1 – 3]. This properties combination can be further improved by lowering a WC grain size to a submicron or in newer applications to a nanometer scale [4 - 6]. For that reason new research is going in the direction of controlling a sintering process parameters, and mixture properties in order to control the final products grain size.

The current trend in achiving this control, is the addition of a small amount of other metal carbides such as VC, Cr_3C_2, TaC, TiC or NbC [7] to be used as grain growth inhibitors (GGIs) [8-10]. So far the most used are the VC which has shown to have a positive effect on hardness, and Cr_3C_2 which has a positive effect on fracture toughness [11]. Also these two GGI's have an appreciable solutability and mouldability in liquid Co [12].

Egami et. al published that small precipitates of (V, W)C_X were found along the boundaries in VC-doped WC-Co cemented carbides [13]. Henjerd et. al stated that the slower grain boundary migration in Cr_3C_2-doped WC-Co restricted grain growth [7]. However there is a very few papers which deal with the constant combination of these two GGI's when altering the binder content.

Magnetic properties such as coercive force and magnetic saturation of cemented carbides are widely used in advanced quality control with rapid and nondestructive results. Coercive measurements on cemented carbides are an indirect grain size estimation tool. The dependence of the Co content and coercive force on the grain size of a sintered cemented carbide is shown in Figure 1.

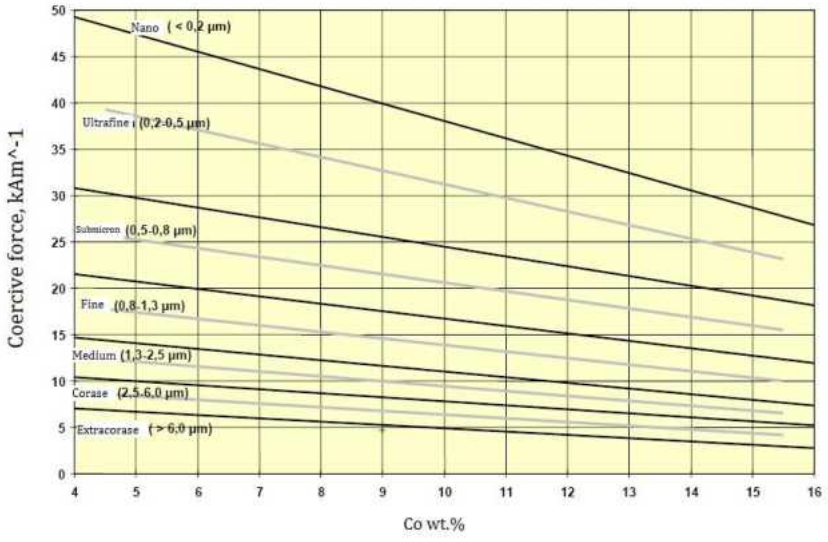


Figure 1. Influence of Co content on coercive force and WC grain size of cemented carbide [14]

In this paper the effects of Co content (5, 10 and 15 wt.% Co) on the WC grain size and Vickers hardness of cemented carbides sintered by sinter-HIP process have been studied.

2. MATERIALS AND METHODS

As a starting material WC nano powders WC DN 4-0 produced by HC Stark (Glosar, Germany) with the addition of grain growth inhibitors (GGIs) Cr_3C_2 / VC was used. The average grain size of the powders d_{BET} was around 95 nm, and the specific surface area (BET) around 3,92 m^2/g. Co powder used for bindering was produced by Umicore (Canada) with the grain size of 210 nm. In order to fully homogenise the produced mixtures, prior to sintering, the horizontal ball mil was used for preparation. Total of three mixtures with 5, 10 and 15 wt. % Co with the constant GGI content of 0,41 % VC and 0,8 % Cr_3C_2 were produced. Mixture properties are summarised in Table 1.

Table 1. Characteristics of mixtures

Samplelabel	Powder	Grain size d_{BET}, nm	Specific surface, m^2/g	GGI, wt.%	Co, wt.%
1-5Co	WC DN 4-0	95	3,92	0,41 % VC, 0,80 % Cr_3C_2	5
2-10Co	WC DN 4-0	95	3,92	0,41 % VC, 0,80 % Cr_3C_2	10
3-15Co	WC DN 4-0	95	3,92	0,41 % VC, 0,80 % Cr_3C_2	15

Before the sintering process, the mixtures were dried and granulated with various sives, following the uniaxial die compacting at a room temperature. The press was manufactured by Dorst, Kohel am See, Germany, and compacting pressure amounted 180 MPa.

Samples were sintered by sinter-HIP process, sintering and hot isostatic pressing in one cycle. Sintering temperatures was 1300 °C with the pressure of 80 bar. Sintered sample is shown in Figure 2.

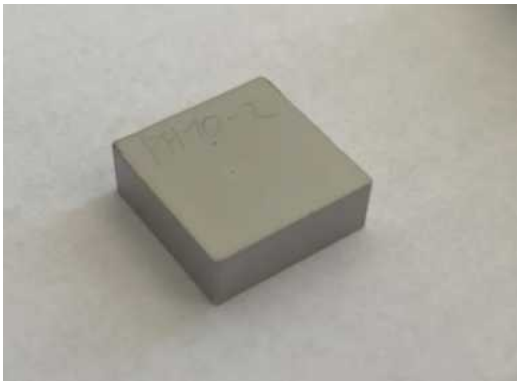


Figure 2. Sample 1-5Co

The grain size after sintering has been determined by conducting the coercive force measurements. The theoretical basis for this measurement states that coercive force required to demagnetize cemented carbide is related mainly to the WC/Co interface area because the magnetic domain walls are pinned by these phase boundaries [4]. As the WC/Co interface area is inversely related to the WC grain size, this provides a basis for the grain size estimation. Two more factors that affect coercive properties are the content of the Co binder phase, and the WC/WC contiguity (the area fraction of grain boundaries that related with WC/WC interface), since two materials with similar grain size but different contiguity have different interface areas. Coercive force measurement were preformed in Fraunhofer IKTS, Dresden Germany, on a Forster-Koerzimat shown in Figure 3.



Figure 3. Koercimat at Fraunhofer IKTS, Dresden

Vickers indentation on the reference Vickers hardness tester using the test force of 294 N was used for the determination of Vickers hardness HV30 of sintered samples in correlation with the Co content, and the grain size. Before indentation, samples were polished to a roughness arrund 1 μm acording to recomendations for this type of material. Reaserch has show that by lowering the grain size, hardness of material increases as show in Figure 4. A smaller grain size is of course desirable providing for the same Co content higher flexural strenght, and thus extending the service life of a

cemented carbide tool when compairing it to the same tool with larger grain size, in the same conditions.

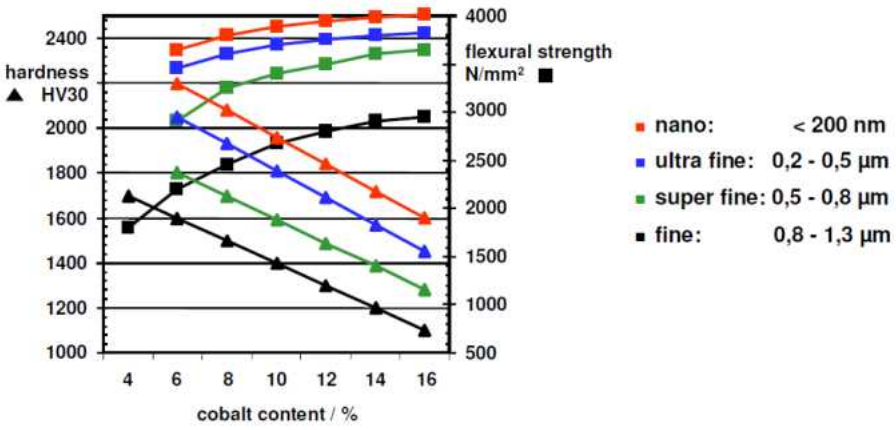


Figure 4. Dependency of hardness and flexural strenght in respect to Co content and grain size [14]

3. RESULTS AND DISCUSSION

The coercive force measurement results are summarised in Table 2. The reported values are an average of three measurements.

Table 2. Coercive force values

Sample label	Coercive force, *[kA/m]*
1-5Co	54,2
2-10Co	36,8
3-15Co	23,2

As can be concluded comparing Table 2 and Figure 1 the size of the WC grain when increasing the Co content has been increased. In particular sample 1-5Co the WC grain size can be classified as nano (<0,2 µm). The sample 2-10Co experienced grain growth compared to 1-5Co sample, and with the coercitive force value of 36,8 ***kA/m*** is very close to the nano border which for 10wt.%Co amounts approx. 38 ***kA/m***. Accordingly, the sample 2-10 Co can be classified as near-nano. The sample 3-15Co experiended significant grain growth and with the coercitive force value of 23,2 ***kA/m*** is close to the border of ultrafine and submicron grained structure but still in the ultrafine region. Because of insufficient amount of GGI's, it is assumed that grain growth (AGG) occurred in the samples containing higher Co content.

The role of GGI's, especially VC, nowadays is interpreted as 2-D nucleation controlled coarsening process. The addition of that GGI successfully postpones the coarsening process of WC grains. If in the wright amount added, the VC addition increases the energy barrier for 2-D nucleation by raising the edge energy. But if the amount of this GGI is not added in the proper limits, when the grains are faceted, the solid–liquid interface structure is atomically smooth. Atomic attachments to an atomically smooth

interface produce excess broken bonds, and cause an increase of chemical potential. Consequently, ledge-generating sources such as two dimensional (2-D) nucleation is necessary, which needs a driving force larger than a certain critical value [14]. For that reason, first the larger grains will grow, after which the smaller will follow. The end result is an average larger WC grain size.

In correlation to the grain size, and Figure 4, the expected hardness of cemented carbide samples should be verified. The average Vickers hardness of three measurement results are shown in Figure 5.

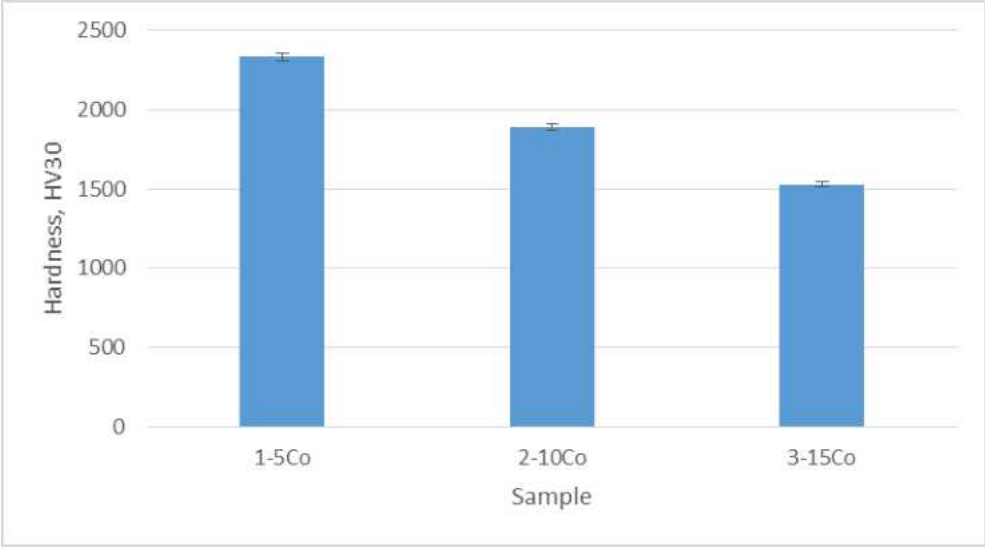


Figure 5. Vickers hardness values for sintered samples

As can be seen from Figure 5 the hardness value decreases with the increase of Co content, as expected. Sample 1-5Co has an average hardness of 2335 HV30, sample 2-10Co of 1890 HV30, and sample 3-15Co of 1530 HV30. However, if the grain size stayed in the nano scale (Figure 4) it is to be assumed for the sample 2-10Co to have a hardness of 1950 HV30, and for the sample 3-15Co around 1675 HV30.

4. CONCLUSION

In this paper, the effects of VC/Cr_3C_2 on WC grain size and mechanical properties of WC-5wt. %Co, WC-10wt. %Co and WC-15wt. %Co cemented carbides were investigated. With different Co contents and constant amount of grain growth inhibitors (0,41 % VC, 0.80 % Cr_3C_2) research showed that the increase of Co content was followed by the increase of WC grain size. The grain inhibitors (VC/Cr_3C_2) played an important role in restricting the grain growth. With the same GGIs amount, mixture with WC-5wt. %Co can be classified as nano (<0,2 μm), mixture with WC-10wt. %Co experienced some grain growth, and is very close to the nano border but in the region of ultra fine, and mixture WC-15wt. %Co experiended significant grain growth and is close to the border of ultrafine and submicron grained structure but also in the ultrafine region. The hardness measurements, as compared to literature data, confirmed the grain growth. The research shown that the amount of GGIs has to be properly adjusted, and iterations depending on the Co content are needed.

REFERENCES

[1] H.E. Exner, Physical and chemical nature of cemented carbides, Int. Met. Rev. 4 (1979) 149-173.

[2] S.H. Chang, M.H. Chang, K.T. Huang, Study on the sintered characteristics and properties of nanostructured WC-15 wt.%(Fe-Ni-Co) and WC-15 wt.% Co hard metal alloys, J. Alloys Compd. 649 (2015) 89-95.

[3] S. Norgren, J. García, A. Blomqvist, L. Yin, Trends in the P/M hard metal industry, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 48 (2015) 31-45.

[4] Z.Z. Fang, H. Wang, V. Kumar, Coarsening, densification, and grain growth during sintering of nano-sized powders-A perspective, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 62 (2017) 110-117.

[5] H. Lin, J. Sun, C. Li, H. He, L. Qin, Q. Li, A facile route to synthesize WC-Co nanocomposite powders and properties of sintered bulk, J. Alloys Compd. 682 (2016) 531-536.

[6] Z.Z. Fang, X. Wang, T. Ryu, K.S. Hwang, H.Y. Sohn, Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide-A review, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 27 (2009) 288-299.

[7] Hao Chen, Qiumin Yang, Jiangao Yangc, Hailin Yang, Liyong Chen, Jianming Ruan, Qizhong Huang: Effects of VC/Cr3C2 on WC grain morphologies and mechanical properties of WC-6wt.%Co cemented carbides, Journal of Alloys and Compounds 714 (2017) 245-250

[8] C.C. Wu, S.H. Chang, T.P. Tang, K.Y. Peng, W.C. Chang, Study on the properties of WC-10Co alloys adding Cr3C2 powder via various vacuum sintering temperatures, J. Alloys Compd. 686 (2016) 810-815.

[9] V. Bonache, M.D. Salvador, V.G. Rocha, A. Borrell, Microstructural control of ultrafine and nanocrystalline WC-12Co-VC/Cr3C2 mixture by spark plasma sintering, Ceram. Int. 37 (2011) 1139-1142.

[10] L. Lauter, R. Hochenauer, C. Buchegger, M. Bohn, W. Lengauer, Solid-state solubilities of grain-growth inhibitors in WC-Co and WC-MC-Co hardmetals, J. Alloys Compd. 675 (2016) 407-415.

[11] T. A. Fabijanić: Development of reference Vickers Hardness blocks by powder metallurgy process, Doctoral thesis, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb, Zagreb 2014.

[12] S. Grasso, J. Poetschke, V. Richter, G. Maizza, Y. Sakka, M.J. Reece, Low-Temperature spark plasma sintering of pure nano WC powder, J. Am. Ceram. Soc. 96 (2013) 1702-1705.

[13] A. Egami, M. Ehira, M. Machida, Morphology of vanadium carbide in submicron hardmetals, in: H. Bildstein, R. Eck (Eds.), Proceedings of the 13th International Plansee Seminar 1993, vol. 3, Plansee Metal AG, Wattens, Austria, 1993, pp. 639-648.

[14] WIDIA 2017: Master Catalouge

[15] Hyoung R. Lee, Deug J. Kim, Nong M. Hwang, Doh-Yeon Kim: Role of Vanadium Carbide Additive during Sintering of WC–Co: Mechanism of Grain Growth Inhibition, J. Am. Ceram. Soc., 86 [1] 152–54 (2003)

UTJECAJ PRIPREME OŠTROG RUBA U SKLADU SA ZAHTJEVOM IMO MSC.215 (82)

THE INFLUENCE OF SHARP EDGE PREPARATION IN ACCORDANCE WITH REQUIREMENT IMO MSC.215 (82)

Vjera Marić[1], Robert Stupičić[2], Ivan Stojanović[3]

[1] Uljanik d.d., Flaciusova 1, Pula, Hrvatska
[2] Brodogradilište 3.Maj d.d., Liburnijska 3, Rijeka, Hrvatska
[3] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, I. Lučića 5, Zagreb, Hrvatska

Sažetak

U skladu sa zahtjevom IMO MSC.215 (82) Performance Standard for Protective Coatings priprema oštrog brida definirana je sa 3 prolaza brušenjem ili radijusom od 2 mm, aplikacijom dva dodatna ručna premaza te uklanjanje brušenjem utisnuća od valjaka i tvorničke oznake u skladu s normom ISO 8501-3. U ovom radu prikazati će se aplikacija premaza na različito pripremljenim bridovima i odnos debljine suhog filma na ravnom dijelu i na bridu te utjecaj debljine suhog filma na pripremljenim površinama oštrog ruba. Iz ekonomskih i praktičnih razloga nameče se pitanje opravdanosti zahtijeva navedene norme.

Ključne riječi: *priprema rubova, zaštita premazima, zahtjevi norme*

Abstract

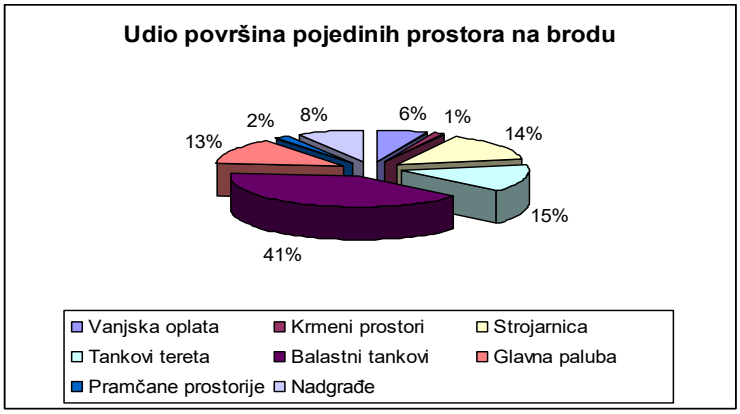
In accordance with IMO MSC.215 (82) Performance Standard for Protective Coatings, preparation of sharp edge is defined with 3 times grinding or radius of 2 mm and application of two additional hand coatings and removal of roller imprints by grinding and factory marking in accordance with ISO 8501-3. In this paper, application of coating on differently prepared edges will be shown as well as the relation of the dry film thickness on straight part and on the edge and influence of dry film on prepared surfaces of the sharp edge. From commercial and practical point of view, it is questionable whether the mentioned standard is justifiably required.

Keywords*: edge preparation, coating protection, standard requirements*

Corresponding author: Robert Stupičić, robert.stupicic@uljanik.hr

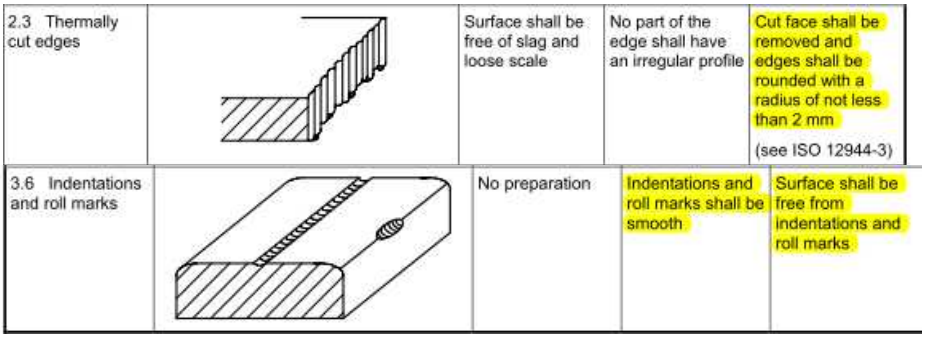
1. UVOD

Zahtjevi PSPC norme za obradom strukture u tankovima balasta vezana je za normu HRN EN ISO 8501-3:2008 P2 uz definiranje oštrih bridova na radijus 2 mm ili 3 prolaza brusilicom. Osnovni razlog zaobljenog brida se odnosi za kvalitetu nanesenog premaza i trajnost, a PSPC norma definira trajnost 15 godina uz redovito održavanje. Ovisno o dizajnu strukture broda koriste se profili rezani iz limova ili valjani profili. Sve oštre rubove koji su rezultat rezanja, kao što su slobodni rubovi na provlakama, skalopi, otvori za otjecanje vode itd., treba tretirati brušenjem do postizanja minimalnog radijusa zaobljenja od 2 mm. Na klasičnom tankeru oko 40 % površine odnosi se na tankove balasta na koje se odnosi navedena IMO PSPC norma, ali u praksi obrada strukture na glavnoj palubi, nadgrađu izvana, tankovima tereta također se izvodi prema normi ISO 8501-3 P2 [1, 2]. Ukupna površina vezana za navedenu normu prelazi i preko 70 % broda. Udio površina pojedinih prostora na brodu prikazan je slikom 1.



Sl. 1. Udio površina pojedinih prostora na brodu

IMO PSPC norma također definira debljinu epoksi premaza (2x160 µm) od 320 µm i dva ručna flekanja na bridovima i ručnim zavarima. Zahtjevi norme ISO 8501-3 uz obradu bridova prikazani su slikom 2.



Sl. 2. Detalj norme HRN EN ISO 8501-3:2008, Priprema čeličnih podloga prije nanošenja boja i srodnih proizvoda [3]

U radu je provedeno istraživanje opravdanosti primjene zahtjeva u skladu s normom ISO 8501-3, odnosno utjecaju pripreme oštrog brida, nepravilnosti na površini limova (tvorničke oznake) na kvalitetu apliciranih premaza. Ispitivanje je provedeno na oštrom bridu, bridu sa jednim prolazom brusilice, bridu zaobljenom na 1 mm, 2 mm, 3 mm, 4 mm te na tvornički valjanim profilima.

2. EKSPERIMENTALI RAD

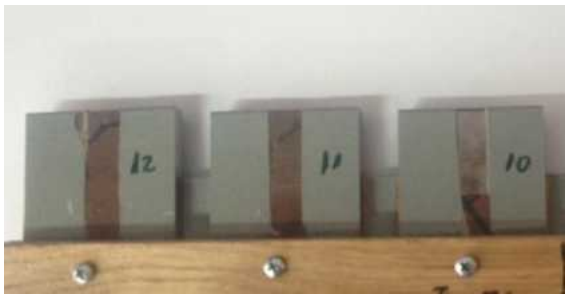
U svrhu ispitivanja korišteni su:

a) uzorci čeličnog lima (80x80x12 mm) s različitom pripremom ruba na kojima je izvedena priprema površne za aplikaciju premaza (St 3 i Sa 2.5). Priprema ruba provedena je sljedećim metodama:

- oštar brid bez pripreme
- jedan prolaz brusilicom
- zaobljenjem brida na radijus od 1, 2, 3 i 4 mm.

Na ispitne pločice nanesena su dva epoksi premaza bezračnim prskanjem (2x160 µm), tako da je na jednoj strani provedeno i jedno ručno flekanje kistom (*stripe coat*) od cca 50 µm.

Za mjerenje debljine premaza na ispitnim pločicama korišten je stereomikroskop Leica MZ6 (slika 3 i 4).



Sl. 3. Testne pločice



Sl. 4. Stereomikroskop na kojem su izvršena ispitivanja debljine premaza

b) uzorci čeličnog tvorničkog valjanog profila s tvorničkom oznakom na kojima je izvedena priprema površne za aplikaciju premaza (St 3 i Sa 2.5).

Na ispitni uzorak br. 1 nanijeta su dva epoksi premaza bezračnim prskanjem (2x160 µm) i jedno ručno flekanje kistom od cca 50 µm.

Na ispitni uzorak br. 2 nanijet je epoksi premaz, crveni (DSF = 171 µm) na dio površine uzorka, a na drugi dio uzorka preko crvenog nanijet je zeleni epoksi premaz (DSF = 182 µm) i jedno ručno flekanje kistom od cca 50 µm.

Uzorci 1 i 2 prikazani su slikama 5 i 6.



Sl. 5. Ispitni uzorak br. 1 u slanoj komori Ascott, norma ISO 9227, Laboratorij za zaštitu materijala, FSB



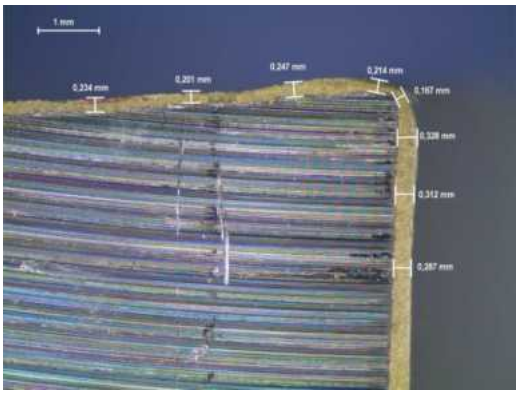
Sl. 6. Ispitni uzorak br. 2, tvornički valjani profil, pripremljen za ispitivanje uranjanjem u more

3. REZULTATI I RASPRAVA

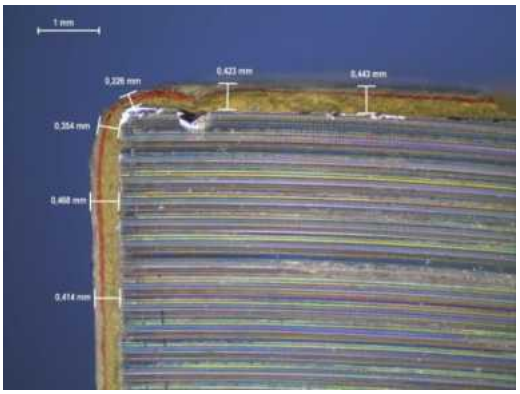
Na ispitnim pločicama različito pripremljenih radijusa zaobljenja ruba nanesena su dva epoksi premaza certificirana prema PSPC normi; s jedne strane aplicirana su dva puna premaza, a s druge dva puna premaza i jedno flekanje.

Na svim pločicama izvršena je priprema površine za aplikaciju premaza prema ISO 8501-1 (St 3 i Sa 2.5) čime se dodatno pospješilo zaobljivanje ruba.

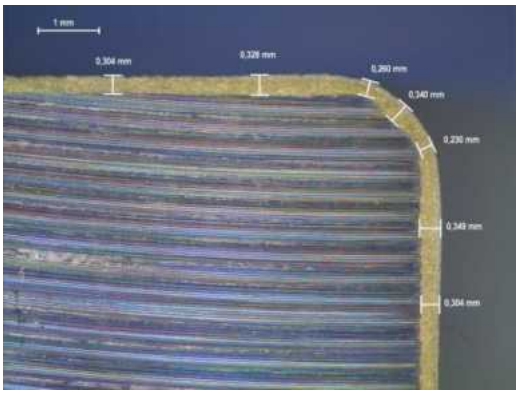
Prikaz poprečnog presjeka različito pripremljenih rubova, s izmjerama debljine premaza mikroskopom dan je slikom 7.



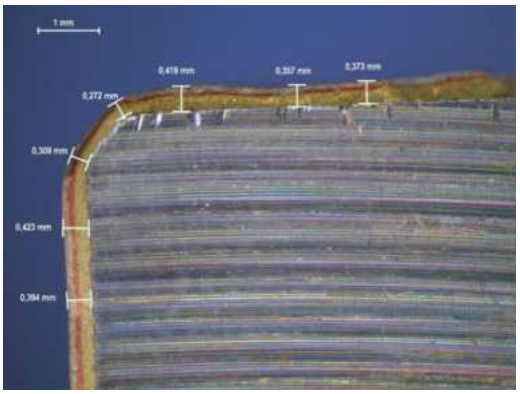
Oštar brid – dva premaza



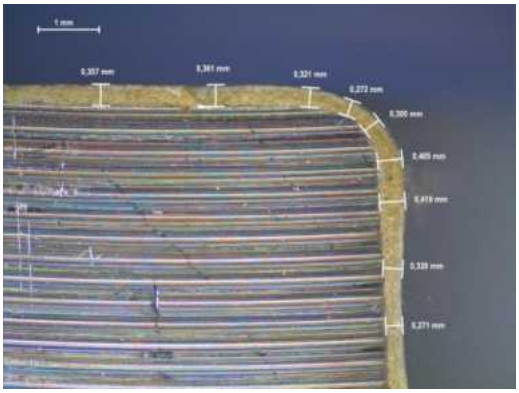
Oštar brid – dva premaza i flekanje



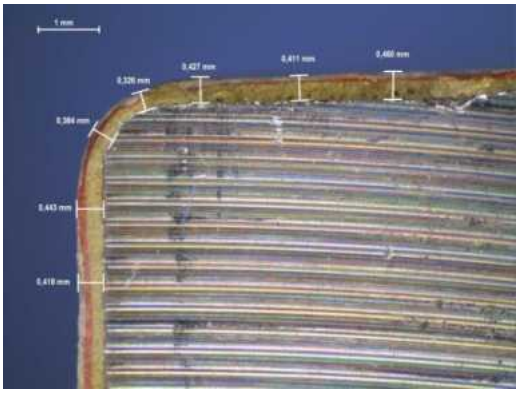
Jedan prolaz brusilicom - dva premaza



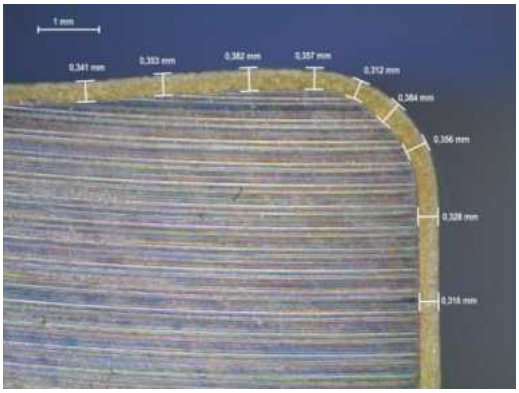
Jedan prolaz brusilicom – dva premaza i flekanje



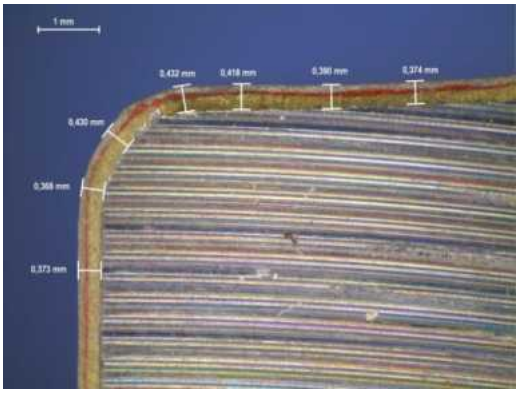
Radijus 1 mm – dva premaza



Radijus 1 mm – dva premaza i flekanje

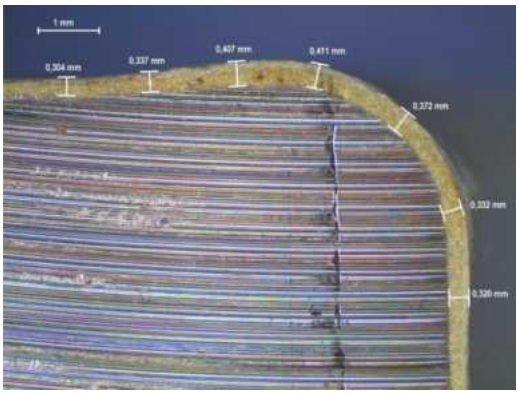


Radijus 2 mm – dva premaza

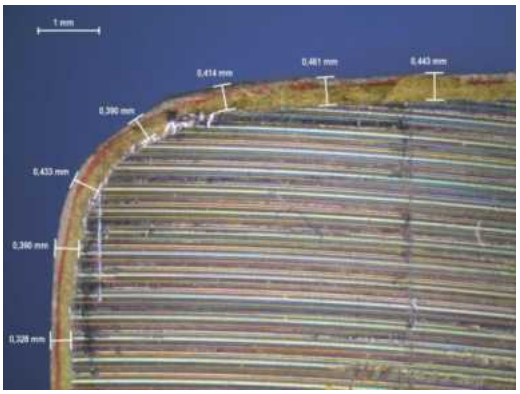


Radijus 2 mm – dva premaza i flekanje

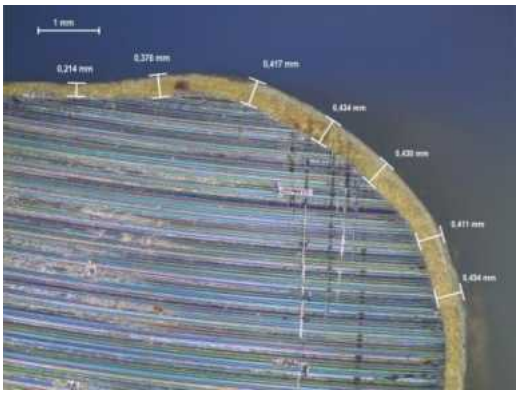
Sl. 7. Stereomikroskopski prikaz debljina premaza s obzirom na različito pripremljene bridove



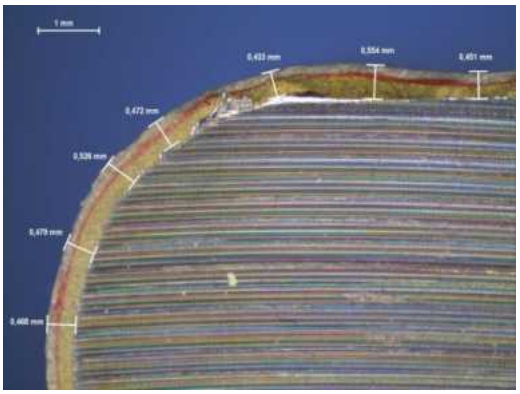
Radijus 3 mm – dva premaza



Radijus 3 mm – dva premaza i flekanje



Radijus 4 mm – dva premaza



Radijus 4 mm – dva premaza i flekanje

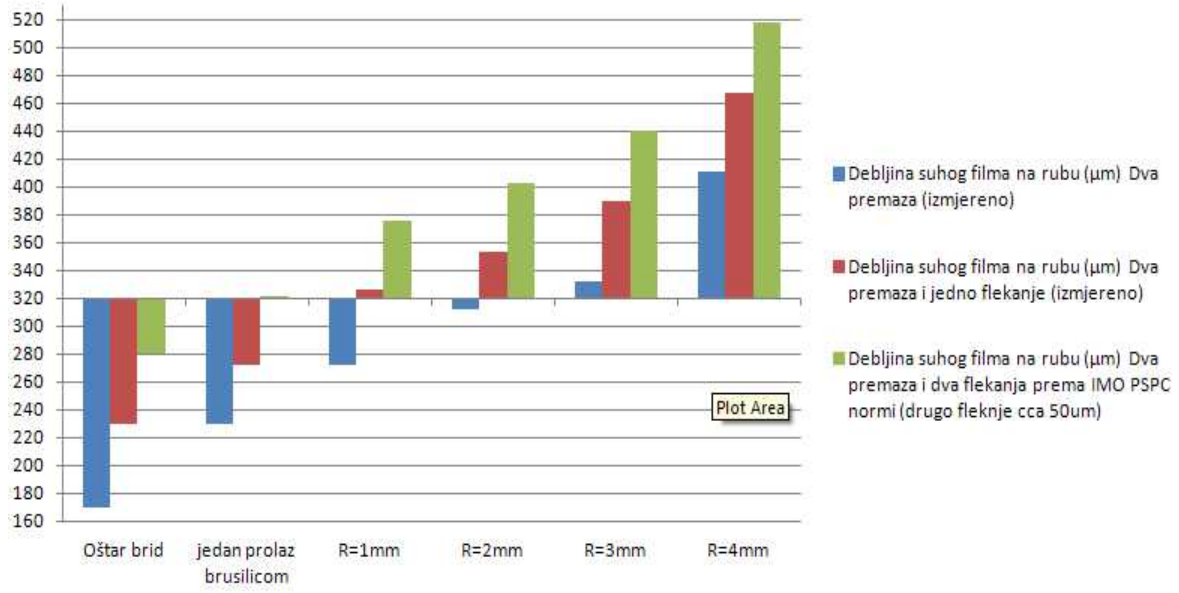
Sl. 7. Stereomikroskopski prikaz debljina premaza s obzirom na različito pripremljene bridove (nastavak)

Iz provedenih mjerenja mikroskopom uzete su najmanje vrijednosti debljine suhog filma na rubovima. Podaci su sistematizirani i prikazani u tablici 1 i na slici 8.

Tab. 1. Izmjerene debljine premaza na bridovima

Zaobljenost brida	Debljina suhog filma na rubu (µm)		
	Dva premaza (izmjereno)	Dva premaza i jedno flekanje (izmjereno)	Dva premaza i dva flekanja prema IMO PSPC normi (drugo fleknje cca 50 µm)
Oštar brid	170	230	280
jedan prolaz brusilicom	230	272	322
R = 1 mm	272	326	376
R = 2 mm	312	353	403
R = 3 mm	332	390	440
R = 4 mm	411	468	518

Temeljem provedenog ispitivanja dolazi se do zaključka da se zahtjeve PSPC norme koja zahtjeva 320 µm (90/10) može ispuniti pripremajući rub s jednim prolazom brusilice kao i radijusom od 1 mm. Daljnje obrade dovode do povećanja debljine suhog filma na bridu i povećanja rizika od pucanja.



Sl. 8. Izmjerene debljine premaza na bridovima s obzirom na optimalnu debljinu premaza prema IMO PSPC normi

Uzorci 1 i 2 nakon završetka korozijskih ispitivanja prikazani su slikama 9 i 10.



Sl. 9. Tvornički valjani profil s tvorničkom oznakom, nakon 400 h u slanoj komori Ascott, norma ISO 9227



Sl. 10. Tvornički valjani profil s tvorničkom oznakom, nakon 18 mjeseci uronjenosti u more

4. ZAKLJUČAK

Ispitivanjem debljine suhog filma na rubovima lima, na oštrom bridu bez pripreme, na bridu s jednim prolazom brusilice, te na bridu s radijusom zaobljenja 1, 2, 3 i 4 mm, može se zaključiti da optimalna debljina suhog filma od 320 μm postiže se pri obradi ruba lima s jednim prolazom brusilice i na bridu s radijusom zaobljenja od 1 mm uz uvjet pripreme površine lima za aplikaciju premaza prema ISO 8501-1, St 3 i Sa 2.5. Daljnjom obradom ruba dolazi do povećanja debljine suhog filma na rubovima i povećanjem rizika od pucanja premaza.

Nakon ispitivanja uzorka br. 1 u slanoj komori (Ascott, model S450) provedenog prema normi HRN ISO 9227 gdje se za ispitivanje koristila 5 %-tna otopina NaCl, temperatura u komori je iznosila 35 °C, nakon 16 dana (400 h) nisu uočena oštećenja premaza niti korozijski produkti, osim na rubovima ispitnog uzoraka gdje je bilo ovješenje a koje se ne uzima u obzir.

Ispitivanjem uzorka br. 2 nakon 18 mjeseci uronjenog u more, izvršen je vizualni pregled premaza. Po cijeloj površini su obrasline (sitni morski organizmi), što je očekivano, a nakon čišćenja obraslina na površini utisnutih tvorničkih slova nisu vidljive nikakve promjene na premazu, tj. nisu vidljivi tragovi korozije.

S ekonomskog stajališta postavlja se pitanje isplativosti obrade ruba lima po PSPC normi koja zahtjeva minimalno radijus zaobljenja 2 mm ili tri prolaza brusilicom. Dakle, radeći po PSPC normi troškovi rada, vrijeme izrade pri obradi brida, kao i količina potrošnje boje veći su nego pri pripremi brida lima jednim prolazom brusilice i radijusom zaobljenja 1 mm, a pri čemu se ne umanjuje kvaliteta.

Kao i u slučaju isplativosti obrade oštrog ruba u skladu sa zahtjevima IMO rezolucije tako i po pitanju zahtjevnosti brušenja tvorničkih oznaka postavlja se pitanje ekonomske isplativosti i gubitka tehnološkog vremena proizvodnog procesa.

LITERATURA

[1] V. Marić, R. Stupičić: Primjena IMO PSPC MSC 215 (82) rezolucije za tankove balasta, Zbornik radova, XX. Simpozij Teorija i praksa brodogradnje SORTA 2012, Zagreb, 2012.

[2] IMO MSC.215 (82), Performance standard for protective coatings for dedicated seawater ballast tanks in all types of ships and double-side skin spaces of bulk carriers

[3] HRN EN ISO 8501-3:2008, Priprema čeličnih podloga prije nanošenja boja i srodnih proizvoda -- Vizualna procjena čistoće površine -- 3. dio: Stupnjevi pripreme zavarenih spojeva, rubova i drugih površina s površinskim nepravilnostima (ISO 8501-3:2006; EN ISO 8501-3:2007)

KARAKTERIZACIJA ELEKTROKEMIJSKOG SENZORA ZA NADZOR STANJA ZAŠTITNIH PREMAZA U ZONI ZAPLJUSKIVANJA ODOBALNIH OBJEKATA

CHARACTERIZATION OF AN ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR CORROSION MONITORING OF PROTECTIVE COATINGS APPLIED TO SPLASH ZONE OF OFFSHORE INSTALLATIONS

Bojan Hudec[1], **Sanja Martinez**[2]

[1] CROSCO, naftni servisi, d.o.o., [2] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Hrvatska
[1] CROSCO, Integrated Drilling and Well Services Company, Ltd. [2] University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb, Croatia

Sažetak

Zona zapljuskivanja najugroženije je strukturno područje odobalnih objekata koje je podložno koroziji. Praćenje stanja zaštitnog premaza u zoni zapljuskivanja, važno je zbog pravovremenog održavanja, produljenja radnog vijeka i pouzdanosti objekata. Istraživanje je provedeno s ciljem karakterizacije elektrokemijskog terenskog senzora, koji će omogućiti brzo i jednostavno otkrivanje stanja sustava premaza na zaštićenoj površini objekta. Istraživanje smo provodili na dvije terenske lokacije, uzorcima postavljenim u obalnom području kruga Terminala Janafa u Omišlju i na različitim pozicijama u zoni zapljuskivanja samopodizne platforme Labin u Puli. Inicijalna mjerenja provedena su u laboratoriju u Zagrebu. Uzorci su izrađeni većinom od ABS AH 36 čelika, debljine 8, 12 i 20 mm, s pripremom površine do stupnja čistoće Sa 2 1/2 i St3, te su na njih naneseni zaštitni sustavi premaza različitog broja i debljina slojeva, upotrebom zračnog štrcanja pod tlakom ili valjka, ovisno o specifikaciji. Mjerenja su provedena na ukupno 50 različitih uzoraka i više lokacija na platformi, metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije pri f=0.1 Hz, i ponovljena nakon četiri i sedam mjeseci izloženosti morskom okolišu. Na svakom uzorku provedeno je više mjerenja impedancije i kapaciteta premaza, koja su pokazala konzistentnost uz prihvatljiva odstupanja i dovoljnu razlučivost za njihovu pouzdanu primjenu u svrhu ocjene stanja premaza.

Ključne riječi: *ugljični čelik, korozija, premaz, elektrokemijska impedancijska spektroskopija*

Corresponding Author: Bojan Hudec, Bojan.Hudec@crosco.hr

Abstract

Offshore installations splash zone is the most vulnerable structural area subjected to corrosion. Monitoring the protective coatings status in these areas is essential for timely maintenance, prolongation of facilities' life service and reliability. Study's goal is the characterization of an electrochemical field sensor, which will enable a quick and easy detection of the coating system condition on the protected surfaces offshore. More than 50 research samples are placed in the two field locations. One set is in the coastal area of the Janaf's Terminal in Omišalj, and another consists of different positions in the splash zone of jack-up rig Labin in Pula. Initial measurements were carried out in a laboratory in Zagreb. The samples are mostly ABS AH 36 grade steel, the thickness of 8, 12 and 20 mm, with surface preparation up to Sa 2 1/2 and St3. Coatings are applied using air pressure spray or roller, and have a different number of layers and thicknesses, depending on the paint specification. Using an electrochemical impedance spectroscopy method at f = 0.1 Hz, after four and seven months of exposure to the marine environment, we conducted several measurements of impedance and coating capacity on each sample. The results showed consistency with acceptable standard deviations and sufficient resolution for reliable application for the purpose of assessing coating condition.

Keywords: *carbon steel, corrosion, coating, electrochemical impedance spectroscopy*

1. INTRODUCTION

Offshore installations as metallic structures are extremely prone to corrosion that can if not monitored, lead to big economic costs and safety concerns to the environment and society in general [1]. The usual method for mitigating corrosion is to isolate the substrate from the environment. Offshore facilities are the most vulnerable to the corrosion in the splash zone of their structures.

Splash zone as structural area subjected to corrosion is a part that is usually in and out of the sea water because of the influence of tides, winds, and seas. Excluded from these areas are surfaces that are wetted only during major storms. Methods for corrosion control include both coatings and cathodic protection. Cathodic protection does not provide protection to entire splash zone such as those kept wet due to sea spray or are only sometimes under water [2].

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) is a well-known laboratory technique that is used to study corrosion of bare and coated metal surface immersed in an electrolyte. It includes the application of small AC voltage to the metal substrate, where frequency varies depending on the resulting impedance spectrum [3-8]. A few adjustments to the EIS parameters, like low-frequency impedance and breakpoint frequency allowed its performance in the field. Coating presents capacitive behaviour with very high impedance at low frequency, and as it absorbs moisture, impedance decreases and becomes independent of frequency. This low-frequency impedance is a measure of coating and substrate condition and degradation.

Although in-situ corrosion sensor system based on the EIS technique is developed [5] [6], the purpose of this work is to characterise new low cost, a light hand-use electrochemical sensor which will allow precise, quick and easy coatings assessment on steel substrates subjected to corrosion.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The electrodes connect to potentiometer PalmSense3 and attach to the samples exposed to the splash zone environment. Table 1, shows identifications, steel plate quality, surface preparation details and applied coating system of some samples. Electrodes can be wetted before use, depending on the need of conductivity enhancement between electrodes and the surface.

Samples are steel plates dimensions 10x15 cm, pipes, L and quadratic profiles, 5, 8, 10, 12, and 20 mm thick as well as different manufacturing grades: ABS AH 36, ABS DH 36, ABS EH 36 and Dillmax 690E. We prepared three sets of 50 different sample variations. One set is used to make initial measurements in a laboratory in Zagreb, and another put in a nearshore marine environment in Janaf's Terminal in Omišalj. Before placement in the field samples are protected with Hempel's A/S (Copenhagen, Denmark), coating systems designed for splash zone application. Coatings thickness is measured with an Elcometer 456 Coating Thickness Gauge.

Tab. 1: Characteristics of the steel plates and applied coatings.

Sample ID	Steel plate quality	Surface preparation*	Coating system	Dry Film Thickness (µm)
1	ABS AH 36	SA 2 1/2	primer (Zn) (HEMPADUR 17360/19830)	50
5	ABS AH 36	SA 2 1/2	primer (Zn) + HEMPEL'S QUATTRO 17634 /	50+125
13	ABS AH 36	SA 2 1/2	primer (Zn) + HEMPEL'S QUATTRO 17634 / HEMPATHANE HS 55610/10000	50+125+125+80
17	ABS AH 36	SA 2 1/2	primer (Zn) + HEMPEL'S QUATTRO 17634 / HEMPATHANE HS 55610 /10000	50+125+80
21	ABS AH 36	-	BARE PLATE	-
26	ABS AH 36	WJ	HEMPEL'S QUATTRO 17634	150
32	ABS AH 36	WJ	HEMPEL'S QUATTRO 17634	300
37	ABS AH 36	SA 2	primer - HEMPADUR 15570	70
41	ABS AH 36	SA 2	HEMPADUR 15570 + HEMPADUR 4588	70+125
49	ABS AH 36	SA 2	HEMPADUR 15570 + HEMPADUR 4588 + HEMPATHANE HS 55610	70+125+80
57	ABS AH 36	SA 2	HEMPADUR 4588	125
65	ABS AH 36	SA 2	HEMPADUR 4588 + HEMPATHANE HS 55610	125+125+80
69	ABS AH 36	SA 2	HEMPEL'S QUATTRO 17634	150
73	ABS AH 36	SA 2	HEMPEL'S QUATTRO 17634	150+150
77	ABS AH 36	ST3	HEMPADUR 1557	70
81	ABS AH 36	ST3	HEMPADUR 1557 + HEMPADUR 4588	70+125
85	ABS AH 36	ST3	HEMPADUR 1557 + HEMPADUR 4588 + HEMPATHANE 5560	70+125+80
89	ABS AH 36	ST3	HEMPADUR 4588	125
97	ABS AH 36	ST3	HEMPADUR 4588 + HEMPATHANE HS 55610	125+125+80

*surface is prepared according to ISO 8501-1:1988, NACE No.5 or SSPC-SP 12

Furthermore, we made measurements at 60 locations in a splash zone (Figure 1) on jack-up rig Labin, equivalently linked to the prepared steel samples.



Fig. 1: Field measurements at jack –up rig Labin at the leg well (left) and structure lifeboat (right)

Field measurements are conducted at the frequency of 0.1 Hz, with 5 points per sample at the time of measure, to determine probable sensors' reproducibility. The analysis involved geometric mean of the impedance and its standard deviation.

Initially, full EIS spectre of each sample was measured on the samples set in a laboratory (Figure 2). We will continue with these measurements after the field experiment is over.

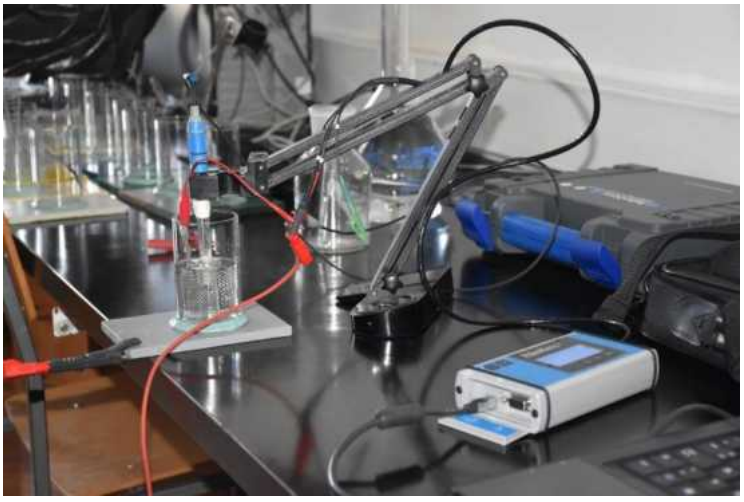


Fig. 2: Laboratory EIS spectre measurement of on a sample

3. RESULTS AND DISCUSSION

Results of EIS scans on some of the measured samples are shown in Table 2, as well as the mean of Z values with standard deviation. Z values indicate consistent and stable values for almost every measured sample and are a good representation of a full range of expected ranges for a good coating (10^8-10^{11} ohms) and a poor one (10^4-10^5 ohms).

Differences in samples degradation are visible in Figure 3.



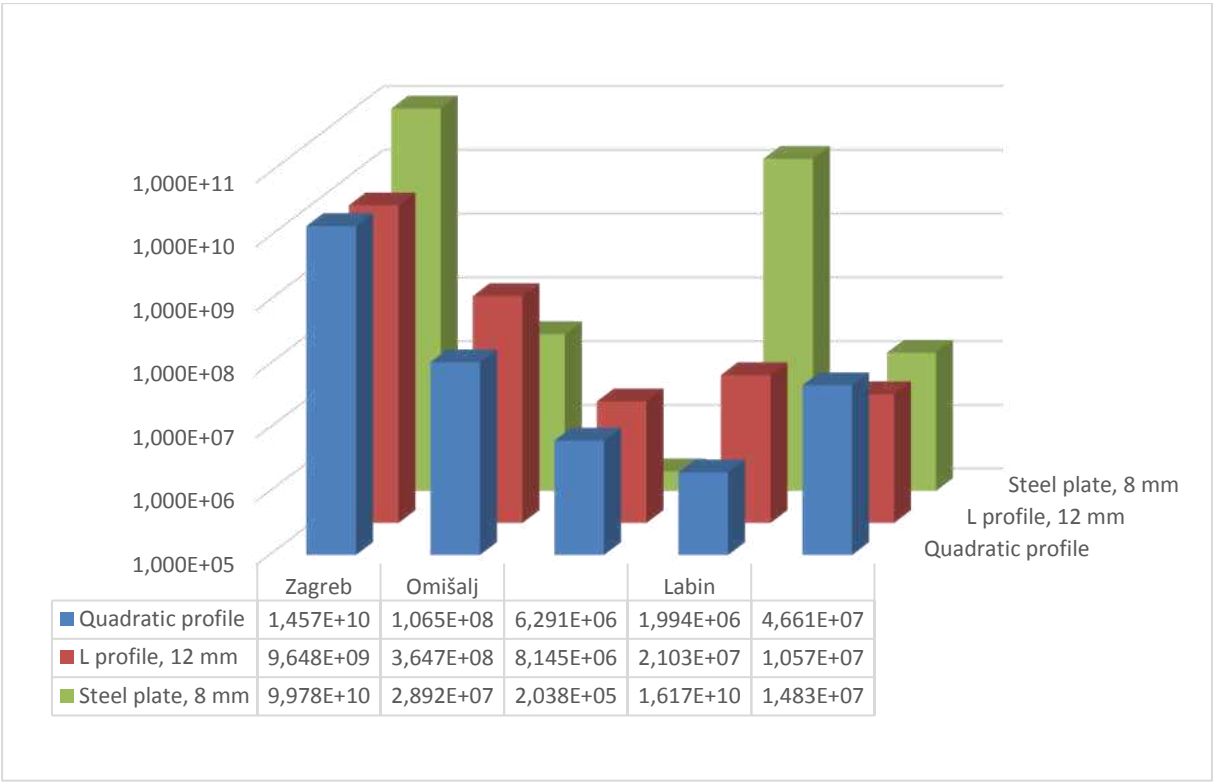
Fig. 3: Visual comparison of the samples set at Janaf's location in Omišalj at the beginning of the experiment (up) and after four (down, left) and seven months (down, right) of exposure in near shore marine environment

Tab. 2: Measured impedances at f=0,1 Hz for samples (a) quadratic profile, (b) L profile, 12 mm, (c) steel plate, 8 mm, at locations in Zagreb, Omišalj and Pula.

			04.-06.10.2016.					25.-26.02.2017.				
No.	Sample descriptio	Location	Impedance			Dry film thickness (µm)		Impedance			Dry film thickness (µm)	
			Z (Ω)	Z_{av} (Ω)	δ	d (µm)	d_{sr} (µm)	Z (Ω)	Z_{sr} (Ω)	δ	d (µm)	d_{sr} (µm)
242	Quadratic profile, green	Zagreb	1,433E+10	1,457E+10	0,02		300					
			1,462E+10									
			1,499E+10									
			1,458E+10									
			1,433E+10									
1	Quadratic profile, green	Omišalj	1,517E+08	1,065E+08	0,30	235	244,4	4,834E+06	6,291E+06	0,92	240	211,6
			1,173E+08			236		7,459E+06			218	
			1,062E+08			241		5,779E+06			220	
			9,783E+07			281		7,012E+06			190	
			5,936E+07			229		6,372E+06			190	
6	Quadratic profile, beige	Labin	2,037E+06	1,994E+06	0,05	505	512,4	3,513E+07	4,661E+07	0,62		
			1,995E+06			540		5,265E+07				
			1,960E+06			474		5,109E+07				
			2,059E+06			535		4,779E+07				
			1,918E+06			508		4,638E+07				
179	L pofile	Zagreb	9,499E+09	9,648E+09	0,08		195					
			9,685E+09									
			9,749E+09									
			9,646E+09									
			9,662E+09									
2	L profile, 12 mm, grey	Omišalj	5,821E+08	3,647E+08	0,11	344	337	8,145E+06	6,212E+06	0,59	284	284,8
			3,744E+08			316		6,018E+06			300	
			3,888E+08			341		6,344E+06			260	
			1,134E+08			356		4,821E+06			288	
						328		5,730E+06			292	
5	L profile, 12 mm, beige	Labin	1,793E+07	2,103E+07	0,24	200	198,4	1,057E+07	1,197E+07	0,09		
			1,852E+07			204		1,151E+07				
			2,196E+07			195		1,214E+07				
			2,401E+07			206		1,272E+07				
			2,272E+07			187		1,292E+07				
75	Steel plate, 8 mm, green	Zagreb	2,398E+11	9,978E+10	0,43		300					
			1,735E+11									
			1,566E+11									
			2,308E+11									
			1,301E+11									
3	Steel plate, 8 mm grey	Omišalj	3,194E+07	2,892E+07	0,18	174	190	1,980E+05	2,038E+05	0,10	146	111,6
			2,936E+07			202		1,938E+05			88	
			2,860E+07			167		1,993E+05			150	
			2,821E+07			196		2,048E+05			76	
			2,648E+07			211		2,231E+05			98	
4	Steel plate, 8 mm, green	Labin	1,426E+10	1,617E+10	0,22	331	320,8	1,408E+07	1,483E+07	2,23		
			2,031E+10			329		1,486E+07				
			1,620E+10			354		1,500E+07				
			1,452E+10			292		1,539E+07				
			1,557E+10			298						

Standard deviation is within expected values for any thickness coated on a sample. Several samples had a severe drop in Z measurements that need to be evaluated further in a laboratory. These can be related to the coating degradation or moisture absorbed into the substrate and corrosion has started, as is already discussed by G.D. Davis [6].

The decrease in Z values over time also showed coating degradations as earlier presented by L.A. Krebs [7], and can be visible in Figure 4.



	Zagreb	Omišalj		Labin	
Quadratic profile	1,457E+10	1,065E+08	6,291E+06	1,994E+06	4,661E+07
L profile, 12 mm	9,648E+09	3,647E+08	8,145E+06	2,103E+07	1,057E+07
Steel plate, 8 mm	9,978E+10	2,892E+07	2,038E+05	1,617E+10	1,483E+07

Fig. 4: Decrease in Z values as indicator of coating degradation

4. CONCLUSIONS

As there are currently more than 1250 collected readings, not all data is yet analysed, though those field and laboratory measurements that are, showed consistency and repeatability with acceptable standard deviations. These can lead to the proper characterization of this electrochemical sensor that will provide quick and precise measurements of the coatings' condition on the metal substrates in the field.

Experimental plan in motion sets another two field measurements in the next three months that will gather more data. We will conduct more research on a premise how the distance between electrodes is affecting the measurements. Collected data will be directly compared to the planned regular and accelerated laboratory tests (FTIR, SEM) that could explain found inconsistencies in impedance measurements. Additionally, another set of sound samples is still available for any new experimental leads.

Acknowledgements:

We are grateful to Janaf for allowing us to place samples in their location in Omišalj as well as to CROSCO for undisclosed access to jack-up rig Labin and its' data.

REFERENCES

[1] G. Koch, M. Brongers, N. Thompson, Y. Virmani, J. Payer, Corrosion Costa and Preventive Strategies in the United States, Technical report, CC Technologies Laboratories and NACE International, Dublin, OH and Houston, TX (2001).

[2] NACE SP0176-2007 Standard Practice: Corrosion Control of Submerged Areas of Permanently Installed Steel Offshore Structures Associated with Petroleum Production, Section 3 (2007).

[3] M.Kendig and J.Scully, Basic Aspects of the Application of Electrochemical Impedance for the Life Prediction of Organic Coatings on Metals, Corrosion89, paper 32, NACE (1989).

[4] K. Allahar, Q. Su, G. Bierwagen, Non-substrate EIS monitoring of organic coatings with embedded electrodes, Progress in Organic Coatings 67, 180-187, Elsevier B.V. (2010).

[5] G.D. Davis, C.M. Dacres, Electrochemical Sensors for Evaluating Corrosion and Adhesion on Painted Metal Structures, U.S. Patent 5,859,537

[6] G.D. Davis, C.M. Dacres, L.A. Krebs, EIS-based In-situ Sensor for the Early Detection of Coatings Degradation and Substrate Corrosion, Corrosion 2000, paper No. 00275, NACE (2000).

[7] L.A. Krebs, G.D. Davis and C.M. Dacres, Monitoring moisture intrusion and coating degradation in the field", Corrosion 2001, paper No. 01430, NACE (2001).

PRIRODAN MED KAO KOROZIJSKI INHIBITOR ZA UGLJIČNI ČELIK U OTOPINI KLORIDA

NATURAL HONEY AS CORROSION INHIBITOR FOR MILD STEEL IN CHLORIDE SOLUTION

Veselinka Grudić[1], **Bojana Knežević**[1], **Sanja Martinez**[2]

[1] University of Montenegro, Faculty of Metallurgy and Technology, Cetinjski put, Podgorica, Montenegro
[2] University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, Zagreb, Croatia

Abstract

The process of carbon steel corrosion and the effect of honey as a corrosion inhibitor of carbon steel in 0.51 mol dm^{-3} solution of NaCl were investigated in this study. In this context, to determine the optimal working concentration of honey, the efficiency of the inhibition in the concentration function was examined. The measurements were carried out using a potentiodynamic polarization method. Electrochemical parameters, which indicate the corrosion behavior of the steel in the NaCl solution without and in the presence of honey, were calculated based on the experimental results. Results show that honey acts as a mixed corrosion inhibitor whose efficacy increases with increasing concentration. A maximum efficiency of 77.68% was achieved at a concentration of 1200 ppm honey. The adsorption of the examined inhibitor is described by Langmuir's isotherm and the calculated value of the free adsorption energy indicates physical adsorption of the organic components of the honey on the surface of the steel.

Keywords: *carbon steel, corrosion, honey, inhibitor*

Corresponding author: Bojana Knežević, bojana.r.knezevic@gmail.com

1. INTRODUCTION

Carbon steel is a significant construction material, which makes up about 85% of the total steel production. Despite the tendency to corrosion, it has a wide application in industry, mining, construction, even as it is even 3 to 5 times cheaper than stainless steel. The corrosion effects of aggressive components are often reduced in practice by the use of metal corrosion inhibitors. Organic inhibitors most often act to produce a film on a metal surface. The efficiency of organic corrosion inhibitors is higher if it contains atoms of sulfur and nitrogen in a molecule [1]. Earlier investigations have shown that honey is an effective corrosion inhibitor of tin, copper and aluminum alloys [2, 3, 4, 5]. The presence of nitrogen, sulfur, oxygen and -C = C- bond in the structure, as well as the fact that it is not expensive and harmful to the environment, make it a good inhibitor of metal corrosion. The aim of this study is to investigate the inhibition of honey on the corrosion of carbon steel in NaCl solution.

2. EXPERIMENTAL PART

Cylindrical carbon steel (X52 L5) samples, whose composition is shown in the Table 1, were soldered beforehand to insulated copper wires in order to achieve good electrical contact and on all sides insulated by polymeric mass [6]. The working electrode was an uninsulated base of the cylinder that was in contact with the electrolyte.

Tab. 1: Composition of X52 L5 steel

Element	Fe	C	Si	Mn	P	S
mas%	base	0.26	0,40	1,40	0.030	0.030

Before the measurement the surface of the working electrode was mechanically cleaned with abrasive sanding papers of fineness 600 and 1200, then washed with a stream of redistilled water and ultrasonically degreased in ethanol, after which it was washed again with redistilled water and immersed in the working electrolyte.

The measurements were carried out in 0.51 mol dm^{-3} NaCl solution without and with the addition of honey.

A NaCl solution was prepared by dissolving a weighed amount of solid NaCl p.a. cleanliness in redistilled water.

The honey was dissolved in 0.51 mol dm-3 NaCl solution at concentrations of 400, 600, 800, 1000 and 1200 ppm. Dalmatian honey was used in investigation.

Potentiodynamic measurements in this study were performed on a computerized PAR system in a thermostated three-electrode cell. Super-pure graphite cylindrical form was used as counter electrode, while the saturated calomel electrode used as a reference. The measurements were carried out at room temperature and simulation of the flow system was performed by mixing the electrolyte with a magnetic stirrer.

Potentiodynamic curves were recorded in the potential range of ± 150 mV compared to the potential of the open-circuit, with a polarization velocity of 1 mV s-1. Polarization measurements were made after reaching a stable value of open-circuit potential.

3. RESULTS AND DISCUSION

Fig. 1 shows potentiodynamic polarization curves of steel in a 0.51 mol dm^{-3} solution of NaCl, in a quiet solution and in a solution mixed with a magnetic stirrer at 250 rpm. From the figure, it is evident that in when stirred the polarization curves were displaced to higher values of corrosion current density, which can be the result of a faster diffusion of oxygen because the electrolyte tested is in contact with the air all the time [7].

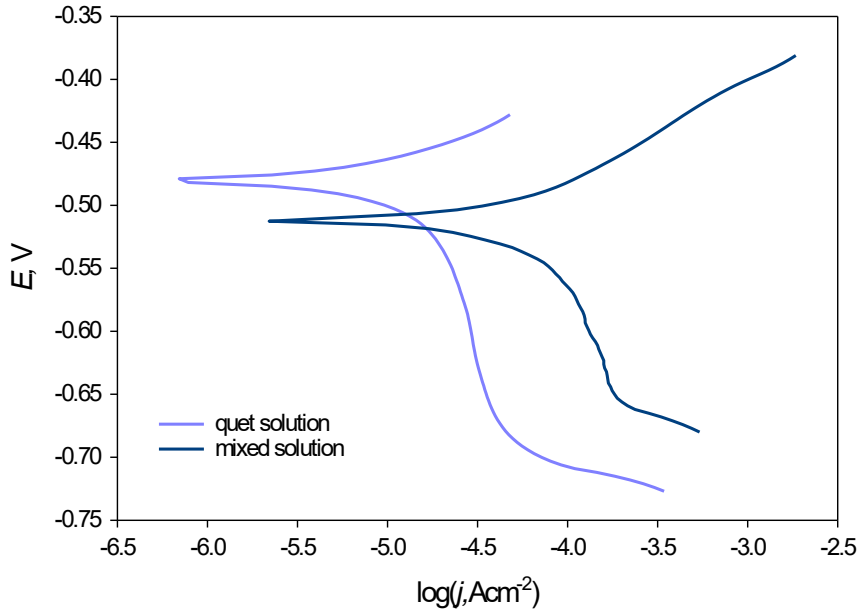


Fig. 1: Potentiodynamic polarization curves of steel in a 0.51 mol dm-3 solution of NaCl

Potentiodynamic polarization curve of steel in 0.51 mol dm-3 NaCl solution without and in the presence of different concentrations of honey, are shown in Fig. 2. Honey was dissolved in the previously prepared NaCl solution at concentrations of 600, 800, 1000 and 1200 ppm.

The corrosion parameters obtained from the polarization curves are shown in Tab. 2. Presence of honey displaces the corrosion potential to more negative values, and the cathode part of the polarization curve to the lesser current density values.

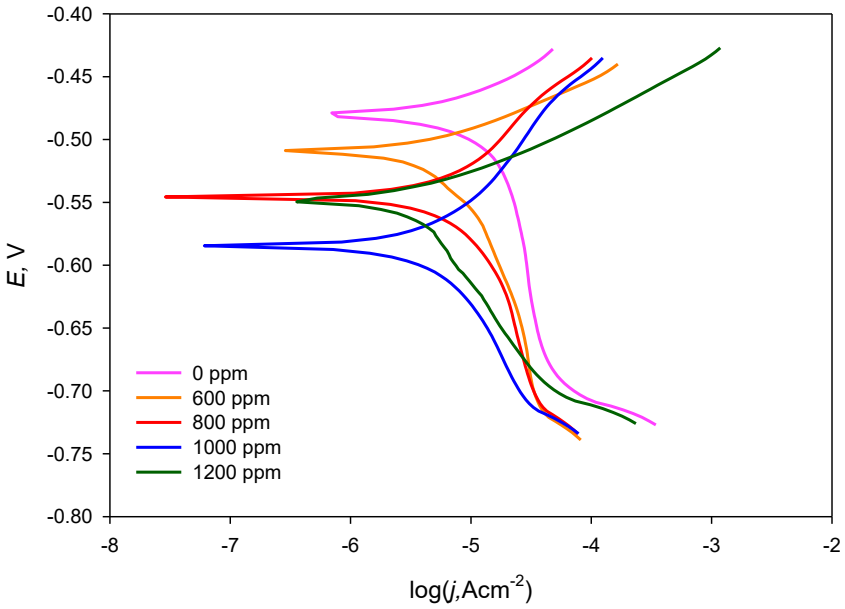


Fig. 2: Potentiodynamic polarization curve of steel in 0.51 mol dm-3 NaCl solution without and in the presence of different concentrations of honey

Tab. 2: Corrosion parameters obtained from the polarization curves for steel in 0.51 mol dm-3 NaCl solution without stirring

C (ppm)	E_{corr} [mV]	I_{corr} [µA]	J_{corr} [µAcm^{-2}]	b_a [mV/dec]	b_c [mV/dec]	η[%]
0	-478.50	1.770	14.086	72.36	-361.52	-
600	-508.34	0.859	6.833	40.67	-223.57	51.49
800	-545.80	0.749	5.958	89.33	-172.08	57.70
1000	-584.40	0.605	4.700	81.02	-157.40	66.63
1200	-549.70	0.395	3.807	39.58	-128.57	72.97

Reducing the cathode current density along with the displacement of the corrosion potential in the cathodic direction is the characteristic of cathode corrosion inhibitors, while decreasing the density of the anode currents with the displacement of the corrosion potential in the positive direction is the characteristic of the anode corrosion inhibitors. Mixed inhibitors cause reduction cathode and anode currents without major changes in corrosion potential [8, 9].

Generally, the inhibitor can be classified as cathode or anodic if the corrosion potential change in the presence of inhibitors is greater than 85mV versus the corrosion potential in the absence of inhibitors [10].

It can be seen from the table that the change of the corrosion potential value is not for all concentrations, greater than 85 mV but the image shows that the honey inhibits corrosion by acting on the cathode reaction and can therefore be classified as a mixed corrosion inhibitor of steel in 0.51 mol dm^{-3} NaCl solution, with a more pronounced

influence on the cathode reaction. Efficiency of the inhibition process, calculated by equation 1:

$$\eta\ [\%] = \left(\frac{(j_{corr})_{inh} - j_{corr}}{(j_{corr})_{inh}}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

Where j_{corr} and $(j_{corr})_{inh}$ are the values of corossion current in absence and the presence of inhibitors.

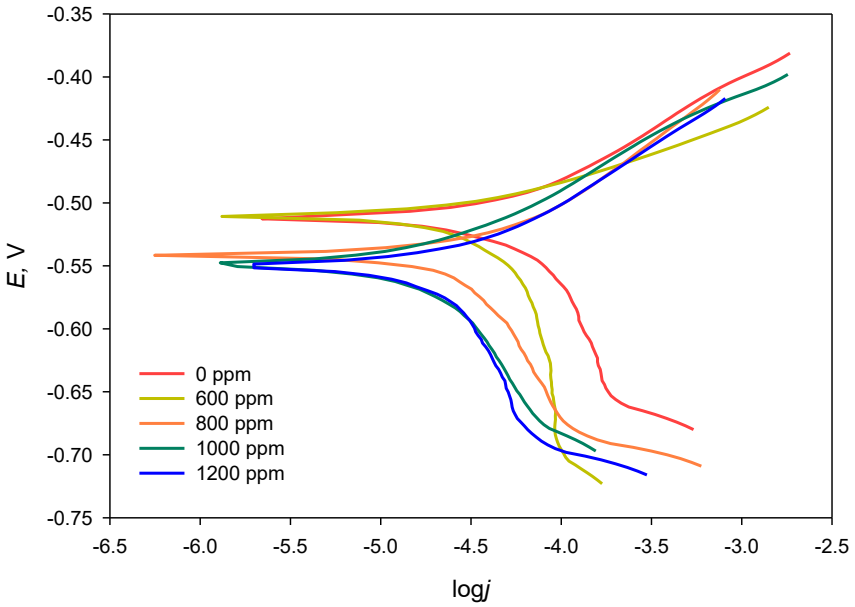


Fig. 3: Potentiodynamic polarization curves for steel in 0.51 mol dm-3 NaCl solution at stirring at 250 rpm

Figure 3 shows the potentiodynamic polarization curves for steel in 0.51 mol dm^{-3} NaCl solution at stirring at 250 rpm. The effect of inhibitors on the cathode reaction is also noticeable with the decrease of the current corrosion density with the increase in the concentration of honey. From Table 3, which shows the corrosion parameters determined on the basis of Figure 2, it is seen that the displacements of the corrosion potential are smaller in comparison to a quiet solution, but are also present in the cathodic direction. The Efficiency of protection grows with increasing honey concentrations, likewise in a quiet solution.

Tab. 3: Corrosion parameters obtained from the polarization curves for steel in 0.51 mol dm-3 NaCl solution at stirring at 250 rpm

C (ppm)	E_{corr} [mV]	I_{corr} [μA]	J_{corr} [μAcm^{-2}]	b_a [mV/dec]	b_c [mV/dec]	η[%]
0	-513.66	7.998	63.648	89.15	-306.82	-
600	-510.91	5.383	35.710	45.89	-535.43	43.90
800	-542.91	3.664	29.151	85.19	-251.98	54.20
1000	-547.49	2.388	23.868	79.99	-219.33	62.50
1200	-552.91	2.153	19.795	76.59	-234.31	68.90

Parameters in Tables 2 and 3 indicate that the increasing of honey concentrations causes a decrease in the current corrosion density and the displacement of corrosion potential in the cathodic direction. The level of surface coverage and honey efficiency both increase with increasing concentrations. The action of the inhibitor can be explained by simple adsorption on the surface of the electrode and the blocking of active sites on the surface which lead to a reduction in the corrosion rate.

In order to examine the adsorption mechanism more closely, the adsorption isotherm was determined, which best suits the experimental results. The results of the investigation have shown that adsorption of honey on the surface of steel can best be described by Langmuir adsorption isotherm (equation 2).

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \tag{2}$$

Where is the C-concentration of the inhibitor, θ degree of coverage, and K_{ads} constant of the equilibrium balance of the adsorption process is associated with Gibs's function by the equation:

$$\Delta G_{ads} = -2.303RTlog(55.5K_{ads}) \tag{3}$$

55.5 is the value of the water concentration in the solution expressed in the mol dm^{-3}, R is the gas constant, and the T temperature. The straight line dependence of c/θ vs. c indicates that the adsorption of honey follows Langmuir adsorption isotherm [11].

The deviation of the slope from the unit can be explained by the fact that the adsorbing species occupies more or less typical adsorption sites at the boundary surface on the metal/solution, or by the interaction of adsorbed molecules that is not taken into account in the production of the Langmuir isotherm equation. The thermodynamic data calculated from the adsorption isotherms are shown in Table 4.

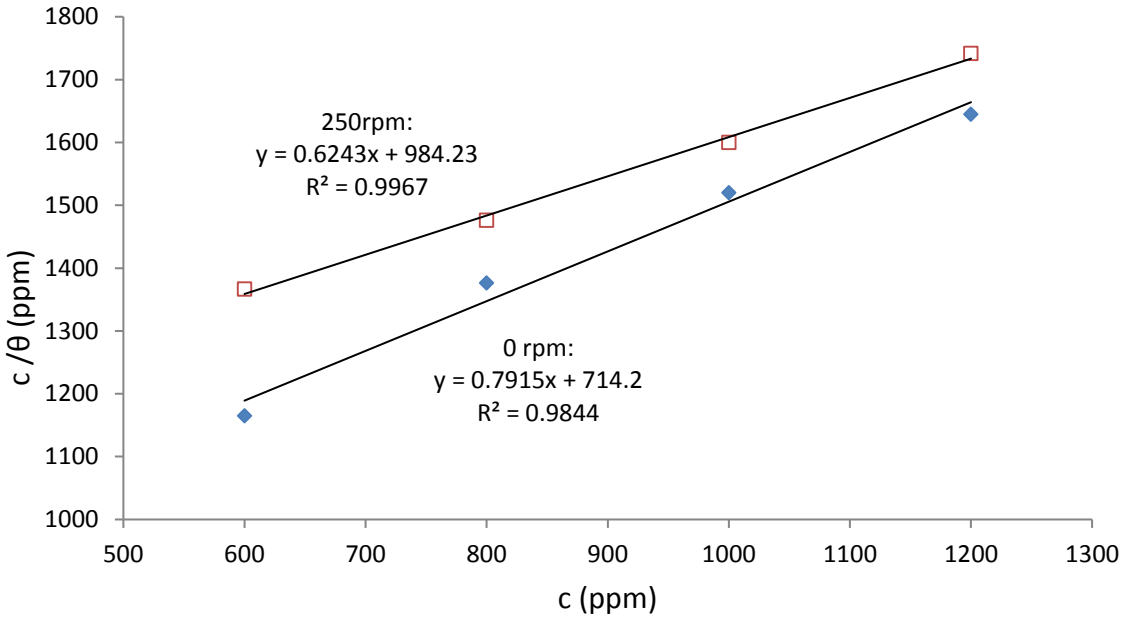


Fig. 4: Langmuir adsorption isotherms for X52 L5 steel in 0.51 mol dm-3 NaCl solution in the presence of hony

Tab. 2: Thermodynamic data calculated from the adsorption isotherms

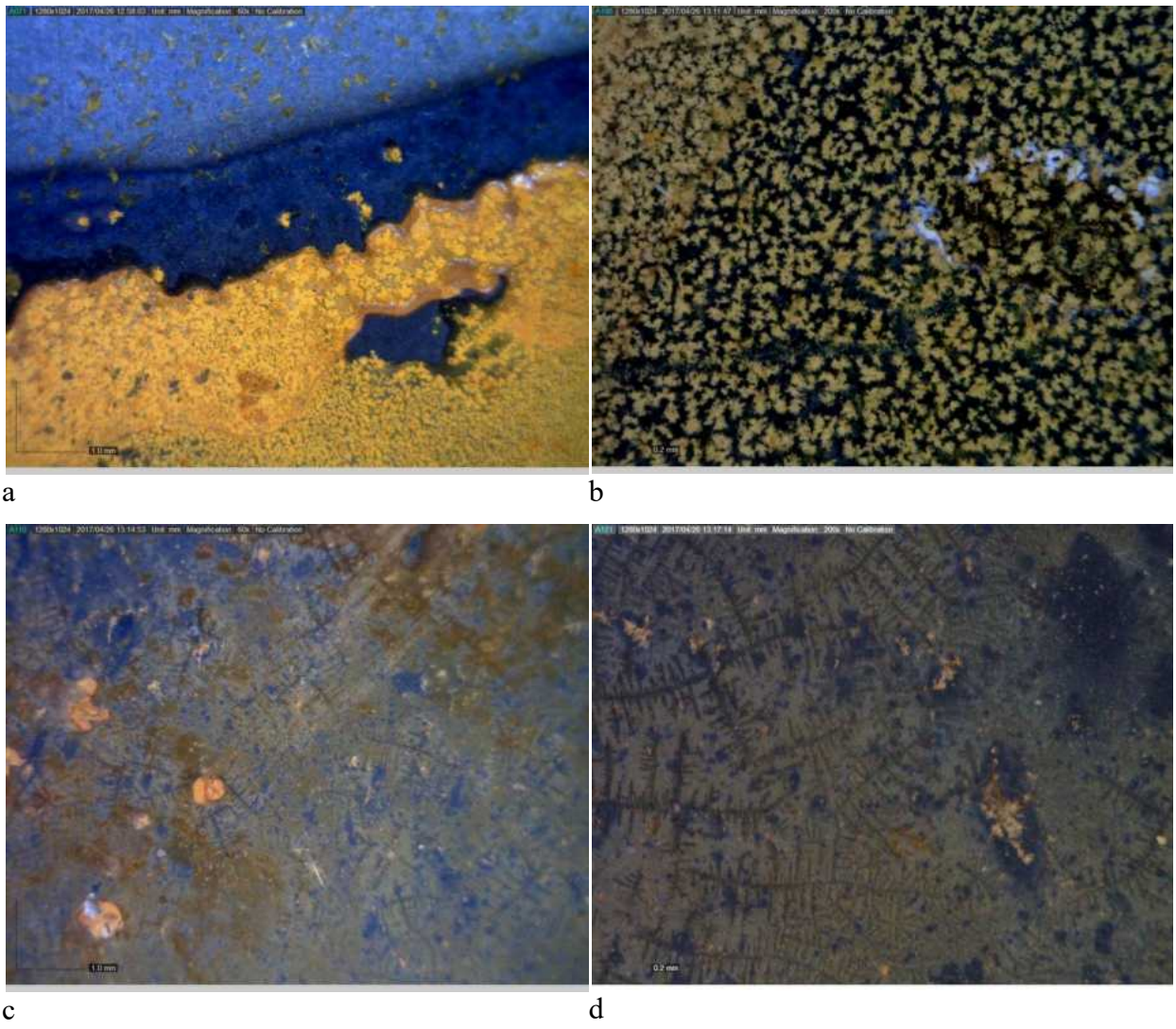
	K_{ads}	$-\Delta G_{ads}$ [kJ mol^{-1}]
0 rpm	1.42	10.820
250 rpm	1.02	9.999

Negative values of ΔGads indicate the spontaneity of the examined adsorption process as well as the stability of the formed adsorption layer on the steel surface, while on the basis of values of free energy, it can be assumed the adsorption mechanism is in question.

Namely, the values of ΔGads that are more positive than -20 kJ mol^{-1} refer to the electrostatic interactions between charged molecules and charged metal surfaces (physi corpion), while values less than -40 kJ mol^{-1} mean the division or transfer of an electron from the molecule of the inhibitor to the metal surface in the process of forming a coordinate type of connection (chemisorption) [12]. The calculated values of ΔGads indicate the physical adsorption of honey on the surface of the steel. Honey is a mixture of various compounds containing oxygen, nitrogen and sulfur (such as sugar, amino acids, polyphenols, minerals, enzymes, vitamins, etc.) which can be adsorbed on the surface of metals. It is difficult to estimate which of these honeycomb components are responsible for inhibition [13].

Figure 5 shows the images of the steel surface with a USB microscope at magnification of 60 and 200 times, after exposure to uninhibited and inhibited systems. In Figures 1a and 1b, which shows the surface of the alloy after exposure to the NaCl solution. A large

amount of corrosive color products characteristic of oxides and iron hydroxides are seen.



a b

c d

Figure 5: Shot the steel surface with a USB microscope after exposure to 0.51 mol dm^{-3} NaCl solution:
a) increased 60 X, b) increased 200 X,
c) with addition of honey, magnification of 60 X, d) with the addition of honey, magnification 200 X

In the images showing the surface of the electrode when the electrolyte is present in honey, 1c and 1d, a smaller presence of corrosion products is observed, which is in accordance with the results of electrochemical measurements.

Figure 6 shows the surface area of the electrode with a USB microscope at a magnification of 60 and 200 times, electrodes before exposure to the electrolyte and after exposure and mechanical cleaning and degreasing of the surface.

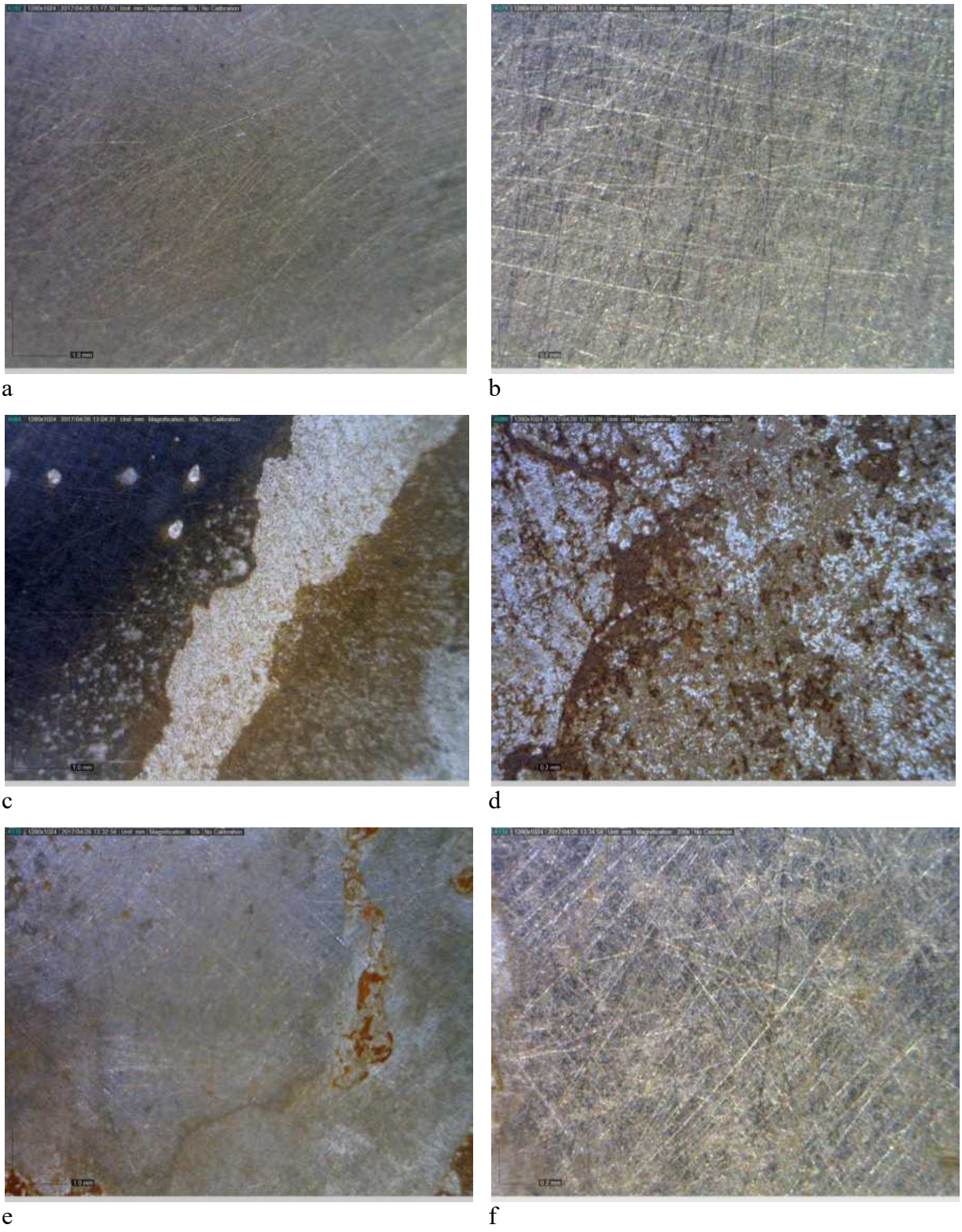


Figure 6: Shot of a steel surface with a USB microscope:
a) before exposure to the electrolyte, magnification of 60 X, b) before exposure to the electrolyte, magnification 200 X,
After exposure of 0.51 mol dm-3 NaCl, mechanical cleaning and degreasing of the surface with ethanol:
C) Increased 60 times, d) Increased 200 times,
e) with the addition of honey, magnification of 60 X, f) with the addition of honey, magnification of 200 X

By comparing the Figure 6, a and b, on which the surface of the steel is clean, prior to exposure to the electrolyte, and the figures c and d, on which the surface after exposure to the electrolyte is free of inhibitors, significant damage to the surface of the steel plate can be observed by the action of 0.51 mol dm-3 NaCl. In figures e and f, which show the surface after exposure to the electrolyte in which the honey is present, the damage is lower, indicating the protective effect of the honey adsorbed on the surface of the steel.

4. CONCLUSION

Experimental results show that the addition of honey to 0.51 mol dm-3 NaCl solution causes a decrease in the corrosion density. Increasing the concentration of the inhibitor leads to better protection of the steel against corrosion, that is, increasing honey concentration reduces the value of the current density. This can be attributed to the adsorption of the honeycomb component and the formation of a protective film on the surface of the metal. The adsorption of honey on the surface of the steel is followed by Langmuir's adsorption isotherm. The value of Gibbs free energy indicates physical sorption.

REFERENCES

[1] El-Etre, E.Y., Natural Honey as Corrosion Inhibitor for Metals and Aloys. i. Copper in Neutral Aqueous Solutions., Corrosion Sci, 40, 1845 – 1850

[2] I. Radojčić, K. Berković, S. Kovač, J. Vorkapić-Furač, Natural honey and black radish juice as tin corrosion inhibitors, Corros. Sci. 50 (2008) 1498-1504.

[3] L. Vrsalović, S. Gudić, M. Kliškić, Salviaofficinalis L. honey as corrosion inhibitor for CuNiFe alloy in sodium chloride solution, IJCT 19 (2012) 96-112

[4] W. B. Wan Nik, M.F. Zulkifli, R. Rosliza, M.J. Ghazali, K.F. Khaled, Potential of honey as corrosion inhibitor for aluminium alloy in seawater, World Applied Science Journal 14 (2011) 215-220.

[5] S. Gudić, L. Vrsalović, M. Kliškić, I. Jerković, A. Radonić, M. Zekić, Corrosion inhibition of AA 5052 aluminium alloy in NaCl solution by different types of honey, Int. J. Electrochem. Sci. 11 (2016) 998-1011.

[6] http://www.86steelpipe.com dostupno 08.08.2017.

[7] R. Babolan, Corrosion tests and standards, Application and interpretation- second edition, ASTM International, USA, 2005.

[8] H. Otmačić Ćurković, E. Stupnišek-Lisac, H. Takenouti, Corros. Sci., 52 (2010) 398.

[9] L. Vrsalović, D. Sardelić, S. Gudić, M. Kliškić, JAC (2014) 321 Liu, F.G.; Du, M.; Zhang, J.; Qiu, M. Electrochemical behavior of Q235 steel in saltwater saturated with carbon dioxide based on new imidazoline derivative inhibitor. Corros. Sci. 2009, 51, 102–109.

[10] Wang, Z. The inhibition effect of bis-benzimidazole compound for mild steel in 0.5 M HCl solution. Int. J. Electrochem. Sci. 2012, 7, 11149–11160

[11] Villamil, R. F. V., Corio, P., Rubim, J. C., Agostinho, S. M. L. Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotiazole. Journal of Electroanalytical Chemistry, 472(2) (1999) 112-119

[12] A. Y. El-Etre, Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. Colloid Interf. Sci., 314 (2007) 578.

[13] S. Gudić, L. Vrsalović, M. Kliškić, I. Jerković, A. Radonić, M. Zekić, Corrosion Inhibition of AA 5052 Aluminium Alloy in NaCl Solution by Different Types of Honey, Int. J. Electrochem. Sci., 11 (2016) 998 - 1011

KOROZIJSKA ZAŠTITA SAMOORGANIZIRAJUĆIM FILMOVIMA ORGANSKIH KISELINA

CORROSION PROTECTION BY SELF-ASSEMBLED FILMS OF ORGANIC ACIDS

Ekatarina Kristan Mioč[1], **Vedrana Katić**[1], **Helena Otmačić Ćurković**[1]

[1] Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Savska cesta 16, 10000 Zagreb, Croatia

Abstract

Self-assembled monolayers (SAMs) of long-chain organic compounds have found their application in many fields such as sensors, electronic devices, lubrication as well as in corrosion protection. Most of the studies on SAMs application in corrosion protection are conducted by using alkanethioles SAMs on copper and silver. However, if metallic substrate is covered by an oxide layer corrosion protection by SAMs of alkanethioles is much weaker compared to those on non-oxidized metallic substrates. Thus, SAMs of long-chain organic acids that can bind strongly to oxidized metallic surfaces are much better choice for many commonly used metals and alloys. This work investigates the possibility of corrosion protection of stainless steel in chloride media by self-assembled mono- and multilayers of long-chain phosphonic acids. Various parameters of SAM preparation procedure determine if well-ordered and protective film will form, among others temperature, solution exposure time, surface roughness, solvent, etc. In this work the influence of solvent, organic acid concentration and drying time and temperature on its protective properties are examined. Based on the results obtained by electrochemical measurements and surface analysis, the optimal conditions for formation of protective organic film have been determined.

Keywords: *Corrosion protection, stainless steel, self-assembled monolayers.*

Corresponding author: Helena Otmačić Ćurković, helena.otmacic@fkit.hr

1. INTRODUCTION

Self-assembled monolayers (SAMs) of long-chain organic compounds have found their application in many fields such as sensors, electronic devices, lubrication as well as in corrosion protection. Compared to other methods for surface modification, SAMs have many advantages – only a small amount of organic compounds is needed to cover the metal surface, they can be easily prepared and they form through the chemisorption of molecules on the solid substrate. The most commonly studied SAM systems are thiols on the non-oxidized metal surfaces and silanes on oxide surfaces. However, the major disadvantages of these two systems are their oxidation in time or instability in aqueous and biological media [1–3]. The promising replacement for thiols and silanes are long-chain organic acids, especially phosphonate acids since they are relatively stable and can be attached to a wide range of oxide surfaces [4–9]. It is important to emphasize that many studies have been conducted on pure metals while studies on alloys are much scarcer.

Moreover, although stainless steel 316L is widely used as a biomaterial, very few papers on SAMs on stainless steel have been reported in the literature. Also, most of the studies on phosphonic acids SAMs are based on their physical properties, characterization of SAM structure and initial corrosion protection [4–7,9], but there are far less studies that focus on efficiency and durability of corrosion protection [10–12], which is very important for materials in the practical use.

The stability of self-assembled monolayers (SAMs) of functionalized alkyl phosphonic acids formed on stainless steel [12,13] was studied under physiological conditions. It was discovered that the SAMs was stable up to 1 to 7 days but suffered substantially from desorption afterwards. Several research groups have noted that thermally treating the films (100 – 120 °C) before using them for further studies [13–15] enhances the stability of films but these studies lack visual evidence.

The structure, stability and number of defects in the final monolayer formed on metal surface strongly depend on the nature of the solvent used. The solvent parameters, such as dielectric constant and interaction ability, are important factors that affect the quality of monolayer. According to literature [16] the higher the dielectric constant of solvent from which the monolayer is assembled, the lower surface density of molecules, the greater number of defects, and the less robust SAMs will be formed. But on the other hand, it is important that solvent must not complex with a surface. [16]

The purpose of this study was to examine how various parameters of SAM preparation procedure, i.e. drying time and temperature, concentration in various solvents and choice solvents with different dielectric constants, affect the quality of monolayer assembled on metal surface and the long-term corrosion protection.

1. EXPERIMENTAL

2.1. Materials and sample preparation

In order to prepare working electrodes, stainless steel rod, AISI 316L, was cut-out in 0.5 cm thick samples and on their back side a copper wire was soldered. At the end they were embedded into epoxy resin and the exposed surface of working electrode was 1.13 cm^2. The electrodes were, prior to all surface treatment, abraded with emery paper grade 80, 240, 400, 800, 1200 and 2500, degreased with ethanol in ultrasonic bath and rinsed with re-distilled water. Octadecylphosphonic acid was obtained from Sigma-

Aldrich Corp. USA and ethanol (EtOH) and tetrahydrofuran (THF) were obtained from Lach-ner d.o.o. Croatia.

The SAM formation was carried out by the following procedure: oxide formation, 24 h at 80◦C, followed by acid adsorption from EtOH, THF or water solution of ODPA, 20 h at 40 °C [17], and final drying step, 5 h at 80 °C or 1 h at 110 °C. The use of THF, as a solvent besides ethanol and water, was motivated by studies that show that better quality layers form in solvents with lower dielectric constant. [18] However, since the epoxy resin can degrade in a prolonged contact with THF, a Teflon holder was used instead of epoxy resin for electrochemical measurements of samples with THF deposited SAMs. Firstly, the optimal preparation procedure (influence of temperature and drying time) was investigated with ODPA ethanol solution at 10^{-2} M concentration, and after optimizing the preparation procedure, experiments were continued with investigation of ODPA concentration in various solvents: 10^{-2}, 10^{-3} and 10^{-4} M in ethanol and THF, and 10^{-3} and 10^{-4} M in water.

2.2. Electrochemical investigations

The electrochemical investigations were conducted in a three electrode cell, in a 3 % NaCl solution. A platinum foil and saturated calomel electrode were used as the counter and reference electrode, respectively. All potentials in the text are referenced against saturated calomel electrode (SCE). Prior to electrochemical measurements the electrodes were immersed in the test solution for 1 hour to stabilize at the open circuit potential (E_{oc}). The polarization measurements were performed at the wide (± 150 mV vs. E_{oc}) potential range, with a potential scan rate of 0.166 mV s^{-1}. Corrosion current density (j_{corr}) was determined by Tafel extrapolation method. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed at E_{oc} in the frequency range of 100 kHz to 10 mHz with a 10 mV_{rms} amplitude. The electrochemical measurements were performed using a Bio-Logic SP-300 potentiostat.

2.3. Contact angle measurements

Contact angle measurements were performed in order to obtain information about the properties of the surface of the monolayer as well as the packing density. The water contact angle measurements (CA) on bare and treated samples were performed using a goniometer DataPhysics Contact Angle System OCA 20, with a drop of 2 μL deionized water under the ambient atmospheric conditions.

2. RESULTS

2.1. Preparation procedure optimization

Protective films of ODPA were formed on the metal oxide surface of SS316L using dip-coating method described above. In order to determine the optimal SAM preparation procedure studies were performed in 0.01 M ODPA ethanol solution. In Fig. 1 are presented results obtained for non-treated and ODPA treated samples with different parameters of the drying step (on 80 °C for 5 h and on 110 °C for 1 h).

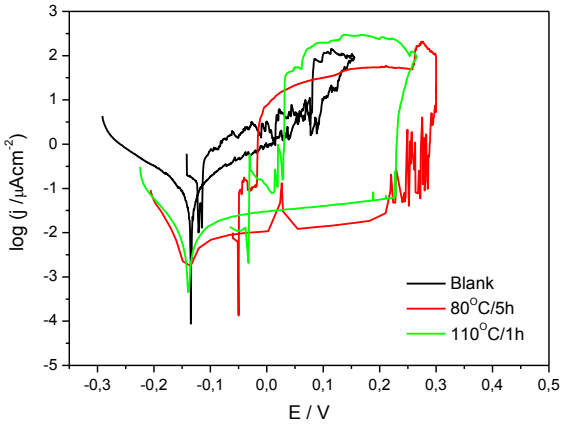


Fig. 1: Polarization curves for ODPA/EtOH samples dried at different temperatures

Tab. 1: Corrosion parameters determined by Tafel extrapolation method from polarization curves given in Fig. 1.

Sample	E_{corr} (mV)	j_{corr} (μA/cm²)	β_a (mV/dek)	$-\beta_c$ (mV/dek)	CR (mm/god)	E_{BD} (V)	$j_{pass,\,0\,V}$ (μA/cm²)	E_{RP} (V)
Blank	-134,4	0,127	147,3	160,3	0,001324	0,15	0,501	-0,11
80°C/5h	-142,5	0,005	305,9	56,9	0,000052	0,30	0,010	-0,05
110°C/1h	-139,2	0,008	154,5	71,1	0,000083	0,24	0,032	-0,03

From polarization curves given in Figure 1 and corrosion parameters determined by Tafel extrapolation from polarization curves given in Table 1, it is visible that both ODPA treated samples exhibit lower current densities compared to blank SS316L sample. As it can be seen, for treated samples both anodic and cathodic current densities were reduced. The best results were obtained when drying step were conducted at 80 °C for 5 h with lower current densities, especially anodic current densities, and higher inhibition efficiency.

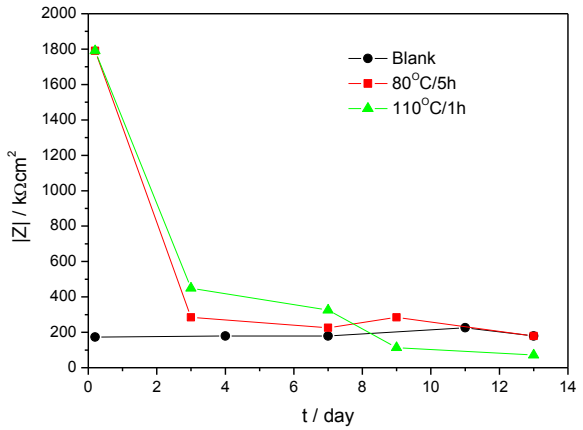


Fig. 2: Impedance modulus dependence on time of exposure to chloride medium

For application of SAMs in a corrosion protection it is not sufficient to determine only the initial protection level but also to verify if the protection remains satisfactory in

time. For that reason electrochemical impedance spectroscopy measurements were conducted over longer period of time. The impedance modulus values determined from the EIS measurements at 0,01 Hz are given in Figure 2.

It can be observed that for the first day polarization resistance of both samples was higher than for bare non-treated sample, but after the third day values of polarization resistance decreased. From these results it can be concluded that higher drying temperature is not increasing the corrosion inhibition efficiency of formed ODPA film.

The influence of time of ODPA adsorption from ethanol solution was also examined as an important parameter of SAM formation procedure. Impedance modulus evolution in time of exposure to corrosive medium is given in Figure 3. Initially sample with the film formed during longer time showed better protective properties, but after 11 days protection of both samples has diminished.

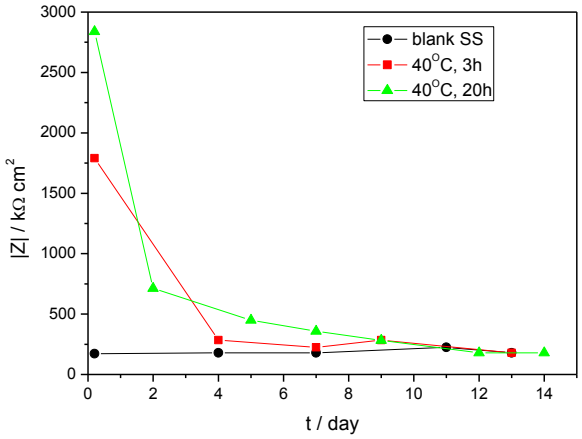


Fig. 3: Impedance modulus dependence on time of exposure to chloride medium: samples prepared by adsorption at 40°C/3h and40°C/20h

Therefore, the influence of optimal ODPA concentration in solvents with different dielectric constants was investigated on samples which were dried at 80 °C for 5 h and adsorption step was conducted during 20h.

2.2. The influence of ODPA concentration in different solvents

2.2.1. Ethanol

From polarization curves given in Figure 4 and corrosion parameters given in Table 2, it is visible that for all treated samples both anodic and cathodic current densities were reduced compared to blank SS316L sample. Decrease of cathodic current densities can be related to formation of barrier organic film that slows down the diffusion of oxygen and thus the rate of its reduction. Treated samples also shown much lower anodic current densities, more positive values of the potential for breakdown (E_{BD}) of passivity and the repassivation potential (E_{RP}) compared with non-treated SS316L sample. Therefore, it can be concluded that all treated sample have shown efficient corrosion protection. However, as it can be seen from graphs and table above, the best results were obtained with the highest concentration.

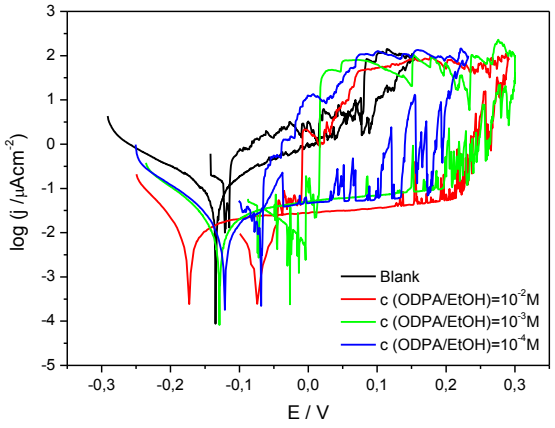


Fig. 4: Polarization curves for samples treated with different concentrations of ODPA/EtOH

Tab. 2: Corrosion parameters determined by Tafel extrapolation method from polarization curves given in Fig. 4.

Sample	E_{corr} (mV)	j_{corr} (μA/cm²)	β_a (mV/dek)	$-\beta_c$ (mV/dek)	CR (mm/god)	E_{BD} (V)	$j_{pass,\ 0\ V}$ (μA/cm²)	E_{RP} (V)
Blank	-134,4	0,127	147,3	160,3	0,001324	0,15	0,501	-0,11
10^{-2} M	-173,3	0,009	216,9	62,0	0,000094	0,28	0,025	-0,01
10^{-3} M	-130,4	0,021	305,1	96,9	0,000219	0,30	0,050	-0,02
10^{-4} M	-120,0	0,015	184,4	87,6	0,000156	0,23	0,032	-0,07

The polarization resistance values as a function of immersion time in the sodium solution determined for samples treated with different concentration of ODPA are given in Figure 5. It can be seen that the highest polarization resistance value initially was obtained for the SAM formed in the highest concentration of ODPA molecules in ethanol. Unfortunately, values decrease in time and after few days are similar to non-treated sample.

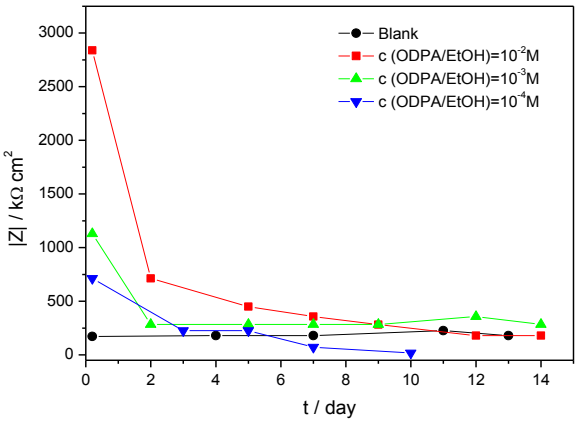


Fig. 5: Impedance modulus dependence on time of exposure to chloride medium

3.2.2. Tetrahydrofuran

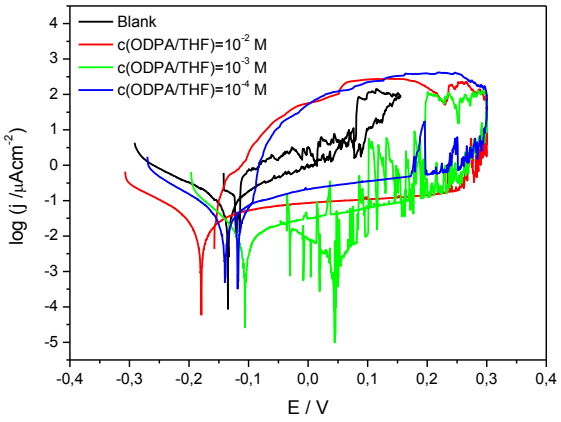


Fig. 6: Polarization curves for ODPA/THF treated samples

Tab. 3: Corrosion parameters determined by Tafel extrapolation method from polarization curves given in Fig. 6.

Sample	E_{corr} (mV)	j_{corr} (μA/cm²)	β_a (mV/dek)	$-\beta_c$ (mV/dek)	CR (mm/god)	E_{BD} (V)	$j_{pass,\ 0\ V}$ (μA/cm²)	E_{RP} (V)
Blank	-134,4	0,127	147,3	160,3	0,001324	0,15	0,501	-0,11
10^{-2} M	-179,2	0,026	278,7	115,7	0,000271	0,30	0,063	-0,16
10^{-3} M	-105,4	0,011	207,5	70,9	0,000115	0,30	0,032	0,17
10^{-4} M	-139,1	0,040	163,2	105,4	0,000417	0,30	0,251	-0,09

Polarization curves recorded after one hour exposure to 3 % NaCl solution (Figure 6) show that when THF was used as a solvent both anodic and cathodic densities decreased. The highest corrosion rate reduction has been achieved when sample was treated with *c* (ODPA/THF) = 10^{-3} M. It has more positive values of the repassivation potential (Table 3) compared with the other samples, and this indicates reduction of localized corrosion tendency.

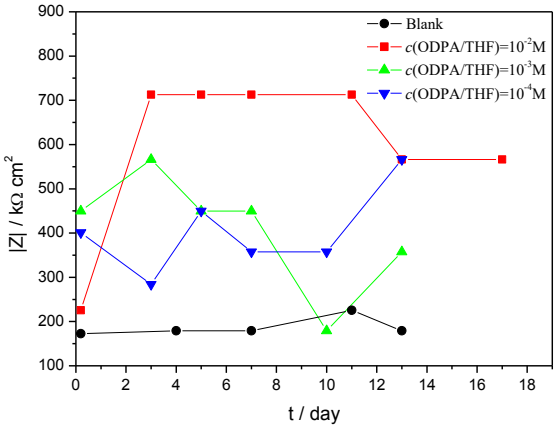


Fig. 7: Impedance modulus dependence on time of exposure to chloride medium

It can be observed in Figure 7. that all ODPA films formed in THF solution show polarization resistance higher than of the bare non-treated sample, and compared with films formed in ODPA/EtOH solution, films formed in THF show better corrosion resistance and stability in time of exposure to chloride medium. Although initially the highest corrosion protection shows *c* (ODPA/THF) = 10^{-3} M sample, in time of exposure to corrosive medium probably because of molecules rearrangement the highest corrosion stability has film formed in higher concentration of ODPA.

3.2.3. Water

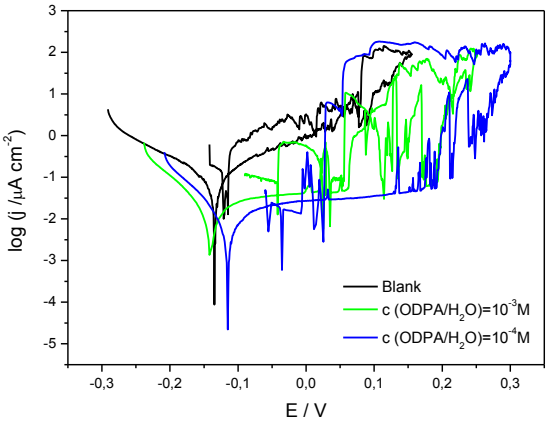


Fig. 8: Polarization curves for ODPA/H_2O treated samples

Tab. 4: Corrosion parameters determined by Tafel extrapolation method from polarization curves given in Fig. 8.

Sample	E_{corr} (mV)	j_{corr} (μA/cm²)	β_a (mV/dek)	$-\beta_c$ (mV/dek)	CR (mm/god)	E_{BD} (V)	$j_{pass,\ 0\ V}$ (μA/cm²)	E_{RP} (V)
Blank	-134,4	0,127	147,3	160,3	0,001324	0,15	0,501	-0,11
10^{-3} M	-140,6	0,018	267,2	75,6	0,000188	0,24	0,032	0,08
10^{-4} M	-115,0	0,010	207,8	68,1	0,000104	0,29	0,020	0,03

From polarization curves given in Figure 8 and corrosion parameters given in Table 4, it is visible that for all treated samples both anodic and cathodic current densities were reduced compared to blank sample. When layer was formed by adsorption in 10^{-3} M ODPA/H_2O solution, there was a shift of corrosion potential in cathodic direction, and that can be related to formation of barrier organic film that slows down the diffusion of oxygen and thus the rate of its reduction. ODPA film formed in lower concentration solutions has shown lower anodic current density and lower passive current density, and a shift of corrosion potential in anodic direction, which shows strong anodic corrosion reaction inhibition.

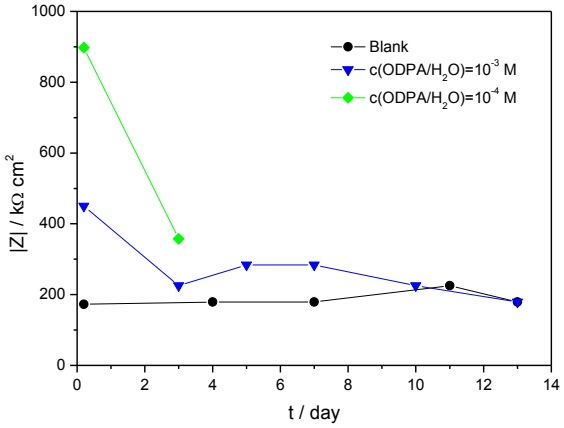
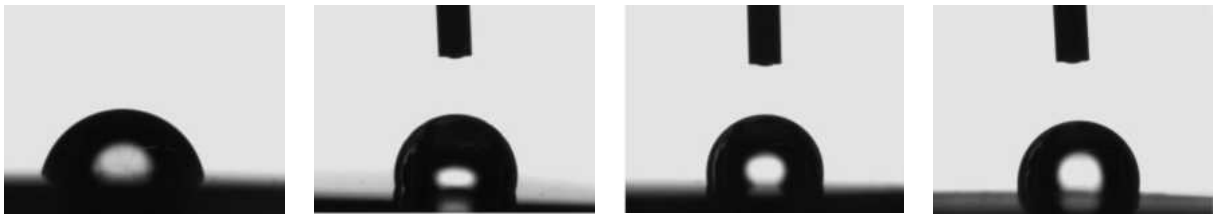


Fig. 9: Polarization resistance dependence on time of exposure to chloride medium

From Figure 9. it can be seen that, although ODPA film formed in lower concentration showed initially higher polarization resistance value, this value decreases in time. It can be assumed that due to low solubility of ODPA in water micelle-like structures adsorbed on metal surface, which can be easily desorbed from the surface in corrosive medium.

2.3. Contact angle measurements

Surface wettability has been shown to be useful tool for estimating the monolayer quality. Densely packed and well-ordered monolayers predominantly expose methyl groups at the surface and decrease the surface wettability. However, loosely packed monolayers expose both methyl and methylen groups at the surface which results in increased wettability. [19]



Blank ODPA/EtOH ODPA/THF ODPA/H_2O

Fig. 9: Images of drop of water on ODPA films formed in different solvents

Tab. 5: Contact angles of a drop of water on ODPA films formed in different solvents

Sample	Contact angle / °
Blank	72,0 ± 1,0
ODPA/EtOH	104,0 ± 0,8
ODPA/THF	102,8 ± 0,7
ODPA/H_2O	100,4 ± 1,6

Contact angle measurements (Figure 9. and Table 5.) show that all surfaces treated with octadecylphosphonic acid have hydrophobic properties, i.e. contact angle above 100°, and non-treated sample has hydrophilic properties. Different values of contact angles indicate that formed layers have various structures and homogeneity. It can be emphasize that the highest value was obtained when ethanol was used as a solvent.

3. CONCLUSION

In this work the influence of parameters procedure of preparation and possibility of corrosion protection of stainless steel 316L by self-assembled layers of octadecylphosphonic acid was examined. Results of electrochemical investigation show that in order to obtain the efficient protection the time of adsorption was important for stability of protective films. The best results were obtained with the highest examined concentration of ODPA. All modificated steel surfaces had hydrophobic properties.

Results obtained in this work indicate that choice of solvent has significant impact on the initial and long-term corrosion protection. The lowest protection was observed when water was used as a solvent. Excellent initial corrosion protection was observed when ethanol was used as a solvent but it diminishes rapidly in time. Samples prepared in THF solution showed the best stability and long-term corrosion protection.

Acknowledgement:
The research leading to these results has received funding from Croatian Science Foundation under grant agreement 9.01/253.

REFERENCES

[1] Flynn, N. T., Tran, T. N. T., Cima, M. J., Langer, R., Long-Term Stability of Self-Assembled Monolayers in Biological Media, Langmuir, 19, pp. 10909–10915, (2003).

[2] Sung, I. H., Kim, D. E., Surface Damage Characteristics of Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Metal Surfaces, Tribol. Lett., 17, pp. 835–844, (2004).

[3] Willey, T. M., Vance, A. L., Buuren, T., Bostedt, C., Terminello, L. J., Fadley, C. S., Rapid degradation of alkanethiol-based self-assembled monolayers on gold in ambient laboratory conditions, Surf. Sci., 576, pp. 188–196, (2005).

[4] Hauffman, T., Hubin, A., Terryn, H., Study of the self-assembling of n-octylphosphonic acid layers on aluminum oxide from ethanolic solutions, Proceedings, Surface and Interface Analysis, pp. 1435-1440, (2013).

[5] Silverman, B. M., Wieghaus, K. A., Schwartz, J., Comparative Properties of Siloxane vs Phosphonate Monolayers on A Key Titanium Alloy, Langmuir, 21, pp. 225–228, (2005).

[6] Quiñones, R., Raman, A., Gawalt, E. S., Functionalization of nickel oxide using alkylphosphonic acid self-assembled monolayers, Thin Solid Films, 516, pp. 8774–8781, (2008).

[7] Raman, A., Dubey, M., Gouzman, I., Gawalt, E. S., Formation of self-assembled monolayers of alkylphosphonic acid on the native oxide surface of SS316L, Langmuir, 22, pp. 6469–6472, (2006).

[8] Branch, B., Dubey, M., Anderson, A. S., Artyushkova, K., Baldwin, J. K., Petsev, D., Dattelbaum, A. M., Investigating phosphonate monolayer stability on ALD oxide surfaces, Appl. Surf. Sci., 288, pp. 98–108, (2014).

[9] Dubey, M., Weidner, T., Gamble, L. J., Castner, D. G., Structure and order of phosphonic acid-based self-assembled monolayers on Si(100), Langmuir, 26, pp. 14747–14754, (2010).

[10] Cichomski, M., Kośla, K., Grobelny, J., Kozłowski, W., Szmaja, W., Tribological and stability investigations of alkylphosphonic acids on alumina surface, Appl. Surf. Sci., 273, pp. 570–577, (2013).

[11] Bhure, R., Abdel-Fattah, T. M., Bonner, C., Hall, F., Mahapatro, A., Stability of phosphonic self assembled monolayers (SAMs) on cobalt chromium (Co-Cr) alloy under oxidative conditions, Appl. Surf. Sci., 257, pp. 5605–5612, (2011).

[12] Kaufmann, C. R., Mani, G., Marton, D., Johnson, D. M., Agrawal, C. M., Long-term stability of self-assembled monolayers on 316L stainless steel, Biomed. Mater., 5, pp. 25008, (2010).

[13] Lim, M. S., Smiley, K. J., Gawalt, E. S., Thermally treated octadecylphosphonic acid thin film grown on SS316L and its stability in aqueous environment, ACS Symp. Ser., 1070, pp. 193–204, (2011).

[14] Gao, W., Dickinson, L., Grozinger, C., Morin, F. G., Reven, L., Self-Assembled Monolayers of Alkylphosphonic Acids on Metal Oxides, Langmuir, 12, pp. 6429-6435, (1996).

[15] Gawalt, E. S., Avaltroni, M. J., Koch, N., Schwartz, J., Self-Assembly and Bonding of Alkanephosphonic Acids on the Native Oxide Surface of Titanium, Langmuir, 17, pp. 5736–5738, (2001).

[16] Chen, X., Luais, E., Darwish, N., Ciampi, S., Thordarson, P., Gooding, J. J., Studies on the Effect of Solvents on Self-Assembled Monolayers Formed from Organophosphonic Acids on Indium Tin Oxide, Langmuir, 28, pp. 9487-9495, (2012).

[17] Hajdari Gretić, Z., Kristan Mioč, E., Čadež, V., Šegota, S., Otmačić Ćurković, H., Hosseinpour, S., The Influence of Thickness of Stearic Acid Self-Assembled Film on Its Protective Properties, J. Electrochem. Soc., 163, pp. C937–C944, (2016).

[18] De Pauli, M., Prado, M. D. C., Matos, M. J. S., Fontes, G. N., Perez, C. A., Mazzoni, M. S. C., Neves, B. R. A., Malachias, A., Thermal stability and ordering study of long- and short-alkyl chain phosphonic acid multilayers, Langmuir, 28, pp. 15124–15133, (2012).

[19] Raman, A., Gawalt, E. S., Self-assembled monolayers of alkanoic acids on the native oxide surface of SS316L by solution deposition, Langmuir, 23, pp. 2284–2288, (2007).

DUGOROČNA ZAŠTITA SLOŽENIH TEHNIČKIH SUSTAVA PRIMJENOM ISPARAVAJUĆIH INHIBITORA KOROZIJE

Ivan Leutar[1], **Mirko Jakopčić**[2]

[1] Remontni zavod, Josipa Lončara bb, Zagreb, Republika Hrvatska
[2] Hrvatsko vojno učilište „Dr. Franjo Tuđman“, Ilica 256b, Zagreb, Republika Hrvatska

Sažetak

U radu su prikazani materijali, metode i postupci zaštite složenih tehničkih sustava primjenom isparavajućih inhibitora korozije. Osim prikaza općih karakteristika procesa korozije i zaštite materijala, težište rada usmjereno je na prikaz dugoročne zaštite specifičnih sustava poput sustava naoružanja, optičkih i optoelektroničkih uređaja, uređaja veze, električnih i elektroničkih komponenti te motorno – transmisijskog dijela i tehničkog sredstva u cjelini. Ovaj prikaz ilustriran je na primjeru dugoročne zaštite jednog borbenog vozila kroz organizacijske pripreme, uvjete rada, mjere zaštite, faze tehnološkog procesa konzervacije i dekonzervacije, te primijenjene materijale za pojedine sustave borbenog vozila.

Ključne riječi: *korozija, dugoročna konzervacija, isparavajući inhibitori korozije*

Abstract

This article presents the materials, methods and procedures for the protection of complex technical systems using vaporous corrosion inhibitors. Beside the review of the general characteristics of the corrosion process and the protection of materials, the focus of the article is to show long - term protection of specific systems such as weapons systems, optical and optoelectronic devices, communication devices, electrical and electronic components and motor - transmitting section and technical system as a whole. This article is illustrated by the example of long-term protection of a combat vehicle through the organizational preparations, working conditions, protection measures, phase of technological conservation and deconservation process and applied materials for particular combat vehicle systems.

Keywords*: corrosion, long-term conservation, vapor corrosion inhibitors*

Corresponding author: Mirko Jakopčić, mjakopcic@fsb.hr, Ivan Leutar, ivan.leutar@morh.hr

1. UVOD

Ispravnost i pouzdanost tehničkih materijalnih sredstava, bilo da se ona nalaze na uporabi ili u pričuvi, bitna je sastavnica bojne spremnosti Oružanih snaga svake zemlje. Da bi se ovi zahtjevi ispunili, na svim je sredstvima neophodno pravovremeno i kvalitetno provođenje propisanih radova preventivnog održavanja. Sustav održavanja sredstava u Oružanim snagama bilo koje države je specifičan i jedinstven, te ga se ne može jednostavno uspoređivati sa sustavima održavanja sredstava i opreme u civilnoj uporabi. Činjenica je da je životni vijek složenih tehničkih sustava u Oružanim snagama višestruko dulji (30 do 50 godina) u odnosu na sredstva u civilnoj uporabi, koja se amortiziraju na ekonomskim načelima. Složeni tehnički sustavi u Oružanim snagama se u miru načelno jako malo koriste, često su u pričuvi dugoročno zaštićena, što im omogućava relativno dugi životni vijek, pa se najčešće otpisuju zbog tehnološke zastarjelosti ili financijske moći društva. Slijedom navedenog, važnu ulogu u sustavu održavanja ovakvih sustava zauzimaju postupci zaštite sredstava od korozije, koja izaziva neželjeno razaranje materijala kao posljedicu fizičko – kemijskog ili elektrokemijskog djelovanja sa okolinom. Složeni tehnički sustavi izrađeni su od više različitih vrsta konstrukcijskih materijala, koji se različito ponašaju u kontaktu s okolinom, što je vrlo važan ulazni parametar kod projektiranja i konstruiranja pojedinih sustava s aspekta buduće zaštite od korozije. S obzirom na primijenjene materijale, uvjete uporabe, skladištenja i čuvanja, te opće stanje tehničkog sustava u cjelini, definiraju se i primijenjeni postupci zaštite, kako sredstava koja su na uporabi tako i sredstava koja su u pričuvi.

2. ZAŠTITA OD KOROZIJE

Privremena zaštita tehničkih sustava od nepoželjnog utjecaja okoline (vlaga, padaline, agresivni i zagađeni plinovi, mikroorganizmi), koji uzrokuje pojavu i razvoj korozijskih procesa, naziva se konzervacija. Ona se izvodi na tehničkim sustavima koji su izvan uporabe, a kao tehnološka cjelina obuhvaća pripremu tehničkog sustava za konzervaciju, nanošenje zaštitnog sredstva uz eventualno tretiranje sredine u kojoj se tehnički sustavi čuvaju, te djelomično ili potpuno pakiranje. Prema roku trajanja privremene zaštite razlikuju se dvije vrste konzervacije:

- kratkoročna (rok zaštite do godinu dana) i
- dugoročna (rok zaštite iznad godinu dana).

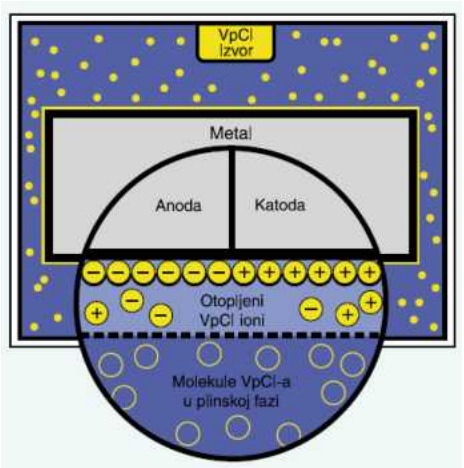
Rokovi trajanja zaštite ovise o kvaliteti izvedene konzervacije, kvaliteti primjenjenih materijala za konzervaciju, klimatskim uvjetima i mjestu čuvanja konzerviranih sredstava, kvaliteti konstrukcijskih materijala od kojih je sredstvo izrađeno, te primjenjenoj metodi konzervacije. Načelno, razlikuju se dva postupka privremene zaštite, a to su:

- postupak nanošenja prevlaka organskog porijekla koje na površini materijala stvaraju nepropusan sloj koji sprječava prodiranje vlage, kisika i agresivnih plinova, i
- postupak hermetizacije kojim se dijelovi sredstava ili sredstvo u cjelini izoliraju od štetnih utjecaja okoline.

Od postupaka nanošenja prevlaka organskog porijekla primjenjuju se metode premaza solventnog tipa, metode premaza uljnog tipa i metode premaza na bazi sintetičkih smola, dok se od postupaka hermetizacije primjenjuju metode hermetizacije uz odvlaživanje (statičko ili dinamičko), metode kokonizacije, metode hermetizacije isparavajućim inhibitorima korozije i klimatizacija skladišnog objekta, posebno konstruiranog za skladištenje većeg broja osjetljivih sredstava [1].

2.1. Zaštita od korozije primjenom isparavajućih inhibitora korozije

Isparavajući inhibitori korozije (VpCI – Vapor phase Corrosion Inhibitors) štite površinu materijala na način da kondicioniraju atmosferu zatvorenog (hermetičnog) prostora zaštitnom parom koja sadrži inhibitore (Slika 1.). Isparavanjem pare migriraju prema svim površinama materijala koje mogu biti izložene korozivnim procesima, gdje pri dodiru s površinom materijala dolazi do kondenzacije pare i stvaranja tankog monomolekularnog zaštitnog filma, koji putem ionskog djelovanja štiti površinu materijala od korozije. Specifičnost ovog zaštitnog filma je da se kontinuirano održava i obnavlja daljnjom kondenzacijom pare. Ove inhibitore također još karakteriziraju dva važna svojstva, a to su visoka otpornost apsorbiranog zaštitnog filma na koroziju i dobra toplinska stabilnost na visokim temperaturama.



Slika 1: Mehanizam djelovanja isparavajućih inhibitora korozije [2]

Isparavajući inhibitori korozije su svoju praktičnu primjenu u zaštiti od utjecaja atmosferske korozije tehničkih sustava u Oružanim snagama našli u dugoročnoj zaštiti tenkovskih motora, te pješačkog, topničkog i raketnog naoružanja. Sukladno potrebama, novim spoznajama i razvoju novih materijala za zaštitu, ovu primjenu je moguće proširiti i na ostala, složenija sredstva, koja su sastavljena od više različitih sustava i podsustava, te konstruirana uporabom različitih konstrukcijskih materijala. Slijedom naprijed navedenoga, u nastavku rada će primjena isparavajućih inhibitora korozije biti ilustrirana kroz primjer dugoročne konzervacije borbenog oklopnog vozila.

2.1.1. Dugoročna konzervacija borbenih oklopnih vozila primjenom isparavajućih inhibitora korozije

Dugoročna konzervacija borbenih oklopnih vozila koja se nalaze izvan uporabe ima izuzetan značaj, jer se konzervacijom osigurava njihova tehnička ispravnost u propisanom vremenu konzervacije, uz niže troškove održavanja u odnosu na sredstva koja su na uporabi. Da bi se zadržala neophodna tehnička ispravnost sredstva, prije dugoročne konzervacije nužno je provesti tehnički pregled kompletnog sredstva, otkloniti sve uočene neispravnosti, temeljito pripremiti sredstvo za konzervaciju na način da se prije konzervacije sve površine dobro očiste i odmaste, te izvrši popravak boje na unutarnjim i vanjskim površinama sredstva. Tijekom konzervacije posebnu pozornost treba posvetiti uvjetima rada i mjerama zaštite (zaštita ljudstva, protupožarna zaštita i zaštita okoliša). Radi što bolje kvalitete konzervacije, istu treba provoditi po suhom i toplom vremenu (relativna vlažnost manja od 60%, temperatura iznad 15°C). Prostori u kojima se izvodi konzervacija moraju biti čisti i ne smiju biti izloženi djelovanju agresivnih korozivnih agenasa, a s obzirom da se radi o specifičnim sredstvima (vrlo složena sredstva velikih gabarita, pojava dimljenja tijekom rada motora i sl.) konzervacija se provodi na otvorenom, poluotvorenom i zatvorenom prostoru, u tehničkim radionicama ili na mjestima čuvanja i skladištenja. Iako su VpCI materijali sličnih osobina kao eksploatacijska ulja, goriva i tekućine za hlađenje, sa donekle sličnim stupnjem opasnosti po zdravlje ljudi i okoliš, mjere zaštite tijekom konzervacije potrebno je dodatno regulirati i konkretizirati ovisno o broju borbenih oklopnih vozila koja se konzerviraju, brojnosti i sastavu izravnih izvršitelja konzervacije, te mjestu i vremenu konzervacije. Zbog toga je potrebno dobro poznavati karakteristike VpCI materijala koji se koriste pri konzervaciji, prije svega one koje se odnose na opasnost po zdravlje, zapaljivost i reaktivnost, te se treba pridržavati preporuka za primjenu potrebnih zaštitnih sredstava.

2.1.1.1. Konzervacija naoružanja borbenih okolopnih vozila

Borbena okolopna vozila načelno su naoružana pješačkim, topničkim i raketnim naoružanjem. Konzervacija naoružanja metodom isparavajućih inhibitora korozije obuhvaća pripremu naoružanja za konzervaciju, konzervaciju primjenom zaštitnih premaza na bazi ulja, polietilenskih folija i vrećica za hermetizaciju, te impregniranih spužvastih traka.

Konzervacija pješačkog naoružanja provodi se zaštitnim premazom VpCI-325 koji je proizveden na bazi biljnih biološko razgradivih ulja i ima dvostruko djelovanje. Ulje stvara tanki zaštitni sloj koji čvrsto prianja uz metalne površine, sprječava pristup vlazi i onemogućava koroziju, a osim ove uljne barijere, isparavajući inhibitori korozije ulaze u prostor iznad ulja i formiraju monomolekularni film na površini metala, stvarajući zaštitnu prepreku za ostale agresivne komponente prisutne u zraku [3]. Zaštitni premaz VpCI-325 koristi se za zaštitu cijevi, zatvarača, vanjskih neobojanih metalnih površina i pričuvnog alata i pribora pješačkog naoružanja. Nakon zaštite koja se provodi postupcima potapanja, premazivanja i sprejanja sa zaštitnim premazom, pješačko naoružanje se pakira u prozirne polietilenske vrećice VpCI-126 sa ugrađenim (inkapsuliranim) isparljivim inhibitorima korozije kao apsorbensom vlage i drugih onečišćenja [4]. Ovako konzervirano naoružanje pruža dugotrajnu zaštitu od svih vrsta korozije do pet godina.

Konzervacija topničkog naoružanja provodi se zaštitnim premazom VpCI-369M. Zaštitni premaz VpCI-369M je premaz na bazi ulja koji pruža produženu zaštitu obojenih i neobojenih metala u natkritom (poluotvorenom) i zatvorenom prostoru. Ostavlja ljepljiv, proziran, samoobnovljiv film otporan na ogrebotine [2]. Pri konzervaciji se također primjenjuju postupci potapanja, premazivanja, sprejanja i prskanja zaštitnim premazom. Postupak primjene ovisi o pogodnosti izvođenja, kao i o gabaritima sredstava koja se konzerviraju. Za potpunu zaštitu cijevi topničkih oružja u iste se umeće impregnirana spužvasta traka VpCI-170, nakon čega se top hermetizira postavljanjem polietilenske zaštitne folije na prednji i zadnji kraj cijevi (usta cijevi i zadnjak). Impregnirana spužvasta traka apsorbira vlagu i zagađenja koja mogu ući u prostor koji se zaštićuje. Veličina trake, koja ne sadrži silikone, nitrite, fosfate ni teške metale, ovisi o volumenu prostora koji se štiti. Ovakav način konzervacije omogućava kontinuiranu multimetalnu zaštitu od korozije u trajanju od tri do sedam godina.

Pri konzervaciji raketnog naoružanja, klizne staze, mehanički prijenosi, zupčaste sekcije i ostale neobojane površine premazuju se zaštitnim premazom VpCI-369M, dok se kontakti glavnih utikača (elektronički i električni dijelovi) zaštićuju zaštitnim sprejem VpCI-238 i dodatno zaštićuju umatanjem u zaštitnu foliju VpCI-126. Sprej VpCI-238 stvara vrlo tanak film koji štiti od agresivnog djelovanja okoliša, a ne utječe na električne i magnetske osobine metala [2]. Ovaj sprej se može sigurno primjenjivati za zaštitu niskonaponskih krugova ili releja, bez bojazni za promjene u kondukciji.

2.1.1.2. Konzervacija motora i transmisije

Prilikom konzervacije motora i transmisije borbenih oklopnih vozila u načelu se konzerviraju sljedeći sustavi i sklopovi: sustav za napajanje motora gorivom, sustav za podmazivanje motora, sustav za hlađenje – zagrijavanje motora, sustav transmisijskog pogona, sustav upravljanja vozilom i motor.

Sustav za napajanje motora gorivom konzervira se ulijevanjem goriva u rezervoare na prethodno dozirani aditiv VpCI-705 u omjeru 92% goriva i 8% aditiva VpCI-705. Aditiv VpCI-705 je specijalno formuliran inhibitor korozije za upotrebu u benzinu, nafti, mješavinama benzina i alkoholnim gorivima, koji je istovremeno stabilizator goriva i emulgator vode. Osigurava zaštitu od korozije za sve metale koji se primjenjuju u izradi motora, uključujući aluminij i aluminijske legure, cink i cinkove legure, bakar, metalne slitine, lijevano željezo i legure [5].

Sustav za podmazivanje motora zaštićuje se ulijevanjem aditiva VpCI-329 u sustav, i to u količini od 25% od ukupne količine ulja za podmazivanje, uz prethodno ispuštanje viška ulja iz motora. Ovaj aditiv na bazi ulja pruža izvrsnu zaštitu od korozije u tekućoj i parnoj fazi na način da u ulju stvara ljepljivi film koji prianja na metalne površine, a istovremeno oslobađa isparavajuće inhibitore u prostor iznad ulja koji kondenziraju i stvaraju zaštitnu barijeru na površinama koje nisu u kontaktu s tekućinom. Ovakvo kombinirano djelovanje stvara potpunu zaštitu unutarnjih dijelova sustava za podmazivanje.

Sustav za hlađenje (zagrijavanje) motora konzervira se ulijevanjem antifriza, koji može bez zamjene ostati u sustavu tijekom konzervacije i aditiva VpCI-M-640-L u količini od 8 % ukupnog volumena rashladne tekućine. VpCI-M-640-L je inhibitor korozije koji služi kao aditiv za tekućine za izmjenu topline na bazi vode i etilen glikola, koji se nalaze u motoru. Štiti crne i obojene metale [2].

Za konzervaciju transmisijskog pogona i sustava upravljanja vozilom primjenjuje se aditiv VpCI-326, koji se ulijeva u kućište transmisijskog bloka u količini od 20% ukupne količine ulja i u rezervoar ulja kočne instalacije hidraulično – mehaničkog uređaja za upravljanje u količini od 10% ukupne količine kočne tekućine, uz prethodno ispuštanje jednake količine ulja. Aditiv VpCI-326 je koncentrat na bazi ulja koji se primjenjuje kao aditiv za hidraulična i transmisijska ulja s isparavajućim inhibitorom korozije. Ovaj aditiv ne sadrži nitrite, netoksičan je, termički stabilan, te pruža dugoročnu kontaktnu i parnu zaštitu od korozije, poboljšavajući antikorozivna svojstva tekućine u koju se dodaje.

Nakon dodavanja aditiva u naprijed navedene sustave, potrebno je upaliti motor, uz rad u mjestu u trajanju od 10 minuta, te kraćom probnom vožnjom omogućiti cirkuliranje goriva, tekućine za hlađenje i ulja za podmazivanje kroz dijelove sustava napajanja gorivom, sustava za hlađenje - zagrijavanje i podmazivanje, kako bi dodani VpCI aditivi procirkulirali kroz ove sustave i sklopove te zaštitili iste. Nakon probne vožnje i smještaja oklopnog borbenog vozila u prostor gdje će se čuvati tijekom konzervacije, provodi se konzervacija motora. Kompresijski prostor motora konzervira se dodavanjem aditiva VpCI-329 kroz usisne grane motora, uz istovremeno okretanje motora pomoću elektropokretača, sve dok se dozirani aditiv ne pojavi na ispuhu motora. Nakon toga, u ispuh motora stavlja se zaštitna traka VpCI-170 i otvor ispuha hermetizira zaštitnom folijom VpCI-126.

Vrlo važno svojstvo VpCI aditiva koji se dodaju u naprijed navedene sustave je da oni kao mješavina s primijenjenim tekućinama ostaju u sustavu tijekom cijeloga perioda konzervacije, a nakon isteka, ili prekida roka konzervacije mogu se rabiti narednih šest mjeseci, ili pedeset sati rada motora.

2.1.1.3. Konzervacija električnih uređaja i instalacija, uređaja veze i optoelektronike

Električni uređaji i instalacije konzerviraju se nakon njihovog pregleda i čišćenja, te vađenja akumulatora iz vozila, koji se čuvaju kao suhopunjeni ili se kondicioniraju propisanim postupcima ako se radi o već formiranim akumulatorima. Neobojane površine akumulatorskog prostora zaštićuju se zaštitnim premazom VpCI-368M. Spojevi i završetci akumulatorskih kablova (kleme i priključci), priključci spojnih provodnika elektropokretača, generatora, elektromotora, kao i svi dostupni kontakti i spojevi na razvodnim i upravljačkim pločama, ploči sa osiguračima te ostali završetci električnih provodnika na elektroinstalacijama zaštićuju se prskanjem zaštitnim sprejem VpCI-238. U ovisnosti o mogućnosti pristupa pojedinom električnom uređaju, poželjno je provesti i njegovu hermetizaciju umatanjem u zaštitnu foliju VpCI-126 te dodatno postaviti emiter spužvu VpCI-101, koja lagano isparava inhibitore korozije, apsorbira vlagu i ostala zagađenja koja mogu ući u prostor koji se štiti. Nezaštićeni dijelovi uređaja veze, njihovi priključci za napajanje, konektori na elementima za međusobni razgovor te kontakti elemenata antenskog pribora također se zaštićuju prskanjem zaštitnim sprejem VpCI-238. Kacigofoni, uređaji unutarnje komunikacije i svi elementi glavnih i pomoćnih antena pakiraju se u vrećice VpCI-126, a u vrećicu sa kacigofonima potrebno je dodatno staviti i sredstvo za zaštitu protiv moljaca. Ležišta, nosači i oslonci optičkih i optoelektroničkih uređaja zaštićuju se prskanjem zaštitnim sprejem VpCI-325.

Svi optoelektronički uređaji spremaju se u svoja ležišta, kutije ili drugu pripadajuću ambalažu, hermetiziraju se vrećicama ili folijama VpCI-126 i čuvaju u istima tijekom konzervacije. Na svaki uređaj postavlja se emiter spužva VpCI-101.

2.1.1.4. Konzervacija oklopnog tijela i hodnog dijela

Konzervacija vanjskih i unutarnjih površina borbenog oklopnog vozila s oštećenom bojom, transmisijskog dijela gornjeg i donjeg postroja (hodnog dijela), kao što su gusjenice, mjesta spajanja pojedinih sekcija, dijelovi okvira, spojnice uređaja upravljanja, krajevi raznih poluga, osovine, gibnjevi, sustav ovjesa, kuke za vuču i razna užad, provodi se premazivanjem zaštitnim premazom VpCI-368M. Zaštitni premaz VpCI-368M je barijerni premaz na osnovi otapala koji pruža dugotrajnu zaštitu obojenih i neobojenih metala na otvorenome. Ostavlja polusuh, samoobnovljiv i postojan film (poput voska) koji se lako uklanja alkalnim ili drugim čistačima [2]. Dijelovi unutrašnjosti karoserije borbenih oklopnih vozila koji su izrađeni od tankih limova međusobno različito povezanih, tvoreći različite vrste profila i teško dostupnih kutijastih prostora, zaštićuju se prskanjem zaštitnim premazom VpCI-369M kroz tehnološke i druge vrste otvora, tako da se osigura što bolje nanošenje zaštitnog sredstva na unutrašnje površine navedenih mjesta vozila. Gumene brtve na vratima i poklopcima oklopnog tijela i kupole, bandaže potpornih, nosećih i vodećih kotača, te ostali elementi od gume (crijeva, remeni, brtveni elementi, kablovi) zaštićuju se zaštitnim premazom za gumu, a proizvodi od kože (navlake, futrole, remenje i dr.) mašću za kožu. Borbeni i motorno – transmisijski prostor vozila na kraju se dodatno zaštićuje stavljanjem impregnirane spužve VpCI-137 radi inhibiranja unutrašnjosti vozila i motorno – transmisijskog prostora, koja pruža dugotrajnu zaštitu obojenih i neobojenih metala i legura uključujući čelik, bakar, aluminij, mesing, cink i dr. Nakon konzervacije svih sustava vozila, vanjskih i unutarnjih površina oklopnog tijela i kupole, te zatvaranja svih poklopaca i vrata vozila, dodatno je potrebno hermetizirati sve otvore vozila koji ne brtve (otvori usisnih i ispušnih ventila, površine iznad žaluzina hladnjaka i ventilatora i sl.) prikrivanjem folijom VpCI-126 i postavljanjem zaštitne cerade na vozilo. Postavljanjem zaštitne cerade na vozilo, evidentiranjem i unosom provedenih radova u pripadajuću dokumentaciju, zaokružuje se cjelokupni proces dugoročne zaštite.

2.1.2. Dekonzervacija borbenih oklopnih vozila

Dekonzervacija dugoročno konzerviranih borbenih oklopnih vozila provodi se po isteku roka konzervacije, ili ranije, ukoliko za to postoje opravdani razlozi. Pod dekonzervacijom se podrazumijeva izvedba onih nužnih radova kojima će se u najkraćem vremenu borbeno oklopno vozilo dovesti u stanje potpune funkcionalne spremnosti. Kada se govori o dekonzervaciji vozila čija je konzervacija provedena isparavajućim inhibitorima korozije uz primjenu spomenutih materijala, onda se može reći da je taj postupak izrazito brz i jednostavan, a sastoji se od dehermetizacije svih sustava na vozilu (uklanjanje zaštitnih folija i vrećica VpCI-126), uklanjanja impregniranih spužvi i traka iz zaštićenog prostora (VpCI-101, 137 i 170), te uklanjanja viška zaštitnog premaza sa konzerviranog naoružanja.

3. ZAKLJUČAK

Prikazani postupak dugoročne zaštite isparavajućim inhibitorima korozije je jednostavan za primjenu, a pruža potpunu zaštitu složenih tehničkih sustava od korozije u dužem vremenskom periodu. Dekonzervacija ovako zaštićenih sredstava je jednostavna i osigurava brzu spremnost za uporabu, što je uz ispravnost dugoročno zaštićenih sredstava najvažniji čimbenik kada su u pitanju borbeni sustavi. Primijenjene metode i materijali za konzervaciju isparavajućim inhibitorima korozije imaju niz prednosti u odnosu na metode konzervacije koje su do sada primjenjivane na složenim tehničkim sustavima, prvenstveno s aspekta učinkovitosti zaštite (zaštita teško dostupnih mjesta), zaštite na radu i zaštite okoliša. Primijenjeni materijali ne sadrže štetne nitrite, fosfate, teške metale, nisu toksični i termički su stabilni. Mješavine tekućina i primjenjenih VpCI aditiva ostaju u zaštićenim sustavima tijekom cijelog perioda konzervacije, bez potrebe za zamjenom mješavine ili pokretanja određenih sustava da bi se osigurala zaštita u predviđenom periodu, a nakon isteka ili prekida roka konzervacije iste se mogu rabiti u određenom vremenskom intervalu eksploatacije. Ovakva primjena isparavajućih inhibitora korozije u konzervaciji složenih tehničkih sustava ukazuje na mogućnost ukupnog smanjenja troškova održavanja sredstava izvan uporabe (kvartalno pokretanje pojedinih sustava, angažman radne snage i sl.) i troškova zbrinjavanja opasnog otpada, uz smanjenje vremena potrebnog za pripremu sredstva za eksploataciju.

LITERATURA:

[1] Jakopčić M., Održavanje naoružanja, Zapovjedništvo HKoV, Karlovac, str. 162-164, [2006.]
[2] http://www.cortecros.hr/Uploads/brosure/Cortec/Opca%20brosura.pdf, 12.06.2017.
[3] http://www.cortecros.hr/Uploads/Cortec%20proizvodi-TLP/VpCI-325.pdf, 12.06.2017.
[4] Madžar T., Učinkovitost primjene hlapljivih inhibitora korozije u zaštiti pješačkog naoružanja, Magistarski rad, fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, str. 56 [2005.]
[5] http://cortecros.hr/Uploads/Cortec%20proizvodi-TLP/VpCI-705.pdf, 12.06.2017.

INFLUENCE OF POWDER SIZE OF THE VAPOR CORROSION INHIBITOR ON INHIBITING EFFECTIVENESS

Behzad Bavarian, Dept. of MSEM, College of Engineering and Computer Science California State University, Northridge, USA 91330
Lisa Reiner, Dept. of MSEM, College of Engineering and Computer Science California State University Northridge, USA 91330
Babak Samimi, Dept. of MSEM, College of Engineering and Computer Science California State University Northridge, USA 91330
Boris Miksic, FNACE , Cortec Corporation 4119 White Bear Parkway St. Paul, MN, USA 55110
Ivan Rogan, CorteCros Ltd. Nova Ves 57, 10000 Zagreb, Croatia

Sažetak

Isparavajući inhibitori korozije (VCIs) mogu se adsorbirati na površinu metala, štiteći od utjecaja okoliša formiranjem pasivnog hidrofobnog sloja koji štiti od korozije. Prijenos sastojaka aktivne tvari inhibitora (VCIs) oslanja se na tlak isparavanja. VCIs formiraju vezu s površinom metala i stvaraju barijeru za minimalizaciju korozivnih iona na površini. VCIs mogu se koristiti sami ili se mogu inkorporirati u materijale za pakiranje, ulja, kemikalije i premaze. Vrednovala se učinkovitost zaštite komercijalno dostupnih hlapljivih inhibitora korozije u prahu s različitim veličinama čestica, te se uspoređivala učinkovitost inhibicije dimenzija čestica konvencionalnog praha i praha s nano česticama. Testovi korozije optičkom mikroskopijom kapaciteta inhibicije (VIA) otkrili su da dimenzija čestice inhibitora praha ima značajan utjecaj na stupanj zaštite. Inhibitor s nano česticama pokazuje stupanj korozije 4 (izvrsna zaštita od korozije), te više od 41% smanjenja stupnja korozije u usporedbi s krupnim dimenzijama čestica inhibitora. Pokrivenost površine bila je poboljšana usljed povećanja efektivne pokrivenosti površine i porasta parcijalnog tlaka para inhibitora kao posljedica smanjenja dimenzija čestica praha. Potencijal adsorpcije za nano čestice inhibitora je bio -16,740 Joule/mol, dok potencijal adsorpcije s krupnim dimenzijama čestica inhibitora je bio -13,660 Joule/mol. Veći potencijal manjih dimenzija čestice (VCI-A Nano) je pokazatelj jače fizičke adsorpcije na površini metala, što omogućuje bolju zaštitu od korozije. Laser Doppler Anemometry (LDA) mjerenje, koristeći Doppler pomak u laser snopu za mjerenje protoka brzine pokazuje brzinu od 1,83 m/sec za nano čestice i ravomjeran protok, dok s krupnim dimenzijama čestica inhibitora ima niži protok brzine 0,91 m/sec i neravnomjeran protok.

Ključne riječi: *Isparavajući inhibitor korozije (VCI), Nano čestice, ograničena korozija, model adhezije, anemometrija laser doppler.*

Corresponding author: Ivan Rogan, ivan.rogan@cortecros.hr

Abstract

The protection effectiveness of commercially available vapor corrosion inhibitors powders with different particle size was evaluated. Conventional powder size of and nano-particle powder inhibiting effectiveness was compared using the vapor-inhibiting ability (VIA) NACE TM 208†. Optical microscopy post VIA corrosion tests revealed that the particle size of inhibitor powder has a significant influence on the degree of protection. The nano-particle inhibitor showed a corrosion rating grade 4 and more than 41% decrease on the corrosion rate both in electrochemical tests and continuous exposure tests compared with the inhibitor with coarse particle size inhibitor. Surface coverage also showed improvement mainly due to increase of effective surface area and the partial pressure of vapor inhibitors as powder particle size decreased. Adsorption energy was roughly -16,740 J/mol for the nano-particle size inhibitor, while, adsorption energy is roughly -13,660 J/mol for the coarse-particle size inhibitor, indicative of a stronger physical adsorption to the metal surface for nano-particle than the coarse inhibitor, leading to better corrosion protection. Laser Doppler Anemometry (LDA) measurement using the Doppler shift in a laser beam to measure the flow velocity showed a velocity of 6 ft/sec for nano-particle and uniform flow. While coarse particle inhibitor had a lower velocity of 3-4 ft/sec and non-uniform flow.

Key words: corrosion inhibitor, vapor corrosion inhibitor, nanoparticles, localized corrosion, adhesion model, Laser Doppler Anemometry

1. INTRODUCTION

Corrosion inhibitors can adsorb to a metal surface, protecting it from the environment by forming a non-reactive, hydrophobic layer that prevents corrosion. To be effective, an inhibitor will interact with the anodic or cathodic sites to slow oxidation and reduction reactions. Vapor Phase Corrosion Inhibitors (VCIs) rely on vapor pressure for transport of active inhibitor compounds. VCIs form a bond with the metal surface and create a barrier layer to minimize corrosive ions on the surface. VCIs can be used alone or can be incorporated into packaging materials, oils, chemicals and coatings. Some applications have been demonstrated for long term (2 years or more) storage of LNG gas piping in Abu Dhabi, power and desalination plant boiler tubes, also in Abu Dhabi, and gas pipe flanges in Wales[1]. Other applications include above ground storage tanks with underside corrosion between the tank bottom plate and its concrete foundation[2].

The mechanism of the NANO-VCIs involves the transport of the inhibitor to the metal surface and the inhibitor interaction with the metal substrate to form a protective film. When added to a liquid coating, the inhibitors react with water and dissociate. After application, as the liquid coating cures, the charged inhibitors migrate and adsorb onto the bare metal surface; adsorption occurs as a result of electrostatic forces between the electric charge of the metal and the ionic charges of the inhibitor molecules. Once attached to the metal, the tails of the inhibiting molecules produce a highly hydrophobic film that repels water and other corrosive species, which in turn reduces corrosion[3-5]. A good level of corrosion protection can be obtained with an inhibitor that forms a passive micro-phobic layer on the metal surface using micron sized powder particles. However, as a result of the larger particle size, gaps may exist between the particles that are deposited on to the metal surface. This lack of coverage provides an opening for corrosive species to attack the unprotected surface [Figure 1].

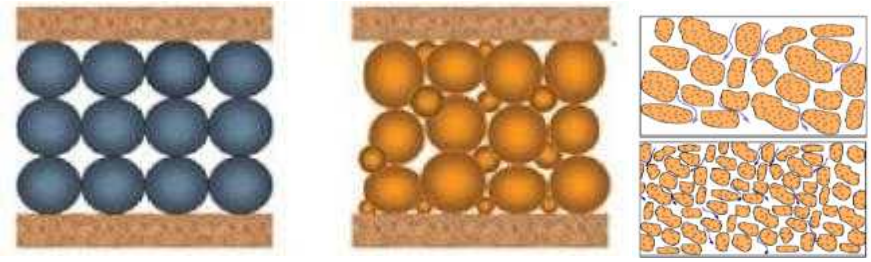


Fig. 1: Particle size variation can lead to ingress of corrosive species that may attack the surface of the metal.

Particle size influences many properties and is a valuable indicator of performance. This is true for powders, suspensions, emulsions and aerosols. The size and shape of powders influences flow and compaction properties. Larger, more spherical particles will typically flow more easily than smaller particles that tend to agglomerate[6]. Smaller particles dissolve more quickly and lead to higher suspension viscosities than larger ones. In the case of a vapor phase corrosion inhibitors, size also matters. Figure 2 shows a comparison of particles, contaminants and agglomeration of small particles, all of which can influence the effectiveness of corrosion protection. Nanotechnology deals with structures that are 100 nanometers (nm) or smaller and involves developing materials or devices within that size range. To improve corrosion performance nano-sized powders are incorporated into vapor corrosion inhibitors. Particle deposition is the spontaneous attachment of particles to surfaces. The particles in question are normally colloidal particles, while the surfaces involved may be planar, curved, or may represent particles much larger in size than the depositing ones. Depositing particles may form a monolayer which inhibits further

particle deposition or may facilitate further particle deposition depending on the dynamics.

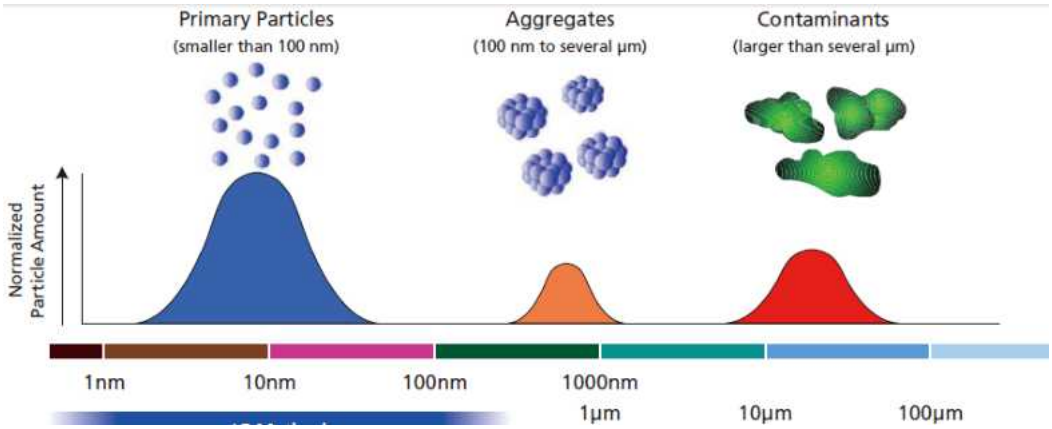


Fig. 2: Relative size for particles, aggregates and corrosive species

As determined in this research, the vapor phase inhibitors adsorbed to the metal surface by physiosorption. Irving Langmuir developed an adsorption isotherm that models gases adsorbed to solid surfaces 7-10. It is a semi-empirical isotherm with a kinetic basis and was derived based on statistical thermodynamics. It is the most common isotherm equation to use due to its simplicity and its ability to fit a variety of adsorption data. It is based on four assumptions:

1. All of the adsorption sites are equivalent and each site can only accommodate one molecule.
2. The surface is energetically homogeneous and adsorbed molecules do not interact.
3. There are no phase transitions.
4. At the maximum adsorption, only a monolayer is formed. Adsorption only occurs on localized sites on the surface, not with other adsorbates.

Some of the criteria assumed in Langmuir's model do not fit with the observations from this investigation. There are always imperfections on the surface, adsorbed molecules are not necessarily inert, and the mechanism is clearly not the same for the first molecules to adsorb to a surface as for the last molecules. Another condition has to do with the thickness of particle deposition, and more likely, molecules will adsorb to the initial monolayer. Despite its shortcomings, the Langmuir isotherm has many applications in surface kinetics. For the BET model (an isotherm developed by Stephen Brunauer, Paul Emmett, and Edward Teller), given that the four assumptions made to fit the Langmuir isotherm model are, in general, not realistic, it is assumed that the molecules may form multilayers. However, BET theory ignores inhomogeneities of the surface and lateral adsorbate-adsorbate interactions [11].

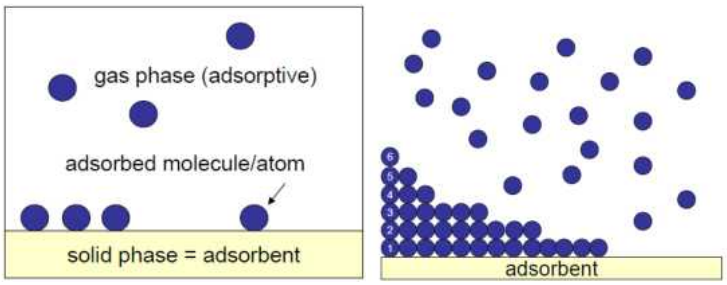


Fig. 3: Atomic models for possible types of surface coverage, monolayer or multiple particle deposition on the metal11

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Corrosion behavior of carbon steel (UNS G10180) samples were studied in two different vapor corrosion inhibitors with coarse particles size (~150 um, VCI-A-Coarse) and vapor corrosion inhibitors with nanoparticles size (~500 nm, VCI-A-Nano) using the NACE TM 208-2013 Standard Test Method12-13. Figure 4 shows the difference of the particle size for these two inhibitors. This laboratory test method evaluates the vapor-inhibiting ability (VIA) of various forms of VCI materials for temporary corrosion protection of ferrous metal surfaces. The VIA corrosion test method provides for standard conditions in a test jar of water-saturated, warm air without the presence of accelerating contaminants. Water vapor and VCI transport are confirmed and corrosion protection is evaluated in this test method. The VIA tests consist of four steps of sample conditioning or saturation for 20 hours at 22 ◦ C, cooling cycle at 2◦ C, pre-warming at 50◦ C, followed by three hours at 22 ◦ C for specimen conditioning. After the last three hour conditioning period, the steel samples were inspected for visible water condensation. Following verification of water condensation on each sample, visual examination of the surface was done and microscopic observation was conducted to determine the corrosion rating for each sample. The corrosion criteria for rating steel specimens consist of grade 0 through grade 4. To have a valid test, the control sample must have grade 0; samples with no inhibitor received worst grade. The control samples consistently rated a grade 0 for all VIA tests, therefore, validating the test method. Relative humidity and the temperature of each test jar were monitored by (Sensirion)† sensors and data logging software.

Electrochemical polarization standards for corrosion rate and resistance polarization (Rp/CR) measurements using Gamry Rp/CR techniques were also used to evaluate the behavior of this inhibitor on the steel samples in 200 ppm chloride solution and to compare overall corrosion behavior of these different particle size corrosion inhibitors. These electrochemical tests were conducted using Gamry PC4/750 Potentiostat/Galvanostat/ZRA* instrumentation and DC105 corrosion test software. Samples were polished (1.0 um), placed in a flat cell and tested in deionized water solutions containing 200 ppm Cl- and 0.5% and 1.0% VCI inhibitor.

Corrosion tests also were conducted by exposing carbon steel (UNS G10180) samples to the misted sand with and without inhibitor to simulate similar condition of the above ground storage tanks bottoms. Test duration was 120 days while the sand was misted by 200 ppm chloride solution every 72 hours and corrosion rate were monitored using ER probes.

Samples were visually inspected and their surface conditions were documented after VIA tests were completed. Photography, optical microscopy and SEM/EDAX analysis were conducted using a JEOL JSM-6480LV and Thermo System Seven detector†.

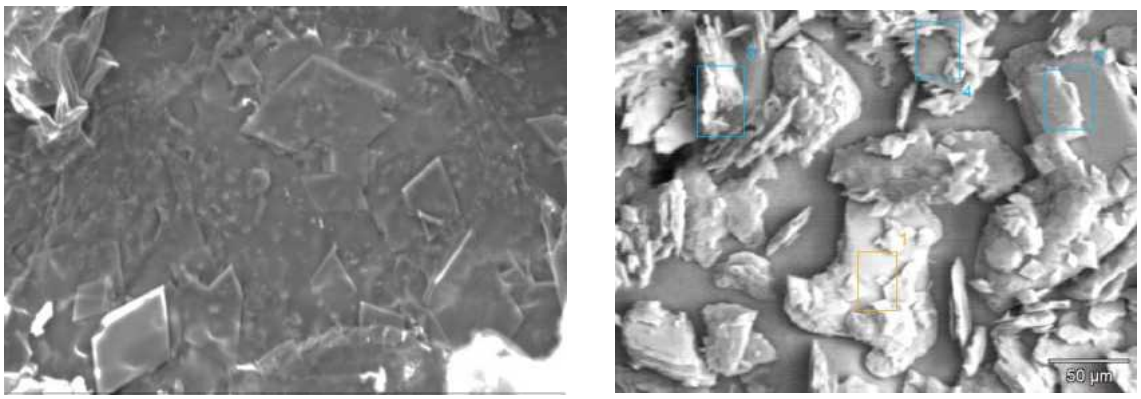


Fig. 4: VCI-A Nano-size particle VCI-A Coarse particle

3. RESULTS

Electrochemical polarization test results for the polarization resistance and corrosion rate measurements are shown in Figures 5 and 6. Both corrosion rate and polarization resistance data showed that VCI-A Nano particles have a 41% lower corrosion rate compared with the coarse particle size. The VIA visual observations are shown in Figure 7. The corrosion rating per TM-208 indicated that the control sample had Grade 0, while VCI-A coarse rating was Grade 2, and VCI-A Nano rating was Grade 4. Surface condition of samples after VIA tests is shown in Figures 8 and 9. The VCI-A Nano tested samples showed superior corrosion protection during VIA tests. Figures 10-11 show significant reduction of corrosion rate of UNS G10180 steel, continuous exposed (120 days above mist sand corrosion tests, 200 PPM Cl- solution added to sand bed every 72 hours) when inhibitor was added to environment.

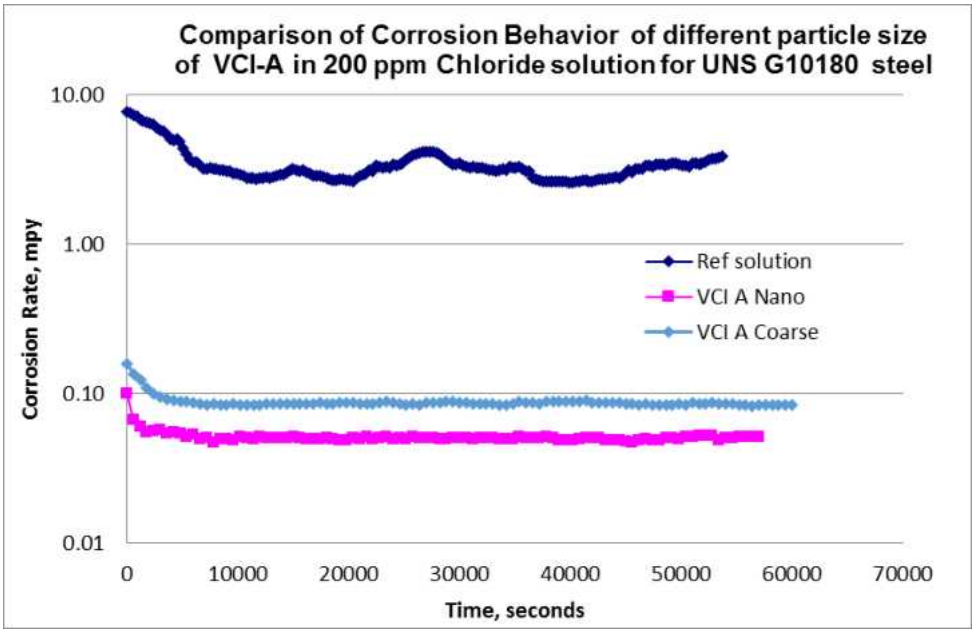


Fig. 5: Comparison of corrosion behavior of different particle size for VCI-A in 200 ppm chloride solution for UNS G10180 steel.

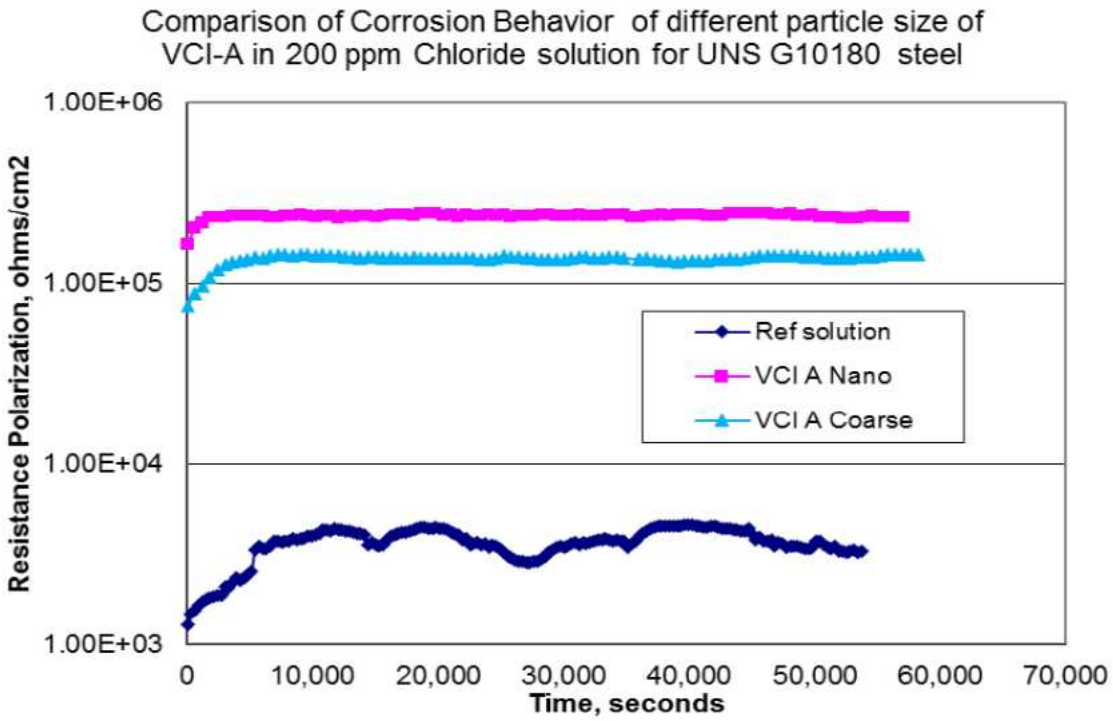


Fig. 6: Comparison of polarization resistance for different particle size of VCI-A in 200 ppm chloride solution for UNS G10180 steel.

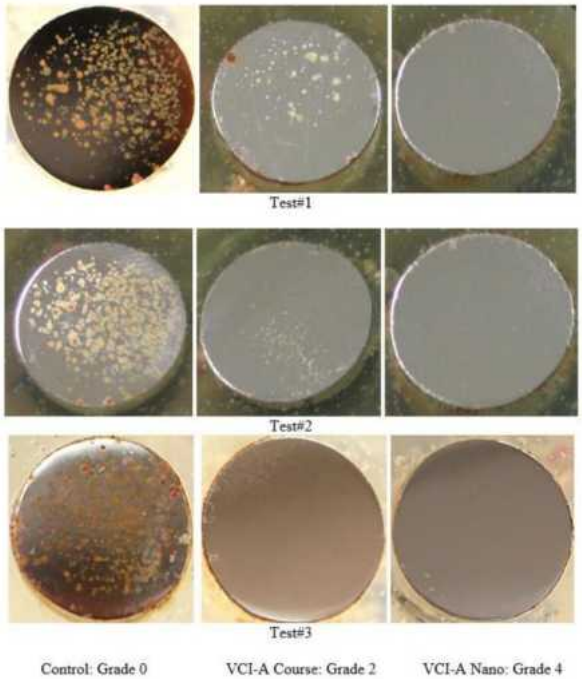


Fig. 7: photographs of steel samples after VIA tests and their corrosion rating; shows superior performance for VCI-A Nano exposed samples.

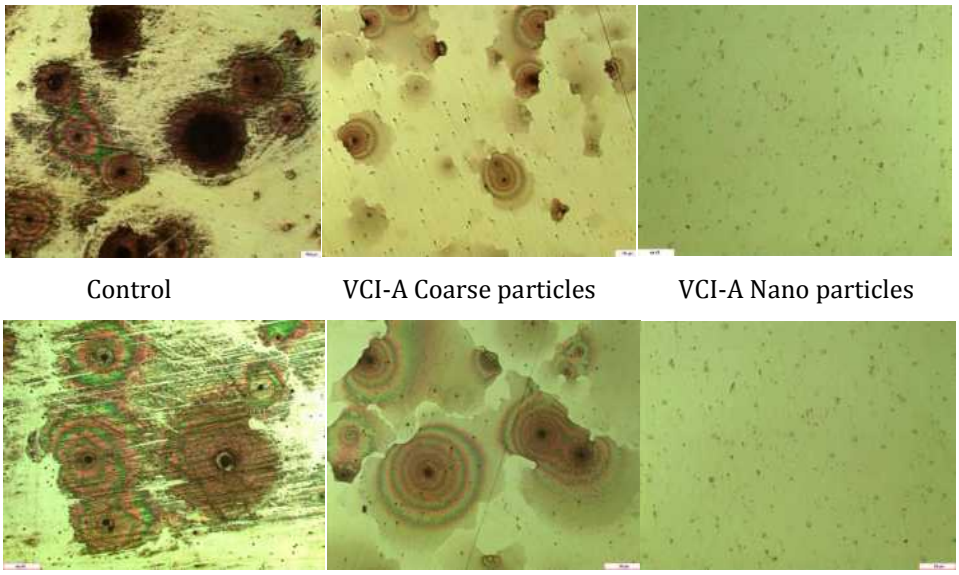


Fig. 8: Optical micrographs of steel samples after VIA tests; superior performance is seen for VCI-A Nano exposed samples

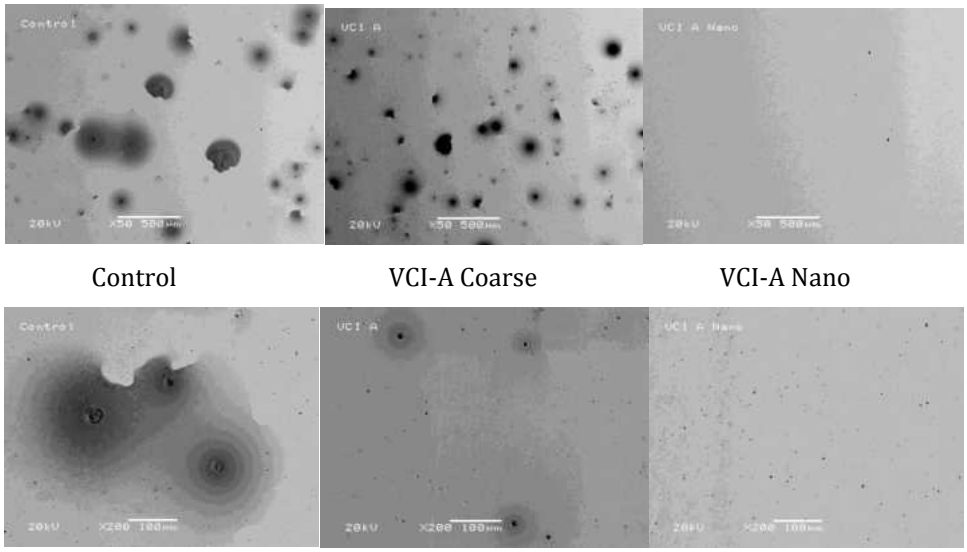
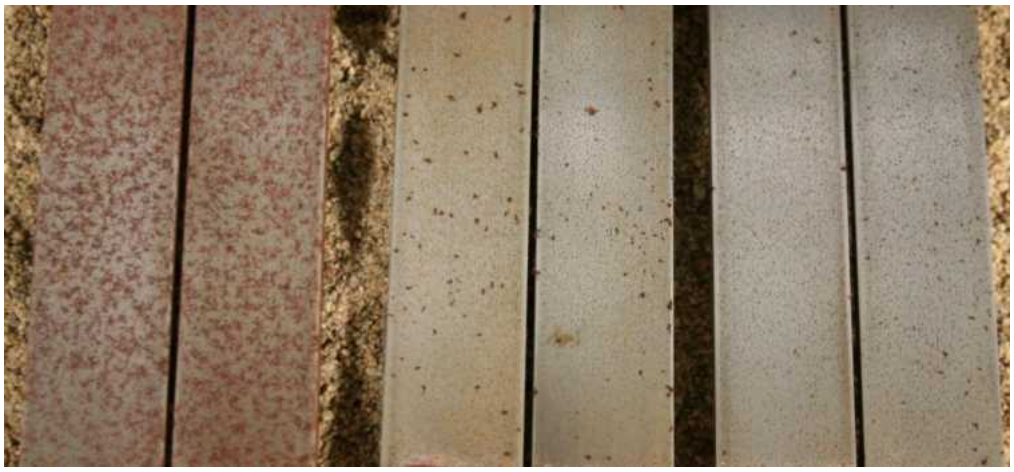


Fig. 9: SEM micrographs of steel sample after VIA tests. Superior performance for VCI-A Nano exposed samples. The black dots on the VCI-A Nano samples are mainly alloy inclusions.



Reference VCI-A Coarse VCI-A Nano

Fig. 10: Comparison of corrosion behavior of UNS G10180 steel, continuous exposure (120 days above mist sand corrosion tests, 200 PPM Cl- solution added to sand bed every 72 hrs).

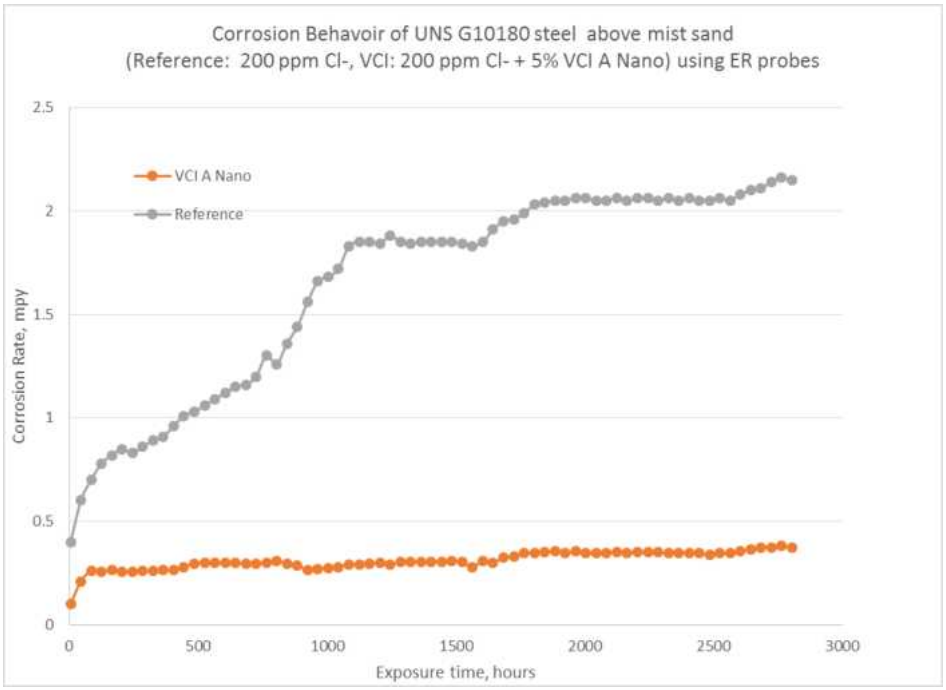


Fig. 11: Comparison of corrosion behavior of UNS G10180 steel, continuous exposure (120 days above mist sand corrosion tests, 200 PPM Cl- solution added to sand bed every 72 hrs).

The adsorption isotherm relationship between surface coverage and temperature for both VCI-A coarse and VCI-A Nano inhibitors on the surface of steel is shown in Figure 12. Adsorption energy was roughly -16,740 J/mol for the nanoparticle size inhibitor, while, adsorption energy was roughly -13,660 J/mol for the coarse-particle size inhibitor. This energy range is indicative of a strong physical adsorption to the metal surface14. However, it can be seen that interaction of VCI-A Nano with the steel surface is higher than the coarse inhibitor, leading to better corrosion protection. The size effect of this inhibitor appears to be more pronounced at higher temperature than the room temperature. XPS depth profiling analysis showed ~ 60-80 nm of adsorbed inhibitor on the exposed samples, indicating that multilayer Brunauer Emmett Teller Model (BET Model) is more realistic adsorption model than the monolayer Langmuir model for this case. But for the adhesion energy calculation between inhibitor molecules and metal surface, it is appropriate to use the monolayer Langmuir model.

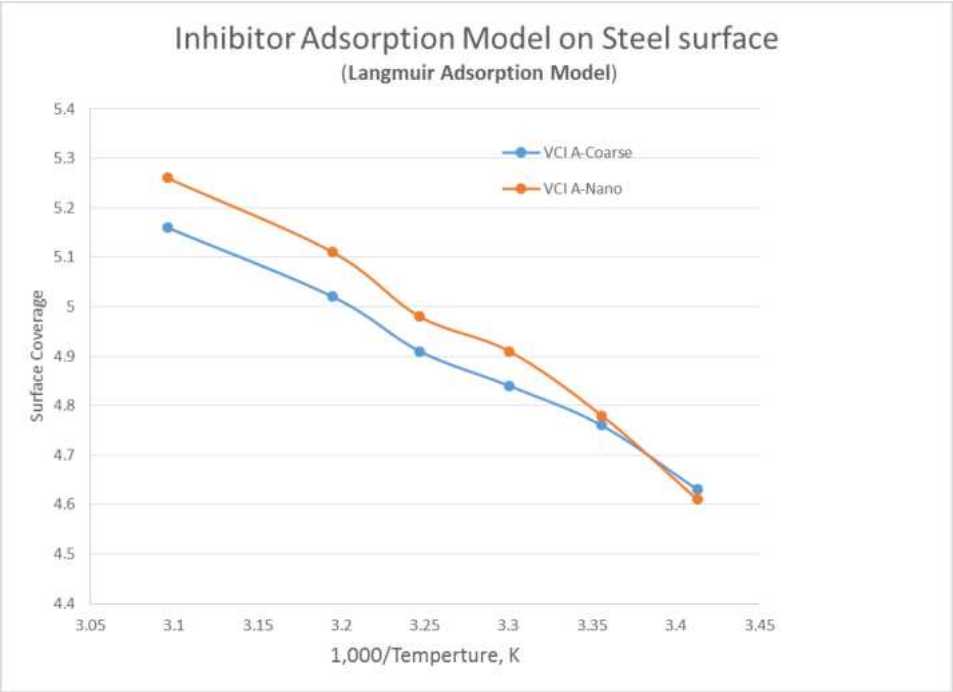


Fig. 12: The adsorption isotherm relationship between surface coverage and temperature for VCI inhibitor on the surface of steel.

4. CONCLUSIONS

The effectiveness of commercially available vapor corrosion inhibitors powders with different particle size was evaluated. Conventional powder size and nano-particle powder inhibiting Effectiveness was compared. Optical microscopy post VIA corrosion tests revealed that the particle size of inhibitor powder has a significant influence on the degree of protection. The nano-particle inhibitor showed a corrosion rating grade 4 and more than 41% decrease on the corrosion rate. Surface coverage also appeared improving mainly due to increase of effective surface area of and the partial pressure of vapor inhibitors as powder particle size reduced. Adsorption Energy was roughly -16,740 J/mol for nano-particle size inhibitor, while, adsorption Energy is roughly -13,660 J/mol for the coarse-particle size inhibitor, indicative of a strong physical adsorption to the metal surface for both inhibitors. But VCI-A Nano showed a stronger interaction with steel surface than the coarse inhibitor, leading to better corrosion protection. Continuous exposure tests of mist sand corrosion tests verified the corrosion rate reduction by a factor of 10. The Laser Doppler Anemometry measurement using the Doppler shift in a laser beam to measure the flow velocity showed a velocity of 6 ft/sec for nano-particle and uniform flow, while coarse particle inhibitor had a lower velocity of 3-4 ft/sec and non-uniform flow.

5. REFERENCES

[1] B. Miksic, Preservation, Lay-up and Mothballing Handbook, third edition, ISBN 978-0-615-94725-9, 2014.
[2] M. Kharshan, and C. Cracauer, Applications for Biodegradable Vapor Phase Corrosion Inhibitors, MP, NACE International March 2011.
[3] B. Miksic, M. Kharshan and R. Camp, Water-Based Coatings Powered by Nanoparticle Vapor Corrosion Inhibitors, Materials Performance, June 2015.
[4] B.A. Miksic, R.H. Miller, Fundamental Principals of Corrosion Protection with Vapor Phase Inhibitors, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Italy, 1980.
[5] J. Holden, A. Hansen, A. Furman, R. Kharshan and E. Austin, Vapor Corrosion inhibitors in Hydro-testing and Long Term Storage Applications, CORROSION/2010, paper # 10405, NACE International, Houston, TX., 2010.
[6] Z. Li, C. Zhang and J. Zhu, Numerical Study of the Effect of Particle Size on the Coating Efficiency and Uniformity of an Electrostatic Powder Coating Process, The Canadian Journal of Chemical Engineering VOL 83, October 2005.
[7] L. Czepirski, M. R. Balys, E. Komorowska-Czepirska, Some generalization of Langmuir adsorption isotherm, Internet Journal of Chemistry **3** (14), ISSN 1099-8292, (2000).
[8] M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel and F. Bentiss, Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media, Corrosion Science, Vol 44, Issue 3, March 2002.
[9] B. Bavarian, Y. Ikder, B. Samimi, L. Reiner and B. Miksic, Implementation of Vapor Corrosion Inhibitors to Improve Corrosion Protection Effectiveness of Dry Air System, Eurocorr 2015, Graz, Austria, Sept 2015.
[10] B. Bavarian, L. Reiner and H. Youssefpour, Vapor Phase Inhibitors to Extend the Life of Aging Aircraft, NACE Corrosion 2005, paper # 05329.
[11] A. Trunschke, Surface Area and Pore Size Determination; Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research, 10/19/2007.
[12] NACE TM 208-2013 Standard Test Method Laboratory Test to Evaluate the Vapor-Inhibiting Ability of Volatile Corrosion Inhibitor Materials for Temporary Protection of Ferrous Metal Surfaces, NACE International, 15835 Park Ten Place, Houston, Texas 77084, USA.
[13] C. Kraemer, A Procedure for Testing the Effect of Vapor Phase Corrosion Inhibitors on Combined Multi Metals, paper no. 178, NACE International, Houston, TX, 1997.
[14] B. Bavarian, J. Zhang, L. Reiner, B. Miksic, Comparison of the Corrosion Protection Effectiveness of Vapor Corrosion Inhibitor and Nitrogen Blanketing System, 16th Nordic Corrosion Congress, Stavanger, Norway, May 2015.

PRIMJENA RAČUNALNE TOMOGRAFIJE KOD PROIZVODA OD RAZLIČITIH MATERIJALA

APPLICATION OF COMPUTED TOMOGRAPHY ON MULTI-MATERIAL OBJECTS

Marko Katić[1], Mario Šokac[2], Igor Budak[2]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb, Hrvatska
[2] Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, Trg Dositeja Obradovića 6, Novi Sad, Srbija

Sažetak

Računalna tomografija se, nakon nekoliko desetljeća primjene u medicini, u posljednjih desetak godina počinje intenzivno primjenjivati i u industriji. Za razliku od primjene u medicini, gdje su energija i doza rendgenskog zračenja ograničene, a osnovni cilj je detekcija unutrašnjih struktura, kod primjene u industrijskim problemima naglasak se stavlja na dimenzionalnu točnost dobivenih podataka. Iako su tijekom razvoja industrijske računalne tomografije istraživani brojni problemi koji utječu na točnost, i dalje se ne može definirati sljedivost rezultata mjerenja ove metode. Dodatni problemi nastaju kada je predmet mjerenja sklop izrađen od različitih materijala. U radu je opisana metodologija mjerenja računalnom tomografijom, objašnjeni su primarni utjecaji na točnost rezultata, te pojašnjeni utjecaji različitih materijala na točnost, kao i mogućnosti korekcija navedenih utjecaja.

Ključne riječi: *Računalna tomografija, točnost mjerenja*

Abstract

After several decades of medical use, computer tomography has been extensively applied in the industry over the past decade. Unlike medical applications where energy and dose of x-rays are limited and the basic objective is to simply detect internal structures, when applied to industrial problems, emphasis is placed on the dimensional accuracy of the data obtained. Although numerous problems affecting accuracy have been researched during the development of industrial computer tomography, the traceability of the measurement results of this method cannot yet be defined. Additional problems arise when the object of measurement is made of different materials. This paper describes the methodology of measurement of computer tomography, the primary impacts on the accuracy of the results including the influence of different materials, as well as the possibilities for correcting these impacts.

Keywords*: Computed tomography, measurement accuracy*

Corresponding author: Marko Katić, marko.katic@fsb.hr

1. INTRODUCTION

Computed tomography (CT) is currently the only measurement method that can measure inaccessible inner geometry, as well as outer geometry. This fact alone establishes its importance in metrology and quality control; however, there is another advantage of CT: it can simultaneously be used for inspection of material. These advantages underline its quick development; the first metrology grade CT was introduced in 2005, and today CT has become widely used in several industries. During this period a lot of research was made to determine and quantify influences on the accuracy of CT results [1], [2], [3].

1.1. Principle of operation

Figure 1 depicts the basic working principle of a typical industrial CT machine. A source generates cone-beam X-rays which propagate through the workpiece. The X-rays are attenuated due to absorption or scattering, and the amount of attenuation is determined by the length traveled in the absorbing material, its composition and density (attenuation coefficient) and by the energy of the X-rays. Measuring this attenuation allows detecting the presence of material (and identifying various materials in case of multimaterial workpieces), as well as the lengths traveled inside the various materials. The attenuation is measured by capturing the X-rays that traverse the workpiece by means of an X-ray detector, resulting in a 2D grayscale image. This process is repeated for a large number of workpiece orientations (projections), while the workpiece is being rotated by a known angle step.

After acquisiton of projections a reconstruction is carried out, typically using a variation of *Filtered back projection* algorithm, such as *Feldkamp* algorithm which is especially suited for cone beam source geometry. Reconstruction results in a Cartesian point cloud, raw data on which different analyses can be made.

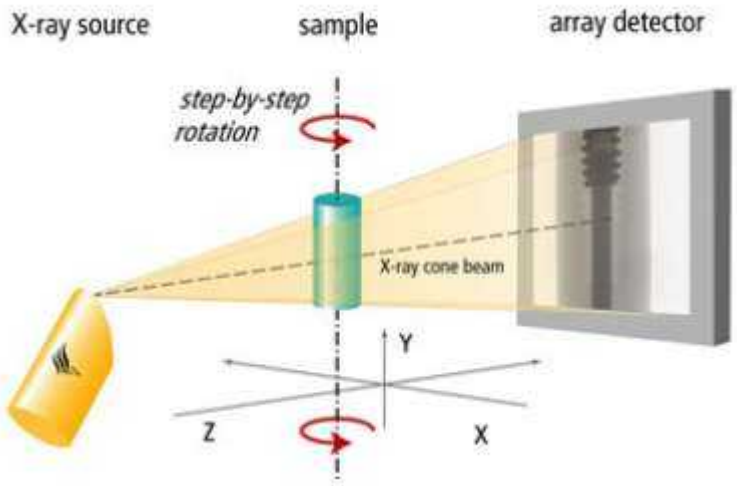


Figure 1. Principle of operation of industrial CT scanner (Image courtesy of Phoenix X-Ray [8]).

2. CT IN DIMENSIONAL METROLOGY

Dimensional measurement on CT reconstructed data involves several (simplified) steps:

- Determination of x-ray and imaging parameters; no. of projections, x-ray voltage and power, exposure time, filtering, etc.

- Determination of scale (“scale calibration”); necessary in order to establish the size of voxel, providing a link to units of length.

- Corrections of x-ray raw data; beam-hardening correction which arises because of energy dependant absorption of x-rays, Gaussian filtering to increase S/N ratio, etc.

- Edge detection; derivation of boundary between air and material (and/or between different materials), either using ISO50 or local adaptive algorithms.

- Feature extraction; definition of points, planes etc. to be used in a measurement protocol.

Each of these steps introduces errors in final measurement data. For instance, scale calibration can be determined by placing a calibrated ball-bar standard along with workpiece during scanning, or by using traceable methods to measure several external dimensions on the workpiece. Both approaches can yield corrections of adequate accuracy; however, other corrections, such as beam hardening, introduce aretfacts in final data set which create dimensional errors of unknown magnitude. Defining an accurate air/material boundary or material/material boundary is therefore a difficult problem, which depends on both hardware parameters (x-ray settings, manipulator and rotation accuracy, thermal stability etc.) and software settings. Analysis of these influences is beyond the scope of this paper; instead, we will provide two examples which demonstrate problems which arise when measuring single material worpiece and a multi-material workpiece, along with strategies which can be used to improve acuracy.

2.1. Measurement of a single material workpiece

When measuring the geometry of a single material workpiece, only one air/material boundary needs to be determined. This is still not a simple task, as various thickness of material yields different local edge effects. Because of that, adaptive edge detection algorithms are typically used instead of a simple global threshold such as ISO50. Repeatability of results is in this case influenced primarily with the temporal stability of CT scanner hardware (i.e. stability of x-ray source, manipulator assembly, and thermal stability), while the accuracy depends on scale calibration. An example is given in Figure 2 and Table 1, showing results of three repeated measurements calibrated using a ball bar standard scanned just once after repeating the measurements. The workpiece is an aluminium casting, with a steel insert designated as “Cylinder C1”.

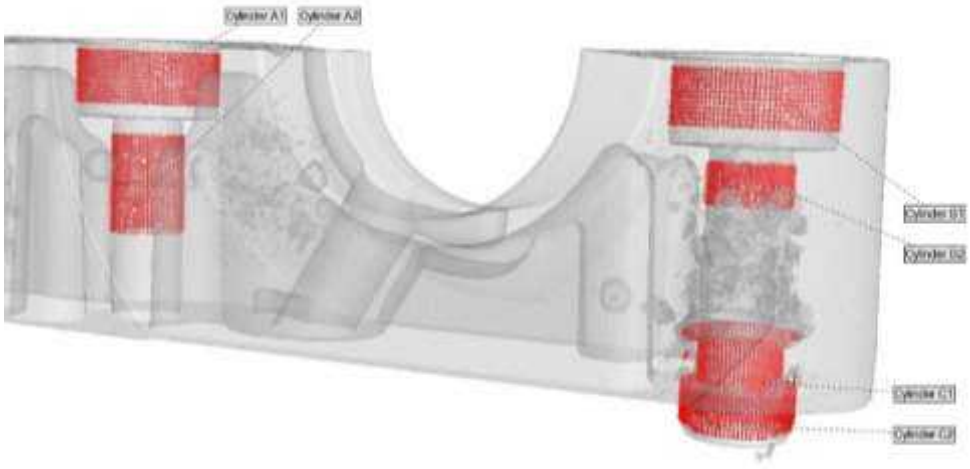


Figure 2. Aluminium workpiece with a steel insert (cylinder C1).

Results obtained on first four measurands indicate good agreement with reference measurements. CT measurement of diameter of Cylinder C1 shows significant deviation from reference value, because of artefacts introduced by steel material; since the x-ray settings were chosen to provide the best image quality for the majority of material used (Aluminium), the steel section wasn't adequately penetrated by x-rays.

Table 1. Measurement results.

Measurand	CMM – reference length, mm	CT – deviation from CMM, mm	CT - range, mm
B1	15,000	0,000	0,003
B2	7,537	0,010	0,004
C1	9,980	**0,238**	0,050
C2	7,514	0,004	0,002
A1	15,000	0,010	0,003
A2	7,544	0,024	0,006
Distance A1-B1	65,953	0,032	0,005

These results indicate that good accuracy can be achieved in a single-material measurement. Accuracy is dependent on proper beam hardening correction and external calibration of transfer standards, with local surface determination being adequately repeatable. They also indicate that, in vicinity of a different material, surface determination is becoming the limiting factor because of which accuracy deteriorates.

2.2. Measurement of a multi-material workpiece

Industrial parts that are made out of different types of materials (also known as MMC – Multi-Material Components) present an interesting case for research. This is because many different components in automotive industry, aviation industry, mechanical engineering, and many other fields are usually made out of different materials (mostly plastic and metal) that have different densities. Howevery, this results in larger (or smaller) absorption of the X-Ray radiation by different materials of objects that are being scanned. As a result, an uneven reduction in the X-rays intensity during their transmission through the object occurs. And therefore this process has a strong influence on proper edge detection on scanned objects. As a result of this, the presence of artefacts in the form of ring artefacts, streaking artefacts, partial display of segments, etc. are present on generated X-Ray images, which strongly influence further measurements, analysis and 3D data extraction.

To comply with that, manufacturers are constantly trying to be up to speed with latest technological and software solutions, in order to supress the effect of those artefacts. Since there is evident presence of artefacts in today's application of industrial X-ray CT technology, different methods have been developed that deal with improvement and enhancement of these results, especially those closely related to the field of coordinate metrology and dimensional accuracy [1-3].

This also presents a popular topic for research, as may reasearchers around the world are developing new methods to remove, or atleast reduce the impact of those artefacts [4-7]. One of

those methods, that is used in extraction of valuable data from X-Ray CT images is based on its unique combination of two other methods, in order to exploit their advantages. Those two methods are fuzzy C-means (FCM) clustering and region growing (RG). In this way the first method is used for preprocessing of industrial X-Ray CT images. This is specially emphasized when there are no clearly defined and separated borders of objects on the acquired X-Ray images. In this way FCM clustering enables enhancement of pixels values on 2D X-Ray images. The region growing is then used for segmentation of those enhanced 2D X-Ray images, by converting them to 2D binary images. This method works on an enhancement and segmentation of 2D images, which are then used for reconstruction of 3D model.

The basic principle of this method is shown in figure 3 below.

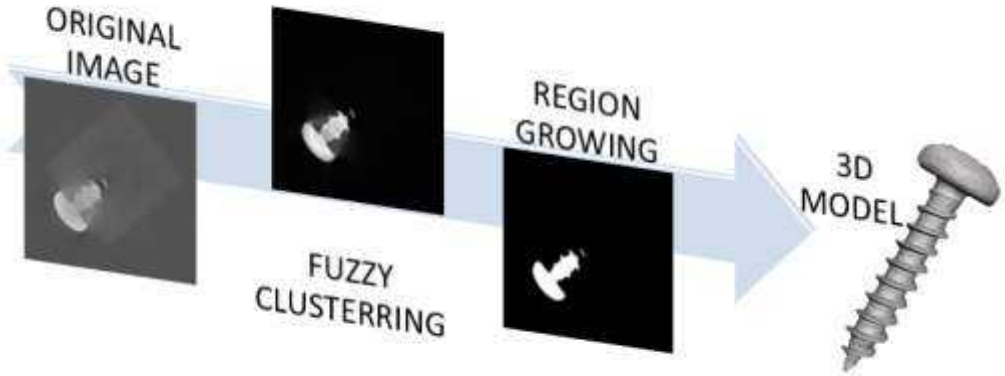


Figure 3. Workflow of the combined approach.

By examining the 2D profile line on the figure 4a, the normalization of the pixels intensity was achieved on the processed 2D CT images by applying the FCM clustering method. These images are then used as inputs for application of RG method and 3D model was reconstructed. On figure 4b is shown comparison of 3D model before and after the application of the combined method where it can be seen that the presence of artefacts is reduced on the processed 3D model.

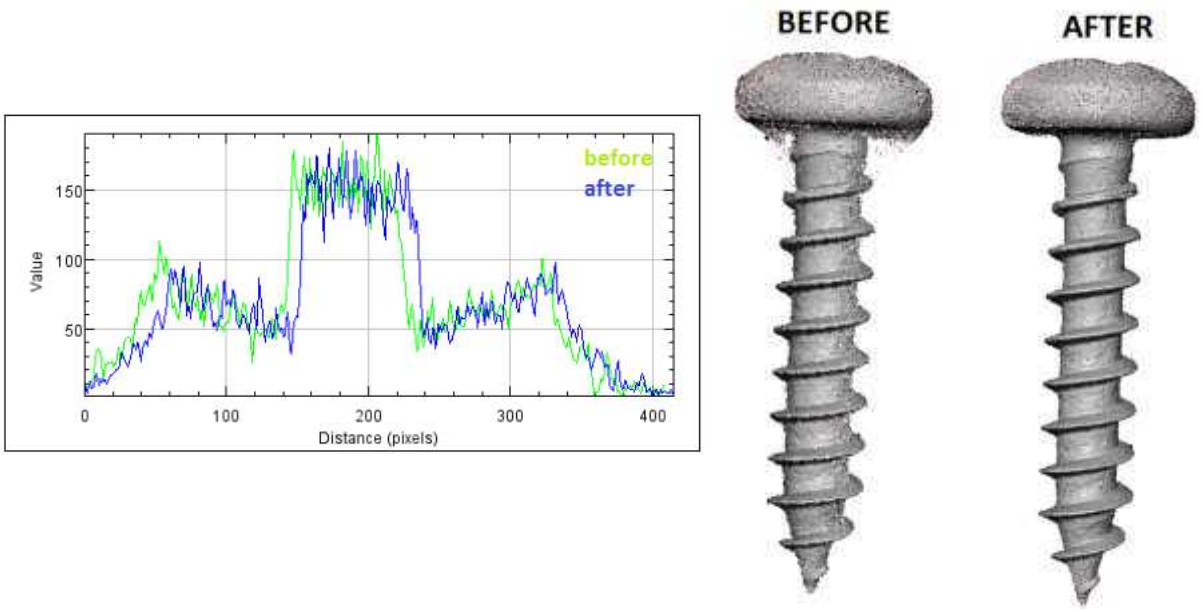


Figure 4. 2D profile line measurement (left) and 3D model comparison before and after enhancement (right).

3. CONCLUSION

A brief overview of CT scanning in dimensional metrology was presented. Influences on measurement accuracy were discussed, with special emphasis on influence of multiple materials on a scanned workpiece. A comparison measurement between CMM and CT was presented which indicates good overall accuracy when single-material is being scanned, and demonstrates errors which are introduced when a second material is added to evaluation. Finally, a novel strategy for reduction of these multi-material errors was presented, showing that significant improvements in surface determination can be achieved in post-processing of CT data, using a combination of fuzzy clustering and region growing algorithms.

Acknowledgement(s):
This paper presents the results achieved in the framework of:

- Project IKARUS (European Regional Development Fund, MIS: RC.2.2.08-0042, Faculty of mechanical engineering and naval architecture, University of Zagreb),
- Project no. 114-451-2723 / 2016-03 funded by the Provincial Secretariat for Higher Education and Scientific Research, and Project TR - 35020, funded by the Ministry of Education, Science and Technological Development of Republic of Serbia.

REFERENCES

[1] Gapinski B., Wieczorowski M., Marciniak-Podsadna L., Dybala B., Ziolkowski G.: "Comparison of different method of measurement geometry using CMM, optical scanner and computed tomography", Procedia Engineering, vol. 69, pp. 255–262, (2014).

[2] De Chiffre L., Carmignato S., Kruth J.-P., Schmitt R., Weckenmann A.: "Industrial applications of computed tomography", CIRP Annals - Manufacturing Technology, vol. 63, no. 2, pp. 655–677, (2014).

[3] Kruth J. P., Bartscher M., Carmignato S., Schmitt R., De Chiffre L., Weckenmann A.: "Computed tomography for dimensional metrology", CIRP Annals - Manufacturing Technology, vol. 60, no. 2, pp. 821–842, (2011).

[4] Baer M., Hammer M., Knaup M., Schmidt I.: "Scatter correction methods in dimensional CT", Ndt.Net, vol. 14, no. 1, pp. 41–6, (2012).

[5] Mouton A., Megherbi N., Van Slambrouck K., Nuyts J., Breckon T. P.: "An experimental survey of metal artefact reduction in computed tomography", 2013 IEEE International Conference on Image Processing, ICIP 2013 - Proceedings, pp. 2334–2338, (2013).

[6] Mouton A., Megherbi N., Van Slambrouck K., Nuyts J., Breckon T. P.: "A distance driven method for metal artefact reduction in computed tomography", 2013 IEEE International Conference on Image Processing, ICIP 2013 - Proceedings, pp. 2334–2338, (2013).

[7] Amirkhanov A., Heinzl C., Reiter M., Kastner J., Gröller M. E.: "Projection-based metal-artifact reduction for industrial 3D X-ray computed tomography", IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics, vol. 17, no. 12, pp. 2193–2202, (2011).

[8] http://www.phoenix-xray.com/en/company/technology/principles_of_operation/principle_060.html

A NEW GENERATION OF X-RAY COMPUTED TOMOGRAPHY DEVICES FOR QUALITY ASSURANCE AND METROLOGY INSPECTION IN THE FIELD OF ADDITIVE MANUFACTURING AND OTHER SCIENCES

Philip Sperling

YXLON International GmbH, Essener Bogen 15, 22419 Hamburg, Germany

Abstract

The YXLON FF35 CT system is designed to achieve extremely precise X-ray inspection results for a wide range of applications while at the same time it offers user friendliness at highest level by a new intuitive touch interface control concept and further smart functionalities. Available in a single or dual tube configuration, it is perfect for very small to medium size parts inspection in the automotive, electronics, aerospace and material science industries and research [1].

Keywords: *Radiographic testing (RT), Computed Tomography, Metrology, Additive Manufacturing*

Corresponding author: Name Surname, e-mail address

1. INTRODUCTION

Computed tomography goes light years beyond regular 2-D X-ray technology to deliver accurate three-dimensional images of scanned objects, including their voids and areas of differing density. It has become one of the most important and powerful non-destructive testing (NDT) methods - an achievement resulting from the continuous improvement of CT scanning and reconstruction methods, the enabling of increased precision and resolution, the manufacturing of cheaper and more compact devices and finally innovative concepts allowing for highest user friendliness to simplify the execution of successful CT experiments with high quality results.

Today´s range of NDT applications is applied to nearly every industry, i.e. automotive, electronics, aerospace and material science. Here, CT is used for research and development, failure analysis, process and quality control, small series inspection, combined DR-CT inspection, defect and material analysis, assembly checks and, becoming more and more important, metrology, i.e. dimensional measurements. To comply with such a variety of demands, YXLON has developed the powerful FF35 CT, see Fig. 1 (a), with an optional dual-tube-configuration (nano-focus transmission tube and high power micro-focus tube), which makes the FF35 CT extremely versatile.



Fig. 1 (a): The YXLON FF35 CT

The YXLON FF35 CT represents a new generation of high resolution and precision CT inspection devices and it features an innovative and highly intuitive touch screen control concept. With a simple touch of a button, each tube can be adjusted independently. Intuitive system control is accomplished via two touchscreens displaying easy-to-understand graphics, see Fig. 1 (b).



Fig. 1 (b): Highly intuitive touch screen control concept

Intelligent functionality supports the user: As an example, "IntelliGuard" avoids collision with X-ray tube and detector by automatically determining the outer-shape of the inspection item during a 360° rotation. CT trajectories such as “HeliExtend” (Helical CT scan and reconstruction method) provide consistently good image quality from top to bottom, and capture elongated specimen with a high magnification scan. The ability to select a custom centre of scan rotation using ‘virtual axis rotation’ (“FlexCenter”) offers considerable comfort and saves time. The inspected item does not need to be repositioned if regions of interest fall outside the physical centre of rotation. A system health monitor provides information on various parameters, see Fig. 1 (c). Results are consolidated and displayed in a ‘traffic light’ representation. Additionally, one can access this health-state of the system and the progress of the CT (and reconstruction) from everywhere through remote monitoring software.

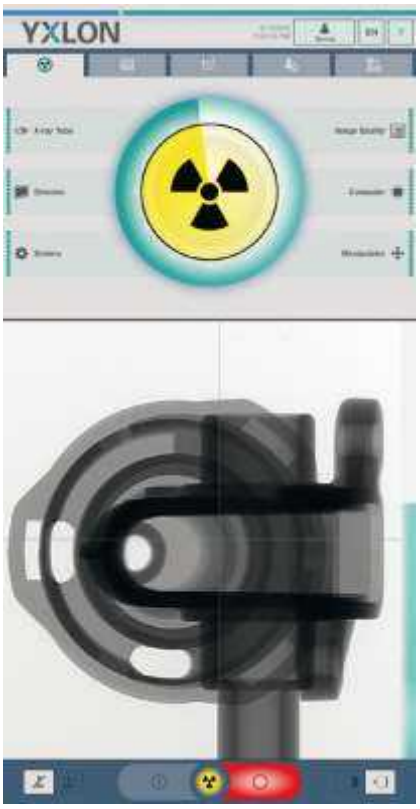


Fig. 1 (c): System parameter and status are shown in the health monitor while the radioscopic image is displayed below

2. EXPERIMENTAL METHOD

Experiments are performed by choosing one out of two different x-ray sources mounted side-by-side in the high precision laboratory CT system FF35. The nano-focus transmission x-ray tube with a maximum photon energy of 190 kV and a maximum output power of 15 W enables highest resolution by accessing sub-micron length scales. The more powerful directional x-ray source performs up to 225 kV and a maximum target power of 280 W. The FF35 CT is equipped with a 300 mm x 250 mm (w x h) flat panel detector with a pixel size of 139 µm and various scintillator materials. A granite base enables precise manipulation of the inspection part which can weight up to 30 kg.

By using the horizontal scan field extension or the helical CT option for vertical scan field extension the maximum scan field can be 300 mm in diameter or 500 mm in height. The additional detector axis for movements along the beam direction (focus to detector distance (FDD)) allows for the optimal combination of magnification (up to factor 200 and more) and collected photons for highly resolved CT results with an optimal signal-to-noise ratio. Reconstruction of the CT volumes is carried out by a filtered back projection algorithm. Data quality can be improved by applying a numerous variety of correction filters for beam-hardening, ring-artefacts, noise, bad pixels, focal spot drift, and more.

3. CHALLENGES FOR ADDITIVE MANUFACTURING

Application example is presented on Fig. 1(d) and Fig. 1 (e): an additive manufactured rotor blade lever mount for helicopters.

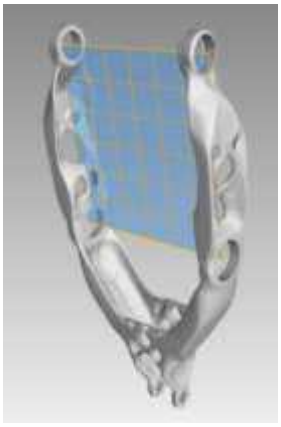


Fig. 1 (d): An additive manufactured rotor blade lever mount for helicopters was inspected by X-ray computed tomography and subsequently evaluated by metrology measurements



Fig. 1 (e): The high quality and resolution of the CT scan (same part) is achieved by using a magnification setup combined with a high precision manipulation system

Additional to that different CT results of different additive manufactured samples are presented on Fig. 1 (f) and Fig. 1 (g) to show challenges and problems for this production process.

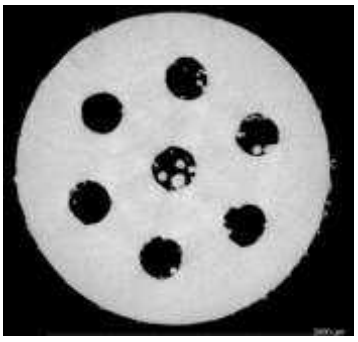


Fig. 1 (f): Inside slice view of an additive manufactured sample showing powder residues inside a cooling channel

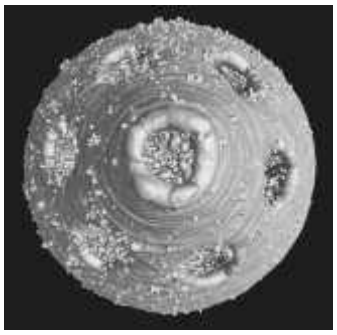


Fig. 1 (g): CT result for the same sample showing surface roughness

4. CT METROLOGY

With the FF35 CT system we implemented several functions referring to the VDI/VDE 2630. Different functions were implemented: like Air-Conditioning, the SD Measurement Report (see Fig. 1 (h)), the YXLON SD Measurement Gauge (see Fig. 1 (i)) and the Health Monitor.



Fig. 1 (h): SD Measurement Report from the metrology self-test of the system referring to VDI/VDE 2630



Fig. 1 (i): YXLON SD Measurement gauge
used for the SD measurement Report function in the FF35

5. RESULTS

Results of representative applications, e.g. from additive manufacturing, carbon fibre composites and metrology are highlighted to demonstrate the performance of today´s laboratory CT devices, such as the YXLON FF35 CT.

REFERENCES

[1] http://www.yxlon.com/products/x-ray-and-ct-inspection-systems/yxlon-ff35-ct

MJERENJE DEBLJINE STIJENKE CIJEVI MALOG PROMJERA

MEASUREMENT OF SMALL DIAMETER PIPE WALL THICKNESS

Marko Rakvin[1], **Velimir Perkušić**[1], **Damir Markučič**[2], **Tomislav Kezele**[2]

[1] TÜV Croatia d.o.o., Tehnička inspekcija, Savska 41, Zagreb, Hrvatska
[2] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana lučića 1, Zagreb, Hrvatska

Sažetak

Korozijsko erozijski procesi neizbježna su pojava tokom eksploatacije svih cjevovoda u industrijskom okruženju. Pouzdano mjerenje debljine stijenke cijevi i povjerenje u dobivene reultate ključan je preduvjet za donošenja ispravnog zaključka o stupnju degradacije stijenke i odluke o danjem životnom vijeku cjevovoda. Cijevi malih promjera i radijusa zakrivljenosti te tankih nominalnih debljina stijenke predstavljaju nemali izazov prilikom mjerenja, danas najraširenijom, ultrazvučnom metodom mjerenja. Radiografska tangencijalna tehnika predstavlja alternativu ultrazvučnom mjerenju debljine stijenke. Usporedba te dvije metode nerazornog mjerenja debljine stijenke, s naglaskom na pouzdanost rezultata, razmatrana je u radu simulirajući realne uvjete iz prakse na uzorku koljena cijevi malog promjera.

Ključne riječi: *ultrazvučno mjerenje, debljina stijenke, računalna radiografija, korozija cijevi*

Abstract

Corrosion erosion processes are inevitable during the exploration of all pipelines in the industrial environment. Reliable measurement of remaining pipe wall thickness and confidence in the obtained results is a key precondition for making a correct conclusion about the degree of wall degradation and the decision on further pipeline exploitation. Small diameter pipes that have complex geometry and thin wall thicknesses are challenge when measuring, with today's most widely used, ultrasonic measurement method. Radiographic tangential technique is an alternative to ultrasonic measurement of the wall thickness. The paper compares these two methods of wall thickness measurement, with emphasis on reliability of results, by simulating realistic industrial conditions on a small diameter pipe knee sample.

Keywords*: Ultrasonic measurement, wall thickness, computed radiography, pipe corrosion*

Corresponding author: Marko Rakvin, mrakvin@tuv-croatia.hr

1. UVOD

Uslijed korozijskih i erozijskih procesa uzrokovanih fluidom unutar cjevovoda te vanjskih atmosferskih čimbenika, tijekom eksploatacije cjevovoda debljina stijenke se kontinuirano smanjuje. Jedan od najvažnijih parametara procjene trenutnog stanja cjevovoda kao i prilikom donošenja odluke o daljnjem životnom vijeku cjevovoda je preostala debljina stijenke. Budući da će preostala debljina stijenke direktno određivati maksimalne procesne parametre na kojima određeni cjevovod može raditi izuzetno je važno odabrati odgovarajuću metodu i tehniku mjerenja koja će osigurati što veću točnost i pouzdanost mjernih rezultata. Odabir metode ovisit će o nizu faktora kao što su geometrija cjevovoda, nominalna debljina, dostupnost, stanje i temperatura kontaktne površine, vrsta fluida unutar opreme itd… U ovom radu biti će razmatrana problematika mjerenja debljine stijenke cijevi malih promjera i radijusa zakrivljenosti ultrazvučnom metodom tehnikom odjeka i računalnom radiografijom tangencijalnom tehnikom. Za razliku od ravnih segmenata cjevovoda upravo su ovakvi segmenti cjevovoda malog radijusa, tzv. koljena, kritični dijelovi cjevovoda zbog značajnijeg erozivnog djelovanja medija, nejednolike debljine stijenke prilikom proizvodnje (savijanja), prisutnosti zavarenih spojeva, veće koncentracije zaostalih naprezanja itd.

1.1. Ultrazvučno mjerenje debljine stijenke – tehnika odjeka

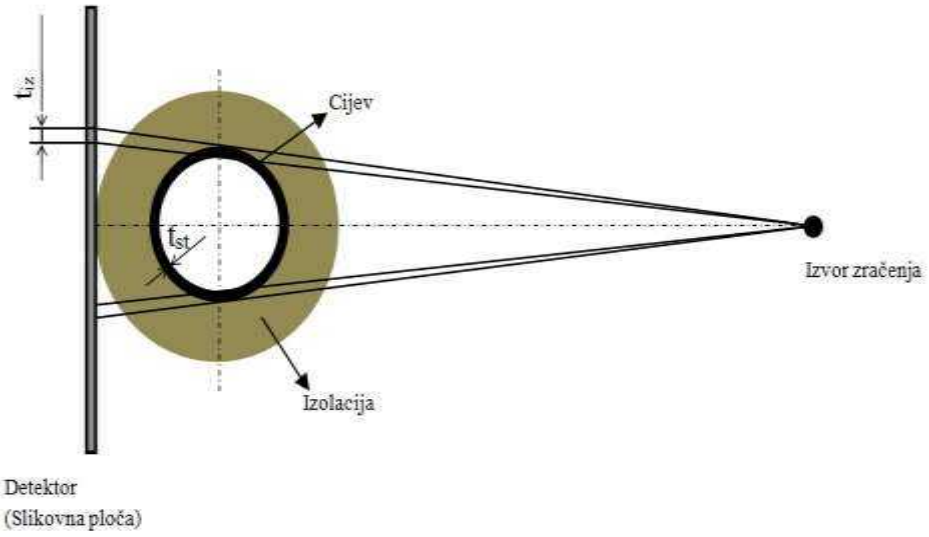
Ultrazvučno mjerenje debljine stijenke danas je najraširenija i ekonomski najpovoljnija metoda nerazornog mjerenja debljine stijenke. Mjerenje debljine tehnikom odjeka bazira se na mjerenju vremena proleta ultrazvuka od sonde do zadnje stijenke i nazad. Budući da je brzina ultrazvuka u materijalu karakteristika materijala, poznavanjem te brzine i mjerenjam vremena proleta jednostavno se izračuna debljina stijenke. Norma koja propisuje zahtjeve za postupak mjerenja, modove mjerenja i mjernu opremu je HRN EN 14127 [2]. Brojni su čimbenici koji utječu na ponovljivost i obnovljivost rezultata mjerenja te na mjernu nesigurnost . Među značajnije ubrajaju se: utjecaj operatera, stanje i zakrivljenost kontaktne površine i zadnje stijenke, nalijeganje sonde na kontaktnu površinu, frekvencijski spektar ultrazvučnog impulsa, nehomogenost i anizotropnost materijala, poznavanje stvarne brzine prostiranja ultrazvuka [1]. Rezolucija mjerenja prvenstveno ovisi o ultrazvučnoj frekvenciji. Potencijalni problemi prilikom mjerenja debljine stijenke cijevi malih promjera i malog radijusa zakrivljenosti u praksi prvenstveno se odnose na geometrijske čimbenike kao što su zakrivljenost kontaktne površine i zakrivljenost zadnje (unutarnje) stijenke cijevi.

1.2. Računalna radiografija – tangencijalna tehnika

Najzastupljenija tehnika kod procjene stanjenja stijenka cijevi radiografijom je tangencijalna tehnika. Ovom tehnikom debljina stijenke cijevi se mjeri direktno na slikovnom radiografskom zapisu dobivenom prolaskom zračenja kroz cijevi pozicioniranjem izvora zračenja iznad simetrale cijevi (slika 1). Da bi se mogao odrediti faktor povećanja slike zbog udaljenosti senzora zračenja od objekta snimanja potrebno je na radiogramu imati značajku poznate dimenzije (referentni blok, poznati promjer cijevi i sl.)

Ova tehnika, iako korištena i kod klasične film radiografije, tek je razvojem sustava za industrijsku računalnu radiografiju ostvarila svoj potencijal. Za razliku od klasične radiografije koja koristi radiografski film kao senzor zračenja, računalna radiografija koristi fosforne slikovne ploče (eng. Imaging plates) koje omogućuju dobivanje ditalnog radiografskog zapisa značajno šireg dinamičkog raspona od klasičnog filma. Također, prednost računalne radiografije jest i mogućnost korištenja računalnih programa za mjerenje i analizu značajki na digitalnom slikovnom radiografskom zapisu. Sama metoda i postupak mjerenja definiran su normom HRN EN 17636-2 [3]. Rezolucija mjerenja ovisi o rezoluciji samog sustava za računalnu radiografiju i geometrijskim značajkama (neoštrini) radiograma.

Prilikom mjerenja nije potrebno uklanjati izolaciju s cjevovoda te budući da ne postoji kontakt između cijevi i mjernog sustava, parametri koji su bili značajni kod mjerenja debljine stijenke ultrazvukom kao npr. geometrija cijevi, temperatura površine, stanje površine itd. u ovom slučaju nisu bitni. Najznačajniji nedostatak ove metode jest mogućnost mjerenja debljine stijenke cijevi u presjeku koji je isključivo okomit na smjer ionizirajućeg zračenja. Posljedica toga može biti potreba većeg broja potrebnih ekspozicija da bi se odgovarajuće "zahvatilo" detektirano stanjenje. Korak koji prethodi mjerenju je uspješna detekcija područja u kojem je došlo do stanjenja stijenke cijevi, tj. koljena. Pritom je dovoljna jedna eksopozicija da se dobije uvid u generalno stanje segmenta cjevovoda te je na temelju toga moguće prilagoditi daljnje pozicije snimanja za potrebe mjerenja. U usporedbi s ultrazvučnim mjerenjem debljine stijenke ova metoda je relativno dugotrajna, značajno skuplja, zahtijeva veće iskustvo operatera te postoji opasnost od ionizirajućeg zračenja.



Slika 1. Tangencijalna radiografska tehnika snimanja

2. EKSPERIMENT

U svrhu prikaza mogućnosti i ograničenja dviju spomenutih nerazornih metoda provedena su ispitivanja na odabranome koljenu cijevi vanjskog promjera 33,5 mm i nazivne debljine stijenke 3,8 mm, prikazano na Slici 2. U tu svrhu su brusnim alatom izrađena umjetna oštećenja s unutarnje strane koljena na dva mjesta.

Od dva "proizvedena" oštećenja, **oštećenje oznake "M"** zahvaća manju površinu, a degradacija debljine stijenke je dublja. **Oštećenje oznake "V"** je nepravilno raspoređeno po većoj površini unutarnje stijenke i pliće je, odnosno manjeg je iznosa stanjenja stijenke. u odnosu na oštećenje "M".



Slika 2. Koljeno cijevi vanjskog promjera 33,5 mm i nazivne debljine stijenke 3,8 mm

2.1 Ultrazvučno mjerenje debljine stijenke

Ultrazvučna su mjerenja provedena s dvije sonde (prikazane na slici 3):

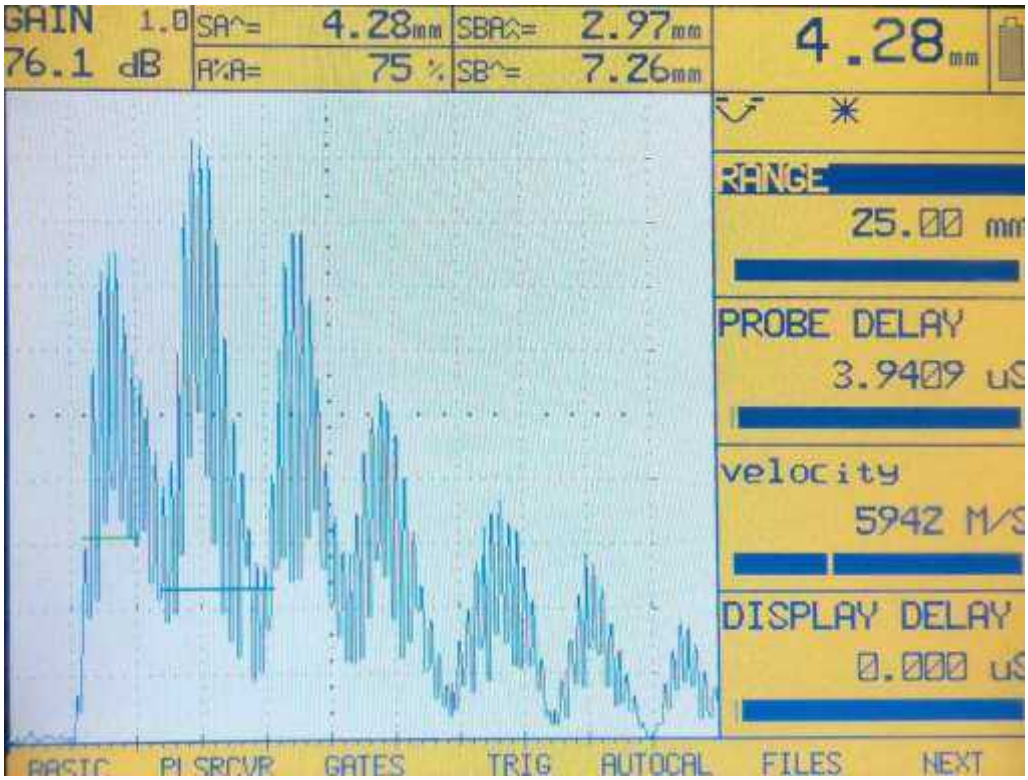
- jednostruka sonda promjera 6 mm, nazivne frekvencije 10 MHz, PMMA klin za kašnjenje (*delay line*) duljine 14 mm;
- dvostruka sonda SEZ5M5 promjera 7 mm, nazivne frekvencije 5 MHz.



Slika 3. Jednostruka i dvostruka ultrazvučna sonda

Prilikom pretraživanja po vanjskoj površini koljena s jednostrukom sondom u svrhu detekcije umjetno izrađenih nepravilnosti vrlo je izražena problematika odgovarajuće orijentacije sonde na kontaktnoj površini budući da je na koljenu prisutna dvostruka zakrivljenost kontaktne površine: uslijed radijusa koljena te uslijed promjera cijevi. Na takvoj se površini praktički ostvaruje kontakt u točki, a bilo kakvo odmicanje sonde od normale na ispitnu površinu/točku rezultira usmjeravanjem ultrazvučnog snopa u smjerovima nepovoljnim za mjerenje proleta, posebice kada je riječ o provedbi mjerenja preostale debljine stijenke budući da ultrazvučni impuls ostvaruje prolet po putanji koja ne predstavlja izravno minimalnu debljinu stijenke na mjestu kontakta.

Pretraživanje dvostrukom sondom je davalo daleko pouzdanije odzive, ali uz pravilnu orijentaciju dvostruke sonde što podrazumijeva da akustička pregrada dvostruke sonde treba biti okomita na akustičku os cijevi ili koljena. Svejedno, oštećenje "M" nije moglo biti detektirano, tj. na digitalnom A-prikazu uređaja nisu se mogli iščitati rezultati koji bi indicirali stanjenje stijenke. Oštećenje "V" je uspješno detektirano po cijelome području oštećenja, a locirana je i izmjerena minimalna vrijednost preostale debljine stijenke 2,97 mm. Karakteristični A-prikaz i digitalni prikaz rezultata mjerenja debljine dani su na Slici 4.



Slika 4. A-prikaz i vrijednost mjerenja debljine stijenke

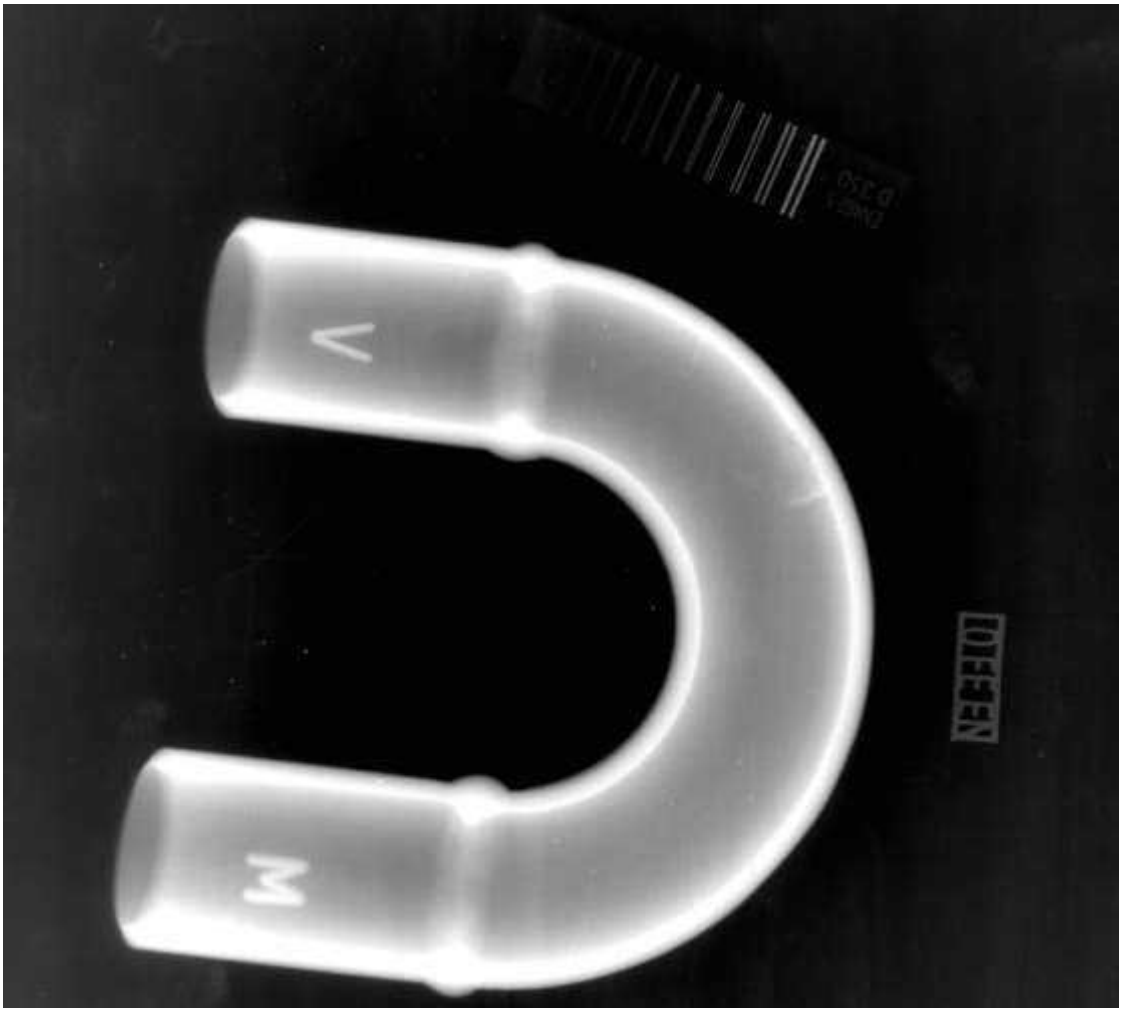
2.2 Računalna radiografija

Korištenjem slikovne ploče XL Blue provedena su snimanja korištenjem rendgenskog uređaja i radioaktivnog izotopa. Parametri eksponiranja kao i skeniranja slikovnih ploča u CR skeneru VMI 5100CR (*16 bit greyscale*) dani su u Tablici 1.

Tablica 1: Parametri eksponiranja i skeniranja slikovnih ploča

Korišteni izvor:	**X-ray**	**Ir 192**
Napon	150 kV	--
Struja	4 mA	--
Aktivnost	--	0,88 TBq
Vrijeme	210 sek	150 sek
Film fokus	700 mm	400 mm
Slikovna ploča	XL Blue 10x12	XL Blue 10x12
Rezolucija	50 µm	50 µm
IQI (EN ISO 19232-1)	W14	W12

Obzirom na uobičajenu pristupačnost koljena u realnim situacijama na objektima, snimanja uzorka koljena provedena su pod kutom, kako je prikazano na slici 5.



Slika 5. Digitalni radiografski zapis uzorka
s oznakama "V" i "M" za krajeve koljena na kojima se nalaze umjetna oštećenja

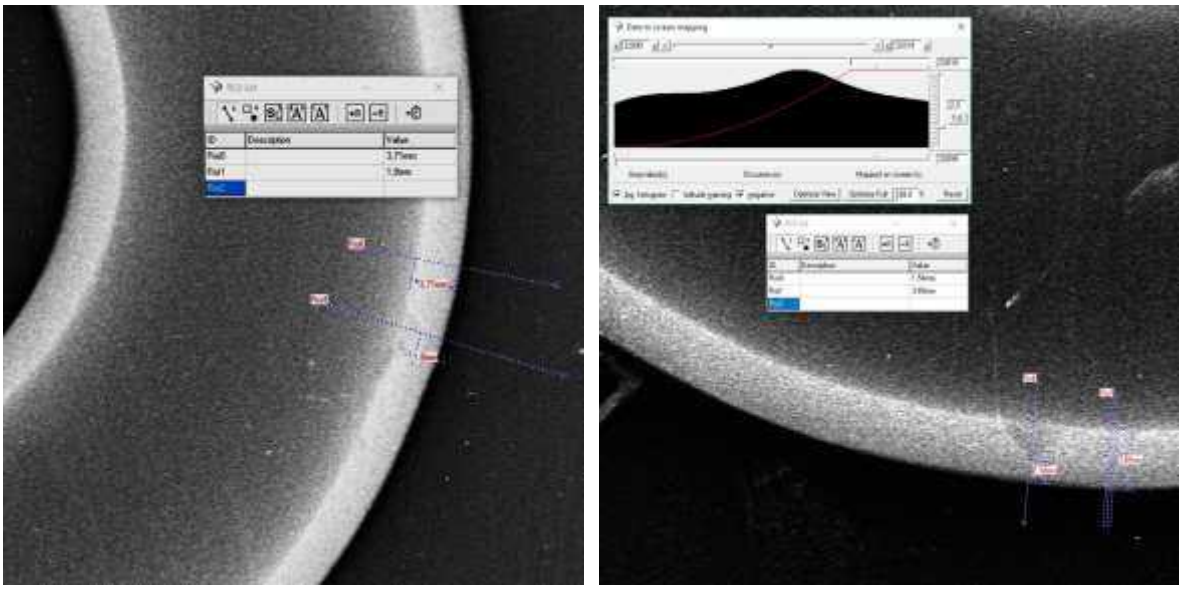
Iz podataka navedenih u Tablici 1 (IQI) jasno je da je korištenjem rendgenskog uređaja i manjih energija fotona ostvarena veća kvaliteta slikovnog zapisa (W14 nasuprot W12) međutim uspješnost detekcije i uočljivost indikacija za dva umjetna oštećenja bila je ujednačena za oba korištena izvora. Za potrebe mjerenja debljine stijenke, dobivanje slikovnog zapisa tangencijalnom tehnikom u odnosu na pozicije detektiranih nepravilnosti to međutim nije bio slučaj. Naime zbog velikog prirasta prozračene debljine stijenke koljena, obris unutarnje stijenke daleko se uspješnije i pouzdanije mogao detektirati na slikama dobivenim izotopom u odnosu na slike dobivene rendgenskim uređajem.

Evaluacija radiografskih zapisa i mjerenje preostale debljine stijenke provedeno je u računalnom programu za analizu slike „*ISee!*“ [4]. Radiografijom su oba oštećenja detektirana neovisno o orijentaciji nepravilnosti u odnosu na položaj i neovisno o vrsti izvora zračenja. Za potrebe mjerenja preostale debljine stijenke, geometrijske postavke snimanja definirane su tako da je segment stijenke s nepravilnostima postavljen okomito na smjer zračenja.

Prije samog mjerenja preostale debljine stijenke na lokacijama s umjetnim oštećenjima provedena je kalibracija piksela kako bi se kompenzirao efekt uvećanja slike uslijed udaljenosti stijenke cijevi od izvora zračenja. Za kalibraciju je korišten poznati vanjski promjer cijevi izmjeren pomičnim mjerilom na lokaciji nepravilnosti.

Slika 6 prikazuje izmjerene vrijednosti preostale debljine stijenke cijevi većeg i manjeg oštećenja. Granica oštećenja određena je vizualno na radiografskom zapisu bez primjene filtracije slike. Radi bolje prezentacije vidljivosti granice stijenke i nepravilnosti digitalni radiografski zapisi prikazani slikom 6 su filtrirani pomoću visokofrekventnih filtra „*Enhance details*“ dostupnog u softveru *ISee!*.

Minimalna preostala izmjerena debljina stijenke na poziciji oštećenja "V" je 1.8mm (slika 6a), a na poziciji oštećenja "M" 1,54 mm (slika 6b).



a) oštećenje "V" **b) oštećenje "M"**

Slika 6. Mjerenje preostale debljine stijenke računalnom radiografijom

3. ZAKLJUČAK

Važnost pouzdanog mjerenja debljine i ocjene stupnja degradacije stijenke od velike je važnosti pri praćenju i procjeni preostalog životnog vijeka cjevovoda. Rezultati dobiveni ovim istraživanjem i njihovo međusobno neslaganje potvrđuju kompleksnost problematike pouzdane detekcije i mjerenja debljine stijenke na cjevovodima malih promjera i relativno tankih debljina stijenka. Za detekciju samih stanjenja i kvalitativnu ocjenu stanja računalna radiografija pokazala se, za ovu svrhu, pouzdanijom metodom od ultrazvučne tehnike odjeka. U svrhu daljnje evaluacije metoda provest će se dodatna istraživanja na uzorcima koji sadrže realna korozijska oštećenja, istražiti će se mogućnost modifikacije mjernih sustava s obzirom na geometriju uzorka te ustanoviti granice mjernog područja za promatrane mjerne sustave.

LITERATURA

[1] Mihaljević M., (2015) Measurement uncertainty estimation of the ultrasonic wall thickness measurements, Doctoral thesis, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture

[2] HRN EN 14127:2012, Nerazorno ispitivanje — Mjerenje debljine ultrazvukom (EN 14127:2011)

[3] HRN EN 17636-2:2014, Nerazorno ispitivanje zavarenih spojeva -- Radiografsko ispitivanje -- 2. dio: Tehnike snimanja rendgenom i izotopom primjenom digitalnih detektora (ISO 17636-2:2013; EN ISO 17636-2:2013)

[4] BAM radiographic image analysis software by A. Alekseychuk and U. Zscherpel, www.dir.bam.de/ic/

MJERENJE ULTRAZVUČNE BRZINE ETALONA V1 PREMA ZAHTJEVIMA NORME HRN EN ISO 2400

ULTRASOUND VELOCITY MEASUREMENT OF CALIBRATION BLOCK NO.1 IN ACCORDANCE TO THE STANDARD HRN EN ISO 2400

Morana Mihaljević[1], **Damir Markučič**[1]

[1] University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 1, Zagreb, Croatia

Sažetak

U radu su komentirani zahtjevi za radne etalone prema normama HRN EN ISO 2400 (Specifikacija za radni etalon br. 1), HRN EN ISO 7963 (Specifikacija radnog etalona br. 2) i HRN EN ISO 16946 (Specifikacija za stepeničasti radni etalon). Uspoređujući zahtjeve spomenutih normi jasno se može uvidjeti da su ključne referentne vrijednosti jednake dok neke specifikacije nisu tehnički ujednačene.

S ciljem utvrđivanja ultrazvučne brzine prema zahtjevima norme HRN EN ISO 2400 izmjereno je vrijeme proleta ultrazvučnog impulsa na dva različita radna etalona br. 1. Rezultati mjerenja su potvrdili da je ultrazvučna brzina unutar tolerancije od 0,2 % (±12 m/s) za longitudinalne valove. Nadalje, nije utvrđena značajna razlika između mjernih mjesta na istom random etalonu, ali je utvrđena značajna razlika između radnih etalona

Ključne riječi: *ultrazvuk, kalibracijski etaloni, ultrazvučna brzina*

Abstract

In this paper we comment requirements for calibration blocks in accordance to the standards HRN EN ISO 2400 (Specification for calibration block No. 1), HRN EN ISO 7963 (Specification for calibration block No. 2) and HRN EN ISO 16946 (Specification for step wedge calibration block). By comparing the requirements given by these standards it is obvious that some important reference values for calibration blocks are similar while some specifications are not technically uniform.

With the scope to verify the ultrasound velocity in accordance to the requirements of standards HRN EN ISO 2400 the time of flight of a short ultrasound pulse is measured on two different calibration blocks V1. Measurement results confirmed that the ultrasound velocity are within a tolerance of 0,2 % (±12 m/s) for compressional waves. Furthermore, there is not significant difference between measurement spots but there is between calibration blocks.

Keywords*: ultrasonic, calibration block, ultrasonic velocity*

Corresponding author: Morana Mihaljević, morana.mihaljevic@fsb.hr

1. INTRODUCTION

Today, great deal of importance is given to the testing of materials which have to keep their certain properties on a requested level during exploitation. By testing those materials, the ability to withstand the planned load is proven. There are a great number of tests which are used to determine application properties of the material being tested. Each of those tests can result with information on the quality of the material considering the required criteria. In order to achieve and sustain the integrity of the structure and its elements, some of the tests are conducted before the exploitation and some tests are conducted periodically during the period of exploitation. Therefore, it is extremely important to plan in advance, before the quality assurance system is defined, which tests are to be performed in exactly which phase during the construction or later in service inspection.

Characterization, when used in materials science, refers to the use of external techniques to probe into the internal structure and properties of a material leaving the material permanently damaged. On the other hand, non-destructive testing is a wide group of examination techniques used to evaluate the properties of a material without causing damage or any change in the shape and structure making it suitable to perform during exploitation. Choosing the right method of testing depends on what has to be tested and on physical limitations of the method itself. Ultrasonic testing is one of the most commonly used volumetric non-destructive methods.

In order to achieve greater accuracy and precision it is crucial to correctly set up the ultrasound testing equipment. Material thickness and type are considered the main conditions to take into account when choosing the right equipment. Before the ultrasonic testing is conducted on an actual object, it is necessary to calibrate and fine tune the equipment. That is done by using calibration blocks to set the ultrasound velocity through the material. For maximum testing accuracy the structure and thickness of the calibration blocks should match or at least be very similar to examined material.

The ultrasound velocity is an important acoustic parameter specific for particular material and therefore it is not subject to the frequency or wavelength. It is property of the material but depends on some other parameters such as temperature or load.

2. NORMATIVE REFERENCES

2.1. Specification for calibration blocks

The precision and accuracy of ultrasound examination depends on calibration procedure and sensitivity settings. Before beginning any measurement procedure, the instrument shall be calibrated in order to ensure traceability, comparability and consistency of ultrasonic testing results [1]. For that purpose the calibration blocks are used whose specifications are prescribed by International and European standards. There are three international standards that specify requirements for the dimensions, material and manufacture of a steel block for calibrating ultrasound equipment. In that sense, requirements for calibration block No. 1 (commonly designated as V1) is given by HRN EN ISO 2400 [2], for calibration block No. 2 (commonly designated as V2) is given by HRN EN ISO 7963 [3] and finally, HRN EN ISO 16946 [4] gives specification for step wedge calibration block.

By comparing the requirements for given standards it is obviously that some technical specification are similar while some of them are confusing as it is presented in the following chapter.

2.2. Comparison of the requirements

According to the standards HRN EN ISO 2400 and HRN EN ISO 7963, the dimensional tolerances of calibration blocks V1 and V2 are ±0,1 mm. Dimensional requirements for step wedge calibration block according to HRN EN ISO 16946 prescribe the tolerances within ±0,1 mm for length and width of the particular block and -0,02 mm for the step thickness up to 12,5 mm and 0,1 mm for larger thicknesses. All three standards specify surface roughness parameters but with some clear differences. Standards HRN EN ISO 2400 and HRN EN ISO 16946 required that all external surfaces shall be machined to an R_a value not greater than 0,8 μm. Contrary the standard HRN EN ISO 7963 requires that R_a value is 1,6 μm or 3,2 μm depending on the side of the block. The same standard refers to HRN EN ISO 4287 [5], an International standard which specifies surface roughness parameters.

In order to obtain a fine structure and good homogeneity of microstructure of calibration blocks, the material, machining and heat treatment are prescribed. Each standard require the same way of heat treatment that shall be conducted before final machining.

Required tolerances for compressional and transverse ultrasound velocities are the same but only the standard HRN EN ISO 2400 describes precisely how the velocities shall be measured. It is pointed out that a velocity for longitudinal waves should be measured by using a probe with frequency of at least 5 MHz, broadband pulse and having a crystal size of 10 mm to 15 mm diameter. Furthermore, transverse waves should be measured for all directions by using 0° shear wave probe of frequency of 4 MHz to 5 MHz, broadband pulse, and having a crystal size of 10 mm to 15 mm diameter. For both types of waves the time difference between the first and second backwall echo shall be measured. It is also stated that the time of flight shall be measured within a tolerance of 0,2 %, i.e. with an uncertainty of ±6 m/s for transverse waves and ±12 m/s for compressional waves. 1. These requirements are not prescribed in standards HRN EN ISO 7963 and HRN EN ISO 16946, but required tolerances for compressional and transverse velocities are the same, 3255 m/s ± 15 m/s for a transverse wave and 5920 ±30 m/s.

3. ULTRASOUND VELOCITY MEASUREMENT

Generally, ultrasound system shall be calibrated on one or more calibration blocks and/or reference thicknesses/distances which have comparable dimensions, material and structure with test specimen [6]. That means, either the thickness or the ultrasound velocity of calibration blocks should be known.

The velocity of ultrasound waves propagating in a solid material is an important property for determination the thickness of a material and location of discontinuity. The ultrasound measurements are based on accurately measuring the time required for a short ultrasound pulse generated by a transducer to travel through the material once, twice or several times. The dimension is than calculated by multiplying the known sound velocity of the solid material with the transit time and dividing by the number of times the pulse transits the material wall thickness.

Ultrasound velocity is measured with digital oscilloscope by using pulse overlap method. The pulse overlap method is based on measurement the time of flight of a short ultrasound pulse generated by a probe to travel through the material thickness. By using the time between two back wall echoes in time domain it is possible to determine the velocity of the ultrasound in materials of the reference blocks with known thickness.

3.1. Experiment setup

In order to determine the ultrasound velocity in accordance to the standards HRN EN ISO 2400 [2], the time of flight of a short ultrasound pulse is measured on calibration block $V1_A$ and calibration block $V1_B$. The true value of measurement spots is obtained with the dial indicator whose resolution is 0,1 μm. As required by the standards, measurements were carried out by using the probe type G5KB which has a nominal frequency of 5 MHz, 100 % broadband pulse with a crystal size of 10 mm. Ultrasound velocity is measured on a digital oscilloscope by using pulse overlap method (Figure 1). The time difference between the first and second back wall echoes was measured at 4 selected points (T1, T2, T3, T4) and the measurements were repeated three times (n=3) at three different measurement spots (M1, M2 and M3).

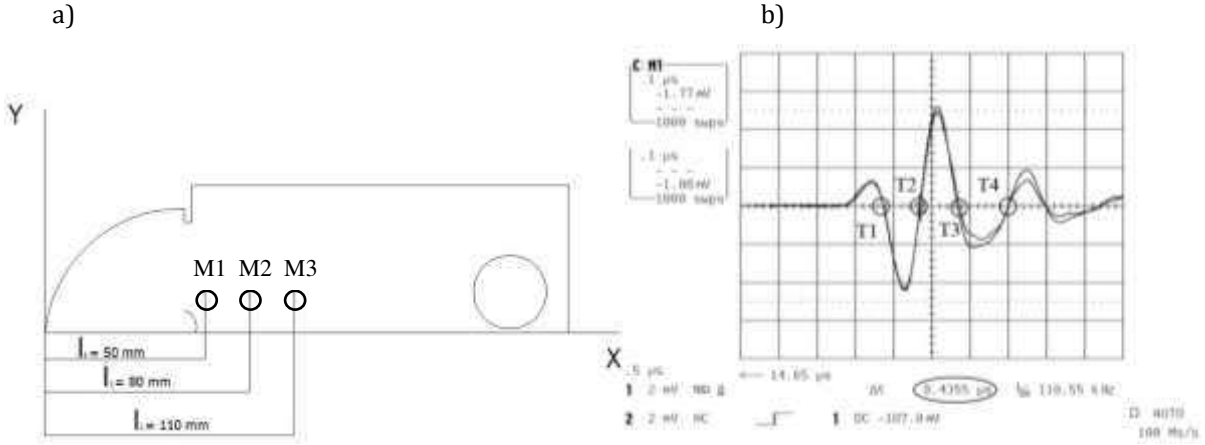


Fig. 1: a) Measurement spots and b) Time-domain between two overlapped signals reflected from th back wall of calibration block

Group velocity of ultrasound in material can be calculated just if the local thickness is known in accordance to the following expression:

$$v_g = \frac{d}{t_{TOF}} \tag{1}$$

where is:
v_g – group velocity m/s
d – material thickness, mm
t_{TOF} – time-of-flight of ultrasonic pulses, s

Since the pulse transite time at the moment of entry into the material until to return of the first backwall echo is measured, treveling distance is equal to the double thickness of material and amounts 50,08 mm.

3.2. The analysis of results

Results of ultrasound velocity measurements with associated arithmetic mean value $\bar{x}$ as well as the standard deviation *s* are given in table 1 for measurements conducted on calibration block $V1_A$.

Tab. 1: Ultrasound velocity measured at the calibration block $V1_A$

1. MEASUREMENT		**Measurement spot**		
		M1	**M2**	**M3**
		Ultrasound velocity, m/s		
Signal overlap points	**1**	5947,31	5946,88	5947,98
	2	5948,01	5946,88	5947,98
	3	5948,72	5949,00	5949,39
	4	5945,90	5949,00	5949,39
$\bar{x}$, m/s		**5947,48**	**5947,94**	**5948,69**
s, m/s		**1,21**	**1,22**	**0,82**
2. MEASUREMENT		**Measurement spot**		
		M1	**M2**	**M3**
		Ultrasound velocity, m/s		
Signal overlap points	**1**	5947,31	5944,00	5948,69
	2	5948,01	5946,11	5950,10
	3	5949,42	5947,53	5950,81
	4	5949,42	5947,53	5947,98
$\bar{x}$, m/s		**5948,54**	**5946,29**	**5949,39**
s, m/s		**1,06**	**1,67**	**1,29**
3. MEASUREMENT		**Measurement spot**		
		M1	**M2**	**M3**
		Ultrasound velocity, m/s		
Signal overlap points	**1**	5948,01	5946,11	5946,57
	2	5948,72	5946,11	5947,98
	3	5949,42	5948,23	5948,69
	4	5948,72	5948,23	5947,98
$\bar{x}$, m/s		**5948,72**	**5947,17**	**5947,81**
s, m/s		**0,58**	**1,22**	**0,89**

Average value of ultrasound velocity are determined for every measurement spots (M1, M2, M3) that are measured on calibration block $V1_A$ and the results are given in table 2.

Tab. 2: Average value of ultrasound velocity measured at the calibration block $V1_A$

Measurement spot	**M1**	**M2**	**M3**
Ultrasound velocity, m/s	5948,25	5947,13	5948,63

The same rules of measurements have been conducted at the calibration block $V1_B$ and results of ultrasound velocity with arithmetic mean value $\bar{x}$ and the standard deviation s are given in table 3.

Tab. 3: Ultrasound velocity measured at the calibration block $V1_B$

1. MEASUREMENT		**Measurement spot**		
		M1	**M2**	**M3**
		Ultrasound velocity, m/s		
Signal overlap points	**1**	5930,68	5933,68	5936,68
	2	5932,08	5937,08	5939,08
	3	5934,88	5936,88	5939,88
	4	5934,88	5933,88	5934,88
$\bar{x}$, m/s		**5933,13**	**5935,38**	**5937,63**
s, m/s		**2,10**	**1,85**	**2,28**
2. MEASUREMENT		**Measurement spot**		
		M1	**M2**	**M3**
		Ultrasound velocity, m/s		
Signal overlap points	**1**	5931,38	5933,70	5936,20
	2	5934,88	5937,91	5939,70
	3	5934,88	5936,51	5939,00
	4	5929,28	5933,00	5934,70
$\bar{x}$, m/s		**5932,60**	**5935,28**	**5937,42**
s, m/s		**2,76**	**2,31**	**2,316**
3. MEASUREMENT		**Measurement spot**		
		M1	**M2**	**M3**
		Ultrasound velocity, m/s		
Signal overlap points	**1**	5930,68	5933,70	5935,50
	2	5934,18	5937,20	5939,00
	3	5933,48	5936,50	5938,30
	4	5928,58	5933,03	5932,60
$\bar{x}$, m/s		**5930,82**	**5934,40**	**5935,22**
s, m/s		**3,03**	**2,36**	**3,59**

Average value of ultrasound velocity are determined for every measurement spots (M1, M2, M3) that are measured on calibration block $V1_B$ and the results are given in table 4.

Tab. 4: Average value of ultrasound velocity measured at the calibration block $V1_B$

Measurement spot	**M1**	**M2**	**M3**
Ultrasound velocity, m/s	5932,18	5935,02	5936,76

The statistical analysis of measurement results is conducted with the scope to make comparisons across measurement spots (M1, M2, M3) and the results are given in table 5 and table 6.

Tab. 5: ANOVA results for measurement spots at calibration block $V1_A$

Source	DF	SS	MS	F-Value	p-Value
Factor	2	14,49	7,24	4,83	0,014
Error	33	49,47	1,50		
Total	35	63,969			

Tab. 6: ANOVA results for measurement spots at calibration block $V1_B$

Source	DF	SS	MS	F-Value	p-Value
Factor	2	131,68	65,84	13,6	0,000
Error	33	159,74	4,84		
Total	35	291,42			

The analysis of variance on results of measurement spot is carried out for each calibration block ($V1_A$, $V1_B$) and *p*-values are determined to be lower than alpha risk 5 %. This means that there is a significant difference between the measurements obtained at different measurement spots (M1, M2, M3).

In order to determine the statistical significance of the difference between the ultrasound velocities at different calibration blocks, Two-sample T-test is conducted and the result is shown in table 7.

Tab. 7: Two-Sample T-Test

	N	Mean	StDev	SE Mean
C1	36	5948,00	1,35	0,23
C2	36	5934,96	2,89	0,48
Difference = mu (C1) - mu (C2)				
Estimate for difference: 13,044				
95% CI for difference: (11,98; 14,11)				
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 24,56 P-Value = 0,000 DF = 49				

From the Two-Sample T-Test it is obvious that there is a significant difference between the ultrasound velocities at calibration block $V1_A$ and $V1_B$. From the table 7 it is clear that, for 95% case, the difference between the arithmetic means of ultrasound velocities are within 11,98 m/s and 14,11 m/s.

Numerical data for every measurement spots (M1, M2, M3) at each calibration block $V1_A$ and $V1_B$ through their quartiles are displayed graphically with Box and Whisker Plot on figure 2.

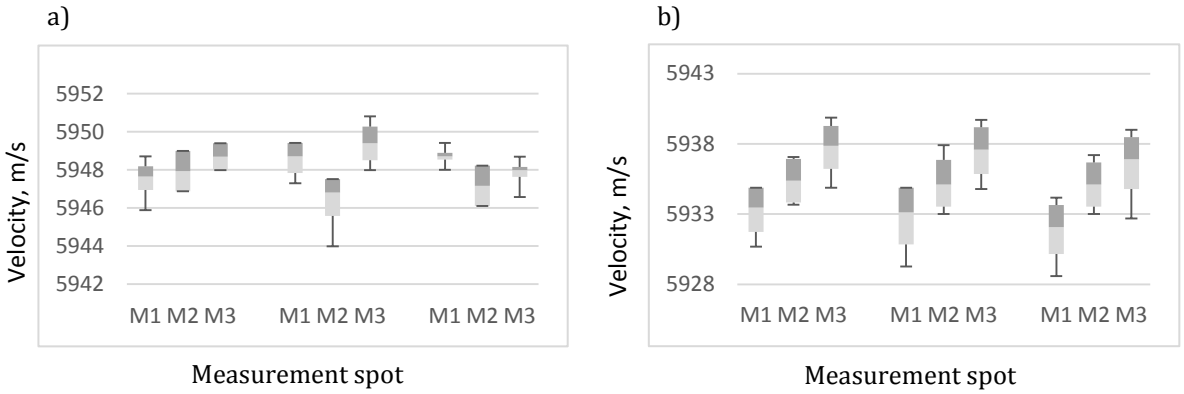


Fig. 2: Box and Whisker Plot of measurement spots a) at calibration block $V1_A$ and b) at calibration block $V1_B$

While the statistical significance exists between 3 measurement spots on the each calibration block, the range between minimum and maximum values of the obtained results is within tolerance ±12 m/s for compressional waves as it is required by standard (see Table 1 and Table 3). This variety of results is due to repeatability and reproducibility of measurements.

Furthermore, all average values of ultrasound velocity measurements are within required tolerances for compressional wave of 5920 m/s ± 30 m/s. It can be only noticed that two single measurement results obtained on pulse overlapping points 2 and 3 at calibration block $V1_A$ measured at M3 measurement spot are just over 5950 m/s but it is neglectable.

4. CONCLUSION

In this paper the critical review on comparison of two standards' requirements were conducted regarding to dimensional tolerances, surface roughness parameters and material homogeneity that is verified by measuring the ultrasound velocity at different spots. By planning and conducting ultrasound velocity measurements on two calibration blocks V1 applying the standard requirements it has been found that selected calibration blocks are within required tolerances. Results measured are within a tolerance of 0,2 % (±12 m/s) for compressional waves.

It should also be emphasized that there is no practical difference between 3 measurement spots while there is practical and statistically significant difference between two calibration blocks. If one would compare two ultrasonic equipment settings using these two calibration blocks, afterwards the difference between two testing results should occur. For example, if the first ultrasonic system is set by using the calibration block with ultrasound velocity of 5945 m/s (what is still within prescribed tolerance of (5920 ± 15) m/s) and second ultrasonic system is set by using the calibration block with ultrasound velocity of 5910 m/s, the difference between obtained thickness or discontinuity position result will be 0,6 %. Consequently, for the ultrasonic path of 20 mm the measurement result will differ for 0,12 mm. It is known, and once again shown, that ultrasound velocity is very important parameter that significantly contributes to the measurement uncertainty.

REFERENCES

[1] Rawlings R.D., “Encyclopedia of life supported systems”, Volume III, Eolss Publisher Co. Ltd., Material science and engineering, 2009.

[2] HRN EN ISO 2400:2013., Ultrasonic testing - Specification for calibration block No. 1

[3] HRN EN ISO 7963:2010., Non-destructive testing - Ultrasonic testing - Specification for calibration block No. 2.

[4] HRN EN ISO 16946:2017, Non-destructive testing - Ultrasonic testing - Specification for step wedge calibration block.

[5] HRN EN ISO 4287:2008, Geometrical product specifications (GPS) - Surface texture: Profile method - Terms, definitions and surface texture parameters.

[6] Markučič D., Mudronja V., Mahović S., Runje B., “Quality Requirements for Ultrasonic Testing Calibration Blocks”, NDT.net, 8, (2003).

ISPITIVANJE ZAVARENIH SPOJEVA TERMOPLASTIČNIH MATERIJALA

EXAMINATION OF WELDED JOINTS OF THERMOPLASTIC MATERIALS

Miroslav Omelić[1], **Edgar Korenjak**[2]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva I brodogradnje, Ivana Lučića 5, HR-10000 ZAGREB, Hrvatska
[2] ZIT d.o.o., Rakitnica 2, HR-10000 ZAGREB, Hrvatska

Sažetak

Da bi se plastične cijevi i svi dodaci cijevima (koljena, T-komadi, sedla i sl.) mogli spojiti u funkcionalnu cjelinu koriste se razne tehnike spajanja. Kao i kod drugih tehnika spajanja, pri spajanju iz raznih razloga može doći do pogrešaka. S ciljem detekcije takvih pogrešaka, odnosno utvrđivanja kvalitete, spojeve je potrebno ispitati odgovarajućom metodom ili tehnikom koja će dati najbolje i najpotpunije informacije o stanju izvedene kvalitete spoja. Cilj ovog rada je prikaz najčešće korištenih (termo)plastičnih materijala, te pregled nerazornih metoda ispitivanja za zavarene spojeve. Zbog različitih vrsta (termo)plastičnih materijala, u ovom radu se obrađuje problematika ispitivanja samo na polietilenskim (PE) cjevovodima u zavisnosti od primjenjene tehnike spajanja, te mogućnosti određene metode ili tehnike za detekciju prekidnosti.

Ključne riječi: *PE cjevovodi, ultrazvučna metoda, višepretvornička tehnika*

Abstract

Plastic pipes and all the accessories (knees, T-pieces, saddles etc.) can be joined into a functional unit using various coupling techniques. As with other joining techniques, mistakes can be made when joining for various reasons. For the purpose of detecting such defects or determining the quality, the joints must be inspected by appropriate method or technique to provide the best and most complete information on the condition of the joint. The aim of this paper is to show the most widely used (thermo)plastic materials and to decribe the methods of non-destructive inspection on welded joints. Due to the different types of (thermo)plastic materials, this paper deals only with polyethylene (PE) pipes depending on the coupling technique used, and the possibility of a certain method or technique for detecting imperfections.

Keywords*: PE piping, ultrasonic method, phased array technique*

Omelić Miroslav, momelic@fsb.hr, Korenjak Edgar, edgar.korenjak@gmail.com

1. UVOD

Razni cjevovodi i ostali proizvodi od (termo)plastičnih materijala danas zauzimaju značajno mjesto. U distribuciji plina niskog i srednjeg tlaka cjevovodi izrađeni od polietilena (PE) postali su gotovo nezamjenljivi. S obzirom na troškove izrade u usporedbi s čeličnim cjevovodima za plin ili vodu, potreban je manji broj ljudi i manji angažman tehnike za izvedbu jednake dužine cjevovoda, te je cijena koštanja izvedbe takvih cjevovoda značajno manja. Uobičajeno je da se izrađeni cjevovod ukopava u zemlju, a poznato je da su takvi materijali otporniji i na koroziju, te je izvedba cjevovoda za određenu namjenu od takvog materijala dugoročno gledano isplativija jer zahtijeva manje održavanje. U slučaju potrebe izvedbe dodatnog priključka (na pr. plina ili vode za kućanstvo) nije potrebno zatvarati glavni cjevovod, prazniti ga i, ako se radi o plinu, neutralizirati da bi se mogao izvesti priključak. U ponudi je čitava paleta proizvoda i dodataka kojima se izvedba priključka pojednostavljuje.

2. PLASTIKA, VRSTE I PODJELA

Plastika je opći pojam za široki raspon sintetičkih ili polusintetičkih produkata polimerizacije. Naziv je dobiven na osnovu činjenice da su mnogi takvi materijali rastezljivi jer posjeduju svojstvo plastičnosti. Plastike se mogu klasificirati na mnogo načina, ali najčešća je podjela prema osnovi polimerizacije (polipropilen - PP, polistiren - PS, poliamid - PA, polivinilklorid - PVC, polietilen - PE i sl.). Druge podjele uključuju termoplaste, termosetove, elastomere, inženjerske plastike i sl.

Najčešći materijal za izradu cjevi kojima je namjena transport plina ili vode je polietilen - PE, strukturne formule $[\sim CH_2CH_2\sim]_n$. Norma ASTM D 3350 klasificira polietilene kako slijedi:

- *polietilen visoke gustoće (HDPE)* (0,941 < gustoća < 0,965)
- *polietilen srednje gustoće (MDPE)* (0,926 < gustoća < 0,940)
- *polietilen niske gustoće (LDPE)* (0,910 < gustoća < 0,925)

Polietilen pri temperaturama nižim od 60^0C nije topiv u bilo kojim otapalima i otporan je na djelovanje većine reagenasa (osim na jake kiseline). Pri temperaturama iznad 115^0C prelazi u gnjecavo stanje, te se u dodiru sa zrakom pojavljuje relativno intenzivna oksidativna degradacija, osim ako antioksidans nije dodan pri polimerizaciji.

3. POSTUPCI ZAVARIVANJA

Zavarivanje je najčešća tehnika spajanja (termo)plastičnih materijala. Kao i kod metala, zavarivanje se provodi uporabom lokalizirane topline dovoljne za spajanje područja spajanja. Razvijeno je nekoliko različitih tehnika zavarivanja:

- zavarivanje s grijanim alatom:
  - grijača ploča
  - grijači za nastavke
- indukcijsko zavarivanje (elektrofuzijsko zavarivanje)
- zavarivanje pomoću toplog zraka
- frikcijsko zavarivanje (tarno zavarivanje)

Osnovna razlika između ovih tehnika zavarivanja je u načinu privođenja topline na materijal.

S obzirom na međusobne značajne različitosti, kako u tehnici zavarivanja tako i u mogućnosti pojave određenih nepravilnosti, biti će obrađene samo dvije tehnike zavarivanja - zavarivanje s grijačom pločom i elektrofuzijsko zavarivanje.

3.1 Zavarivanje s grijačom pločom

Zavarivanje PE cijevi s grijačom pločom je najčešće korišteni postupak zavarivanja za promjere > 65 mm. Uporabom grijače ploče omekšavaju se krajevi pripremljene cijevi. Ova tehnika je poznata kao sučeljeno zavarivanje i provodi se prema sljedećem postupku:

- pažljivo prilagoditi nalijeganje krajeva cijevi
- priljubiti krajeve cijevi jedan do drugog
- postaviti grijaču ploču između krajeva cijevi
- zagrijati krajeve cijevi prema postavljenom vremenu
- izvući grijaču ploču
- ugrijane krajeve cijevi brzo priljubiti
- krajeve cijevi držati pod kontroliranim tlakom zadano vrijeme
- prema potrebi, odstraniti nadvišenje zavara
- vizualno pregledati zavar

Bilo koja pogreška u pripremi ili bilo koja vrsta nečistoće u zoni zavara može dovesti do pojave grešaka. Greške mogu nastati zbog raznih uzroka:

- nedovoljno dobra podešenost krajeva cijevi
- prašina iz zraka
- prašina s rubova iskopa/kanala
- masnoća na rukama operatera
- temperatura grijače ploče
- nepravilan tlak spajanja/držanja
- neodgovarajuća vremena grijanja/držanja

Dobro izveden zavareni spoj pri vizualnom pregledu imati će dva paralelna podjednaka nadvišenja po opsegu. Vizualnim pregledom uočiti će se onečišćenje prašinom ili prevelika temperatura grijanja, ali neće dati podatke o mogućim greškama u volumenu zavara kao što je nedostatak provara ili poroznost. Ako je zbog posebnih zahtjeva potrebno odstraniti nadvišenje zavara s vanjske strane to treba učiniti posebnim alatima i tako da ne ostanu zarezi u zavaru ili osnovnom materijalu cijevi.

Za osiguravanje integriteta spoja pri konvencionalnom zavarivanju PE cijevi sve ove potencijalne nepravilnosti prepuštene su vještini operatera i postupku zavarivanja. Novi pristup je uporaba automatiziranog zavarivanja kojim se izbjegavaju ljudske pogreške kontrolom pripreme, grijanja, vremena i tlaka. Međutim, kako pri uporabi konvencionalne, tako i pri uporabi sofisticirane tehnike zavarivanja, potrebno je provesti ispitivanja nerazornim metodama.

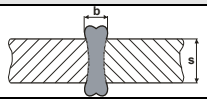
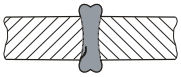
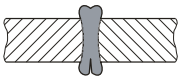
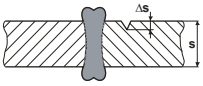
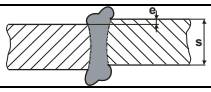
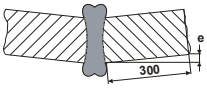
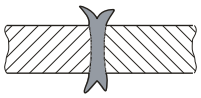
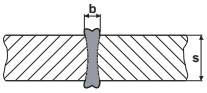
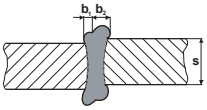
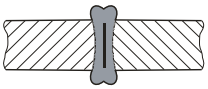
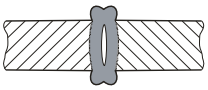
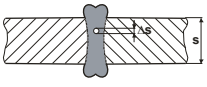
3.1.1 Prikaz mogućih nepravilnosti

Norme i smjernice u kojima je sadržana klasifikacija napravilnosti su sljedeće:

- **HRN EN 14728:2008** -- Nedostaci plastomernih zavara -- Klasifikacija
- **DVS 2202-1:1985** -- *Imperfections in thermoplastic welding joints - Features, descriptions, evaluation*

Pojava mogućih nepravilnosti zavisi od primjenjenje tehnike zavarivanja. U tablicama 1 i 2 prikazane su nepravilnosti koje mogu nastati pri određenom postupku zavarivanja.

Tablica 1 - Grafički prikaz i opis mogućih nepravilnosti pri zavarivanju s grijačom pločom

R.br	Grafički prikaz	Opis nepravilnosti
1		pravilno izveden zavareni spoj
2		**Pukotine**: paralelne ili okomite na zavar. Mogu nastati u: • zavaru • osnovnom materijalu • zoni utjecaja topline
3		**Zarezi u nadvišenju**: neprekinuti ili pojedinačni zarezi u longitudinalnom smjeru zavara s korijenom u materijalu, a mogućnost nastajanja je zbog: • nedovoljnog tlaka spajanja • prekratkog vremena progrijavanja • prekratkog vremena hlađenja
4		**Zarezi i strije**: zarezi u osnovnom materijalu, uzdužni ili poprečni na zavar a mogućnost nastajanja je zbog: • oštećenja s alatom za prihvat • neodgovarajućeg transporta • pogrešna priprema spoja
5		**Odstupanje osi cijevi > 10%**: osi cijevi nisu u istoj osi, razlike u debljini nisu kompenzirane.
6		**Kutno odstupanje osi**: mogućnost nastajanja je zbog: • pogrešnog rada uređaja • pogrešnog postavljanja
7		**Oštro, preveliko nadvišenje zavara**: preveliko i oštrih rubova nadvišenje mjestimično ili po cijeloj duljini spoja mogućnost nastajanja je zbog pogrešnih parametara zavarivanja: • prevelikog tlaka spajanja
8		**Nedovoljna ili nejednolika širina nadvišenja zavara** : nedovoljna ili nejednolika širina mjestimično ili po cijeloj duljini spoja, mogućnost nastajanja je zbog: • neodgovarajućeg tlaka spajanja • nepravilne temperature progrijavanja
9		**Nejednoliko nadvišenje zavara**: nejednoliko nadvišenje mjestimično ili po cijeloj duljini spoja mogućnost nastajanja je zbog: • pogrešne pripreme spoja • neisparvnog rada uređaja
10		**Pogreške vezivanja**: nedovoljno vezivanje na površini spajanja, mjestimično ili po cijelom presjeku, mogućnost nastajanja je zbog: • onečišćenih površina spajanja • oksidiranih površina spajanja
11		**Mjehuri**: šupljine na površini spajanja, mogućnost nastajanja je zbog: • nedovoljnog tlaka spajanja • prekratkog vremena hlađenja
R.br	**Grafički prikaz**	**Opis nepravilnosti**
12		**Čvrsti uključci**: pojedinačni, jednoliko raspoređeni ili mjestimično u obliku gnijezda, mogućnost nastajanja je zbog: • onečišćenja za vrijeme zavarivanja (voda, prašina) • onečišćenog grijaćeg elementa

Neke od navedenih nepravilnosti moguće je uočiti i vizualnom kontrolom. U slučaju da dimenzije prelaze dopuštene vrijednosti, potrebno je odrezati zavar i nanovo ga zavariti.

3.2 Elektrofuzijsko zavarivanje

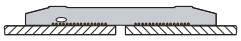
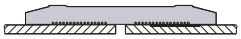
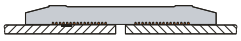
Elektrofuzijsko zavarivanje je temeljeno na električki vodljivom materijalu (zavojnici) koji je ugrađen u spojnicu i/ili priključak koji će se spojiti s cijevi. Pomoću odgovarajućeg izvora propušta se električna struja koja izaziva zagijavanje zavojnice te se spaja materijal spojnice s materijalom cijevi. Kao i kod zavarivanja s grijačom pločom, proizvođači uređaja za zavarivanje i spojnica daju parametre zavarivanja kao što su vrijeme grijanja, vijeme spajanja i vrijeme ciklusa hlađenja. Kod pripreme spoja za zavarivanje potrebno je obratiti pažnju na umetanje cijevi u spojnicu, usmjerenost i tolerancije cijevi i priključka. Priprema spoja mora se provesti prema preporukama proizvođača i uporabom strugača. Proizvođači također preporučuju prije zavarivanja čišćenje mjesta spajanja krpom namočenom u odgovarajuće organsko otapalo. Ciklusi grijanja su definirani od strane proizvođača i moraju biti ispravno postavljeni. Po isteku ciklusa grijanja pojavljuju se indikatori omekšanja.

Zbog geometrije i oblika elektrospojnice i/ili priključka provedba nerazornih ispitivanja na spojevima zavarenim ovom vrstom tehnike je ograničena. Ispitivanje se uglavnom svodi (kod složenih geometrija) na praćenje pojave indikatora omekšanja (vizualna kontrola - VT) i ispitivanje razornim metodama određenog broja spojeva. Ako je geometrija spojnice jednostavnija moguća je primjena nerazornih metoda ispitivanja kako je kasnije opisano.

3.2.1 Opis nepravilnosti i položaj

Pri elektrofuzijskom zavarivanju moguća je pojava sljedećih nepravilnosti u tablici 2.

Tablica 2 - Grafički prikaz i opis mogućih nepravilnosti pri elektrofuzijskom zavarivanju

R.br	Grafički prikaz	Opis nepravilnosti
1		**Šupljine**: volumne, potpovršinske, bez materijala. Pojavljuje se iznad žica za grijanje.
2		**Nedostatak penetracije**: nastaje zbog nepravilno umetnute cijevi
3		**Nedostatak spajanja**: nespojena matirana površina cijevi i spojnice, uobičajeno je smještena ispod žica
4		**Neočišćeno**: površina cijevi u području spoja nije očišćena do čistog materijala
5		**Nepravilni ciklus grijanja**: rezultat je slab spoj zbog kratkog vremena grijanja
6		**Kutno odstupanje osi**: mogućnost nastajanja je zbog pogrešnog umetanja cijevi u spojnicu
7		**Ovalnost cijevi**:

Nepravilnosti kao što su šupljine ili pogreške vezivanja ne mogu biti uočene vizualnim pregledom već se moraju, ako geometrija spojnice dopušta, detektirati nerazornim metodama ispitivanja.

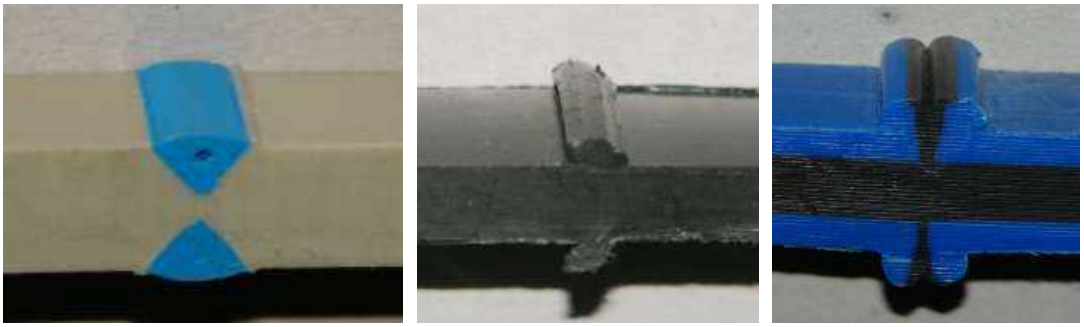
4. ISPITIVANJE PE ZAVARENIH SPOJEVA

Kao i kod drugih vrsta materijala, i kod PE materijala moguća je primjena nekoliko metoda ispitivanja. Poneke metode sadrže i nekoliko tehnika ispitivanja.

Utvrđivanje kvalitete zavarenih spojeva moguće je primjenom sljedećih metoda:

- vizualna metoda (VT)
- radiografska metoda (RT)
- ultrazvučna metoda (UT)
  - tehnika odjeka – PE (*Pulse Echo*)
  - tandem tehnika – PC (*Pitch – Catch*)
  - tehnika difrakcije – TOFD (*Time of Flight Diffraction*)
  - višepretvornička tehnika – PA (*Phased Array*)

Zahtjev svih normi koje se odnose na ispitivanje nerazornim metodama zavarenih PE spojeva je da osoblje koje provodi nerazorna ispitivanja zavarenih spojeva mora biti osposobljeno u skladu sa zahtjevima norme **HRN EN 473:2001** -- Nerazorno ispitivanje - Kvalifikacija i potvrđivanje osoblja u nerazornim ispitivanjima - Opća načela.



Slika 1: Primjeri PE sučeljenih zavarenih spojeva

4.1 Vizualna metoda (VT)

Norma koja specificira zahtjeve za vizualnu kontrolu je **HRN EN 13100-1:2017** -- Nerazorno ispitivanje zavarenih spojeva u plastomernim poluproizvodima -- 1. dio: Vizualno ispitivanje.

Kako je već prethodno spomenuto, dosta grešaka može se uočiti kvalitetnim vizualnim pregledom. Ako se na spoju uoče nepravilnosti koje su veće od dopuštenih, takav spoj je potrebno odrezati i nanovo zavariti.

Vizualni pregled spoja **nije dostatan** da bi se ustanovila kvaliteta zavara jer se pregledava isključivo vanjska površina cijevi i zavara. Postoje greške koje su smještene u volumenu zavara i nisu vidljive pri vizualnom pregledu, a mogu značajno utjecati na kvalitetu spoja.

4.2 Radiografska metoda (RT)

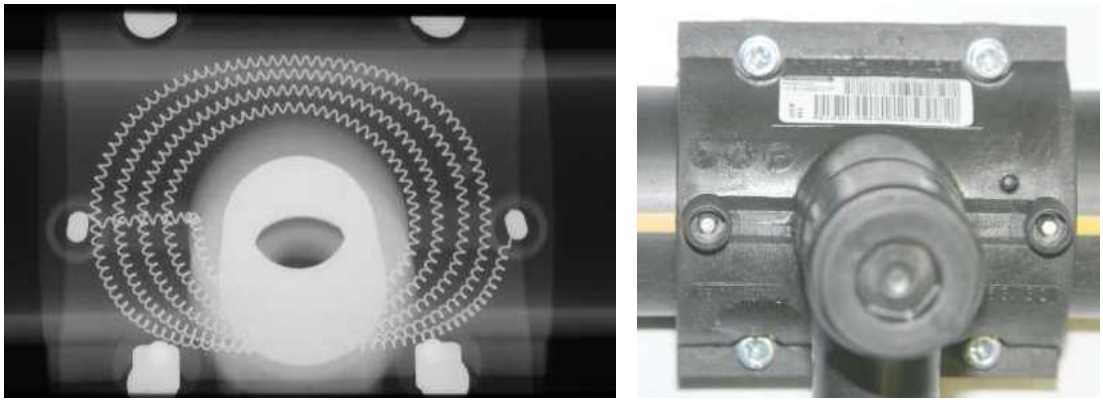
Norma koja specificira zahtjeve za radiografsku kontrolu je **HRN EN 13100-2:2008** -- Nerazorno ispitivanje zavarenih spojeva u plastomernim poluproizvodima -- 2. dio: Rendgensko radiografsko ispitivanje. Određeni zahtjevi za provedbu radiografskog ispitivanja (RT) sadržani su i u smjernici **DVS 2206:1975** -- *Testing of building components and structures of thermoplastics.*

Radiografsko ispitivanje metalnih zavarenih spojeva ne predstavlja veliki problem jer postoje ekspozicijski dijagrami i sav ostali pribor kojim se postiže kvalitetan radiogram i dokazuje postignuta osjetljivost (na pr. indikatori kvalitete snimke). Međutim, radiografsko ispitivanje polietilena je povezano s čitavim nizom čimbenika koji utječu na postizanje kvalitetnog radiograma. Radi usporedbe, 40 mm čelika uobičajeno se prozračuje s naponom od oko 250 kV, dok je za istu debljinu polietilena i jednako zacrnjenje radiograma pod približno podjednakim uvjetima ekspozicije potreban napon manji od 100 kV. Različite gustoće polietilena imaju odraza i na apsorpciju rendgenskog zračenja te je potrebno napraviti ekspozicijski dijagram za svaku vrstu polietilena.

Nadalje, kritična je i tehnika radiografiranja. Uobičajena tehnika koja se može koristiti je dvostruka stijenka - jednostruka slika (DS-JS). Kad je izvor rendgenskog zračenja u ravnini zavara, na radiogramu se površina spajanja zavara vidi kao pravilna linija. Kad je izvor zračenja odmaknut od ravnine zavara površina spajanja zavara vidljiva je kao krivulja, odnosno ako je kut odmaka izvora zračenja prevelik, može se i ne vidjeti.

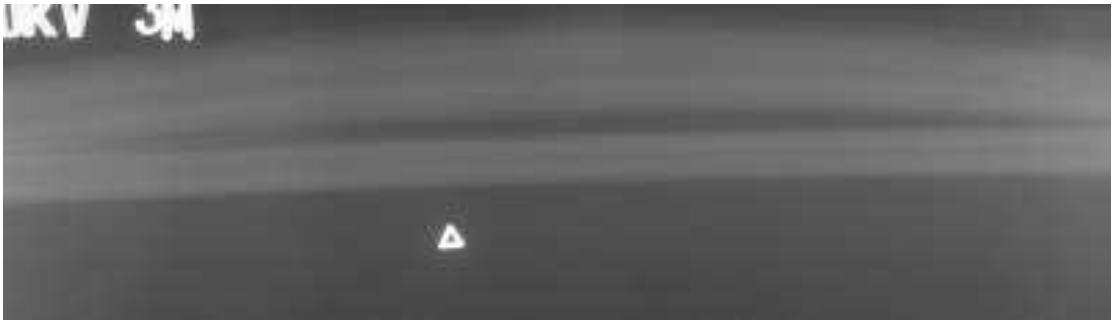
Radiografska metoda je, s obzirom na značajne razlike u apsorpciji vrlo pogodna metoda za detekciju onečišćenja volumena zavarenog spoja prašinom. Za detekciju poroznosti, iako se radi o volumnim indikacijama, nije naročito pogodna jer je razlika u apsorpcijama rendgenskog zračenja u polietilenu i zraku s kojim je ispunjena poroznost relativno mala pa postoji objektivna mogućnost da pore manjih dimenzija ne budu registrirane na radiogramu. Kod sučeljenog spoja dodatni problem u interpretaciji i detekciji može predstavljati nadvišenje zavarenog spoja koje može maskirati potencijalno nedovoljno spajanje. U tom slučaju je vrlo kritičan i kut pod kojim se snima, tako da se može dogoditi da se takve indikacije uopće ne dobiju na radiogramu.

U slučaju potrebe radiografske kontrole elektrospojnica pojavljuje se još čitav niz dodatnih problema. Spoj elektrospojnice i cijevi omotan je žicom grijača koja može značajno smetati pri interpretaciji tako snimljenog spoja. Najvažnija činjenica je da se pogreške vezivanja zbog svoje orijentacije **ne mogu** detektirati ovom metodom ispitivanja.



Slika 2: Primjer radiografske kontrole PE sedla
lijevo: radiogram, **desno**: izgled sedla

Pri terenskom ispitivanju javlja se još niz dodatnih zahtjeva. Da bi se provela radiografska kontrola, potrebno je radiografirati spoj iz nekoliko smjerova po opsegu i s određene udaljenosti tako da bi za ovu metodu bilo potrebno osloboditi puno više prostora oko cijevi nego je uobičajeno potrebno.



Slika 3: Primjer radiograma na PE cijevima
sučeljeni PE zavareni spoj - tehnika DS-JS

4.3 Ultrazvučna metoda (UT)

Norme koje specificiraju zahtjeve za ultrazvučno ispitivanje zavarenih PE spojeva su **HRN EN 13100-3:2008** -- Nerazorno ispitivanje zavarenih spojeva u plastomernim poluproizvodima -- 3. dio: Ultrazvučno ispitivanje i **DVS 2206:1975** -- *Testing of building components and structures of thermoplastics*.

Pri UT ispitivanju PE zavarenih spojeva i metalnih zavarenih spojeva potrebno je obratiti pozornost na značajne razlike u određenim fizikalnim vrijednostima. Ultrazvučno ispitivanje se temelji na određenim ulaznim postavkama i vrijednostima bez obzira s kojom tehnikom se ispituje spoj. Izmjereni sljedeći fizikalni parametri:

- brzina longitudinalnog vala: $\mathbf{v_L}$ **= 2100–2300 m/s** (obrnuto je proporcionalna prirastu temperature - s porastom temperature brzina se smanjuje)
- prigušenje longitudinalnog vala: α_T **= 0,20–0,30 dB/mm** pri frekvenciji **2 MHz**

Jedna od bitnih razlika je veliko prigušenje UT vala koje je direktno proporcionalno ispitnoj frekvenciji. Prigušenje transverzalnog vala (α_T **= 2,5–3,0 dB/mm** pri **2 MHz** – tablični podatak) u polietilenu je desetak puta veće u odnosu na prigušenje longitudinalnog vala. Ovako veliko prigušenje tansverzalnog vala ukazuje da će se sveukupno pojačanje UT uređaja "potrošiti" već nakon 15-ak mm puta ultrazvuka. Za praktičnu primjenu s ciljem postizanja dovoljne prodornosti ultrazvuka i osjetljivosti koriste se na uobičajenim debljinama do 25 mm niske frekvencije longitudinalnog vala (na pr. manje od 4 MHz).

Za podešavanje mjernog područja (baždarenje UT uređaja) i ispitne osjetljivosti mogu se koristiti razni referentni blokovi, kao i pri ispitivanju metalnih materijala. Za podešavanje mjernog područja treba izbjegavati baždarenje na rub materijala, zbog fizikalnih karakteristika primjenjenog longitudinalnog vala. U tom slučaju će očitanja i interpretacija položaja indikacije sadržavati određene netočnosti.

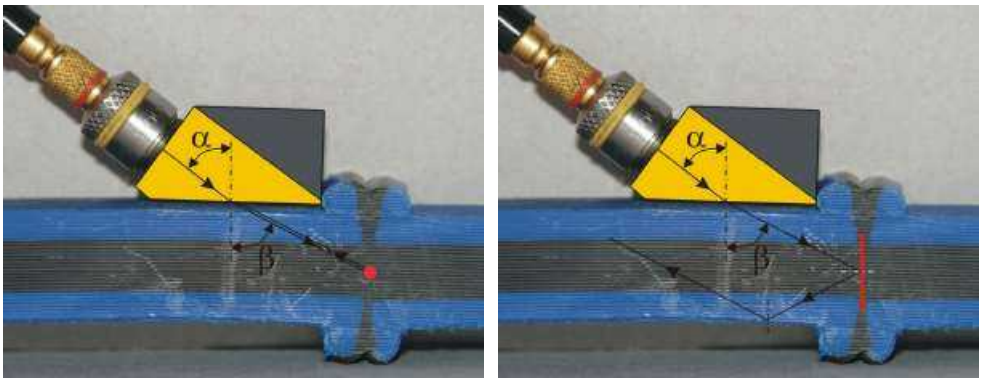


Slika 4: Primjer UT referentnih blokova za podešavanje
mjernog područja i ispitne osjetljivosti

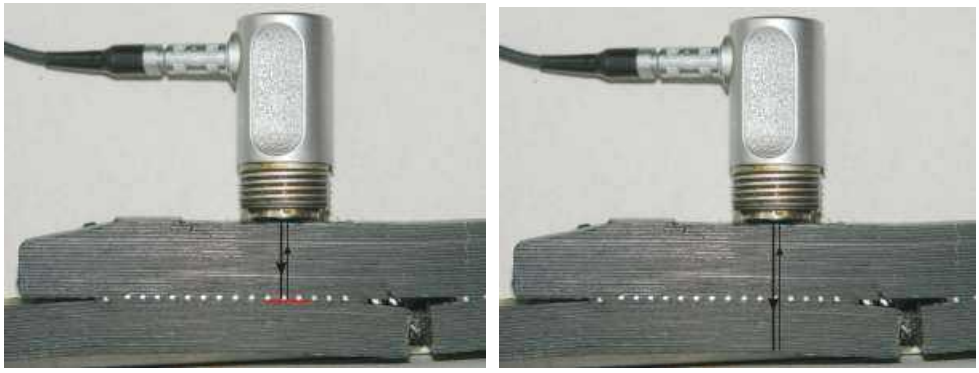
4.3.1 Tehnika odjeka – PE (*Pulse Echo*)

Tehnika odjeka je jedna od prvih korištenih tehnika za UT ispitivanja PE zavarenih spojeva. U jednoj sondi je smješten pretvornik koji odašilje i prima UT valove.

Pri ispitivanju s kutnom sondom u tehnici odjeka postoje velika fizikalna ograničenja. S obzirom da se ispitivanje provodi s longitudinalnim valovima ovom tehnikom je moguće detektirati volumne uključke (poroznosti, strana tijela i sl.) kako je prikazano na slici 5, lijevo. Međutim, ako u spoju postoji pogreška vezivanja (linearna indikacija) vrlo je vjerovatno da će se ultrazvuk reflektirati od takve nepravilnosti kako je prikazano na slici 5, desno. U tom slučaju neće se registrirati nepravilnost koja prema kriterijima prihvatljivosti nije dopuštena. Na osnovu takvog ispitivanja i zbog navedenog razloga postoji opsanost da se prihvati spoj koji nije dobro izveden.



Slika 5: Primjer detekcije pri tehnici odjeka
lijevo: volumna indikacija – detekcija; **desno:** linearna indikacija – nema detekcije



Slika 6: Primjer detekcije pri tehnici odjeka - elektrospojnica
lijevo: linearna indikacija - detekcija; **desno:** odjek od ukupne debljine

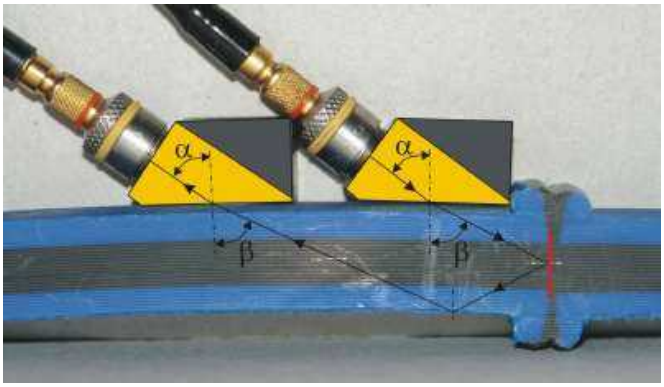
Na slici 6 prikazan je primjer ispitivanja zavarenog spoja s elektrospojnicom i mogućnost detekcije. Ova tehnika ispitivanja ima ograničenje s obzirom na geometriju elektrospojnice jer su potrebne pravilne i paralelne površine za kontakt i moguće nepravilnosti. Sljedeće ograničenje su žice za grijanje koje ometaju prolazak ultrazvuka i koje djeluju kao reflektori što može dovesti do pogrešne interpretacije - odbacivanje „dobrog“ spoja. Pažljivom pripremom i provedbom ove tehnike mogu se dobiti „upotrebljivi“ rezultati o kvaliteti zavarenog spoja.

4.3.2 Tandem tehnika – PC (*Pitch – Catch*)

Tandem tehnika je tehnika pri kojoj jedna sonda odašilje UT valove u materijal a druga prima. Sonde su postavljene jedna iza druge kako je prikazano na slici 7.

Ovom tehnikom moguće je detektirati linearne indikacije (pogreške vezivanja) dok je za volumne indikacije ova tehnika nepraktična.

Kod ove tehnike mogući su problemi pri vođenju sondi, tako da obvezno mora biti uporaba raznih naprava koje drže stalan razmak i usmjerenost sondi. Kod većih debljina može biti potrebno ispitati spoj s nekoliko različitih razmaka sondi da bi se obuhvatio cijeli volumen spoja.

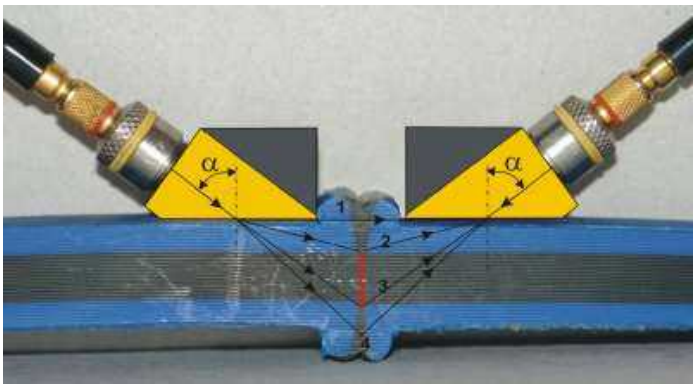


Slika 7: Primjer detekcije s tandem tehnikom

4.3.3 Tehnika difrakcije – TOFD (*Time of Flight Diffraction*)

Tehnika difrakcije je slična po koncepciji tandem tehnici, koristi dvije UT sonde, s razlikom da druga sonda prima difraktirane valove od mogućih vrhova nepravilnosti kako je prikazano na slici 8.

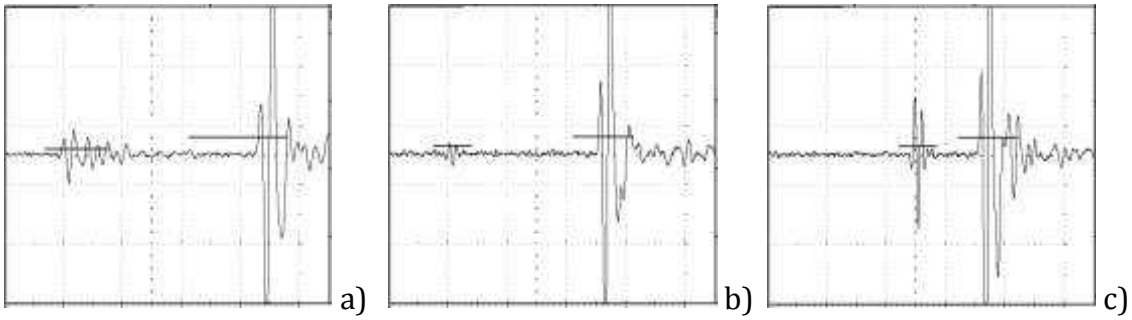
Ova tehnika je pogodna za detekciju volumnih i planarnih nepravilnosti. Za ovu tehniku je vrlo važan pravilan odabir ispitne frekvencije, dimenzija pretvornika i kuteva pod kojima se ultrazvuk uvodi u ispitni materijal. Čak i mala pogreška u pripremi UT sustava može dovesti do pogrešnog prikaza i pogrešnog zaključka o kvaliteti zavarenog spoja.



Slika 8: Primjer detekcije u tehnici difrakcije

Tehnika difrakcije je brza tehnika ispitivanja. Ova tehnika je naročito pogodna za detekciju linearnih indikacija. Difrakcija na vrhovima linearne indikacije je tim veća što je nepravilnost „finija“ (ako su stranice nepravilnosti priljubljenije, odnosno ako su vrhovi nepravilnosti „oštriji“).

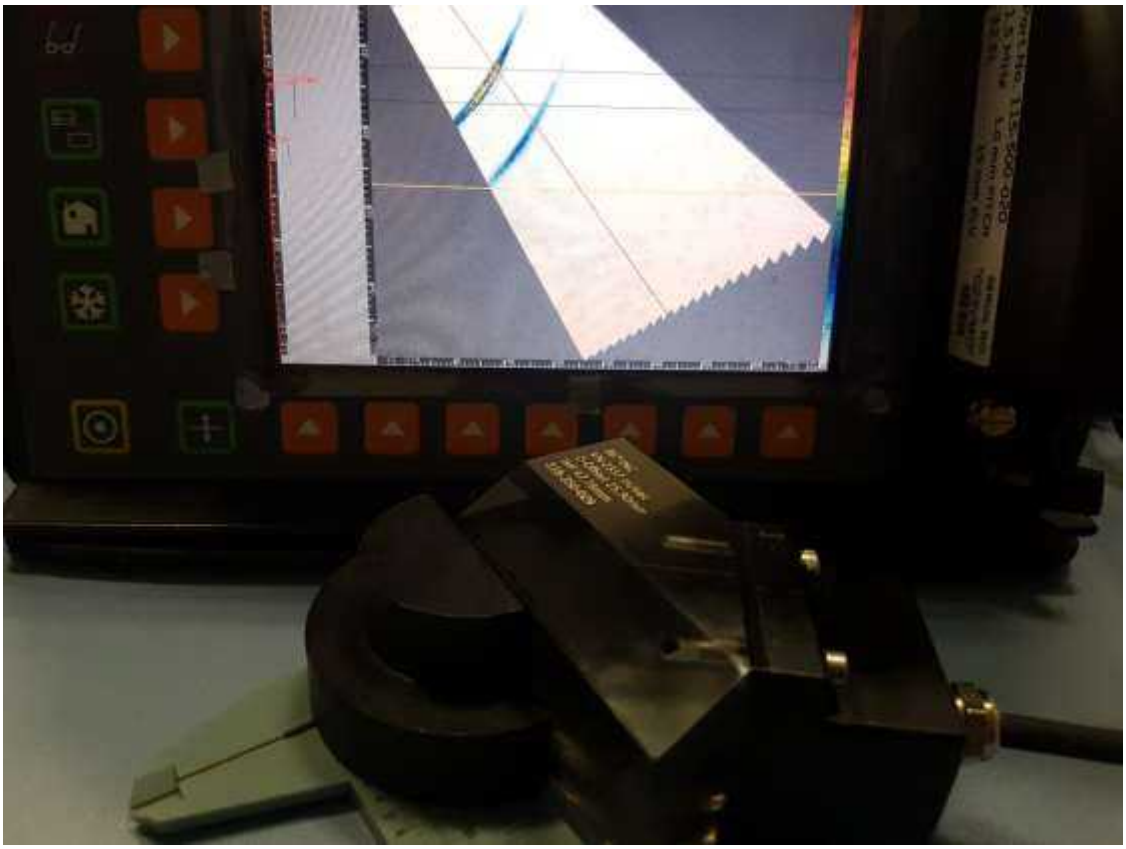
Zbog fizikalnih osobina indikacije kod koje su stranice priljubljene (vrlo mala zračnost, manja od 4 μm) u ultrazvučnom ispitivanju takve indikacije se nazivaju „ultrazvučno transparentne indikacije“. To znači da su stranice toliko priljubljene jedna uz drugu i ako se koristi tehnika odjeka ili tandem tehnika za ispitivanje, titranje UT valova se prenosi na drugu stranu i ultrazvuk „prolazi“ kroz indikaciju - posljedica: **nema detekcije** nepravilnosti. Tehnikom difrakcije se, s obzirom na fizikalne osnove, takve indikacije vrlo lako i vrlo pouzdano detektiraju.



Slika 9: Primjeri A-prikaza u tehnici difrakcije
a) debljina PE cijevi 20 mm **b)** debljina PE cijevi 25 mm - nema nepravilnosti
c) nepravilnost na dubini 11,5 mm

4.3.4 Višepretvornička tehnika – PA (*Phased Array*)

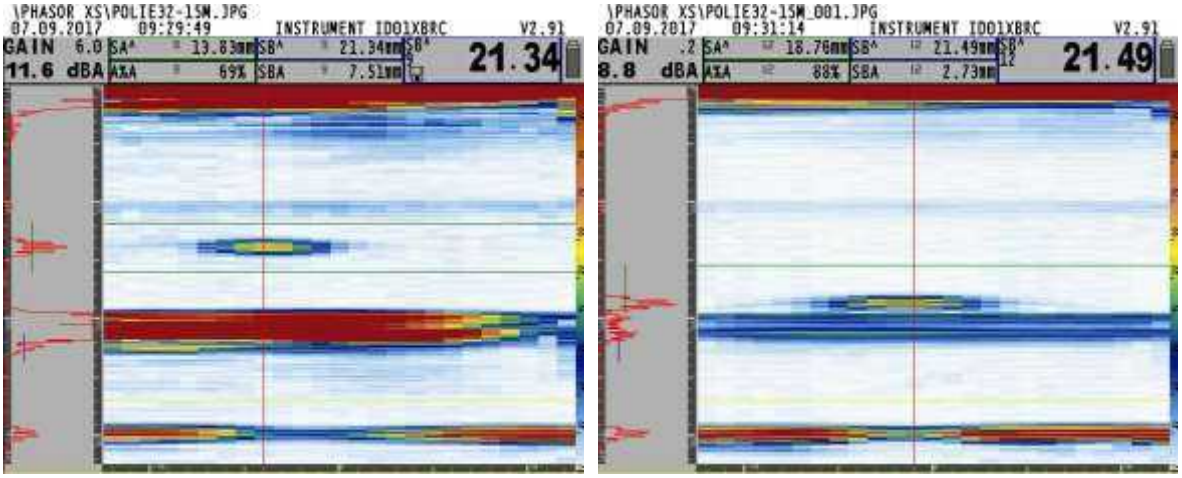
Višepretvornička tehnika je relativno nova tehnika koja se značajno razvila zadnjih 10-ak godina zahvaljujući snažnom razvoju informatičke podrške. Ova tehnika može koristiti do 128 elemenata u jednoj sondi koji mogu biti okidani prema zadanom pravilu. Na taj način moguće je prilagoditi potreban kut ispitivanja, provesti ispitivanje dijela zavara bez pomicanja sonde ili fokusirati ultrazvučni snop na točno određenu dubinu ili put ultrazvuka.



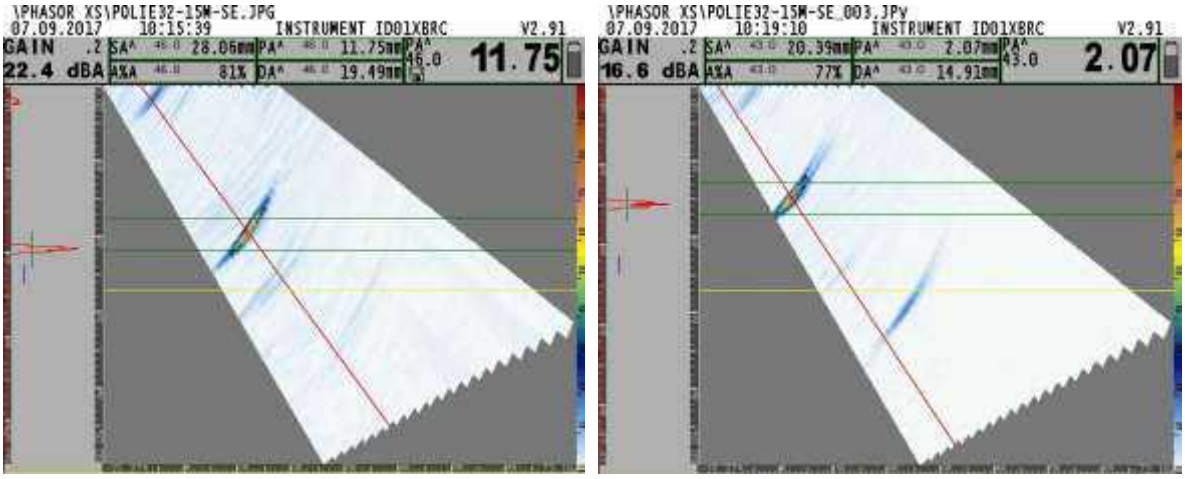
Slika 10: PA-UT sustav - podešavanje mjernog područja

Višepretvornička tehnika se koristi kao tehnika odjeka tako da, bez obzira na primjenu sofisticirane opreme, fizikalne osnove detekcije vrijede kao i za detekciju s jednom sondom u tehnici odjeka. Prisutna su i odgovarajuća ograničenja u primjeni takve vrste ispitivanja.

Višepretvornička tehnika ima mogućnost različitih ekranskih prikaza tako da je vizualizacija onoga „nevidljivog u materijalu“ puno jednostavnija i prihvatljivija. Međutim, s obzirom na sofisticiranu opremu, potrebna je dodatna obuka osoblja za rad s takvom opremom, a također upućivanje u problematiku ispitivanja PE spojeva.



Slika 11: Primjer elektroničkog linearnog skaniranja



Slika 12: Primjer S-prikaza pri ispitivanju PE zavarenih spojeva

Višepretvornička tehnika je naročito pogodna i primjenljiva za ispitivanje zavarenih spojeva elektrospojnicom, jer je vrlo jednostavno uočavanje grijačih elemenata i eventualnih nepravilnosti (šupljine ili pogreške vezivanja). Međutim, ograničenje je geometrija elektrospojnice jer su višepretvorničke sonde većih dimenzija nego standardne sonde za tehniku odjeka.

5. ZAKLJUČAK

Nerazorno ispitivanje zavarenih spojeva iz polietilena sadrži čitav niz mogućih problema, tako da se zahtjeva priprema za ispitivanje. U odnosu na metalne materijale, pristup ispitivanju je neznatno drugačiji, ali spoznaje i znanja koja se koriste za ispitivanje metalnih materijala mogu se preslikati na ispitivanje PE spojeva uz odgovarajuću prilagodbu.

Moguće nerazorne metode ispitivanja za utvrđivanje kvalitete PE zavarenih su sljedeće

- vizualna metoda (VT)
- radiografska metoda (RT)
- ultrazvučna metoda (UT)
  - tehnika odjeka - PE (*Pulse Echo*)
  - tandem tehnika - PC (*Pitch – Catch*)
  - tehnika difrakcije - TOFD (*Time of Flight Diffraction*)
  - višepretvornička tehnika - PA (*Phased Array*)

Svaka od navedenih metoda ima svojih prednosti i nedostataka, te je potrebno kombinirati više tehnika ispitivanja za potpuniji rezultat o kvaliteti spoja. Vizualna kontrola **nije dostatna** kao metoda za utvrđivanje kvalitete. Radiografska metoda nije praktična za terenska ispitivanja i sadrži određena ograničenja. Kod radiografske metode postoji opasnost od umjetnog starenja materijala, jer ionizirajuće zračenje razara polimerne lance. Ultrazvučna metoda polučuje određene rezultate uz dobru pripremu i primjenu određene tehnike.

Nakon ovog kratkog pregleda može se zaključiti da određenu prednost pri odabiru metode ili tehnike ispitivanja treba fokusirati na primjenu ultrazvuka, višepretvornička tehnika ili tehnika difrakcije.

LITERATURA

[1] Krautkramer, J.; Krautkramer, H.: Ultrasonic Testing of Materials, Third Edition, Springer-Verlag Berlin, 1983

[2] Charlesworth, C.J., Temple J.A.G.: Engineering application of Ultrasonic time-of-flight-diffraction; Research studies press Ltd; Taunton, Somerset, England, 1989

[3] Halmshaw, R.: Non-Destructive Testing, Second Edition, Arnold, 1991

[4] Krstelj, V.: Ultrazvučna kontrola, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003

[5] Deutsch, V., Platte, M., Vogt M.: Ultrashallprufung, Springer-Verlag Berlin, 1997

[6] Miščević, M.; Omelić, M.: Optimiranje ispitnih parametara za ultrazvučnu kontrolu termoplasta, Matest 1995; HDKBR Zagreb

[7] Lester H. G.: History and Physical Chemistry of HDPE

[8] Hehn, M.O.: Analyse experimentale et simulation thermomecanique du soudage bout a bout de tubes de polyethylene, ECOLE DES MINES DE PARIS, 2006

[9] Caravaca, D.S.; Bird, C.; Kleiner, D.: Ultrasonic phased array inspection of electrofusion joints in polyethylene pipes; Insight Vol.49, No.2, February 2007

ANALYSIS OF THE STANDARD REQUIREMENTS FOR CHARACTERIZATION PROCEDURES FOR ULTRASONIC THICKNESS GAUGES

Matija Vukoja[1], Damir Markučič[1], Morana Mihaljević[1]

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

Abstract

The standard Characterization and verification of ultrasonic thickness measuring equipment (HRN EN 15317:2014) specifies requirements for procedures and acceptance criteria for assessing the performance of instruments for measuring thickness using pulse-echo ultrasound. However, the standard gives freedom so that the procedures can be conducted in ways that are not well suited toward the end users of the equipment. By doing so there is a possibility that the end user gains false confidence in the equipment if the data gained from the characterization report differs from everyday user's practice and/or the user does not perceive the data critically. Depending on the circumstances how the equipment will be used by the end user, there is a possibility of erroneous measurement results in everyday use of the equipment.

Keywords*: standard, verification, ultrasonic, thickness, measuring, equipment, procedures, acceptance criteria, erroneous*

univ. bacc. ing. mech. Matija Vukoja, vukoja.matija@gmail.com

Dr. sc. Damir Markučič, damir.markucic@fsb.hr

Dr. sc. Morana Mihaljević, morana.mihaljevic@fsb.hr,

1. INTRODUCTION

Reliability of measurement results and thus the reliability of ultrasonic thickness measuring equipment is of great importance today. Careful selection and adequate tuning of the equipment are needed when performing ultrasonic thickness gauging. An ultrasonic measuring system consists of the device, transducer, couplant and a calibration block. Due to their specific characteristics each of these elements contribute to the variation of the measurement results. Several authors have explored the issues regarding the influence the elements of an ultrasonic measuring system on the measurement result [1, 2, 3] but there are still some issues regarding the requirements of standards for characterization and verification of ultrasonic thickness measuring equipment.

2. THE USE OF AND SPECIFICATIONS FOR CALIBRATION BLOCKS

The standard HRN EN 15317:2014 specifies requirements by which the verification of ultrasonic measuring equipment is to be done [4]. By following these requirements, the necessary data will be gained for technical specifications of the equipment. Several requirements focus on the use of calibration blocks for which the characteristics are also listed in the standard. The material, manufacturing process, shape, size and various characteristics such as the velocity of longitudinal waves and the surface finish are specified. For accuracy blocks the standard lists the following for their shape and size [4]: "*The calibration blocks shall be cylinders with diameter D and length L as shown in Table 1.*"

Table 1: Size of calibration blocks [4]

Block	Diameter (D)	Length (L)
A	≥ 0,5 L	Minimum specified thickness (L_{A})
B	≥ 0,5 L	$L_A + 0{,}25(L_{\mathrm{E}} - L_{\mathrm{A}})$
C	≥ 0,5 L	$L_{\mathrm{A}} + 0{,}50(L_{\mathrm{E}} - L_{\mathrm{A}})$
D	≥ 0,5 L	$L_{\mathrm{A}} + 0{,}75(L_{\mathrm{E}} - L_{\mathrm{A}})$
E	≥ 0,5 L	Maximum specified thickness (L_{E})

"If L_{A} *is less than* 0,1 L_{E}*, the subtraction of* L_{A} *may be omitted. The diameter (D) should not be smaller than 3 times the probe face diagonal dimension. The values 0,25; 0,5 and 0,75 may be varied by up to 10% of the value in question. The tolerances of overall height of the block shall be less or equal to* $3\,(10^{-4}L)$ *across the measurement faces. The fixed dimension for L shall be measured at the center of the block to an accuracy of* $10^{-4}L$*.*

Accuracy is verified by testing the equipment with all of the specified probes on the calibration blocks A to E from Table 1. The acceptance criterion is that the readings obtained shall be within the manufacturer's stated accuracy [4]. From the five specified blocks in Table 1 only two give data on how the equipment performs on the edges of the specified range.

As such, the verification of accuracy of the equipment possibly relies too much on the performance for the very few measuring values (thicknesses) and not providing the comprehensive information about real performance over the specified measuring range. This could become too restricting if some of the measured values (thicknesses) are unacceptable. Minimum and maximum measurable thicknesses are verified by testing the equipment with all the specified probes on the range of calibration blocks in question. The acceptance criterion, as specified for accuracy, is that the readings obtained shall be within the manufacturer's specified accuracy and resolution [4]. As is the case with verifying accuracy the measurements are performed between the minimum and maximum values of the range. If the manufacturer wants to guarantee correct performance of the equipment in the specified range, it is critical to perform more measurements, especially near the minimum and maximum values of the range.

3. EXPERIMENT AND RESULTS

For the purpose of this paper a series of measurements were conducted to determine the influence of a change in circumstances under which the measuring equipment is used on the measurement results while still referring to the requirements of the standard. The change in circumstances was induced through differing methods of calibration. The measurements were conducted on two reference blocks shown in table 2 and table 3. Two methods of calibration were used. Calibration to a known thickness, the most commonly used method, and the calibration to a known velocity [6].

The measuring equipment was INSIZE ISU–200D ultrasonic thickness gauge as shown in figure 1, with the display resolution:

- 0,01 mm (range less than 100 mm),
- 0,1 (range greater or equal to 100 mm),

and specified accuracy:

- ± 0,05 mm (range less than 10 mm)
- ± $(0{,}01 + 0{,}5\% \times d_0)$ mm (range greater or equal to 10 mm).

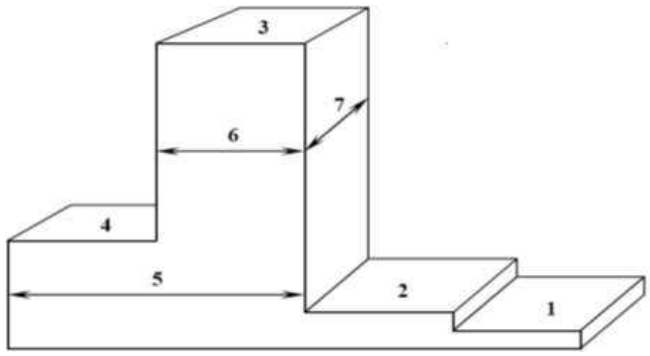
The probe was ISU-PT12 and its frequency 5 MHz with its measurement range [7, 8]:

- 0,8 – 300 mm.

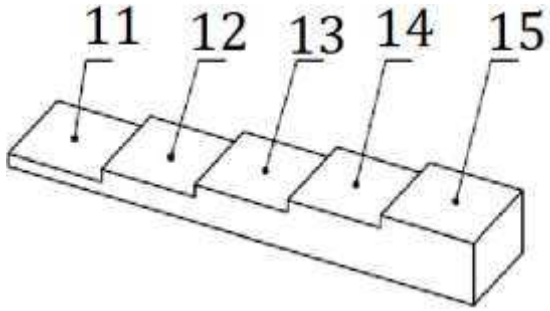


Fig. 1: INSIZE ISU-200D ultrasonic measuring gauge

Tab. 2: Reference block: STEP 10/115, appearance, measurement positions and reference thickness values

	step (position)	Reference value [mm]
		U=±0,003 mm, P=95%
	1	9,99
	2	20,02
	3	114,90
	4	59,99
	5	80,08
	6	40,09
	7	40,00

Tab. 3: Step wedge calibration block 1/5, appearance, measurement positions and reference thickness values

	step (position)	Reference value [mm]
		U=±0,003 mm, P=95%
	11	1,01
	12	2,06
	13	3,09
	14	4,19
	15	5,26

Two series of measurements were conducted, each based on a different method of calibration. The results obtained by the measurements after a calibration to a known thickness of a calibration block affixed to the device are shown in Table 4 and Table 6. The results shown in Table 5 and Table 7 were obtained by measurements after calibrating to the known velocity of the same calibration block. Figure 2 shows the differences of the results on the reference block STEP 10/115 in relationship to the reference value, based on the two used methods of calibration. Figure 3 shows the same for the Step wedge calibration block 1/5. Measurements were conducted on seven positions for the reference block STEP 10/115, and on five positions for the Step wedge calibration block 1/5. For five iterations (n=5) the arithmetic mean was calculated, difference of the arithmetic mean from the reference value, the relative difference and the difference between the specified accuracy of the device and the difference of the arithmetic mean from the reference value.

Tab. 4: Measurement results – reference block, calibration to the known thickness of the affixed calibration block (4mm)

Step	Reference value d_0 [mm]	Measurement 1 [mm]	2 [mm]	3 [mm]	4 [mm]	5 [mm]	$\bar{x}$ [mm]	$\bar{x}-d_0$ [mm]	$\frac{\bar{x}-d_0}{d_0}$ [%]	Specified accuracy [mm]	Difference from the specified accuracy [mm]
1	**9,99**	10,02	10,04	10,03	10,05	10,04	10,036	0,046	0,46	0,05	0,004
2	**20,02**	20,03	20,00	20,02	20,09	20,03	20,034	0,014	0,07	0,11	0,096
7	**40,00**	40,08	40,09	40,12	40,11	40,06	40,092	0,092	0,23	0,21	0,118
6	**40,09**	40,19	40,20	40,17	40,22	40,17	40,190	0,100	0,25	0,21	0,110
4	**59,99**	60,26	60,14	60,14	60,15	60,15	60,168	0,178	0,30	0,31	0,132
5	**80,08**	80,32	80,25	80,37	80,29	80,26	80,298	0,218	0,27	0,41	0,192
3	**114,90**	114,10	114,00	114,10	114,00	114,10	114,060	-0,840	-0,73	0,58	-0,260

Tab. 5: Measurement results – reference block, calibration to the known velocity of the affixed calibration block

Step	Reference value d_0 [mm]	Measurement 1 [mm]	2 [mm]	3 [mm]	4 [mm]	5 [mm]	$\bar{x}$ [mm]	$\bar{x}-d_0$ [mm]	$\frac{\bar{x}-d_0}{d_0}$ [%]	Specified accuracy [mm]	Difference to the specified accuracy [mm]
1	**9,99**	10,01	10,00	10,02	10,01	10,00	10,008	0,018	0,18	0,05	0,032
2	**20,02**	20,00	20,00	20,01	20,04	20,01	20,012	-0,008	-0,04	0,11	0,102
7	**40,00**	40,05	40,05	40,06	40,02	40,01	40,056	0,056	0,14	0,21	0,154
6	**40,09**	40,16	40,17	40,21	40,17	40,21	40,184	0,094	0,23	0,21	0,116
4	**59,99**	60,09	60,12	60,1	60,08	60,16	60,110	0,120	0,20	0,31	0,190
5	**80,08**	80,26	80,28	80,28	80,28	80,33	80,286	0,206	0,26	0,41	0,204
3	**114,90**	114,9	114,00	114,00	114,00	114,00	114,180	-0,720	-0,63	0,58	-0,140

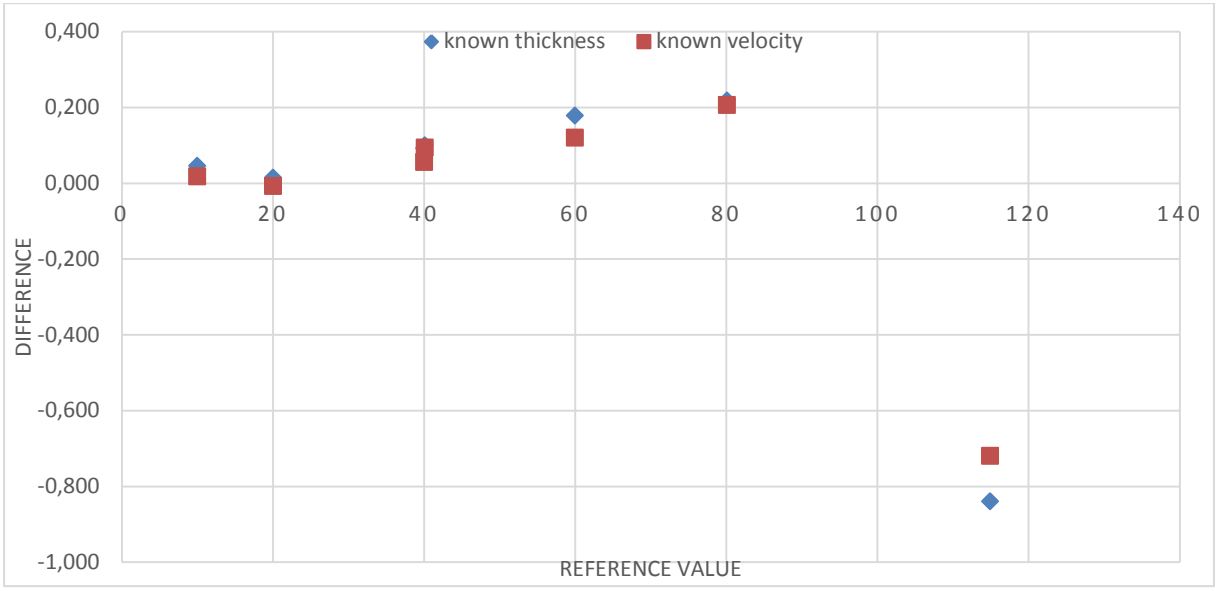


Fig. 2: Difference of the results on the reference block STEP 10/115

Tab. 6: Measurement results - resolution block, calibration the known thickness of the affixed calibration block (4mm)

Step	Reference value d_0 [mm]	Measurement 1 [mm]	2 [mm]	3 [mm]	4 [mm]	5 [mm]	$\bar{x}$ [mm]	$\bar{x}-d_0$ [mm]	$\frac{\bar{x}-d_0}{d_0}$ [%]	Specified accuracy [mm]	Difference to the specified accuracy [mm]
11	**1,01**	0,99	1,01	1,00	0,99	1,00	0,998	-0,009	-0,89	0,05	0,041
12	**2,06**	2,08	2,08	2,06	2,07	2,05	2,068	0,010	0,49	0,05	0,040
13	**3,09**	3,11	3,14	3,11	3,11	3,10	3,114	0,029	0,94	0,05	0,021
14	**4,19**	4,2	4,19	4,19	4,19	4,17	4,188	-0,002	-0,05	0,05	0,048
15	**5,26**	5,25	5,23	5,23	5,25	5,26	5,244	-0,019	-0,36	0,05	0,031

Tab. 7: Measurement results - resolution block, calibration to the known velocity of the affixed calibration block

Step	Reference value d_0 [mm]	Measurement 1 [mm]	2 [mm]	3 [mm]	4 [mm]	5 [mm]	$\bar{x}$ [mm]	$\bar{x}-d_0$ [mm]	$\frac{\bar{x}-d_0}{d_0}$ [%]	Specified accuracy [mm]	Difference to the specified accuracy [mm]
11	**1,01**	0,98	0,98	1,02	1,01	1,00	0,998	-0,009	-0,89	0,05	0,041
12	**2,06**	2,06	2,07	2,07	2,09	2,07	2,072	0,014	0,68	0,05	0,036
13	**3,09**	3,12	3,10	3,15	3,10	3,12	3,118	0,033	1,07	0,05	0,017
14	**4,19**	4,15	4,18	4,19	4,2	4,18	4,180	-0,010	-0,24	0,05	0,040
15	**5,26**	5,25	5,25	5,24	5,24	5,25	5,246	-0,017	-0,32	0,05	0,033

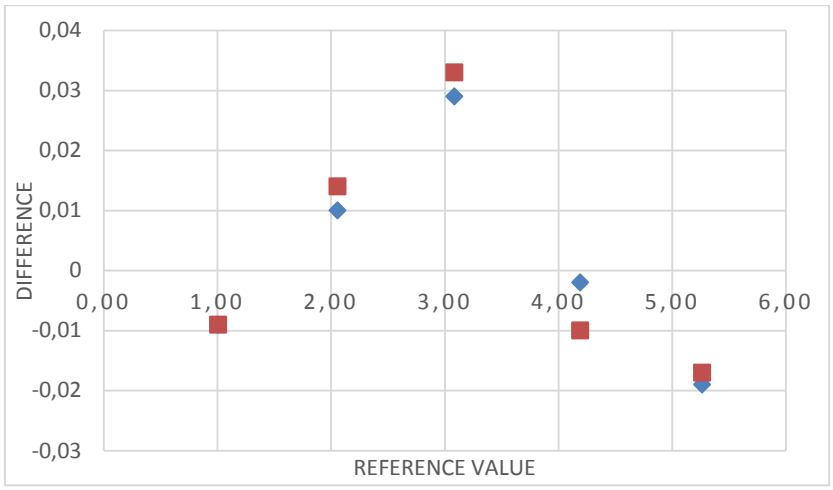


Fig. 3: Difference of the results on the Step wedge calibration block 1/5

The measurement results on the reference block STEP 10/115 with range from 10 mm to 115 mm show that by calibrating to the known velocity the equipment will measure with less difference from the reference value. By carrying out calibration to a known thickness, it was expected that the difference would increase as the reference values are thicker. The reason for this is that even though linearity obtained via calibration to a known thickness using a calibration block is optimized over large ranges the differences increase as the reference values move away from the reference thickness value that was used for calibrating the system (in this case 4 mm) [5]. The varied differences for the measurements on the Step wedge calibration block 1/5 emphasize the importance of taking more measurements on the edges of the measuring range. The varied results obtained after calibrating the equipment via two different methods imply that if the end user calibrates the device using a different method than the one used in the process of verification there is a possibility the measurements will differ from the data that can be obtained from the verification report. Measurements taken on the reference block STEP 10/115 for which the reference value was 114,9 mm were not within the manufacturers specified accuracy for both methods of calibration and are highlighted in Table 4 and Table 5. It can be also observed that the trend of the differences over the range that was checked does not show consistency since the result for the reference value 114,9 mm shows opposite deviation rather than other results. At the same time, note that the measurements were not performed over the whole measuring range as specified by the manufacturer (up to 300 mm).

When conceiving test procedures to characterize equipment, verification should be carried out so that the circumstances are as close as possible to everyday use. When users send equipment to laboratories for verification they should specify the common procedure the equipment is used on a daily basis so that laboratories can better conceive the verification methods. Otherwise, the laboratories should perform verification on a variety of circumstances so that there is sufficient data on how the equipment performs. Users should be well informed so they can assess the data and extrapolate the needed conclusions on how to use the equipment and avoid possible erroneous measurements.

4. CONCLUSION

Since the standard in general provides minimum requirements we presented, the verification procedures can be conducted in ways that are not well suited toward the end users of the equipment. To avoid possible erroneous measurements in everyday use the end user must pay attention to all relevant factors under which the equipment was verified. When commissioning a laboratory for equipment verification in the future the user should state the common parameters how the equipment is used so that the verification procedures can provide the user the applicable and relevant data for usage of the characterized equipment.

5. REFERENCES

[1] Hammond P., On Resolution, Accuracy and Calibration of Digital Ultrasonic Thickness Gauges, NDTnet - October 1997, Vol.2 No. 10, http://www.ndt.net/article/wt1097/hammond/hammond.htm, consulted on 8 Jul 2017.

[2] Kenneth A. Fowler, Gerry M. Elfbaum, Karen A. Smith, Thomas J. Nelligan, Theory and Application of Precision Ultrasonic Thickness Gaging, NDTnet – October 1997, Vol.2 No.10, http://www.ndt.net/article/wt1097/panam/panam.htm, consulted on 8 Jul 2017.

[3] Sheetal D., Sandeep K., Analysis of the Accuracy of Thickness Measurement of Corrode Metal Sheet by Ultrasonic Thickness Gauge, International Journal for Scientific Research and Development, Vol 2, Issue 11, pp. 152-160 (2015).

[4] HRN EN 15317:2014, Nerazorno ispitivanje – Ultrazvučno ispitivanje – Karakterizacija i provjera opreme za mjerenje debljine ultrazvukom (EN 15137:2013), 2014.

[5] Elcometer 205, Elcometer 206, 206DL Ultrasonic Thickness Gauge Operating Instructions, Doc. No. TMA-0222 Issue 07, http://www.elcometer.com/images/stories/PDFs/InstructionBooks/205_206_206dl.pdf, consulted on: 30 Jun 2017.

[6] Krautkramer DMS 2/2E Operating Manual 2007, http://www.advantech.my/UT/Thickness%20Gauges/Thickness%20Gages-DMS2/Operating%20Manual.pdf, consulted on 30 Jun 2017.

[7] INSIZE Ultrasonic Thickness Gage, Code ISU-200D, http://www.insize-eu.com/products/tools/pdf/digital%20microscope/ISU-200D.pdf, consulted on 30 Jun 2017.

[8] INSIZE ISU-200D Ultrasonic Thickness Gage Operation Manual, http://www.insize.com/support/usermanual/ISU-200D.pdf, consulted on 30 Jun 2017.

UTJECAJ ZAŠTITNOG PLINA NA KOROZIJSKU POSTOJANOST I GEOMETRIJU SPOJA KOD LASERSKOG ZAVARIVANJA DUPLEX ČELIKA

INFLUENCE OF SHIELD GAS ON JOINT GEOMETRY AND CORROSION RESISTANCE IN LASER WELDING OF DUPLEX STAINLESS STEELS

Angela Topić[1], **B. Bauer**[2], **Z. Kožuh**[2] **& N. Knezović**[1]

[1] Sveučilište u Mostaru, Fakultet strojarstva i računarstva, Matice hrvatske bb, Mostar, BiH
[2] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, 10000, Zagreb, Hrvatska

Sažetak

U radu su prezentirani rezultati istraživanja utjecaja vrste plinske mješavine na geometriju i korozijsku postojanost zavarenog spoja. Eksperiment je urađen na limovima debljine 2 mm od duplex čelika W.Nr.1.4462. Zavarivan je sučeljeni spoj pomoću Nd:YAG lasera. Korišteni su zaštitni plinovi i to argon, dušik, helij i njihove mješavine. Provedena je statistička obrada rezultata mjerenja i matematičko modeliranje metodom odzivnih površina. Dobiven je značajan utjecaj zaštitnih plinskih mješavina i unosa topline na geometriju zavarenog spoja dok rezultati uglavnom nisu pokazali značajan utjecaj zaštitnih plinskih mješavina i unosa topline na otpornost na rupičastu koroziju.

Ključne riječi: *Nd:YAG laser, zavarivanje, duplex čelici, zavareni spoj, zaštitni plin, zavarljivost, kvaliteta, rupičasta korozija*

Abstract

Results of researching influence of gas mixture type on weld joint geometry and corrosion resistance are shown in this article. Experiment was performed on sheet metal, 2mm thickness, made of duplex stainless steel W.Nr.1.4462. Butt weld was made using Nd:YAG laser. Argon, nitrogen, helium and their mixtures were used as shield gases. Results of measuring geometrical characteristics of weld joint are statistically processed and mathematical model was also made, using response surface methodology. Significant influence of shield gas mixture and heat input on weld joint geometry was obtained. Obtained results have not shown significant influence of shield gas mixture and heat input on pitting corrosion resistance.

Keywords*: Nd:YAG laser, welding, duplex stainless steels, weld joint, shield gas, weldability, quality, pitting corrosion*

Corresponding author: Angela Topić, angela@sve-mo.ba

1. UVOD

Duplex i super duplex čelici su materijali čija potrošnja i primjena značajno raste i u mnogim čeličnim konstrukcijama standardni ugljični čelici te austenitni nehrđajući čelici zamjenjuju se vrlo efikasno duplex čelicima.

Istraživanje zavarljivosti materijala pri laserskom zavarivanju provodi se već dugi niz godina ali zavarljivost duplex čelika pomoću lasera predstavlja još uvijek nedovoljno istraženo područje. Radovi koji obrađuju ovu problematiku uglavnom se odnose na pojavu feritizacije u zavarenom spoju, odnosno različite načine njenog sprečavanja. [1-5]

Jedan od načina za postizanje dobre kvalitete zavarenog spoja duplex čelika je pravilan izbor dodatnog materijala. Zaštitni plin ima također veliku ulogu u prevenciji gubitka dušika u zavarenom spoju. Dušik iz zaštitnog plina može nadoknaditi gubitak legiranog dušika uslijed odgaranja i tako pospješiti stvaranje austenita u strukturi metala zavara, ali ne može pospješiti stvaranje austenita u ZUT-u. Najčešće se kao zaštitni plin koristi čisti argon ili mješavina argona i dušika. Vrlo često se argonu dodaje helij.

U cilju poboljšavanja svojstava zavara može se provoditi toplinska obrada i to pomoću lasera defokusiranog snopa, indukcijskim metodama ili u peći. Na ovaj način se mogu postići željeni efekti ali ovu toplinsku obradu nije uvijek moguće provesti, a k tome poništava glavnu prednost laserskog zavarivanja, a to je brzina izrade.

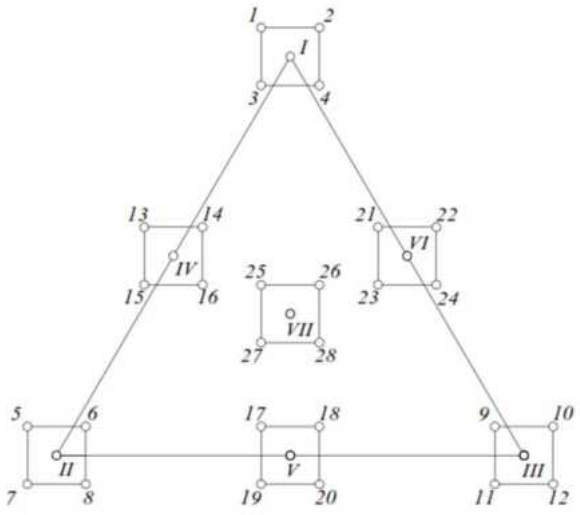
Ove spoznaje upućuju na opravdanost istraživanja utjecaja unešene energije, te vrste i protoka zaštitnog plina na postizanje dvofazne strukture s jednakim udjelima austenita i ferita. Upotreba plinskih mješavina pri Nd:YAG laserskom zavarivanju, baziranih na argonu, s dodatkom dušika i/ili helija, može utjecati na smanjenje feritizacije. Istraživanja su pokazala da se upotrebom navedenih mješavina dobiva prihvatljiv izgled i kvaliteta zavara. U tim istraživanjima rađeni su pokusi s pojedinim mješavinama bez određivanja interakcija između pojedinih komponenti mješavina. Poznato je da postoji utjecaj brzine te vrste i protoka zaštitnog plina na geometriju i svojstva zavarenog spoja, a u ovom radu će biti ispitan i utjecaj brzine te vrste i protoka zaštitnog plina na otpornost na rupičastu koroziju. [6-8]

Istraživanja polaze od činjenice da se laserskim zavarivanjem mogu dobiti kvalitetni zavareni spojevi na duplex čelicima, te da se optimalnim izborom parametara može utjecati na poboljšanje svojstava spojeva. Upotreba zaštitnih plinskih mješavina s dodatkom dušika utječe na stupanj feritizacije posebno kod tankih limova a time se direktno utiče na njihovu korozijsku postojanost. Pokusi sa smjesama pokazali su se prikladnim za istraživanje utjecaja mješavina zaštitnih plinova na svojstva zavarenog spoja. Promjena unesene energije utječe na brzinu ohlađivanja i strukturne transformacije. Planirani pokusi sa smjesama pokazali su se prikladnim za istraživanje procesa zavarivanja.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

Zavarivanje je izvedeno pomoću CW Nd:YAG lasera srednje snage 2000 W, s vođenjem snopa pomoću optičkog vlakna promjera 600 μm i fokusne optike 120/120 mm koja omogućuje fokusiranje snopa na točku promjera 0,6 mm. Zaštitne plinske mješavine dovođene su kroz koaksijalnu sapnicu promjera 5 mm. Relativno gibanje izvođeno je pomoću robota "IGM limat RT 280-6". Namještena snaga iznosila je 1800 W, a gustoća snage 6,4·105 W/cm^2 Zavarivani su limovi od duplex čelika W.Nr. 1.4462. Debljina

limova iznosila je 2 mm. Iz ploče lima dimenzija 2500x1250 mm izrezane su epruvete dimenzija 250x130 mm i 230x130 mm. Dulje stranice, po kojima je izvođeno zavarivanje, poblanjane su na blanjalici. Površine limova su prije zavarivanja očišćene alkoholom. Tako pripremljeni radni komadi stezani su u napravu za zavarivanje. Zavarivan je sučeljeni spoj. Za pokuse sa mješavinama nastalim npr. od 3 plina, gdje se određuje utjecaj plinova i njihovih interakcija na određena svojstva, pogodan se pokazao plan pokusa sa simpleks rešetkom. Kombinacijom tri različita plina Ar, He, N_2 i njihovih mješavina (kubna simpleks rešetka) sa dva parametra zavarivanja, i to brzine zavarivanja i protoka zaštitnog plina dobiven je model prikazan na slici 1. [10]



Slika 1: Plan pokusa

U tablici 1. prikazani su udjeli komponenata za svih 7 točaka pokusa i njihove kombinacije sa parametrima zavarivanja.

Tablica 1: Točke pokusa

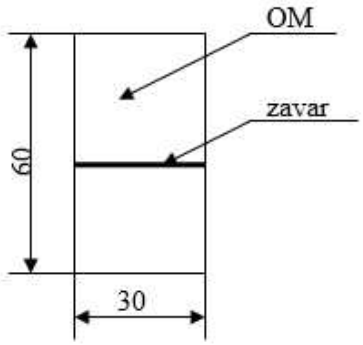
TOČKE POKUSA	STANJE POKUSA	KOMPONENTE MJEŠAVINA			VARIJABLE PROCESA	
		Ar	N_2	He	V	Q
I	1	1	0	0	0	1
	2				1	1
	3				0	0
	4				1	0
II	5	0	1	0	0	1
	6				1	1
	7				0	0
	8				1	0
III	9	0	0	1	0	1
	10				1	1
	11				0	0
	12				1	0
IV	13	1/2	1/2	0	0	1
	14				1	1
	15				0	0
	16				1	0
V	17	0	1/2	1/2	0	1
	18				1	1
	19				0	0
	20				1	0
VI	21	1/2	0	1/2	0	1
	22				1	1
	23				0	0
	24				1	0
VII	25	1/3	1/3	1/3	0	1
	26				1	1
	27				0	0
	28				1	0

Konstantni parametri zavarivanja u svim stanjima pokusa su: snaga 1800 kW, žarišna duljina leće 120 mm, promjer otvora vrha sapnice je 5 mm, a udaljenost vrha sapnice od radnog komada 8 mm.

Zavareni uzorci kontrolirani su vizualno i radiografski, a nakon toga su uslijedile metode kontrole s razaranjem.

Za određivanje geometrije zavara pripremljeni su makroizbrusci. Mjerenje geometrije zavara izvršeno je na slikama makroizbrusaka pod povećanjem 50 puta S ciljem određivanja matematičkog modela utjecaja vrste zaštitnih plinova na geometriju zavarenog spoja izvršena su mjerenja širine lica zavara b_zav, širine ZUT-a b_zut, širine korijena zavara b_kor i površine poprečnog presjeka zavara A.

Na uzorcima je ispitana i otpornost na rupičastu koroziju. Za ispitivanje otpornosti zavarenog spoja na rupičastu koroziju izrezani su vodenim mlazom uzorci dimenzija kao na Slici 2.



Slika 2: Dimenzije ispitnih uzoraka za ispitivanje otpornosti zavarenog spoja na rupičastu koroziju

Ispitivala su se 4 uzorka i to 2 uzorka sa strane lica zavara u obrađenom i neobrađenom stanju i druga 2 uzorka sa strane korijena u obrađenom i neobrađenom stanju. Pod obrađenim stanjem se podrazumijeva da su uzorci kemijski obrađeni pastom za čišćenje s ciljem uklanjanja područja u kojem su nastala obojenja. Na površinu odabranih uzoraka nanesena je pasta za čišćenje (UTP BEIZPASTE CF) koja je odstranjena nakon 45 minuta ispiranjem vodom. Prije ispitivanja izmjerena je masa svakog uzorka, što je učinjeno i nakon korozijskog procesa. Na taj način je utvrđen točan gubitak mase pojedinog uzorka usljed djelovanja korozije. Ispitivanje otpornosti na rupičastu koroziju provedeno je u skladu sa zahtjevima norme ASTM G 48-99a. Pripremljeni uzorci su uronjeni u 10 % otopinu $FeCl_3$ x $6H_2O$ pri temperaturi od 250C u trajanju od 72 sata.

Za statističku obradu rezultata dobivenih mjerenjem geometrijskih karakteristika i korozijske otpornosti korišten je programski paket DESIGN EXPERT 6.0.6. Statističkom analizom dobiven je odgovarajući model za svaku mjerenu vrijednost. Matematički model omogućava vrlo zornu grafičku interpretaciju kao i optimiranje razmatranih parametara.

3. REZULTATI DISKUSIJA

3.1. Geometrijske značajke zavarenog spoja

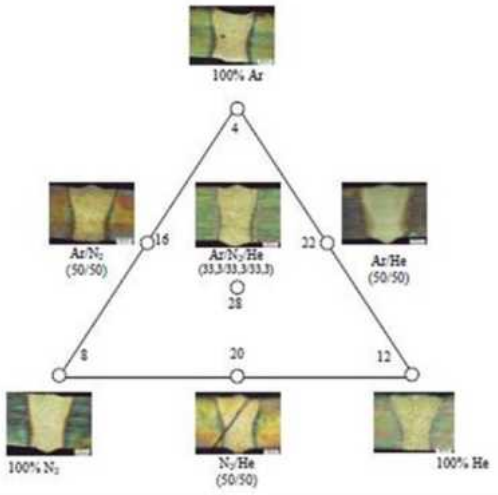
Svim zaštitnim plinovima i njihovim mješavinama postignuti su zavareni spojevi bez grešaka i prihvatljivih geometrijskih značajki čime je ostvaren prvi cilj istraživanja. Dakle, zavareni uzorci u skladu s normom EN ISO 13919-1 za limove debljine 2 mm su visoke kvalitete B. Osobito je to važno u stanjima pokusa 5, 6, 7 i 8 kod kojih je kao zaštitni plin korišten dušik, imajući u vidu pozitivan učinak dušika na pojavu feritizacije.

3.2. Ovisnost geometrijskih značajki zavarenog spoja o parametrima zavarivanja

Za sve zaštitne plinove i njihove mješavine, uzorci zavareni nižim brzinama imaju veće geometrijske značajke što se i očekivalo zbog veće ulazne energije. Manjom brzinom zavarivanja postiže se širi korijen te se na taj način osigurava od eventualnih pogreški uslijed nepravilnog vođenja snopa. Veća brzina zavarivanja je ekonomičan izbor, ali zahtijeva bolju pripremu kako bi se izbjeglo stvaranje pogreški. Za uzorke zavarene većim brzinama zavarivanja korijen zavara je znatno uži u odnosu na lice zavara osim kod uzoraka zavarenih u zaštiti argona. Prema tome, uvažavajući širinu korijena, argon se nameće kao najprihvatljiviji izbor. Geometrijske značajke spoja zavarenog primjenjujući iste brzine zavarivanje uz različit protok plinova nisu se pokazale značajno različitim.

3.3. Ovisnost geometrijskih značajki zavarenog spoja o sastavu plinske mješavine

Sa ekonomskog gledišta najprihvatljivije rješenje bi se odnosilo na maksimalnu brzinu zavarivanja v_{max} i minimalni protok plina Q_{min}. Na slici 3. su prikazana stanja uzoraka zavarenih u zaštiti različitih plinova i njihovih mješavina upravo primjenjujući maksimalnu brzinu zavarivanja i minimalni protok plina.



Slika 3: Poprečni presjek zavarenog spoja za uzorke zavarene u zaštiti različitih plinskih mješavina uz v_{max} i Q_{min}

Mješavina Ar/N_2 i čisti dušik, bez obzira na to koji su parametri zavarivanja korišteni, daje najveće poprečne presjeke i korijen tijekom pokusa. Ovo se može odraziti na veći sadržaj austenita u mikrostrukturi zavarenog spoja, a što je opet povezano sa boljim mehaničkim svojstvima i većom otpornošću na koroziju. Uporaba helija nije opravdana jer doprinosi smanjenju geometrijskih značajki spoja, a značajno je i skuplji u odnosu na argon i dušik.

3.4. Matematički modeli

Dobiveni matematički modeli za mješavine u stanjima 1(v_{min}, Q_{min}), a(v_{max}, Q_{min}), b(v_{min}, Q_{max}) i ab(v_{max}, Q_{min}) su pokazali da nije došlo do pojave „Outlier"-a što znači da nema značajnih odstupanja podataka. Prilagođeni R-kvadrat blizu jedinice i analiza varijance modela za širinu zavarenog spoja pokazuju da su specijalni kubni modeli značajni za sve četiri kombinacije parametara.

Iz grafičkih prikaza (Slika 4.) može se zaključiti da se najmanja širina zavara dobiva u centru s mješavinom ($Ar/N_2/He$) uz minimalni protok plina (stanja 1 i a), dok se uz maksimalni protok plina područje najmanje širine zavara proteže od centra prema čistom argonu bez obzira na brzinu zavarivanja (stanja b i ab). Najveća širina zavara dobivena je sa helijem u svim stanjima pokusa. Modeli dobro opisuju utjecaj vrste mješavine na širinu zavarenog spoja.

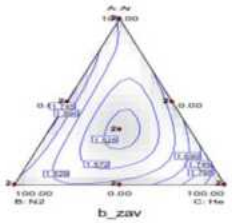
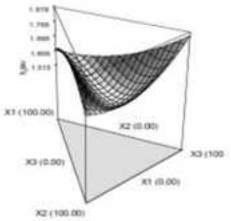
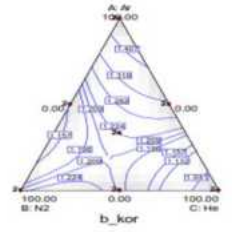
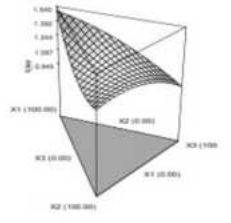
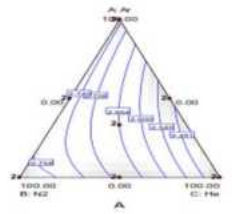
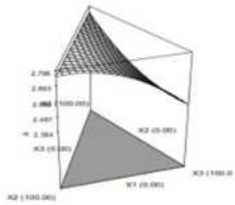
Kvadratni model u stanju a i specijalni kubni u stanju ab dobiveni su za širinu korijena b_kor. U stanjima 1 (v_{min}, Q_{min}) i b (v_{min}, Q_{max}) dobiven je negativan predviđeni R-kvadrat što znači da srednja vrijednost bolje predviđa odziv od specijalnog kubnog modela. Kod male brzine zavarivanja nisu dobiveni značajni modeli, dok su kod velike brzine dobiveni značajni modeli, ali različiti, odnosno specijalni kubni i kvadratni. Različitost modela, može se objasniti postojanjem drugih faktora čiji se nepredviđeni utjecaj pribraja utjecaju mješavina, npr. nejednaki razmak između limova stegnutih u napravu ili smaknuće limova. Može se zaključiti da kod maksimalne brzine zavarivanja izbor mješavine značajno utječe na širinu korijena zavara, dok je kod minimalne brzine zavarivanja, svejedno s kojom se mješavinom radi. Iz grafičkih prikaza može se vidjeti da je korijen najširi kod čistog Ar, te da se dodatkom N_2 i He argonu, širina korijena smanjuje.

Za širinu ZUT-a u stanjima 1 i ab prilagođeni R-Kvadrat manji je od 0,75, a u stanjima a i b predviđeni R-kvadrat ima negativan predznak. To znači da modeli nisu značajni, odnosno da srednja vrijednost bolje predviđa odziv od modela. Stoga se može zaključiti da vrsta plinske mješavine ne utječe značajno na širinu ZUT-a.

Za površinu poprečnog presjeka u stanjima 1, a i b dobiveni su značajni reducirani kvadratni modeli. U stanju ab dobiven je značajni specijalni kubni model. Iz grafičkih prikaza ne može se utvrditi povezanost između modela dobivenih u različitim stanjima. U stanju 1 najveća površina je kod čistog argona, a smanjuje se s dodatkom dušika i helija. U stanju a argon i dušik daju najveću površinu, a s dodatkom helija površina se počinje smanjivati. U stanju b najveća površina je kod čistog dušika, a smanjuje se s dodatkom argona i helija. U stanju ab najveća površina je kod mješavina Ar/N_2 i Ar/He, a smanjuje se prema centru ($Ar/N_2/He$) i čistim plinovima.

Može se zaključiti da vrsta zaštitnog plina odnosno mješavine utječe na površinu poprečnog presjeka zavara što se može dobro opisati modelom. Također se može utvrditi da izgled modela ovisi o kombinaciji parametara brzine zavarivanja i protoka plina.

Plinske mješavine imaju značajan utjecaj na geometrijske značajke zavarenog spoja. Dobiveni su specijalni kubni, kvadratni i reducirani kvadratni modeli. U stanjima a(v_{max}, Q_{min}) sadržaj helija povećava širinu zavara ali znatno smanjuje širinu korijena i površinu poprečnog presjeka, a dušik umanjuje širinu korijena zavarenog spoja.

R. br.	Model	2D prikaz	3D prikaz X1=A=Ar; X2=B=N_2; X3=C=He
1	Specijalni kubni "Prob>F"<0,0001 Prilagođeni R-kvadrat=0,94 b_zav = +1.615 * Ar +1.670 * N2 +1.855 * He +0.430 * Ar * N2 -0.300 * Ar * He -0.450 * N2 * He -4.395*Ar*N2*He		
2	Kvadratni "Prob>F"<0,0001 Prilagođeni R-kvadrat=0,9920 b_kor = +1.49894 * Ar +1.21394 * N2 +0.94894 * He -0.76879 * Ar * N2 +0.32121 * Ar * He +0.49121 * N2 * He		
3	Reducirani kvadratni "Prob>F"<0,0001 Prilagođeni R-kvadrat=0,9140 A = +2.750 * Ar +2.760 * N2 +2.437 * He -0.355 * Ar * He +0.385 * N2 * He		

Slika 4: Matematički modeli i grafički prikazi za stanja pokusa a(v_{max}, Q_{min})

3.5. Ovisnost otpornosti na rupičastu koroziju o sastavu plinske mješavine

Djelovanje korozije se, osim vizualno, procjenjivalo i gubitkom mase Δm uzorka nastalim uslijed djelovanja rupičaste korozije. U pojedinim stanjima pokusa slika i izmjerena vrijednost gubitka mase ne pružaju isti dojam o gubitku mase zavarenog spoja. Npr. u stanju pokusa 2, slika 5, lice neobrađeno na slici izgleda potpuno uništeno djelovanjem korozije, a ustvari ima manji gubitak mase nego korijen neobrađen koji izgleda relativno netaknut. Upravo je to najveća opasnost kod oštećenja nastalih djelovanjem rupičaste korozije - materijal može biti iznutra potpuno uništen, a da se izvana ne vide gotovo nikakvi tragovi.

Redni br.		Lice neobrađeno	Korijen neobrađen	Lice obrađeno	Korijen obrađen
2.	Prije korozije				
	Nakon korozije				
	Δm	0,26959	0,40023	0,05257	0,16924

Slika 5: Stanje pokusa 2 - Izgled lica i korijena prije i nakon djelovanja korozije.

U svim stanjima pokusa obrađeni uzorci pokazali bolja svojstva od neobrađenih, kako se i očekivalo prema dosadašnjim istraživanjima.

Uzorci zavareni manjim brzinama zavarivanja imaju veći unos energije u radni komad pa prema tome i duže vrijeme hlađenja. Duže vrijeme hlađenja omogućava stvaranje veće količine austenita koja osigurava i veću korozijsku otpornost pa bi trebali imati i manji gubitak mase. To se može primijetiti kod svih plinskih mješavina osim 100% He za epruvete koje su u neobrađenom stanju tretirane sa strane lica na koroziju, a za koje je protok plina bio maksimalan.

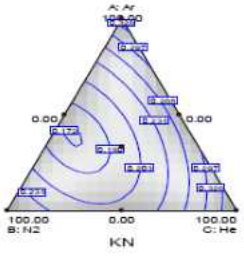
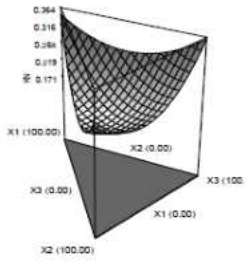
Kod uzoraka zavarenih u zaštiti 100% He evidentna je suprotna ovisnost - uzorci zavareni većim brzinama zavarivanja pokazali su bolju korozijsku otpornost od uzoraka zavarenih manjim brzinama bez obzira sa koje strane i u kom stanju su tretirane. U svim ostalim stanjima pokusa ne može se doći do jasne povezanosti parametara zavarivanja i korozijske otpornosti.

Najbolja korozijska otpornost lica postignuta je sa 100% N_2 u stanju pokusa 8 (v_{max}, Q_{min}), dok je za isto stanje otpornost korijena pokazala najlošije vrijednosti. Sa mješavinama koje imaju 50% He u sastavu postiže se najbolja otpornost korijena na koroziju. Za obrađeno lice rezultati su dosta ujednačeni što znači da se ne uočava ovisnost korozijske otpornosti o sastavu plinske mješavine. Obrađeni korijen ima najmanji gubitak mase u stanju pokusa 20 (v_{max}, Q_{min}) gdje je korištena mješavina N_2/He.

Za uzorke u neobrađenom stanju postoje razlike u korozijskoj postojanosti lica i korijena za isto stanje pokusa tj. za istu plinsku zaštitu. Relativno ujednačen rezultat postignut je kod zaštite 100% Ar kod kojeg ni za lice ni za korijen nisu dobiveni najbolji rezultati ali se gubitak mase za lice zavara i za korijen zavara neznatno razlikuju.

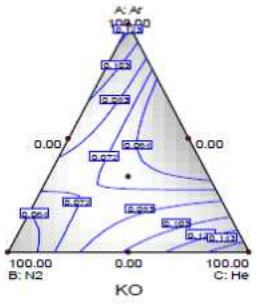
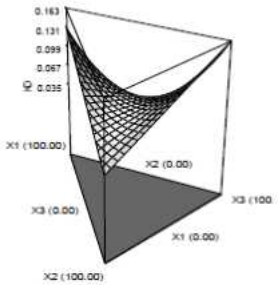
Dobiveni rezultati analize varijance i predviđenog R-kvadrata za stanja 1, a, b, i ab pri opisivanju utjecaja zaštitne plinske mješavine na gubitak mase zavara uslijed djelovanja korozije su pokazali da kod neobrađenog i obrađenog lica modeli nisu značajni, odnosno da vrsta zaštitnog plina/mješavine ne utječe na gubitak mase kod obrađenog a i neobrađenog lica zavara kod ispitivanja otpornosti na rupičastu koroziju.

Kod neobrađenog korijena zavara predviđeni R-kvadrat manji od nule pokazuje da modeli u stanjima 1, a i ab nisu značajni. Model kod minimalne brzine i maksimalnog protoka plina je značajan, odnosno vrsta zaštitnog plina/mješavine u stanju b utječe na gubitak mase kod neobrađenog korijena zavara kod ispitivanja otpornosti na rupičastu koroziju

R. br.	stanje	Model	2D prikaz	3D prikaz X1=A=Ar; X2=B=N_2; X3=C=He
3	b	Kvadratni "Prob>F"<0,0258 Prilagođeni R-kvadrat=0,9986 KN = +0.344 * Ar +0.286 * N2 +0.359 * He -0.564 * Ar * N2 -0.273 * Ar * He -0.444 * N2 * He		

Slika 6: Matematički modeli za opisivanje utjecaja zaštitne plinske mješavine na gubitak mase zavara uslijed djelovanja korozije kod neobrađenog korijena zavara

Iz grafičkog prikaza (slika 6) vidi se da je najveći gubitak mase sa Ar i He. Zatim se sa dodatkom N_2 argonu i heliju u dvokomponentnoj i ternarnoj mješavini gubitak mase smanjuje prema centru, pa se zatim malo poveća kod čistog dušika. Najmanji gubitak mase je kod mješavine Ar/N_2. Kod obrađenog korijena zavara (slika 7), predviđeni R-kvadrat manji od nule pokazuje da modeli u stanjima 1 i ab nisu značajni. U stanju a razlika između prilagođenog i predviđenog R-kvadrata veća je od 0,2 pa ni taj model nije značajan. Prilagođeni R-kvadrat blizu jedinice i analiza varijance modela, pokazuju da je reducirani kvadratni model sa svim značajnim linearnim i jednim kvadratnim članom Ar*He značajan u stanju b. Outlieri se nisu pojavili.

R. br.	stanje	Model	2D prikaz	3D prikaz X1=A=Ar; X2=B=N_2; X3=C=He
3	b	Reducirani kvadratni "Prob>F"=0,0104 Prilagođeni R-kvadrat=0,9328 KO = +0.129 * Ar +0.050 * N2 +0.162 * He -0.410 * Ar * He		

Slika 7: Matematički modeli za opisivanje utjecaja zaštitne plinske mješavine na gubitak mase zavara uslijed djelovanja korozije kod obrađenog korijena zavara

Iz grafičkog prikaza vidi se da je najveći gubitak mase kod upotrebe He kao zaštitnog plina. Dvokomponentnim miješanjem argona i helija gubitak mase postiže minimum kod jednakih udjela argona i helija, mješavina Ar/He (50/50). Dodavanje dušika argonu u dvokomponentnoj mješavini utječe na smanjenje gubitka mase s povećanjem udjela dušika, pa sve do čistog dušika gdje je gubitak mase najmanji. Isto vrijedi i za dvokomponentnu mješavinu helija i dušika. Područje najmanjeg gubitka mase proteže se od čistog dušika preko centra, ternarne mješavine Ar/He/N_2 do dvokomponentne mješavine Ar/He. Modeli 1, a i ab nisu značajni, odnosno vrsta zaštitnog plina/mješavine ne utječe na gubitak mase. Model kod minimalne brzine i maksimalnog protoka plina je značajan, odnosno vrsta zaštitnog plina/mješavine u stanju b utječe na gubitak mase kod obrađenog korijena zavara kod ispitivanja otpornosti na rupičastu koroziju. Jedini

značajni modeli gubitka mase dobiveni su za obrađeno i neobrađeno stanje korijena i to u stanju pokusa b. Također se može utvrditi pozitivno djelovanje udjela dušika na gubitak mase, što je u skladu sa podacima iz literature.

4. ZAKLJUČAK

Zavarivani su limovi debljine 2 mm od duplex čelika W.Nr.1.4462 pomoću Nd:YAG lasera. Korišteni su zaštitni plinovi i to argon, dušik i helij i njihove mješavine. Zavarivanje je obavljeno prema planu pokusa sa mješavinama.

Svi zavareni uzorci su visoke kvalitete B u skladu s normom EN ISO 13919-1 za limove debljine 2 mm. Pukotine, otvorene pore i drugi nedostaci površine nisu uočeni.

Statistička obrada podataka i razvijeni matematički modeli ukazuju na postojanje značajnog utjecaja brzine zavarivanja na geometrijske značajke zavarenog spoja. Porast brzine zavarivanja smanjuje geometrijske značajke, dok se utjecaj protoka zaštitnog plina nije pokazao značajnim.

Dobiveni su specijalni kubni, kvadratni i reducirani kvadratni modeli koji precizno predviđaju utjecaj zaštitnih plinova (Ar, N_2 i He) i njihovih mješavina na širinu lica, širinu korijena, površinu poprečnog presjeka. Zaštitni plinovi/mješavine imaju utjecaj na geometrijske značajke, dok tip modela ovisi o kombinaciji brzine zavarivanja i protoka zaštitnog plina. Nije dobiven model koji značajno opisuje širinu ZUT-a. Dobiveni matematički modeli omogućavaju optimiziranje sastava plinske mješavine s obzirom na geometrijske značajke laserom zavarenog spoja na duplex čeliku.

Za ispitivanje korozijske postojanosti tretirani su uzorci u obrađenom i neobrađenom stanju i to posebno za lice i korijen zavara. Mjeren je gubitak mase zavara uslijed djelovanja korozije. Uglavnom su dobiveni matematički modeli koji nisu značajni. Izuzetak su modeli gubitka mase za obrađeno i neobrađeno stanje korijena i to u stanju pokusa b pri minimalnoj brzini zavarivanja i maksimalnom protoku plina. Iz dobivenih rezultata može se uočiti pozitivno djelovanje dušika na smanjenje gubitka mase tj poboljšanje korozijske postojanosti.

Duplex nehrđajući čelik W.Nr.1.4462 može biti uspješno zavaren primjenom lasera uz primjenu zaštitnih plinova argona, dušika, helija i njihovih mješavina. Izborom zaštitnog plina može se utjecati na mikrostrukturu, a time i na mehanička svojstva i otpornost na koroziju.

5. LITERATURA

[1] E. Marquardt, G. Sitte, Plasma- und Laserstrahlschweisen von Feinblechen aus Duplexstahl 1.4462, Abschlusbericht, SLV Halle, 1996.

[2] K. Borggreen, J. Klaestrup Kristensen, L. E. Hansen, M. Kocak, J.F.dos Santos, Laser welding of heavy section duplex stainless steelgrade 2205, Proc. Of Stainless Steel World 99 Conference, (1999), 267–274

[3] M. Faerber, Process gases for laser welding, Proc. of CISFFEL 6,Toulon, (1998), 837–841

[4] W. Danzer, T. Ammann, B. Bauer, Zavarivanje, Zagreb, 49 (2006), 1–2, 5

[5] B. Bauer, S. Kralj, M. Miculinić, Welding in the world, 51 (2007), 835

[6] J. A. Cornell, Experiments with mixtures, John Wiley & Sons, NewYork, 1981

[7] V. Panić, Master Thesis, Faculty of mechanical engineering and naval architecture, Zagreb, Croatia, 2001

[8] N. Šakić, V. Panić, Experimental design for investigating the influence of process variables and mixture components, Proc. of 3rd International Conference Welding in Maritime Engineering, Hvar, (2004), 495–500

[9] B. Bauer, Ph.D. Thesis, Faculty of mechanical engineering and naval architecture, Zagreb, Croatia, 2006

[10] A. Topić, Ph.D. Thesis, Faculty of mechanical engineering and computing, Mostar, Bosnia and Herzegovina, 2008.

PRIMJENA ELEKTROKEMIJSKE IMPEDANCIJSKE SPREKTROSKOPIJE ZA OCJENU UČINKA POSTUPKA ČIŠĆENJA NEHRĐAJUĆEG ČELIKA

Ema Obralić[1], Sead Ćatić[1], Sanja Martinez[2]

[1] Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet, Univerzitetska br. 8, 75 000 Tuzla, Bosna i Hercegovina, ema.obralic@untz.ba, sead.catic@untz.ba
[2] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije , Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska, sanja.martinez@fkit.hr

Sažetak

Nehrđajući čelici, ovisno o svom kemijskom sastavu i stupnju agresivnosti okoliša kojem su izloženi, pokazuju dobru korozijsku otpornost zbog zaštitnog pasivnog sloja kromova oksida koji spontano nastaje na njihovoj površini. Čestice željeza zaostale na površini nehrđajućeg čelika nakon nepravilne proizvodnje, transporta ili skladištenja, hrđaju na vlažnom zraku, narušavaju pasivni sloj i uzrokuju propadanje nehrđajućeg čelika uslijed korozije. Korozija nehrđajućeg čelika nastoji se priječiti različitim postupcima čišćenja zagađenih površina. Uobičajeno je da se ocjena učinkovitosti postupaka čišćenja provodi izlaganjem očišćenog nehrđajućeg čelika okolišu visoke vlažnosti, a potom vizualnim određivanjem stupnja zahrđalosti. Cilj ovog rada bio je razviti kvantitativni, elektrokemijski mjerni postupak visoke osjetljivosti za objektivnu ocjenu učinka čišćenja nehrđajućeg čelika u otopinama kiselina. U ovom radu ispitivani su različiti režimi čišćenja željezom zagađenih površina otopinom limunske kiseline. Provedena je i usporedba s uobičajenim i rasprostranjenim postupkom čišćenja otopinom nitratne kiseline, koji je s aspekta zaštite na radu i zaštite okoliša, mnogo rizičniji. Na čistom, željeznim česticama zagađenom i očišćenom čeliku tipa AISI 304, provedena su mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Morfologija površine nehrđajućeg čelika nakon čišćenja snimljena je elektronskim mikroskopom, a sastav površine određen je EDS analizom. Pokazalo se da izmjereni impedancijski spektri omogućavaju kvantitativnu, ponovljivu i preciznu ocjenu očišćenosti površine.

Ključne riječi: *Korozija, AISI 304, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, limunska kiselina.*

Corresponding author: Ema Obralić, ema.obralic@untz.ba

UVOD

Nehrđajući čelici su korozijski otporne legure na bazi željeza. Proizvode se dodatkom najmanje 12 % kroma i sadrže maksimalno 0,2 % ugljika. Čeliku se dodaju određeni elementi kako bi se postiglo željeno svojstvo ili kombinacija svojstava gotovog proizvoda. Najčešći legirajući elementi prisutni u nehrđajućim čelicima su krom, nikal, molibden, silicij i mangan. Površinsko zagađenje česticama željeza koje bivaju zaostale na površini nehrđajućeg čelika zbog kontakta s niže legiranim materijalima tijekom procesa proizvodnje, transporta ili skladištenja hrđa na vlažnom zraku, narušava pasivni sloj i uzrokuje propadanje nehrđajućeg čelika uslijed korozije. U ovom radu je korišten postupak čišćenja željezom zagađenih površina od nehrđajućeg čelika otopinom limunske kiseline, koji predstavlja alternativu za popularan ali izrazito opasan i rizičan postupak čišćenja otopinom nitratne kiseline. Cilj ovog rada je ispitati učinak čišćenja zagađenog nehrđajućeg čelika sa limunskom kiselinom i mimoza taninom u usporedbi sa nitratnom kiselinom.

EKSPERIMENTALNI DIO

Sva mjerenja su provedena na računalno-upravljanoj aparaturi sastavljenoj od potenciostata / galvanostata EG&G Princeton Applied Research model 263A i analizatora frekvencija MODEL 5210 uz odgovarajuću elektrokemijsku ćeliju s troelektrodnim sustavom. Troelektrodni sustav sastavljen od radne, protuelektrode i referentne. Grafitni štapić korišten je kao protuelektroda, a zasićena kalomel elektroda (ZKE) čiji potencijal iznosi +0,242 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (SVE) korištena je kao referentna elektroda.

Radna elektroda je izrađena od nehrđajućeg čelika AISI 304 u obliku pločice. Kemijski sastav nehrđajućeg čelika AISI 304 prikazan je u tablici 1. Površina radne elektrode iznosila je 1 cm^2.

Tablica 1. Kemijski sastav ispitivanog nehrđajućeg čelika AISI 304 [1]

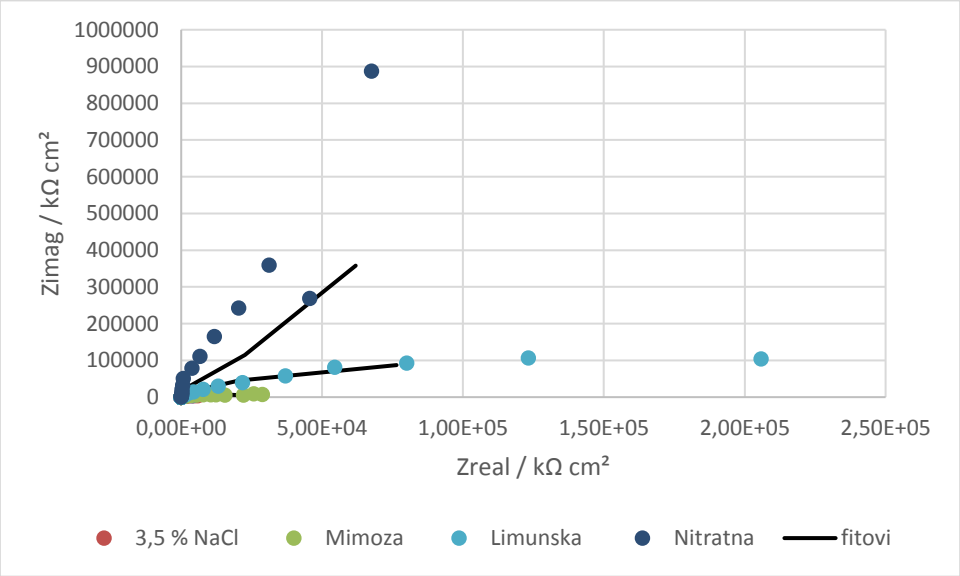
C max./ %	Cr max./ %	Ni max./ %	N max./ %	Si max./ %	Mn max./ %	Mo max./ %	S max./ %	P max./ %
0,07	17 – 19,5	8 – 10,5	0,11	1	2	0	0,015	0,045

Elektroda je prije svakog mjerenja mehanički obrađena brusnim papirom finoće 600 i 1200, isprana redestiliranom vodom i odmašćena 96 %-tnim etanolom u ultrazvučnoj kupelji. Elektroda od nehrđajućeg čelika je umjetno zagađivana česticama ugljičnog čelika, tako da je pločica od ugljičnog čelika brušena brusilicom u neposrednoj blizini

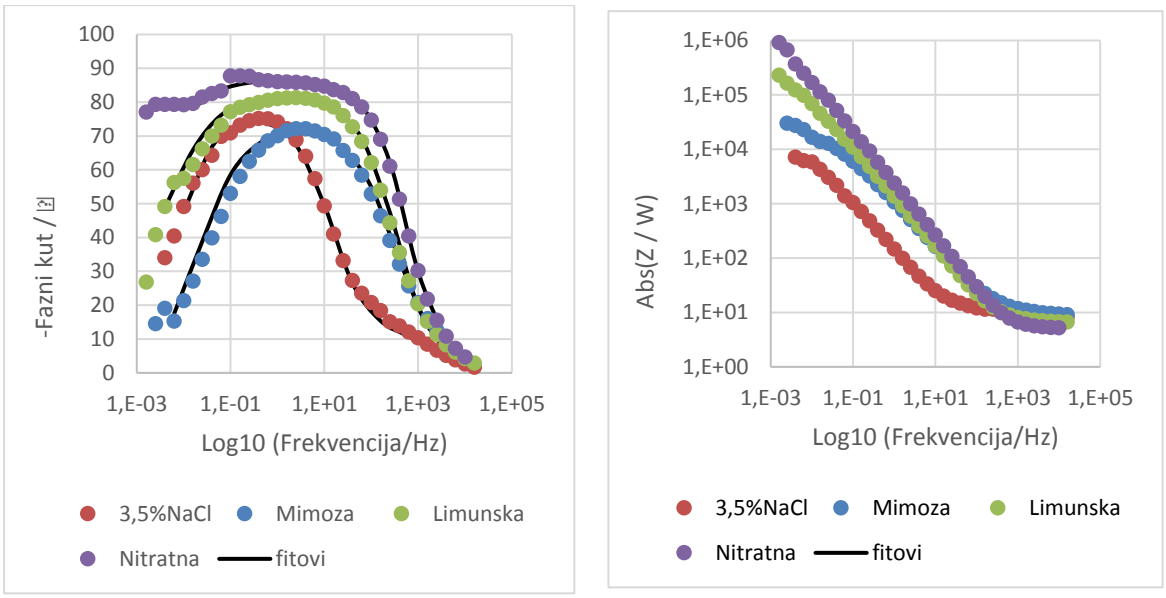
ispitivanog uzorka nehrđajućeg čelika kako bi došlo do špricanja užarenih čestica po površini ispitivanog uzorka. Mjerenja su provedena i na namjerno zahrđanoj elektrodi, koja je pripravljana postupkom koji simulira agresivni okoliš. Pripremljeni uzorci čelika, namjerno zahrđalih, su tretirani sa rastvorima 7,5 % limunske kiseline, 2g/l mimoza tanina i 20 % nitratne kiseline (60 ^{0}C) u trjanju od sat vremena. Sva mjerenja su provedena u otopini 3,5 % NaCl.

REZULTATI I DIKUSIJA

Kako bi se dobio bolji uvid pri ocjeni učinka čišćenja nehrđajućeg čelika provedena su ispitivanja metodom elektrokemijske impedencijske sprktroskopije na predhodno namjerno zagađenom nehrđajućem čeliku. Na slici 1. predstvljen je Nyquistov prikaz krivulja, a na slici 2. Bodeov prikaz



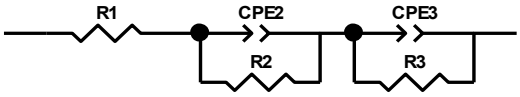
Slika 1. Impedencijske krivulje željeznim česticma zagađenog i zahrđalog, te zagađenog, zahrđalog i potom očišćenog nehrđajućeg čelika AISI 304 u 3,5 % NaCl-u u Nyquistovom prikazu (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)



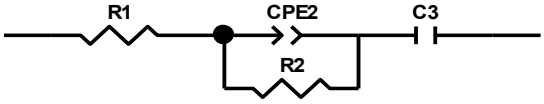
Slika 2. Impedencijske krivulje željeznim česticma zagađenog i zahrđalog te zagađenog, zahrđalog i potom očišćenog nehrđajućeg čelika AISI 304 u 3,5 % NaCl-u Bodeovom prikazu (simboli – eksperimentalni podaci, linije – rezultati dobiveni iz modela)

Spektri uzoraka mogu se opisati ekvivalentnim električnim krugovima prikazanim na slici 3. Sa slike 1 i slike 2, vidi se da se sustavi znatno razlikuju, odnosno da uzorak očišćen mimoza taninom ima veći otpor pri istosmjernoj struji nego zagađeni i neočišćeni uzorak, a pločice čišćene limunskom kiselinom i nitratnom kiselinom imaju beskonačan otpor pri istosmjetnoj struji, jer ekvivalentni krug završava s kapacitetom kroz koji ne može proći istosmjerna struja. To znači da je korozijska otpornost površina očišćenih limunskom i nitratnom kiselinom jako dobra u odnosu na zagađenu i neočišćenu povšinu. Također je vidljivo da je fazni kut uzorka tretiranog s nitratnom kiselinom teži u veću vrijednosti pri niskim frekencijam, u odnosu na uzorak tretiran sa limunskom kiselinom, što ukazuje na bolje izolacijsko svojstvo pasivnog sloja, odnosno na bolju pasivaciju uzorka u nitratnoj kiselini.

a)



b)



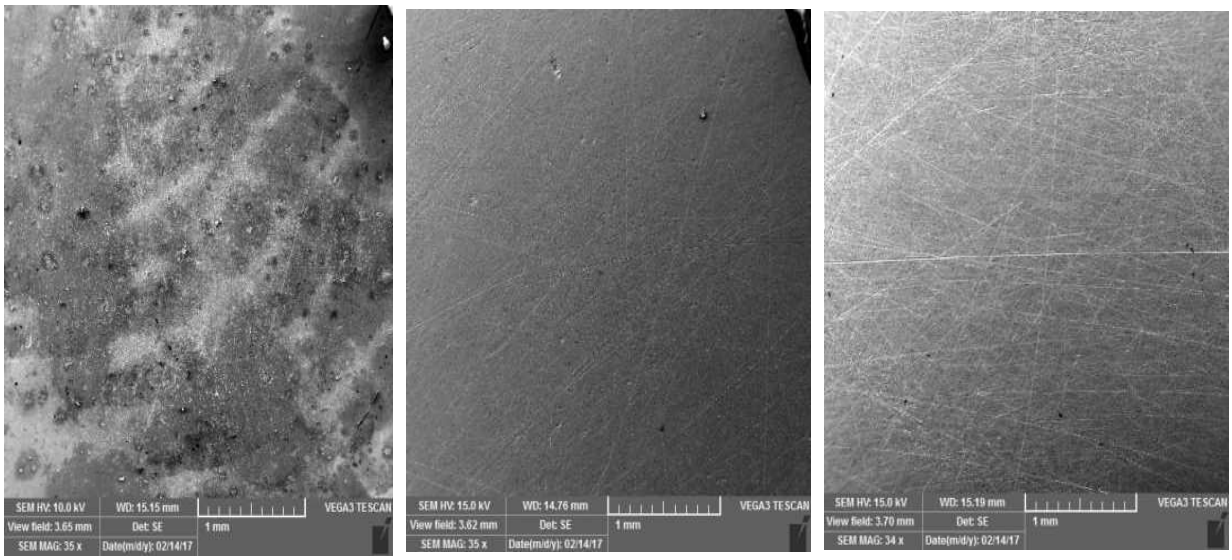
Slika 3. Elektrohemijski električni krugovi korišteni za fitanje impendancijske krive

U tablici 2, prikazane su vrijednosti elemenata ekvivalentnih krugova s rezultatima fita impedancijskih krivulja.

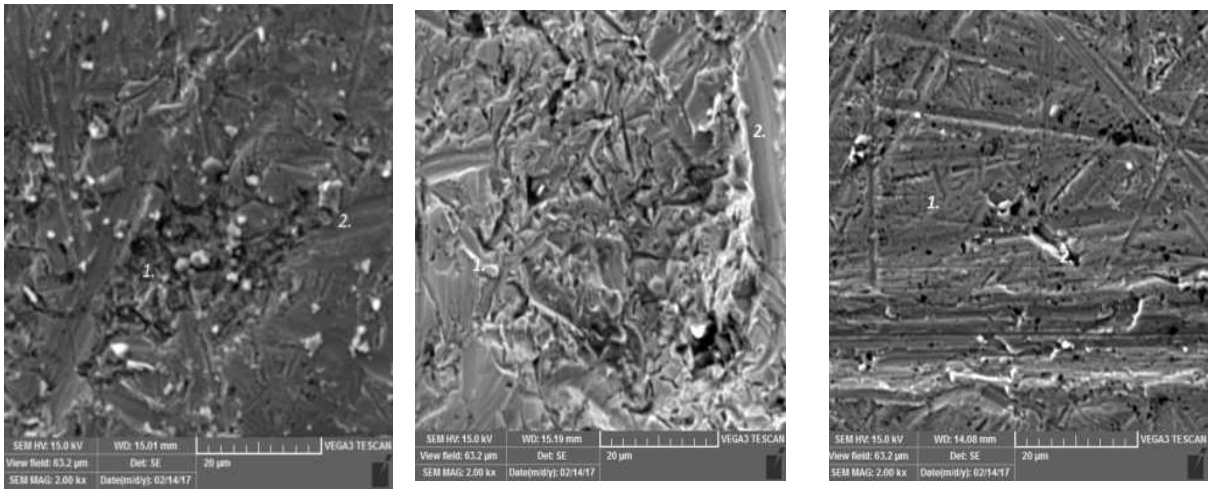
Tabela 2. Vrijednosti elemenata ekvivalentnih krugova slike 3. s rezultatima fita impedancijskih krivulja

Parametar/Sustav	**3,5% NaCl(1)**	**Mimosa(1)**	**Limunska(2)**	**Nitratna(2)**
R_1/Ω	7,898	9,683	6,878	5,369
$C_2/\mu F$	119,72	278,55	239,29	208,48
n_2	0,68046	0,8148	0,89035	0,90963
R_2/Ω	4,837	17381	127430	89943
$C_3/\mu F$	2181,85	639,54	1150,8	129,15
n_3	0,86642	1	-	-
$R_3/\ \Omega$	11305	4550	-	-
R_{DC}	1139,84	21931	∞	∞

Morfologija površine nehrđajućeg čelika nakon zagađenja i hrđanja u NaCl-u, te nakon čišćenja limunskom i nitratnom kiselinom, snimljena je elektronskim mikroskopom, i prikazana na slici 4.



a) 3,5 % NaCl b) 7,5 % Limunska kiselina c)HNO_3



d) 3,5 % NaCl e) 7,5 % Limunska kiselina f) HNO_3

Slika 4. Nehrđajući čelik prije i nakon čišćenja s limunskom i nitratnom kiselinom pod uvećanjem od 35 i 1000×.

Analizom SEM slika uočava se da je površina zagađenog nehrđajućeg čelika izloženog otopini 3,5 % otopini NaCl-a na pojedinim mjestima oštećena, dok je tretirani zagađeni AISI 304 u 7,5 % limunskoj kiselini i HNO_3 otopini relativno glatke površine. U tablici 2, prikazana je analiza dijelova površine spektroskopijom karakterističnog rentgenskog zračenja (EDX) kroz maseni udio Fe i Cr.

Tablica 2. EDX analiza dijelova površine nehrđajućeg čelika

Tačka	Udio Fe (mas %)	Udio Cr (mas %)
1. 3 % NaCl	50,2	12,5
2. 3 % Nacl	51,3	13,8
1. Limunska kiselina	56,9	14,7
2. Limunska kiselina	66,8	16,5
1. HNO_3	53,4	14,4
2. HNO_3	54,8	13,6

Ukoliko uporedimo nominalni omjer udjela Fe/Cr u čeliku AISI 304, vidi se da urađena analiza potvrđuje sličan sastav sa nešto manjim udjelom kroma na uzorku koji je bio izložen samo djelovanju 3,5 % NaCl. SEM i EDX analiza površine uzoraka potvrđuju rezultate dobivene metodom elktrokemijske impedancijske spektroskopije tj. limunska kiselina u koncentraciji od 7,5 % (t= 25 ^{0}C, ῖ = 60 min) može učinkovito očistiti nehrđajući čelik, a da nije opasna po okoliš za razliku od HNO_3.

ZAKLJUČAK

Postupak čišćenja površine nehrđajućeg čelika AISI 304 otopinom limunske kiseline moguće je primijeniti na nezahrđale realne predmete onečišćene željeznim česticama, kao i na one na kojima je već nastupila korozija. Primjenom ove tehnologije čišćenja otopinom limunske kiseline moguće je i već zahrđalim predmetima vratiti njihov originalni izgled i tržišnu vrijednost. Ovakav proces čišćenja nehrđajućeg čelika otopinom limunske kiseline omogućuje pouzdanu primjenu i zahtjeva manje sigurnosne mjere nego postupak baziran na nitratnoj kiselini. To je ekološki i ekonomski prihvatljiv tehnološki postupak te je kao takav dobra, ako ne i bolja zamjena za ekološki i zdravstveno izrazito rizičan te vrlo skup tehnološki postupak čišćenja otopinom nitratne kiseline.

Korozijskim ispitivanjima je dokazano da postupak čišćenja otopinom limunske kiseline pod istraživanim uvijetima nema negativan efekt na pasivnost nehrđajućeg čelika.

LITERATURA:

[1] Martinez, S. Postupak elektrokemijskog optimiranja procesa čišćenja nehrđajućeg čelika limunskom kiselinom, 2011.

[2] Standard Practice for Cleaning, Descaling, and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipment, and Systems, Designation: A380–06, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, United States, 2006, str. 1-13.

[3] Kremer, L., Improvements in passivation using citric acid formulations, Stellar Solutions Inc, Algonquin, Illinois, USA, 2006, str. 20, 24, 26.

[4] Gaydos, S. P., Passivation of Aerospace Stainless Steel Parts with Citric Acid Solutions, The Boeing Company, St. Louis, Missouri, USA, str. 1-12.

[5] Kožuh, S., Specijalni čelici, Metalurški fakultet sveučilišta u Zagrebu, 2010, str. 58-71.

[6] Stephen P.Gaydos, Passivation of Aerospace Stainless Steel Parts with Citric Acid Aolutions, The Boeing Company St. Louis, Missouri, USA 1- 12 pg.

[7] Pattie L. Lewis, Dr.. Mark Kolody, Jerry Curran, Alternative to Nitric Acid Passivation of Stainless Steel Alloys, U.S.A., 1 – 5 pg.

[8] http://www.parrinst.com/wpcontent/uploads/downloads/2011/07/Parr_Stainless-Steels-Corrosion-Info.pdf dostupno 01.09.2017.

[9] https://www.google.ba/?gws_rd=ssl#q=Corrosion+of+316L+stainless+steel+in+seawater+by+Prof+Em+Dr+Ir+J+Defrancq+-+KREVIS dostupno 02.08.2017.

[10] https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20110001362.pdf dostupno 02.08.2017.

[11] http://www.outokumpu.com/sitecollectiondocuments/outokumpu-stainless-steel-handbook.pdf dostupno 01.08.2017.

ZAŠTITA IZMJENJIVAČA TOPLINE OD KOROZIJE

CORROSION PROTECTION OF HEAT EXCHANGERS

Ivan Strelar

ISEA d.o.o., Dedici 47, Zagreb, Croatia

Sažetak

Kompozitni reparaturni materijali i epoksidni premazi koriste se za sanaciju i zaštitu izmjenjivača topline, oštećenih erozivnim i korozivnim djelovanjima. To su dijelovi cijevi izmjenjivača, spremnici vode, razdjelnici i poklopci. Belzona epoksidni proizvodi, kod kojih se kemijska reakcija odvija iznimno brzo i na temperaturi okoline, omogućuju njihovu primjenu na licu mjesta. Time se minimizira vrijeme zastoja potrebno za izvođenje zahvata, a ujedno se postiže dugotrajna zaštita od erozije i korozije. Ovi proizvodi su izuzetni električki izolatori, što sprečava pojavu galvanske korozije, međusobnom izolacijom različitih metala. Proizvodi otporni na visoke temperature, poput Belzone 1511 (Super HT-Metal), mogu se primjenjivati na izmjenjivačima topline, koji su izloženi temperaturama sve do 150°C. Također, postoje i drugi Belzona specijalni premazi, koji su otporni na niz drugih utjecaja poput kemikalija, erozije, kavitacije, kao i na kombinacije tih utjecaja. Belzona ima prikladno rješenje za gotovo sve uvjete kojima izmjenjivači topline mogu biti izloženi. Kada je riječ o reparaturnim proizvodima, bitno je naglasiti da su oni također predviđeni za zaštitno premazivanje s ciljem postizanja dugotrajne zaštite od erozije i korozije. Ovaj rad detaljno opisuje tehnološke podloge, projekte i praktičnu primjenu Belzona proizvoda, dokazujući njenu učinkovitost za dugotrajnu zaštitu izmjenjivača topline. Autor će predstaviti vlastito praktično iskustvo na projektu realiziranom u Nuklearnoj elektrani Krško, tijekom listopada 2016. godine, kao i na nekoliko drugih specifičnih projekata realiziranih u raznim industrijama. U svim opisanim slučajevima, dokazana je učinkovitost i ekonomičnost primjene kompozitnih reparaturnih materijala i zaštitnih premaza.

Ključne riječi: *zaštita od korozije, izmjenjivači topline*

Corresponding author: Ivan Strelar, ivan@belzona.hr

Abstract

Solvent-free metal repair composites and epoxy coatings are used for repair and protection of heat exchangers damaged by erosion and corrosion on areas such as tube sheets, water boxes, division bars and end covers. Belzona cold-curing epoxy products allow for rapid, in-situ application minimising downtime whilst providing long-term erosion and corrosion protection. These materials are excellent electrical insulators, which enables them to prevent galvanic corrosion by isolating the dissimilar metals used in heat exchangers. A high temperature resistant materials such as Belzona 1511 (Super HT-Metal) that can be used to rebuild heat exchangers operating at the temperatures up to 150°C (302°F). Other specialist coatings incorporating chemical, high temperature, erosion and cavitation resistance or a combination of these properties ensure Belzona has a solution for almost all service conditions. Metal repair composites are designed to be coated with a wide range of Belzona epoxy coatings to achieve long-term erosion and corrosion protection. This paper describes in details Method statement, Design and application of Belzona materials as prooven tehnology for long term protection of heat exchangers. Author will present his practical experiance performed in October 2016 in Nuclear Power Plant Krsko, Slovenia, and some specific industry references using composite materials as viable and cost saving know-how.

Keywords*: corrosion protection, heat exchangers*

1. KOROZIJA I ZAŠTITA IZMJENIVAČA TOPLINE

Sve vrste izmjenjivača topline izloženi su jednoj ili više formi korozije koja ugrožava njihov integritet, trajnost i učinkovitost. Kvalitetno i pravovremeno održavanje optočne površine izmjenjivača kao i produženje vijeka trajanja ima značaj budući da se redovito radi o elementima visoke vrijednosti. Korozijski procesi unutar izmjenjivača topline odvijaju se ovisno o kombinaciji materijala od čega su izrađeni izmjenjivači, vrsti i čistoći medija koji je u optoku, razlikama temperatura, toplinskoj ekspanziji itd. Kod cijevnih izmjenjivača plašt i poklopci su najčešće od čeličnog lima, a cijevi od obojenih metala čime se ostvaruju uvjeti elektrokorozije i naslaga željeznog oksida čime se smanjuje ukupna učinkovitost izmjenjivača. Pumpe su sastavni dio svakog optočnog sistema s izmjenjivačima i u nihovoj neučinkovitosti raspolažemo s velikom količinom“obnovljive“ energije. Primjeri oštećenja prikazani su slikama 1 do 4.



Slika 1. Pokrov izmjenjivača



Slika 2. Korodirana čelična cijevna ploča

Primjeri korozije i abrazije brojni su i smanjuju pouzdanost i učinkovitost izmjenjivača. Redovne kontrole, čišćenja kao i mjerenja ulaznih i izlaznih parametara određuju učestalost i izbor načina reparacije ili sanacije. Svako odlaganje sanacije može uzrokovati višestruke i nepovratne troškove ili zamjenu izmjenjivača.

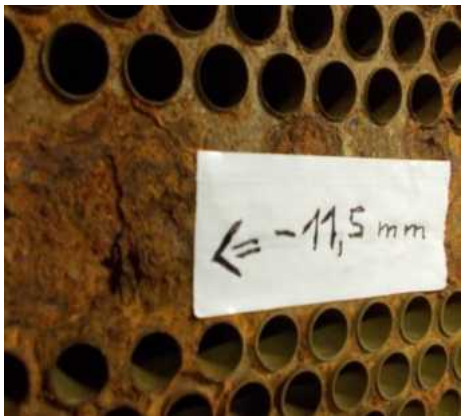
Najvažniji uzroci intenzivne korozje ili erozije u izmjenjivačima su nepoznavanje kemijskog sastava fluida i izbor materijala za određeni medij te uvjeta promjene pogona. Projektiranje i izbor rješenja izmjenjivača i ostalih elemenata sistema redovito su posao za procesne inženjere s iskustvom na koroziji i eroziji.

Dosadašnje konvencionalne tehnologije reparacija kao što su tvrda lemljenja, uprešavanja ili zamjene cijevnih registara zahtjevaju dugotrajni zastoj pogona i ostavljaju problem korozije.

Novije tehnologije ubacivanja specijalnih tankostjenih cijevnih umetaka i sanacija cijevnih stijena s kompozitnim materijalima Belzona daju vrhunske rezultate u smajenju vremena sanacije i dugotrajnosti zaštićene površine.



Slika 3. Korodirana razdjelna stijena i plašt



Slika 4. Korodirana ploča do dubine 11,5 mm

Tehnoligije ispitivanja i kontrole izmjenjivača određene su normama i uputama od strane proizvođaća opreme. Održavanje predviđa redovito čišćenje optočne površine. U slučaju korozije obavljaju se NDT mjerenja preostale debljine stijenki cijevi, plašta, pokrova i cijevne ploče. To je značajno kako bi se ustanovila brzina korozije ili erozije na oštećenim segmentima i procjenio preostali vijek trajanja i otkrila kritična mjesta. Ispitivanja su prikazana na slikama 5 do 7.



Slika 5. Mjerenje sadržaja klorida na površini



Slika 6. Ispitivanje adhezije kompozitnog spoja rezultati Pull-Off test od 9,5 do 13,5 MPa



Slika 7. Ispitivanje spoja čepa na pritisak 25

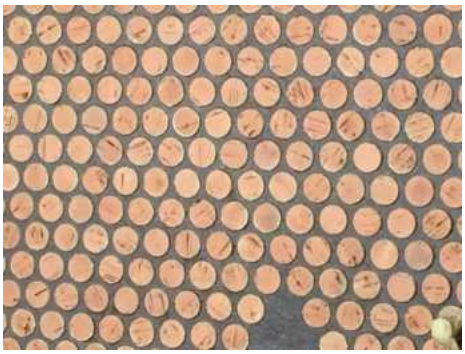
PRIMJER: POSTUPAK SANACIJE KORODIRANE CIJEVNE STIJENE IZMJENJIVAČA
ukupno 3600 cijevi s dvije strane obavljena sanacija za 48 h

Kompozitni materijal: kit Belzona 1511 i premaz Belzona 1391T

Postupak sanacije je prikazan slikama 8 do 11.



Slika 8. Pluteni čepovi- pjeskarenje i kitanje



Slika 9. Čepovi nakon izravnavanja



Slika 10. Završna reparirana površina cijevne stijene
kit Belzona 1511



Slika 11. Izolacija i zaštIta – materijal od 1 do13 mm
Dva sloja premaza Belzona 1391T od 750 µm

2. EKONOMIČNOST SANACIJA IZMJENJIVAČA S KOMPOZITNIM MATERIJALIMA

Dosdašnja iskustva u svijetu i kod nas pokazuju da je gotovo svaka reparacija izmjenjivača s kompozitnim materijalima višestruko isplativa jer :

- Eliminira galvansku koroziju.
- Smanjuje vrijeme zastoja pogona.
- Eliminira potrebu toplinskog postupka – zavarivanje.
- Osigurava visokotemperaturnu otpornost do 200 °C.
- Produžava vijek trajanja izmjenjivača.

3. ZAKLJUČAK

Optimizacija svih elemenata optočnih sistema kao što su pumpe, cjevovodi, izmjenjivači koji su pod utjecajem korozionih procesa imaju neopravdane energetske gubitke ako ih ne održavamo preventivno i na to najbolji način. Kod većine održavatelja opreme rijetki su primjeri monitoringa i mjerenja razlike pogonskih uvjeta procesa u vremenskim intervalima kako bi se evidentirale razlike u toplinskoj karakteristici ulaznih i izlaznih parametara.

Raspoložive današnje tehnologije monitoringa, raspoznavanja vrste korozije i erozije i primjeri sličnih slučajeva daju nam dovoljno alata za dobru praksu pouzdanog i učinkovitog pogona.

Primjerom sanacije cijevne stijene s kompozitnim materijalima Belzona sanirano je preko 5000 izmjenjivača u svijetu koji su u uspješnom radu.

LITERATURA

I. Strelar: Premazi za reparaturu metalnih konstrukcija, Zbornik referata seminara „Zaštita od korozije primjenom premaza“, FSB/Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, Zagreb, 2012.

MEHANIČKA POSTOJANOST CMYK UV INKJET PREMAZA IZVRŠENOG CROSS CUT METODOM UZ PRIMJENU SLIKOVNE ANALIZE

MECHANICAL PERSISTENCE CMYK UV INKJET COATING ACHIEVE WITH CROSS CUT METHOD AND APPLY IMAGE ANALYSIS

Igor Majnarić[1], Iva Štukar[1], Vesna Alar[2], Ivan Stojanović[2]
[1] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Hrvatska
[2] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb, Hrvatska

Sažetak

Današnjom UV Inkjet tehnologijom tiska omogućena je alternativa otiskivanja limenih proizvoda. U ovom radu pokazati će se kolika je mehanička čvrstoća otisaka na metalnim čepovima otisnutih tehnikom Inkjeta sa tri različita stroja. Sukladno tome, otisci će se prvenstveno podvrgnuti denzitometrijskim mjerenjima, a nakon toga i mehaničkom oštećenju. Denzitometrijska kontrola provedena je kako bi se utvrdila kvaliteta otisnutih tonova, te su izrađene krivulje reprodukcije. Iz dobivenih krivulja vidljivo je kako je reprodukcija na Rolandu nešto tamnija, dok su otisci dobiveni Durst strojem najumjereniji. Kako bi se odredila razlika između Inkjet UV sušećih bojila izvršena je međusobna komparacijska kolorimetrijska analiza. Iz promatranja njihovih različitosti, utvrđeno je da nema pravilnosti između otisaka, te se svaki ponaša zasebno. Svi otisci su podvrgnuti mehaničkom oštećenju, tj. provedeno je ispitivanje Cross Cut testa. Ispitivanje je pokazalo kako su otisci izuzetno stabilni na metalnoj podlozi, te su njihova oštećenja nakon ispitivanja minimalna. Slikovnom analizom uzoraka potvrđeni su vizualni rezultati i oni daju veću preciznost pri određivanju oštećenja površine.

Ključne riječi: *Cross cut, Inkjet, UV sušeća bojila, metalna podloga, slikovna analiza.*

Abstract

With today's UV Inkjet printing technology it has been enabled alternative of printing on metal surfaces. In this work it has been shown how strong are the prints on metal caps printed with Inkjet technology with three different machines. Accordingly, the prints are primarily subjected to densitometric and spectrophotometric measurements, and then the mechanical damage. Densitometric control was conducted to determine the quality of the print. From the resulting curve it has been showed that the reproduction at Roland is more darker, while the prints obtained with Durst machine are the most moderate. In order to determine the difference between Inkjet UV inks it has been made mutual comparison colorimetric analysis. From observation of these differences, it was found that no regularity between prints. All prints are subjected to mechanical damage. Specifically, the study was carried out with cross cut test of the prints. Test showed that the prints are extremely stable on a metal substrate, and their damage after testing is minimum. The image analysis of the samples confirmed the visual results and they give more precision in calculation surface damage.

Keywords: *Cross cut, Inkjet, UV curing ink, metal substrates, image analysis*

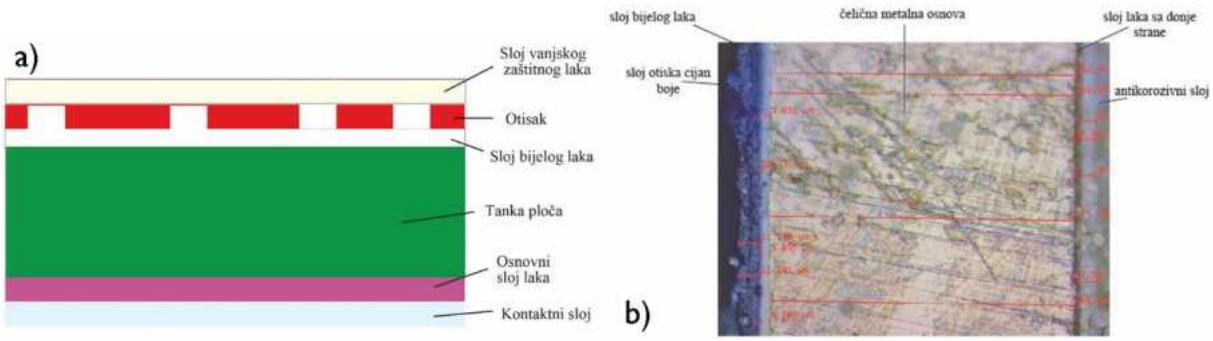
Corresponding author: Robert Stupičić, robert.stupicic@uljanik.hr

1. TEORIJSKI DIO

1.1. Metalna ambalaža

Metalna ambalaža, može zadovoljiti sve funkcionalne skupine ambalaže. Samim time razlikujemo***: a) primarnu ambalažu*** (u kontaktu je s proizvodom, čuva ga i omogućuje njegovo korištenje ili konzumaciju); ***b) sekundarnu ambalažu*** (izvodi pakiranje i objedinjavanje više jedinica primarne ambalaže te ima funkciju prodaje, promocije i zaštite); ***c) tercijarnu ambalažu*** (slučaj transportne ambalaže koja podrazumjeva kontejnere, bačve i kante). Sa stanovišta grafičke industrije najzanimljivija je primarna ambalaža, jer osim što ispunjava zaštitnu ulogu, ona je i u direktnom doticaju s proizvodom i omogućava njegovo korištenje. Prodajna odnosno estetska ulogu je važna zahtijeva i kvalitetan tisak na metal.

Osnovni materijali za izradu metalne ambalaže su *bijeli lim* (čelični lim presvučen slojem kositra debljine 0,00025 mm, kako bi se spriječila korozija), *aluminijski lim*, *elektrokromirani čelični lim* (ECCS) i *pocinčani čelični* lim. Današnja potreba bijelog lima lagano opada dok raste zahtjev za aluminijskim limom. Pod bijelim limom često se podrazumijeva lim presvučen niklom, kromom ili cinkom. Novi trend je da se metalni materijali laminiraju s različitim plastičnim masama, koje pružaju bolju zaštitu, a pogodnije su i kao tiskovne podloge. Laminatima se tako debljina metala svodi na minimum te u konačnici iznosi oko 0,1 mm.[1] Kako bi se mogle otisnuti, metalne ploče moraju se izrezati u odgovarajuće dimenzije koje nesmiju biti veće od 1200 mm po širini i 1000 mm po dužini.[2] Klasičan presjek otisnute metalne ploče za izradu ambalaže prikazan je na slici 1.



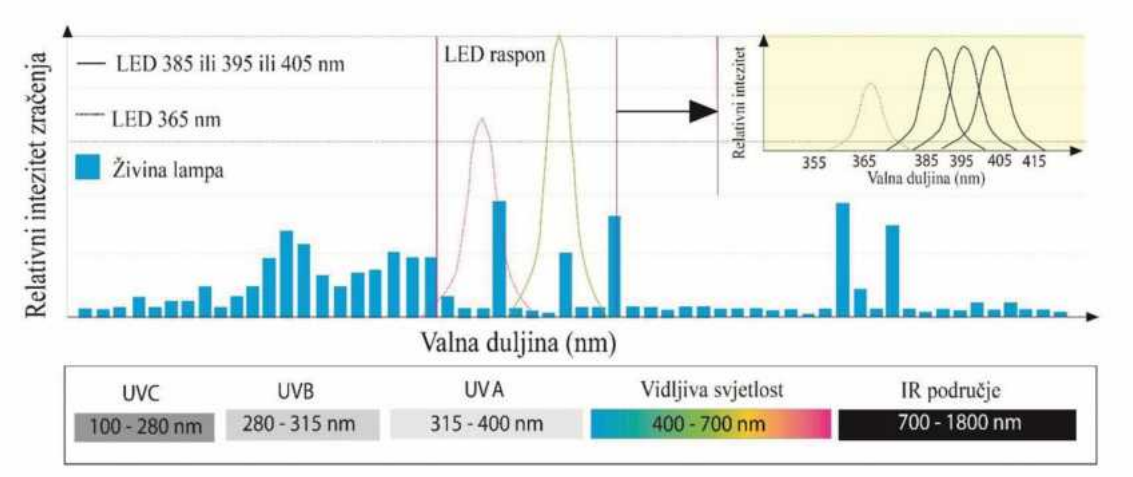
Slika 1: Presjek otisnute metalne ploče za potrebu prehrambene ambalaže: a) prikaz nanešenih slojeva na metalnoj limenci; b) fotogafija presjeka otiska uvećana 200x

1.2. Inkjet boje za otiskivanje na metal

Inkjet tehnika tiska podrazumijeva NIP tiskarske sustave otiskivanja kod kojih se tekuća boja u obliku kapljice izbacuje pomoću mlaznica na tiskovnu podlogu.[3] Inkjet tehnike otiskivanja osnovno dijelimo na dvije osnovne kategorije: kontinuirani Inkjet i diskontinuirani ili DOD (eng. Drop on Demand – kapljica na zahtjev) Inkjet. Kod kontinuiranog Inkjeta razlikujemo sustave binarnog i višestrukog skretanja kapljica, dok kod DOD Inkjeta postoje tri različita načina formiranja kapljica: piezo Inkjet, termalni Inkjet te elektrostatski Inkjet.[4]

Za potrebe otiskivanja na metale obavezno se koristi pezo Inkjet tiskarski strojevi koji koriste brzosušeće UV Inkjet boje. Da bi se boja trenutno osušila otisak je potrebno

izložiti UV zračenju (UV živinim lampama ili UV LED lampama). UV izvori se nalaze u samom tiskarskom stroju, te aktiviraju Inkjet boju kada ona dođe na površinu tiskovne podloge. Djelovanjem UV elektromagnetskog zračenja započinje proces polimerizacije unutar otisnutog sloja boje (aktivacija fotoinicijatora). Iako se najdjelotvornijim pokazalo elektromagnetsko zračenje između 200 nm i 380 nm, na fotoinicijatore će djelovati točno podešena valna duljina.[5] Zbog toga je i napravljena dodatna podjela UV inkjeta na: strojeve koji suše u UV područje A (od 315 do 380 nm), strojeve koji suše u UV područje B (od 280 do 315 nm) i strojeve koji suše u UV područje C (od 200 do 280 nm). Spektar tipičnih lampi koji emitiraju u UV području prikazan je na slici 2.



Slika 2: Spektar zračenja tipičnih UV izvora

Zbog svjeg kompleksnog sušenja UV Inkjet boje su složenog sastava. Tipični sastav je: sljedećih komponenti: pigmenti (15-20%), prepolimeri (20-35%), ponomeri i oligomeri (10-25%), fotoinicijatori (5-10%) i dodaci (1-5%). Jedna od važnijih komponenti u UV boji su fotoinicijatori. Fotoinicijatora postoji više vrsta i u tiskarske boje se dodaju ovisno o primjenjenom izvoru sušenja. Njihova uloga je da nakon apsorpcije UV svjetlosti započnu sa polimerizacijskim procesom. Pritom oni moraju biti usuglašeni sa pigmentima i njihovim oksidacijskim reakcijama. Fotoinicijatori koji se najčešće koriste su: benzil dimetil ketal, 2-hidroksi-metil-1 fenil propan, hidroksicikloheksafenil-keton.[6] Sušenje započinje kratkim izlaganjem tiskarske boje UV zračenju. Na taj način se fotoinicijatori (koji su raspršeni u tekućoj tiskarskoj boji) pobuđuju i transformiraju u slobodne radikale. Slobodni radikali su reaktivni atomi ili molekule koji su prihvatili oslobođene elektrone. Upravo ti slobodni radikali započinju proces polimerizacije međusobno se umrežavajući. Na kraju tog procesa čestice pigmenta ostaju zarobljene u toj strukturi i apsolutno fiksirane za tiskovnu podlogu. Vezivo u Inkjet boji je predstavljeno u obliku oligomera ili monomera je također jednolično raspršeno unutar UV boje. Polimeriziran otisak tako je u potpunosti ravan i gladak te otporan na otiranje (razina mehaničkog oštećenja je mala).[7]

1.3. Cros-cut ispitivanje mehaničkih svojstava metalnih otisaka

Osim kvalitete obojenja otisaka, vrlo je važna i njegova otpornost na otiranje. To znači da će dovoljno dobro prihvaćeno bojilo omogućiti dugotrajno korištenje. Dvije često korištene metode ispitavanja kvalitete nanašanja Inkjet bojila na metalne podloge su: Cross cut test i metoda rotacijskog otiranja. Cross cut test metoda se primjenjuje za testiranje premaza na krutim tiskovnim podlogama i izvodi se tako da šest paralelno poredanih oštrih sječiva prolaze po podlozi, te samim time ostavljaju žlijebove na podlozi. Cross-Cut test setovi su dostupni u dvije različite verzije oštrica; multi-cut

oštrica sa 6 sječivih rubova i one-cut oštrica sa samo jednim sječivim rubom. Rubovi su međusobno udaljeni od 1 do 2 mm što formira uniforman uzorak. Cross-Cut test oštrice izrađene su od legure kaljenog čelika. Noževi su ciljano dizajnirani za dugotrajno zadržavanje oštrine sječiva kako bi se smanjila učestalost zamjene oštrica. Rezultati Cross-Cut testa se evaluiraju prema određenoj shemi koja je zasnovana na vizualnoj procijeni količine bojila koja se odvojila od tiskovne podloge. U slučaju sumnje u ispravnost količine odvajanja bojila, upotrebljava se četka ili adhezivna traka kako bi se očistili zaostali dijelovi bojila. Za definiranje konačnih rezultata, uzorak se dodatno izlaže samoljepljivoj traci koja dodatno uklanja oštećene površine.[8] Ovisno o oštećenju, otisci se vizualno rangiraju u pet kategorija (slika 3).

Ocjena	Opis	Primjer
0	Rubovi reza su potpuno glatki, nema naznaka deformacije	
1	Primjećuju se male mrlje na križanjima rezova. Nije oštećeno više od 5%	
2	Otisak je oštećen uz rubove reza. Oštećenja su veća od 5%, ali manja od 15%	
3	Kvadrati između rezova su oštećeni u većoj mjeri. Oštećenje je veće od 15%, ali manje od 35%	
4	Gotovi cijeli kvadrati između rezova su oštećeni. Oštećenje je veće od 35%, ali manje od 65%	
5	Bilo koji oblik oštećenja koji ne spada pod ocjenu 4	

Slika 3: Moguće cjene cross-cut metode temeljene na vizualnoj procjeni oštećenja

Ovakva metoda vrlo je nepouzdana i ovisna je o subjektivnom dojmu promatraća koji je analizirao oštećenu površinu. Da bi se to unificiralo potrebno je primjeniti metodu slikovne analize koja se temelji na digitalizaciji otisaka (pretvaranja u bitmapiranu crno-bijelo sliku). Pri toj translaciji važnu ulogu igra obojenje uzorka i procedura transfer slike iz višetonske u jednotonsku. Također bitan faktora je i definicija praga osjetljivosti tonova u analiziranoj slici. Stoga cilj ovoga rada je odrediti metodu izračuna površine oštećene slike neovisno o obojenju uzorka. Na temelju površine oštećenja i idealne oštećenog uzorka (digitalni etalonski uzorak) moguće je utvrditi finalnu površinsku pokrivenost oštećenja. [9]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

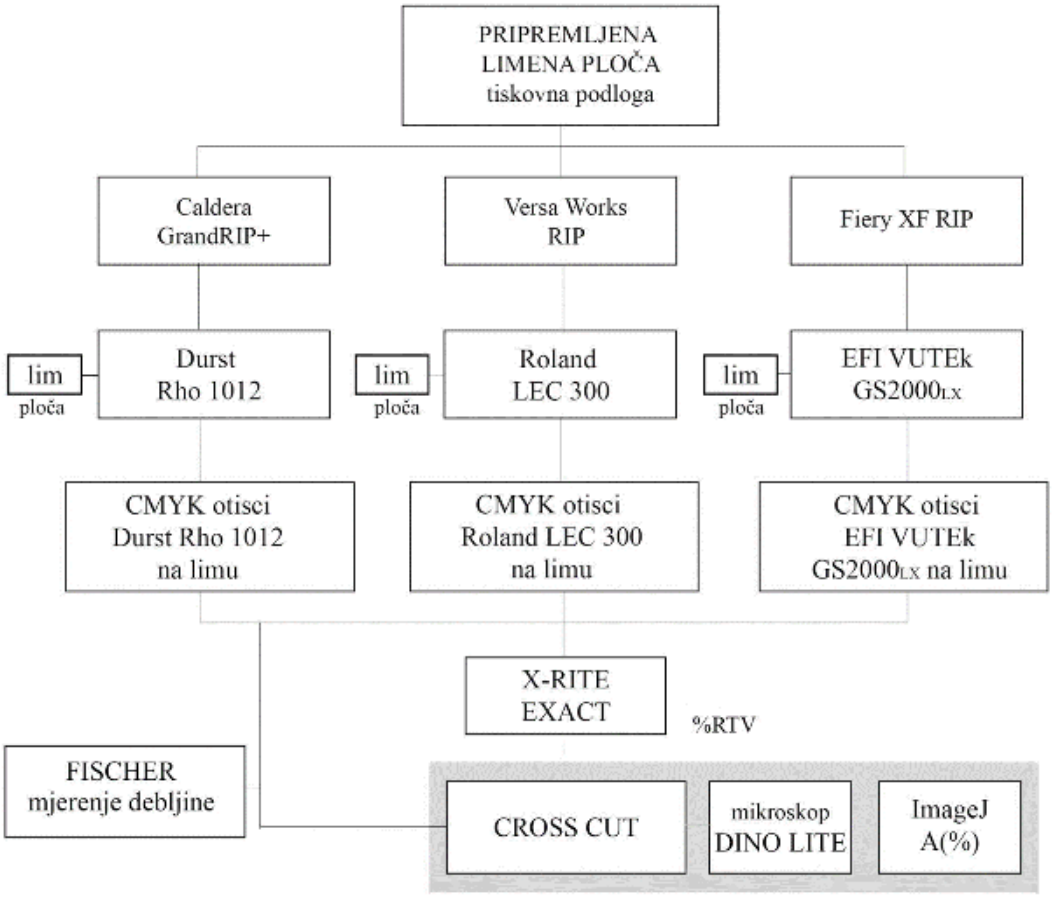
U prvoj fazi rada, izrađen je testni uzorak u programu Adobe Illustrator. Digitalno izrađeni uzorci su i multiplicirani tako da primjerci poklopaca sadržavaju CMYK raspon boja. Dodatno su otisnuti i poklopci punog tona procesnih boja s ciljem izvođenja Crosscut testa. Specijalno izrađeni PDF file je nakon toga obrađen u RIP-u Roland Versa Work pri čemu je primjenjen profil za ispis Euroscale Coated. Tako pripremljen file otisnut je u tiskarskom stroju Roland LEC 300 koji primjenjuje LED UV Inkjet boju.

Tiskovna podloga bila je polupripremljena čelična ploča debljine 160 μm koja je sa poleđine obrađena sa zaštitnim lakom (10 μm) i bijelim lakom na vršnoj površini (5 μm).

Na identičnu podlogu otiskivano je sa još dvije tvorničke Inkjet boje, Rho Pop Plus Ink i EFI VUTEk GS 3M™ Premium UV Ink. One su otisnute uz identičan profil na strojevima Durst Rho 1012 i EFI VUTEk GS2000LX (Caldera GrandRIP+ i Fiery XF RIP)

Otiskivanjem je tako dobiveno trideset i dva različita uzorka na tri različita stroja. Nakon otiskivanja uzorci su mjereni denzitometrijski, pri čemu je svako mjerenje (za svaku boju) ponovljeno pet puta. Dvodimenzionalni grafovi generirani su pomoću programa OriginPro 8., iz čega je napravljena krivulja reprodukcije. Debljina nanosa otisnutih boja određena je uređajem Fischer Dualscope FMP 40 koji koristi nerazarajuću magnetsko induktivnu metodu temeljenim na vrtložnim strujama (pogodan za mjerenje metalnih tiskovnih podloga).

Dodatno je istražena kvaliteta vezivanja boje za tiskovnu podlogu. Pritom se primijenio tester BYK 5122 za Cross-cut test. Nakon provedenog testa uzorci su očišćeni i podvrgnuti čupanju selotejp traka testom (proizvođača TESA). Rezultati mehaničkih oštećenja slikani su mikroskopom Dinolite čije je povećanje iznosilo 60x. Analiza otiska izvršena je vizualnom ocjenom čiji su rezultati rangirani ocjenama od 1 do 5.



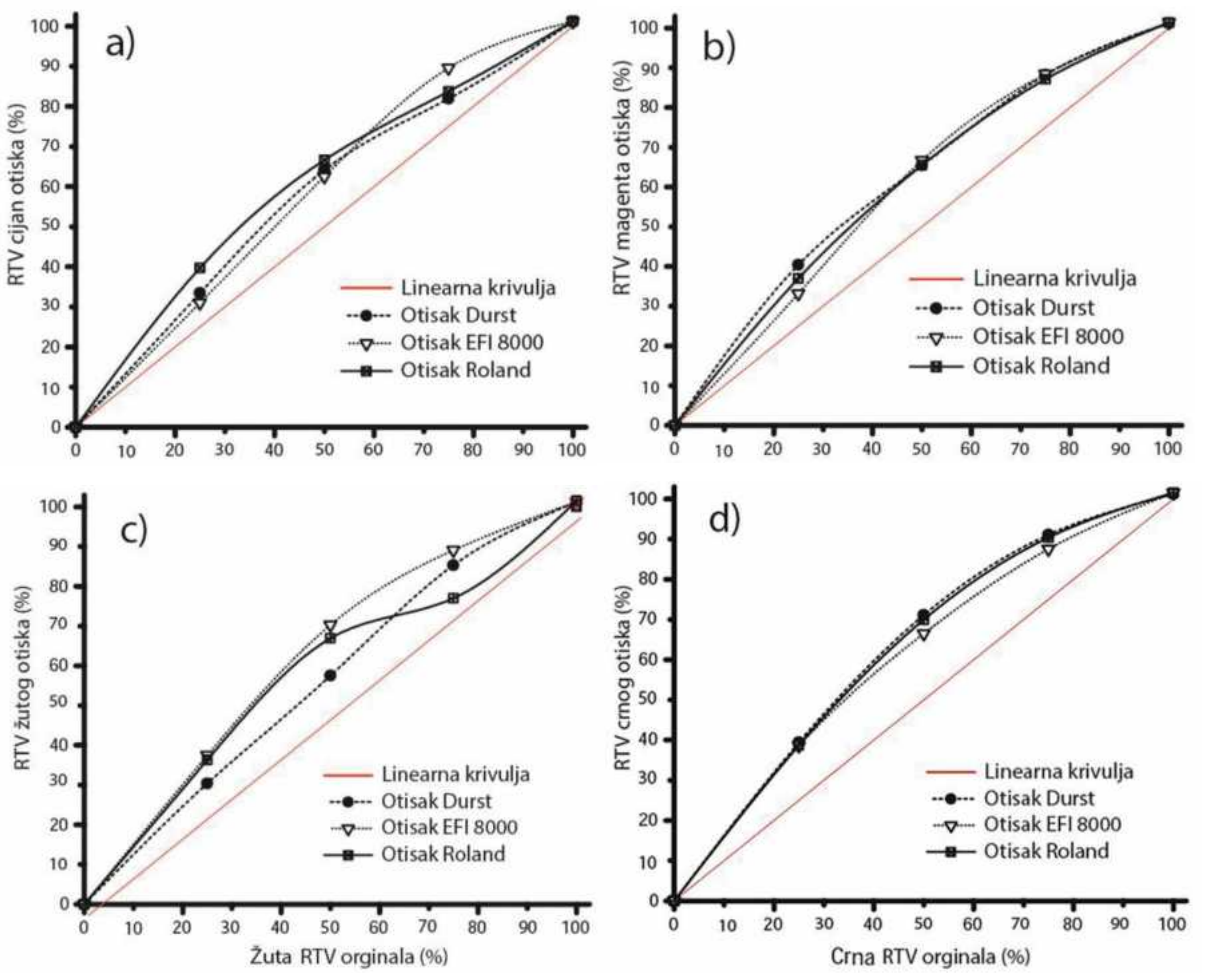
Slika 4: Shematski prikaz izvršenog eksperimenta

Za dobivanje prihvatljivih rezultata otiskivanja, izvršena je slikovna analiza, te je u programu ImageJ napravljen makros progam za izračun površinske pokrivenosti oštećenih uzoraka. Za to izračunavanje napravljena je CB etalonska slika uzoraka veličine 2,5 x 2,5 mm (puni ton). Svaka separacija međusobno je uspoređena s tom vrijednošću kako bi se dobio uvid u mehaničku otpornost otisaka. Također, prilikom uspoređivanja mehaničke kvalitete otisaka nastalih primjenom različitih tiskarskih strojeva, za svaku separaciju odabran je u programu ImageJ uvijek isti (najkontrasniji) kanal. Tako se za analizu CMY-a koristio zeleni kanal, a za crnu crveni kanal. Kanali su birani prema stupnju uočljivosti, odnosno kontrasta, te su uzimani oni koji su pokazivali najmanje okolnih nečistoća (refleksija otiska pod svijetlom mikroskopa). Za puni ton, (100% pokrivenosti površine) izmjerena je ukupna površina slike od 168,997 mm^2, te se od ukupne površine izračunavala površina oštećenja te njezin postotak pokrivenosti. Programiran makros programski kod aplikacije ImageJ bio je:

```
run("Set Scale...", "distance=300 known=25.42 pixel=1 unit=mm");
run("RGB Stack");
run("Stack to Images");
selectWindow("Green");
run("Make Binary");
selectWindow("Red");
run("Make Binary");
selectWindow("Blue");
run("Make Binary");
run("Set Measurements...", "area redirect=None decimal=2");
run("Analyze  Particles...",  "size=0-Infinity  circularity=0.00-1.00  show=Nothing
display clear summarize");
selectWindow("Red");
run("Analyze  Particles...",  "size=0-Infinity  circularity=0.00-1.00  show=Nothing
display clear summarize");
selectWindow("Green");
run("Analyze  Particles...",  "size=0-Infinity  circularity=0.00-1.00  show=Nothing
display clear summarize");
saveAs("Text", "/Users/imac1/Desktop/cross cut pvc/Summary puni ton.xls");
selectWindow("Red");
selectWindow("Blue");
selectWindow("Green");
selectWindow("Blue");
```

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Ovisno o odabranom Inkjet stroju za tisak, otisci mogu biti različitih kolornih i mehaničkih svojstava. U grafičkoj industriji za određivanje kvalitete otisaka često se koristi optička denzitometrija, odnosno konstruiranje krivulje reprodukcije. Pri tome se denzitometrijski mjere minimalno pet karakterističnih područja: tiskovna podloga, 25% RTV, 50% RTV, 75% RTV, 100% RTV (puni ton). Na slici 5. prikazane su krivulje reprodukcije za otisaka dobivenih na tri različita stroja: Roland VersaUV LEC-300, EFI VUTEk GS2000LX i Durst Rho 1012., bold.



Slika 5: Denzitometrijska mjerenja eksperimentalnih otisaka otisnutih na limu: a) cijan separacija, b) magenta separacija, c) žuta separacija, d) crna separacija

Kod svih kolornih separacija koje su otisnute na metalnoj podlozi zamjećuju se vidljive razlike u krivulji reprodukcije. Kod cijan otisaka, uočena je maksimalna devijacija svijetlih tonova od $\Delta Z_{25\%RTV} = 14,7$. Samim time je reprodukcija na Rolandu tamnija. Tamni rastertonski tonovi doživjeli su promjenu koja je najuočljivija kod EFI otisaka ($\Delta Z_{EFI\ 75\%RTV} = 14,6$).

Durst otisci su najujednačeniji, te se oni ponašaju najidealnije u odnosu na krivuljom reprodukcije. Krivulje reprodukcije magenta otisaka prikazane su na slici 5b. Na njima je vidljivo da su postignuti najujednačeniji rezultati, te da ne postoji veća razlika između tri odabrana stroja. Jedino odstupanje vidljivo je na području od 25% RTV gdje maksimalna razlika u prirastu iznosi $\Delta Z_{srednje} = 15,4$. Kod žute separacije najveći prirast RTV imat će EFI printer. On iznosi: $\Delta Z_{25\%RTV} = 11,3$; $\Delta Z_{50\%RTV} = 20,3$; $\Delta Z_{75\%RTV} = 14,1$. Najmanji prirast ostvarit će Inkjet stroj Durst. U odnosu na ostale reprodukcije, kod manje produktivnog Rolanda ponovno postoji nepravilnost. On u višetonskim vrijednostima gotovo nema prirasta ($\Delta Z_{75\%RTV} = 77,0$).Kod crnih kolornih separacija vidljive su minimalne razlike u prirastu kod svih strojeva. Pritom su uočeni maksimalni prirasti u sljedećim separacijama koje iznose $\Delta Z_{25\%EFI} = 13,6$; $\Delta Z_{50\%\ DURST} = 21,1$; $\Delta Z_{75\%\ ROLAND} = 15,4$.

Mehanička svojstva otisaka ovise o primjeni različitih formulacija bojila, tiskovnoj podlozi, te pripremnim procesima kojima se ta boja bolje povezuje za odabranu tiskovnu podlogu (lakiranje i laminacija). Kako bi utvrdili kvalitetu vezivanja boje za tiskovnu podlogu, proveden je Cross-cut test kojim se utvrđuje adhezija otisnute boje na tiskovnoj

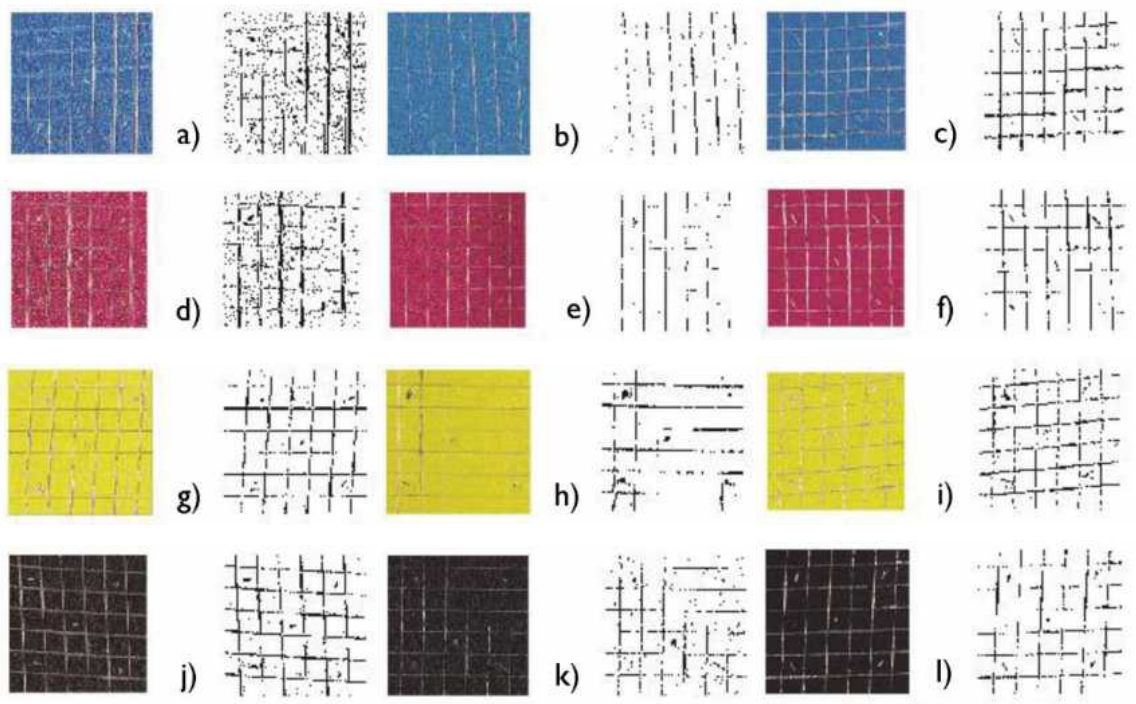
podlozi. Prethodno su izmjerene debljine nanosa boje na tiskovnu podlogu uređajem Fischer Dualscope FMP40. Za svaku boju mjerenje je provedeno 9 puta, nakon čega su izračunate srednje vrijednosti (tablica 1).

Tab. 1: Debljina ostvarenih nanosa Inkjet boje

Durst	***Izvršena mjerenja debljine nanosa***									**Sred. vrijednost**
	1.	**2.**	**3.**	**4.**	**5.**	**6.**	**7.**	**8.**	**9.**	
Cijan	12,6	13,3	9,4	9,8	10,4	10,4	12	8,7	9,7	**10,72**
Magenta	8,9	9,9	13,6	8,6	9,7	7,7	9,9	10,8	12	**10,12**
Žuta	7,5	7,2	10,7	13,6	7,7	7,7	5,7	10,5	7,8	**8,7**
Crna	15,7	12,7	10,7	8,8	18,1	12,7	12,2	11,6	13,8	**14,33**
EFI 2000	**1.**	**2.**	**3.**	**4.**	**5.**	**6.**	**7.**	**8.**	**9.**	
Cijan	9,5	10,9	10,2	10,8	10,7	10,2	10,4	11	11,1	**10,53**
Magenta	13,7	14	13,3	13,6	15,7	15	14,1	14,5	14,2	**14,23**
Žuta	8,6	7,8	7,1	5,4	7,9	6,8	6,7	6,6	8,4	**7,25**
Crna	22,4	23,6	21,1	21,7	23,5	23,3	23	21,3	21,7	**22,4**
ROLAND UV	**1.**	**2.**	**3.**	**4.**	**5.**	**6.**	**7.**	**8.**	**9.**	
Cijan	4,9	5	5,4	5,3	4,7	5,5	4,4	5,3	5,2	**5,07**
Magenta	6,5	9,2	8,4	9,4	9,4	7,4	7,1	9	9,5	**8,43**
Žuta	8,5	8,4	9,9	7,4	9,6	8,5	8,9	9,6	10,1	**8,98**
Crna	15,6	19,7	20,3	15,4	19,2	12,9	15,2	19,2	20,7	**15,57**

Iz provedenih mjerenja vidljivo je kako cijan i magenta otisnute Durst i EFI printerom ostvaruju najveće debljine nanosa. Razlog tomu je velika promjer promjera mlaznica koja su karakteristične za visokoproduktivne printera. Crna se ponaša drugačije jer je otisnuta iz 4 boje (CMYK), te je razumljivo da je ta debljina nanosa najveća za sva tri printera. Na slici 6 i prikazani su orginalne (oštećene) fotografije ispitanih uzoraka I pripadajuće bitmape iz koje je izvršeno izračunavanje površinske pokrivenosti. Brojčane vrijednosti prikazane su u tablici 2.

Najbolju adheziju Inkjet boje pokazao je stroj EFI VUTEK GS2000LX, dok se u većini slučajeva Durst pokazao kao najnestabilniji zbog ostvarenog oštećenja. Iako manje produktivan, Roland se našao u sredini te pokazao bolje prihvaćanje boje za tiskovnu podlogu u odnosu na produktivnije printere. Iz izraženih postotaka, mogu im se dodijeliti vizualne ocjene 2 i 3. EFI VUTEk GS2000LX će za gotovo sve boje imati ocjenu 2 (oštećenja do 15%), dok će Durst i Roland pripasti u treću kategoriju sa ocjenom 3 (oštećenja do 35%). Stoga se može uočiti kako će najbolju otpornost na mehanička oštećenja imati EFI VUTEk GS2000LX (LED UV sušeća boja s inertnom atmosferom).



Slika . 6. Fotografije mehaničkog oštećenja Cross cut testom:a) Durst cijan; b) EFI cijan; c) Roland cijan; d) Durst magenta; e) EFI magenta; f) Roland magenta; g) Durst žuta; h) EFI žuta; i) Roland Žuta; j) Durst crna; k) EFI crna; l) Roland crna

Tab. 2: Izračunata oštećenja otisnute površine

Inkjet strojevi	Boja	Oštećena površina (mm^2)	Pokrivenost oštećenja (%)
Durst	cijan	**31,289**	**18,5**
EFI 2000	cijan	**8,591**	**5,08**
Roland UV	cijan	**20,474**	**12,1**
Durst	magenta	**27,520**	**16,2**
EFI 2000	magenta	**8,930**	**5,28**
Roland UV	magenta	**16,742**	**9,9**
Durst	žuta	**19,434**	**11,5**
EFI 2000	žuta	**13,811**	**8,17**
Roland UV	žuta	**20,200**	**11,9**
Durst	crna	**23,138**	**13,6**
EFI 2000	crna	**15,06**	**8,88**
Roland UV	crna	**14,309**	**8,46**

4. ZAKLJUČAK

Za određivanje kvalitete otisaka provedena su denzitometrijska mjerenja primarnih boja na pet karakterističnih područja. Kod svih kolornih separacija uočena su odstupanja u odnosu na linearnu krivulju. Pri tome, najbolju reprodukciju pokazuje magenta separacija ($\Delta Z_{25\%}$ = 11,8; $\Delta Z_{50\%}$ = 15,8; $\Delta Z_{75\%}$ = 12,9) koja je kod sva tri stroja pokazala

ujednačene rezultate, a najlošiju crna separacija koja je doživjela najveća odstupanja u usporedbi između tri korištena printera ($\Delta Z_{25\%}$ = 13,9; $\Delta Z_{50\%}$ = 19,2; $\Delta Z_{75\%}$ = 14,6). Ispitivanje mehaničke kvalitete otisnutih Inkjet boja na metalnu tiskovnu podlogu, pokazala su pozitivna svojstva za sva tri stroja.

Mehaničko oštećenje otiska sa Cross-Cut testom određuje adheziju Inkjet bojila na tiskovnu podlogu. Sve procesne boje spadaju u kategoriju 2, te je oštećenje uzorka manje od 15%. Izuzetak su Durst cijan i magenta otisci čije su površine oštećenja veće od 15% (spadaju u kategoriju 3). Stoga se prema mehaničkom oštećenju preporuča korištenje strojeva EFI VUTEk GS2000LX i Roland VersaUV LEC-300, dok bi se Durst Rho 1012 trebao izbjegavati.

Primjenjena metoda slikovne metode pokazala se svrsishodnom i puno preciznijom od potpuno vizualne metode. Za određivanje veće preciznosti potrebno će biti raditi na preciznijem set-up aplikacije ImageJ (određivanje optimalnog praga "threshold" uočavanja piksela na slici).

REFERENCE

[1] Bolanča S., Tisak ambalaže. Zagreb: Hrvatska sveučilišna naklada p.p. 61-65 (2013).

[2] http://www.kba-metalprint.com/en/news/detail/article/metal-a-special-kind-of substrate/page/1/back/719/, KBA, "Metal – a special kind of substrate."

[3] Luft Cameron N., "Ink-Jet Printing," in Coatings Technology Handbook, , CRC Press, 2005, p. 25; 1–4.

[4] Majnarić I., Osnove digitalnog tiska, p.p. 155-171., Zagreb (2015).

[5] Kokot J. Ed., UV technology - A Practical Guide for all Printing Processes.

Berufsgenossenschaft Druck und Papierverarbeitung, p.p 29-41., (2007).

[6] Magdassi S., The Chemistry of Inkjet inks, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., p.p. 161-200., Singapore, (2010).

[7] Leach R., Pierce R., The printing ink manual, Springer, (1999).

[8] ISO 2409:2013(en); Paints and varnishes — Cross-cut test

[9] Lazar M., Hladnik A., Implementation of global and local thresholding algorithms in image segmentation of coloured prints, 35th International Research Conference IARIGAI, Volume: 35, Valencia 2008

[10] Vujković I., Galić K., Vereš M., Ambalaža za pakiranje namirnica, Zagreb, (2006).

TOČNOST I POUZDANOST MJERENJA DEBLJINE ZAŠTITNIH PREMAZA NEDESTRUKTIVNIM METODAMA NA VRUĆE POCINČANIM ČELIČNIM PODLOGAMA

ACCURACY AND RELIABILITY OF THICKNESS MEASUREMENT OF PROTECTIVE COATINGS BY NON-DESTRUCTIVE METHODS ON HOT-DEEP GALVANIZED STEEL SUBSTRATES

Ivan Stojanović[1], Dragutin Juraj[2]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, I. Lučića 5, Zagreb, Hrvatska
[2] TÜV SÜD Sava d.o.o., Oreškovićeva 6c/1, Zagreb, Hrvatska

Sažetak

U cilju dugotrajne zaštite nosivih čeličnih konstrukcija provodi se dodatna zaštita pocinčanih čeličnih elemenata sustavom premaza. Pri tome je dostignuta debljina premaza jedan od elemenata kvalitete antikorozivne zaštite. Nedestruktivne metode mjerenja zasnivaju se na fizikalnim principima koje ovise o svojstvima kako samog premaza tako i same podloge, tj. osnovnog materijala kao kombinacije cinka na čeliku. U radu su prikazani rezultati istraživanja mjerenja debljine prevlake za dvije različite metode u odnosu na referentne standarde na način usporedbe uz izraženu mjernu nesigurnost.

Ključne riječi: *pocinčani čelik, organska prevlaka, debljina prevlake, mjerenja*

Abstract

To achieve the long-term corrosion protection of galvanized steel structures, additional protection is carried out with the organic coating system, where the coating thickness is one of the major elements for quality assurance of corrosion protection. Non-destructive measurement methods of coating thickness are based on physical principles that depend on the properties of the coating itself and the substrate which is a zinc-steel alloy. This paper will present the research results of the measurements conducted by two different methods compared to the reference standards in a comparative manner with the expressed measurement uncertainty.

Keywords*: galvanized steel, organic coating, film thickness, measurements*

Corresponding author: Ivan Stojanović, ivan.stojanovic@fsb.hr

1. UVOD

Dupleks sustavi zaštite prevlakama na čeličnim površinama općenito se definiraju kao kombinacija metalne prevlake (cink, cink – aluminij ili legure cinka i željeza) te jedne ili više pokrivne organske prevlake boje ili praškastih čestica. Metalan sloj se nanosi vrućim uranjanjem, dok se organske prevlake najčešće nanose prskanjem, valjkom, kistom ili elektrostatski [1].

Takve kombinacije metalne i organske prevlake pružaju dugotrajna antikorozijska svojstva prilikom izlaganja atmosferskim uvjetima. Pet osnovnih funkcija dupleks sustava zaštite prevlakama [1]:

1) Pokrivanjem reaktivne površine prevlake cinka koja je pod utjecajima agresivnih okolišnih uvjeta kao što su: industrijski, morski, urbani ili kombinacije istih; brzina korozije površine cinka drastično se smanjuje zato jer su oksidacija, vlaga te kontaminacija različitim tvarima spriječeni organskom prevlakom ili sustavom organskih prevlaka. Kombinacija prevlake cinka na površini čelika i organske prevlake posjeduje i sinergijski efekt: iznos zaštite dupleks sustava je viši nego zbroj iznosa zaštite prevlakom cinka i organske prevlake zasebno. Organska prevlaka štiti prevlaku cinka od preuranjene oksidacije, dok se druge strane, prevlaka cinka sprječava nastanak korozijskih produkata na čeliku. Ovisno o agresivnosti atmosfere, sinergijski efekt sustava može se izraziti empirijskom formulom:

$$D_{\text{dupleks}}=1{,}5 \text{ do } 2{,}3\ (D_{\text{cink}} + D_{\text{boje}}) \qquad (1)$$

   gdje je D trajnost u godinama prilikom izlaganja vanjskim uvjetima pri čemu je manje od 5 % čelične podloge korodiralo. Faktori D_{cink} i D_{boje} su faktori trajnosti za prevlaku cinka i organsku prevlaku, zasebno. Sinergijski faktor u agresivnim medijima iznosi približno 1,5 dok se u manje agresivnim okolišu koristi 2,3.
2) Poboljšanje estetskog izgleda: originalna srebrnasta boja površine cinka postupno postaje sivkasta uslijed djelovanja vremenskih utjecaja te se pojavljuje odstupanja u boji zbog lokalne oksidacije i korozije prevlake. Iako, u većini slučajeva odstupanja u boji nemaju važnost na funkcionalnost uređaja/objekta, ipak dolazi do tendencije porasta kombiniranja optimalne korozijske zaštite s privlačnim izgledom (npr. balkoni, rukohvati, ograde, dijelovi zgrada itd.).
3) Dobra vidljivost za promet: objekti često moraju biti u kontrastnim bojama da bi se omogućila dobra vidljivost (prometni znakovi, tramvaji, autobusi itd.).
4) Maskiranje objekata: ponekad je nužno objekte maskirati tj. kamuflirati kao što su vojna infrastruktura ili stupovi da se mogu teže detektirati. U tim slučajevima, boja objekta odgovara okolišu ili se primjenjuje specijalna boja za kamufliranje.
5) Kad objekti zahtijevaju jako dugi vremenski period zaštite zbog nedostupnosti, nemoguće je prekinuti rad postrojenja ili je nedozvoljena kontaminacija proizvoda, koriste se dupleks sustavi zaštite. Ako, nakon dugog perioda zaštite se provodi remont, nepostojanje korozije omogućava brz i ekonomičan remont (ostane samo oštećena prevlaka cinka).

Vrlo važan faktor koji se nedovoljno uzima u obzir je pouzdanost sustava prevlaka, tj. vjerojatnost da se sve karakteristike danog sustava prevlaka realiziraju u praksi. Faktor pouzdanosti (R) za bilo koji sustav prevlaka izračunava se kao kvocijent od 100 i sume svih kvarova (ΣF) [1]:

$$R = \frac{100}{\Sigma F} \qquad (2)$$

Faktor F predstavlja sumu svih mogućih kvarova ili odstupanja prevlake, tj. sustava prevlaka koje je moguće izračunati u općim uvjetima iz sljedećih parametara [1]:

- oblik (volumen objekta)
- prethodna obrada metalne površine
- vrsta i sastav prevlake
- tehnike aplikacije
- klimatski faktori tijekom aplikacije sustava
- moguće kombinacije navedenih parametara, prije, tijekom i nakon aplikacije.

Dupleks sustavi pokazuju relativno visoke vrijednosti faktora R u usporedbi s organskim sustavima prevlaka i cinčanjem vrućim uranjanjem (Tablica 1.) [1].

Tab. 1: Faktor pouzdanosti za pojedine sustave [1]

Sustav prevlaka	Faktor pouzdanosti *R*
Vruće cinčanje	1,0 – 1,2
Cinkom bogati temeljni premaz na vrlo pažljivo očišćenoj površini	0,4 – 0,6
Klasični sustav organskih prevlaka (4 sloja) na ručno očišćenoj čeličnoj površini	0,2 – 0,3
Dupleks sustav	2,2 – 2,4

Primjena dupleks sustava: dalekovodi, prometni znakovi, znakovi signalizacije, mostovi, čelične konstrukcije, stupovi za električne vodove za tramvaje i vlakove, transformatorski kotlovi, okviri na izlozima itd.

2. METODE MJERENJA DEBLJINE ZAŠTITNIH PREVLAKA

Prilikom aplikacije zaštitnih premaza vrlo je važno provoditi i kontrolu kvalitete samog procesa nanošenja iz razloga osiguranja kvalitete i postizanja očekivanje dugotrajnosti same zaštite.

Jedna od najvažnijih karakteristika kvalitete je nanesena debljina zaštitnog premaza koja se mora nalaziti u propisanim granicama što se osigurava točnim i pouzdanim mjerenjem. Osim toga točna i pouzdana mjerenja debljine premaza preduvjet su ekonomične zaštite za samog izvođača s jedne strane koji će utrošiti propisanu količinu premaza i sigurnost za investitora koji će imati garanciju za vijek trajanja same zaštite koja se postiže propisanom minimalnom debljinom.

Stoga su razvijene razne metode mjerenja debljine premaza, a dijele se na dvije glavne skupine:

- destruktivne (razorne) metode
- nedestruktivne (nerazorne) metode.

Kod destruktivnih metoda dolazi do fizičkog uništenja uzorka, te je postupak dugotrajniji i skuplji, a potrebna je kompletna oprema za pripremu uzorka, oprema za mjerenje (specijalni mikroskopi) i kvalificirano osoblje. Međutim destruktivna mjerenja se smatraju referentnim mjerenjima i obavezno se koriste u spornim situacijama.

Zbog toga se u operativnoj kontroli i mjerenju češće koriste nedestruktivne metode koje omogućuju dobivanje brze informacije s u pravilu vrlo jednostavnim postupkom mjerenja. Te se metode zasnivaju na raznim fizikalnim principima što unosi za svaku metodu određenja ograničenja ili prednosti u odnosu na drugu.

Za kontrolu debljine tvz. dupleks sustava zaštite, dodatna zaštita sustavom premaza primarnog zaštitnog sloja cinka se provodi s dvije nedestruktivne metode i to:

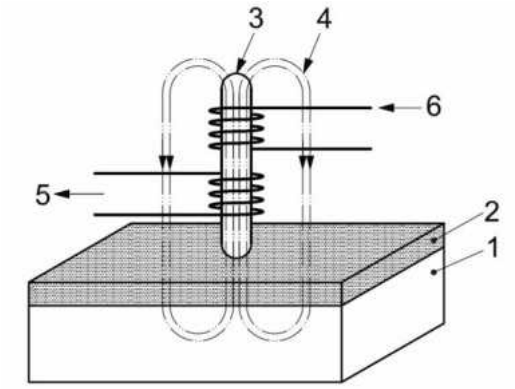
- metodom magnetske indukcije
- metodom vrtložnih struja.

2.1. Metoda magnetske indukcije

Metoda magnetske indukcije koristi se za mjerenje debljine neferomagnetske prevlake na feromagnetskim podlogama. Također, metodu je moguće koristiti za mjerenje debljine metalne prevlake čija se magnetna svojstva bitno razlikuju od magnetnih svojstava podloge.

Metoda je kontaktna, tj. vrh sonde dodiruje dio koji se mjeri. Kada je sonda pozicionirana, mjeri se linearna udaljenost između vrha sonde koja dodiruje kontaktnu površinu i osnovnog metala. Postoje dva principa mjerenja magnetskom metodom, pull-off princip i princip elektromagnetske indukcije.

Pull-off metoda radi na principu mjerenja privlačne sile između permanentnog magneta i magnetične metalne podloge, koja je obrnuto proporcionalna s udaljenošću među njima. Uređaji koji rade na principu elektromagnetske indukcije koriste izmjenično magnetsko polje. Sonda takvih uređaja sastoji se od željezne jezgre i dvije zavojnice. Primarna zavojnica priključena je na izvor struje i stvara magnetsko polje. Kada se sonda približava podlozi na koju je nanesena prevlaka, dolazi do promjene gustoće magnetskog polja u tom području. Ta promjena magnetske indukcije mjeri se pomoću sekundarne zavojnice. Izlazni signal sekundarne zavojnice pretvara se u digitalni prikaz vrijednosti debljine prevlake [2, 3, 4].



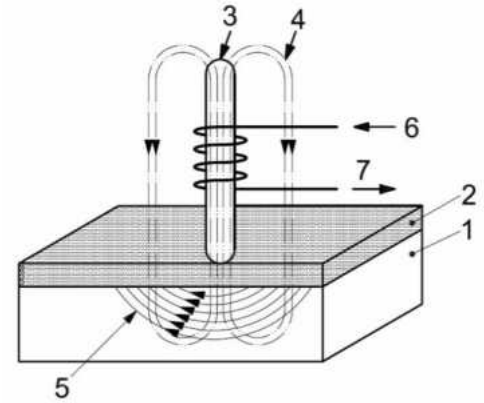
Sl. 1: Shematski prikaz mjerenja debljina zaštitnih premaza (prevlaka) metodom magnetske indukcije: 1 – osnovni metal, 2 – prevlaka, 3 – feromagnetična jezgra, 4 – promjenjivo magnetsko polje (NF), 5 – izmjereni signal, 6 – struja [3]

2.2. Metoda vrtložnih struja

Ova metoda se koristi za mjerenje debljine električki neprovodljivih premaza na električki provodljivom osnovnom materijalu ili električki provodljivih premaza sa većom razlikom u provodljivosti između premaza (prevlake) i osnovnog materijala podloge.

Osnovni princip rada je da se u mjernoj sondi generira visokofrekventno izmjenično magnetsko polje koje uzrokuje pojavu vrtložnih struja u vodiču. Vrtložne struje imaju manje prodiranje u električni vodič ako raste njihova frekvencija i obrnuto. Kod konstantnih parametara frekvencije prodiranje ovisi o vodljivosti premaza (prevlake) i osnovnog materijala, odnosno njihovog odnosa s obzirom na debljinu premaza (prevlake). Kod mjerenja treba osigurati optimalnu frekvenciju tako da dubina prodora vrtložnih struja preko premaza (prevlake) u samu podlogu bude što manja. Na taj način osigurava se najveća osjetljivost instrumenta, a time i točnost i preciznost mjerenja.

Uslijed dubine prodiranja vrtložnih struja potrebno je da podloga ima debljinu veću od minimalne (kritične) debljine, jer se tada podloga ponaša kao beskonačna debela ploča. Isto kao i kod magnetske indukcije, kod metode vrtložnih struja mora se raspolagati etalonima poznatih debljina koji služe za podešavanje samog instrumenta.



Sl. 2: Shematski prikaz mjerenja debljina zaštitnih premaza (prevlaka) metodom vrtložnih struja: 1 – osnovni metal, 2 – prevlaka, 3 – željezna jezgra, 4 – promjenjivo magnetsko polje (VF), 5 – vrtložne struje, 6 – struja, 7 - izmjereni signal [3]

Na osnovu prijašnjeg opisa se vidi čitav niz ograničenja koji utječu na točnost i pouzdanost mjerenja debljina zaštitnih premaza nedestruktivnim metodama. U literaturi se obično spominje kao osnovna metoda za mjerenje debljine metoda mikro-presjeka na metalografskom mikroskopu s dodatnim priborom za mjerenje. Velika je prednost ove metode što mjerenja ne ovise o fizikalnim svojstvima premaza/osnovnog materijala, a mogu se vidjeti i ostale karakteristike zaštite kao što je hrapavost, adhezija, pojava pora itd. koje utječu na kvalitetu antikorozivne zaštite.

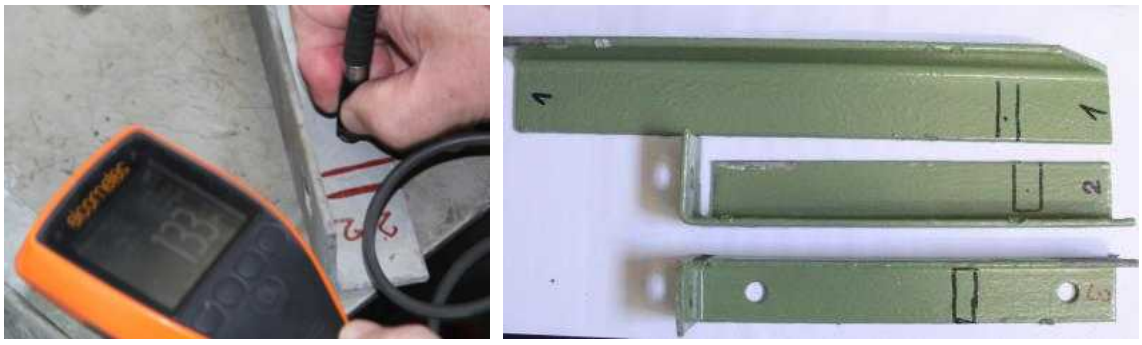
Stoga je u radu provedena usporedba rezultata mjerenja ovom metodom i nedestruktivnim metodama na dupleks sustavu zaštite, koji se sastoji od 2 različita zaštitna sloja (boja, cink) na magnetskoj podlozi tj. čeliku.

3. EKSPERIMENTALNI RAD

3.1. Plan ispitivanja

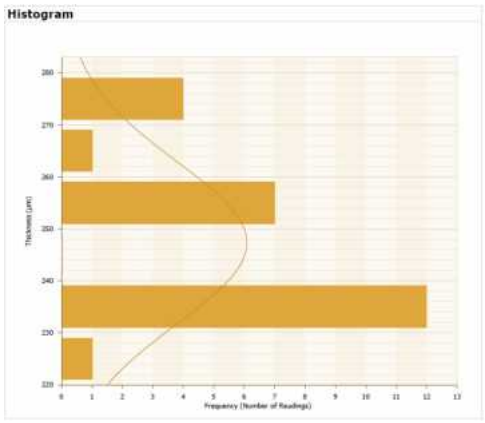
U eksperimentalnom dijelu rada provedena su usporedna istraživanja mjerenja debljine prevlake s dvije različite metode u odnosu na referentnu mikroskopsku metodu, uz izraženu mjernu nesigurnost. Pocinčani uzorci L-profila rešetkaste konstrukcije dalekovoda ručno su pripremljeni brusnom krpicom do metalnog sjaja te zaštićeni s dva sloja premaza (EP-PUR). Nakon sušenja, izmjerena je debljina prevlake primjenom magnetske metode i metode vrtložnih struja primjenom uređaja Elcometer 456 sukladno normi HRN EN ISO 2808:2008. Za magnetsku metodu, uređaj je umjeren na osnovnoj čeličnoj podlozi nakon uklanjanja Zn-prevlake, a za metodu vrtložnih struja uređaj je umjeren na Zn-prevlaci. Rezultati mjerenja su potom uspoređeni s rezultatima mjerenja debljine prevlake po poprečnom presjeku primjenom stereomikroskopa Leica MZ 6.

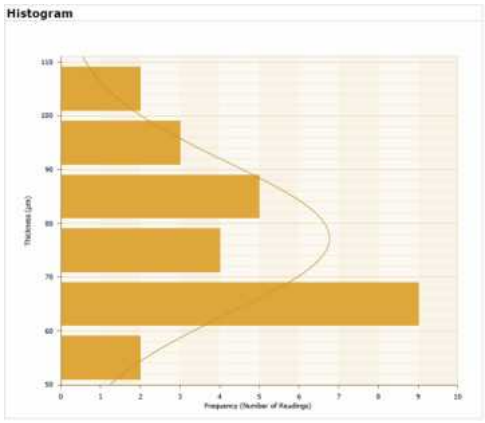
Prikaz mjerenja debljine Zn-prevlake magnetskom indukcijom uređajem Elcometer 456 i zaštićeni uzorci dan je slikom 3. Uzorci su označeni brojem 1, 2, 3, što označava način pripreme površine prije nanošenja premaza. Za detaljnu analizu je odabran uzorak 2 kod kojeg je površina pripremljena brusnom krpicom (spužvom).



Sl. 3. Mjerenje debljine Zn-prevlake (lijevo), premazom zaštićeni uzorci (desno)

Histogramski prikaz rezultata mjerenja debljine prevlake magnetskom metodom i metodom vrtložnih struja na uzorku 2 prikazan je slikom 4.



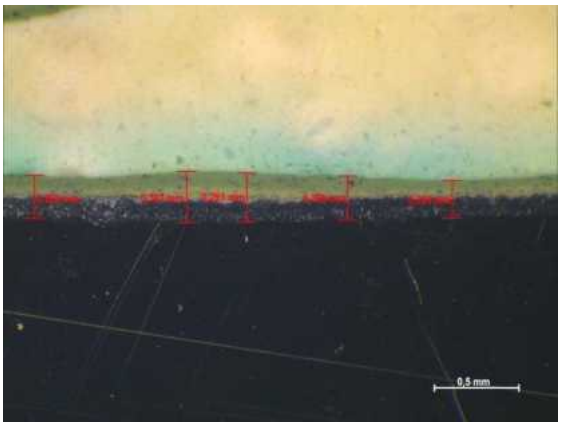


Broj mjerenja	25	Broj mjerenja	25
Aritmetička sredina	247,32	Aritmetička sredina	77,24
Maksimum	278,0	Maksimum	106
Minimum	227,0	Minimum	55,2
Standardno odstupanje	16,21	Standardno odstupanje	14,59
Magnetska metoda, Batch 493		Metoda vrtložnih struja, Batch 480	

Sl. 4. Histogramski prikaz rezultata mjerenja debljine prevlake u µm, uređajem Elcometer 456

Mjerenje debljine prevlake mikroskopskom metodom (referentna metoda) po poprečnom presjeku uzorka 2 prikazano je slikom 4. Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 2.





Sl. 5. Mikroskop Leica MZ6 (lijevo), debljina dupleks sustava prevlaka za uzorak 2 (desno)

Tab. 2: Rezultati mjerenja debljine prevlake mikroskopskom metodom (referentna metoda)

Metoda	**Mikroskop (ref metoda) Zn+premaz = 230 µm**	**Mikroskop (ref metoda) Zn na čeliku = 110 µm**
Broj mjerenja	25	25
Aritmetička sredina	254,52 µm	127,2 µm
Maksimum	302 µm	181 µm
Minimum	221 µm	92 µm
Standardno odstupanje	20,39 µm	25,1 µm

3.2. Usporedba rezultata referentne metode i nedestruktivnih metoda

Osnovna prednost metode mjerenja pomoću vrtložnih struja i metode magnetske indukcije je brzo nerazorno mjerenje na prije iznesenim fizikalnim principima.

Instrumenti se podešavaju pomoću etalona debljine proizvedenih od proizvođača instrumenata s deklariranom debljinom etalona uz korištenje baznih materijala od proizvođača.

Na osnovu definicije debljine zaštitnih premaza iz literature kao statističke veličine stvarna vrijednost debljine sloja jednaka je izrazu (3):

$$D = \bar{x} \pm U \qquad k = 2,\ P = 95\% \tag{3}$$

gdje je:

D - debljina zaštitnog premaza

$\bar{x}$ - aritmetička sredina rezultata mjerenja debljine

U - proširena mjerna nesigurnost

Provedeno je n = 25 mjerenja.

U tablici 3 uspoređeni su rezultati mjerenja metodom magnetske indukcije instrumentom Elcometer 456 i optičkih mjerenja na mikro presjeku pomoću mikroskopa kao referentnom metodom, a u tablici 4 rezultati mjerenja metodom vrtložnih struja i optičkih mjerenja na mikro presjeku pomoću mikroskopa.

Tab. 3: Usporedba rezultata mjerenja metodom magnetske indukcije (nedestruktivne metode) i mikroskopskom metodom kao referentnom metodom

Nazivna minimalna debljina d_0 [µm] / Vrsta prevlake	**Rezultati metalografske metode, µm**		**Rezultati magnetske indukcije [µm]**		**Metalografska metoda / magnetska indukcija µm**	
	Odstupanje $d_{MM} - d_0$	**Proširena mjerna nesigurnost $U, k = 2$ $P = 95$ %**	**Odstupanje $d_{MI} - d_0$**	**Proširena mjerna nesigurnost $U, k = 2$ $P = 95$ %**	**Dopuštena maksimalna razlika**	**Utvrđena razlika**
230 / premaz + Zn	+ 24,5	± 8,4	+ 17,3	±6,7	15,1	7,1

Tab. 4: Usporedba rezultata mjerenja metodom vrtložnih struja (nedestruktivne metode) i mikroskopskom metodom kao referentnom metodom

Nazivna minimalna debljina d_0 [µm] / Vrsta prevlake	Rezultati metalografske metode, µm		Rezultati mjerenja vrtložnim strujama, µm		Metalografska metoda / vrtložne struje, µm	
	Odstupanje $d_{MM} - d_0$	Proširena mjerna nesigurnost $U, k = 2$ $P = 95$ %	Odstupanje $d_{VS} - d_0$	Proširena mjerna nesigurnost $U, k = 2$ $P = 95$ %	Dopuštena maksimalna razlika	Utvrđena razlika
110 / premaz	+ 17,2	± 10,34	- 32,76	±6	16,34	49,96

Grafički prikaz rezultata usporednog mjerenja za mikroskopsku metodu (MM) te metodu magnetske indukcije (MI) i metodu vrtložne struje (VS) dan je tablicom 5.

Tab. 5: Grafički prikaz rezultata usporednog mjerenja za mikroskop (MM), te metodu magnetske indukcije (MI) i metodu vrtložne struje (VS)

Minimalna debljina d_0 µm	Razlika debljine od minimalne vrijednosti i mjerna nesigurnost	Metoda
	60 70 80 90 0 10 20 30 40 50	
$110\ ^{+200}_{-0}$		Metalografska metoda (ref)
		Vrtložne struje
$230\ ^{+70}_{-0}$		Metalografska metoda (ref)
		Magnetska indukcija

Iz prikazanih rezultata vidljivo je da optička mjerenja kao referentna mjerenja daju znatno manje rezultate u odnosu na nedestruktivna mjerenja. Kod mjerenja pomoću mikroskopa jasno je razlučena debljina premaza od hrapavosti osnovnog materijala. Optičkom metodom vide se defekti premaza, veličina hrapavosti, struktura premaza, prionjivost i raspored po površini.

4. ZAKLJUČAK

Istraživanje je pokazalo da mjerenje debljine zaštitnih premaza na čeličnim pocinčanim podlogama metodom vrtložnih struja pokazuje razliku od 39 % u odnosu na referentna mjerenja istog uzorka pomoću mikroskopa. U konkretnom slučaju to znači da je naneseni premaz za 39 % manje debljine od stvarne odnosno da instrument pokazuje za taj iznos manju vrijednost.

Uzroci ovako značajnog odstupanja nalaze se u samoj metodi mjerenja tj. razlici fizikalnih svojstava osnovnog materijala te utjecaju kritične debljine sloja Zn na čeliku. Mjerenjima je utvrđeno da na mjestima gdje je Zn prevlaka pretanka, očitanje debljine vrtložnim strujama nije bilo moguće već je instrument pokazivao neodređenu vrijednost. Iz tih razloga mjerenje metodom vrtložnih struja trebalo bi kombinirati, s referentnim metodama i koristiti utvrđene korekcijske faktore, radi dobivanja realnih rezultata u cilju postizanja kvalitetne AKZ. Magnetska metoda se pokazala kao pouzdanija za mjerenje debljine dupleks sustava zaštite.

LITERATURA

[1] J. F. H von Eijnsbergen: Duplex systems – Hot dip Galvanizing Plus Painting, Amsterdam – London – New York – Tokyo, 1st Edition, 1994, Elsevier.

[2] D. Beamish: Coating Thickness Measurement, Canadian Finishing & Coating Manufacturing Magazine, pp. 37-39, (2008).

[3] Norma HRN EN ISO 2808:2008, Boje i lakovi -- Određivanje debljine filma (ISO 2808:2007; EN ISO 2808:2007)

[4] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: Korozija i zaštita premazima, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojasrtva i brodogradnje, Zagreb, 2014.

STRUCTURE ANALYSIS OF METAL FOAM USING COMPUTED TOMOGRAPHY

ANALIZA STRUKTURE METALNE PJENE POMOĆU RAČUNALNE TOMOGRAFIJE

Ivan Primorac, **Amalija Horvatić-Novak**, **Krešimir Grilec, Suzana Jakovljević**

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb, Hrvatska
University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb, Croatia

Abstract
Foamed materials in general and aluminium foams in particular demonstrate a number of interesting properties due to their porous structure, which makes them usable in a wide range of applications. Problems in the production and application of metal foams arise from incomplete mastery of the process parameters, so often uneven and unpredictable structures and variations in property values are obtained. In closed cells, due to the existence of the outer crust, there is no visible internal structure of metal foam or the size and shape of the cell and whether the cells are homogeneously distributed throughout the sample. The size, shape and distribution of the cells have a significant influence on the mechanical properties of the metal foam and therefore it is of great importance to have an insight into the internal structure that is formed during the foaming process. To analyse the entire metal foam cross section, it is necessary to carry out a test using an internal structure analysis such as CT. Computed tomography is a method that uses X – rays to capture a large number of two – dimensional (2D) object views at different angles. The resulting 2D views are then translated into the 3D view of the scanned object.

Keywords*: metal foams, aluminium foams, CT – computed tomography*

Sažetak
Pjene općenito kao i aluminijske pjene imaju mnoga povoljna svojstva zahvaljujući njihovoj poroznoj strukturi što ih čini pogodnima za mnoge primjene. Problemi u proizvodnji i primjeni metalnih pjena proizlaze iz još nepotpunog ovladavanja parametrima procesa izrade, stoga se često dobivaju neujednačene i nepredvidljive strukture i varijacije u vrijednostima svojstava. Kod zatvorenih ćelija, zbog postojanja vanjske kore nije vidljiva unutarnja struktura metalne pjene, odnosno veličina i oblik ćelija te da li su ćelije homogeno raspoređene unutar čitavog uzorka. Veličina, oblik i raspored ćelija bitno utječu na mehanička svojstva metalne pjene te je stoga od velike važnosti imati uvid u unutarnju strukturu koja nastaje prilikom procesa upjenjavanja. Za analizu čitavog presjeka metalne pjene potrebno je provesti ispitivanje metodom analize unutarnje strukture kao što je metoda CT – računalne tomografije. Računalna tomografija je metoda koja koristi rendgenske zrake za snimanje velikog broja dvodimenzionalnih (2D) prikaza predmeta pri različitim kutevima. Dobiveni 2D prikazi zatim se softverski prevode u 3D prikaz skeniranog predmeta.

Ključne riječi: *metalne pjene, aluminijske pjene, CT – računalna tomografija*

Corresponding author: Ivan Primorac, ivan.primorac@fsb.hr

1. INTRODUCTION

Foams and other highly porous materials with a cellular structure are known to have many interests in combinations of physical and mechanical properties, such as high stiffness in conjunction with very low specific weight or high gas permeability combined with high thermal conductivity, depending on type of cells (open or closed). For this reason, nature frequently uses cellular materials for constructional or functional purposes (e.g. wood or bones) [1].

At this point in time most commercially available metal foams are based on aluminium or nickel. Methods exist for foaming magnesium, lead, zinc, copper, bronze, titanium, steel and even gold, available on custom order. At present metal foams are incompletely characterized, and the processes used to make them are imperfectly controlled, resulting in some variability in properties. But even the present generation of metal foams have property profiles with alluring potential, and the control of processing is improving rapidly [2].

Although it is many years since the first patents concerning the manufacture of metallic foams appeared, the material has not been put into large-scale commercial production yet. This discouraging fact can be attributed to inadequate design of components, low reproducibility of properties, a lack of testing procedures and calculation approaches, absence of concepts for secondary treatment, as well as the production technologies being too complicated and relatively expensive [3]. By improving technology production become faster and product has better quality and low price [4].

Foamed aluminium is, principally, a material consisting of aluminium or aluminium alloy matrix and of pores filled up with a gas distributed throughout the matrix. This unique structure possesses an unusual combination of properties, such as low or high thermal conductivity, high impact energy absorption capacity, very high specific toughness and good acoustic properties, especially in the case of interconnected porosity. Moreover, this exceptionally lightweight material is non-flammable, ecologically harmless and easily recyclable [5].

Design of the optimal foam for wanted mechanical and electrical properties requires a sound knowledge of the relation between microstructural parameters like density or number of cells or struts per unit volume and the effective properties. These properties turn out to be strongly anisotropic and this anisotropy is mainly due to material processing. The deformation of heterogeneous highly porous materials often is associated with the development of non-homogeneous deformation patterns like strain localization, in the form of bands during the compression of aluminium foams for instance [6].

2. EXPERIMENTAL PART

2.1 Production of metal foams

For the production of foamed aluminium, Al powder is mixed with a foaming agent which releases gas at higher temperatures, and then the mixture is compacted by using extrusion technologies. This precursor is placed into a mould form and heated up until the agent starts to foam. Immediately thereafter the mould is taken out of the furnace and cooled off, so the aluminium foam part is frozen in shape [2].

Whole process is shown on figure 1.

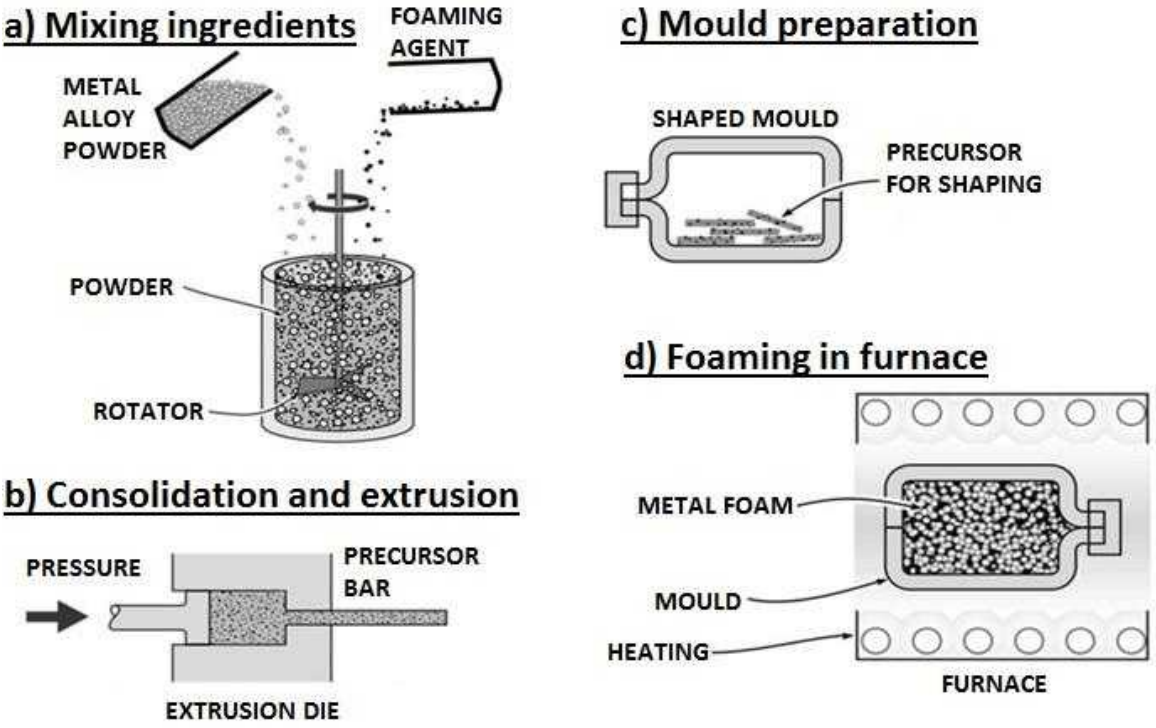


Figure 1. The manufacture of metal foams by gas-releasing particles in semi-solids [2]

The outcome of this process is a closed-cell aluminium foam showing a thin casting crust on the surface, which is shown on figure 2.

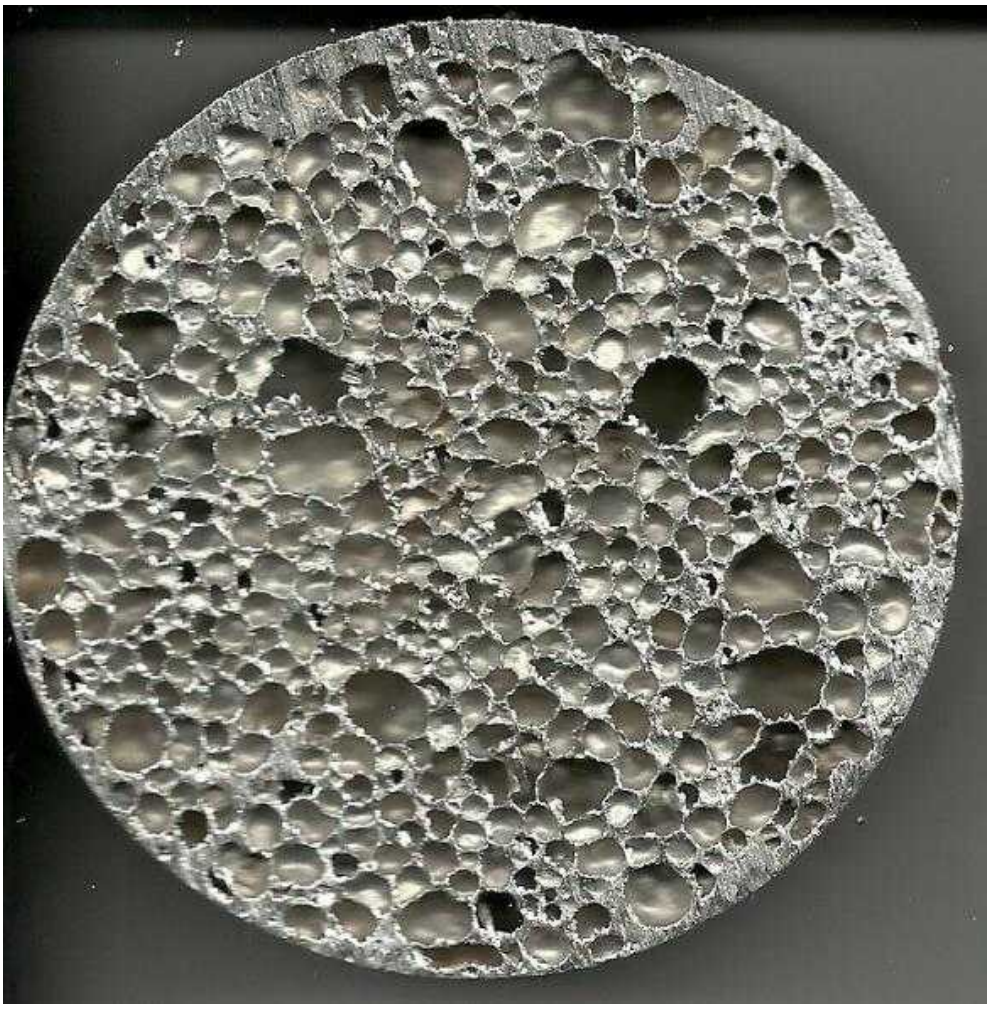


Figure 2. Cross section of closed-cell aluminium foam sample [7]

Sample of aluminium foam (dimensions Ø 25 x 40 mm, density of foam ρ = 0,46 g/cm^3) were produced from an Alulight AlMgSi 0,6. TiH_2 is foaming agent with 0,4 % mass.

2.2 Problems in the production and application of metal foams

Problems in the production and application of metal foams arise from incomplete mastery of the process parameters, so often uneven and unpredictable structures and variations in property values are obtained. Along with the refinement of production processes, the methods of testing properties of metal foam behaviour specificities are also adapted.

In closed cells, because of the existence of the outer crust, the internal structure of the metal foam or the size and shape of the cell is not visible and whether the cells are homogeneously distributed throughout the sample. The uniform cell size distribution is the key parameter for the application of foams [8].

2.3 Methods for internal structure analysis - CT

By removing the outer crust, only the outer cells are visible, so for the analysis of the entire aluminium foam cross-section, it is necessary to conduct a test of some of the internal structure analysis methods, such as computed tomography (CT). In contrast with destructive testing methods of foams, computed tomography is a non-invasive tool providing three-dimensional information and deep insight into the internal structure without any sample preparation [9].

Computed tomography is a method that uses x-rays to capture a large number of two-dimensional (2D) object views at different viewing angles. The resulting 2D records are then translated by software into a 3D view of the scanned object. This method allows simultaneous insight into the external and internal structure of the object. Computed tomography (CT) is a method known for over 40 years, but its application in a field of dimensional measurements is relatively new [10].

Experimental scanning was performed on industrial CT device for dimensional measurements produced by Nikon, model XT H 225, located on Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture. Images are processed in software for measurements and data analysis VGStudio Max 2.2.

Scanned metal foam is shown on figure 3.

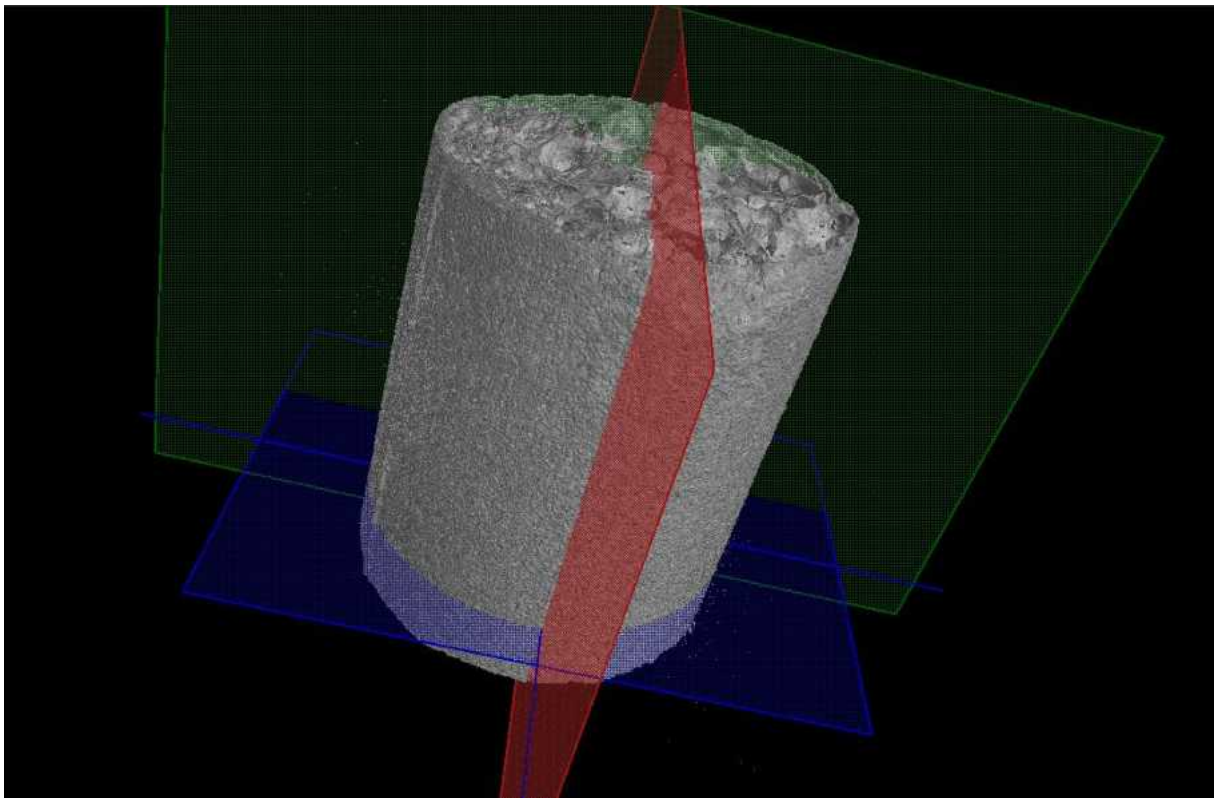


Figure 3. Scanned metal foam

Figure 3 shows scanned metal foam and different colours of surfaces are presenting different views into internal structure of metal foams on different places. Blue surface is view form the upper section of metal foam and is shown on figure 4.

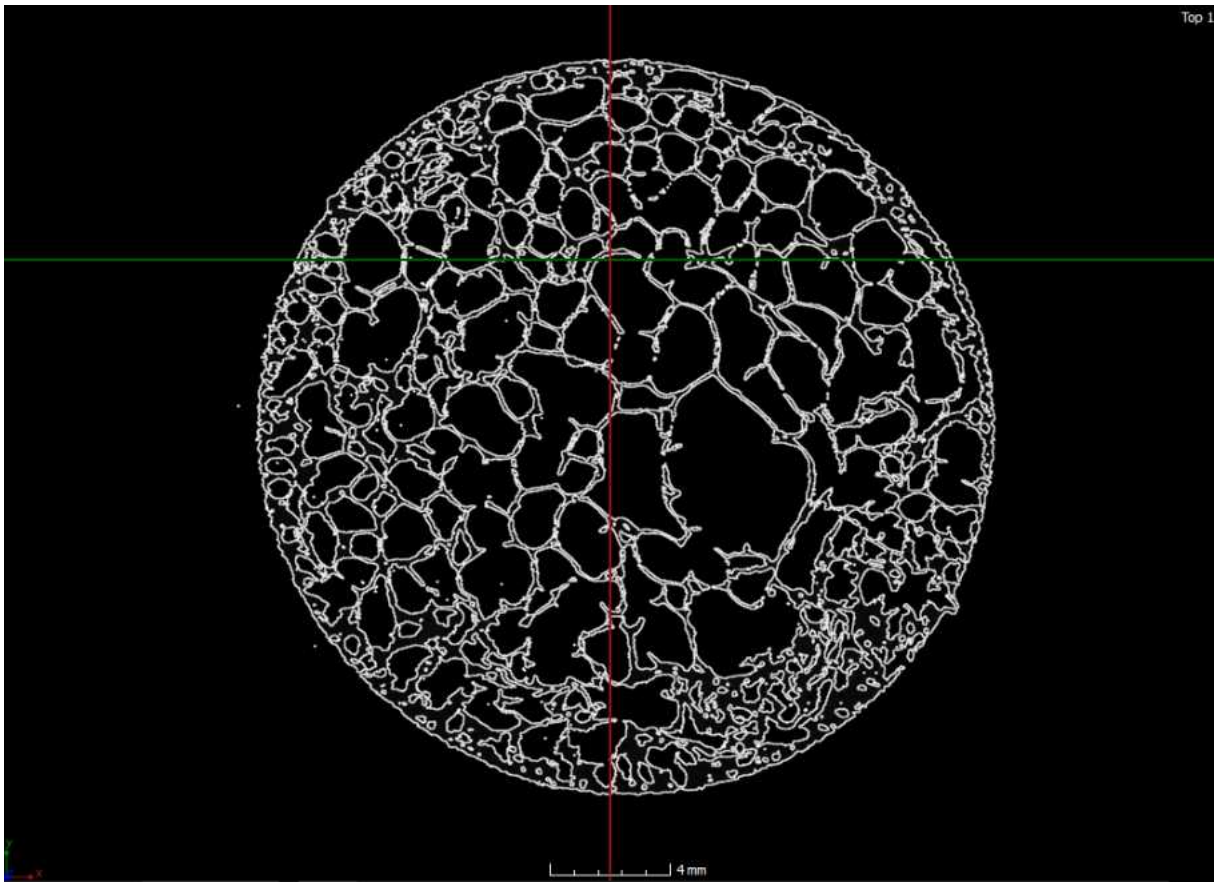


Figure 4. View from the upper section – blue surface

As is visible from the view of the upper section of metal foam, in the middle of the sample, cells size are bigger than on the edges of the sample.

Red surface is view from the right half of the sample and is shown on figure 5.

Green surface is view from the front half of the sample and is shown on figure 6.

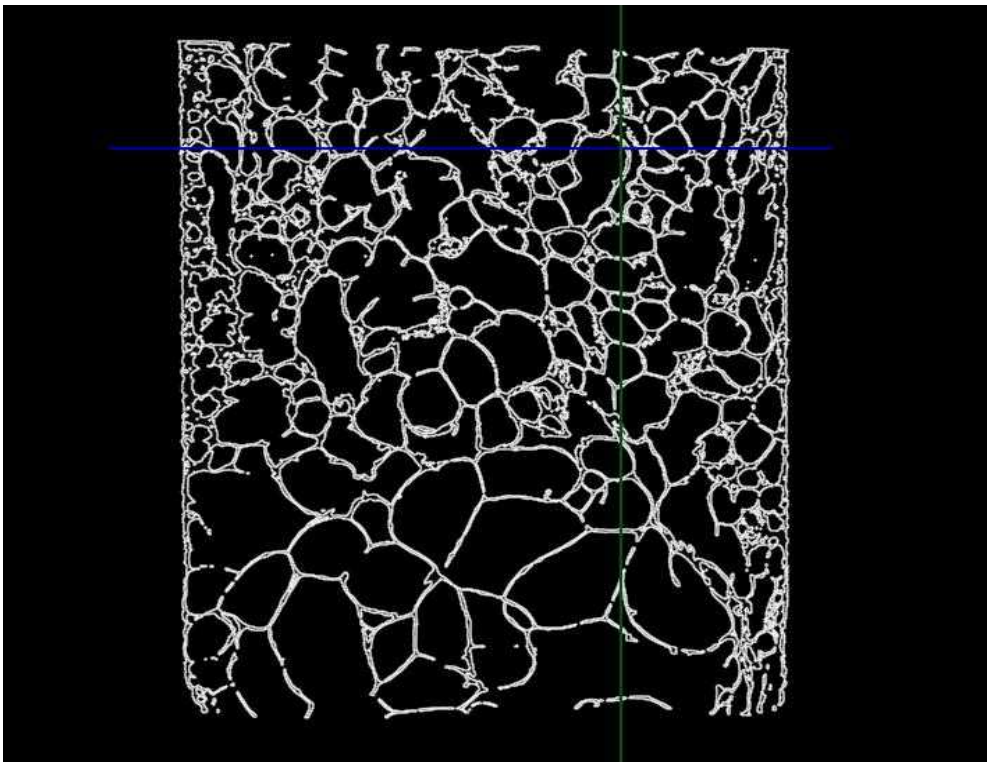


Figure 5. View from the right half of the sample – red surface

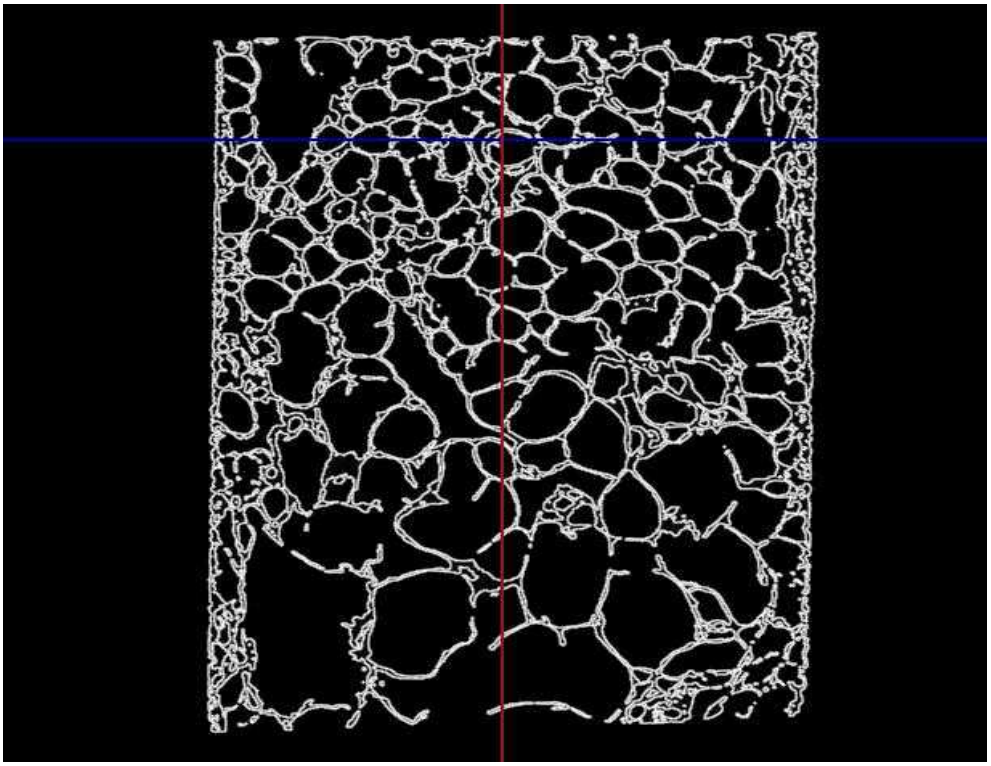


Figure 6. View from the front half of the sample – green surface

As is visible from the view of the right and front half surface of metal foam, in the middle of the sample, cells size are bigger than on the edges of the sample. It is also apparent that the cell size in the lower part of the sample is significantly higher than in the upper part of the sample.

3. Conclusion

Problems in the production and application of metal foams arise from incomplete mastery of the process parameters, so often uneven and unpredictable structures and variations in property values are obtained.

In this research metal (aluminium) foam sample is prepared and scanned by using industrial CT device. CT imaging technique is an appropriate tool for non-destructive metal foam quality control and structural characterisation.

REFERENCES

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

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

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

[4] Simancik, F.; Degischer H.P.; Wörz H.: *Foamed Aluminium - Light Structural and Insulation Material*, Euromat '95, Associazione Italiana di Metallurgia, Venice/Padua, Italy, 1995

[5] FRANZ, M.: *The analysis of criteria for selection of material in engineering practice*, Strojarstvo 30 (1988) 2, 91-95

[6] Badiche, X.; Forest, S.; Guibert, T.; Bienvenu, Y.; Bartout, J.D.; Ienny, P.; Croset, M.; Bernet, H.: *Mechanical properties and non-homogeneous deformation of open-cell nickel foams: Application of the mechanics of cellular solids and of porous materials*, Materials Science and Engineering A289 (2000) 276–288

[7] Grilec, K.; Bojanić, V.: *Reproducibility of energy absorption properties of aluminum foams*, Tehnical journal, Vol.6 No.2, prosinac 2012, 183–186

[8] Kriszt, B.; Martin, U.; Mosler, U.; Maire, E.; Degischer, H. P.; Kottar, A.: Characterization of Cellular Metals, *Handbook of Cellular Metals: Production, Processing, Applications*, H.-P. Degischer and B. Kriszt, Wiley-VCH/Verlag GmbH, Germany, 2002

[9] Banhart, J.: *Advanced tomographic methods in materials research and engineering*, Oxford University Press, UK, 2008

[10] Horvatić-Novak, A.; Runje, B.: *Influence of object surface roughness in CT dimensional measurements*, 7th Conference on Industrial Computed Tomography, Leuven, Belgium, 2017

WEAR BEHAVIOR OF MICRO ARC OXIDATION COATINGS ON BIOMEDICAL Ti6AL4V ALLOY

Aysun AYDAY[1]

[1]Sakarya University, Faculty of Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Sakarya, 54187, Turkey

Abstract

Micro arc oxidized (MAO) TiO_2 coatings were prepared in different concentrations of $C_4H_8CaO_5$ and different coating times on biomedical Ti6Al4V alloy. The surface topography, phase, and element composition of the coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS), respectively. The XRD results indicated that anatase, rutile, and α-Ti phases were formed on the Ti6Al4V alloy after MAO. The wear resistances of the MAO coatings were better than the uncoated Ti6Al4V alloys.

Keywords: *TiO_2, Micro arc oxidation, Titanium alloy, wear*

Corresponding author: Aysun AYDAY, aayday@sakarya.edu.tr

1. Introduction

Titanium (Ti) and its alloys are used in many industries such as aerospace, automotive, biomedical owing to their high strength and weigth ratio, good corrosion resistance and excellent biocompatibility [1,2]. However their poor hardness and poor wear resistance have seriously limited their wide applications [1-3]. Therefore some surface techniques for example sol-gel, CVD/PVD and anodizing on Ti and its alloys studied for many years [4]. Resently micro arc oxidation (MAO) is seriously used as a coating technique to form oxide layers on the surfaces of Ti and its alloys to improve their biocompatibility, photo catalytic, corrosion resistance, wear and thermal properties. In general, MAO coatings fabricated on Ti alloys are composed of anatase and rutile titanium oxide (TiO_2), and the coatings obtained from content of electrolytic solution [4-6].

In this paper, the MAO coatings on Ti6Al4V alloy were prepared in different amount of calcium acetate hydrate and trisodiumphoshate electrolytes. The influences of electrolytes and coating time on the growth mechanism and wear resistance of MAO coatings were studied. This work provides a theoretical support for the further optimization of electrolyte in the MAO processes so as to get high-quality MAO coatings on Ti alloys.

2. Experimental details

Ti6Al4V alloy was cut into rectangular samples (30 mm× 15 mm× 5 mm) which were used as anodes. Before the MAO treatments, the samples were polished with abrasive papers, cleaned with distilled water. A direct current power supply was used for preparation of MAO coatings on Ti alloy (anode) substrate. The MAO process was operated in a stainless steel container (cathode). The MAO coating parameters and coating thickness after treatment were given in Table1. During the experiment process, the electrolyte solution was continuously stirred and cooled below 28 °C using ice bath.

Table 1. Composition, voltages, pH and time of the electrolytes used in the MAO processes

Sample Codes	*$C_4H_8CaO_5$ (g/L)*	*Na_3PO_4 (g/L)*	*Breaking Voltage (V)*	*Final Voltage (V)*	*Time (min)*	*pH*	*Coating Thickness(μm)*
Ti6Al4V	-	-	-	-	-	-	-
Ti-2Ca-5	2	4	170	550	5	11.4	14.13
Ti-2Ca-10	2	4	170	565	10	11.4	34.65
Ti-4Ca-5	4	4	150	441	5	11.7	19.40
Ti-4Ca-10	4	4	150	470	10	11.7	35.96

The surface microstructure of coating was detected under SEM (joel 6060). The chemical composition and the elements in the coatings were detected by XRD (Rigaku) with an Cu Kα X-ray source and EDS analysis. The friction tests of MAO coatings were performed on a reciprocating ball-on-disk tribometer (CSM-Tribometer), using Al_2O_3 ceramic balls (6 mm in diameter) as counterpart materials. The sliding speed, oscillating amplitude, applied load and frequency, total sliding distance were 0.15 m/s, 7 mm, 1 N and 2.4 Hz, 100 m under normal atmospheric conditions (25± 1 °C and 25± 2% humidity), respectively. After the wear tests, wear tracks were examined by SEM.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the surface morphology of the MAO coatings that were generated in the electrolytes with different concentrations of $C_4H_8CaO_5$ and different coating times. It was observed that the amount of calcium and phosphate salt formed on the titanium surface increased with the oxidation time, resulting in a change in the surface morphology, as shown in Fig. 1. The surface of Ti-2Ca-5 shows not discharge channel pores and the coating adhesion did not been successful. After the coating the layer was broken by hand. The coating surface looks like of uncoated powder particles. When the time increase 10 min. (Ti-2Ca-10) the coating was better than Ti-2Ca-5 (Fig.1B). With increasing the calcium acetate hydrate solution the coating became rough for Ti-4Ca-5 and increase the coating time for 4g/l calcium acetate hydrate solution the surface became flat.

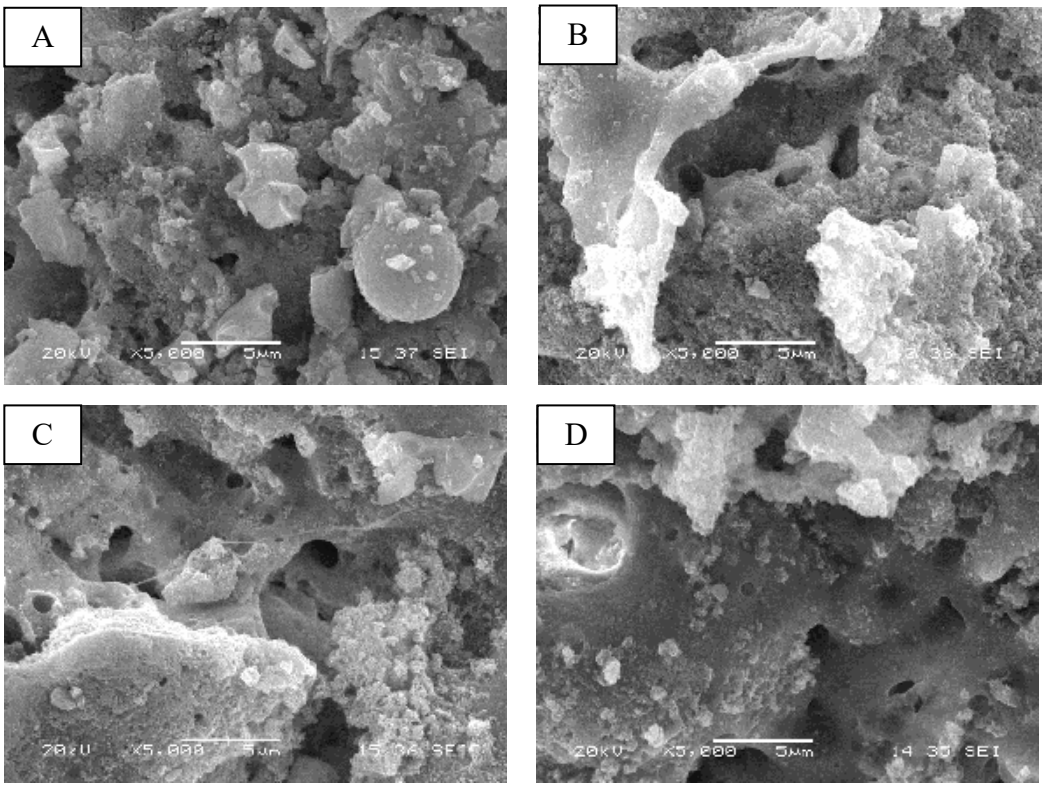


Fig.1 Surface micrographs for the coatings by SEM (A: Ti-2Ca-5, B: Ti-2Ca-10, C: Ti-4Ca-5, D: Ti-4Ca-10)

The SEM/EDS images are presented in Fig. 2(a) and (b) for Ti-2Ca-10 and Ti-4Ca-10, respectively. The surface elemental distributions of O, P, Ca and Ti in two coatings are similar. Oxygen and phosphorous homogeneously distribute in the coatings. The coating surface was rough. The figures shows that oxygen distribute in the plain side of the coatings and calcium distributes at the peak side. According to Fig. 2 (b), the contents of Ca is little high because of increasing the calcium acetate hydrate.

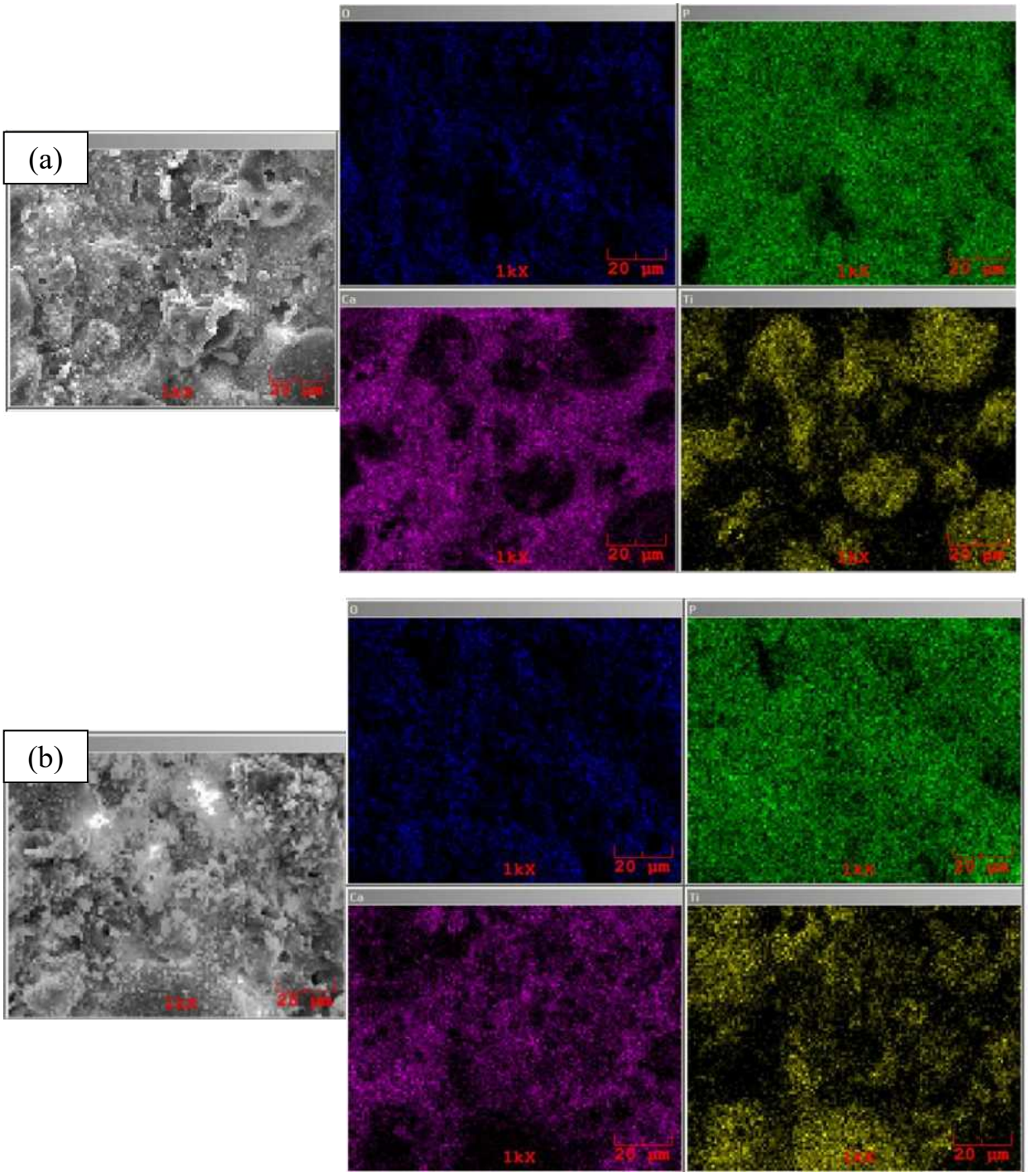


Fig.2. Surface morphologies and element distribution of (a)Ti-2Ca-10 and (b) Ti-4Ca-10

The XRD patterns of 10 min coating samples prepared by different cobsantration of calcium acetate hydrate are shown in Fig. 3. It can be seen that there are no diffraction peaks for calcium acetate hydrate in the XRD pattern for the coatings. Allthough the results of EDS analysis shows Ca and P elements, no peaks corresponding to the Ca and P containing phases could be detected in the above two coatings. It can be seen that Ca and P elements in the two coatings should be in the form of amorphous state, a similar

observation as reported by Han et al. [7]. The ceramic coating formed only of metastable anatase TiO_2 and rutile TiO_2.

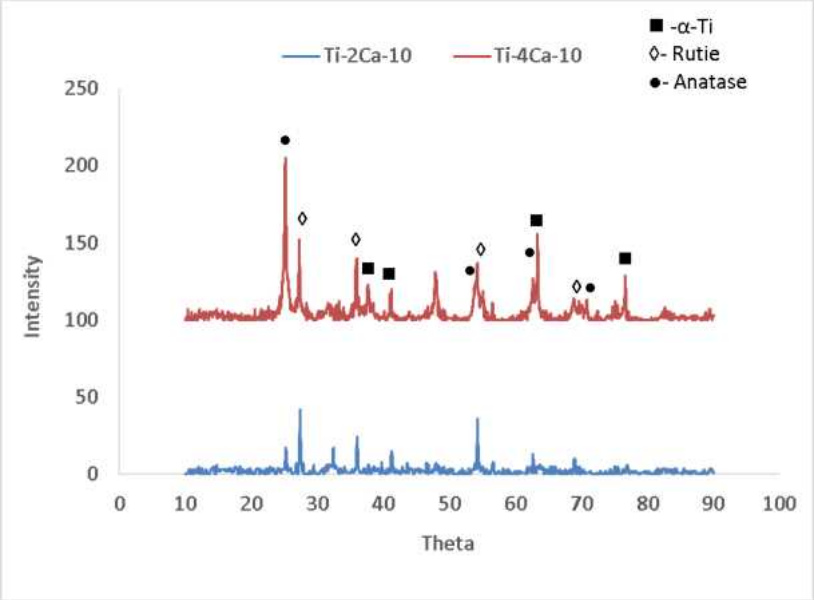


Fig.3. XRD patterns for the coatings of Ti-2Ca-10 and Ti-4Ca-10

The worn trace morphology of the Ti-2Ca-10, Ti-4Ca-5, Ti-4Ca-10 are shown in Fig. 4 (A), (B) and (C). Much narrower trace is presented in the samples of Ti-4Ca-10 which reveals better wear resistance. The sample of Ti-4Ca-5 show poor wear resistance as much wider trace comparing to the Ti-2Ca-10. The depth of wear trace on Ti-4Ca-5 (Fig. 4(B)) is noticeably deeper and wider than that the other coated samples.

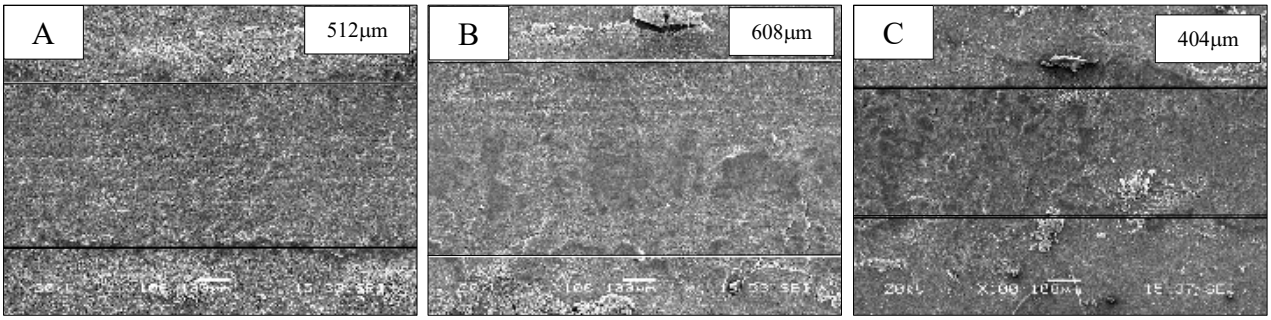


Fig. 4 The comparison of worn tracks in different samples after wear test (A) Ti-2Ca-10, (B) Ti-4Ca-5, (C) Ti-4Ca-10

Fig.5 shows the high magnification worn surface morphologies of the MAO coatings which forms under different concentrations of $C_4H_8CaO_5$ and different coating times. Fig.5(A) shows that the surface of Ti-2Ca-10 has wide cracks and distributes many shallow ploughing furrows with some debris. The substrates are partially exposed on the worn surfaces of the Ti-4Ca-5 samples coating (inside the red circle in Fig. 5(B)), which reveals their worst tribological performances. Ti-4Ca-5 has many peeling areas with substantial spalling as shown in Fig. 5 (B). The wear resistance of the coatings is directly related to their surface density and the thickness. With icreasing the coating time, the

density of the coating was increase and reduce their roughness. The worn surface of the Ti-4Ca-10 coating is relatively smooth and distributes many shallow ploughing furrows with some microcracks. The wear results for 10 min coated samples (Ti-2Ca-10 in Fig.5A, Ti-4Ca-10 in Fig.5C) involved a combination of plastic-deformation, abrasive wear and delamination. Ti-2Ca-5, which was not wear tested and didn't shown in Figures, was the worst coating because of the coating was broken by hand.

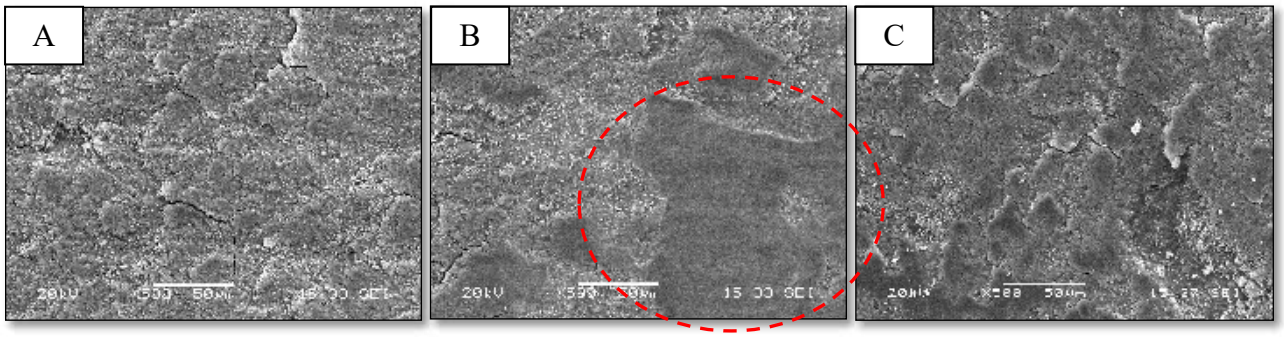


Fig. 5 Surface morphologies of worn surfaces observed by SEM (A) Ti-2Ca-10, (B) Ti-4Ca-5, (C) Ti-4Ca-10

After the wear test for Ti-4Ca-5 samples' EDS data is shown in Fig. 6. The result indicate that the coating film was partially spilled. The area 1 consist only the base elements Ti, Al and V. Area 2 includes O element which come from the coating layer.

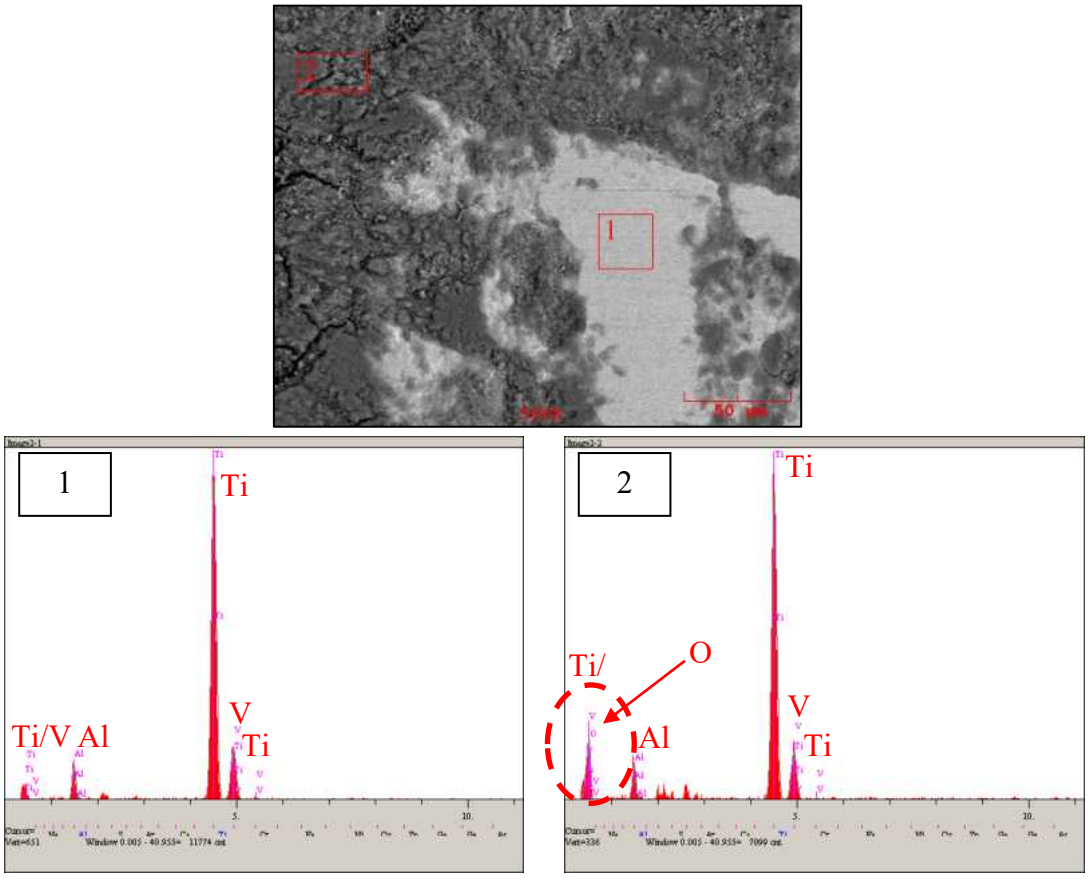


Fig. 6 EDS profile recorded for the worn surface of Ti-4Ca-5

4. Conclusions

The ceramic coatings were prepared on the surface of Ti-6Al-4V alloy in the calcium acetate hydrate and trisodiumphoshate electrolytes in treatment different time by micro arc oxidation. The ceramic phase coatings are a typical MAO porous structure and mainly composed of α-Ti, anatase TiO_2, rutile TiO_2. The EDS analyses indicated that the Ca and P elements were present in the structure which were not observed on the XRD patterns of MAO coated. The coating of 10 min (Ti-2Ca-10, Ti-4Ca-10) have better wear resistance than that of 5 min coated (Ti-4Ca-5) under the same testing conditions. The morphology of the worn surface indicated that the wear mechanism was a combination of plastic-deformation, and abrasive wear.

Acknowledgement(s):

The author are grateful to the Sakarya University, Department of Metallurgy and Material, Turkey for Education and Research for financial support through project 2016-01-08-018 (BAP-SAU).

REFERENCES

[1] Wang Y., Yu H., Chen C., Zhao Z., Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys, Materials and Design, 85, 640–652, (2015).
[2] Li, Q., Yang W., Liu C., Wang D., Liang J., Correlations between the growth mechanism and properties of micro-arc oxidation coatings on titanium alloy: Effects of electrolytes, Surface & Coatings Technology, 316, 162–170, (2017).
[3] Wen C., Zhan X., Huang X., Xu F., Luo L., Chengsen Xia, Characterization and corrosion properties of hydroxyapatite/graphene oxide bio-composite coating on magnesium alloy by one-step micro-arc oxidation method, Surface & Coatings Technology, 317, 125–133, (2017).
[4] Yao X., Zhang X., Wu H., Tian L., Ma Y., Tang B., Microstructure and antibacterial properties of Cu-doped TiO2 coating on titanium by micro-arc oxidation, Applied Surface Science, 292, 944–947, (2014).
[5] Cimenoglu H., Gunyuz M., Torun Kose G., Baydogan M., Uğurlu F., Sener C., Micro-arc oxidation of Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys for biomedical applications, Materials Characterization, 62, 304 – 311, (2011).
[6] Shokouhfar M., Allahkaram S.R., Effect of incorporation of nanoparticles with different composition on wear and corrosion behavior of ceramic coatings developed on pure titanium by micro arc oxidation, Surface & Coatings Technology, 309, 767–778, (2017).
[7] Han J., Wan P., Sun Y., Liu Z., Fan X., Tan L., Yang K., Fabrication and Evaluation of a Bioactive Sr–Ca–P Contained Micro-Arc Oxidation Coating on Magnesium Strontium Alloy for Bone Repair Application, Journal of Materials Science & Technology, 32, 233–244, (2016).

UTJECAJ POSTUPAKA PREVLAČENJA NA INTEGRITET POVRŠINE TI6AL4V LEGURE

EFFECT OF COATING PROCESSES ON THE SURFACE INTEGRITY OF TI6AL4V ALLOY

Dino Bogdanić[1], Tomislav Horvat[1], Jurica Jačan[1], Darko Landek[1]

[1]Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb, Hrvatska

Sažetak

U radu su uspoređene promjene hrapavosti i mikrostrukture površinskog sloja, otpornost na adhezijsko trošenje te otpornost na koroziju Ti6Al4V legure nakon postupaka toplinske oksidacije, anodne oksidacije i PACVD postupka prevlačenja. Otpornost na elektrokemijsku koroziju ispitana je metodom impendancijske spektroskopije. Otpornost na adhezijsko trošenje ispitana je metodom „Block on Ring“. Površina uzoraka je analizirana primjenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Ispitivanja su pokazala značajni utjecaj stanja površine (morfologije, hrapavosti i mikrostrukturnog stanja) na tribološka i korozijska svojstva legure Ti6Al4V.

Ključne riječi: *PACVD, elektrokemijska korozija, Ti6Al4V, TiN, TiO_2.*

Abstract

In this work, changes of the microstructure and roughness of the surface layer, adhesion and corrosion resistance of the Ti6Al4V alloy after the surface treatments of thermal oxidation, anodic oxidation and PACVD coating, are described. The electrochemical resistance was examined by the method of impedance spectroscopy. The adhesion resistance was examined by the "Block on Ring" method. The surface of the specimens was analysed via Scanning Electron Microscope (SEM). The tests showed a great contribution of the surface parameters (morphology, roughness and a microstructure state) to the tribological and corossion properties of the Ti6Al4V alloy.

Keywords*:PACVD, electrochemical corrosion, Ti6Al4V, TiN, TiO_2*

Corresponding author: Dino Bogdanić; dino.bogdanic@yahoo.com

1. UVOD

Inženjerstvo površina već niz godina predstavlja značajno područje istraživanja u razvoju titanovih legura za medicinsku primjenu (npr. za izradu implantata i medicinskog pribora), premda je primjena rezultata ovih istraživanja još uvijek u fazi eksploatacijskih i kliničkih ispitivanja. Ove legure posjeduju dobra mehanička svojstva slična svojstvima kostiju te dobru biokompatibilnost i otpornosti na koroziju. Međutim, ne posjeduju zadovoljavajuću otpornost na trošenje te s tijekom uporabe u dugotrajnom kontaktu s tkivom dolazi do povećanja trenja na površini legure i pojave trošenja. Pozitivna iskustva i zaključci istraživanja primjenjivosti postupaka modificiranja i prevlačenja dijelova implantata i određenih primjera medicinskog pribora od titana i titanovih legura ukazuju na mogućnost ostvarenja bolje otpornosti na trošenje, bolje otpornosti na kontaktne pritiske i bolje biokompatibilnosti, čime se izravno utječe na kvalitetu provedenih operativnih zahvata i smanjenje ponovljenih operacija [1].

Za nanošenje prevlaka na titan i titanove legure istražuju se postupci toplinske i anodne oksidacije, nitriranje u plinu ili plazmi, postupci implantacije iona, legiranje laserskim ili elektronskim snopom te postupci fizikalnog prevlačenja iz parne faze (PVD) ili plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD). Svaki od navedenih postupaka ima specifičan razlog primjene koji rezultira specifičnom kombinacijom biokompatibilnosti, kvalitete te mehaničkih i korozijskih svojstava površine. Djelovanje navedenih svojstava treba promatrati u njihovom zajedničkom djelovanju, npr. određeni kemijski sastav zajedno s topografijom i hrapavosti površine omogućit će bolju integraciju implantata u biološki sustav te pravilnije srašćivanje s tkivom i kosti (oseointegraciju) [1]. Kemijska svojstva (korozijski potencijal, brzina otapanja iona i dr.) određuju postojanost materijala u biološkom sustavu i njegovu otpornost na različite oblike korozije u tkivu i elektrolitima u organizmu. Niska otpornost na koroziju i trošenje implantata u tjelesnim fluidima rezultira otpuštanjem nekompatibilnih metalnih iona u tijelo koji mogu uzrokovati alergije i toksične reakcije [1]. Navedeni primjeri i niz ostalih opisanih u literaturi [1] ukazuju na nužnost proučavanja utjecaja kemijskog sastava, metalurških procesa, tehnologija obrade i postupaka zaštite površine na mehanička, korozijska, fizikalna, kemijska i biološka svojstva materijala, što je u inženjerstvu površina objedinjeno u pojmu „integritet površine“ [2].

U radu se istražuje utjecaj postupaka površinskih obrada (PACVD) prevlačenje i toplinska i anodna oksidacija na hrapavost Ti6Al4V legure, otpornost na adhezijsko trošenje i otpornost na elektrokemijsku koroziju u fiziološkoj otopini.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

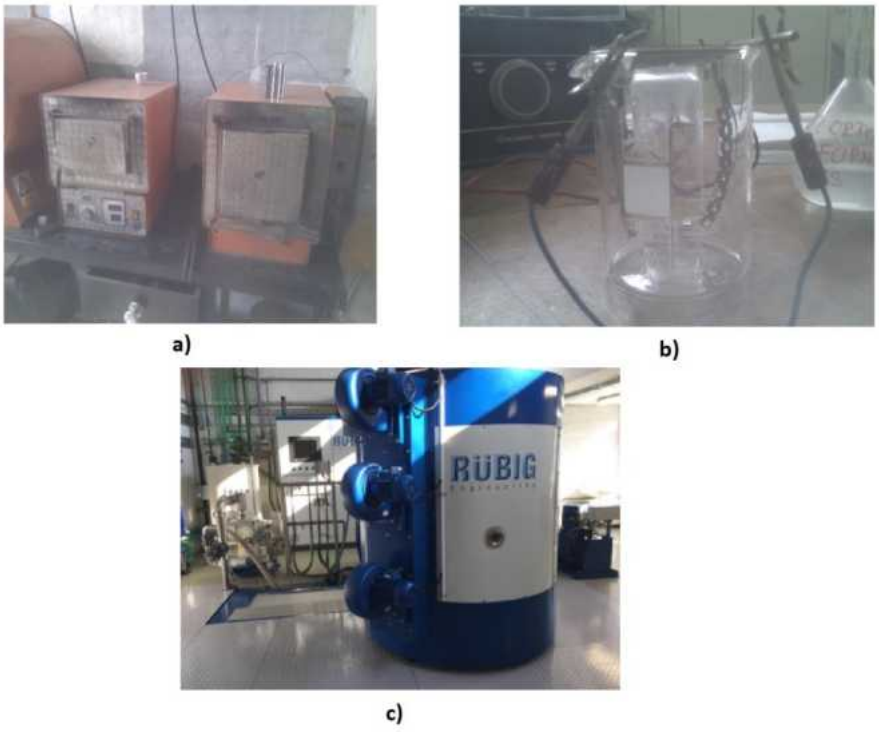
Materijal ispitnih uzoraka je legura Ti6Al4V, koja se uobičajeno primjenjuje u medicini za dijelove implantata i medicinskog pribora. Kemijski sastav Ti6Al4V legure prema normi DIN 17851 naveden je u tablici 1. Na ispitnim uzorcima promjera 15 mm i debljine 5 mm. provedeni su postupci anodne i toplinske oksidacije te PACVD prevlačenje prevlakom TiN. Parametri ovih obrada i izgled površine nakon prevlačenja navedeni su u tablici 2, a oprema za provedbu prevlačenja prikazan je na slici 1.

Tablica 1. Maseni udjeli legirnih i pratećih elemeneta u Ti6Al4V leguru (norma DIN 17851)

%Al	%V	%Fe	%O	%N	%C	%H	%Ti	%nečistoće
5,5-6,75	3,5-4,5	0,3	0,2	0,05	0,08	0,015	ostalo	<0,5

Tablica 2. Oznake ispitnih uzoraka, parametri prevlačenja i završni izgled površine

Oznaka uzorka	**Vrsta površinske obrade**	**Parametri obrade**	**Boja površine**
OSN	Polazno stanje, polirano	-	Sjajna ispolirana
25V	Anodno oksidirano	25 V / 15 min / fosforna kiselina	Svjetlo plava
TO	Toplinsko oksidirano	450 °C / 45 min	Crna
TiN	PACVD prevučeno TiN	500 °C / 4,5 h	Zlatna



Slika 1. Oprema za provedbu: a) anodne oksidacije; b) toplinske oksidacije; c) PACVD prevlačenja [3]

Na neprevučenim i prevučenim uzorcima provedena su ispitivanja hrapavosti površina, te ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje i otporno na elektrokemijsku koroziju. Ispitivanje hrapavosti površine provedeno je korištenjem uređaja Perthometer S8P Mahr GmbH. Na svakom uzorku provedeno je mjerenje na dva profila hrapavosti. Uvjeti mjerenja bili su sljedeći: primijenjen je Gaussov filter s referentnom duljinom λ_c= 0,8 mm, radijus ticala bio je r = 5 µm, a duljina ocjenjivanja bila je L_n= 4,0 mm.

Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje provedeno je metodom „Block on ring“ prema normi ASTM G 77. Sustav za provedbu ispitivanja se sastoji od nepomičnog ispitnog uzorka (dimenzija 3x35x12 mm) povezanog s lisnatom oprugom na koji se pritišće silom od F_n = 137,3 N, okomito na smjer rotacije kliznog prstena. Klizni prsten, vanjskog promjena 32 mm, izrađen je od čelika EN DIN 100Cr6 i prevučen prevlakom PACVD TiN/TiCN. Obodna brzina kliznog prstena je iznosila je 0,055 m/s. Tijekom 60 s pokusa ispitni uzorak i klizni prsten stalno se nalaze u kontaktu bez podmazivanja, pri čemu se svakih 5 s određuje sila trenja (F_t) između uzorka i prstena mjerenjem otklona lisnate opruge povezane s ispitnim uzorkom. Faktor trenja određuje se kao omjer sile trenja i normalne sile (F_t/F_n). Osim njega određuje se širina i izgled traga trošenja na ispitnom uzorku primjenom svjetlosne mikroskopije na mikroskopu OLYMPUS GX51.

Ispitivanja otpornosti na elektrokemijsku koroziju provedena su metodom elektroimpendancijske spektroskopije (EIS). Kao ispitni elektrolit, tj. korozivni medij korištena je fiziološka otopina (0,9 % NaCl) pri temperaturi od 36 °C. Radna elektroda je bio uzorak ispitne površine 1,77cm^2, referentna elektroda je bila zasićena kalomel elektroda (ZKE) uz dvije pomoćne elektrode od platine (slika 2). Elektrode su spojene na potenciostat/galvanostat *BioLogic SP-300*. Ispitivanja su provedena uranjanjem uzoraka u elektrolit i stabilizacijom hidrodinamičkog rubnog sloja oko uzorka u trajanju od 50 min. Nakon stabilizacije rubnog sloja elektrolita uzorak je pobuđivan izmjeničnim naponom u rasponu frekvencija od 0,01 Hz do 100000 Hz. Iz vrijednosti izmjerenih struja i faznog pomaka između napona i struje predloženi su odgovarajući modeli ekvivalentnog strujnog kruga koji odgovaraju radnim i prividnim otporima jezgre i prevlake ispitnog uzorka, elektrolitu te korozijskim produktima i promjenama u prevlaci uzorka. Rezultati ispitivanja elektrokemijske korozije analizirani su u računalnom programu *ZSim*. Površine korodiranih uzoraka analizirane su primjenom skenirajuće elektronske mikroskopije na mikroskopu TESCAN VEGA 5136.



Slika 2. Ispitna oprema za ispitivanje elektrokemijske korozije metodom EIS [3]

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Hrapavost površine

U tablici 3. prikazani su rezultati mjerenja sljedećih parametara hrapavosti: srednjeg aritmetičkog odstupanja profila (R_a), prosječne visine neravnine (R_z), najveće visine profila (R_y, R_{max}) te vrijednosti procijenjenih standardnih odstupanja ovih parametara. Također je prikazana relativna promjena parametara hrapavosti prevučenih ispitnih uzorka u odnosu na neprevučeni uzorak (OSN).

Iz analize rezultata ispitivanja parametara hrapavosti uočljivo je da primjena prevlačenja površine mijenja parametre hrapavosti. Kod toplinski oksidiranih uzorka (TO) nastaju izrazito tanki oksidi TiO_2 (debljine nekoliko desetaka nm) koji ne mogu značajnije promijeniti hrapavost površine. Njihovu prisutnost nije bilo moguće potvrditi uz pomoć SEM mikroskopije, ali novonastala crna boja uzorka i korištena literatura ukazuju da se radi upravo o tankom sloju TiO_2. Kod postupaka anodne oksidacije i PACVD prevlačenja povećanje parametara hrapavosti je značajno jer je debljina prevlake reda veličine 0,5 do 2,0 μm. Promjena parametara hrapavosti nastala kao rezultat prevlačenja površina ukazuje na stvaranje nove topografije površine te značajnu promjenu integriteta i svojstva površine.

S obzirom da se naše kosti sastoje od anorganskih minerala veličine zrna promjera 2 do 3 nm i dužine 20 do 80 nm, generalno jest poželjno (u okviru kvalitetne osseointegracije) ostvariti što niži iznos površinske hrapavosti. [4]

Tablica 3. Utjecaj prevlačenjapovršine Ti6Al4V legure na promjenu hrapavosti

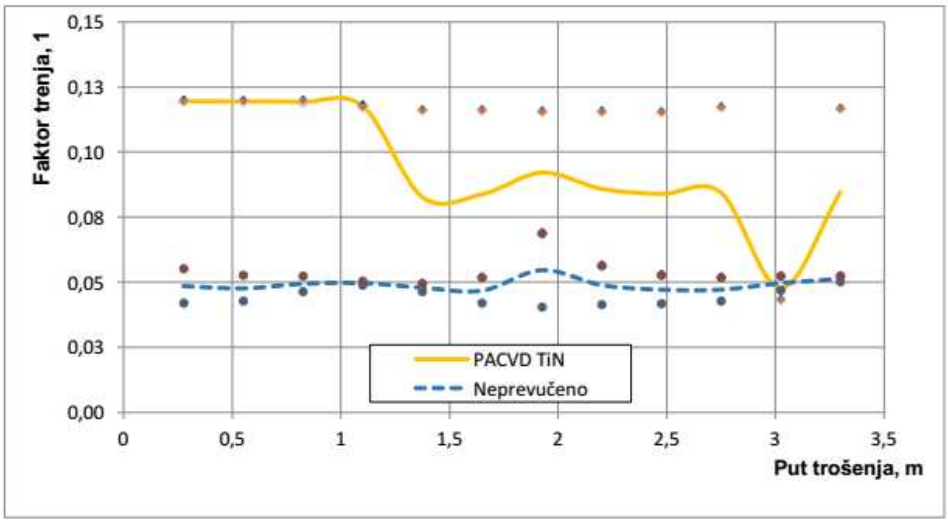
Oznaka uzorka	Parametri hrapavosti, μm			
OSN	R_a		0,070	
	R_z		0,489	
	R_{max}		0,768	
Oznaka uzorka	Parametri hrapavosti i njihova promjena u odnosu na polazno stanje (OSN)			
TO	R_a	(ΔR_a)	0,050	-28,50 %
	R_z (ΔR_z)		0,460 (-5,93%)	
	R_{max} (ΔR_{max})		0,580 (-24,47%)	
25V	R_a	(ΔR_a)	0,116	+65,71 %
	R_z (ΔR_z)		0,757 (+54,80 %)	
	R_{max} (ΔR_{max})		0,880 (+14,59 %)	
TiN	R_a	(ΔR_a)	0,094	+34,29 %
	R_z (ΔR_z)		1,049 (+114,52 %)	
	R_{max} (ΔR_{max})		1,532 (+99,48 %)	

3.2. Otpornost na adhezijsko trošenje

Otpornost na adhezijsko trošenje i faktor trenja ispitani su samo za prevlaku PACVD TiN. Toplinski i anodno oksidirani uzorci pokazali su probijanje oksidnog sloja već nakon prvih sekundi ispitivanja i dalje se ponašaju kao i neprevučeni uzorci. Rezultati dva ponovljena ispitivanja faktora trenja između uzorka prevučenog prevlakom TiN i kliznog prstena prevučenog prevlakom TiN/TiCN prikazni su na slici 3.

Početni faktor trenja neprevučene legure bio je 0,049. Na PACVD TiN prevlaci utvrđen je srednji faktor trenja 0,1194. Iz slike 3 je vidljivo kako je kod neprevučene legure faktor trenja uz manje varijacije na cijeloj dionici od 3 metra konstantan. Faktor trenja uzoraka s prevlakom TiN je približno konstantan na putu trošenja do 1,00 metra, a potom se smanjuje. Na putu trošenja od 1,00 do 3,00 m faktor trenja prevučenog uzorka izjednačio se s faktorom trenja neprevučene legure što ukazuje na probijanje i odnošenje prevlake. Potom se faktor trenja na putu trošenja većem od 3,00 m ponovo povećava zbog naljepljivanja čestica trošenja na klizni prsten.

Izgled traga trošenja neprevučenog uzorka i uzorka prevučenog prevlakom PACVD TiN prikazan je na slici 4. Rezultati određivanja širine traga trošenja prevučenih i neprevučenih uzoraka prikazani su na slici 3, a rezultati ispitivanja ispisani su u tablici 4.



Slika 3. Faktor trenja Ti6Al4V legure s i bez prevlake u ovisnosti o putu trošenja [5]



Slika 4. Trag trošenja legure Ti6Al4V nakon 3,5 m trošenja u kliznom kontaktu s prstenom promjera 32 mm uz F_n= 137,3 N i v = 0,055 m/s: a) neprevučena površina, b) prevlaka PACVD TiN [5]

Tablica 4. Širina traga trošenja na neprevučenim uzorcima i uzorcima legure Ti6Al4V prevučenim TiN prevlakom nakon trošenja metodom "Block-on-ring" uz F_n = 137,3 N, v = 0,055 m/s

Uzorak	Srednja vrijednost širine traga trošenja [μm]	Standardna devijacija širine traga trošenja [μm]
OSN	926,0	±82,4
TiN	604,1	±51,2

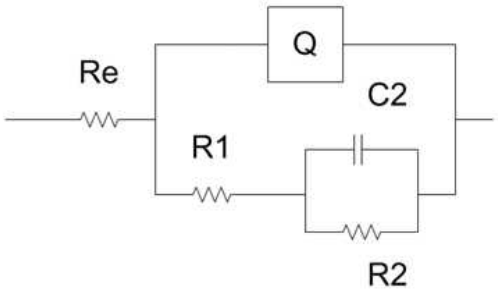
Rezultati ispitivanja pokazuju da je širina traga trošenja na TiN prevučenim uzorcima za 53,4 % uža od širine traga trošenja na neprevučenim uzorcima. Manji trag trošenja prevučenih uzoraka upućuje na manji gubitak volumena pa prema tome i veću otpornost na adhezijsko trošenje.

3.3. Otpornost na elektrokemijsku koroziju

Uz pomoć rezultata EIS ispitivanja otpornosti ispitnih uzoraka na elektrokemijsku koroziju u fiziološkoj otopini na 36°C u Nyquistovim i Bodeovim dijagramima prikazani su modeli ekvivalentnih strujnih krugova, koji najbolje opisuju kemijske reakcije i korozijske procese na površini uzoraka. Na temelju analize rezultata EIS ispitivanja u računalnom programu ZSim odabrani su sljedeći modeli ekvivalentnog strujnog kruga[1]:

- model R(Q(R(CR))) za neprevučeni i toplinski oksidirani ispitni uzorak (slika 5),
- model R(QR(CR)(RW))(CR) za anodno oksidirani uzorak (slika 6),
- model R(Q(RW))(QR) za uzorak prevučen prevlakom PACVD TiN (slika 7).

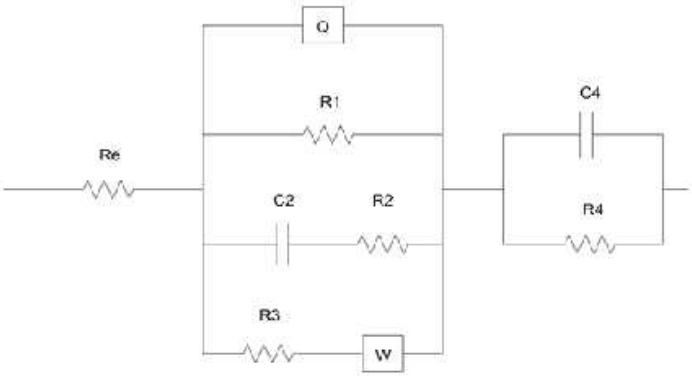
Modelom prikazanim na slici 5 se pretpostavlja nastanak ravnomjernog (homogenog) oksidnog sloja na površini. Toj pretpostavci u prilog idu manji iznosi hrapavosti u odnosu na ostale uzorke (npr. TiN), ali također i vrlo sličan izgled površine ne prevučenog i toplinski oksidiranog uzorka analizirane uz pomoć skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM).



Oznaka uzorka	R_e [Ω cm^2]	Q [S sec^n/cm^2]	n	R_1 [Ω cm^2]	Z_2[kΩ cm^2]
OSN	26,82	$3{,}238 \cdot 10^{-5}$	0,8734	485,9	1,980
TO	31,88	$5{,}566 \cdot 10^{-5}$	0,7829	634,3	647

Slika 5. Model i parametri ekvivalentnog strujnog kruga za EIS ispitivanje korozije legure Ti6Al4V u fiziološkoj otopini na 36 °C neobrađenog (OSN) i toplinski oksidiranog uzorka (TO) [3]

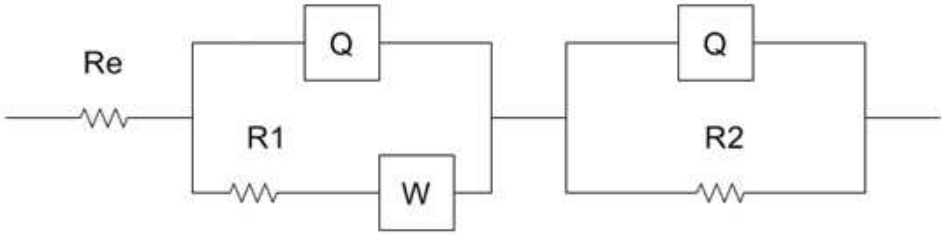
Modelom prikazanim na slici 6 se pretpostavlja nastanak sloja heterogenije strukture nego što je slučaj kod uzoraka OSN i TO. Prvi paralelni spoj ukazuje na razlike u debljini, morfologiji rasta sloja ili na nehomogenosti osnovnog materijala. Također postoji vjerojatnost da su kroz proces anodne oksidacije nastala dva tipa oksida. Drugi paralelni spoj ukazuje na pojavu dvoslojnosti. Dvoslojnost se očituje kroz nastanak specifičnih mjesta gdje struja prolazi kroz prevlaku (kraće ili duže) ili gdje odmah prelazi s osnovnog materijala na elektrolit.



Oznaka uzorka	R_e [Ω cm^2]	Q [S sec^n/cm^2]	n	R_1 [Ω cm^2]	Z_2 [kΩ cm^2]	R_3 [Ω cm^2]	W [S sec^5/cm^2]	Z_4 [kΩ cm^2]
25V	14,86	$1{,}521 \cdot 10^{-5}$	0,78	$1{,}63 \cdot 10^{14}$	5983	9478	$3{,}8 \cdot 10^{-6}$	190

Slika 6. Model i parametri ekvivalentnog strujnog kruga za EIS ispitivanje korozije legure Ti6Al4V u fiziološkoj otopini na 36 °C anodno oksidiranog uzorka (25V) [3]

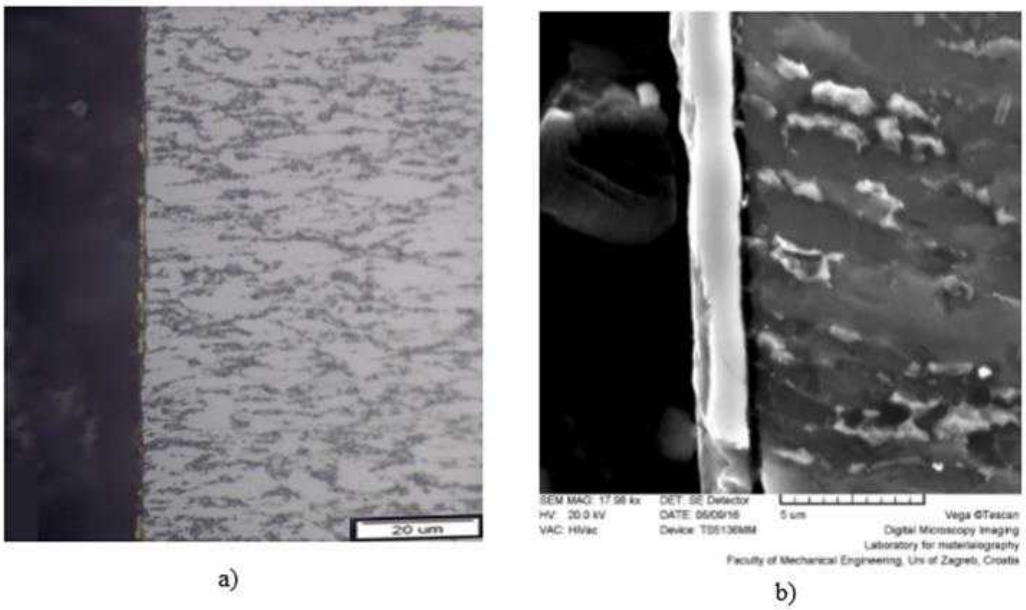
Modelom prikazanim na slici 7 se pretpostavlja postojanje nehomogene prijelazne površine koja pokazuje različiti otpor. Na slici 8 koja prikazuje presjek rubnog sloja legure Ti6Al4V s prevlakom TiN uočavaju se mikroporoznosti između prevlake i podloge.



Oznaka Uzorka	R_e [Ω cm²]	Q [S sec^n/cm²]	n	R_1 [Ω cm²]	W [S sec^5/cm²]	Q_1 [S sec^n/cm²]	n_1	R_2 [Ω cm²]
TiN	27,96	$4{,}15 \cdot 10^{-4}$	0,658	301,6	0,01459	$6{,}67 \cdot 10^{-5}$	0,866	$2{,}05 \cdot 10^{6}$

Slika 7. Model i parametri ekvivalentnog strujnog kruga za EIS ispitivanje korozije legure Ti6Al4V u fiziološkoj otopini na 36 °C na uzorku s prevlakom PACVD TiN [3]

Legura Ti6AlV4 je dvofazna α+β legura, sastavljena od matrice s HCP kristalnom rešetkom (α-fazom) i β-fazom (s BCC kristalnom rešetkom). Prevlaka TiN je kristalnom rešetkom (BCC tipa) i parametrima jedinične ćelije sličnija β-fazi, te s njom stvara čvrstu metaluršku vezu, dok se između kristalnih zrna α-faze i prevlake mogu pojaviti mikroporoznosti. Ova pojava se u EIS ispitivanjima registrira kao pojava dvaju slojeva različitih korozijskih svojstava. Osim uobičajenog korozijskog sustava „Ti6Al4V - TiN - elektrolit", na mjestima probijanja TiN prevlake dolazi do delaminacije prevlake i propuštanja elektrolita u mikropore ispod prevlake te se pojavljuje korozijski sustav „Ti6Al4V - elektrolit - TiN".



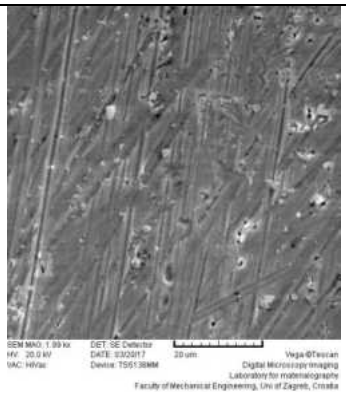
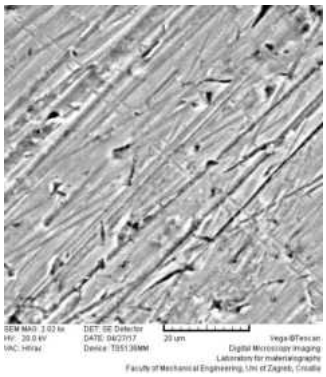
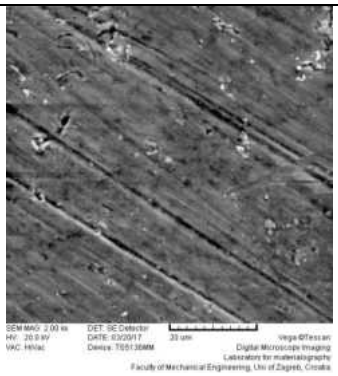
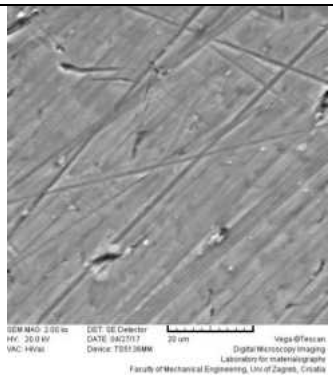
Slika 8. Rub ispitnog uzorka Ti6Al4V legure: a) pri povećanju 1000:1 na svjetlosnom mikroskopu; b) pri povećanju 17980:1 na skenirajućem elektronskom mikroskopu [5]

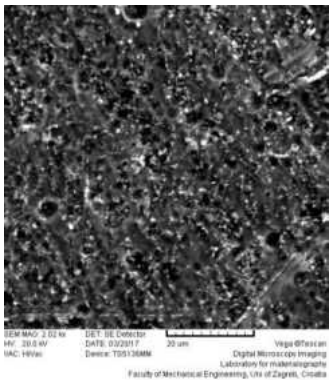
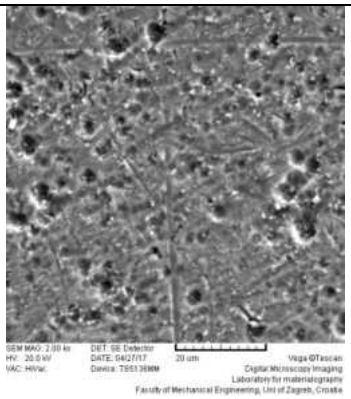
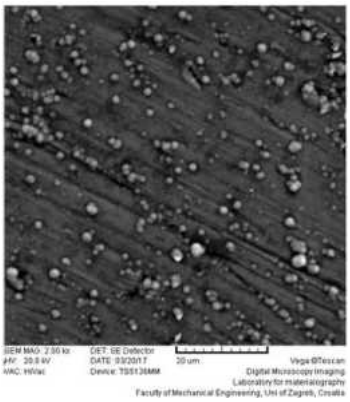
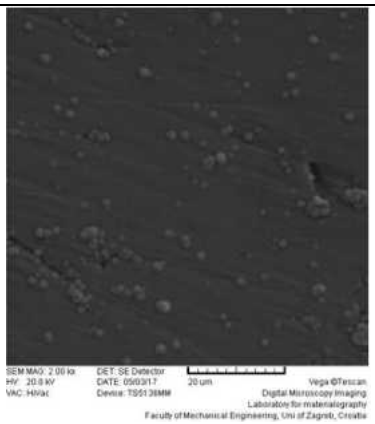
3.4. Analiza korodiranih površina

Površine ispitnih uzorka prije i nakon elektrokemijske korozije metodom EIS analizirane su primjenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa uz isto povećanje od 2000 puta. Izgled polazne i korodirane površine osnovnog i prevučenih uzorka prikazane su u tablici 5.

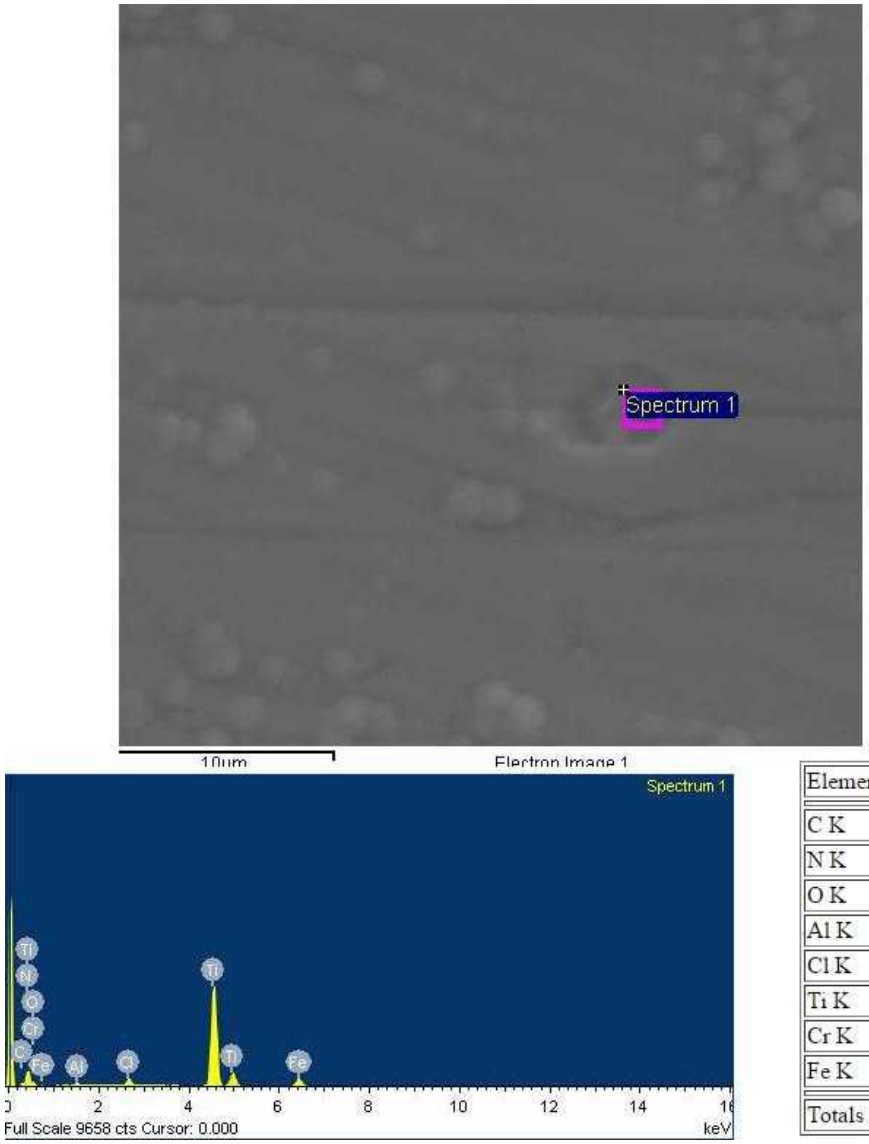
Na polaznom (OSN) uzorku se mogu primijetiti tragovi poliranja, kao i na toplinski oksidiranom (TO) uzorku. Anodno oksidirani uzorak (25V) tipičan je po izgledu površine u obliku ,,saća", vrlo poželjne za primjenu u implantatske svrhe, zbog bolje oseointegracije. Na prevlaci TiN prije korozije mogu se vidjeti kapljice nastale prijenosom otprašenih čestica s drugih ispitnih uzorka koji su se nalazili u PACVD uređaju zajedno s uzorcima od Ti6Al4V legure.

Tablica 5. Površina neprevučenih i prevučenih ispitnih uzoraka prije i nakon korozije u 0,9 % NaCl otopini pri temperaturi od 36 °C [3]

Oznaka uzorka	Prije korozije	Nakon korozije
OSN		
TO		

25V		
TiN		

Na svim ispitnim uzorcima je vidljiva promjena površine nakon izlaganja elektrokemijskim ispitivanjima. Iz izgleda površina se može zaključiti kako je došlo do lokalne i točkaste korozije, ali ne i do opće korozije. Posebna zanimljivost su bijele točke na SEM slici TiN uzorka. EDS analizom jamice na površini TiN uzorka je primjećena prisutnost karbida (cementit i kromov karbid) koji su se na površini najvjerojatnije našli zbog provođenja sputteringa u blizini drugih uzoraka izrađenih od alatnog čelika za topli rad (Slika 9.). Stoga se pretpostavlja da su bijele točke na površini nastale tako da su se kapljice TiN taložile na zrna karbida koja su bila izložena visokim tlačnim naprezanjima tijekom hlađenja s temperature prevlačenja zbog razlike u koeficijentima toplinske dilatacije prevlake i podloge. Rezultat toga jest istiskivanje TiN na određenim mjestima u obliku nodula pri samom početku hlađenja.



Element	Weight%	Atomic%
C K	5.77	12.67
N K	13.74	25.86
O K	15.68	25.83
Al K	0.63	0.61
Cl K	1.79	1.33
Ti K	53.93	29.68
Cr K	0.46	0.23
Fe K	8.01	3.78
Totals	100.00	

Slika 9. *EDS analiza NaCl kristala i EDS spektar na uzorku 15V nakon korozije*

4. ZAKLJUČAK

U radu su provedena ispitivanja hrapavosti površine, otpornosti na adhezijsko trošenje i elektrokemijsku koroziju na ispitnim uzorcima od Ti6Al4V legure u polaznom (ne prevučenom) stanju te nakon nanošenja prevlaka toplinskom oksidacijom, anodnom oksidacijom i PACVD prevlačenjem prevlakom TiN. Iz provedenih ispitivanja zaključuje se sljedeće:

- Svi postupci površinske obrade su utjecali na promjenu parametara hrapavosti. Kod toplinski oksidiranih uzorka amplitudni parametri hrapavosti su smanjeni, dok su kod svih ostalih stanja površine povećani, u odnosu na ne prevučeno (polazno) stanje. Iz toga zaključujemo da su TO uzorci pokazali najprikladnije rezultate hrapavosti površine za ostvarivanje kvalitetne osseointegracije.

- Ispitivanje faktora (suhog) trenja metodom „Block on Ring" je pokazalo da uzorci prevučeni prevlakom PACVD TiN pokazuju nešto viši faktor trenja u odnosu na ne prevučene uzorke. Na iznos faktora trenja direktno utječe količina klora u prevlaci koji se nalazi u $TiCl_4$ prekurskoru za PACVD proces (veća količina = manje trenje). No količina klora također ima značajan utjecaj na modul elastičnosti koji predstavlja ključno svojstvo u aspektu ostvarivanja kvalitetne osseointegracije, i shodno tome je nešto viši iznos faktora trenja opravdan. [6] Širina traga trošenja prevučenih PACVD TiN uzoraka je za 53,4 % manja od širine traga trošenja neprevučenih uzoraka što ukazuje na povišenje otpornosti na adhezijsko trošenje leguri Ti6Al4V nakon prevlačenja prevlakom TiN.
- Ispitivanja elektrokemijske korozije metodom EIS identificirana su tri različita modela ekvivalentnog strujnog kruga, koji najbolje opisuju kemijske reakcije i korozijska oštećenja na površini ispitnih uzoraka u fiziološkoj otopini.
- Analiza površina prije i nakon elektokemijske korozije skenirajućom elektronskom mikroskopijom potvrdila je rezultate metode EIS. Izgled korodiranih površina upućuje na pojavu lokalne i točkaste korozije.

Zahvala

Autori se zahvaljuju Zavodu za elektrokemiju na Fakultetu za kemijsko inženjerstvo i tehnologiju te Zavodu za zavarivanje i Zavodu za materijale na Fakultetu strojarstva i brodogradnje za pruženu pomoć u pripremi i ispitivanju uzorka.

5. LITERATURA

[1] X. Liu, P. K. Chu, C. Ding; Surface Modification of Titanium Alloys and Related Materials for Biomedical Applications; Materials Science and Engineering R 47, 2004.

[2] B. Matijević, D. Landek; Predavanja i vježbe iz kolegija *Tribologija i inženjerstvo površina* autorizirana predavanja; FSB, Zagreb, 2014.

[3] D. Bogdanić, Utjecaj postupaka prevlačenja na integritet površine Ti6Al4V legure za primjenu u medicini; Sveučilište u Zagrebu, FSB, Zagreb, 2017.

[4] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, A. K. Gogia; Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review; Progress in Materials Science 54 (2009) 397 - 425

[5] T. Horvat; Povišenje otpornosti na adhezijsko trošenje titanove legure Ti6Al4V primjenom prevlake PACVD TiN; Sveučilište u Zagrebu, FSB, Zagreb, 2016.

[6] M. Stoiber, E. Badisch, C. Lugmair, C. Mitterer; Low-Friction TiN Coatings deposited by PACVD; Surface and Coating Technology 163-164, 2003.

[7] M. Niinomi; Mechanical Biocompatibilities of Titanium Alloys for Biomedical Applications; Tohoku University, Sendai, 2007.

[8] I. Gotmanand E.Y. Gutmanas, Titanium nitride-based coatings on implantable medical devices, Advanced Biomaterials and Devices in Medicine 1 (2014) 53-73

[9] S. Bauer, P. Schmuki, K. von der Mark, J. Park; Engineering Biocompatible Implant Surfaces Part I: Materials and Surfaces; Progress in Materials Science 79, 2012.

[10] Ž. Petrović; Laboratorijske vježbe iz kolegijaMehanizmi elektrokemijske korozije i zaštite; Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zagreb, 2009

IMPLANT'S SURFACE MORPHOLOGY AND ROUGHNESS INFLUENCE ON BONDING WITH BONE CEMENT

UTJECAJ MORFOLOGIJE I HRAPAVOSTI POVRŠINE IMPLANTATA NA VEZU S KOŠTANIM CEMENTOM

Juraj Smolčić[1], Antonio Stepić[1], Ivan Kumić[1]

[1]University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, 10002 Zagreb, Croatia

[1]Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, 10002 Zagreb, Hrvatska

ABSTRACT

This paper examines how implant surface roughness affects the implant-bone tissue interface. Firstly, the principles of bringing bone tissue in contact with inner surfaces in an implant-bone system are described and based on the current state in the field of research, an overview of the advantages and the disadvantages is given. Surface roughness (recognised as a relevant factor in this context) was analyzed in this study. The modification of the surface roughness parameters of the Ti6AI4V titanium alloy samples resultued from chemical etching. The etching process was carried out using Kroll's solution and nitric acid, varying exposure times. The recorded surface roughness parameter modifications were related to the morphological changes observed on the surface samples by means of scanning electron microscopy. Finally, filling out of the samples' surface defects with bone cement was analysed by means of optical microscopy, and the strength of the resulting interfaces was determined by static tensile tests.

Keywords: *implant, bone cement, PMMA, roughness, morphology*

SAŽETAK

U radu je opisano kako hrapavost površine implatata utječe na vezu s koštanim tkivom. Uvodno je opisan princip povezivanja koštanog cementa s naliježućim površinama u sustavu impantat-kost te je dan pregled prednosti i nedostataka koje je, prema trenutnom stanju u području istraživanja, moguće smisleno sažeti. Obzirom na prepoznatu važnost hrapavosti površina u ovom kontekstu, fokus rada stavljen je na analizi promjene parametara hrapavosti površina uzoraka titanove legure Ti6Al4V kao posljedice kemijskog nagrizanja. Nagrizanje je provedeno primjenom Kroll-ovog reagensa te dušične kiseline uz variranje vremena izlaganja. Zabilježene promjene parametara hrapavosti dovedene su u vezu s izraženim morfološkim promjenama na površinama uzoraka snimljenima primjenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Mikrografski je analiziran i način popunjavanja površinskih nesavršenosti uzoraka koštanim cementom, a čvrstoća nastale veze ispitana je statičkim vlačnim ispitivanjem.

Ključne riječi: *implantat, koštani cement, PMMA, hrapavost, morfologija*

Corresponding author: Antonio Stepić, as204072@stud.fsb.hr

1. INTRODUCTION

Since the long-term bone implants implantation has seen an extensive growth over the past decades, it is important to examine how implants are connected to the bone tissue.

There are two ways of establishing strong bonds between implants and bone tissue: by means of bone cement or by naturally occurring osseointegration process.

Osseointegration is, simply put, ingrowth of bone tissue into implant's surface. Advantages of osseointegration are: more natural connection between implant and bone it is inserted in, strength of the bond may change depending on the strain it is subjected to, there is no heat damage to the living tissue during the implantation process. Unfortunately, this process takes much longer time.

Faster alternative is bonding via the bone cement because the firm connection is instant and recovery time is shorter.Bone cement works as an adhesive component which upon hardening (occurring within minutes) establishes firm bond between the bone and the implant's surface. When setting, mixture of polymethylmethacrylate (PMMA) or bone cement reacts exothermically and radiates fair amount of heat into the surrounding tissues, which may cause serious damage to them. On the other hand, introduction of yet another component into the assembly makes that assembly potentially less stable, leading to the loosening of the implant and it's failure. This is why the research of the bonding of the bone cement to the implant's surface is of such an importance.

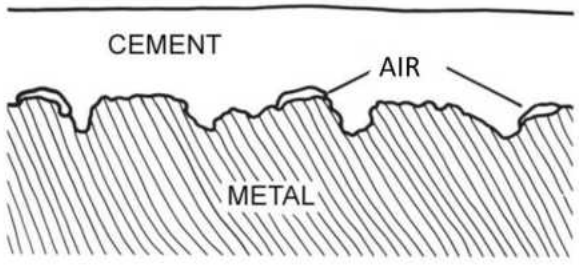


Fig. 1: Connecting the bone cement to metal [1]

During the process of connecting bone cement to metal one has to be careful about the injecting force and how well the components are mixed [2]. Otherwise bubbles of air that cause stresses and worsen the mechanical properties of cement might appear (fig. 1).

2. EXPERIMENTAL

In this paper the change of surface roughness parameters of titan alloy Ti6Al4V during the process of chemical etching will be analyzed. Titan alloys are often used for implants due to their high biocompatibility, strength, resistance to corrosion and specific strength. [3]

For establishing a good bond with bone cement, surface of the implant should be increased and made suitable for mechanical anchoring of the cement mixture, for the reason it is not the chemical bond that is being established, but mechanical one.

Processes of surface roughness modification may be divided into several categories: mechanical, chemical, electrochemical, vacuum, laser and heat treating methods. Etching is a chemical method of removing a partial removal of the material from the surface using an acid.

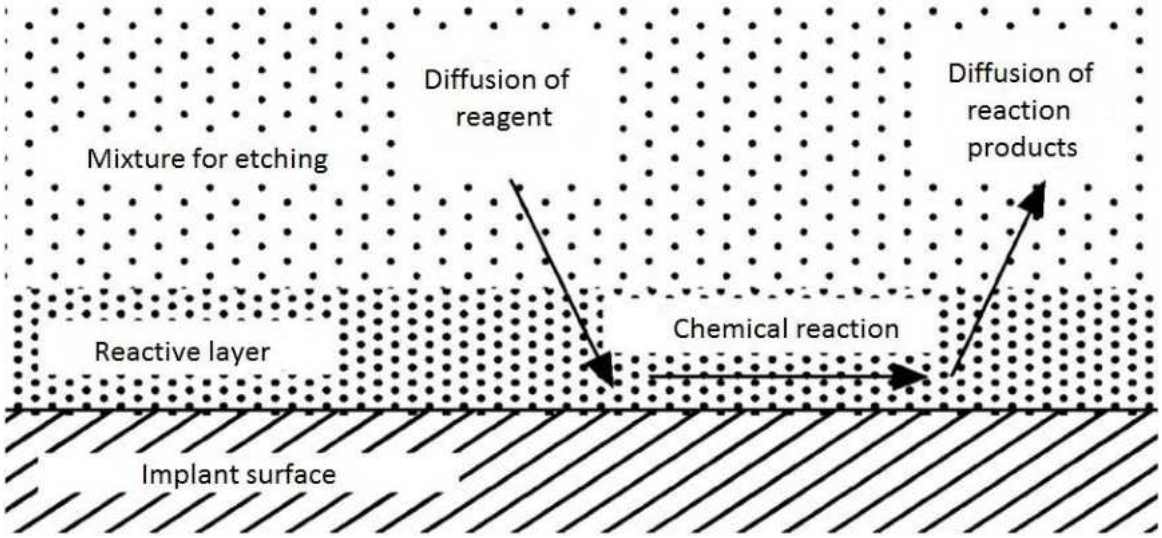


Fig 2: Process of implant etching [4]

Fig. 2 depicts one of the models of implant's surface etching. After the implant has been immersed in a mixture for etching, a chemical reaction causing the removal of some of the implant material is triggered.

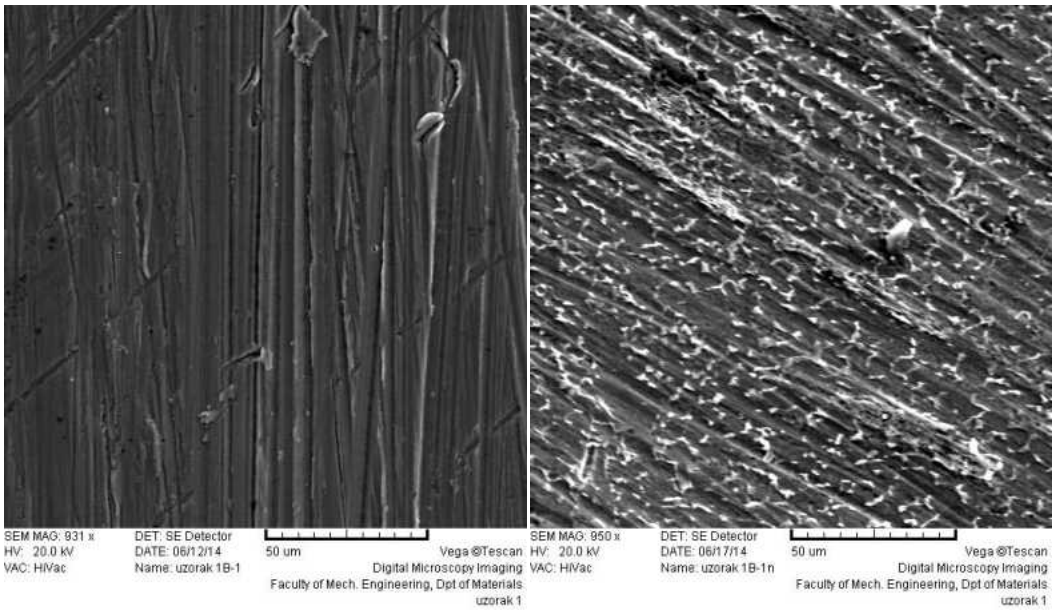
Before the etching samples were prepared by grinding and polishing.

The etching in this research was performed in Kroll's reagent. Kroll's reagent contains 2% of HF, 10% of HNO_3 and 90% of water. Some samples were etched for 5, and some for 10 minutes. The goal was to observe differences in the morphology, as well as changes in roughness parameters of the surfaces that were caused by different etching times. After each etching, the samples were rinsed with water to stop the reaction. After the drying, they were scanned with a scanning electron microscope (SEM) and their surface roughness was tested.

Six square samples were etched. Samples 1, 2 and 3 were etched for 5 minutes, whereas samples 4, 5 and 6 were etched for 10 minutes.

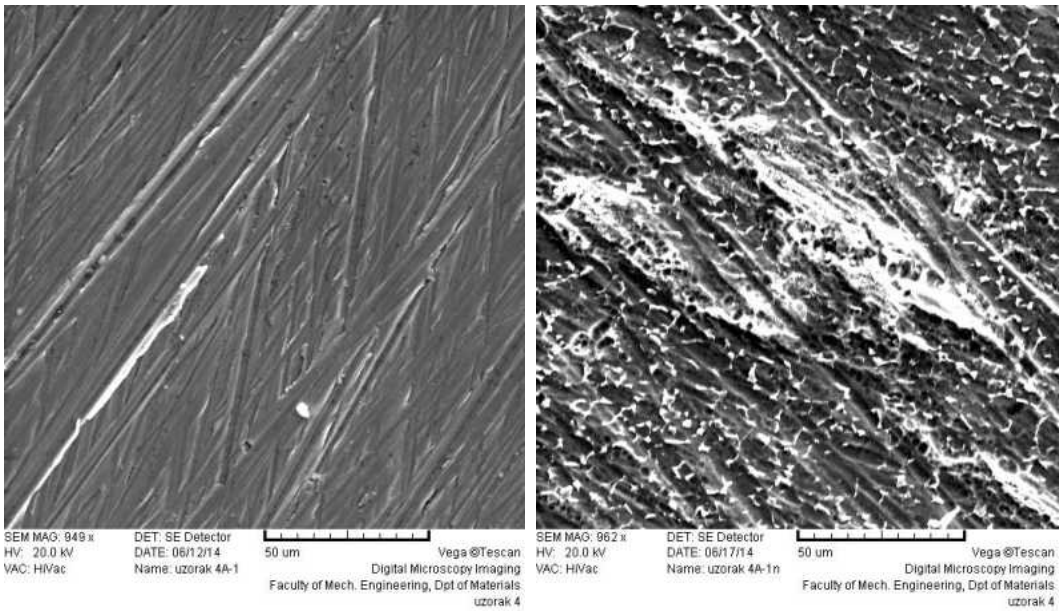
2.1. Analysis of the surface morphology

Before and after the etching, the samples' surfaces were scanned withscanning electron microscope (SEM) VEGA TESCAN TS5136LS, and their micrographs are given in figures 3 and 4.



a) **b)**

Fig. 3: a) Sample 2 before etching (SEM), b) Sample 2 after five-minute etching (SEM) [5]



a) **b)**

Fig. 4: a) Sample 5 before etching (SEM), Sample 5 after ten-minute etching (SEM) [5]

Figures 3 and 4 show the condition of the surface before and after etching. Grinding traces are visible in micrographs recorded before the etching. The micrographs taken after the etching disclose a lot of details and irregularities. After 5-minute etching distinction of the constituent phases of the alloy have become visible. In a gray matrix of the α-phase, white fragments or islands of β-phase have become apparent. It seems that

the β-phase stands out more prominent the longer the surface is etched. It is expected (and later shown) that this contributes to the roughening of the surface. Except for phases differentiation, the 5-minute etching didn't do much damage to the surface. The surface that was etched for 10 minutes is significantly more intricate than the one that was etched for 5 minutes. Also, along with more pronounced β-phase differentiation, surface of that sample was much more damaged. What is interesting is that the damage to the surface wasn't uniformly distributed. In some places patches of what seems to be oxide film remains intact, but if carefully observed, it may be made out that the etching (disolution) continued underneath those patches – visible in a form of pitting.

2.2. Analysis of the surface roughness parameters

The surface roughness was examined on the basis of three parameters: arithmetical mean deviation (R_a), maximum profile peak height (R_p) andmaximum profile valley depth (R_v). All the values are in micrometers. All measurements were performed on samples prior to and after 5- and 10-minute etching by the use of Taylor Hobson Surtronic 25 instrument (fig. 5).



Fig. 5: Surtronic 25 [6]

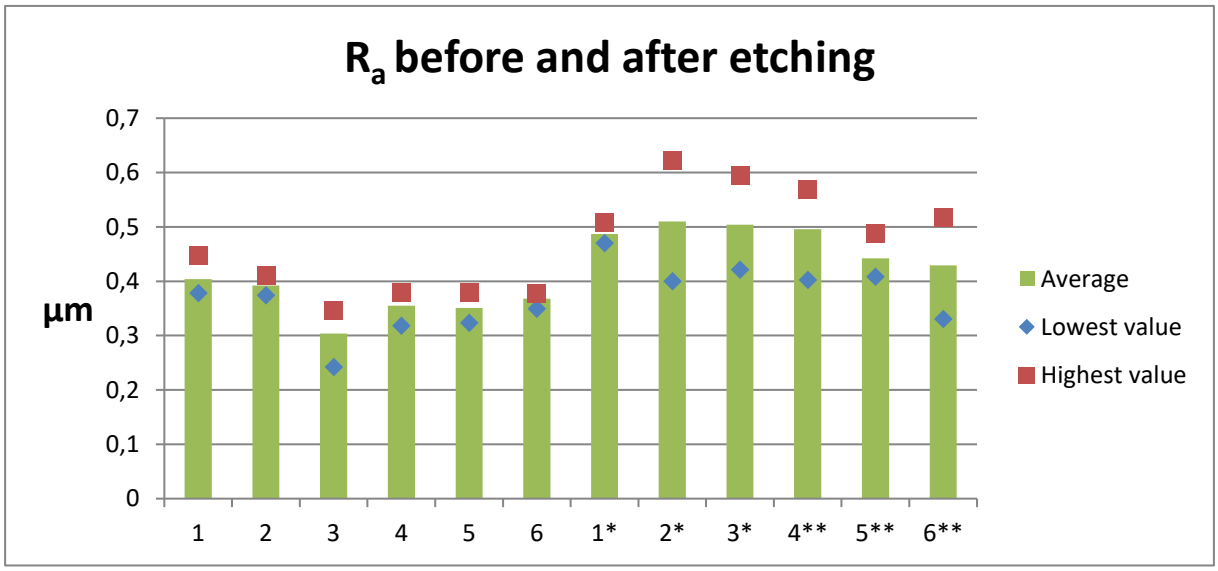


Fig. 6: R_a before and after etching [5]
* five-minute etching, ** ten-minute etching

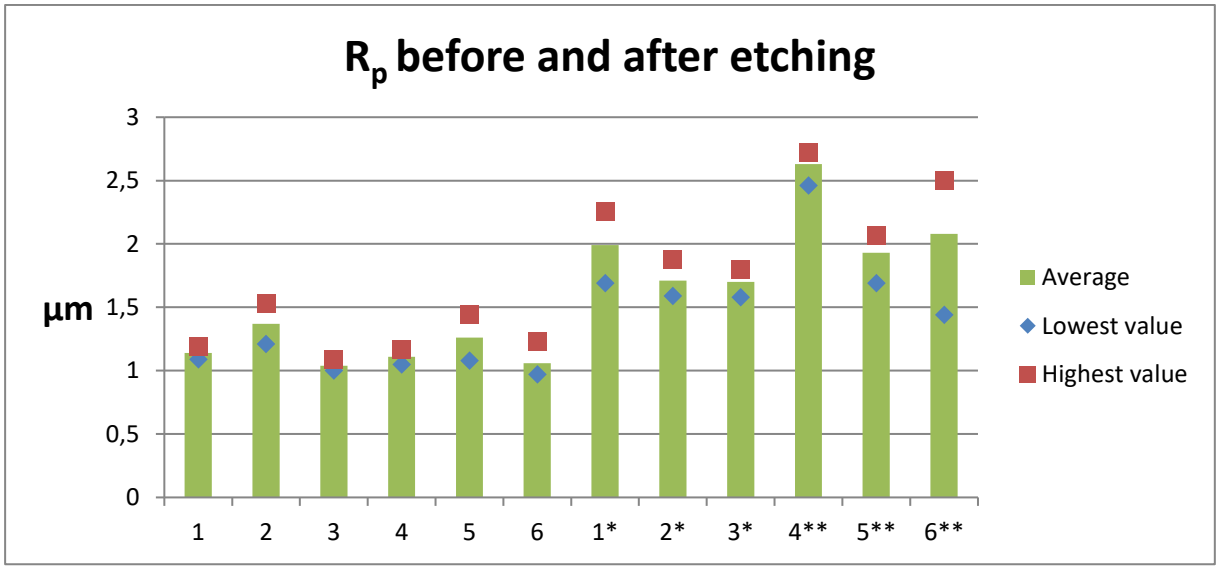


Fig. 7: R_p before and after etching [5]
* five-minute etching, ** ten-minute etching

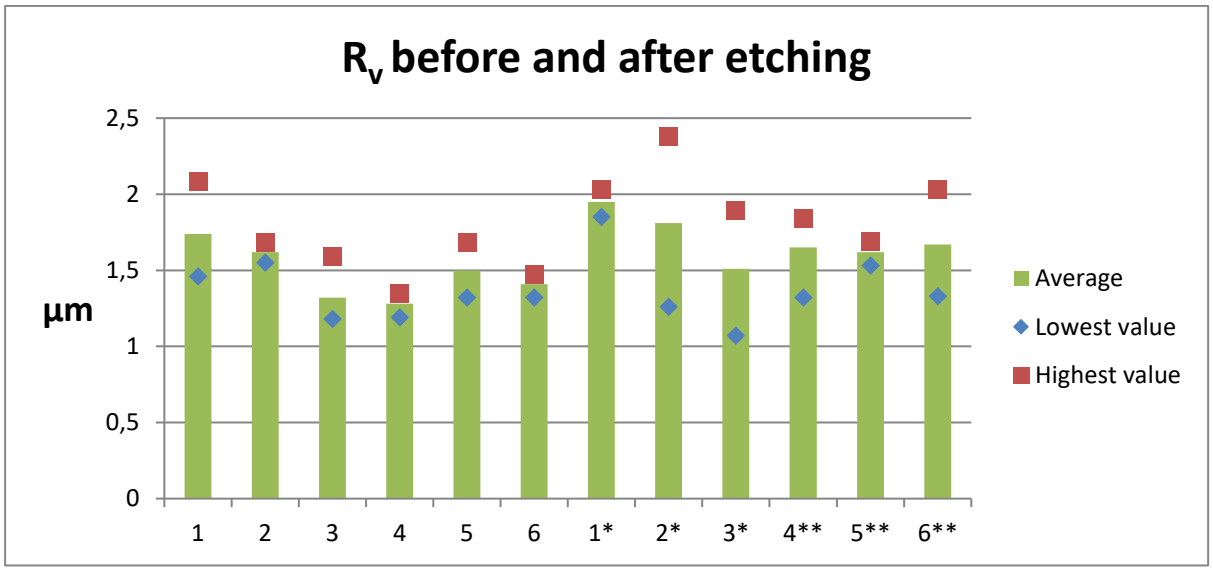


Fig. 8: R_v before and after etching [5]
* five-minute etching, ** ten-minute etching

After the measurements were performed, average values of surface roughness parameters were calculated.

Figures 6, 7 and 8 show the condition of the surfaces before and after etching. Two groups of results were analyzed respectively, because samples 1, 2 and 3 were etched for 5 minutes (*), while samples 4, 5 and 6 were etched for 10 minutes (**). Parameter R_a increased in both cases and the increase was roughly the same, regardless of the etching time. On average, the value of the parameter R_a is higher by only 0.036 micrometers in samples that were etched for 5 minutes – but this is much too small difference to be taken into account. Explanation of why R_a isn't significantly larger in case of 10-minute etching may be found in micrograph given earlier in figure 4 b). At

some point, etching continued underneath relatively flat undesolved patches of sample's surface. Since the change in parameter R_a was registered for both treatment times, it was necessary to analyze changes in parameters R_p and R_v, which point to whether the resulting overall roughness is a consequence of the increase in peak heights or valley depths. The values of both parameters increased, but the increase in the value of parameter R_p was more pronounced. The values of parameter R_p were on average higher by 0.45 micrometers after 10-minute etching than after 5-minute etching, whereas the values of parameter R_v were higher by only 0.05 micrometers after 10-minute etching than after 5-minute etching. Hence follows that the etching time influences the peak height and so a longer etching time results in higher peaks. In other words, majority of the material is more or less uniformly removed from the surface plane except for some phases sticking out of it - not being easily influenced by the etchant. Those phases are exactly what may secure omnidirectional anchoring of the bone cement.

2.3. Analysis of the bone cement – sample surface interface

Bone cement was mixed according to manufacturer's specifications and applied onto samples 1 and 5 post etching in order to find out which one of the surfaces is more suitable for establishing a better connection with it. Fig. 9 shows the section of the interface of the surface of sample 1 and bone cement, whereas fig. 10 shows the section of the interface of the surface of sample 5 and bone cement. Black surface represents bone cement, whereas white surface represents samples' surface cross-sections.

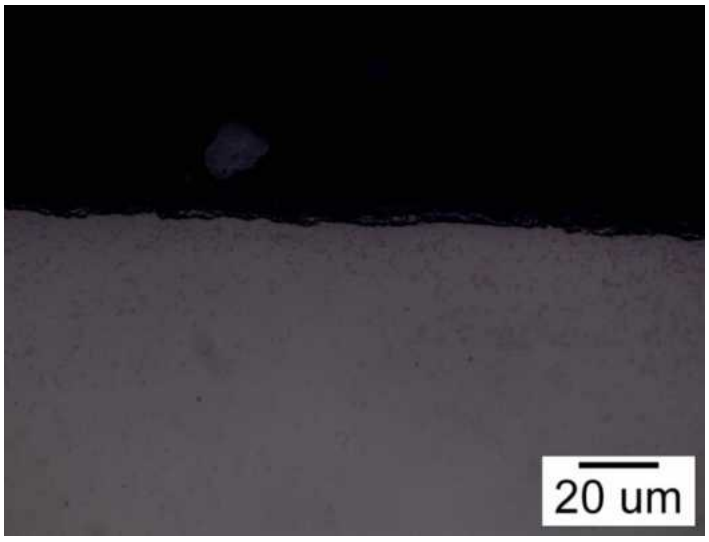


Fig. 9: The section of the joint of the surface of sample 1 and bone cement [5]

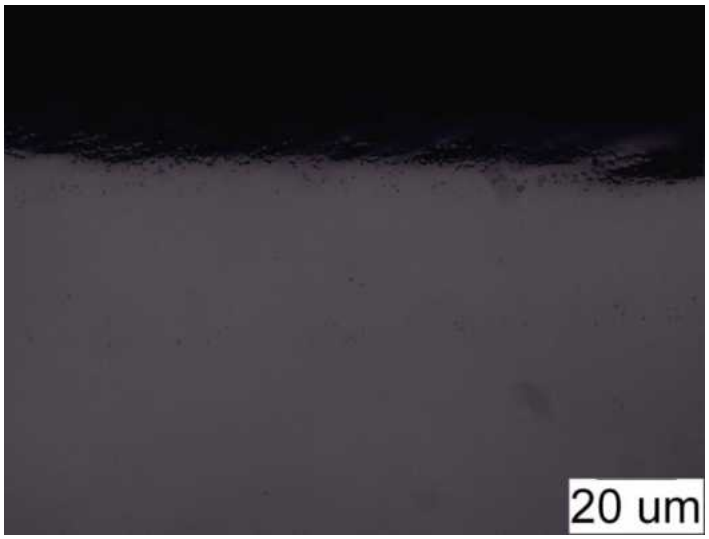


Fig. 10: The section of the joint of the surface of sample 5 and bone cement [5]

From figures 9 and 10 it is evident that more intricate surface of sample 5, containing more prominent pores and irregularities, provides a larger area onto which the bone cement may be deposited. In other words, longer etching time results in a higher contact quality.

2.3.1 Tensile testing of the bone cement-sample surface interface

For the purpose of tensile testing, four cylindrical samples were prepared. One of bases of each prepared sample was etched: samples A and B were etched for five minutes, whilesamples C and D were etched for ten minutes.After etching, treated bases of all four samples were examined and their roughness parameters have been determined.

Table 1: Samples A and B after five-minute etching [5]

Sample A	R_a [µm]	R_p [µm]	R_v [µm]	Sample B	R_a [µm]	R_p [µm]	R_v [µm]
Measuring 1	1.040	2.75	2.19	Measuring 1	0.844	2.86	3.73
Measuring 2	1.040	3.67	2.69	Measuring 2	0.946	4.05	2.53
Measuring 3	0.765	2.36	2.22	Measuring 3	0.920	3.08	2.36
Average	0.948	2.92	2.36	Average	0.903	3.33	2.87

Table 2: Samples C and D after ten-minute etching [6]

Sample C	R_a [µm]	R_p [µm]	R_v [µm]	Sample D	R_a [µm]	R_p [µm]	R_v [µm]
Measuring 1	0.785	3.28	3.57	Measuring 1	0.619	2.88	1.74
Measuring 2	0.863	3.00	2.19	Measuring 2	0.731	2.40	1.66
Measuring 3	0.964	3.90	2.52	Measuring 3	0.819	2.55	1.94
Average	0.870	3.39	2.76	Average	0.723	2.61	1.78

Samples A and B as well as C and D were connected frontally facing base surfacestreated the same way via PMMA (bone cement) to determine the maximum tensile force the interfaces can endure.

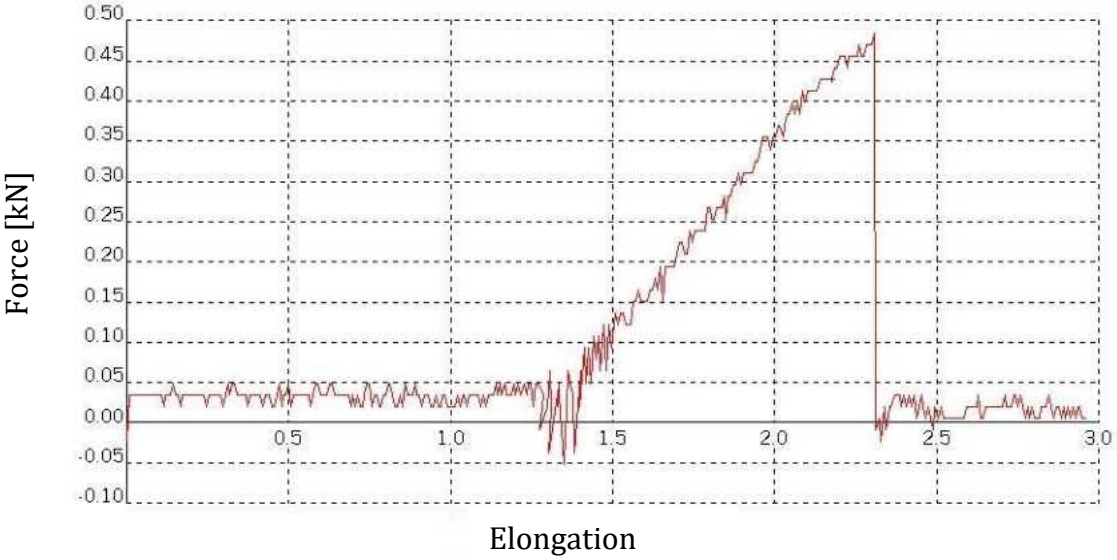


Fig. 11: Force and elongation correlation chart (samples A and B) [5]

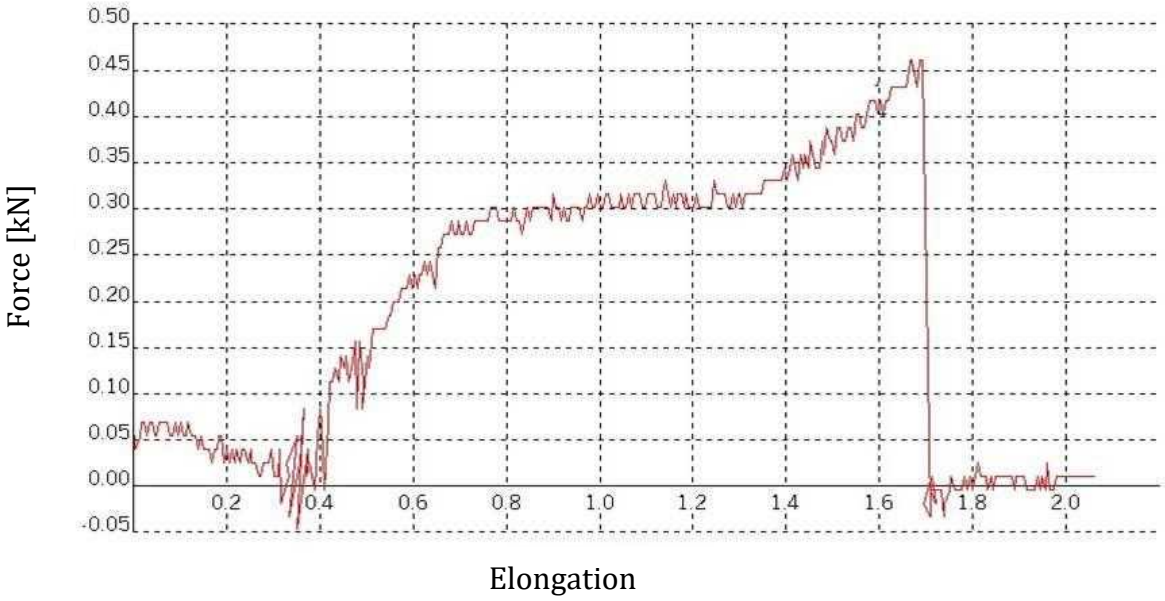


Fig. 12: Force and elongation correlation chart (samples C and D) [5]

Fig. 11 features the resulting diagram of tensile testing of bond between samples A and B (both etched for 5 minutes) established by bone cement. The maximum force the bond endured before failing is 0.48 kN. Fig. 12 features resulting diagram of tensile testing of bond between samples C and D (both etched for 10 minutes) established by bone cement. The maximum force the joint endured before splitting is 0.46 kN. This difference is negligible and no particular conclusions may be drawn from these results.

In order to determine which process is better, the testing should be repeated several times with a slower increase in force, and finer testing equipment. Also, on most of implants' surfaces embedded in the bone forces that occur are shear forces and that is to be taken in consideration as well.

3. CONCLUSION

The following was analyzed in this paper: surface roughness and morphology changes of samples etched with Kroll's reagent for two distinct duration times, characteristics of the samples' surfaces – bone cement interfaces, as well as the tensile testing which had the purpose to depict the practically applicable difference between the two mentioned etching times.

The values of analyzed surface roughness parameters increased after etching. Even though the R_a value increase is quite similar for both etching times; the difference is noticed in the increase of the R_p parameter of samples treated for 10 minutes (when compared to 5-minute treated samples). This means that general roughness is increased on account of peaks made of phases that are not easily dissolved by prolonged etching. The etching time influences the average peak height by dissolution of the material in the base of the peaks (or areas) and so a longer etching time results in more prominent peaks. Besides, SEM showed that dissolution doesn't solely occur on top of the surface but it may progress underneath the visible surface characteristics. Because of all mentioned the samples that were etched for a longer time show potential to be more suitable for better bonding with bone cement. However, tensile testing was unable to show any difference in bond strength depending of the etching time of the samples' surfaces. This suggests the increase of the force as well as it's direction is yet to be configured for this specific purpose.

In order to reach clearer conclusions, further examination of the ways implants surfaces establish firm bonds with bone cement is needed.

REFERENCES

[1] Marin Stojić: Analiza otkazivanja endoproteze zgloba koljena (Diplomski rad), Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2013.

[2] J. C. J. Webb, R. F. Spencer: The role of polymethylmethacrylate bone cement in modern ortopaedic surgery, 2007.

[3] J. Sedlák, M. Píška, M. Ptáčkova, M. Madaj, O. Charvát, J. Dvořáček: Properties of the biocompatibile TiAl6V4 material produced by DMLS

[4] Andrew R. Barron: Formation of Silicon and Gallium Arsenide Wafers, 2008.

[5] Juraj Smolčić: Utjecaj površine implantata na vezu s koštanim cementom (Diplomski rad), Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2014.

[6] Taylor Hobson Ltd: Surtronic 25, Priručnik za korisnike

ISTRAŽIVANJE I RAZVOJ NITRIRANJA U PLAZMI I PACVD POSTUPAKA U REPUBLICI HRVATSKOJ

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF PLASMA NITRIDING AND PACVD TREATMENTS IN THE REPUBLIC OF CROATIA

Marko Šaka [1], Ivan Kumić[1]

[1]Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb, Hrvatska

University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, Zagreb, Croatia

Abstract

Modern constructions, tools, medical, electronic and other equipment are exposed to highly demanding work conditions and strict regulations which present a continuous challenge for engineers and scientist to address in order to extend parts durability, increase their quality and upgrade their properties. Surface engineering solves the above-mentioned problems. This paper describes the adoption and development of surface engineering plasma techniques in the Republic of Croatia. This refers to plasma nitriding and complementary plasma assisted chemical vapor deposition (PACVD) treatments. Plasma nitriding is the most advanced surface modification treatment which results in an increase of surface's wear resistance as well as in its resistance to surrounding conditions. PACVD is a coating technology which allows for deposition of thin, gradient, composite and nanostructured coatings, all of which may be applied at significantly lower temperatures than those of conventional chemical vapor deposition process (CVD). Both of these modern processes are low temperature and offer extraordinary and innovative solutions for specific new problems and applications.

Keywords: *Plasma nitriding, PACVD, surface engineering, coatings*

Sažetak

Suvremene konstrukcije, alati, medicinska, elektronička i ostala oprema izloženi su sve surovijim uvjetima i strožim zahtjevima što pred inženjere i znanstvenike postavlja kao cilj pronalaženje i primjenu novih metoda povećanja trajnosti te poboljšanja kvalitete i različitih svojstava materijala. Na sve navedeno, struka nudi odgovor i kroz razvoj različitih postupaka inženjerstva površina. U ovom radu opisano je uvođenje suvremenih postupaka u plazmi na teritoriju Republike Hrvatske: opisane su karakteristike i efekti primjene plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD) te s njime usko povezanog postupka nitriranja u plazmi. Nitriranje u plazmi predstavlja trenutno najnapredniji postupak modificiranja površine vodljivog materijala kod kojeg dolazi do značajnog povećanja otpornosti na trošenje te povećanja kemijske postojanosti materijala unošenjem dušika. PACVD postupak, za razliku od postupaka modificiranja, predstavlja postupak prevlačenja površina koji omogućuje nanošenje tankih kompozitnih, gradijentnih te nanostrukturiranih prevlaka pri znatno

Corresponding author: Ivan Kumić, ivan.kumic@fsb.hr

nižim temperaturama u odnosu na klasično kemijsko prevlačenje iz parne faze. Ovi suvremeni postupci su niskotemperaturnog karaktera i kao takvi nude iznimna i inovativna rješenja za određene nove probleme i primjene.

Ključne riječi: *Nitriranje u plazmi, PACVD, inženjerstvo površina, prevlake*

1. INTRODUCTION

Surface engineering is being fast developed and continuously advanced in the Republic of Croatia by the experts (scientists, engineers and technicians) predominantly working in the field of heat treatment and surface engineering who gained their education at the most esteemed Croatian technical faculties. The Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb is ahead of others regarding development and application of various thermo-chemical, chemical and electro-chemical techniques of material/surface processing. The reason for its success lies in its position in Croatian capital, but even more so in its highly capable and dedicated employees.

Surface engineering is a scientific discipline which studies surfaces and surface layers, their properties and application. It covers a large spectrum of surface modification coating techniques with the purpose of either extending the lifetime of certain device, tool or piece of equipment, or adapting the sole surface of product to some specific function it has to be able to carry out.

Both, plasma nitriding and plasma assisted chemical vapor deposition (PACVD) are technologically demanding treatments that result in state of the art quality of treated surfaces. Nitriding in general is a surface modification technique well developed and traditionally used in the Republic of Croatia. In this case, applied mediums have also been predominantly traditional, such as salt baths or gases. When introduced into treated surfaces, nitrogen modifies surface properties of the material, mostly increasing their tribological and chemical resistance. Plasma nitriding offers all of that, but with possible lower treatment temperatures – making it possible to treat wider variety of materials. Process parameters are highly and instantly controllable, and the process itself is clean and environmentally friendly.

PACVD is one of the most modern technologies for thin film deposition, and it produces diverse surfaces with great tribological, thermal and corrosion resistance properties. This technology was first introduced in the Republic of Croatia for the first time in 2013 at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture as a part of the efforts done within the ARISE (*Advanced Research, Innovation and technology transfer in Surface Engineering*) project which was funded by the EC Fund for investment in science and innovation (EU's European Regional Development Fund). Project ARISE was entirely conceived and guided through all of its stages by the Chair for Heat Treatment and Surface Engineering. Through advanced research, innovation and technology transfer, ARISE project was to develop the technical infrastructure in Croatia in the field of surface engineering for research and application of surface layers created by the new plasma nitriding and PACVD technologies. Subsequently, this opened a possibility for Croatian scientists and manufacturers in various fields to have such a cutting-edge technology at their disposal.

2. PLASMA TREATMENTS

2.1 Plasma nitriding

Plasma nitriding is a process that represents a modern alternative to traditional salt-bath or gas surface modification treatment based on enrichment of surfaces of treated materials with nitrogen. There are several terms in use for this type of treatment, such as ion nitriding or ionic nitriding, but plasma nitriding appears to be most frequently cited one. During the process, introduced gaseous precursors come to a so-called ion outbreak when introduced to conditions of high voltage between the anode and the cathode. This way an atmosphere of ionized particles (plasma) is created. Ionization of nitrogen forces its active species (ionized molecules) to travel in the direction of base material being treated (which is of the opposite charge). The process is conducted at low temperatures; therefore, it may result with ever so negligible number of imperfections when it comes to the influence on the structure of the base material, hence, no deformations nor dimensional changes are to be expected. As already mentioned, in theory, all well-known steels as well as other conductive materials may be exposed to this process.

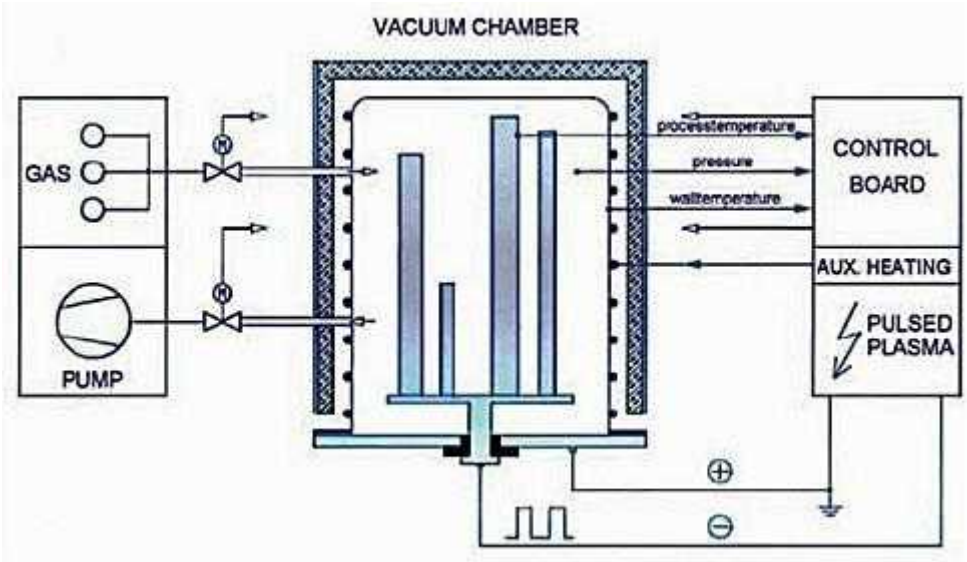


Fig. 1. Schematic display of nitriding in plasma [1]

Plasma nitriding is a process that improves the workpiece's two most important properties: wear and corrosion resistance. Primarily addressed with this treatment is wear resistance (especially where adhesive wear occurs) which is of significant importance in parts that are exposed to high friction conditions. Wear resistance is accomplished by the formation of a nitrided layer of high hardness on the workpiece's surface. Thickness of the outermost compound layer consisted primarily of iron nitrides may be of various values – depending of the base material, and vast number of process parameters. If needed, by adjusting the parameters of the plasma nitriding process, this layer may even be made of negligible thickness – virtually nonexistent. This is one of the benefits of this treatment. Overall nitride layer usually consists of already mentioned compound layer and nitrogen diffusion zone, beneath it. A very good display of the relation between hardness and depth of the nitrided layer was presented by I. Tadić in his master thesis [2].

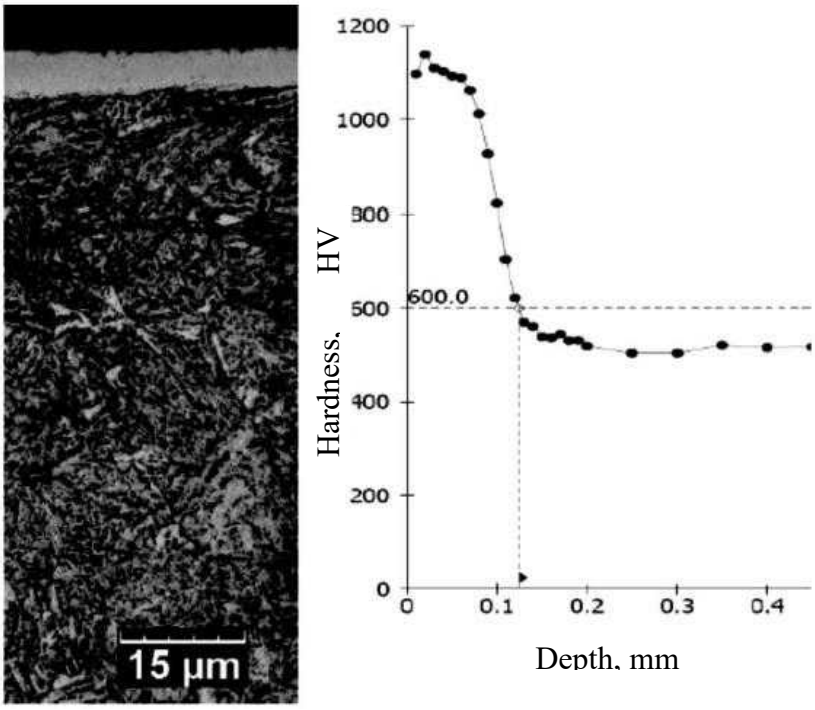


Fig. 2. Microstructure, hardness and depth of the nitride layer of steel *32CrMoV12-10* after plasma nitriding [2]

It is apparent from the diagram in figure 2 that the nitrated surface layer, originating from nitriding in plasma, has a very high surface hardness that enables very good tribological properties, or high resistance to various types of wear. Mentioned wear resistance primarily stands for adhesive wear mechanism up to temperatures of 500-550 °C. The second very important property of nitrided surfaces is their corrosion resistance or chemical stability. It is of utmost importance to protect the material of finished product correctly, and to keep it protected for as long as possible without or with a minimum additional intervention. Duration of nitriding treatment (alongside with process temperature) has a significant (if not detrimental) influence on subsequent corrosion resistance on nitrided parts. Therefore, corrosion resistance is often assessed in consideration of the duration of nitriding. Very interesting paper on the subject of nitrided (nitrocarburized) layer hardness testing was written by D. Landek, F. Cajner, I. Kumić, and A. Vugrinčić [3]. Paper entitled *Influential factors in the surface hardness testing of a nitride layer* recognizes and describes potential factors influencing the results of surface Vickers hardness testing. The considered influential factors in this research were surface preparation method and the Vickers hardness test loading force. The data obtained from the research indicated a significant influence of both the loading force and the surface preparation on the results of the nitrided/nitrocarburized steel surface hardness testing.

As the economy of the Republic of Croatia is noticeably but very slow growing, it results in a slower transference, adoption and subsequent development of modern technologies such as this one. A rather big problem when it comes to introduction of plasma nitriding and processes in plasma in general in a new market, are the initial costs of the equipment, and costs of test runs of the processes in order to gain the proper know-how. This is why in Croatian example the most logical was for public institution (and not private company) to invest its time, dedication and expertise into mentioned technology

transfer. This model also made the technology accessible to all Croatian manufacturers, as well as to everyone in scientific and academic community. Accordingly, a considerable amount of scientific research is conducted with the topic of plasma nitriding at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in Zagreb.

One of more innovative examples of plasma nitriding application was a research done by I. Kumić, in his doctoral thesis entitled *New surface diffusion modification process for endoprosthetic bone implants titanium alloy* [4]. This paper in one of its aspects explores the use of plasma nitriding as a surface treatment of the implant-grade Ti6Al4VELI alloy for the purpose of influencing it's osseointegrative potential (potential for better bone tissue apposition). One of the main conclusions of this paper is that the plasma nitriding offers justifiable potential for improvement of osseointegration of mentioned alloy, and hence may make human body accept such an implant much easier. Inspired by this doctoral thesis, K. Stilin wrote his bachelor paper entitled *Increasing adhesive wear resistance of titanium alloy Ti6Al4V by plasma nitriding* [5]. This paper follows plasma nitriding process set up by Kumić relaying on his experimental work, with additional tests done. Stilin researched adhesive wear resistance of plasma nitrided and untreated samples. He managed to test those samples with *Block on ring* method to explore their adhesive wear resistance. After analyzing traces of wear with optical microscope, Stilin concluded that there was slight increase of adhesive wear resistance post plasma nitriding the titanium alloy.

S. Kovačić conducted a research on the influence of plasma nitriding on subsequent PACVD coatings which he described in his doctoral thesis entitled *Influence of nitriding and coatings on the properties of hot work tool steels* [6]. In this research, it is shown that plasma nitriding represents (for the bigger part) an advisable step in the process of this case, plasma nitriding produced a supportive layer of increased hardness and as such provided better adhesion between coating and treated surface.

2.2 PACVD process

Plasma assisted chemical vapor deposition (PACVD) process represents one of the most advanced thin film deposition technologies. There are many different ways and methods for coating various materials, but this one belongs to group of vapor phase depositions. A very interesting thing about PACVD process is that it combines many positive characteristics of the purely chemical vapor deposition (CVD) and physical vapor deposition (PVD) technologies. Thus, this process may be suitable for almost all types of steels and vast number of other metals/alloys – if treated properly prior to the coating (or plasma nitriding) process. The pretreatment is mentioned because of passive layer occurrence on the surfaces of certain steels and other metals or alloys. In order to remove spontaneously formed passive and poorly conductive (oxide) films from samples' surfaces, some materials are to be chemically treated prior to PACVD process.

The PACVD process is based on ionization of gaseous mixture within the chamber of the furnace obtaining plasma from gas. Plasma is consisted of various charged and active species and it enables adherence of thin films to the surface of a workpiece (very often in layers of submicron thickness) at low temperatures (of about 500 °C) that do not affect the base material and don't cause any microstructural, dimensional nor geometrical irregularities. Alongside the low process temperature, a big advantage of this process is the ability to deposit coatings even onto surface out of the line of sight – such as holes,

for example. The only prerequisite for this to happen is that the gap is wide enough for it to be entered by the ionized species.

There is a variety of coatings that are deposited this way. Current setup of the PACVD device allows for layers of TiN, TiCN, TiBN and TiB2 to be deposited. This is due to provided precursors: nitrogen, methane, argon and hydrogen gasses, as well as metal carrier chlorides: titanium tetrachloride and boron trichloride. Although highly corrosive and damaging, chlorine from mentioned chlorides is chemically scrubbed and rendered harmless prior to releasing. There are no other threats to the environment or health which makes this process as *green* and safe as it gets.

This process offers innovative solutions when it comes to increasing hardness, adhesive resistance, resistance to high temperatures, corrosion and abrasive. Also, the attractive decorative appearance may be achieved. Hardness itself is increasing because of the application of hard layers on the surface, for example TiC or TiN. Wear resistance is also increasing because of the low factor of friction of the applied film. As mentioned in the introduction, plasma nitriding and PACVD process are complementary and may be conducted consecutively in one run – resulting with a duplex process. In this case, first plasma nitriding is done in order to (amongst other things) increase the base surface hardness prior to deposition of even harder thin layers. Gradual increase of surface hardness (layer-vise) contributes to better adherence of deposited material. In other words, nitrated layer serves as an interlayer between the deposited thin layers of the coatings and the base material.

As mentioned earlier, PACVD technology has appeared in the Republic of Croatia a few years ago, precisely in 2013 when the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in Zagreb acquired (within the ARISE project) the MICROPULS PACVD PC 70/90 device originating from Austria and manufactured by the company Rübig GmbH & Co KG.



Fig. 3. MICROPULS PACVD PC 70/90 [7]

PACVD technology has made possible for a large quantity of experimental scientific work in the field of surface engineering to be devised and carried through. This resulted with many scientific articles as well as with graduate papers and doctoral theses.

Since 2013 until today at the University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, there were at least a dozen of undergraduate and master thesis, a couple of doctoral thesis and many more original scientific articles published.

Above mentioned doctoral thesis written by S. Kovačić *Influence of nitriding and coatings on the properties of hot work tool steels,* claims that properties of coated steel samples, in this case hot work tool steels, are dramatically improved in comparison to uncoated and solely plasma nitrided steels [6]. After extensive laboratory research Kovačić put his samples under hard work conditions, and confirmed this thesis. This great research includes heat treatment process, PACVD coatings deposition (TiCN and TiBN) with or without plasma nitriding as an integral part of the duplex process, laboratory research and also exploring properties in working conditions. The main focus of experimental work was testing of thermal fatigue resistance of the X38CrMoV5-3 because that mechanism represents one of the main causes of hot work tool steels failure. After the conducted research Kovačić concluded that samples coated with TiBN had higher hardness than samples coated with TiCN. Likewise, abrasive wear was improved with TiBN and TiCN coatings approximately three to four times. Also, corrosion resistance of PACVD coated samples proved to be significantly better than that of uncoated or just plasma nitrided samples.

Similar research, but not that exhaustively, was done by D. Bogdanić in paper entitled *Abrasion wear testing of hard coatings produced by PACVD process* [8]. Bogdanić researched properties of PACVD coatings but on the cold work tool steel X155CrVMo12-1. Coatings that were applied to the samples were TiN/TiCN and TiN/TiBN. The entire process of examination of the wear resistance of this kind of steel was based on *Sand-rubber wheel* method. Bogdanić concluded something similar as Kovačić: PACVD coated samples had four to five times higher resistances to abrasive wear in comparison to uncoated ones.

Paper written by D. Landek, F. Cajner, and S. Kovačić, entitled *Wear resistance of TiN/TiCN and Tin/TiBN multilayer coatings applied on hot work tool steel*, shows improvement of characteristics on thin layers made with PACVD method [9]. In this experimental work, it is also shown how PACVD coatings like TiN/TiCN can give higher wear resistance to coated material but that procedure needs to be done properly, so that coating deposited on surface turns out proper. Hot work steel that was examined was X37CrMoV5-1, and its wear resistance after applying multilayer coating was significantly increased. Authors used Rockwell-C indentation test for analyzing adhesion and *Dry Sand-Rubber Wheel* method for determination an abrasive wear resistance. General observation was an increase of wear resistance of TiN/TiBN coatings in comparison to plasma nitrided and uncoated steel. Student F. Jakovac met the same problem in his master work entitled *Characterization of PACVD coating on hard metal* [10]. In his work, Jakovac analyzed different coatings characteristic, like surface thickness, chemical and mechanical properties. Base material that he used was a hard metal only specified by its trade name without any further explanation. In this paper, F. Jakovac applied TiN/TiCN on his samples of hard metal and with Rockwell-C test determined poor adhesion. Although mechanical characteristics were good, material surface and coating didn't establish good adhesion. Jakovac speculated that good adhesion may be directly related to how well coating adjusts to initial surface roughness

features. This is not a bad idea, but it could be considered only if the coatings deposited relied only on a mechanical anchoring mechanism. The main point is that the all parameters of PACVD process, as well as surface characteristics of the material to be coated, should be considered if good quality of coatings and their adequate adherence is to be achieved.

Scientific research on the topic of PACVD coating process was even awarded with University of Zagreb Rector's Award. This award-winning research was carried out by Tomislav Horvat and Jurica Jačan [11]. They accomplished to improve characteristics of medical ASTM F 1537 alloy covering it with biocompatible TiN coating using PACVD method. Although the coated alloy exhibited somewhat increased potential for pitting corrosion, this paper confirmed TiN coating's great tribological characteristics, such as increased adhesive wear resistance and decreased friction coefficient, when compared to uncoated alloy.

Also, there is a constant contact with the industry, especially with the companies that were associates in the ARISE project, namely: Končar Tools Inc. (later taken over by Kralj Metala Alati d.o.o. as a part of the KÖNIG-METALL Group), Lipovica Ltd. and Elektro - Kontakt Inc.

3. CONCLUSION

The biggest concern with wider implementation of high-end technology such as plasma surface engineering treatments are high initial investment costs – especially in Croatian manufacturers terms. The high initial cost is to be justified only when advanced products of high value are produced or when a simpler product is produced in series of a large scale. On the other hand, another solution proved to be suitable for Croatian terms: Cutting edge technology being acquired by public scientific and research oriented institutions, under assumption that proposed project is to be granted finances from another source. This way, new technology is made accessible not only to the scientists, but to the industry, periodically, whenever they might need it (no obligations, no strings attached) and for much lower overall cost. In case such as this one, it is self-explanatory that decision on which exact technology to go for is to be made in joint efforts of public scientific and research oriented institutions and potentially interested manufacturers within the country or even wider region.

This model has been somewhat justified through this paper that depicts both the advantages of PACVD and plasma nitriding technology as well as it's utilization in Croatia and the changes it is making – for the time being, primarily in the scientific output. Nonetheless, interest of manufacturers is constantly growing and is a result of direct person-to-person contact descending from the scientific research sphere to display of possibilities for practical problem solving. All of that started with the EU funded project ARISE that made this technology accessible in Croatia, and is now continued purely on account of work of scientists-enthusiasts at the Chair for heat treatment and surface engineering (Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture) and their students.

As a direct outcome of the abovementioned model, obviously, a considerable number of scientific research themes have originated, launching Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb one of the most productive institutions in

this field. Numerous scientific articles, undergraduate, master and doctoral theses that are written, published and/or presented keep supporting this claim.

The development of the PACVD and plasma nitriding in the Republic of Croatia opened the door to the devising of new tools and sophisticated equipment with the aim of improving general competitiveness on the global market.

REFERENCES

[1] http://www.vacuumheattreatment.co.in/plasma-ion-nitriding.html

[2] I. Tadić, Duplex process of aluminizing and nitriding of steels, Master's thesis, University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb, 2012.

[3] F. Cajner, D. Landek, I. Kumić, A. Vugrinčić, Influential factors in the surface hardness testing of a nitrided layer, article, Materiali in Tehnologije, 47 (4). pp. 531-533. ISSN 1580-2949, 2012.

[4] I. Kumić, New surface diffusion modification process for endoprosthetic bone implant titanium alloy, Doctoral thesis, University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb, 2016.

[5] K. Stilin, *Increasing adhesive wear resistance of titanium alloy Ti6Al4V by plasma nitriding, Undergraduate thesis,* University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture*, Zagreb, 2016.*

[6] S. Kovačić, Influence of nitriding and coatings on the properties of hot work tool steels, Doctoral thesis, University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb, 2015.

[7] M. Radiković, Adhesivity testing of hard PACVD TiN/TiCN coating deposited on cold work tool steels, Undergraduate thesis, University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture Zagreb, 2016.

[8] D. Bogdanić, Abrasion wear testing of hard coatings produced by PACVD process, Undergraduate thesis, University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb, 2014/2015.

[9] D. Landek, F. Cajner, S. Kovačić, Wear resistance of TiN/TiCN and TiN/TiBN multilayer coatings applied on hot work tool steel, article, Key Engineering Materials, 674. pp. 257-262. ISSN 1013-9826, 2015.

[10] F. Jakovac, *Characterization of PACVD coating on hardmetal, Master's thesis,* University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb, 2016.

[11] J. Jačan, T. Horvat, Poboljšanje svojstava biomedicinske legure ASTM F 1537 nanošenjem biokompatibilne PACVD TiN prevlake, Zagreb, 2016. /2017., University of Zagreb Rector's Award

[12] J. Tadić, Evaluation of corrosion behavior of the PACVD coated layers, Master's thesis, University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb, 2015.

[13] F. Cajner, D. Landek, S. Šolić, Nitrid layer definition and characterization, Conference with International Participation Heat Treatment and Surface Engineering, Zagreb, Croatia, pp. 55-64, 2004.

[14] S. Kovačić, F. Cajner, D. Landek, Influence of steel substrate on the properties of PACVD gradient multilayer TiCN coating, Proceedings of the 3th Mediterranean Conference on Heat Treatment and Surface Engineering, Portorož, Slovenija, 2016.

[15] F. Cajner, S. Kovačić, H. Rafael, A. Vugrinčić, V. Šimunović, B. Gržeta, Influence of nitriding on corrosion resistance of martensitic X17CrNi16-2 stainless steel, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 46 (1). pp. 69-77. ISSN 0933-5137, 2015.

[16] http://www.arise.com.hr/

UTJECAJ ORIJENTACIJE POVRŠINE ALATNOG ČELIKA ZA TOPLI RAD NA DEBLJINU I PRIONJIVOST PREVLAKE PACVD TIN

INFLUENCE OF ORIENTATION OF COATED SURFACE ON THE TOOL STEEL FOR HOT WORK ON DEPHT AND ADHERENCE OF THE PACVD TIN COATING

Patrik Radas,Josip Lubina, Saša Kovačić, Darko Landek

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

Sažetak

U radu su ispitana svojstva prevlake TiN nanešene PACVD postupkom na vertikalno postavljene ravne površine od alatnog čelika za topli rad X38CrMoV5–3. Uzorak visine 150 mm bio je postavljen direktno na katodu vakuumske peći RübigGmbH, tip PC 70/90 i prevučen prevlakom TiN. Analizirana je debljina, prionjivost i brazdanje prevlake po visini uzorka za tri orijentacije površine prema smjeru nastrujavanja prekursora $TiCl_4$: za direktno nastrujavanu, bočnu i zaklonjenu površinu. Ispitivanjima i statističkom analizom utvrđena je ovisnost svojstsva prevlake o udaljenosti od katode peći. Također je utvrđeno da orijentacija vertikalno postavljene površine značajno ne utječe na svojstsva prevlake.

Ključne riječi: *PACVD, TiN, alatni čelik X38CrMoV5–3*

Abstract

This thesis examined the properties of TiN coatings deposited onto vertically mounted flat surfaces of the hot work tool steel X38CrMoV5-3 using PACVD. A sample with a height of 150 mm was placed directly on the cathode of the vacuum furnace RübigGmbH, type PC 70/90 and coated with a TiN coating. The thickness, adhesion and scratching properties of the coating have been tested in correlation to the height of the sample surface for three different surfaces regarding the drift direction of the reactive gas $TiCl_4$: a directly exposed surface, lateral surface and sheltered surface. Tests and statistical analysis confirmed the dependence of the coating properties in regard to the distance from the furnace cathode. It was also found that the orientation of the vertical surface doesn't significantly affect the coating properties.

Keywords*:PACVD, TiN, X38CrMoV5–3 tool steel*

Corresponding author: Patrik Radas patrikradas@gmail.com

1. UVOD

Svojstva površinskih slojeva strojnih dijelova i alata veoma često određuju njihovu vrijednost jer ona presudno utječu na trajnost u eksploataciji a time i na ekonomičnost primjene. Iz tog se razloga posvećuje sve veća pažnja inženjerstvu površina i tehnologijama modificiranja i prevlačenja površina. U industrijski razvijenim zemljama se u posljednje vrijeme tehnologije površina označavaju kao ključne tehnologije jer o njihovoj primjeni uvelike ovisi kvaliteta proizvoda [1-3]. Pri tome je posebno intenzivan razvoj i primjena postupaka prevlačenja u parnoj fazi na području izrade konstrukcijskih elemenata i alata u cilju povećanja njihove otpornosti i trajnosti. Prevučeni slojevi na konstrukcijskim elementima i alatima imaju niži koeficijent trenja i višestruko dužu trajnost nego neprevučeni dijelovi. Postupcima prevlačenja u parnoj fazi nanose se stabilni i tvrdi spojevi koji spadaju u podskupine neoksidne keramike (TiC, TiN, TiCN, TiAlN, TiAlCN, B_4C, SiC...), oksidne keramike (Al_2O, TiO...), metaloorganskih spojeva Me:CH (WC,...) te dijamantu sličnog ugljika (DLC - Diamond Like Carbon). U primjeni su postupci kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (CVD) i fizikalnog prevlačenja u parnoj fazi (PVD) te plazmom potpomognuti postupci kemijskog prevlačenja u parnoj fazi (PACVD) [3-5].

Postupak plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (engl. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*, PACVD postupak) razvijen je na temelju postupaka kemijskog prevlačenja iz parne faze (engl. *Chemical Vapour Deposition*, CVD) i fizikalnog prevlačenja iz parne faze (engl. Physical Vapour Deposition, PVD). Pri tome su uklonjeni glavni nedostaci oba navedena postupka: visoka temperatura CVD postupka (između 900 do 1000 °C) i potreba za ostvarenjem direktne vidljivosti površine obratka i izvora materijala prevlake (engl. *line of sight*) nužna za provedbu PVD postupka. Postupak PACVD koristi energiju plazme za ionizaciju i disocijaciju plinova i para prekursora, aktivaciju kemijskih procesa te djelomično za zagrijavanje supstrata. Glavna prednost ovog postupka je niža temperatura prevlačenja (između 400 do 650 °C) i veća brzina taloženja prevlake u odnosu na klasični CVD postupak. Niže vrijednosti temperature PACVD prevlačenja pogodne su za prevlačenje niza metalnih materijala: konstrukcijskih čelika za poboljšavanje, visokolegiranih alatnih čelika za hladni rad, alatnih čelika za topli rad, MARAGING čelika, brzoreznih čelika, titanovih legura i dr. [2,4-7].

U radu će se istražiti utjecaj orijentacije i visine ravne površine od alatnog čelika za topli rad X38CrMoV5–3 u odnosu na smjer nastrujavanja prekursora $TiCl_4$ na debljinu i adhezivnost prevlake PACVD TiN.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

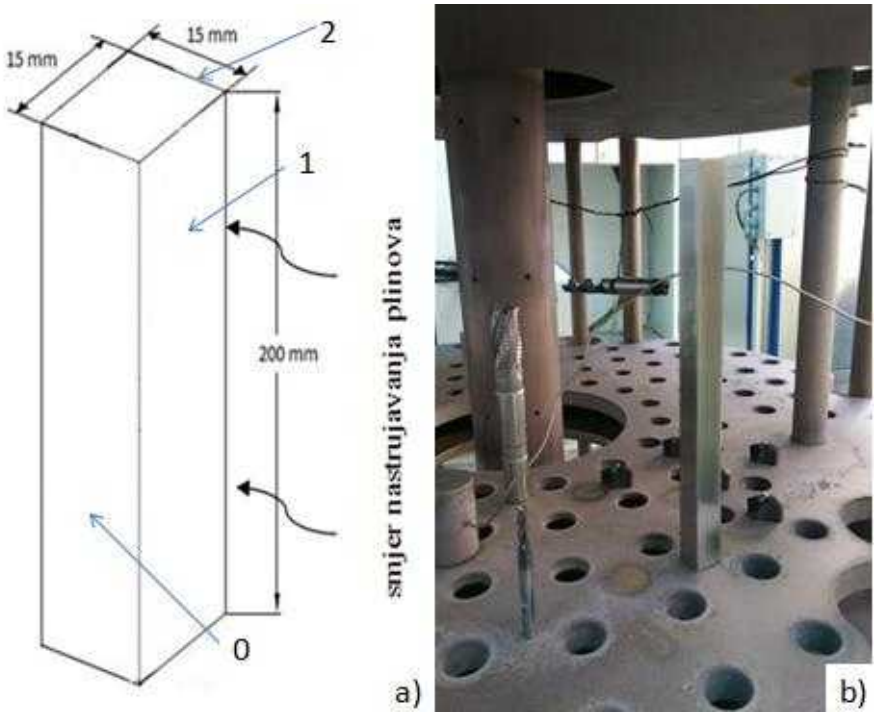
Utjecaj orijentacije površine alatnog čelika za topli rad X38CrMoV5–3 (1.2367) na debljinu i prionjivost prevlake TiN nanešene u PACVD uređaju RübigGmbH, tip PC 70/90. Kemijski sastav ispitivanog čelika naveden je u tablici 1. Ispitivani čelik proizveden je postupkom elektropretaljivanja pod troskom (engl. *ESR*) kod proizvođača KIND & CO. EDELSTAHLWERK. Na slici 1. prikazan je izgled ispitnog uzorka prije prevlačenja u vakuumskoj komori PACVD uređaja.

Tablica 1. Kemijski sastav alatnog čelika X38CrMoV5–3 (RPU 1.2367) [1]

Kemijski element	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
Maseni udio [%]	0,34–0,42	0,30–0,50	0,20–0,50	4,80–5,50	2,80–3,20	0,30–0,50

Osnovna toplinska obrada uzorka (slika 2) provedena je u vakumskoj peći Ipsen VFC25. Sastojala od predgrijavanja (580°C / 30 min, 850°C / 20 min / dušik), austenitizacije (1050°C / 20 min) i gašenja u dušiku, Nakon kaljenja provedena su dva visokotempearaturna popuštanja: prvo visoko popuštanje na temperaturi 520°C/ 2h i drugo na temperaturi 550°C/2h (slika 2).

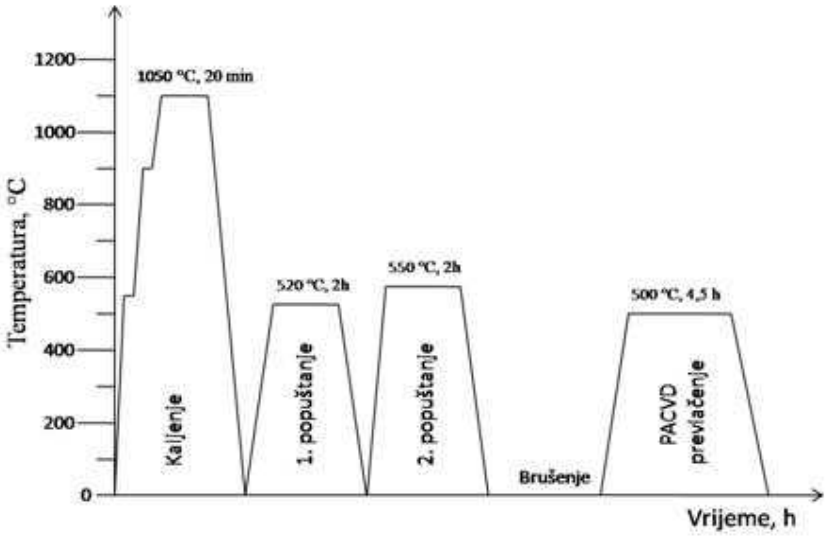
Nakon toplinske obrade ispitni uzorak je mokro brušen brusnim papirom slijedećim redoslijedom zrnatosti: P320, P600, P1000. Srednja tvrdoća kaljenog i popuštenog uzorka iznosila je 54 HRC. Prije PACVD prevlačenja ispitni uzorak je temeljito očišćen s 96% etilnim alkoholom. Prije prevlačenja proveden je dodatni postupak čišćenja (engl. *sputtering*) s ciljem postizanja čiste površine nužne za dobru prionjivost prevlake. PACVD prevlačenjem nanesena je jednoslojna TiN prevlaka na temperaturi od 500 °C u trajanju od 4,5 h. U tablici 2. prikazani su parametri PACVD postupka.



Slika 1. Uzorak od čelika X38CrMoV5–3. a) oblik i dimenzije uzorka, b) smještaj uzorka u šaržirnoj napravi PACVD peći [1]

Debljina prevlake određena je kalotestom prema normi ISO EN 1071-2:2003. U ovom ispitivanju koristila se kuglica promjera 20 mm s brzinom vrtnje 500 okr/min te trajanje trošenja prevlake od 25 s. Analiza i mjerenje promjera istrošene kalote u prevlaci provedeni su na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51.

Prionjivost prevlake TiN ispitana je metodom brazdanja s utiskivanjem dijamantnog indentora uz postupno povećanje sile pritiskivanja (tzv. normalne sile). Ispitivanja su provedena na uređaju „Revetest Scratch„ proizvođača CSM Instruments. Parametri ispitivanja prionjivosti prikazani su u tablici 3 [1].



Slika 2. Postupak toplinske obrade i prevlačenja ispitnih uzoraka od alatnog čelika za topli rad X38CrMoV5–3 [1]

Tablica 2. Parametri PACVD prevlačenja prevlakom TiN [2]

Br. koraka		1	2	3	4
Opis koraka		Grijanje	Čišćenje	TiN	Hlađenje/Ispiranje
Trajanje [h]		1,5	2	4,5	1
Tlak [mbar]		2	2	2	2
Temperatura [°C]		420	420→500	500	500→20
Protok	H_2 [l/h]	140	140	140	100
	Ar [l/h]	-	10	10	-
	$TiCl_4$ [l/h]	-	-	3	-
	N_2 [l/h]	-	23	15	-
Pulsiranje N_2		-	-	12s/12s	-
Napon [V]		-	520→540	490	-
Snaga plazme [W]		-	900→1800	1650	-

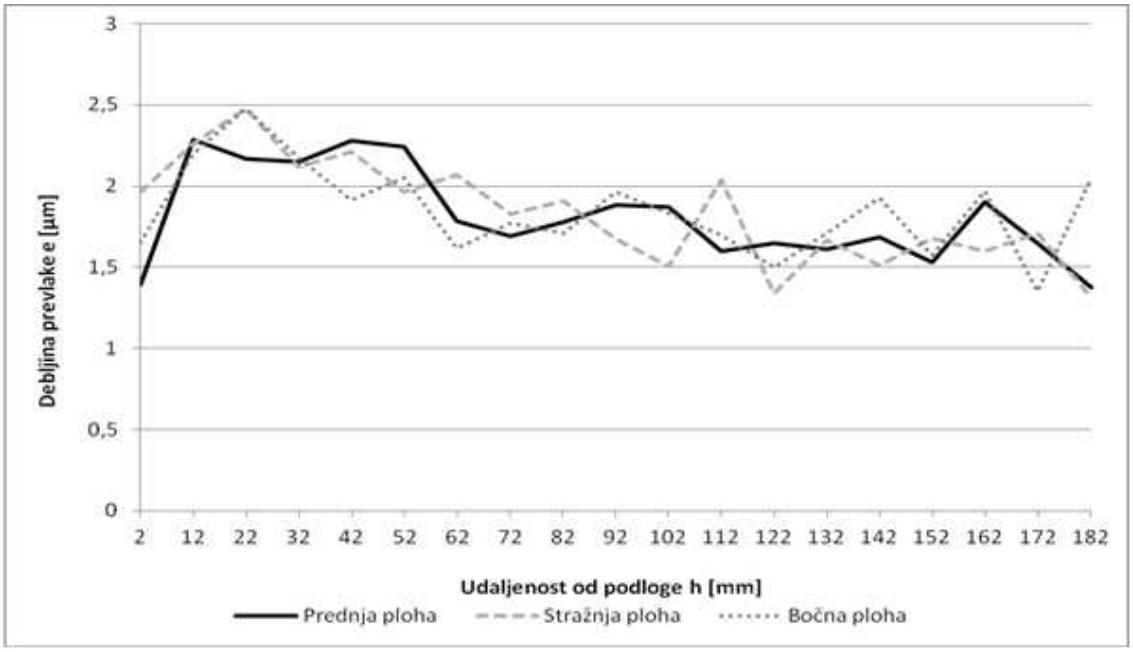
Tablica 3. Parametri ispitivanja prevlake TiN metodom brazdanja [1]

	Početno opterećenje, N	Završno opterećenje, N	Brzina opterećivanja, N/min	Brzina ispitivanja, mm/min	Polumjer indentora, µm
Iznos	1	150	199.88	6.05	200

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1 Debljina prevlake

Na slici 3 prikazana je promjena srednje debljine prevlake na prednjoj, stražnjoj i bočnoj plohe uzorka u odnosu na smjer nastrujavanja prekursora u ovisnosti o udaljenosti od podloge (katode PACVD uređaja) [2].



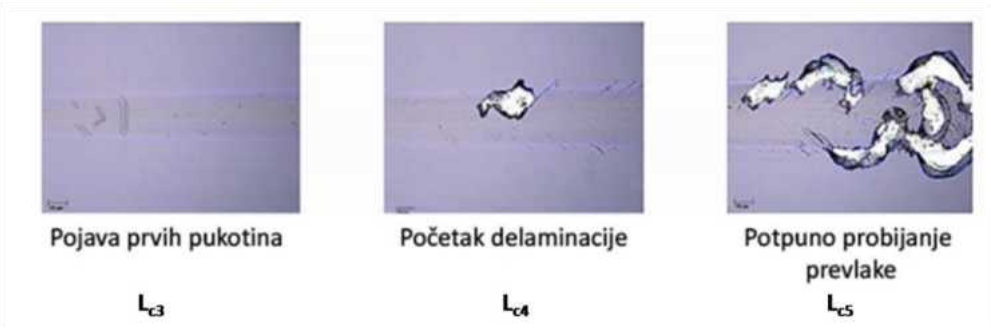
Slika 3. Usporedba ovisnosti srednjih vrijednosti debljine TiN prevlake prednje, stražnje i bočne plohe o udaljenosti od podloge ispitnog uzorka[2]

Debljina prevlake kvalitativno je jednake za sve tri plohe s obje ispitivane strane. Prvi otisci kalotesta nalaze se na visini 2 mm od podloge te upućuju na spori rast debljine prevlake s udaljavanjem od katode. Najveće debljina prevlake od približno 2,3 do 2,5 µm postiže se na udaljenosti od oko 20 mm od katode. Na udaljenosti od oko 55 mm debljina prevlake postiže vrijednost koja se kreće u rasponu od 1,3 do 2 µm po cijeloj dužini uzorka [2].

3.2 Određivanje prionjivosti prevlake TiN metodom brazdanja

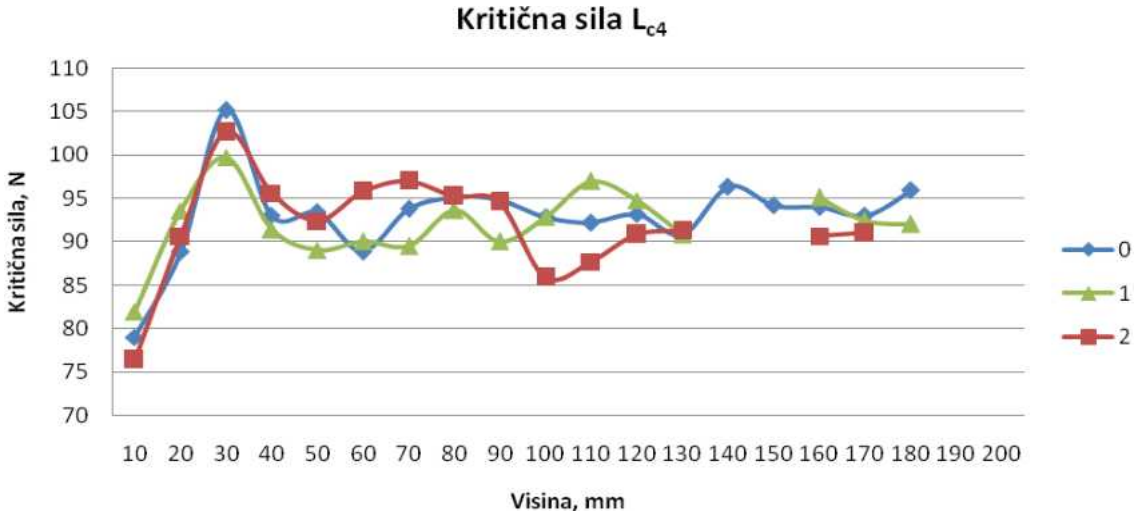
Na svakoj površini ispitnog uzorka provedeno je do 18 ispitivanja s obzirom na dostupni prostor zbog ostalih provedenih ispitivanja na uzorku. Karakteristični događaji oštećenja prevlake i kritičnih sila jesu slijedeće (slika 4) [8]:

1. Pojava prvih pukotina u prevlaci – kohezijska oštećenja (opterećenje L_{c3}).
2. Pojava delaminacije (odvajanja) prevlake – adhezijska oštećenja (opterećenje L_{c4}).
3. Pojava potpunog odvajanja prevlake i probijanje prevlake, tj. pojava osnovnog materijala u tragu trošenja (opterećenje L_{c5}).



Slika 4. Karakteristični događaji i kritične sile ispitivanja prionjivosti brazdanjem [14]

U provedenim ispitivanjima brazdanja prevlake TiN kritične sile L_{c4} i L_{c5} određene su optičkim promatranjem. Na slici 5 prikazana je ovisnost kritične sile L_{c4} o udaljenosti od podloge (katode) za sve tri plohe uzorka.

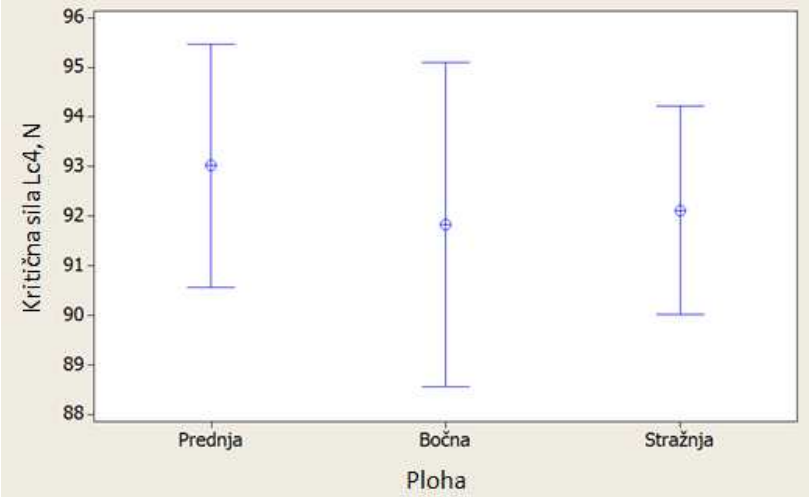


Slika 5. Ovisnost kritične sile L_{c4} o udaljenosti od podloge za sve tri plohe uzorka: prednja(0), bočna(1), stražnja(2).

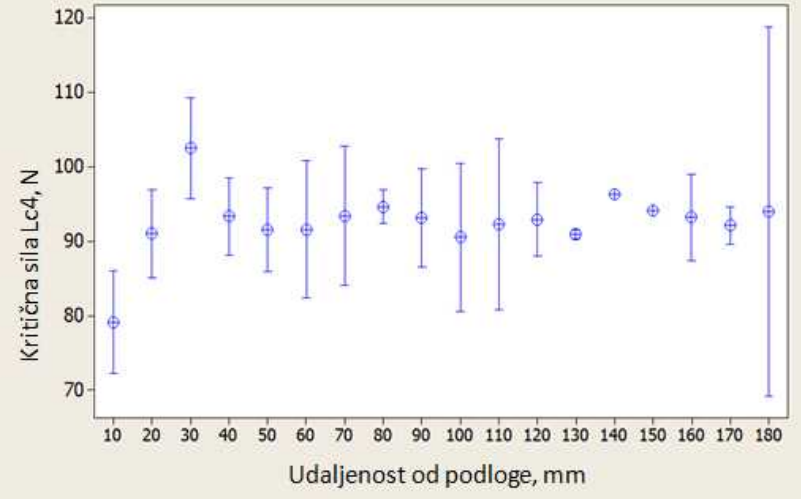
Kod sve tri krivulje se može zamijetiti da se najmanja vrijednost L_{c4} postiže najbliže podlozi (katodi), odnosno na visini uzorka do 10 mm. Naspram toga, najveća vrijednost L_{c4} postiže se na visini uzorka od otprilike 30 mm dok na većim udaljenostima od

podloge vrijednost sile L_{c4} postiže određenu konstantnu vrijednost. Nema značajnih razlika na prionjivost s obzirom na orijentaciju uzorka. Razlog takvoj raspodijeli može biti različita energija iona po visini uzorka čime se ujedno i postiže drugačija morfologija prevlake, a time i drugačija svojstva. Osim različite morfologije, različita raspodjela prionjivosti može biti i zbog različite brzine depozicije koja je također posljedica različite energije iona [1].

Statističkom ANOVA metodom utvrđeno je da ne postoje bitne razlike u prionjivosti (sila L_{c4}) s obzirom na plohu, slika 6.a. Međutim, ANOVA metodom utvrđena je značajna razlika prionjivosti s obzirom na udaljenost od podloge (slika 6) što se ponovo može objasniti različitom raspodjelom energije iona po visini uzorka.



a)



b)

Slika 6. ANOVA analiza rezultata određivanja kritične sile L_{c4} i prionjivosti: a) između pojedinih ploha uzorka, b) po visini uzorka, odnosno udaljenosti od katode

4. ZAKLJUČAK

Površina alatnog alatna čelik za topli rad *X38CrMoV5–3* uspješno se može zaštititi od trošenja prevlačenjem tvrdim prevlakama postupkom PACVD. U radu je ispitan utjecaj orijentacije i visine prevučene površine u odnosu na smjer nastrujavanja prekursora $TiCl_4$ na debljinu i prionjivost PACVD prevlake TiN. Rezultati provednih ispitivanja upućuju na važnost adekvatnog postavljanja (šaržiranja) obratka u PACVD uređaju kako bi se, uz pravilne parametre postupka, postigli kvalitetni slojevi propisanih svojstava. Iz provedenih ispitivanja zaključeno je sljedeće:

- Položaj obratka u odnosu na smjer nastrujavanja plinova značajno ne utječe na debljinu prevlake niti na kvalitetu prionjivosti prevlake.
- Promjena debljine prevlake ovisna je o udaljenosti od podloge (katode) na koju je uzorak oslonjen tijekom prevlačenja što upućuje na pojavu nejednoličnog nanošenja TiN prevlake po visini uzorka. Područje s najvećom debljinom prevlake nalazi se na udaljenosti od 10 do 50 mm od podloge (katode).
- Za postizanje jednolične debljine PACVD prevlake TiN preporučuje se odmaknuti prevlačene obratke od katode postavljanjem oslonaca najmanje visine 10 mm.
- Za postizanje jednolične prionjivosti PACVD prevlake TiN preporučuje se odmak obratka od podloge (katode) od najmanje 30 mm.

Zahvala

Autori se zahvaljuju Odsek uza tanke plasti in površine na Inštitutu Jožef Štefan u Ljubljani i Zavodu za materijale na Fakultetu strojarstva i brodogradnje za pruženu pomoć u pripremi i ispitivanju uzorka.

5. LITERATURA

[1] P. Radas: Ispitivanje utjecaja orijentacije prevučene površine na prionjivost i nanotvrdoću prevlake PACVD TiN na alatnom čeliku za topli rad, Završni rad, FSB, Zagreb, 2017.
[2] J. Lubina: Ispitivanje utjecaja debljine prevlake PACVD TiN na prionjivost na površinu alatnog čelika za topli rad, Završni rad, FSB, Zagreb, 2017.
[3] G.E.Totten, H.Liang; Surface Modification and Mechanisms; Marcel Dekker, Inc., 2005
[4] S. Kovačić: Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, FSB, Zagreb, 2015.
[5] R. Suchentrunk, H.J. Fuesser, G. Staudigl, D. Jonke, M. Meyer: Plasma surface engineering – inovative processes and coating systems for high-quality products, Surface and Coatings Technology, no. 112, pp. 351-357, 1999
[6] C. Mitterer, F. Holler, D. Reitberger, E. Badisch, M. Stoiber, C. Lugmair, R. Nöbaufer, Th. Muller, R. Kullmer: Industrial applications of PACVD hard coatings, Surface and Coatings Technology, no.163-164, pp. 716-722, 2003
[7] Smolčić, Ivan; Utjecaj načina šaržiranja obradaka na svojstva PACVD prevlaka; Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2016
[8] M. Polok-Rubiniec, L.A. Dobrzański, M. Adamiak; Comparison of the adhesion and wear resistance of the PVD coatings; Institute of Engineering Materials and Biomaterials, Silesian University of Technology, 2006

3D PRINTED PARTS REINFORCED WITH FIBERGLASS

Robert Surma, Damir Godec, Ana Pilipović

[1]Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje,Ivana Lučića 5, Zagreb, Hrvatska
[2]University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture,Ivana Lučića 5, Zagreb, Croatia

Abstract

Contemporary requirements pose ever more stringent requirements to the product development process. With demands for product quality enhancement and flexibility of product development and production there is a demand for cost reduction and shortening the time of product development. The trend that is increasingly noticeable in certain market segments is the abandonment of mass production in favor of small series, very often individualized (personalized) production. In order to meet such market demands additive manufacturing(AM) are being developed and applied.The main feature of these procedures is adding the material layer by layer to create wanted part. Such a production principle makes it possible to produce very complicated geometries. The biggest disadvantage of AM is the choice of materials that are limited to classical polymer materials. In the process of fused deposition modeling - FDM, the possibilities of applying new composite materials, i.e. materials, which, by combining two types of different materials, contribute to some of the better properties. The application of the composite increases the applicability of products made with AM. This paper analyzes the mechanical properties of three different test specimens. In the first case the test specimens have no reinforcement. The second and the third test specimens have 15% of the mass from glass fibers which are embeddedconcentrically and at an angle of 45° and 135°. It can be concluded from the study that fiberglass reinforced products have better mechanical properties and that the mechanical properties depend on the direction of fiber placement.

Keywords:*3D printing, Composites, Mechanical properties.*

Corresponding author: Robert Surma, robert.surma@fsb.hr

1. INTRODUCTION

Contemporary market requirements impose ever stricter demands on the product development processes. Apart from the requirements of increasing the product quality and various flexibilities in the product development and production, at the same time there are requirements to reduce the costs, and especially to shorten the time of development and production. An additional trend which is becoming obvious in single market segments is the abandoning of mass manufacturing in favour of small-batch manufacturing, and very often also individual (customised) productions. In order to meet such requirements on the market, since the second half of 1980s the processes of additive manufacturing have been developed and implemented. The main characteristic of these processes is adding the material, usually layer-upon-layer, until the whole product has been manufactured. Such manufacturing principle allows making of very complicated geometries. Additional characteristic of additive processes is that principally the products are made directly on the equipment for additive processes based on 3D computer model of the product, needing no additional tools. Further development of the materials that are used in advanced procedures for additive manufacturing has led to direct small-batch or individual manufacturing of finished products (*Rapid Manufacturing* - RM). This refers to the procedures that allow manufacturing without the need of additional tools. Therefore, in cases of individual manufacturing or small-batch manufacturing these are the only reasonable solution. The application of composites in additive manufacturing moves the frontiers of applicability of the products made by additive processes. [1]

Composite materials are a combination of two or several materials of dissimilar properties that produce a material with characteristics different from the individual components. Composite consists of a matrix and a reinforcement agent, which are added primarily in order to increase the strength and stiffness of the matrix, with the reinforcing agent being usually in the form of fibres. There are many different composites, and the most common are those with polymer matrix reinforced by glass fibres.[2]

High-strength and high-stiffness composite materials are being successfully applied today as alternative to classical metal materials of higher density and greater mass.

Based on the distribution of every constituent, continuous or discontinuous, they can be divided into three main categories:[2, 3]

- interlaminar hybrid where hybridisation is realized on the level of layers by the arrangement of different types of reinforcing agents;

- intraply or intrayarn hybrid where the fibres of different materials / constituents are woven together. The best known example is the weaving of aramid and carbon fibres;

- intermingled hybrid where different constituents are mixed in the fibre itself;

Most commonly used are the combinations with glass fibres since their price is lower than the price of carbon or aramid fibres.

2. PRODUCTION OF TEST SPECIMEN

In this paper the test specimens were produced by fused deposition modelling without reinforcement and reinforced with 15% of the total mass by glass fibres. In case of glass fibre-reinforced test specimens, the fibres are set concentrically (Figure 1a) and at an angle of 45° and 135° (Figure 1b). Further in the text: fibres set in X manner. The basic material was polyamide under the trade name *Onyx*.

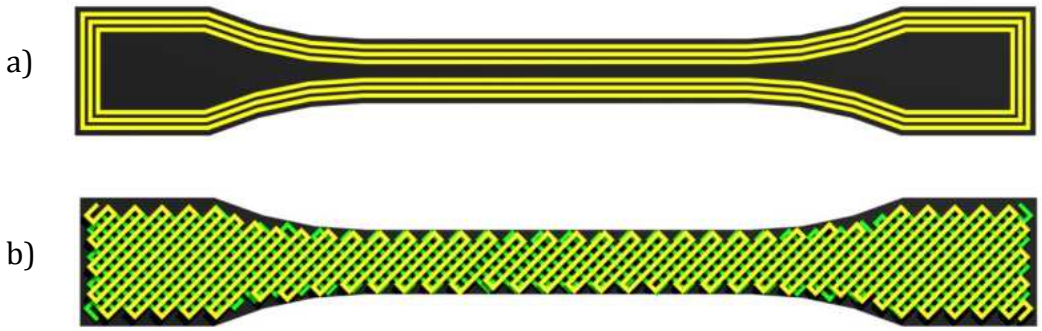


Fig. 1:Fiber compositions:a) test specimen with concentric glass fibers, b) fiber reinforced test specimen with X shape

The test specimens were made by the fused deposition modelling (FDM) process on the machine *Markforged Mark Two*. Fused deposition modelling of the material (Figure 2) is an additive process which operates on the principle of three-axes ND of the machining centre and the extrusion process. Polymeric material in the form of wire passes through the nozzle, which is managed by a computer in the direction of x-y axis. The material leaves the nozzle in a softened condition and at room temperature it hardens quickly, and therefore the material temperature should be kept a little bit higher than the curing temperature. The entire system is in a temperature-controlled environment (at temperature directly below the material melting point), thus decreasing the energy consumption. After having manufactured the first layer, the working platform is lowered by the thickness of the new layer and the new layer is extruded. [1, 4]

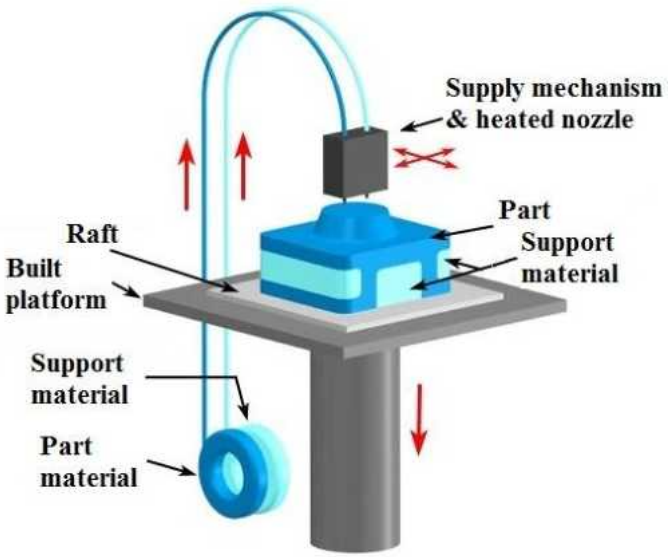


Fig. 2: Fused deposition modeling - FDM [5]

In more complex geometry of products the support structure has to be used. Then the use of a machine with two extruder heads is recommended. One nozzle contains the material for the product manufacturing, and the other contains the material for the manufacturing of the support structure. When the product has been completed, the support structure is very easily removed by dissolving or breaking. [1]

Markforged Mark Two does not use two nozzles for material extrusion but one, and one nozzle for fibre extrusion. First, the external contour of the products is made, and then the interior. For the manufacturing of thick-wall products the interior of the wall can be filled by different structures: full structure, mesh structure and hexagonal structure of different densities of the filling. The thickness of the layer depends on the nozzle opening, material dosage and the speed of the extruder head. In case of test specimens that contain glass fibres some layers have been produced by the combination of reinforcement by glass fibres and building material. The machine has set on a certain layer the fibres in the set geometry, and the rest of this product layer is filled completely with the building material (Figure 3).

There are many printing parameters in additive processes, such as e.g. velocity, processing temperature, layer height, product orientation in the machine working area, as well as special parameters specific only for the Fused Deposition Modeling – FDM, e.g. the number of shells, working base temperature, and type and density of infill. Test specimen is produced with this parameters: layer height 0.125 mm, 80% heksagnal solid infill density and 15% glass fiber infill.



Fig. 3: Production of test specimen

3. MECHANICAL PROPERTIES

In the experimental part the toughness, tensile and bending properties have been tested. The tested specimens have been prepared according to the standard for testing bending propertiesHRNEN ISO 14125:2005 and tensile propertiesHRNEN ISO 527-2:2012 as well as toughnessHRNEN ISO 180:2004.

Testing was carried out at room temperature of 22°C. The tensile and bending properties of the specimens were tested at a speed of 2 mm/min. The bending toughness was tested according to Izod.

Tensile strength is calculated using the equation:[6]

$$R_{\mathrm{m}} = \frac{F_{\max}}{b \cdot h} \qquad (1)$$

where:R_{m} – tensile strength, MPa, $F_{\max}$ – maximum force, N, h[mm] – thickness of the test specimen, b[mm] – width of the test specimen

Equation for tensile modulus is: [6]

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (2)$$

where: E[MPa] – tensile modulus, σ_1[MPa] – stress, measured at the strain value ε_1 = 0.05 %

σ_2[MPa] – stress, measured at the strain value ε_2 = 0.25 %

Flexural stress is calculated using the equation:[7]

$$\sigma_{\mathrm{fm}} = \frac{3mF_{\max} \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (3)$$

where:σ_{fm}[MPa] – flexural stress, MPa$F_{\max}$[N] – load, L = 64 mm – span, b[mm] – width of the test specimen,h[mm] – thickness of the test specimen.

Equation for flexural modulus is:[7]

$$E_{\mathrm{f}} = \frac{F_{\max} \cdot L^3}{4 \cdot s \cdot b \cdot h^3} \quad (4)$$

where:E_{f}[MPa] – flexural modulus,L= 64 mm–span,$F_{\max}$ – *load,b* [mm] – width of the test specimen,h [mm] – thickness of the test specimen,s [mm] – deflection of the test specimen.

Impact strength of test specimen with notch is calculated according to the equation: [8]

$$a_{\mathrm{iN}} = \frac{E_{\mathrm{c}}}{h \cdot b_{\mathrm{N}}} \times 10^3 \quad (5)$$

where: a_{CN}[kJ/m^2] – Charpy impact strength (notched test specimen), E_{C}[J] – energy absorbed by breaking the test specimen, h [mm] – thickness, b_{N}[mm] – remaining width.

3.1. Results of tensile properties

Table 1 and Figure 4 show the results of tensile properties. The test specimens without glass reinforcement are in group 01, with concentrically set glass fibres are in group 02, whereas those with X set glass fibres are under designation 03. The lines of test mean values have been plotted in the diagram. The obtained results lead to the conclusion that the test specimens reinforced with 15% concentrically set glass fibres show the highest tensile strength and the highest tensile module. The test specimens that are not reinforced by fibres have the lowest tensile module and the lowest tensile strength. From the stress-strain diagram (Figure 4) the behaviour of the test specimens of the differently reinforced glass fibres can be seen.

Tab. 1: Results of tensile properties

SAMPLE	$F_{\max}$, N	R_{m}, MPa	E, MPa
01.01	651.58	21.23	625.54
01.02	596.44	19.03	486.08
01.03	527.32	16.72	415.03
01.04	551.64	17.22	325.32
01.05	518.69	16.58	406.19
AVERAGE	569.13	18.16	451.63
σ	55.09	19.88	112.68
02.02	3441.97	107.99	2844.06
02.03	3471.22	108.70	2221.57
02.05	3324.33	103.21	2420.04

AVERAGE	3412.54	106.63	2495.22
σ	77.79	2.98	317.98
03.01	1448.36	46.78	1161.86
03.02	1415.66	44.95	1127.92
03.03	1359.91	42.75	945.26
03.05	1241.92	39.46	829.44
AVERAGE	1366.46	43.48	1016.12
σ	90.77	3.13	289.23

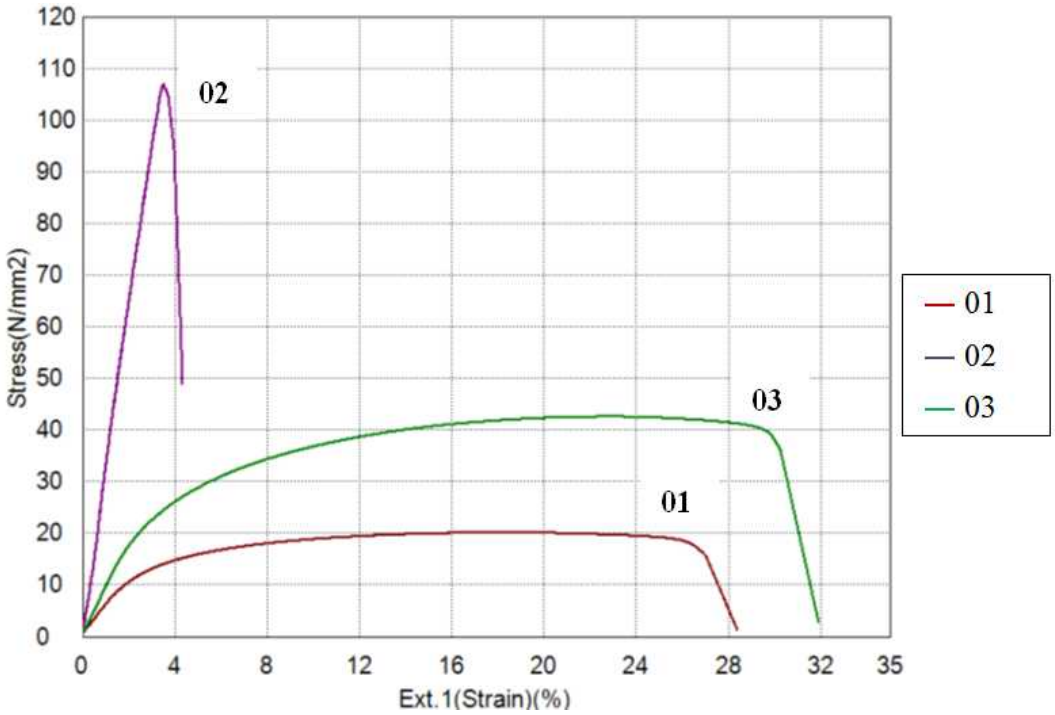


Fig. 4: Tensile stress – strain diagram

3.2. Results of flexural properties

Table 2 and Figure 5 show the results of the bending properties. The diagram contains the lines of the testing mean values. In bending testing the conclusion is similar as in case of tensile tests. It will be noted that the test results for the test specimens the fibres of which are set in the X manner the properties are more similar to test specimens with 15% of concentrically set fibres. The diagram shows the fall of the force and light fluctuations in breaking of single fibres.

Tab. 2: Results of flexural properties

SAMPLE	F_{max}, N	σ_{fm}, MPa	E_f, MPa
01.01	39.45	24.51	852.14
01.02	39.11	23.63	790.11
01.03	38.23	22.81	760.63
01.04	38.65	23.03	740.40

AVERAGE	38.86	23.49	785.82
σ	0.53	0.76	48.69
02.01	185.21	105.54	3579.37
02.02	181.61	101.49	3436.11
02.03	179.74	99.57	3398.65
02.04	169.49	94.25	3433.44
AVERAGE	179.01	100.21	3461.89
σ	6.74	4.69	80.16
03.01	120.91	72.98	2409.77
03.02	126.86	75.95	2458.58
03.03	122.60	72.42	2479.28
03.04	127.89	74.58	2310.68
AVERAGE	124.56	73.98	2414.58
σ	3.35	7.21	75.15

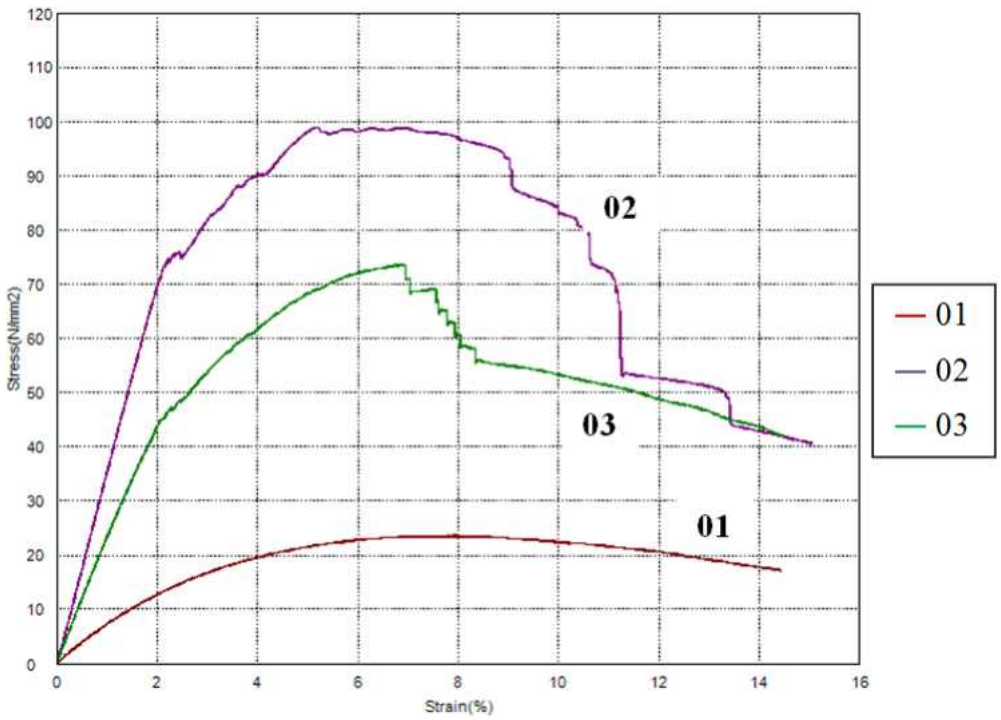


Fig. 5: Flexural stress – strain diagram

3.3. Results of impact strength

Table 3 and Figure 6 show the results of testing toughness. Figure 6 shows in a diagram the results from Table 3 for clearer presentation of the toughness testing results. The results of testing toughness are as expected and the test specimens reinforced with 15% concentrically set fibres have the highest toughness. The test specimens not reinforced by glass fibres experience the lowest toughness.

Tab. 3: Results of impact strength

SAMPLE	E_c, J	a_{iN}, J/mm²
01.01	0.39	16.3
01.02	0.40	14.1
01.03	0.39	16.4
01.04	0.38	15.6
AVERAGE	0.39	15.6
σ	0.01	1.01
02.01	2.08	81.59
02.02	1.9	74.92
02.03	2	77.99
02.04	2	76.62
AVERAGE	1.99	77.78
σ	0.07	2.83
03.01	1.26	49.89
03.02	1.24	48.66
03.03	1.19	46.48
03.04	1.26	49.57
AVERAGE	1.24	48.65
σ	0.03	1.54

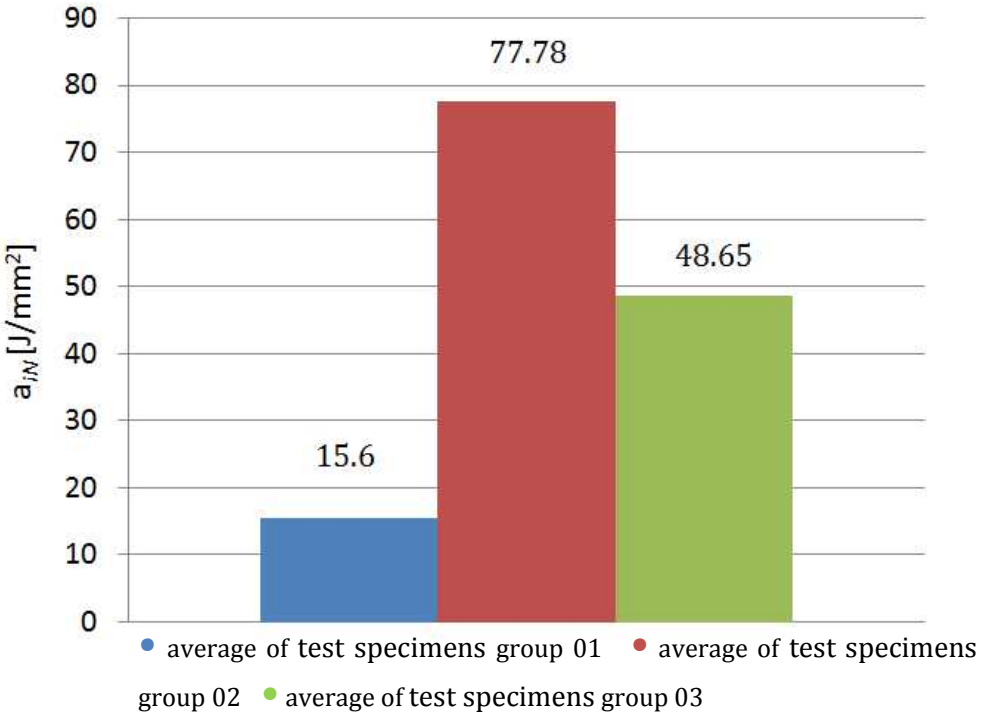


Fig. 5: Results of testing Izod impact strength

4. CONCLUSION

This paper presents the results of testing the specimens with differently set fibres and their impact on the mechanical properties. The most common type of reinforcement material has been applied, glass fibres. In relation to other reinforcements the glass fibres are less expensive. For the carried out research three groups of test specimens have been made. The first group was not reinforced by fibres, whereas the second and the third group were reinforced in ratio of 15% of the total mass of test specimens. The second group was reinforced by concentrically set glass fibres, and the third group in the "X" manner of setting the fibres. The fibre-reinforced test specimens have proven to have significantly better mechanical properties in relation to the test specimens that have not been reinforced by glass fibres. The highest mechanical properties belong to the test specimens with concentrically set glass fibres, whereas "X" manner of setting the fibres yields better mechanical properties than the first group and worse in relation to the second group. This leads to the conclusion that in glass fibre reinforced products the mechanical properties depend largely on the method of setting the fibres. This process of reinforcement leads to higher mechanical properties of 3D printed products and they become applicable in numerous branches of industry. Additive processes are more integrated into the manufacturing and with further research and combination of materials increasingly better mechanical properties are expected. The results of these tests were to be expected, but since until today there is only this process on the market in which it is possible to apply composite materials gives preliminary result for further research. Further research will include various methods of arranging the fibres, since according to literature [2] if only inter-laminar hybrid is taken, there are many methods f arranging the fibres.

REFERENCES

[1] Godec D., Šercer M., Pilipović A., Rujnić-Sokele M., Katalenić M., Aditivnaproizvodnja,Zagreb, 2016.

[2]Pilipović A., Ilinčić P., Hybrid fibres in composites, 9. industrijski forum IRT, Virznanja in izkušenjzastroko, Portorož, pp. 275 - 280. (2017).

[3] Yu, H., Longana, M. L., Jalalvand, M., Wisnom, M. R., Potter, K. D.: Pseudo-ductility in intermingled carbon/glass hybrid composites with highly aligned discontinuous fibres, Composites: Part A 73 (2015) 35–44.

[4] Gibson, I., Rosen, D.W., Stucker, B.: Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing, Springer, SAD, 2010.

[5] Staroveški M., Test plate for testing a quality of the product made with fused deposition modeling, FSB, diploma thesis, Zagreb, 2016

[6] Plastics - Determination of tensile properties HRN EN ISO 527 4:2008

[7] Plastics - Determination of flexural properties HRN EN ISO 178:2008

[8] Plastics - Determination of Izod impact strength HRN EN ISO 180:2004

RAZVOJ I IZRADA GUMENIH ODBOJNIKA ZA PROJEKT VRATA VENECIJE

DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF RUBBER FENDERS FOR MOSE PROJECT

Mladen Bratošević[1], Bartul Sabbioncello[1], Matija Rožić[2], Nevenko Varšić[2]

[1]Brodogradevna industrija Split d.d., Put Supavla 21, Split, Hrvatska

[2]Gumiimpex GRP, Pavleka Miškine 64c, Varaždin, Hrvatska

Sažetak

Brodogradevna industrija Split ugovorila je izradu metalnih brana za Projekt Vrata Venecije na tri ulaza u venecijansku laguna, Malamocco, Chioggia i San Nicolo. Ukupno će se izraditi 63 metalne brane. Metalne brane montiraju se ispod mora na betonske kesone. Na jednoj strani su spojene uškama dok na drugoj strani prilikom spuštanja brane amortiziraju udar pomoću gumenih odbojnik. Razvoj i izrada ovog veoma zahtjevnog segmenta povjerena je poduzeću Gumiimpex iz Varaždina. Zbog težine brana od cca 3000 kN potrebno je izraditi i masivne odbojnike mase cca 800 kg. Svaka brana na ulazu Malamocco ima šest odbojnika dok je na branama za ulaze Chioggia i San Nicolo na svaku branu montirano po četiri odbojnika. Zadaća odbojnika je da blago spusti branu na betonsku površinu i da pritom odbojnik absorbira energiju koja će vratiti branu u horizontalni položaj. Odbojnici su projektirani da izdrže u eksploataciji minimalno dvadeset godina što se prije početka serijske proizvodnje moralo i dokazati testom ubrzanog starenja. Da bi se započela serijska proizvodnja odbojnika potrebno je odrediti njegovu geometriju, kao i provesti niz ispitivanja na modelima dok se postignu sve zahtjevane performanse.

Ključne riječi: *brana, gumeni odbojnik*

Abstract

Shipbuilding Industry Split contracted the production of metal gates for MOSE project which will be assembled on the three entrances to Venetian lagoon, Malamocco, Chioggia and San Nicolo. Total of 63 gates will be produced. Gates will be assembled under the sea on concrete caissons. On one side gate is connected with hinges while on the other side rubber fenders are assembled which will absorb the impact energy when lowering the gate. Development and production of this highly demanding segment was entrusted to the company Gumiimpex GPR from Varaždin, Croatia. Mass of each gate is approximately 300 tons and mass of rubber fender is approximately 800 kg. Gates on the Malamocco entrance are equipped with 6 rubber fenders while gates on Chioggia and San Nicolo entrance are equipped with 4 rubber fenders. Task of rubber fenders is to gently drop the gates on the concrete surface, absorbing the impact energy which will lift the gates in horizontal position. In order to start serial production of rubber fenders is necessary to determine its geometry, as well as conduct a series of tests on rubber compounds and models until all required performances are fulfilled. Rubber fenders are design to withstand the exploitation on twenty years so before the start of serial production aging test must be carried out.

Keywords: *gate, rubber fender*

Corresponding author: Name Surname, e-mail address

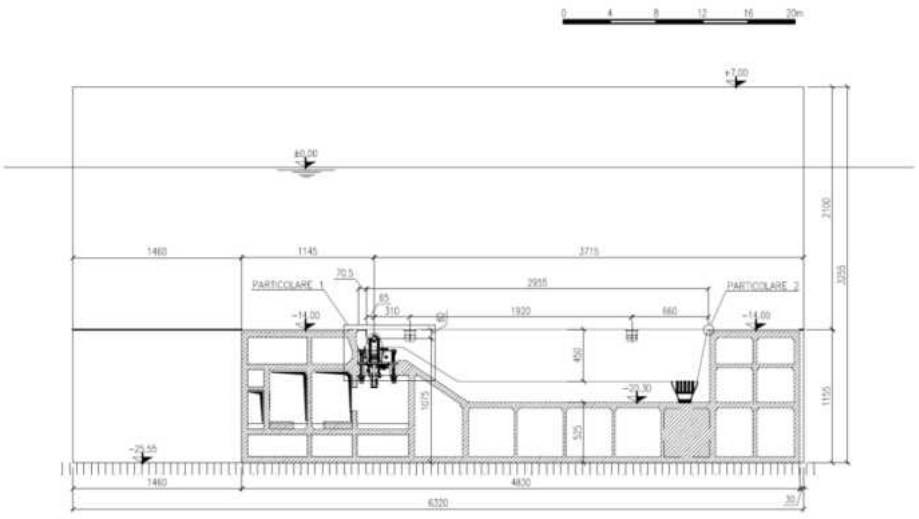
1. UVOD

Brodograđevna industrija Split ugovorila je izradu metalnih brana za Projekt Vrata Venecije na tri ulaza u venecijansku laguna, Malamocco, Chioggia i San Nicolo. Ukupno posao predviđa izgradnju 63 metalne brane od kojih bi se na ovim ulazima montiralo 57, a preostale bi služile za zamjenu prilikom održavanja. Na slici 1 prikazana je venecijanska laguna i položaj otvora koji bi se zatvorili u slučaju porasta razine mora iznad 110 cm.



Slika 1 – Venecijanska laguna [3]

Da bi se brane montirale na morskom dnu izrađeni su betonski kesoni unutar kojih su smješteni komunikacijski tuneli i oprema za podizanje brana. Na slici 2 prikazana je montirana brana na betonskom kesonu. Brana je na svojoj stražnjoj strani fiksno vezana preko dvije velike uške dok je na drugoj strani oslonjena na gumene odbojnike.



Slika 2 – Brana u montiranom položaju



Slika 3 – Montirani odbojnik na osloncu brane

2. TEHNIČKI ZAHTJEVI ZA IZRADU ODBOJNIKA

Tablica 1 – Tehnički zahtjevi za brane na pojedinim ulazima

Zahtjevi	Malamocco	Chioggia	San Nicolo
Vijek trajanja gumenog odbojnika	20 godina	20 godina	20 godina
Trajna deformacija	≤ 65 mm	≤ 65 mm	≤ 65 mm
Opterećenje ispitnog odbojnika	380 kN	490 kN	480 kN
Trajanje opterećenja	52 dana u 4 ciklusa pri temp. od 80 ˚C	52 dana u 4 ciklusa pri temp. od 80 ˚C	52 dana u 4 ciklusa pri temp. od 80 ˚C
Pregled stanja	Nakon 5 godina	Nakon 5 godina	Nakon 5 godina
Broj odbojnika	6	4	4
Apsorbcijska energija	300 kNm	250 kNm	290 kNm
Maksimalna sila	1000 kN	1500 kN	1500 kN
Maksimalni pritisak na površinu	≤ 1538 kN/m^2	≤ 1538 kN/m^2	≤ 1538 kN/m^2

U tablici 1 nalazi se prikaz tehničkih zahtjeva za odbojnike po pojedinim ulazima u lagunu. Kako svaki ulaz ima različite dimenzije i različite težine brana pojedini zahtjevi koje trebaju zadovoljiti odbojnici na njima su različiti. Jednaki zahtjevi za sve brane su vijek trajanja od 20 godina, trajna deformacija koja nakon ispitivanja ubrzanog starenja ne smije preći 65 mm i maksimalni pritisak na betonsku površinu koji ne smije biti veći od 1538 kN/m^2.

Brane na ulazu Malamocco su najveće i najteže pa se oslanjaju na šest odbojnika, a na ulazu Chioggia i San Nicolo svaka brana ima četiri odbojnika. Unatoč različitom broju odbojnika i različitim zahtjevima proizvođač odbojnika uspio je proizvesti univerzalne odbojnike koji svojim karakteristikama zadovoljavaju zahtjeve svih triju brana. Ovo je bilo od izuzetne važnosti jer proizvodnji odbojnika predhode višemjesečni pripremni

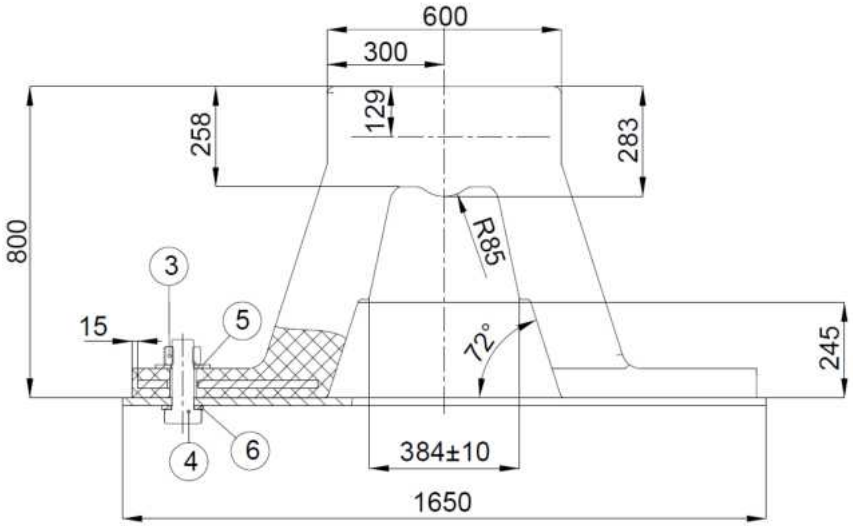
radovi. Aktivnosti započinju definiranjem geometrije odbojnika, a prije početka serijske proizvodnje potrebno je za svaki projekt napraviti ispitivanja na prototipnom uzorku. Ispitivanjem smjese i probnog uzorka potrebno je dokazati da će se zahtjevi iz tablice 1 u cijelosti ispuniti. Da bi se smanjili troškovi ispitivanja napravljeni su manji uzorci na kojima se vršilo ispitivanja dok se nije postigla odgovarajuča smjesa. Tek tada se pristupilo izradi prototipnog odbojnika u stvarnim dimenzijama na kojem se napravio test vertikalne kompresije i ispitivanje trajne deformacije. Kod izrade ovako masivnih i glomaznih elemenata izrada kalupa je vrlo zahtjevan posao koji se nigdje u Hrvatskoj ne može napraviti za manje od mjesec dana. Nakon strojne obrade kalup treba i izolirati kako bi se unutar kalupa održavala jednaka temperatura u svim dijelovima za vrijeme vulkanizacije. Sada se tek može izraditi prototipni uzorak na kojem će se napraviti ispitivanja.



Slika 4 – Izolirani kalup za izradu odbojnika

3. TEST VERTIKALNE KOMPRESIJE I TRAJNE DEFORMACIJE

Test vertikalne kompresije izvodi se prema normi PIANC 2002, dodatak A. Cilj testa je da se dokaže da je absorbirana energija odbojnika u skladu s tehničkim zahtjevima (vidjeti tablicu 1). Na slici 5 je prikazan poprečni presjek odbojnika. Visina odbojnika iznosi 800mm. Ispitivanje se izvodi na način da se gumeni odbojnik učvrsti vijcima za donju ploču prese te se gornjom pomičnom pločom stisne u presi na 47,5% svoje visine (slika 7). Stiskanje se ponovi triput uzastopno, a nakon trećeg rasterećenja se ispitni uzorak ostavi u rasterećenom stanju jedan sat. Ovako relaksirani odbojnik se stisne još jednom i ovo zadnje stiskanje mora udovoljiti propisanim zahtjevima. Tijekom ispitivanja se kontinuirano mjeri sila i deformacija odbojnika kako bi se izradio diagram sila-deformacija. Apsorbirana energija je površina ispod krivulje sila-deformacija koja se dobije integriranjem spomenute krivulje.



Slika 5 – Nacrt odbojnika



Slika 6 – Neopterečeni odbojnik



Slika 7– Odbojnik deformiran na 47,5% svoje visine

Za vrijeme ispitivanja maksimalna sila niti u jednom trenutku ne smije preći propisanu vrijednost (1000 kN za Malamocco i 1500 kN za Chioggia i San Nicolo). Absorbirana energija na kraju testa ne smije biti manja od propisane vrijednosti uz dozvoljeno odstupanje od -10%. Svi odbojnici s absorbiranom energijom većom od 270 kNm zadovoljavaju na svim branama. Nakon obavljenog testa odbojnik se vizualno pregleda da bi se utvrdilo da li ima pukotina i da li se odbojnik vratio u prvobitni položaj. Dobro vulkanizirani odbojnik nakon ovog testa treba izgledati potpuno isto kao i prije testiranja. Diagram sila-deformacija(plava) i absorbirane energije-deformacija(crveno) prikazan je na slici 8.

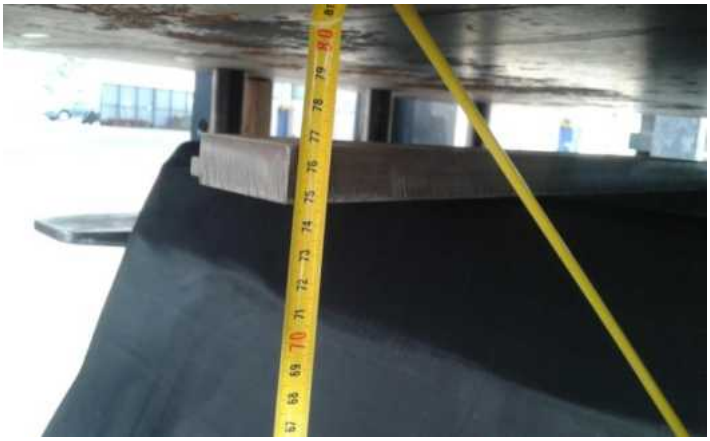


Slika 8 – Dijagram sile i absorbirane energije

Ovim ispitivanje pokazalo se da proizvedeni odbojnik može apsorbirati kinetičku energiju brane prilikom spuštanja ali prije početka serijske proizvodnje potrebno je provesti test ubrzanog starenja te provjeriti trajnu deformaciju i dokazati da će odbojnik vršiti svoju zadaću narednih dvadeset godina. Odmah nakon završenog testa vertikale kompresije pristupa se ispitivanju ubrzanog starenja. Stisnuti odbojnik pri opterećenju 110% od nominalnog opterećenja (nominalno opterećenje je opterećenje uzrokovano težinom uronjene brane) i temperaturi od 80˚C drži se u komori četiri ciklusa po trinaest dana. Trajna deformacija odbojnika ne smije biti veća od 65 mm što znači da minimalna visina odbojnika nakon ubrzanog starenja mora biti veća od 800 mm - 65 mm = 735 mm. Kada se odbojnik izvadi iz komore ostavi se da se ohladi na sobnu temperaturu i tek tada se rastereti. Nakon rasterećenja izmjeri se deformacija. Ukoliko je deformacija unutar dozvoljene, a na ispitivanom uzorku nema vidljivih oštećenja, može se nastaviti s ispitivanjem. Ispitivani uzorak se optereti s 50% nominalnog opterećenja i zagrije na 80˚C. Tako ugrijani odbojnik se optereti na 110% opterećenja i vrati u komoru. Nakon četiri ponovljena ciklusa izmjeri se konačna deformacija. Na uzorku ne smije biti vidljivih pukotina. Da bi se donjela konačna ocijena o kvaliteti probnog uzorka potrebno ga je rasjeći kako bi se vidilo da unutar odbojnika nema zaostalih plinova ili uključevina.
Kako se radi od tri projekta za svaki projekt je trebalo napraviti zasebna ispitivanja. Najmanja deformacija je očekivano bila na projektu Malamocco gdje je i ispitno opterećenje bilo najmanje. Sva opterećenja su bila u dozvoljenim granicama pa se nakon višemjesečnog ispitivanja pristupilo serijskoj proizvodnji.



Slika 9 – Odbojnik opterećeni nominalnom silom u termokomori



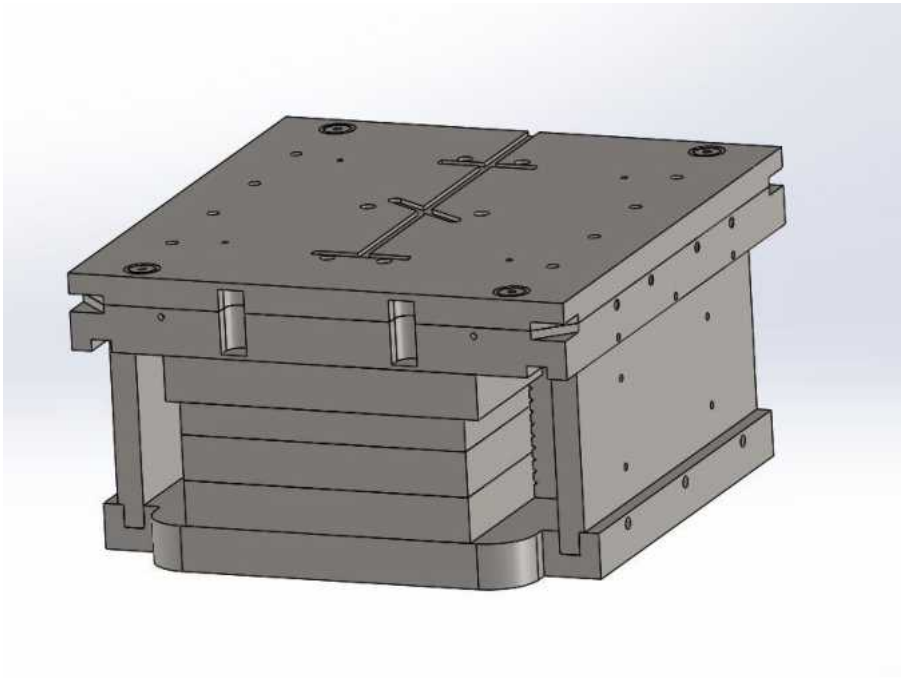
Slika 10 – Mjerenje visine odbojnika nakon drugog ciklusa



Slika 11 – Rasječeni odbojnik

4. IZRADA KALUPA

Izrada kalupa je krenula nakon dogovorene suradnje. Svi zahtjevi i specifikacije za proizvode bili su dostavljeni iz tvrtke Brodosplit. S obzirom na te zahtjeve bila je izrađena kompleta tehnička dokumentacija proizvoda. Kasnije se na nju nadovezala tehnička dokumentacija kalupa. Kalup je izrađen u 3D paketu, te je zbog svoje prevelike prvotne težine optimiran. Optimiran je pomoću paketa za simuliranje unutar softvera za 3D modeliranje. Kalup je s prvotnih 24 tone sveden na svega 16 tona.



Slika 12 – Kalup za izradu odbojnika 3d model

Nakon izrade tehničke dokumentacije dogovorom između tvrtke Brodosplit i Gumiimpex određeno je da se kalupi proizvedu u tvrtci Brodosplit. Tvrka Brodosplit izradila je kalupe u vrlo kratkom roku te se započelo s prvim testiranjima i vulkanizacijom komada. Za izradu ovih kalupa odnosno definiranje geometrije odbojnika iskorišten je model kalupa koji je 6 puta umanjen u odnosu na stvarene dimenzije odbojnika. Na tim kalupima su se izrađivali odbojnici s istim režimima vulkanizacije te su se testirali isto kao i odbojnici stvarnih dimenzija. Pomoću dobivenih rezutata testiranja razvila se gumena smjesa te geometrija odbojnika koja je odgovara zahtjevima za sva tri projekta.

5. PROIZVODNJA I KONTROLA IZRAĐENIH ODBOJNIKA

Nakon razvojne faze započela je proizvodnja odbojnika. Unatoč proizvedenom prototipnom uzorku na kojem je pokazano da su svi tehnički zahtjevi ispunjeni, serijski proizvedeni odbojnici također podliježu vrlo rigoroznoj kontroli. Kontrolirani su svi procesi proizvodnje. Zahtjev kupca je bio potpuna sljedivost od ulaza materijala do izlaza gotovog proizvoda iz tvornice. Svi dobavljači Gumiimpex-a dostavljali su šaržiranje materijale koji su se dalje koristili u proizvodnji. Također, tijekom

proizvodnje je potrebno osigurati potpunu sljedljivost materijala. Proizvodnja gumenih odbojnika odrađivala se u nekoliko faza. Prva faza je miješanje sirove gumene smjese koja se dobiva iz komponenata koje dostavljaju dobavljači. Smjesa se miješa u više faza. Kada završe sve faze proizvodnje smjesa se balira u foliju. Zbog lakšeg praćenja sljedivosti dnevni kapacitet miješanja sirove gumene smjese je jedna šarža. Svaka šarža sirove gumene smjese odlazi na ispitivanje. Dio ispitivanja se provedio u laboratoriju tvrtke Gumiimpex, a dio u vanjskim laboratorijima. Zbog zahtjevnosti projekta kupac je imao pravo zatražiti i dodatna ispitivanja što je i napravljeno u talijanskim laboratorijima. Kada gumena smjesa zadovolji testove slijedi proizvodnja odbojnika prilikom koje gumena smjesa ispunjava kalupnu šupljinu te se uz definirane parametre proizvodnje (temperatura i tlak) vrši vulkanizacija. U međuvremenu se u drugoj fazi proizvodnje pripremaju čelične ploče. Da bi se gumena smjesa vezala uz čelične ploče potrebno ih je sačmariti i premazati vezivom za metal i gumu. Sirova gumena smjesa dolazi balirana do mjesta pripreme proizvodnje gdje se priprema po segmentima zbog lakšeg punjenja kalupa. Smjesa se izrezuje na trake različitih duljina i širina. Čistoća je jako bitan faktor te se kod pripreme posebno obraća pozornost na čistoću stola na kojem se priprema sirova gumena smjesa. Na kraju pripreme sirovog materijala, materijal se izvaže tako da se u kalup stavi ranije određena količina sirove gumene smjese. Prije stavljanja u kalup gumena smjesa se predgrijava u termokomori. Kada se gumena smjesa zagrije vadi se van iz komore i stavlja se u kalup.

Kalup stoji na preši koja ga zagrijava na 100°C. Smjesa se postavlja u kalup po ranije definiranom redoslijedu. Pri samom završetku postavljaju se i čelične ploče koje moraju ostati enkapsulirane gumom tako da čelik ne dođe u kontakt s okolišnim djelovanje da nebi korodirao u eksploataciji.
Nakon stavljanja završnog sloja na kalup se stavlja poklopac koji služi ujedno za formiranje oblika odbojnika s unutarnje strane te se kalup uvlači u prešu. Postepenim podizanjem temperature i tlaka vrši se vulkanizacija proizvoda. Cijeli ciklus proizvodnje traje oko 12 sati. Vulkanizirani proizvod se izvadi iz kalupa, očisti od srhova i ostavi da se ohladi na sobnu temperaturu za što mu je potrebno otprilike tri dana.

Da bi se pratila sljedivost materijala na svaki odbojnik se utiskuje oznaka s nazivom projekta i rednim brojem proizvedenog odbojnika kao npr. MA-FEN-001, što znači Malamocco fender (odbojnik) redni broj 001 te oznake sljedivosti G17-0001 koja služi kao poveznica za sljedivost šarži sirove smjese, načina vulkanizacije, vremena vulkanizacije, voditelja vulkanizacije i svih ostalih radnji koje su izvedene prije vulkanizacije kao i osoblja koje je to izvelo. Kada se proizvedeni komad ohlade pristupa se dimenzijskoj kontroli svakog odbojnika. Nakon obavljene dimenzijske kontrole odbojnici se pakiraju te su spremni za transport. Za svaki pregledani komad izrađuje se izvješće koje je dio predajne dokumentacije. Planom kontrole predviđeno je da se na minimalno 10% proizvedenih odbojnika napravi test vertikalne kompresije kako bi se dokazala da svaki proizvedeni odbojnik ima iste karakteristike. Ispitani odbojnici pokazali su vrlo mala odstupanja u odnosu na rezultate dobivene ispitivanjem prototipnog uzorka. Gumiimpex kao proizvođač pokazao je učestalost kvalitete proizvedenih odbojnika i zajedno s predajnom dokumentacijom isporučio ugovoreni proizvod.

6. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je prikaz složenosti izrade ovako glomaznih gumenih odbojnika. Kako smo vidjeli radilo se od tri projekta sa sličnim ali ipak različitim zahtjevima pa je tim više izrada odbojnika koji bi zadovoljio sva tri projekta bila još zahtjevnija. Sam proizvodni proces traje otprilike šest mjeseci ali pripremna faza, definiranja dimenzija odbojnika, izrada kalupa i ispitivanja na protutipovima još je i duža. Izrada ovih odbojnika bio je veliki izazov za tvrtku Gumiimpex ali i nova referenca koja ih je približila najvećim svijetskim proizvođačima gumenih elemenata.

7. LITERATURA:

[1] Projektna dokumentacija: MV080P-PE-MNS2002-C0 – Paratoie Malamocco – Specifica tecnica – Parabordi ed elementi in gomma.
[2] Projektna dokumentacija: Paratoie di Malamocco - Elaborati grafici.
[3] Projektna dokumentacija: MV080P-PE-MAD-2002-C0 Bocca di Malamocco
[4] WIKIPEDIA: Projekt MOSE
[5] Standard PIANC 2002 – Upute za projektiranje odbojnika
[6] Izradbena dokumentacija – Gumiimpex
[7] Izradbena dokumentacija - Brodosplit

INSTRUMENTIRANA METODA UTISKIVANJA PACVD PREVUČENIH NANOSTRUKTURIRANIH TVRDIH METALA

INSTRUMENTED INDENTATION TEST ON PACVD COATED NANOSTRUCTURED HARDMETALS

Autori: Iva Čujić[1], Tamara Aleksandrov Fabijanić[1], Saša Kovačić[1]

[1]Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Hrvatska

[1]University in Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Hrvatska

Sažetak

U radu su istražena mehanička svojstva tankih tvrdih prevlaka primjenom instrumentirane metode utiskivanja. Nanostrukturirani tvrdi metali prevučeni su postupkom plazmom potpomognutom prevlačenja iz parne faze, PACVD. Nanesene su višeslojne gradijentne PACVD prevlake kombinacijom slojeva titan nitrida TiN i titan karbonitrida TiCN. Ispitivanja su provedena primjenom različitih opterećenja u svrhu određivanja kritične sile loma prevlake. Na temelju nagiba krivulje sila-dubina prodiranja pri opterećenju i rasterećenju praćene tijekom ispitivanja određene su tvrdoća po Martensu, tvrdoća indentacije, modul indentacije i tvrdoća po Vickersu. Mjerenja su provedena u svrhu određivanja optimalnih parametara ispitivanja PACVD prevlaka na supstratu od tvrdog metala.

Ključne riječi: *instrumentirana metoda utiskivanja, nanostrukturirani tvrdi metali, PACVD prevlake, titan nitrid TiN, titan karbonitrid TiCN*

Abstract

The paper researches the mechanical properties of thin, hard coatings using the instrumented indentation method. Nanostructured hardmetals are used as a substrate and coated by the plasma-assisted chemical vapor deposition, PACVD. Multilayer gradient coatings were deposited by the combination of titanium nitride, TiN and titanium carbonitride, TiCN layers. The measurements were carried out using different loads in order to determine the critical force of the coating fracture. Based on the slope of the force-penetration depth curve during the loading and unloading, the Martens hardness, indentation hardness, indentation modulus and Vickers hardness were determined. Measurements were performed in order to determine the optimal test parameters of the PACVD coating on a hardmetal substrate.

Keywords: *instrumented indentation method, nanostructured hardmetals, PACVD coating, titanium nitride TiN, titanium carbonitride TiCN*

Corresponding author: Iva Čujić, ivacujic92@gmail.com

1. UVOD

Instrumentirana metoda utiskivanja je relativno novi oblik mehaničkog ispitivanja koji značajno proširuje mogućnosti karakterizacije materijala. Poznata je po kontinuiranom snimanju i utiskivanju s niskim vrijednostima opterećenja koje odabire sam ispitivač. Široke su mogućnosti odabira opterećenja, kao što je, na primjer, 1 mN. Analizom krivulja opterećivanja i rasterećivanja mogu se donijeti zaključci o svojstvima površinskog sloja uzorka koji se ispituje. Prednosti nanoindentacije su mnogobrojne. Podaci o opterećenju i rasterećenju sadrže mnogo informacija iz kojih se mogu odrediti brojna svojstva. Instrumentirana metoda utiskivanja se upotrebljava i za procjenu lomne žilavosti pomoću optičkog mjerenja duljine pukotina koje su nastale na uglovima otisaka tvrdoće uporabom posebnih oštrih indentora [1].

WC-Co tvrdi metali su kompoziti gdje matrica kobalta Co osigurava dobru žilavost, a čestice volfram karbida WC daju svojstvo visoke tvrdoće. Osim visoke tvrdoće tvrdi metali imaju iznimno dobra tribološka svojstva, visok modul elastičnosti, visoku tlačnu čvrstoću, dobru otpornost na toplinske šokove i dobru čvrstoću pri povišenim temperaturama. Tvrdi metali sami po sebi predstavljaju vrlo kvalitetan supstrat u postupcima prevlačenja slojevima kao što su titan-nitrid TiN, titan-karbonitrid TiCN, titan-aluminij-nitrid TiAlN, titan-bor-nitrid TiBN i drugi.

TiN i TiC prevlake imaju mnogo povoljniji koeficijent trenja nego sami tvrdi metal, čime se neposredno utječe na bolju temperaturnu postojanost tvrdog metala. Također, navedene prevlake su prigodne za korištenje na tvrdim metalima jer smanjuju sklonost pojavi hladnog zavarivanja što je posebno bitno kod reznih alata.

Prevlake, kao što je već navedeno, mogu se kombinirati jedna s drugom čime se ostvaruje višeslojna struktura koja omogućava sinergijsko djelovanje slojeva prevlake. Svojstva prevlake primarno moraju biti diktirana zahtjevima primjene, pri čemu je vrlo bitan i osnovni materijal na koji se prevlaka nanosi. Također, toplinske karakteristike osnovnog materijala i prevlake trebale bi biti približno jednake ukoliko se radi o upotrebi tvrdog metala pri visokim temperaturama jer u suprotnom može doći do naprezanja na mjestima gdje ih uopće ne bi trebalo biti [2].

2. MATERIJALI I METODE

U radu su ispitana dva uzorka. Za osnovni materijal oba uzorka odabran je WC-Co tvrdi metal s 9 wt.%Co. Postupkom plazmom potpomognutog prevlačenja iz parne faze PACVD na osnovni materijal naneseni su slojevi TiN i TiCN kako je prikazano u Tablici 1.

Tablica 1. Karakteristike ispitivanih uzoraka

Uzorak	Osnovni materijal	Vrsta prevlake	Debljina prevlake, [μm]	Poissonov koeficijent prevlake, ν
1	WC9Co	TiN	2	0,25
2	WC9Co	TiN-TiCN	3,8	0,20

Na uzorak 1 nanesena je TiN prevlaka, dok je na uzorak 2 nanesena višeslojna gradijentna TiN-TiCN prevlaka. Pri određivanju mehaničkih svojstva materijala instrumentiranom metodom utiskivanja jedna od bitnih ulaznih veličina jest Poissonov koeficijent koji se koristi za izračun modula elastičnosti indentacije. Stoga je prilikom podešavanja parametara ispitivanja unesena literaturno dostupna vrijednost Poissonovog koeficijenta za uzorak koji se ispituje [3] (TiN) [4] (TiCN). Poissonov koeficijent predstavlja omjer poprečnog smanjenja i uzdužnog produljenja nekog materijala prilikom vlačnog ispitivanja na kidalici [5].

2.1 INSTRUMENTIRANA METODA UTISKIVANJA

Analizom krivulja opterećenja i rasterećenja dobivenih instrumentiranom metodom utiskivanja, moguće je izračunati brojna svojstva površinskog sloja. Za ispitivanje je korišten dinamički ultra-mikro tvrdomjer DUH-211, proizvođač: Shimatzu, Japan. Za indentor primijenjen je trokutasti indentor s vrhom kuta od 115°, poznatijim pod imenom Berkovich indentor. Ispitivanja su provedena primjenom različitih sila; 10 mjerenja s maksimalnom silom F_{max}=100 mN i 10 mjerenja s F_{max}=500 mN za svaki uzorak. Primjenom instrumentirane metode utiskivanja određena su mehanička svojstva navedena dalje u tekstu [6].

2.1.1. Tvrdoća po Martensu (*HM*)

Određena je na temelju vrijednosti dobivenih krivuljom sila/dubina prodiranja pri maksimalnoj sili ispitivanja. Tvrdoća uključuje plastičnu i elastičnu deformaciju, a vrijednost tvrdoće izračunata je pomoću formule:

$$HM == \frac{F}{26{,}43 \times h^2} \tag{1}$$

Gdje je:

h – dubina prodiranja indentora,

F – sila pri kojoj se ispituje

2.1.2. Tvrdoća određena iz nagiba krivulje grafa sila-dubina (HM_s)

$$HM_s = \frac{1}{26{,}43 \times m^2} \tag{2}$$

Gdje je:

m – nagib krivulje

2.1.3. Tvrdoća indentacije (H_{it})

H_{it} je mjera otpora na trajnu deformaciju, a određena je matematičkim izrazom:

$$H_{it} = \frac{F_{max}}{A_p} \tag{3}$$

Gdje je:

A_p – projicirana površina nastala utiskivanjem indentora u ispitni uzorak i za Berkovich (trokutasti) indentor (115°) vrijedi $A_p = 23{,}96 \cdot h_c^2$

h_c je dubina prodiranja indentora u ispitni uzorak

$h_c = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_r)$; ε ovisi o geometriji indentora, za Berkovich indentor ε = ¾; h_r se određuje iz grafa sila-dubina, točka iz koje se određuje h_r je sjecište tangente na krivulju rasterećenja i apscisu tj. dubinu prodiranja

F_{max} – maksimalna sila

2.1.4. Modul indentacije (E_{it})

Određen je iz nagiba tangente za izračun H_{it}-a na temelju matematičkog izraza:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-V^2}{E_{it}} + \frac{1-V_i^2}{E_i} \qquad (4)$$

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2 \times E_r \times A_p^{0,5}}{\pi^2}$$

trokutasti indentor (115°) A_p=23,96 x h_c^2

$h_c = h_{max} - 0{,}75(h_{max} - h_r)$

Gdje je:

E_r - reducirani modul elastičnosti

E_i - modul elastičnosti indentora ($1{,}14 \cdot 10^6$ N/mm^2)

V_i - Poissonov koeficijent za indentor (0.07)

V - Poissonov koeficijent ispitnog uzorka

S - nagib prilikom rasterećenja

A_p – površina otiska

2.1.5. Puzanje (C_{it})

Vrijednost puzanja materijala je relativna promjena dubine prodiranja i određuje se na temelju matematičkog izraza:

$$C_{it} = \frac{h_{2-h_1}}{h_1} \ (\%) \tag{5}$$

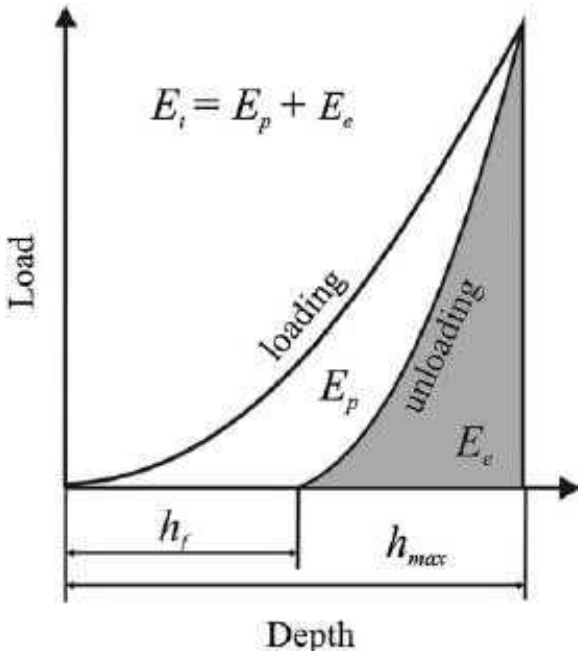
Gdje je:

h_1 – dubina indentacije u vremenu pri maksimalnoj sili

h_2 – dubina indentacije u vremenu pri maksimalnoj sili sa određenim vremenskim odmakom

2.1.6. Određivanje plastičnog i elastičnog dijela utiskivanja (η_{it})

Ukupan mehanički rad se samo djelomično odnosi na plastičnu deformaciju. Nakon uklanjanja indentora, odnosno sile utiskivanja, jedan dio materijala se vraća u prvobitni položaj koji opisuje elastičnu deformaciju. Elastični i plastični rad su prikazani kao dva različita područja što se može vidjeti na Slici 1.



Slika 1. Grafički prikaz plastičnog (lijevo) i elastičnog dijela (desno) [7]

Omjer elastičnog i ukupnog rada određen je matematičkim izrazom:

$$\eta_{it} = \frac{W_{\text{elast}}}{W_{\text{total}}} \quad (\%) \tag{6}$$

$$W_{total} = W_{elast} + W_{plast}$$

2.7. Tvrdoća po Vickersu (HV*)

Tvrdoća po Vickersu određena je u odnosu na H_{it} primjenom matematičkog izraza:

$$\text{HV} * = 0{,}0924 \times H_{it} \tag{7}$$

3. REZULTATI MJERENJA

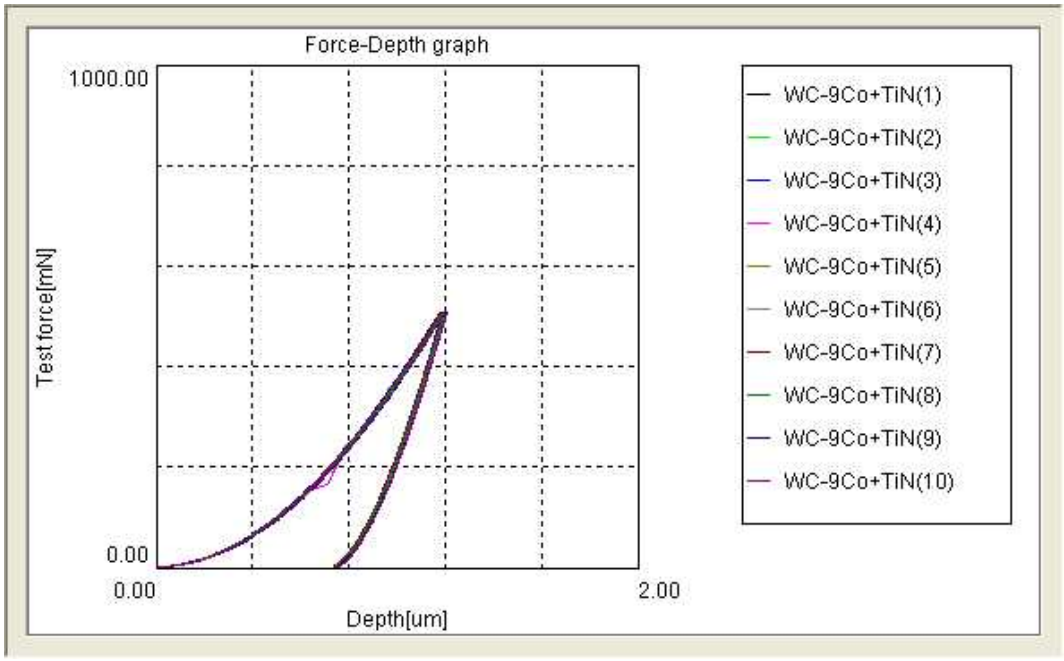
3.1. Uzorak 1 s TiN prevlakom

Rezultati ispitivanja primjenom sile od 500 mN prikazani su u Tablici 2.

Tablica 2. Rezultati ispitivanja pri opterećenju od 500 mN, prevlaka TiN

	F_{max} [mN]	h_{max} [µm]	h_f [µm]	h_r [µm]	HMT115 [N/mm²]	HM_s [N/mm²]	H_{it} [N/mm²]	E_{it} [N/mm²]	C_{it} [%]	η_{it} [%]	HV*
1	504,66	1,1988	0,7441	0,8777	13286,684	12070,573	22951,477	3,743e+005	1,317	42,772	2120,716
2	506,52	1,2074	0,7492	0,8832	13145,495	12546,012	22737,143	3,681e+005	1,236	43,417	2100,912
3	506,32	1,1860	0,7344	0,8758	13619,243	12649,376	23250,104	3,960e+005	1,197	42,525	2148,310
4	504,45	1,1961	0,7375	0,8764	13340,379	12549,496	23201,611	3,760e+005	1,101	43,613	2127,197
5	506,32	1,1957	0,7331	0,8716	13399,670	12597,179	23286,879	3,743e+005	1,178	43,682	2151,708
6	504,25	1,1924	0,7398	0,8766	13148,010	12440,827	23047,730	3,833e+005	1,245	42,593	2129,610
7	506,11	1,1900	0,7342	0,8663	13522,446	12652,522	23540,770	3,765e+005	1,228	43,270	2175,167
8	504,87	1,1950	0,7421	0,8713	13377,443	12221,539	23237,617	3,737e+005	1,076	43,155	2147,156
9	506,52	1,2065	0,7500	0,8846	13165,526	12456,135	22697,340	3,705e+005	1,185	43,319	2097,234
10	504,66	1,2049	0,7571	0,8872	13152,355	12174,488	22543,914	3,746e+005	1,130	43,422	2083,058
Aritmetička sredina	**505,47**	**1,1973**	**0,7421**	**0,8771**	**13342,726**	**12435,811**	**23031,459**	**3,767e+005**	**1,189**	**43,077**	**2128,107**
Std.Dev.	0,959	0,007	0,008	0,006	159,361	208,631	308,700	7833,207	0,073	0,463	28,524

Dijagrami sila-dubina ispitivanja prikazani su grafički na slici 2.



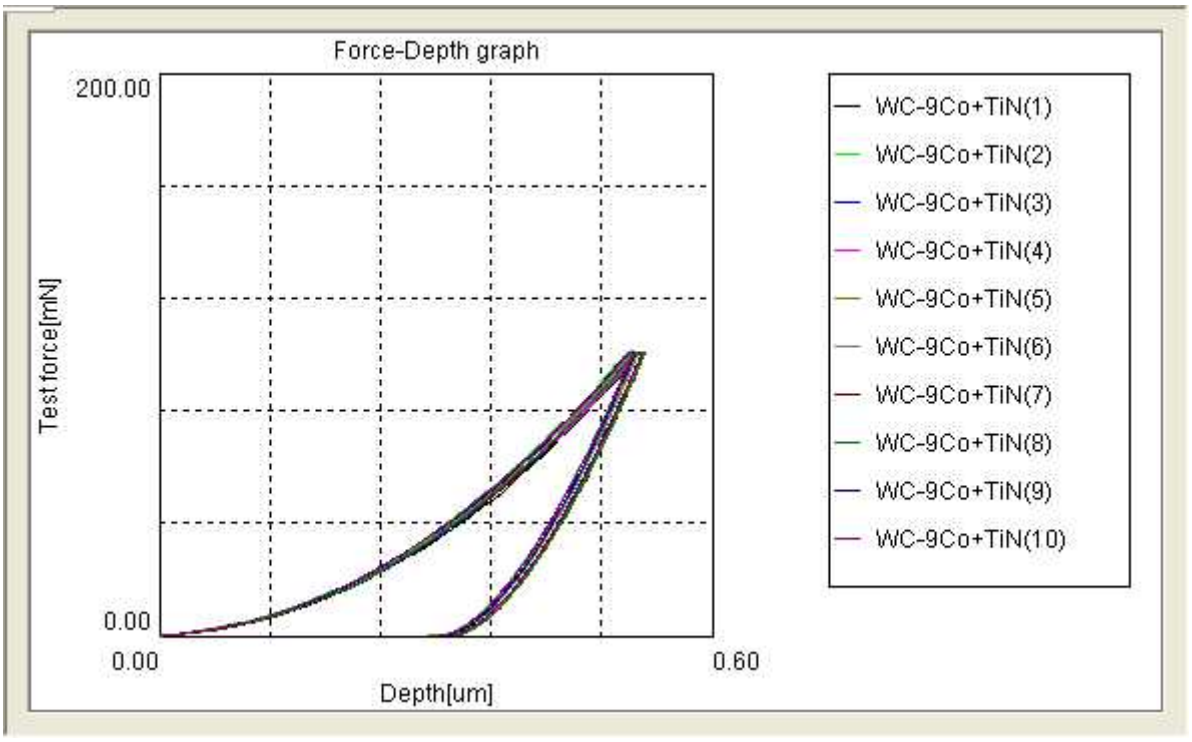
Slika 2. Grafički prikaz pri opterećenju od 500mN, prevlaka TiN

Rezultati ispitivanja primjenom sile od 100 mN prikazani su u Tablici 3.

Tablica 3. Rezultati ispitivanja pri opterećenju od 100mN, prevlaka TiN

	F_{max} [mN]	h_{max} [µm]	h_f [µm]	h_r [µm]	HMT115 [N/mm²]	HM_s [N/mm²]	H_{it} [N/mm²]	E_{it} [N/mm²]	C_{it} [%]	η_{it} [%]	HV*
1	100,87	0,5264	0,3201	0,3909	13775,521	13962,522	23329,711	4,067e+005	0,935	43,504	2155,665
2	101,06	0,5150	0,3050	0,3752	14416,498	12352,609	25068,713	4,128e+005	1,280	44,248	2316,974
3	10104	0,5239	0,3181	0,3843	13925,611	13768,465	23993,227	3,986e+005	0,982	43,587	2216,974
4	100,85	0,5264	0,3179	0,3890	13768,411	12895,339	23486,961	4,025e+005	1,147	42,836	2170,195
5	100,85	0,5176	0,3068	0,3774	14240,655	13458,600	24740,650	4,051e+005	1,019	43,764	2286,036
6	100,87	0,5197	0,3106	0,3816	14130,729	13195,735	24313,273	4,097e+005	0,977	43,749	2246,546
7	100,83	0,5234	0,3156	0,3874	13923,485	14233,040	23699,844	4,084e+005	1,017	43,323	2189,865
8	100,81	0,5272	0,3203	0,3869	13721,963	13282,744	23624,293	3,918e+005	1,931	42,443	2182,885
9	100,91	0,5166	0,3121	0,3777	14307,542	13863,849	24758,574	4,109e+005	1,499	43,204	2287,692
10	100,85	0,5153	0,3053	0,3767	14369,989	13300,016	24876,316	4,156e+005	1,060	44,243	2298,572
Aritmetička sredina	**100,89**	**0,5212**	**0,3132**	**0,3827**	**14058,045**	**13431,298**	**24189,156**	**4,062e+005**	**1,185**	**43,490**	**2235,078**
Std.Dev.	0,086	0,005	0,006	0,006	266,451	554,933	642,755	7073,339	0,313	0,570	59,391

Dijagrami sila-dubina ispitivanja prikazani su grafički na slici 3.



Slika 3. Grafički prikaz pri opterećenju od 100 mN, prevlaka TiN

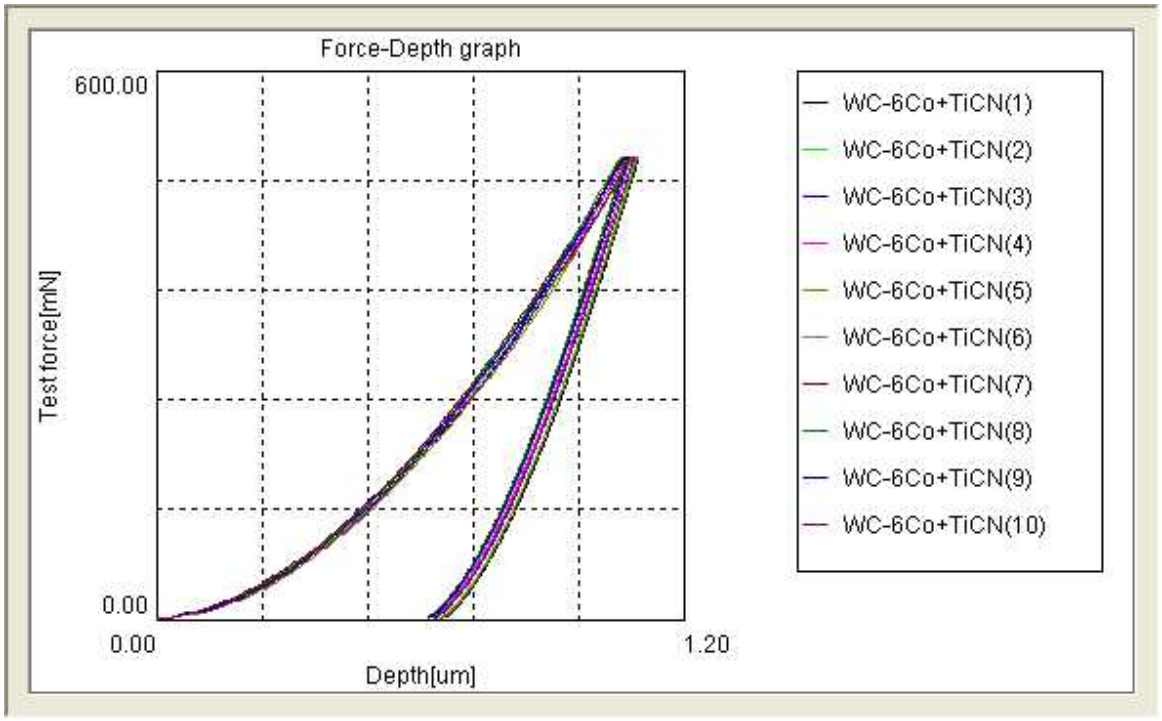
3.2. Uzorak 2 s prevlakom TiN-TiCN

Rezultati ispitivanja primjenom sile od 500 mN prikazani su u Tablici 4.

Tablica 4. Rezultati ispitivanja pri opterećenju od 500 mN, prevlaka TiN-TiCN

	F_{max} [mN]	h_{max} [µm]	h_f [µm]	h_r [µm]	HMT115 [N/mm²]	HM_s [N/mm²]	H_{it} [N/mm²]	E_{it} [N/mm²]	C_{it} [%]	η_{it} [%]	HV*
1	504,25	1,0961	0,6558	0,7748	15880,067	13869,109	28778,570	4,461e+005	1,124	44,633	2659,140
2	505,50	1,0920	0,6519	0,7694	16038,719	12970,342	29195,563	4,498e+005	1,272	45,132	2697,670
3	505,08	1,0795	0,6358	0,7587	16398,092	14006,376	29950,949	4,613e+005	1,063	45,659	2767,468
4	505,70	1,0793	0,6309	0,7554	16425,434	12882,645	30171557	4,574e+005	1,092	46,026	2787,852
5	505,50	1,0945	0,6493	0,7691	15966,626	14248,118	29169,025	4,436e+005	1,073	45,958	2695,218
6	504,05	1,0727	0,6247	0,7458	16573,781	13710,629	30719,830	4,565e+005	1,113	46,093	2838,512
7	504,05	1,0683	0,6188	0,7410	16710,723	13549,385	31074,432	4,605e+005	1,023	46,244	2871,278
8	504,25	1,0667	0,6164	0,7353	16767,371	13839,592	31440,986	4,547e+005	1,236	47,000	2905,147
9	504,05	1,0743	0,6204	0,7385	16525,098	13683,260	31100,230	4,437e+005	0,973	47,244	2873,661
10	504,25	1,0862	0,6330	0,7543	16171,423	13832,558	30020,336	4,392e+005	0,885	46,847	2773,879
Aritmetička sredina	**504,67**	**1,0810**	**0,6337**	**0,7542**	**16345,733**	**13659,209**	**30162,148**	**4,513e+005**	**1,085**	**46,084**	**2786,982**
Std.Dev.	0,690	0,011	0,014	0,014	314,373	430,361	916,416	7851,227	0,114	0,817	84,677

Dijagrami sila-dubina ispitivanja prikazani su grafički na slici 4.



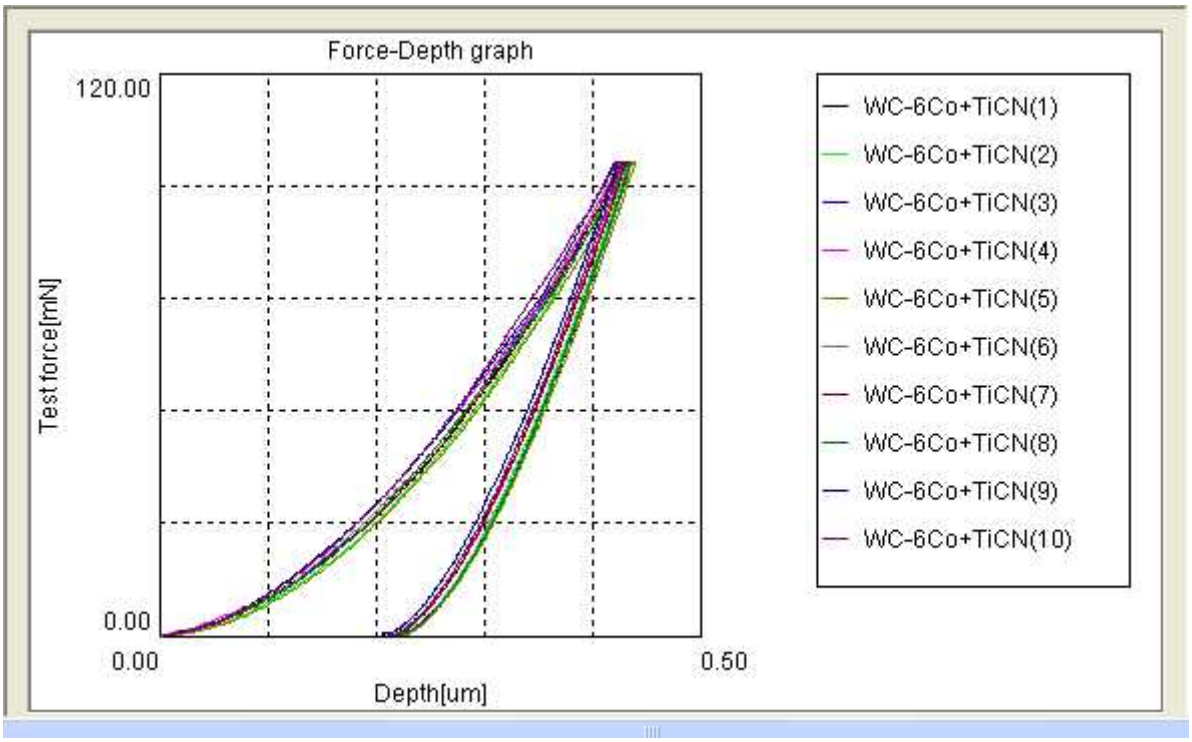
Slika 4. Grafički prikaz pri opterećenju od 500 mN, prevlaka TiN-TiCN

Rezultati ispitivanja primjenom sile od 100 mN prikazani su u Tablici 5.

Tablica 5. Rezultati ispitivanja pri opterećenju od 100 mN, prevlaka TiN-TiCN

	F_{max} [mN]	h_{max} [µm]	h_f [µm]	h_r [µm]	HMT115 [N/mm²]	HM_s [N/mm²]	H_{it} [N/mm²]	E_{it} [N/mm²]	C_{it} [%]	η_{it} [%]	HV*
1	100,83	0,4360	0,2236	0,2896	20067,730	17522,502	39549,102	5,467e+005	1,079	52,429	3654,337
2	100,85	0,4340	0,2245	0,2853	20261,303	18454,324	40481,551	5,462e+005	0,878	54,944	3740,495
3	100,83	0,4355	0,2217	0,2877	20116,504	15301,202	39937,043	5,440e+005	0,800	52,144	3690,183
4	100,86	0,4294	0,2147	0,2796	20692,396	15807,400	41864,801	5,538e+005	0,987	52,569	3868,308
5	100,83	0,4397	0,2247	0,2889	19736,461	17210,234	39452,234	5,240e+005	0,732	54,896	3645,386
6	100,83	0,4366	0,2226	0,2878	20013,801	16486,156	39843,055	5,373e+005	1,077	51,939	3681,498
7	100,83	0,4311	0,2171	0,2783	20529,369	17866,357	42018,883	5,369e+005	0,785	55,460	3882,545
8	100,85	0,4358	0,2199	0,2864	20090,107	15149,484	40154,820	5,377e+005	0,776	52,499	3710,305
9	100,86	0,4238	0,2079	0,2712	21249,670	16089,938	43987,629	5,579e+005	0,913	54,838	4064,457
10	100,81	0,4264	0,2121	0,2777	20980,814	16485,441	42437,395	5,637e+005	1,027	52,475	3921,215
Aritmetička sredina	**100,84**	**0,4328**	**0,2121**	**0,2833**	**20373,816**	**16637,305**	**40972,652**	**5,448e+005**	**0,905**	**53,419**	**3785,873**
Std.Dev.	0,014	0,005	0,006	0,006	477,277	1103,378	1517,408	11627,584	0,131	1,412	140,209

Dijagrami sila-dubina ispitivanja prikazani su grafički na slici 5.



Slika 5. Grafički prikaz pri opterećenju 100 mN, prevlaka TiN-TiCN

4. ANALIZA REZULTATA

Na temelju provedenih ispitivanja može se primijetiti da izmjerena tvrdoća ispitivanih prevlaka ovisi o primijenjenoj sili utiskivanja. Veća tvrdoća je izmjerena primjenom manje sile F_{max}=100 mN u slučaju obje prevlake. Uzrok tome može biti osnovni materijal koji predstavlja podlogu i utječe na samo ispitivanje. Budući da tvrdi metal ima manju tvrdoću od TiN i TiN-TiCN prevlake, primjenom veće sile indentor će dublje prodrijeti u prevlaku te će utjecaj podloge biti izraženiji. Drugim riječima, upotrebom više sile F_{max} =500 mN ispitana tvrdoća je manja. Kod uzorka 1 gdje je na osnovni materijal nanesena TiN prevlaka, razlika u aritmetičkoj sredini tvrdoća izmjerenih različitim opterećenjima iznosi približno 100 HV što nije značajna razlika. Razlika u aritmetičkoj sredini tvrdoća izmjerenih različitim opterećenjima u slučaju TiN-TiCN prevlake jest značajnija. Pri F_{max}=500 mN aritmetička sredina izmjerenih Vickers tvrdoća iznosi 2787 HV, a pri F_{max}=100 mN aritmetička sredina izmjerenih Vickers tvrdoća iznosi 3786 HV što je gotovo 1000 HV-a više. Navedeno se može objasniti višeslojnošću TiN-TiCN prevlake gdje je na samoj površini uzorka sloj TiCN-a, a prema unutrašnjosti je TiN. Primjenom manje sile, F_{max}=100 mN, indentor prodire samo u sloj TiCN-a što za posljedicu ima znatno više vrijednosti tvrdoće i ostalih mehaničkih svojstava. Debljina TiN-TiCN prevlake iznosi 3,8 μm, a h_{max}=0,43 μm pri sili F_{max}=100 mN. Pri sili F_{max}=500 mN najveća dubina prodiranja h_{max}=1,1 μm i u tom slučaju veću ulogu ima sloj TiN što dovodi do smanjenja izmjerenih vrijednosti tvrdoće. Maksimalna dubina prodiranja raste s porastom sile ispitivanja. Bitna stvar kod dubine prodiranja je da h_{max} bude manja od same debljine prevlake. TiN prevlaka iznosi 2 μm, a h_{max}=1,2 μm, dok je debljina TiN-TiCN prevlake 3,8 μm, a h_{max}=1,1 μm.

Slično ponašanje ustanovljeno je za modul indentacije E_{it}. Aritmetička sredina modula indentacije E_{it} za TiN prevlaku pri sili F_{max}=500 mN iznosi 376,7 GPa, dok pri sili F_{max}=100 mN iznosi 406,2 GPa. U slučaju TiN-TiCN prevlake razlika aritmetičkih sredina modula indentacije E_{it} određenih primjenom različitih opterećenja znatno se razlikuje. Primjenom sile F_{max}=500 mN aritmetička sredina modula indentacije iznosi 451,3 GPa, dok pri sili F_{max}=100 mN iznosi 544,8 GPa. Razlika, kao i u slučaju izmjerenih tvrdoća, može se objasniti višeslojnošću prevlake gdje svaki sloj posjeduje karakteristične vrijednosti mehaničkih svojstava. Usporedbom vrijednosti modula indentacije s

literaturno dostupnim podacima za ispitane prevlake može se zaključiti da su vrijednosti u skladu s dostupnim podacima za instrumentiranu metodu utiskivanja.

Omjer elastičnog rada i ukupnog rada η_{it} kod uzorka na koji je nanesena TiN prevlaka iznosi približno 43% za obje sile ispitivanja; F_{max}=500 mN i F_{max}=100 mN, što bi značilo da je sila ispitivanja ne utječe na omjer elastičnog/ukupnog rada jednoslojne TiN prevlake. Za razliku od TiN prevlake, kod TiN-TiCN prevlake dolazi do odstupanja η_{it} promjenom maksimalne sile ispitivanja; pri F_{max}=500 mN η_{it} iznosi 46%, dok pri F_{max}=500 mN η_{it} iznosi 53,5% što je ustanovljeno i za druge mehaničke veličine.

5. ZAKLJUČAK

Nakon provedenog ispitivanja i analize rezultata izvedeni su sljedeći zaključci:

- Primijenjena maksimalna sila ispitivanja F_{max} znatno utječe na izmjerena mehanička svojstva ispitivanih prevlaka.
- Više vrijednosti mehaničkih svojstava, posebice tvrdoće i modula indentacije, dobivene su primjenom manje sile ispitivanja F_{max}=100 mN za obje prevlake.
- Osnovni materijal utječe na izmjerenu tvrdoću i ostala mehanička svojstva. Primjenom veće sile, odnosno dubljim prodiranjem indentora, tvrdi metal sve više utječe na vrijednosti određene instrumentiranom metodom utiskivanja.
- Kod višeslojne gradijente TiN-TiCN prevlake ustanovljena su značajna odstupanja izmjerenih tvrdoća, modula indentacije, omjera elastičnog i ukupnog rada i puzanja primjenom različitih opterećenja.
- Primijenjena sile ne utječe na vrijednost puzanja i omjer elastičnog i ukupnog rada jednoslojne TiN prevlake.

LITERATURA

[1] J,L. Hay, MTS Systems Corporation; G.M. Pharr, The University of Tennessee and Oak Ridge National Laboratory, Instrumented Indentation Testing, pp. 232-243.

[2] T. Polanović, diplomski rad, Određivanje mehaničkih svojstava tankih tvrdih prevlaka, 2016.

[3]http://www.matweb.com/search/datasheet_print.aspx?matguid=ffbf753c500949db95e502e043f9a404, MatWeb, Titanium Nitride (TiN) Coating, preuzeto 3.7.2017.

[4] https://www.google.com/patents/US20140044946. preuzeto 3.7.2017.

[5] https://hr.wikipedia.org/wiki/Poissonov_omjer, preuzeto 3.7.2017.

[6] SHIMADZU Dynamic Ultra-micro Hardness Tester DUH-211/DUH-211S, Instruction Manual

[7]Fig-1-Typical-indentation-curve-showing-the-plastic-and-elastic-deformation-energies, https://www.researchgate.net/publication/223028316_Energy_dissipation_in_depth-sensing_indentation_as_a_characteristic_of_the_nanoscratch_behavior_of_coatings, preuzeto 3.7.2017.

KONSOLIDACIJA ALUMINIJA IZ PRAHA POMOĆU BP -ECAP METODE

CONSOLIDATION OF ALUMINIUM FROM POWDER USING BP-ECAP METHOD

Jan Karl Ormuž[1], **Luka Radonić**[1], **Mateja Šnajdar Musa**[1]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje , Ivana Lučića 5, Zagreb, Hrvatska

Sažetak:

ECAP (*eng. equal channel angular pressing*) postupak se bazira na metodama intenzivne plastične deformacije. Riječ je o metodi metalurgije praha koja omogućava konsolidaciju praha pri znatno nižim temperaturama od konvencionalnih, rezultirajući smanjenju utrošene energije pri procesu i reduciranju oksidacije metalnog praha u odnosu na postupke pri povišenim temperaturama. Također, metodama intenzivne plastične deformacije postižu se neka bolja mehanička svojstva kao što su tvrdoća, čvrstoća, granica razvlačenja uz nešto nižu istezljivost u odnosu na ljevove. U radu je analizirana BP-ECAP (*eng. back pressure ECAP*) postupak konsolidacije čistog aluminijevog praha i utjecaj njegovih parametara na mikrostrukturu, tvrdoću i gustoću uzorka u odnosu na uzorak kompaktiran hladnim izostatskim prešanjem, CIP (*eng. cold isostatic pressing*) postupkom. Za pripremu uzoraka korišten je Al prah veličine čestica 400 μm i čistoće 99,7 %. Nakon konsolidacije praha, uzorci su analizirani kako bi se utvrdili optimalni parametri postupka. Dobiveni rezultati pokazuju bolja svojstva uzorka koji su bili podvrgnuti daljnjem postupku BP-ECAP konsolidacije, u odnosu na one podvrgnute samo izostatskom prešanju.

***Ključne riječi**: ECAP, metalurgija praha, BP-ECAP, aluminijev prah, kompozit*

Abstract:

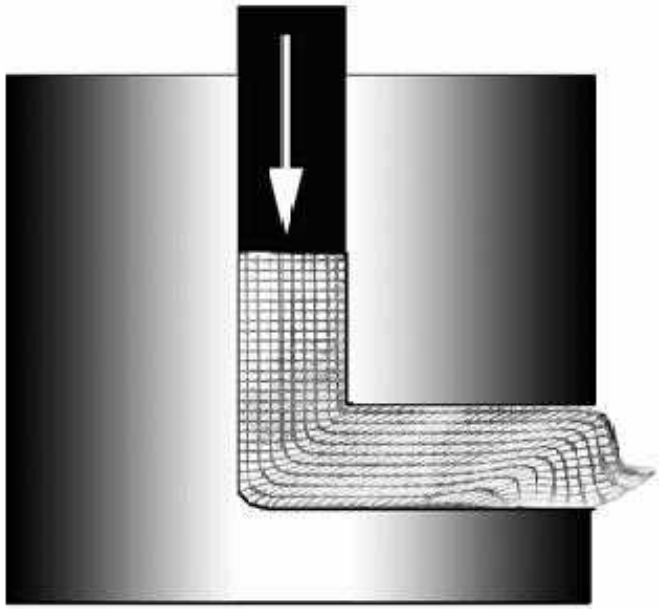
ECAP (*equal channel angular pressing*) is based on a severe plastic deformation methods. This methods in powder metallurgy can make powder consolidation possible on lower temperatures than coventional, resulting in less energy consumption for the process. Using severe plastic deformation methods can also increase some of the mechanical properties such as hardness, strength, while at the same time decrease the elongation of material in comparison to casted ignots. This paper analyses BP-ECAP (*back pressure ECAP)* method for consolidation of pure Al powder and its impact on microstucture, hardness and density of samples in relation to the ignots compacted using cold isostatic pressing, CIP method. Samples were made using 99,7% purity Al powder with particle size of 400 μm. Test results showed that using BP-ECAP consolidation process after CIP yields better material properties.

***Key words:** ECAP, powder metallurgy, BP-ECAP, aluminium powder, composite*

Corresponding author: Name Surname, e-mail address

1. UVOD

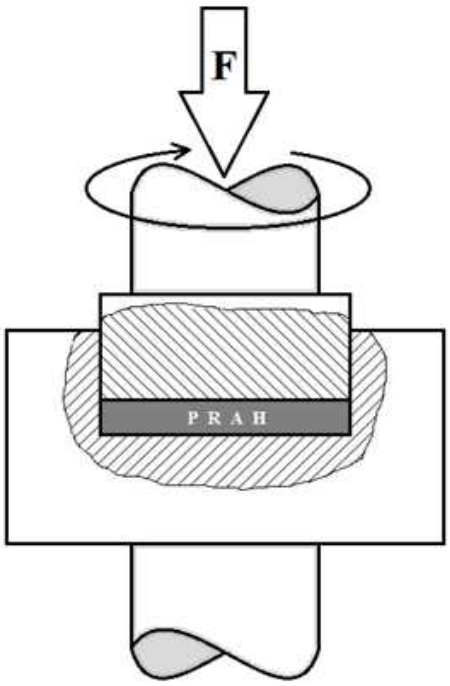
Metalurgija praha je tehnološki postupak pomoću kojeg se proizvode čvrsta metalna ili nemetalna tijela (proizvodi) sjedinjavanjem čestica praška jednog ili više metala odnosno nemetala. [1] Teži se postizanju (teorijske gustoće) proizvoda, tj. proizvod bez poroznosti. Ukoliko je gustoća konsolidiranog materijala sa volumenom pora uključenim u volumen cijelog komada 10 % manja od gustoće odljevka istog materijala bez pora, tada je riječ o postizanju 90% teorijske gustoće. [2] Konsolidacija i kompaktiranje provode se pri visokim tlakovima i temperaturama. Alati korišteni pri tim postupcima trebaju biti otporni na rad na određenim temperaturama, visokim tlakovima procesa, te moraju imati visoku otpornost na trošenje. Najčešći postupci kompaktiranja praha su hladno izostatsko prešanje (*eng. cold isostatic pressing, CIP*), vruće izostatsko prešanje (*eng. hot isostatic pressing, HIP*) te ekstrudiranje. [3] ECAP (*eng. equal channel angular pressing*) (slika 1.) je vrsta ekstrudiranja razvijena u Sovjetskom Savezu koja djeluje na način da se smicanjem postiže značajna i jednolika deformacija uzoraka približnih dimenzija 25mm x 25mm x 150mm. Postupak se vrši alatom s kanalom konstantnog presjeka s naglom promjenom smjera od 90° kroz koju se uzorak provlači. ECAP je jedan od najčešće korištenih postupaka intenzivne plastične deformacije kojim se usitnjava mikrostruktura pri sobnoj ili povišenoj temperaturi, ovisno o vrsti materijala koji se obrađuje. [4] Usitnjavanjem zrna raste žilavost, dinamička izdržljivost, tvrdoća, čvrstoća itd.



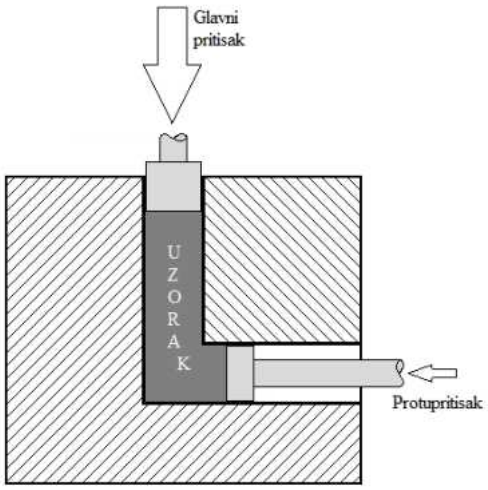
Slika 1. Prikaz ECAP postupka [2]

Chang et al. primijenio je ECAP metodu na komadu od komercijalne aluminijske legure 6061 proizvedene metalurgijom praha. Time je pokazao da se ECAP tehnologijom mogu unaprijediti svojstva vruće prešanih uzoraka. [2] ECAP postupak istražuje se i za konsolidaciju prahova s ciljem postizanja teorijske gustoće, ponajviše provlačenjem košuljice od bakra ili aluminija napunjene prahom kroz kalup za ECAP. Metode intenzivne plastične deformacije omogućuju sintetiziranje pri nižim temperaturama i dobivanje većih komada od metala s amorfnom strukturom, velike smične deformacije skidaju oksidni sloj i omogućavaju dobar kontakt između

čestica praha. Torzijskom metodom (slika 2.) nije moguće proizvesti dovoljno velike komade za mjerodavna istraživanja niti za praktičnu primjenu. ECAP tehnologijom se mogu konsolidirati veći komadi, ali oni ne postižu teorijsku vrijednost gustoće. Zato se uvodi ECAP metoda sa povratnim tlakom BP-ECAP (*back pressure ECAP*) koja se istražuje u radu. BP-ECAP (slika 3.) je ECAP postupak s primjenom protupritiska. Na izlazni kanal dodaje se protupritisak koji umanjuje vrtložno djelovanje unutarnje strane kuta u alatu. Na taj način umanjuje se porozitet u materijalu, te se dobivaju bolja mehanička svojstva.



Slika 2. Konsolidacija praha torzijskom metodom intenzivne plastične deformacije [2]



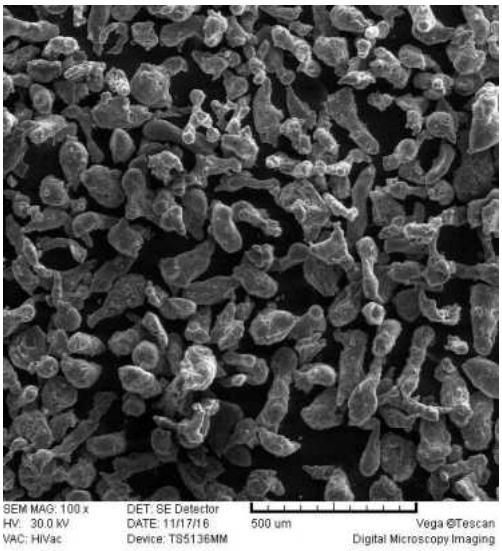
Slika 3. ECAP postupak sa protupritiskom [2]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada pomoću BP-ECAP pokušavaju se konsolidirati čestice praha čistog aluminija. Čestice praha su najprije kompaktirane hladnim izostatskim prešanjem (CIP postupkom), te potom provučene kroz kalup za ECAP sa povratnim pritiskom. Analizirana je dobivena mikrostruktura, mikrotvrdoća i gustoća uzorka.

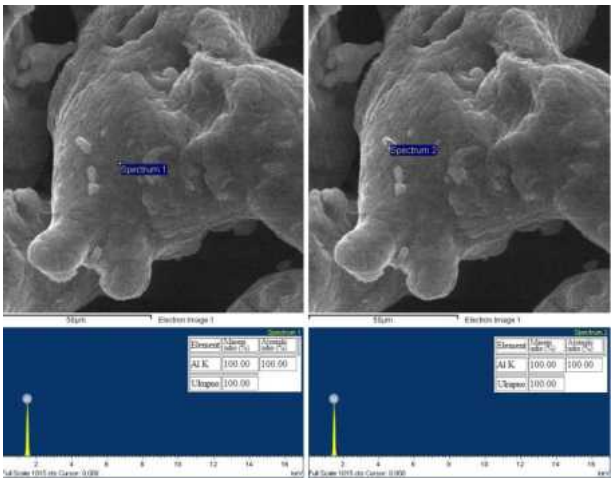
2.1. Prah

Korišten je 99,7 % čistoće aluminijev prah s česticama manjim od 400 μm. Prah (slika 4.) je dobiven plinskom atomizacijom, čestice su zaobljene i izdužene.



Slika 4. Prah slikan SEM-om, povećanje 100x [2]

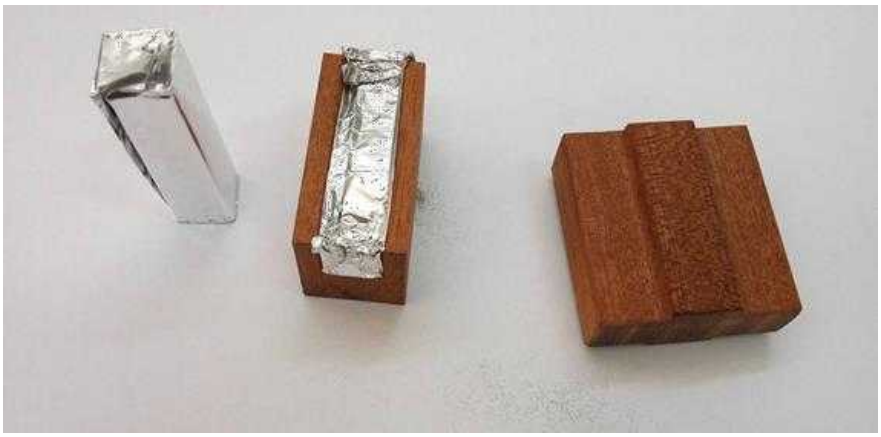
Mikroanalizom kemijskog sastava praha EDS (*eng. Energy-dyspersive X-rayspectroscopy*) (slika 5.) nije detektirano prisustvo kisika čime je potvrđen izostanak oksidacije čestica praha.



Slika 2.1.2. Rezultati EDS analiza čestice praha [2]

2.2. Kompaktiranje uzorka

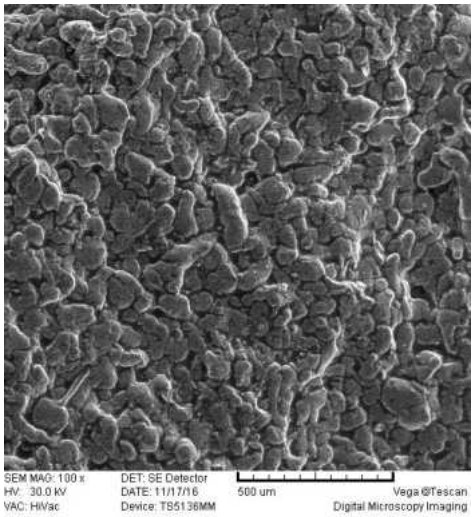
Aluminijev prah kompaktiran je postupkom hladnog izostatskog prešanja na alatu čiji se nacrt sa uputama za korištenje nalazi u prilogu 1. Prah je zamotan u aluminijsku foliju oblika kvadra dimenzija 14 mm x 14 mm x 40 mm pomoću drvenog kalupa (slika 6.).



Slika 6. Aluminijski prah zamotan u foliju pomoću drvenog kalupa [2]

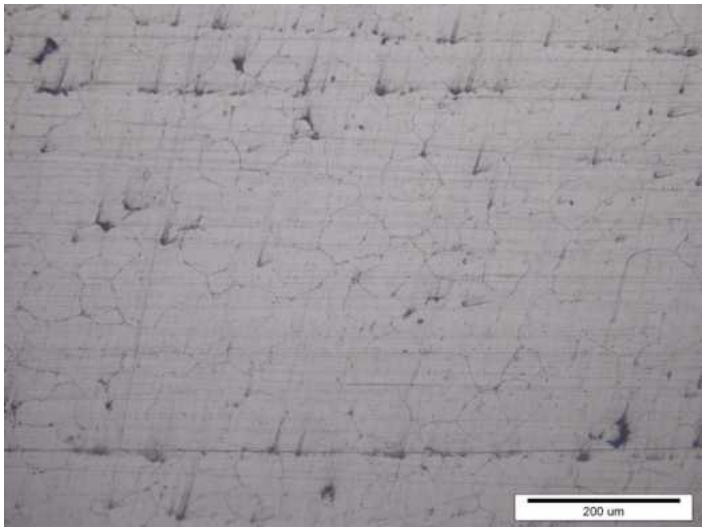
Oblikovani kvadar je stavljen u vrećicu od elastomera, zatvoren običnim čvorom na otvorenom kraju i ubačen u kalup za hladno izostatsko prešanje u ulju. Uzorak je prešan pod tlakom od 200 MPA u trajanju od 1 minute na sobnoj temperaturi. Dobiven je uzorak konzistencije slične kredi, dovoljno komplaktiran za daljnje rukovanje. S početnih dimenzija 14 mm x 14 mm x 40 mm uzorak se sabio na dimenzije 12 mm x 12 mm x 35 mm, Brušenjem je doveden do željene dimenzije za prolazak kroz ECAP kalup (12 mm x 12 mm). Radi nemogućnosti postizanja željene

duljine uzorka za ECAP kalup ubačena su četiri kompaktirana uzorka dimenzija 12 mm x 12 mm x 35 mm neposredno jedan za drugim te su tiskani u jednom prolazu. Izmjerena gustoća hladno prešanih uzorka je 2,394 g/cm^3, 89% teorijske gustoće aluminija(2,7 g/cm^3). Mikrostruktura kompaktiranog uzorka uslikana je pomoću SEM-a (slika 7.).



Slika 7. Kompaktirani uzorak slikan SEM-om, povećanje 100x [2]

Za analizu mikrostrukture jedan uzorak je izdvojen i pripremljen na sljedeći način: prvo brušen u 5 koraka na 300 okretaja u minuti pomoću ploče promjera 250mm uz vodeno hlađenje. U prvom koraku je brušen papirom granulacije 320 zrna po cm^2, zatim u drugom koraku 500, u trećem 1000, u četvrtom 2000 i u petom 4000. Potom je uzorak poliran u dva koraka od po 3 minute na 150 okretaja u minuti uz hlađenje pomoću lubrikanta. Dobivena mikrostruktura je prikazana na slici 8..



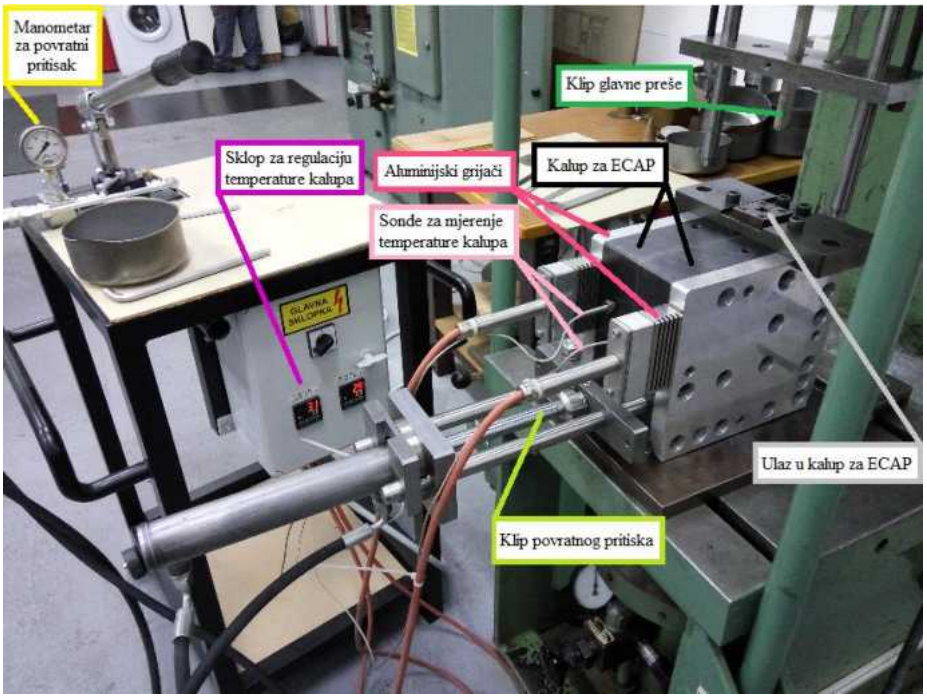
Slika 8. Mikrostruktura kompaktiranog uzorka pod svjetlosnim mikroskopom i povećanjem od 200x [2]

Iz slike je vidljivo da iako se prah kompaktirano i dalje su prisutne pore u velikoj mjeri. Softverskim paketom ImageJ utvrđena je prosječna veličina zrna od 90 μm. Provedeno je i mjerenje mikrotvrdoće uzorka Vickersovom metodom HV0,2. Provedena su tri mjerenja i dobiveni su sljedeći rezultati: 36 HV0,2, 36 HV0,2 i 38 HV0,2.

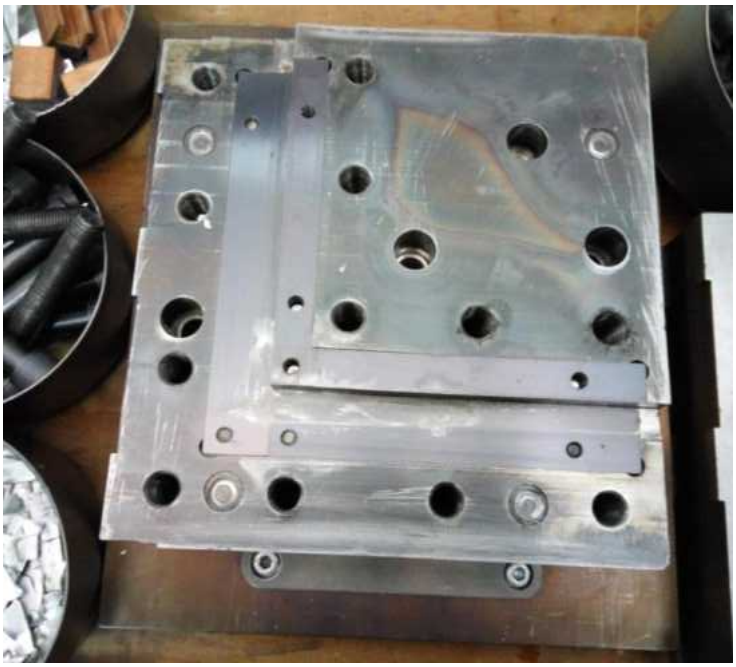
2.3. Provođenje BP-ECAP postupka za konsolidaciju aluminija

Sustav na kojem je provođena konsolidacija aluminija BP-ECAP postupkom se sastoji od slika 9.):

- Dvodijelnog čeličnog kalupa za ECAP postupak sa umetnutim pločicama od alatnog čelika kako bi se povećala otpornost kalupa na trošenje s dva kanala kvadratnog presjeka 12 mm x 12 mm koji se sjeku pod pravim kutom (slika 10.)
- glavne hidrauličke preše sa zadanom brzinom pomicanja klipa
- preše za povratni pritisak kojoj se zadaje tlak
- sustava za zagrijavanje i regulaciju temperature koji se sastoji od:
    - aluminijskih grijača
    - sondi za mjerenje temperature kalupa
    - sklop za regulaciju temperature

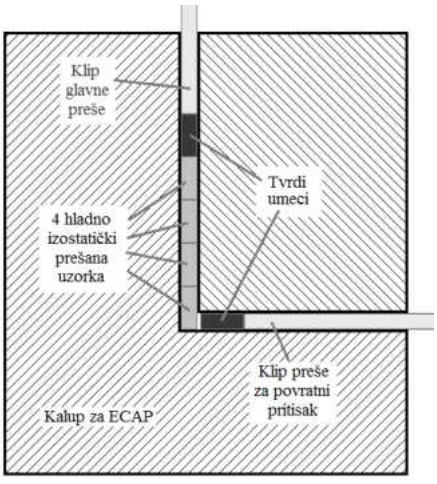


Slika 9. Postava za BP-ECAP postupak [2]



Slika 10. Presjek kalupa za ECAP **[*2*]**

Četiri hladno izostatski prešana uzorka izbrušena na dimenzije 12 mm x 12 mm x 35 mm bila su umetnuta u alat za ECAP jedan za drugim. Nakon što su uzorci bili pozicionirani u kalup umetnuti su i tvrdi umetci kroz oba otvora kalupa radi umanjivanja trošenja klipa preše. Umetak za klip glave preše ušao je bez poteškoća, dok je umetak za klip preše za povratni pritisak radi neadekvatnih tolerancija trebalo uprešati tlakom od 70 MPa. Presjek kalupa za ECAP sa uzorcima, tvrdim umecima i klipovima obje preše prikazan je na slici 11.. Glavnom prešom bila je osigurana konstanta brzina kretanja klipa od 8 mm u minuti, dok se klip preše za povratni pritisak opirao pomicanju sa 87 MPa. Klipovi i tvrdi umetci bili su podmazani mazivom na bazi molibden-disulfida. Kalup sa uzorcima je pomoću sustava za zagrijavanje bio zagrijan na temperaturu od 100°C te je bio tako držan 5 minuta u svrhu ravnomjerne raspodjele temperature u kalupu.



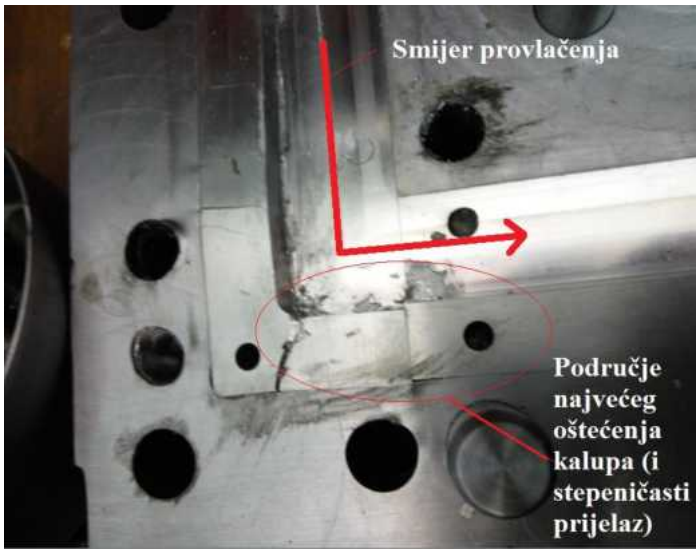
Slika 11. Skica popunjenog kalupa za konsolidiranje aluminija BP-ECAP postupkom [2]

Cilj postupka je dobivanje kosolidiranog uzorka 100%-tne teorijske gustoće aluminija (2,7 g/cm^3) iz hladno izostatski prešanog uzorka sa 89% teorijske gustoće. Očekuje se da će se u ECAP kutu pod djelovanjem visokih smičnih naprezanja i posmaka čestice aluminija povezati i konsolidirati u jedinstven materijal bez poroznosti i povišene tvrdoće. Nakon što je glavna preša potisnula uzorak do kraja, kalup je otvoren kako bi se došlo do uzorka (slika 12.).



Slika 12. Otvaranje ECAP kalupa [2]

Uslijed prevelikih naprezanja, kalup je trajno deformiran, došlo je do loma umetka i alatnog čelika stvorivši stepeničasti prijelaz te je onemogućeno pravilno provlačenje uzorka. (slike 13. i 14.)



Slika 13. Oštećenje ECAP-kalupa [1]



Slika 14. Uzorci provučeni kroz ECAP kalup BP-ECAP postupkom [2]

Na lijevom uzorku prikazanom na slici 2.3.6. vidljiva je posljedica stepeničaste promjene dimenzija kalupa uslijed loma dok je na desnom uzorku vidljivo usmjerena konsolidacija uslijed posmaka u zavoju ECAP kalupa.

3. ANALIZA UZORKA

3.1. Priprema uzorka

Uzorci su najprije izrezani na dimenzije za uljevanje, te su potom uliveni u polimernu masu. Brušeni su u 5 koraka na 300 okretaja po minuti pomoću ploče promjera 250 mm uz vodeno hlađenje. Prvi korak brušenja je obavljen brusnim papirom granulacije 320 zrna po cm^2, drugi s

500, treći s 1000, cetrvrti s 2000 i peti s 4000. Uzorci su potom ispolirani u dva koraka od po 3 minute na 150 okretaja u minuti uz hlađenje lubrikantom. U prvom koraku se koristila dijamantna pasta sa zrnima od 3 μm, a u drugom od 1,5 μm. Slika 15. prikazuje ulivene uzorke u poliranom stanju.



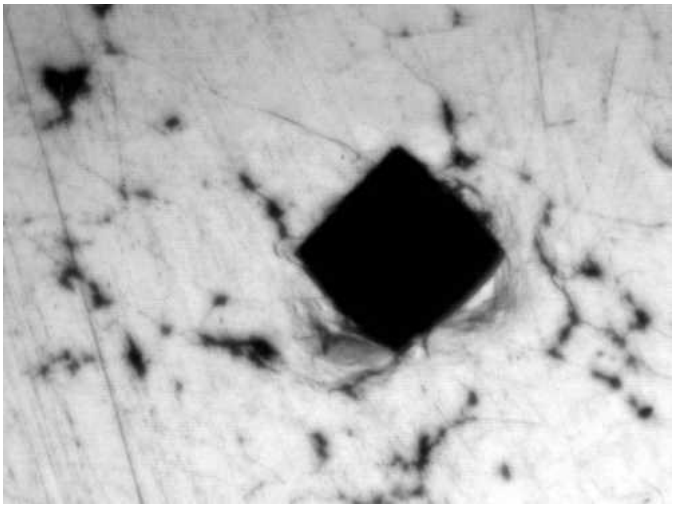
Slika 15. Uliveni uzorci u poliranom stanju, lijevi uzorak je u uzdužnom presjeku, a desni u poprečnom [2]

3.2. Gustoća

Mjerenjem gustoće je utvrđena gustoća od 2,517 g/cm^3 što je 93,2 % teorijske gustoće (2.7 g/cm^3).

3.3. Tvrdoća

Na slici 16. vidi se otisak indentora tvrdomjera za određivanje mikrotvrdoće.

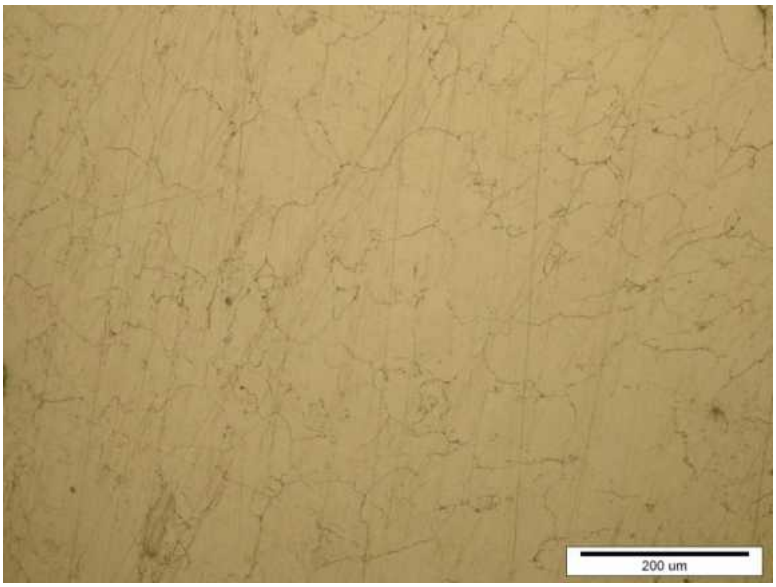


Slika 16. Geometrija otiska nakon indentacije [2]

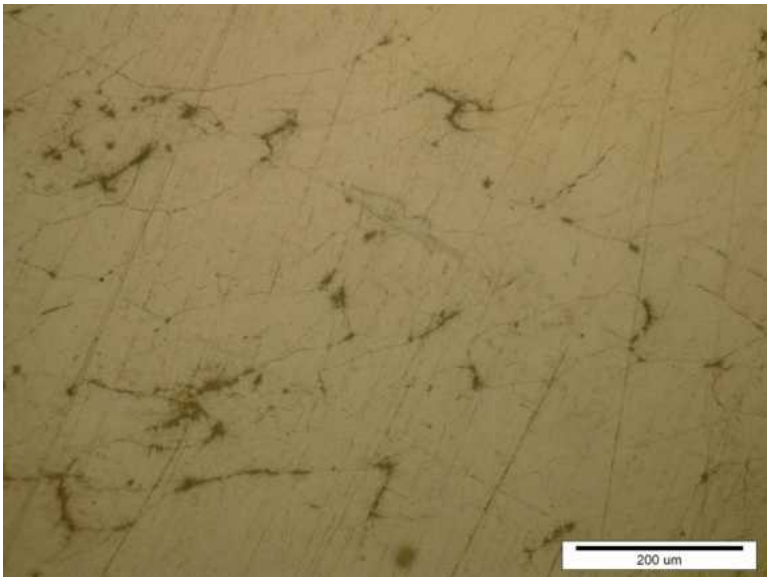
Provedena su po dva mjerenja tvrdoće u uzdužnom i poprečnom presjeku. U uzdužnom smjeru je izmjerenja tvrdoća od 46 HV0,2 u oba mjerenja dok su u poprečnom presjeku izmjerene tvrdoće od 50 HV0,2 i 54 HV0,2. Srednja tvrdoća ECAP-iranih uzoraka iznosi 49 HV0,2.

3.4. Mikrostruktura

Slika 17. prikazuje mikrostrukturu uzorka u uzdužnom, dok slika 18. prikazuje uzorak u poprečnom presjeku. Kod uzorka u uzdžnom presjeku vidljiva je usmjerenost strukture dok kod poprečnog nije. Također vidljiva je i prisutnost pora u uzorku što je i potvrđeno mjerenjem gustoće koja je manja od teorijske. Softverskim paketom ImageJ je utvrđena prosječna duljina zrna od 175 μm, a širina je 54 μm što daje omjer duljine i širine od 3,2:1. Prosječna veličina zrna u prečnom presjeku iznosi 79 μm.



Slika 17. Uzorak konsolidiran BP-ECAP postupkom pod svjetlosnim mikroskopom s povećanjem od 200 puta u poprečnom presjeku u poliranom stanju [2]



Slika 18. Uzorak konsolidiran BP-ECAP postupkom pod svjetlosnim mikroskopom s povećanjem od 200 puta u uzdužnom presjeku u poliranom stanju [2]

4. ZAKLJUČAK

Prah prethodno hladno izostatski prešan bilo je moguće konsolidirati. Konsolidacija se provodila BP-ECAP postupkom u alatu kvadratog presjeka 12 mm x 12mm na 100°C. Brzina klipa glavne preše iznosila je 8 mm/min, a prepa za povratni pritisak je pružala otpor d 87 MPa. Nakon kompaktiranja, konzistencija je bila slična kredi i uniformna, dok je konsolidirani uzorak bio čvršći u uzdužnom smjeru, u poprečnom se lako lomio. Uzorku se tvrdoća nakon konsolidacije u odnosnu na tvrdoću nakon kompaktiranja povećala s 37 HV0,2 ma 46HV0,2 u uzdužnom, odnosno 52 HV0,2 u poprečnom presjeku, a gustoća se povečala sa 2,394 g/cm^{3}na 2,517 g/cm^3. Postignuto je 93,2% teorijske gustoće. Analiza mikrostrukture je pokazala da postoje pore što je potvrđeno mjerenjem gustoće, ali se njihov broj smanjio u odnosu na kompaktirani uzorak. Struktura je usmjerena i omjer duljine i širine zrna je 3,2:1 u uzdužnom, a u poprečnom presjeku je struktura neusmjerena. Veličina zrna iznosi 79 μm u poprečnom smjeru. EDS analizom je utvrđeno da nije došlo do intenzivne oksidacije niti praha, niti kompaktiranog uzorka. Tvrdi umetak stavljen ispred klipa povratne preše je zbog loših tolerancija na sobnoj temperaturi bilo potrebno uprešati tlakom od 70 MPa u kalup i naknadno još opteretiti s dodatnim kontroliranim povratnim pritiskom of 87 MPa. Pritisak izazvan trenjem između umetka i kalupa i pritisak povratne preše su najvjerovatnije zbog njihove prevelike vrijednosti doveli do loma i deformacija pojedinih dijelova kalupa i pojave stepeničastog prijelaza. Prilikom budućih istraživanja trebalo bi pripaziti na tolerancije kalupa. Također, iako je pri konsolidaciji aluminija neplanirano došlo do preopterećenja kalupa za ECAP, pri konsolidaciji drugih materijala (npr. titana) te sile su nedovoljne, te bi stoga bilo potrebo izraditi puno čvršće kalupe kako bi se mogla provoditi i ponavljati kvalitetna testiranja.

LITERATURA

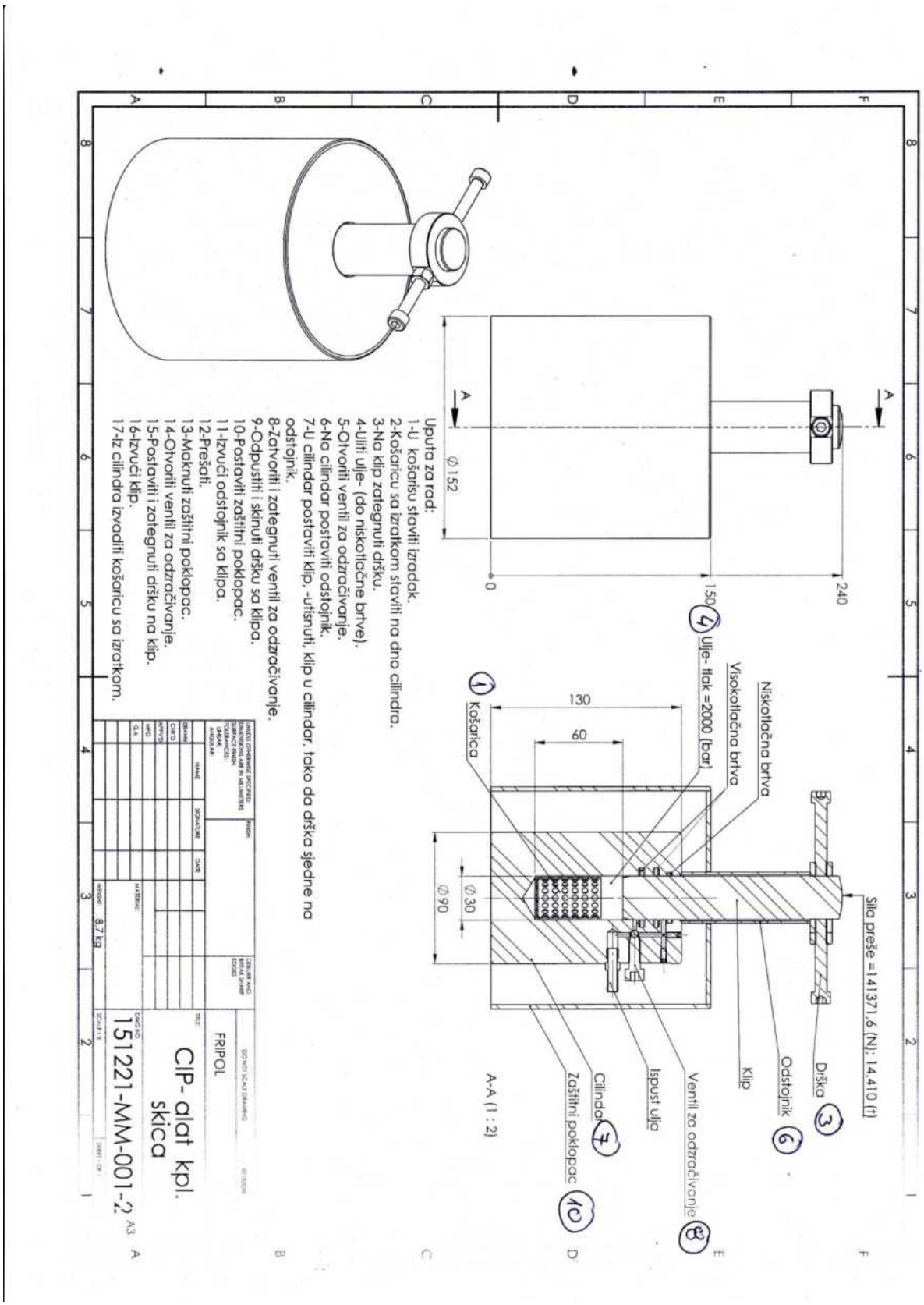
[1] *Prezentacije iz kolegija „Napredne tehnologije“*, prof.dr.sc. Božidar Matijević: 2016.

[2] Luka Radonić: Konsolidacija aluminijskog praha, Diplomski rad, Zagreb, 2016.

[3] Slaven Botić: Utjecaj hrapavosti površine na prionjivost PACVD prevlake na tvrdim metalima, Diplomski rad, Zagreb, 2016.

[4] Daniel Pustički, Utjecaj ECAP postupka na mikrostrukturu Al legura, Preddiplomski rad, Zagreb, 2016.

Prilog 1.


Uputa za rad:
1-U košaricu staviti izradak.
2-Košaricu sa izratkom staviti na dno cilindra.
3-Na klip zategnuti dršku.
4-Uliti ulje- (do niskotlačne brtve).
5-Otvoriti ventil za odzračivanje.
6-Na cilindar postaviti odstojnik.
7-U cilindar postaviti klip, -utisnuti, klip u cilindar, tako da drška sjedne na odstojnik.
8-Zatvoriti i zategnuti ventil za odzračivanje.
9-Odpustiti i skinuti dršku sa klipa.
10-Postaviti zaštitni poklopac.
11-Izvući odstojnik sa klipa.
12-Prešati.
13-Maknuti zaštitni poklopac.
14-Otvoriti ventil za odzračivanje.
15-Postaviti i zategnuti dršku na klip.
16-Izvući klip.
17-Iz cilindra izvaditi košaricu sa izratkom.
Sila preše =141371.6 (N); 14.410 (t)
Drška
Odstojnik
Klip
Ventil za odzračivanje
Ispust ulja
Cilindar
Zaštitni poklopac
Košarica
Niskotlačna brtva
Visokotlačna brtva
Ulje- tlak =2000 (bar)
A-A (1 : 2)
Ø152
Ø90
Ø30
130
60
240
150
0
8,7 kg
CIP- alat kpl.
skica
151221-MM-001-2
FRIPOL

ANALIZA UTJECAJA ECAP POSTUPKA NA MIKROSTRUKTURU ALUMINIJA

INFLUENCE OF ECAP ON Al-ALLOY MICROSTRUCTURE

Ljerka Juroš[1], Danijel Pustički[1], Mateja Šnajdar Musa[1]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb, Hrvatska

Sažetak

Rad se bavi ECAP (*eng. Equal channel angular pressing*) postupkom, kod kojeg se u svrhu postizanja boljih mehaničkih svojstava aluminija pokušava usitniti mikrostrukturu materijala. Uzorci čistog aluminija protiskivani su kroz kalupe čiji se kanali sijeku pod pravim kutom. Kako bi bilo jasnije što se događa u materijalu na razini mikrostrukture u uvodnom dijelu je dan pregled utjecaja intenzivne plastične deformacije na razvoj strukture tijekom protiskivanja materijala. Nadalje, pobliže je opisana tehnologija ECAP-a, te se ispituje njezin utjecaj na mehanička svojstva ispitanih uzoraka aluminija. Naposlijetku, zaključuje se u kojoj mjeri primjena ECAP metode utječe na odabrana mehanička svojstva materijala, te koja je primjenjivost iste za postizanje aluminija sitnozrnate mikrostrukture.

Ključne riječi: *aluminij, ECAP, kompozit, intenzivna plastična deformacija, tvrdoća, Charpy*

Abstract

This paper is based on ECAP (Equal channel angular pressing) method that is used with the goal of getting better mechanical properties by minimazing the microstructure of the material. Samples of pure aluminium were pressed through the mold with channels under right angle. To be sure of what is happening on the microstructural level, the influence of the severe plastic deformation on the development of the structure by pressing the material is explained in the intrduction. Further more, it is better described the ECAP method and its influence on mechanical properties of the samples tested. At last, we came to a conclusion in which way ECAP method affects the chosen mechanical properties of materials and its usage in achieving aluminium with fine grain microstructure.

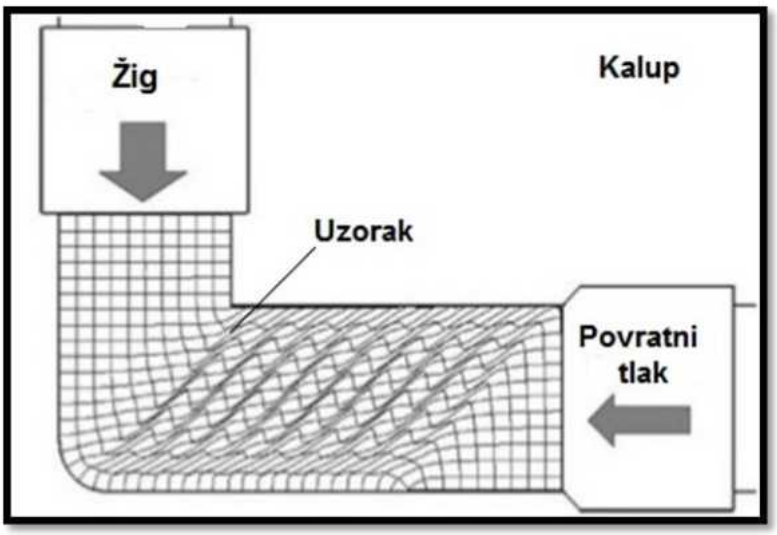
Key words: *aluminium, ECAP, composit, severe plastic deformation, hardness, Charpy*

Corresponding author: Ljerka Juroš, lj205321@fsb.hr

1. UVOD

ECAP postupak spada pod SPD (Severe plastic deformation) postupke, te nam omogućuje ono čemu čovjek teži od samih početaka obrade metala, a to su što bolja mehanička svojstva obratka. S godinama, čovjek je shvatio da se usitnjavanjem zrna i postizanjem pogodne mikostrukture, približava željenim svojstvima obratka. ECAP je primjer nove tehnologije gdje se uzorak provlači kroz 2 kanala identičnih presjeka, čije su stranice pod pravim kutom. Obradak se stavlja u jedan kraj kanala, te se žigom pritišće dok ne izađe na drugu stranu (slika 1.). Upotreba lubrikanta je obavezna. Prolaskom obratka kroz sjecište 2 kanala javljaju se velika smična naprezanja koja dovode do usitnjavanja zrna, te dovode do unaprjeđenja svojstava materijala.

Slika 2. i slika 3. prikazuju ECAP kalup koji je korišten za ovo ispitivanje.



Slika 1. Prikaz ECAP postupka [1]



Slika 2. Otvoreni ECAP kalup [1]

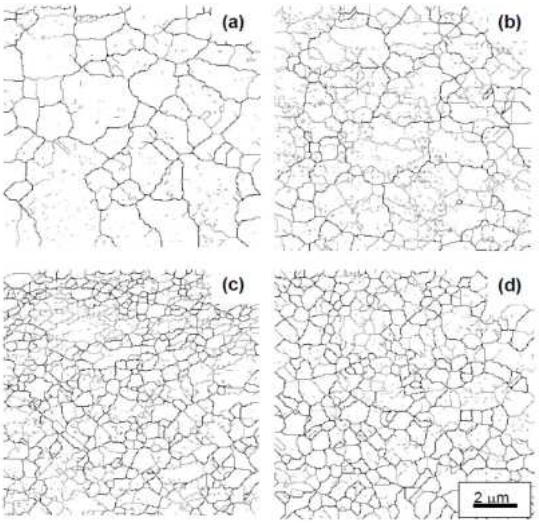
Corresponding author: Ljerka Juroš, lj205321@fsb.hr



Slika 3. Zatvoreni ECAP kalup[1]

1.1. Dosadašnja istraživanja na ECAP-a

Dosadašnja istraživanja na aluminiju obrađenim ECAP postupkom pokazuju značajno smanjenje zrna s povećanjem broja prolaza kroz ECAP (Slika 4.). Promjer zrna se svodi na mikrometarske veličine, što daje puno bolje rezultate od konvencionalnih postupaka hladnog oblikovanja [2]. Mikrostruktura materijala uvelike utječe na čvrstoću i tvrdoću materijala. Aluminij i njegove legure također pokazuju veću otpornost na trošenje i umor materijala, što je u industriji vrlo bitno.



Slika 4. Veličina zrna: a) prije prolaza, b) nakon 1 prolaza, c) nakon 3 prolaza, d) nakon 5 prolaza [2]

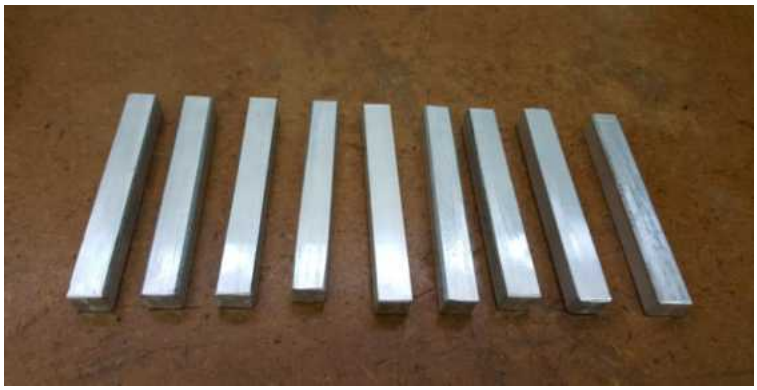
Corresponding author: Ljerka Juroš, lj205321@fsb.hr

Također se ispitivao utjecaj ECAP-a na magnezij i njegovu leguru (ZK60). Iako se u oba slučaja veličina zrna smanjila, kod čistog magnezija tvrdoća po Vickersu se neznatno povećala, dok je kod legura veća za 18% [3].

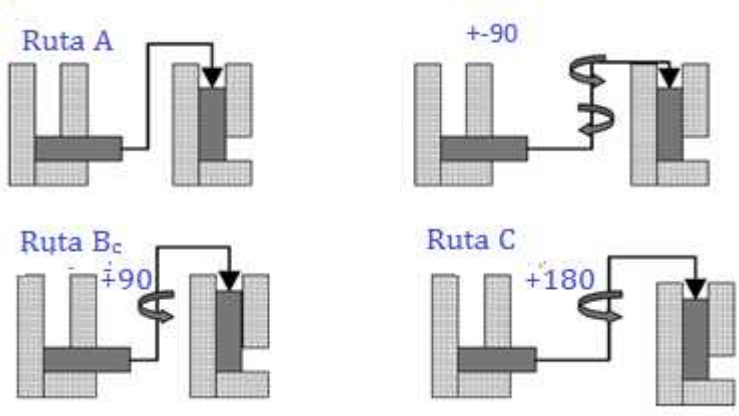
Kompozit Al-6061, s aluminijevom matricom i česticama Al_2O_3 se može napraviti pomoću ECAP postupka. Osim što je veličina zrna opet red veličine par stotina nanometara (za razliku od prijašnjih par stotina mikrometara), kompozit ima značajno bolja mehanička svojstva. ECAP postupak nije skup, te u tom području mu predviđaju svijetlu budućnost [4].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Provučeno je 9 uzoraka dimenzija (11,9 x 11,9 x 100 *mm*) čistog aluminija razreda 1100 (Slika 5.). Prije provlačenja nanesen je lubrikant *Molub-Alloy 777-2* firme Castrol predviđen za takve postupke. Provlačilo se 3 puta, drugi i treći put se prije provlačenja uzorak zaokrenuo za +90° (ruta zakretanja B_c, što je prikazano na Slici 6.). Nakon svakog provlačenja na uzorcima su se izvodile manje korekcije dimenzija, otklanjanje srha i nepravilnosti. Izgled uzorka nakon provlačenja prikazan je na Slici 7. Provlačenje se izvodilo na preši pri sili od 400 kN, te pri brzini posmaka 8 mm/s.



Slika 5. Uzorci aluminija prije provlačenja [1]



Slika 6. Rute zakretanja obratka pri višestrukom provlačenju [1]

Corresponding author: Ljerka Juroš, lj205321@fsb.hr



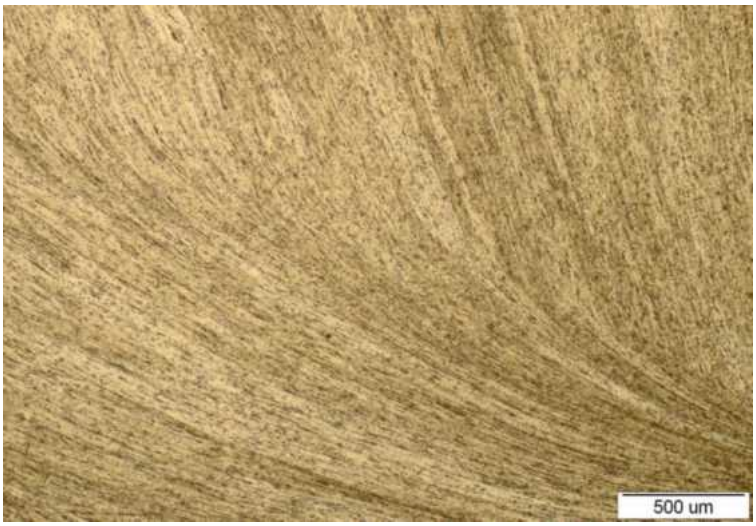
Slika 7. Uzorak aluminija nakon 3 provlačenja [1]

3. ANALIZA UZORKA

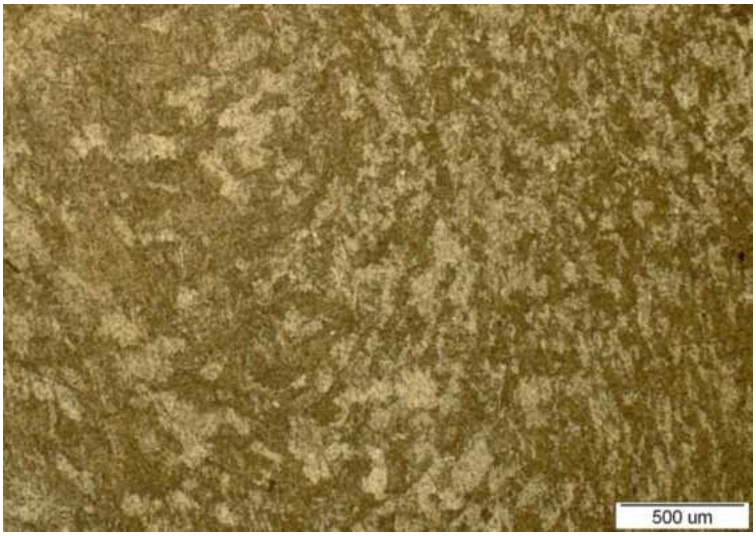
3.1. Priprema uzorka

Kako bi mogli analizirati mikrostrukturu uzorka, moramo ga pripremiti. Uzorci se prvo izrezuju, što je ključan korak. Uzorak mora biti reprezentativan te oprezno izrezan (uslijed topline može doći do promjene mikrostrukture). Uzorci su rezani strojno uz vodeno hlađenje. Iz svakog uzroka izrezan je reprezentativan komad u uzdužnom i poprečnom smjeru. Idući korak je ulijevanje u polimernu masu radi lakšeg rukovanja. Slijedi brušenje koje je je provedeno u tri stupnja na uređaju Phoneix Alpha GRINDER/POLISHER, proizvođača Buehler. Nakon svakog stupnja uzorak se isprao vodom i zaokrenuo pod pravim kutem za iduće brušenje. Predzadnji korak je poliranje kako bi se postigla sjajna i glatka površina. Poliranje je provedeno na uređaju DAP-W proizvođača Struers. Zadnji korak prije mikroskopiranja je nagrizanje uzoraka. Za aluminij je preporučena otopina 5% HF, 20% HNO_3 , 20% HCl, te ostatak voda. Vrijeme nagrizanja je 3 minute. Nakon pripreme uzorka, proučena je mikrostruktura pomoću svjetlosnog mikroskopa OLYMPUS GX51 na uzorcima u poliranom i nagriženom stanju, te je snimljena mikrostruktura svakog uzorka u poprečnom i uzdužnom smjeru. Na slici 8. ne vide se granice zrna, pa ne možemo ništa zaključiti o usitnjenju zrna, no vidljivo je da je struktura homogena, bez ikakvih defekata te da je usmjerena što je očekivano pri smičnim naprezanjima kojima je uzorak bio opterećen. Razlog zašto ne vidimo usmjerenost strukture na Slici 9. je taj što je prikaz okomit na ravninu provlačenja, no također nisu vidljivi nikakvi defekti.

Corresponding author: Ljerka Juroš, lj205321@fsb.hr



Slika 8. Uzdužni presjek tri puta provučenog uzorka, povećanje 50x [1]



Slika 9. Poprečni presjek tri puta provučenog uzorka, povećanje 50x [1]

3.2. Mjerenje tvrdoće

Tvrdoća je ispitivana Vickersovom metodom HV0.2. Tvrdoća po Vickersu je otpornost materijala pri prodiranju četverostrane piramide s vršnim kutom od 136°, koja na uzorku ostavlja udubljenje u obliku kvadrata. [5] Mjere se njegove dijagonale. Ispitivanje je provedeno na tvrdomjeru PMT3, te se provelo po 6 mjerenja na svakom uzorku.

Na slici 10. prikazani su očekivani rezultati mikrotvrdoće u ovisnosti o broju provlačenja.

Corresponding author: Ljerka Juroš, lj205321@fsb.hr

Tablica 1: Rezultati ispitivanja tvrdoće Vickersovom metodom [1]

Broj uzorka	1 (jednom provučeni)	2 (dva puta provučeni)	3 (tri puta provučeni)
Rezultati tvrdoće (HV0.2)	52,6	46,1	64,5
	50,4	49	62,4
	46	55	62,3
	49,9	44,9	44,6
	50,7	63,5	60
	47,7	52,9	46,8
Σ	49,55	51,9	56,77

Radi dodatne provjere ispitivanje tvrdoće se provelo i po Brinellu. Tvrdoća po Brinellu je otpornost materijala pri prodiranju zakaljene kuglice promjera D, pri sili F, koja u ispitivanom materijalu stavlja otisak promjera d i dubine h. Korištena je kuglica D=5 *mm*, sila F=2500 *N* te se očitavala vrijednost d i računala se tvrdoća po Brinellu.

Tablica 2. Ispitivanje tvrdoće Brinellovom metodom [1]

Broj grupe uzoraka	1 (jednom provučeni)	2 (dva puta provučeni)	3 (tri puta provučeni)
Rezultati tvrdoće (HB)	55,79	58,32	74,01
	59,14	63,01	71,14
Σ	57,47	60,67	72,58

Corresponding author: Ljerka Juroš, lj205321@fsb.hr



Slika 10. Ovisnost tvrdoće aluminija o broju prolaska kroz kalup [1]

3.3. Mjerenje žilavosti

Charpyjev bat je uređaj kojim se ispituje udarni rad loma i određivanje žilavosti materijala. Za ispitivanje Charpyjevim batom potreban je normirani uzorak, s U ili V zarezom. Normom su određeni oblik, dimenzije i razmak oslonaca na kojima se nalazi uzorak.

Na Slici 11. se nalazi svih 9 uzoraka prije mjerenja žilavosti, a na Slici 12. je prikazan jedan od uzorak nakon mjerenja. Uzorci su imali V zarez od 45° te su bili kvadratnog poprečnog presjeka dimenzija (10x10x55) *mm*.



Slika 11. Uzorci prije ispitivanja Charpyjevim batom [1]

Corresponding author: Ljerka Juroš, lj205321@fsb.hr



Slika 12. Uzorak nakon ispitivanja Charpyjevim batom [1]

Tablica 3. Rezultati ispitivanja žilavosti [1]

Broj skupine uzoraka	**1 (jednom provučeni)**	**2 (dva puta provučeni)**	**3 (tri puta provučeni)**
Rezultati žilavosti (J)	103	74	68
	94	74	62
	76	76	70
Σ	91	74,67	66,67

Corresponding author: Ljerka Juroš, lj205321@fsb.hr

4. ZAKLJUČAK

Analizom uzoraka aluminija obrađenih ECAP postupkom utvrđeno je da je taj postupak ima poželjan utjecaj na uzroke. Metalografskom analizom pokazano je da je nakon ECAP provlačenja mikrostruktura ostala jednolika, te nema poroziteta, pukotina ni defekata. O promjeni veličine zrna se ne može ništa reći, jer nije analizirana u ovom radu. Rezultati tvrdoće i žilavosti se poklapaju s očekivanima. Tvrdoća raste s brojem provlačenja, što je potvrđeno i metodom po Vickersu i metodom po Brinellu. Žilavost s brojem provlačenja opada. Oboje ukazuje na očvrsnuće materijala, što nam je i bilo u cilju. Na kraju, zaključujemo da je ova metoda pogodna za poboljšanje aluminija, te da bi mogla imati značajnu ulogu u daljnjem razvoju i napretku ove metode, primjenjive u mnogobrojnim granama industrije.

Corresponding author: Ljerka Juroš, lj205321@fsb.hr

LITERATURA

[1] D. Pustički, Z. Schauperl, M. Šnajdar Musa, *Utjecaj ECAP postupkana mikrostrukturu Al legura,* FSB, Zagreb, (2016.)

[2] Jens Christofer Werenskiold- *Equal Channel Angular Pressing (ECAP) of AA6082: Mechanical Properties, Texture and Microstructural Development*, (2004.)

[3] E. Mostead, M. Vedani, M. Hashempour, M. Bestetti*, Influence of ECAP process on mechanical and corrosion properties of pure Mg and ZK60 magnesium alloy for biodegradable stent applications*, Biomatter, (2014.)

[4] Lucas P. Durand, *Composite Materials Research Progress*, (2008.)

[5] V. Ivušić, M. Franz, Đ. Španiček, L. Ćurković, *Materijali I*, FSB, Zagreb (2014.)

Corresponding author: Ljerka Juroš, lj205321@fsb.hr

GUSTOĆA I POROZITET NANOSTRUKTURIRANIH TVRDIH METALA KONSOLIDIRANIH POSTUPKOM TEORETSKE GUSTOĆE

DENSITY AND POROSITY OF NANOSTRUCTURED HARDMETALS CONSOLIDATED BY FULL DENSITY PROCESS

Martina Kesner, Matija Sakoman, Danko Ćorić

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

Sažetak

U radu je provedeno mjerenje gustoće i određivanje stupnja poroziteta nanostrukturiranih tvrdih metala. Uzorci nanostrukturiranih tvrdih metala konsolidirani su sinter-HIP postupkom koji se ubraja u postupke kojima se postižu teoretske gustoće. Za polazni prah odabran je novorazvijeni nanoprah volfram karbida, WC, dok je za materijal matrice odabran prah kobalta, Co. Tri mješavine s različitim udjelom veziva; 5, 10 i 15 wt. %Co konsolidirane su za potrebe istraživanja. Mjerenje gustoće provedeno je nakon postupka konsolidacije vaganjem uzoraka na zraku i u tekućini sukladno normi HRN EN ISO 3369. Analiza polirane površine provedena je radi određivanja poroziteta i nevezanog ugljika. Analiza se sastojala od pregledavanja polirane površine ispitnih uzoraka pri raznim povećanjima. Stupanj poroziteta i nevezanog ugljika određen je usporedbom polirane površine uzoraka s fotomikrografima navedenim u normi ISO 4505:1978. Na temelju provedenih mjerenja doneseni su zaključci o svojstvima nanostrukturiranih tvrdih metala.

Ključne riječi: *gustoća, porozitet, nevezani ugljik, nanostrukturirani tvrdi metali, sinter-HIP*

Abstract

In this paper density and a degree of porosity for nanostructured hardmetals has been determined. Hardmetal samples have been consolidated by sinter-HIP, which is one of the methods of sintering for achieving theoretical density. For the starting powder, newly developed nano powder of tungsten carbide WC was used, while the binder material was cobalt Co powder. Three mixtures with different binder content; 5, 10 and 15 wt. % Co are consolidated for the purpose of this research. Density measurement was carried out after the consolidation process by weighing the samples in air and liquid according to HRN EN ISO 3369. Polished surface analysis was performed in order to determine porosity and unbound carbon. The analysis consisted of the characterization of the polished surface of the test samples at various increments. The degree of porosity and unbound carbon was determined by comparing the polished surface with the photomicrograph specified in the norm ISO 4505: 1978. Based on carried out measurements, conclusions on the properties of nanostructured hard metals were drawn.

Keywords*: density, porosity, unbound carbon, nanostructured hardmetals, sinter-HIP*

Corresponding author: Martina Kesner, martina.kesner@gmail.com

1. UVOD

Osnovu tvrdih metala čine karbidi volframa (W) koji su međusobno povezani metalnim vezivom, najčešće kobaltom (Co). Tvrdi metali imaju izražena metalna svojstva čemu je uzrok tvrda faza (karbid) s dobrom električnom i toplinskom vodljivošću. [1]

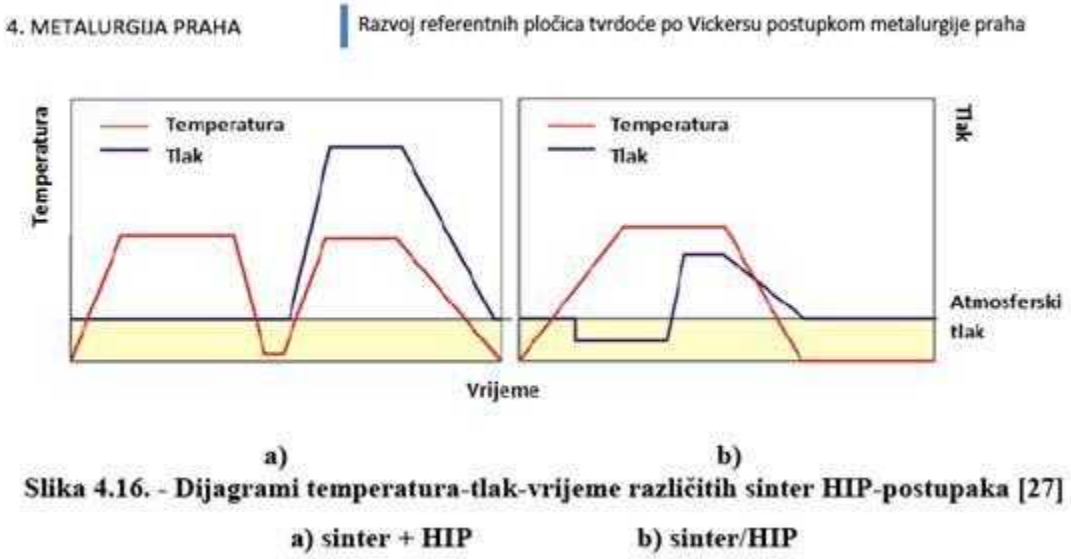
Tvrdi metali najčešće se primijenjuju kao alati za obradu odvajanjem čestica [2]. Za tu primjenu moraju imati odlična mehanička svojstva, pogotovo tvrdoću i žilavost. Na ta svojstva utječe gustoća, za koju je poželjno da bude teoretski potpuna, i stupanj poroziteta koji bi trebao biti minimalan. Upravo ovakva željena svojstva mogu se postići sinteriranjem. [3]

Sustav WC-Co u ovom istraživanju, ostvaren je u tri mješavine s različitim udjelima veziva: 5, 10 i 15 %Co. Smanjivanjem veličina zrna tvrdih metala na nanostrukturalnu razinu, postižu se bolja svojstva. Za polazni prah odabran je nanoprah volfram karbida WC, dok je za materijal matrice odabran prah kobalta. Povezivanjem ovih dviju komponenti, postižu se odlična mehanička, fizikalna i kemijska svojstva koja ne posjeduje niti jedna komponenta zasebno [4].

2. MATERIJALI I METODE

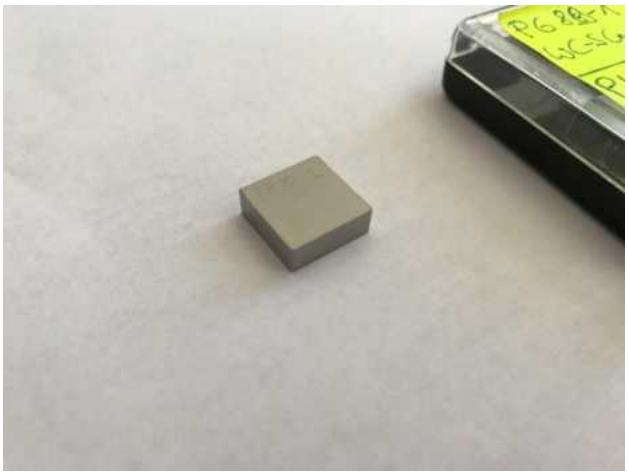
2.1. Sinter-HIP postupak

Sinter-HIP (engl. hot isostatic pressing) postupak sastoji se od postupka sinteriranja u tekućoj fazi i toplog izostatičkog prešanja. Postoje različite vrste sinter-HIP operacija, ali najčešće su sinter+HIP i sinter/HIP. [1]



Slika 1: Sinter+HIP i sinter/HIP [1]

Postupkom sinter-HIP-a uklanjaju se nedostaci klasičnog HIP postupka te se time koriste niži tlakovi dok je potrošnja vode i struje znatno manjeg iznosa. Također se postižu bolja svojstva WC-Co tvrdih metala kao što su bolja tvrdoća, prekidna čvrstoća, žilavost i dr. [5]. Uzorci su sinterirani pri temperaturi od 1350 °C uz tlak od 80 bar. Sinterirani uzorak prikazan je slikom 1.



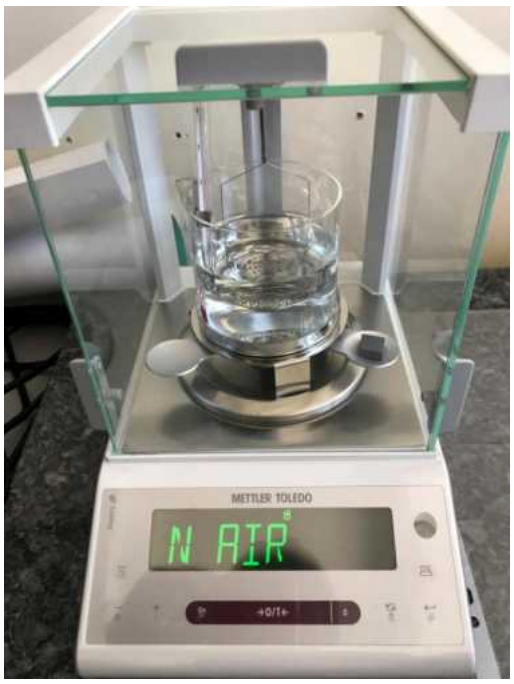
Slika 2: Uzorak

2.2. Mjerenje gustoće

Gustoća postignuta nakon konsolidacije WC-Co tvrdih metala ovisi o udjelima svake faze i o njihovom međusobnom odnosu. [1]

Gustoća ispitnih uzoraka određena je vaganjem uzoraka na zraku i u tekućini sukladno normi HRN EN ISO 3369. Prvo je izmjerena masa ispitnih uzoraka na zraku pri sobnoj temperature. Nakon toga uzorci su uronjeni u destiliranu vodu temperature 23,6 °C te je izmjerena masa ispitnog uzorka.

Mjerenje gustoće provedeno je u Laboratoriju za kemijsku analizu Fakulteta strojarstva i brodogradnje na uređaju proizvođača Metler Toledo prikazanim na slici.



Slika 3: Uređaj za mjerenje gustoće

2.3. Određivanje stupnja poroziteta

Za analizu polirane površine uzoraka, u svrhu određivanja stupnja poroziteta, bilo je potrebno kvalitetno pripremiti uzorke. Sama priprema uzoraka i analiza površine provodila se u Laboratoriju za metalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Postupak pripreme sastoji se od zalijevanja uzoraka u polimernu masu, brušenja i poliranja. Zalijevanje u polimernu masu olakšava rukovanje i osigurava daljnju pripremu uzorka, a provodilo se na uređaju, proizvođača Buehler, prikazanim na slikama 4 i 5.



Slika 4: Uređaj za zalijevanje uzoraka



Slika 5: Detalj uređaja za zalijevanje uzoraka

Postupak se provodi pri tlaku 2,5 bar i temperaturi 150 °C (+/-5 °C) u vremenskom period od 15 minuta, nakon čega je potrebno 30-minutno hlađenje. Uzorci zaliveni u polimernu masu prikazani su na slici 6.



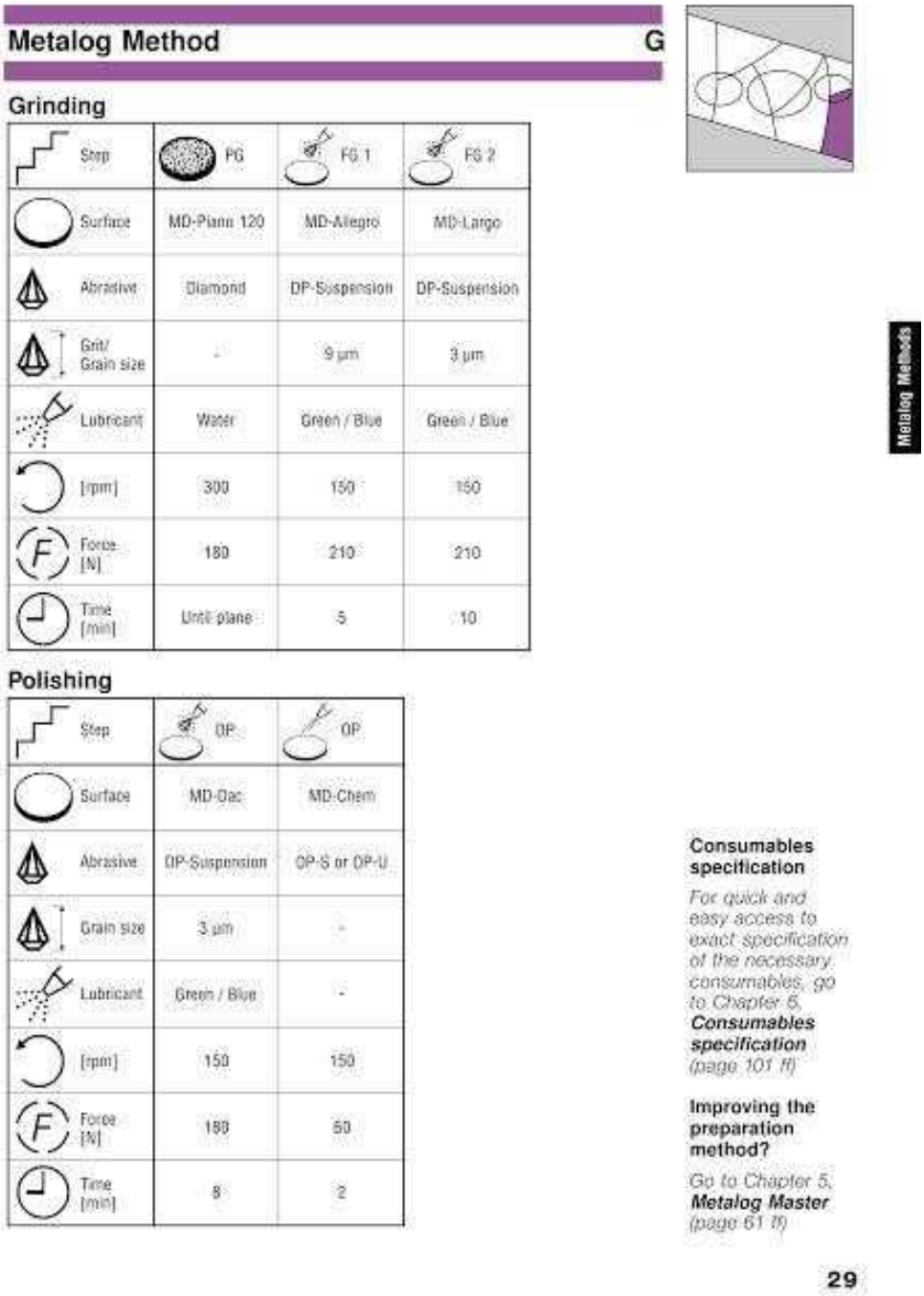
Slika 6: Zaliveni uzorci u polimernu masu

Nakon zalijevanja uzoraka u polimernu masu slijedi brušenje. Brušenje je provedeno na uređaju Buehler Phoenix alpha prikazanim na sljedećoj slici 2.2.4.



Slika 7: Uređaj za brušenje: Buehler Phoenix alpha

Brušenje i poliranje provedeni su prema sljedećim koracima iz knjige Metalog guide-Struers (slika 8).



Metalog Method G

Grinding

Step	PG	FG 1	FG 2
Surface	MD-Piano 120	MD-Allegro	MD-Largo
Abrasive	Diamond	DP-Suspension	DP-Suspension
Grit/ Grain size	-	9 µm	3 µm
Lubricant	Water	Green / Blue	Green / Blue
[rpm]	300	150	150
Force [N]	180	210	210
Time [min]	Until plane	5	10

Polishing

Step	OP	OP
Surface	MD-Dac	MD-Chem
Abrasive	DP-Suspension	OP-S or OP-U
Grain size	3 µm	-
Lubricant	Green / Blue	-
[rpm]	150	150
Force [N]	180	50
Time [min]	8	2

Metalog Methods

Consumables specification

For quick and easy access to exact specification of the necessary consumables, go to Chapter 6, ***Consumables specification*** *(page 101 ff)*

Improving the preparation method?

Go to Chapter 5, ***Metalog Master*** *(page 61 ff)*

29

Slika 8: Parametri brušenja i poliranja [6]

Analiza mikrostrukture polirane površine provedena je na optičkom mikroskopu Olympus GX51. Stupanj poroziteta određen je usporedbom polirane površine uzoraka s fotomikrografima navedenim u normi ISO 4505:1978.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Određivanje gustoće

Potrebno je odrediti teoretsku gustoću koja ovisi o gustoćama pojedinih komponenata prikazanih u tablici 1. [31]

Tablica 1: Vrijednosti gustoće konstituenata

Konstituent	**WC**	**Co**
Gustoća g/cm³	15,65	8,95

Vrijednosti teoretske gustoće određene su prema matematičkom izrazu:

$$\rho_{th} = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{\rho_i}}$$

gdje je:

x_i - udio komponente i ($\sum x_i = 1$)

ρ_i - gustoća komponente i, g/cm³

Vrijednosti gustoća ispitnih uzoraka prikazani su tablicom 2.

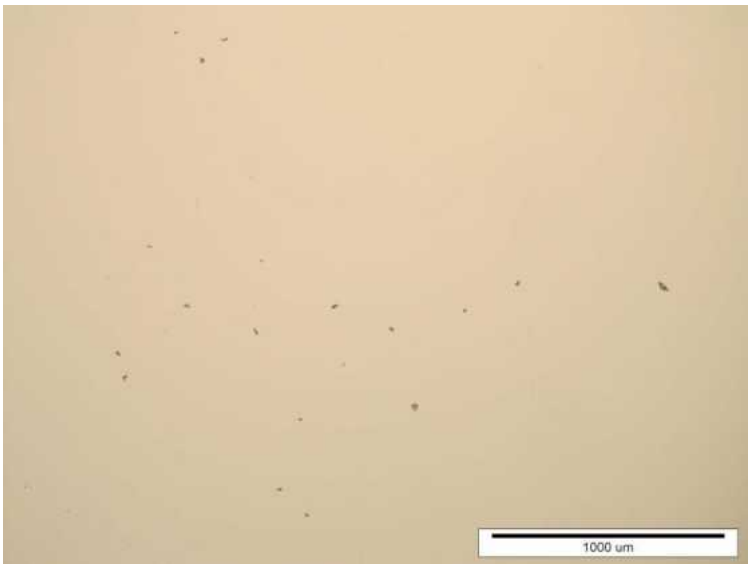
Tablica 2: Vrijednosti gustoće ispitnih uzoraka

	Udio Co [%]	**Masa** [g]	**Teoretska gustoća** [g/cm^3]	**Izmjerena gustoća** [g/cm^3]	**Gustoća** [%]
Uzorak 1	5	15,379	15,085	15,221	100,90
Uzorak 2	10	13,277	14,560	14,633	100,50
Uzorak 3	15	15,517	14,070	14,067	99,98
Uzorak 4	5	13,570	15,085	15,266	101,20
Uzorak 5	10	11,608	14,560	14,560	100,00
Uzorak 6	15	12,229	14,070	14,069	99,99

Gustoća općenito ovisi o udjelima svake faze od kojih se uzorak sastoji. Iz rezultata je vidljivo da udio kobalta utječe na gustoću odnosno ona raste s padom udjela kobalta, ali I da je postizanje teoretske gustoće ovim postupkom moguće.

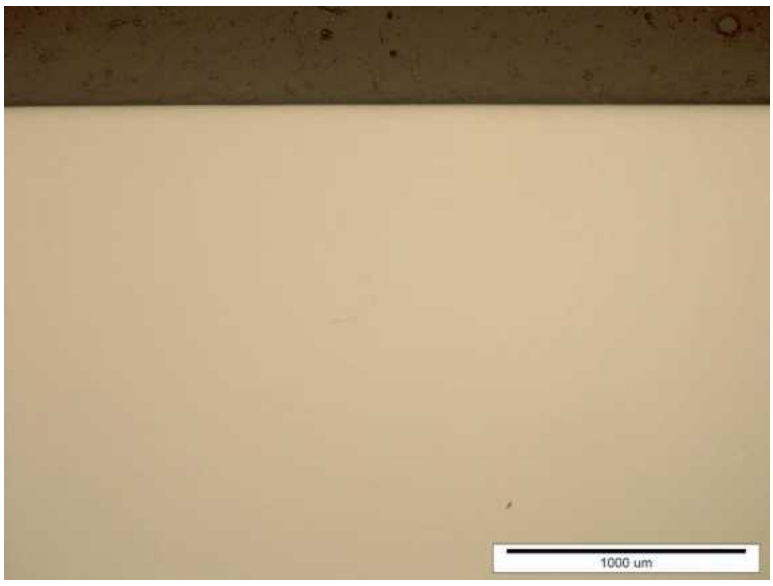
3.2. Određivanje stupnja poroziteta

Rezultati analize mikrostrukture polirane površine uzorka 1 prikazani su slikom 9.



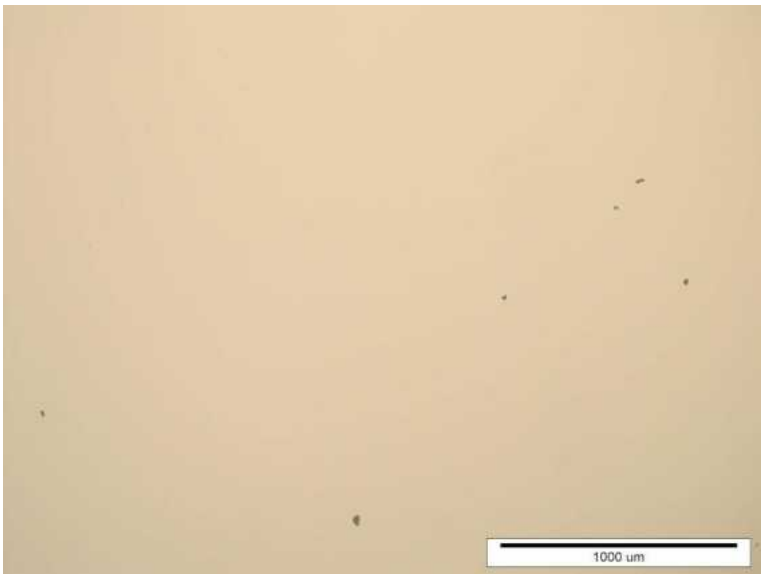
Slika 9: Uzorak 1 -povećanje 50x

Rezultati analize mikrostrukture polirane površine uzorka 2 prikazani su slikom 10.



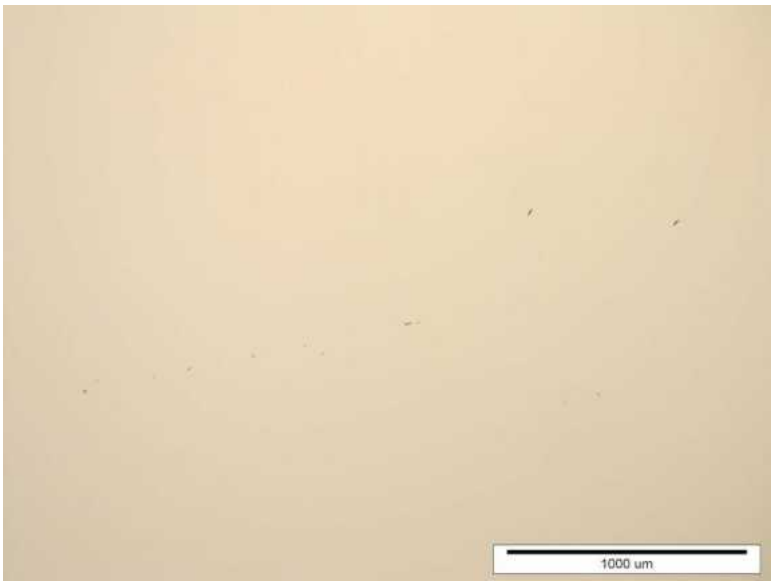
Slika 10: Uzorak 2 -povećanje 50x

Rezultati analize mikrostrukure polirane površine uzorka 3 prikazani su slikom 11.



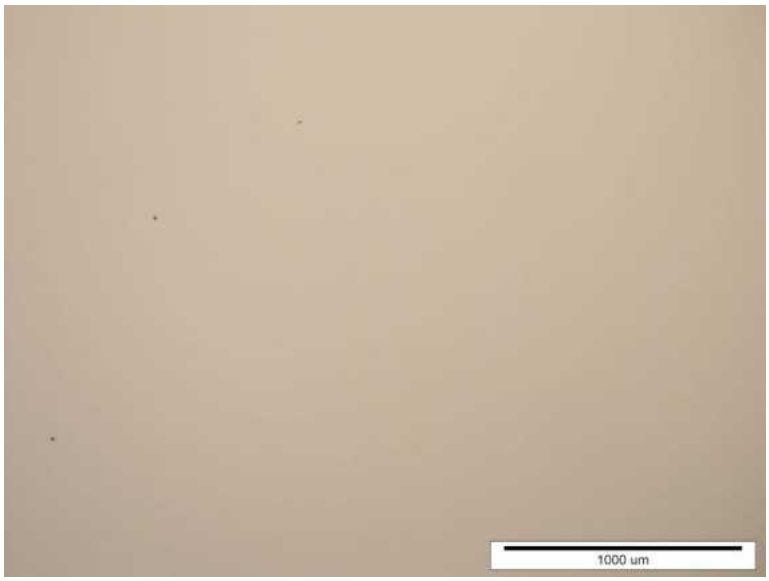
Slika 11: Uzorak 3 -povećanje 50x

Rezultati analize mikrostrukure polirane površine uzorka 4 prikazani su slikom 12.



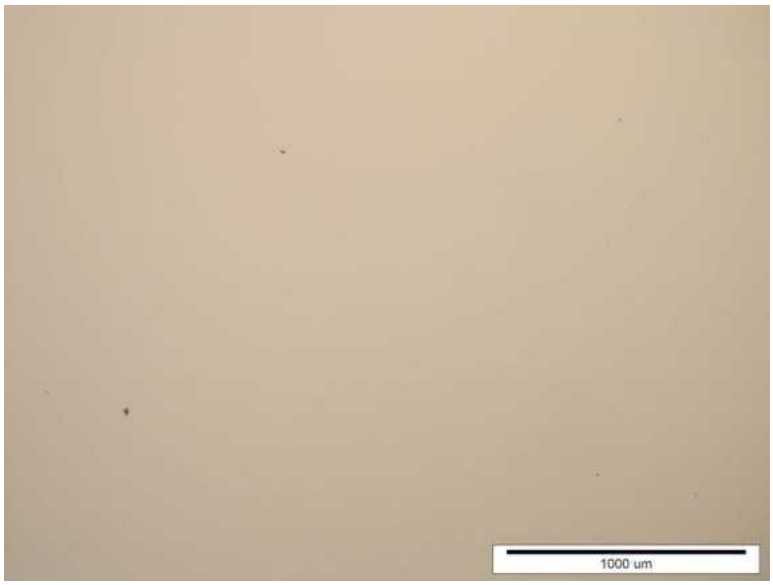
Slika 12: Uzorak 4 - povećanje 50x

Rezultati analize mikrostrukure polirane površine uzorka prikazani su slikom 13.



Slika 13: Uzorak 5 - povećanje 50x

Rezultati analize mikrostrukure polirane površine uzorka 6 prikazani su slikom 14.



Slika 14: Uzorak 6 -povećanje 50x

Iz priloženih mikrostruktura uzoraka vidljivo je da se radi o minimalnom porozitetu. Pore koje postoje su pore A tipa veličine od 10 do 25 μm.

4. ZAKLJUČAK

U sklopu provedenih istraživanja zaključeno je slijedeće:

- Sinter-HIP postupkom moguće je proizvesti proizvod sa 100 % teoretske gustoće
- Udio Co utječe na gustoću, odnosno ona raste s padom udjela kobalta
- Sinter-HIP postupak pokazao se pogodnim za eliminaciju pozoziteta i ostvarivanjem potpune teoretske gustoće
- Sinterirani uzorci u sebi imaju najmaji pozozitet tipa A tipa veličine od 10 do 25 μm

5. LITERATURA

[1] T. A. Fabijanić: Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha, FSB, Zagreb, 2014.

[2] C.M. Fernandes, A.M.R. Senos: Cemented carbide phase diagram: A review, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011. Elsevier Ltd.

[3] Guinn, Gettingss, Ives – A Standard Reference Material for Vicker Hardness of Ceramics and Hardmetals, USA, 2004.

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

[5] J. Kübarsepp: Technology of full density powder materials and products, Institute of Materials Engineering, Tallinn University of Technology

[6] Struers, Metalog Guide

ODREĐIVANJE MODULA ELASTIČNOSTI ČELIKA
DETERMINATION ELASTICITY MODULLUS OF STEELS

Vladimir Macura[1], Tamara Aleksandrov Fabijanić[1],Željko Alar[1]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje ,Ivana Lučića 5, Zagreb,Hrvatska
[2] University of Zagreb, Facullty of mechanical engineering and naval architecture, Ivana Lučića 5, Zagreb, Hrvatska

Sažetak

U radu je opisano određivanje Young-ovog modula elastičnosti čelika na temelju statičkog vlačnog ispitivanja. Za potrebu istraživanja izrađene su okrugle kratke epruvete promjera d_0=10 mm iz čelika oznake 51CrV4. Ispitivanja su provedena na epruvetama u dva različita stanja; toplinski neobrađenom – isporučenom stanju i epruvetama koje su podvrgnute toplinskoj obradi poboljšavanja. U svrhu analize utjecaja pripreme tijela epruvete na rezultate, ispitivanja su provedena na poliranim i nepoliranim epruvetama. Tijekom statičkog vlačnog ispitivanja kontinuirano su mjereni sila i produljenje. Ispitivanje je provedeno na kidalici klase 1, nazivne vrijednosti sile 400 kN sukladno normi HRN EN ISO 6892-1:2016. Za potrebe preciznog mjerenja produljenja ispitnog tijela epruvete u elastičnom području na tijelo epruvete postavljen je precizni mjerač produljenja – ekstenzimetar. Epruvete su kontinuirano vlačno opterećene do loma. Na temelju provedenih mjerenja određen je Young-ov modul elastičnosti čelika prije i nakon postupka poboljšavanja, poliranom i nepoliranom stanju.

Ključne riječi: *čelik, 51CrV4,Young-ov modul elastičnosti, statički vlačni pokus, poboljšavanje*

Abstract *The paper describes the determination of the Young's modulus of elasticity on the basis of tensile test. For the purpose of research, the circular test pieces of original diameter d_0 = 10 mm were prepared from steel 51CrV4. The measurements were performed on the test pieces in two different states; thermally untreated - delivered condition and heat treated-tempered. For the purpose of analysing the influence of the test piece preparation on the measured results, the tests were performed on polished and unpolished test pieces. During the tensile test, the force and elongation were measured continuously. The measurements were carried out on the material testing machine, class 1, with the nominal force value of 400 kN according to HRN EN ISO 6892-1:2016 . For the precise measurement of the gauge length elongation in the elastic area, the device for precise measurements of elongation – extensometer, is placed on the test piece. The specimens were continuously loaded in tension to the fracture. Based on the conducted measurements, the Young's modulus of elasticity of steel was determined before and after tempering, in polished and unpolished state.*

Keywords steel, 51CrV4, Young's modulus of elasticity, tensile test, tempering

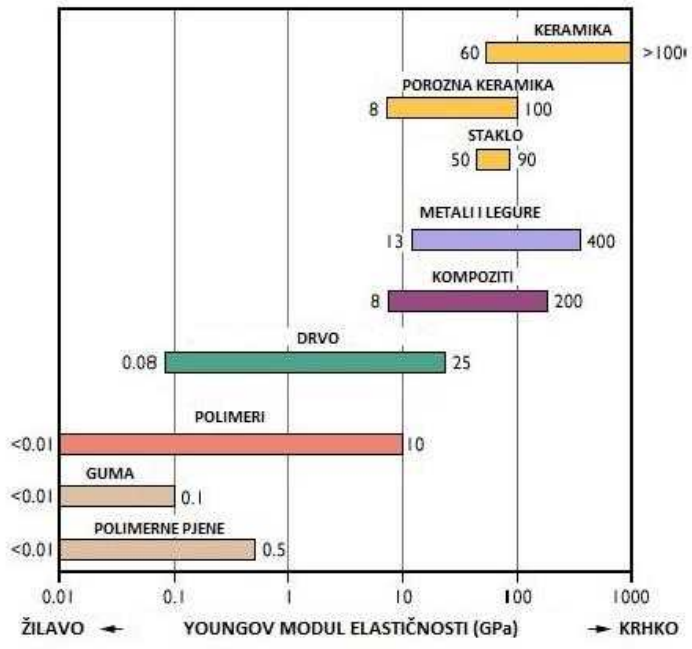
Corresponding author: Vladimir Macura, vm189652@stud.fsb.hr

1. UVOD

Odabir odgovarajućeg materijala među mnoštvom dostupnih jedan je od nezaobilaznih inženjerskih izazova. Svaki materijal je određen mehaničkim svojstvima koji definiraju njegove tehnološke parametre u proizvodnji, kao i njegovo ponašanje pri korištenju. Mehanička svojstva materijala su posljedica njegovog strukturnog stanja, na koje se se može utjecati određenim tehnološkim postupcima [1]. Modul elastičnosti ,koji je predmet ovog rada ,spada u mehanička svojstva .

Youngov modul elastičnosti *E* određuje se na temelju Hookeovog pravca dobivenog statičkim vlačnim ispitivanjem. U matematičkom smislu *E* predstavlja omjer između naprezanja i deformacije, dok je u geometrijskom smislu nagib Hookeovog pravca. Modul elastičnosti iskazuje koliko se materijal „protivi" elastičnoj deformaciji. Tako će na primjer, strmi nagib predstavljati visok modul elastičnosti koji pokazuje da se materijal malo deformira uz velika naprezanja te se može reći kako je materijal krut.

Uvećanjem 'linearnog' djela dijagrama σ – ε vidi se valovita krivulja čiji nagib ovisi o točki ili točkama s obzirom na koje se promatra. Tako se na toj krivulji mogu odrediti tangentni ,sekantni i regresijski modul elastičnosti. Tangentni modul je nagib tangente u promatranoj točki dijagrama ,sekantni predstavlja nagib pravca kroz određene dvije točke dok je regresijski modul elastičnosti nagib pravca koji interpolira sve točke onog dijela dijagrama unutar kojeg određujemo modul elastičnosti. Iako bi sva tri modula trebala imati bliske vrijednosti, norme ipak preporučuju računanje regresijskog modula elastičnosti. Karakterisitčne vrijednosti modula elastičnosti za pojedine skupine materijala prikazani su na slici 1.



Slika 1. Vrijednosti Youngovog modula elastičnosti raznih materijala

U literaturi se često navodi kako je modul elastičnosti čelika 210 GP-a bez obzira na mikrostrukturno stanje uzorka. Modul elastičnosti je direktno vezan uz jačinu sila među atomima koji tvore kristalnu rešetku materijala zbog čega modul elastičnosti predstavlja jedan od 'najneosjetljivijih' mehaničkih svojstava. Prema [2] i [3] blagi utjecaj na modul elastičnosti može imati toplinska obrada , legiranje te oblikovanje deformiranjem.

U radu se ispituje utjecaj toplinske obrade i pripreme površine uzoraka na Youngov modul elastičnosti E i ostala mehanička svojstva.

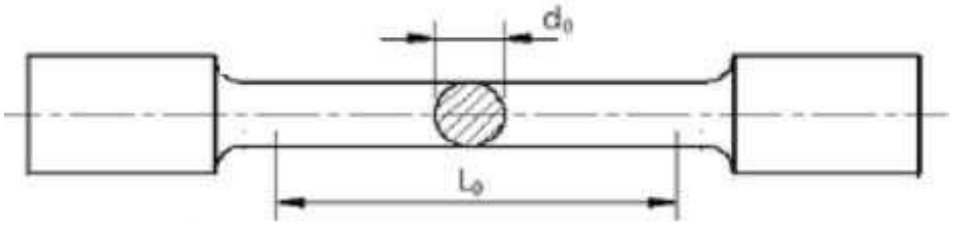
2. MATERIJAL I METODE

Materijal ispitivanih uzoraka bio je 51CrV4 koji pripada grupi čelika za opruge, podskupina čelika za poboljšavanje [4]. Primjenjuje se kod opruga najvećih dimenzija i opterećenja gdje se uz visoku konvencionalnu granicu razvlačenja $R_{p0,2}$ traže i znatna otpornost na trošenje i žilavost. Primjer primjene su najjače napregnute spiralne i lisnate opruge cestovnih vozila promjera do 40 mm [4]. Karakteristični kemijski sastav prikazan je u Tablici 1.

Tablica 1. Kemijski sastav čelika 51CrV4 [5].

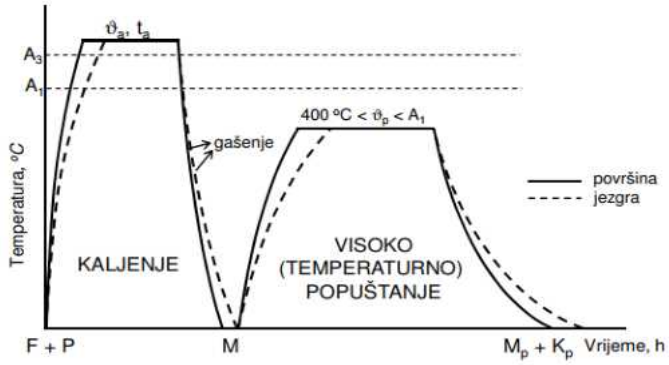
Čelik	% C	% Si	% Cr	% V	% Mn
51CrV4	**0,47-0,55**	**0,4**	**0,9-1,2**	**0,1-0,25**	**0,7-1,1**

Materijal je isporučen u obliku šipki iz kojih su u Laboratoriju za strojnu obradu Fakulteta strojarstva i brodogradnje izrađene eupruvete čiji su oblik i dimenzije sukladne normi HRN EN ISO 6892:2016 (Slika 2).



Slika 2. Ispitna epruveta

Kako je vidljivo sa Slike 2 izrađene su epruvete okruglog poprečnog presjeka. Promjer epruvete je d_0=10 mm dok je početna mjerna duljina l_0=50 mm.Ispitivanje je provedeno na epruvetama u isporučenom i toplinski obrađenom stanju. U svrhu analize utjecaja pripreme tijela epruvete na rezultate , ispitivanja su provedena na poliranim i nepoliranim epruvetama. Provedena toplinska obrada bila je poboljšavanje koja se sastoji od kaljenja i naknadnog visokotemperaturnog popuštanja. Shematski prikaz poboljšavanja podeutektoidnog čelika u koje spada i 51Cr V 4 prikazane su na Slici 3.



Slika 3. Prikaz postupka poboljšavanja [6].

Temperatura austenitizacije uzorka odvila se na 850 °C dok je postupak popuštanja proveden na 500 °C . Njime se dobiva mikrostruktura koja omogućuje znatno veću čvrstoću i žilavost u odnosu na netretirano stanje [6]., što će kroz rezultate ispitivanja biti vidljivo .Drugi bitan faktor koji će biti razmotren je kvaliteta površine, odnosno njena hrapavost koja predstavlja sveukupnost mikrogeometrijskih nepravilnosti na površini predmeta uzrokovanu postupkom obrade[7].. Kako bi se utvrdio utjecaj kvalitete površine na mehanička svojstva,ispitivanja su vršena na poliranom i nepoliranom stanju.

Osim modula elastičnosti u radu su zabilježena i druga dva bitna svojstva materijala; konvencionalna granica razvlačenja $R_{p0,2}$ te vlačna čvrstoća R_m .Time se dobiva jasniji uvid o značaju provedene toplinske obrade budući na to da se vrijednosti modula elastičnosti epruveta različitih stanja međusobno znatno manje razlikuju ,od primjerice njihovih vlačnih čvrstoća ili konvencionalne granice razvlačenja.Ipak , uočenu razliku je bitno zabilježiti obzirom na to da se u literaturi često navodi kako svi čelici imaju podjednak iznos modula elastičnosti u iznosu od 210 GPa.

U svrhu određivanja mehaničkih svojstava kao što su konvencionalna granica razvlačenja $R_{p0,2,}$ vlačna čvrstoća R_m i modul ekastičnosti E provedeno je statičko vlačno ispitivanje. Statičko vlačno ispitivanje je provedeno na univerzalnoj kidalici sljedećih karakteristika:

- proizvođač: VEB Werkstoffprüfmaschinen GmbH, Njemačka;

- vrsta: EU 40 mod;

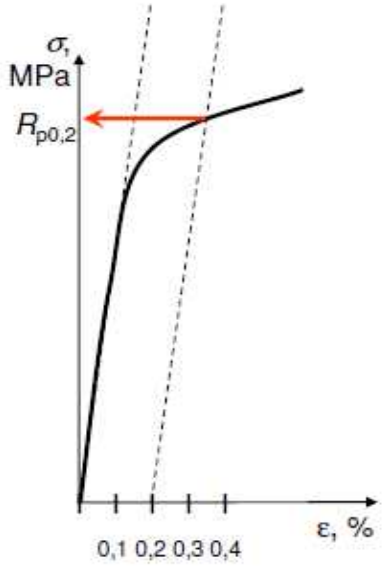
- serijski broj / Oznaka: 990.06/35 / 201/EUmod;

- mjerno područje: 0 – 400 kN

Ispitivanje je provedeno sukladno normi HRN EN 68921:2016 . Temperatura pri mjerenju iznosila je 20 ± 2°C. Epruvete su kontinuirano vlačno opterećene do loma. Tijekom ispitivanja kontinuirano su mjereni sila i produljenje, a tijekom ispitivanju dijagrami zabilježeni su dijagrami sila produljenje F-ΔL. Na tijelo epruveta postavljeno je precizno mjerilo produljenja, ekstenzimetar, u svrhu određivanja konvencionalne granice razvlačenja $R_{p0,2}$.

Veća opteretivost opruga se ostvaruje visokim područjem elastičnosti što se postiže legiranjem. Tako se primjerice visoka granica razvlačenja ostvaruje povišenim

masenim udjelom ugljika te legiranjem silicijem, kromom i vanadijem. Tipičan dijagram σ - ε kod opružnog čelika nema izražen prijelaz iz područja elastičnih u područje plastičnih deformacija Stoga se određuje konvencionalna granica razvlačenja, odnosno naprezanje koje nakon rasterećenja ostavlja u materijalu određenu plastičnu deformaciju. Na slici je prikazan tipičan dijagram za opružni čelik uz određivanje $Rp_{0,2}$, koji predstavlja naprezanje koje ostavlja trajnu plastičnu deformaciju od 0,2 % [7].



Slika 4. Tipičan dijagram σ-ε za čelik s neizraženim prijelazom u plastično područje

Vlačna čvrstoća se utvrđuje izrazom :

$$R_m = \frac{F_m}{S_0}, N/mm^2$$

gdje je F_m, N maksimalna sila, a S_0 mm^2 ploština početnog presjeka.

3.REZULTATI ISPITIVANJA I ANALIZA

Eksperimentalna ispitivanja provedena su na četiri skupine epruveta a ispitivanja su provedena na kidalici EU-mod 40 uz primjenu ekstenzimetra MF2. Toplinski neobrađene epruvete (skupina tokarena i brušena) su izrađene iz svijetlo vučenih šipki materijala 51CrV4. Kvaliteta izrade tokarenih epruveta ne ispunjava zahtijeve norme HRN N ISO 6892-1:2016. Toplinski neobrađene epruvete koje su brušene ne zadovoljavaju zahtijeve norme u području odstupanja od oblika. Kod toplinski obrađenih epruveta u brušenom i poliranom stanju također nije zadovoljavajuće odstupanje od oblika Rezultati ispitivanja za sva četiri skupine epruveta prikazani su u tablicama 1 i 2.

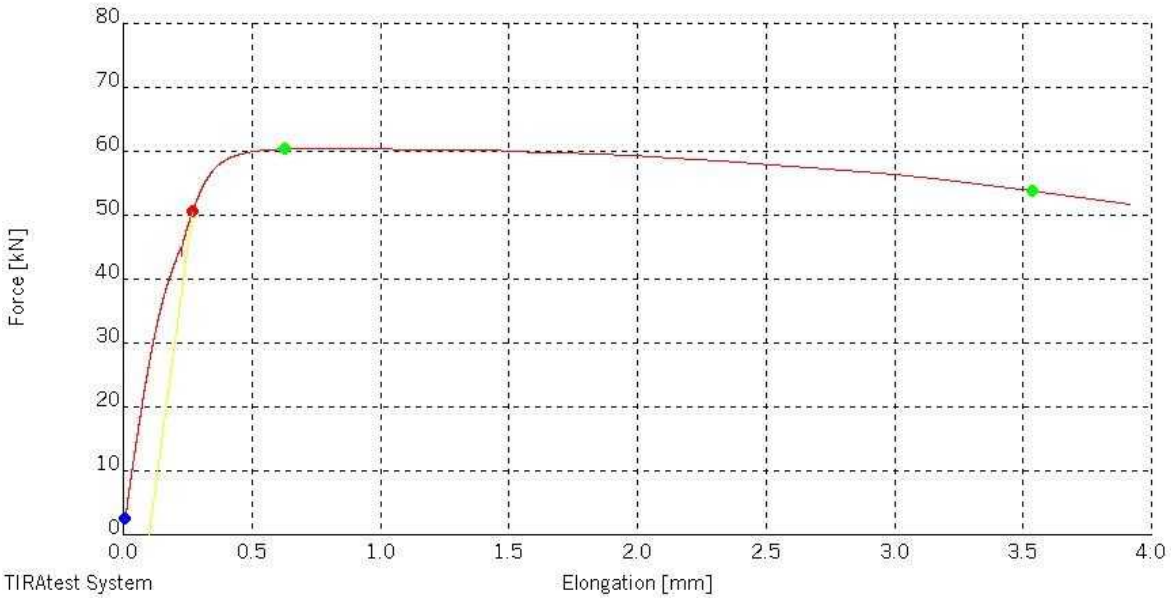
Tablica 2. Rezultati ispitivanja za toplinski neobrađeno stanje

Uzorak	**Toplinski neobrađeno**					
	Tokareno			**Brušeno**		
	E, N/mm²	**R_m, N/mm²**	**R_p, N/mm²**	**E, N/mm²**	**R_m, N/mm²**	**R_p, N/mm²**
1	189,90	768,83	644,44	189,47	768,34	627,03
2	186,33	779,96	650,34	199,52	776,72	616,45
3	177,87	767,15	649,06	191,33	780,33	623,77
4	174,72	780,45	655,90	196,55	772,60	641,42
5	181,79	778,89	652,12	193,59	783,71	638,28
6	189,64	778,15	599,64	186,93	764,52	618,15
$\bar{X}$-aritmet. sredina	**183,37**	**775,57**	**641,92**	**192,90**	**774,37**	**627,52**
σ_x-stand. devijacija	5,75	5,43	19,22	4,23	6,64	9,43
R-raspon	15,18	13,30	56,26	12,59	19,19	24,97

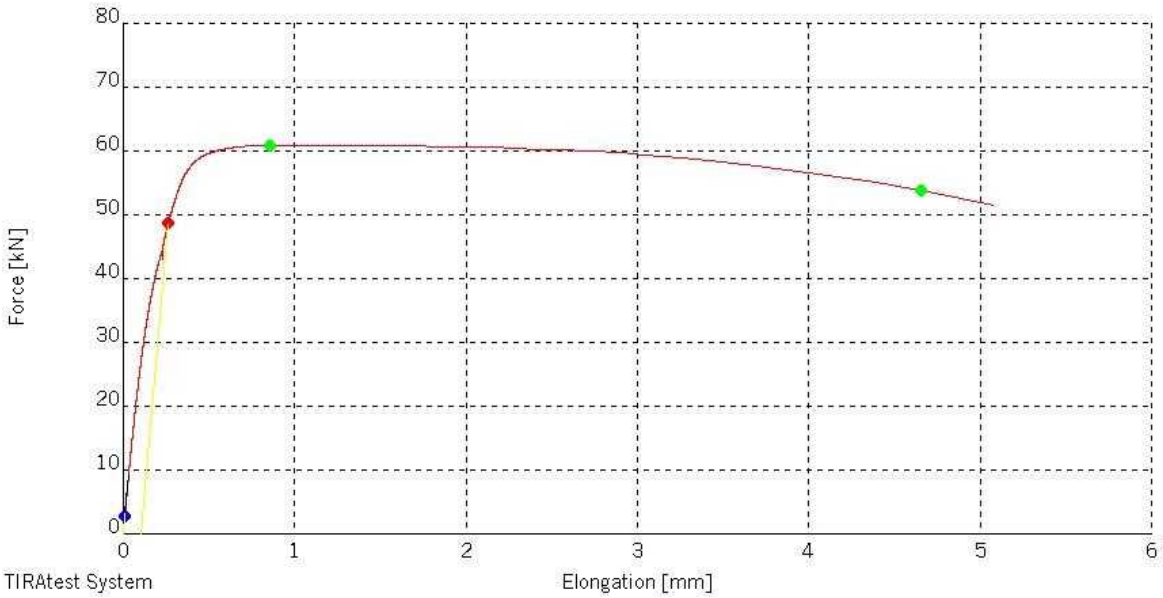
Tablica 3. Rezultati ispitivanja za toplinski obrađeno stanje

Uzorak	**Toplinski obrađeno**					
	Brušeno			**Polirano**		
	E, N/mm²	**R_m, N/mm²**	**R_p, N/mm²**	**E, N/mm²**	**R_m, N/mm²**	**R_p, N/mm²**
1	203,90	1248,43	1246,58	208,15	1278,15	1273,85
2	211,79	1247,69	1236,60	212,78	1254,27	1246,38
3	215,91	1280,14	1271,27	214,72	1317,71	1296,08
4	209,46	1287,35	1273,68	206,53	1301,14	1285,55
5	203,81	1282,14	1276,59	213,32	1315,51	1300,40
6	215,14	1274,79	1258,53	210,59	1291,87	1272,08
$\bar{X}$-aritmet. sredina	**210,00**	**1270,09**	**1260,54**	**211,02**	**1293,11**	**1279,06**
σ_x-stand. devijacija	4,84	16,01	14,82	2,91	22,00	17,94
R-raspon	12,10	39,66	39,99	8,19	63,44	54,02

Dijagrami sila-produljenje F – ΔL za jednu epruvetu svake skupine prikazani su na slikama 5-9.

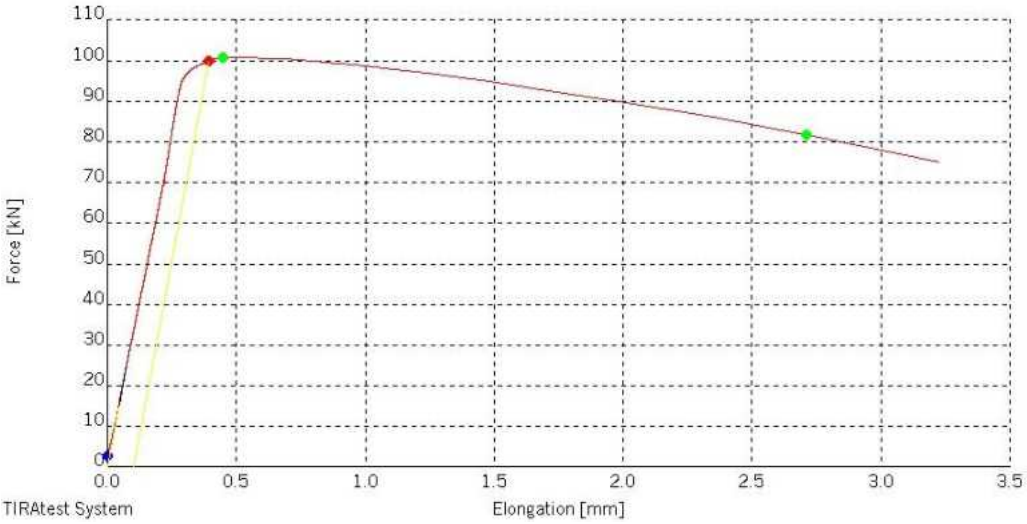


Slika 5. Dijagram sila produljenje: toplinski neobrađeno tokareno

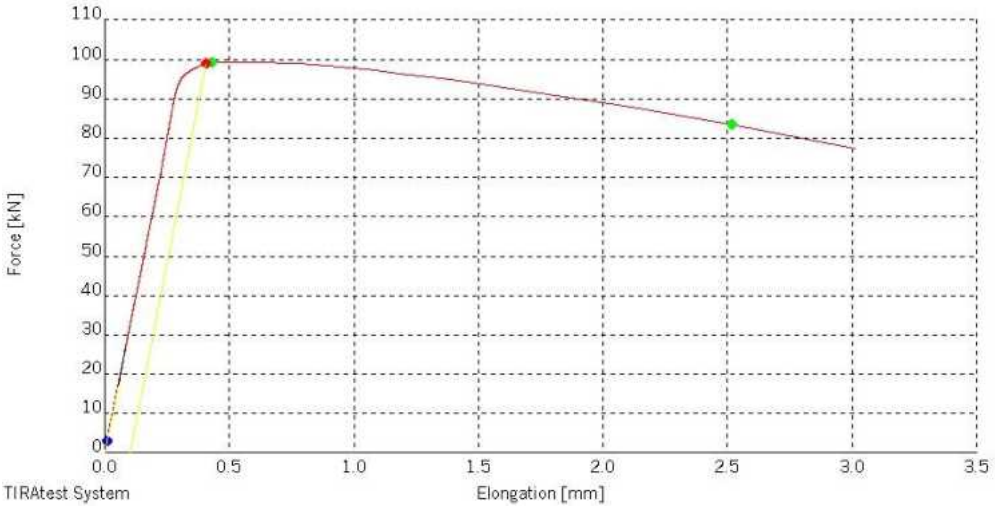


Slika 5. Dijagram sila produljenje: toplinski neobrađeno brušeno

Na slici su prikazani dijagrami sila produljenje za toplinski neobrađeni čelik u nepoliranom i poliranom stanju.Regresijskom metodom dobiveni su moduli elastičnosti 189 GPa i 191 GPa .Maksimalna sila je podjednaka na oba dijagrama te iznosi oko 60 kN dok se polirana epruveta produlji 4.6 mm što je skoro milimetar više od produljenja nepolirane koje iznosi 3.55 mm.

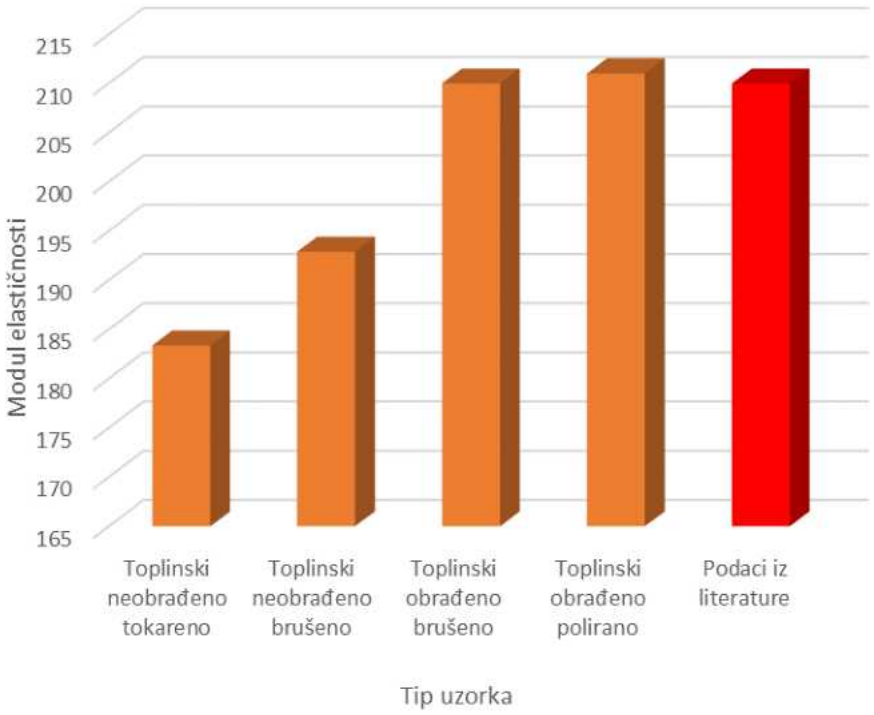


Slika 6. Dijagram sila produljenje: toplinski obrađeno brušeno



Slika 8. Dijagram sila produljenje: toplinski obrađeno polirano

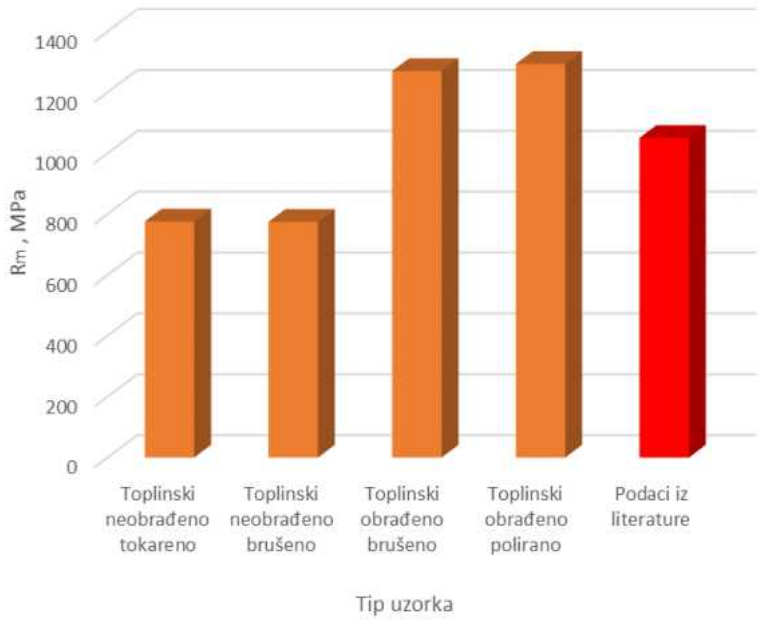
Iz dijagrama naprezanje istezanje toplinski obrađenih čelika vidi se značajan porast maksimalne sile u iznosu od 40 kN obzirom na isporučeno stanje te smanjenje produljenja u rasponu od 1mm do 2 mm. Toplinski obrađena nepolirana pokazuje malo veće istezanje od toplinski obrađene polirane (2.75 mm naspram 2.5 mm).S druge strane ,njihove maksimalne sile popromaju podjednake iznose oko 100 kN.Također ,može se uočiti mala plastična rezerva toplinski obrađenog čelika koja je manja od 15 MPa dok je kod toplinski neobrađenog znatno veća te iznosi preko 100 Mpa.Usporedba vrijednosti modula elastičnosti grafički je prikazana na Slici 9.



Slika 9. Prikaz modula elastičnosti dobivenih ispitivanjima i modula elastičnosti navedenog u literature

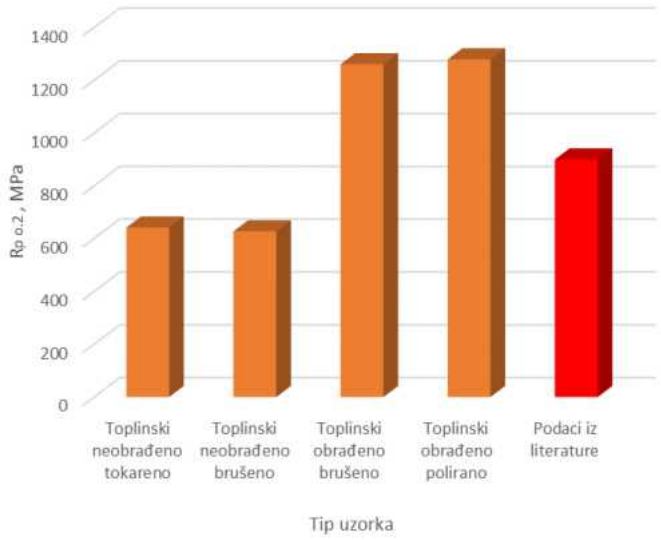
Na slici 9 vidljivo je kako toplinski obrađeni čelik u nepoliranom i poliranom stanju ima vrijednosti bliske teoretskim vrijednostima iz literature.Aritmetičke sredine modula elastičnosti toplinski obrađene polirane i toplinski obrađene nepolirane epruvete su 210 i 211 GPa.Toplinski neobrađeni uzorci postižu bitno manje iznose module elastičnosti od toplinski obrađenih ;183 GPa kod nepoliranih epruveta te 192 GPa kod poliranih.Toplinskom obradom modul elastičnosti čelika se promjenio za 14 % .Poliranje je ostavilo bitniji utjecaj na modul elastičnosti.Kod epruveta u neobrađenom stanju vidljivo je veliko odstupanje vrijednosti modula elastičnosti što možemo pripisati jednim djelom nekvalitetnoj pripremi uzoraka a drugim dijelom stanju materijala (svjetlo vučeno). Ova problematika je već uočena u literaturi kod nekih znanstveno-istraživačkih radova.

Usporedba vrijednosti vlačne čvrstoće grafički je prikazana na slici 10.



Slika 10. Prikaz aritmetičkih sredina vlačne čvrstoće dobivenih ispitivanjem i vlačne čvrstoće navedene u literaturi

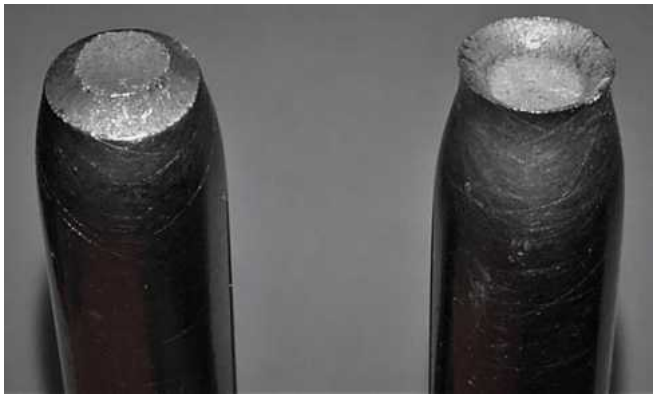
Na slici 10 vidi se da poliranje nema značajniji utjecaj na postignuta svojstva. Aritmetička sredina vlačne čvrstoće iznosi 775 MPa za nepoliranu te 774 GPa za poliranu toplinski neobrađenu epruvetu dok za toplinski obrađenu , nepoliranu iznosi 1270 MPa te 1293 MPa za toplinski obrađenu polirano stanju.Za razliku od poliranja koje ne utječe značajno,toplinska obrada bitno poveća vlačnu čvrstoću,i to za iznos od čak 40 %.Usporedba vrijednosti vlačne čvrstoće grafički je prikazana na Slici 11.



Slika 11. Prikaz aritmetičkih sredina konvencionalne granice razvlačenja dobivenih ispitivanjem i one navedene u literaturi

Na slici 11 također donosimo jednake zaključke o zanemarivom utjecaju poliranja te velikom utjecaju toplinske obrade koja povećava iznos $R_{p\,0.2}$ za čak 52 % .

Karakter prijelomne površine toplinski obrađene epruvete je žilav te se sastoji od dviju tipičnih polovica od kojih jedna ima oblik krnjeg stošca a druga čaše (slika 13) .



Slika 13. Izgled toplinski obrađene epruvete nakon ispitivanja

Toplinski neobrađena epruveta (slika 18) ,koju također karakterizira žilavi lom ima slabije naglašenu plastičnu deformaciju .



Slika 14. Slika toplinski neobrađene epruvete

Toplinski obrađena epruveta ima znatno finiju prijelomnu površinu u usporedbi s toplinski neobrađenom epruvetom koja je grubozrnata (Slika 15)



Slika15. Gruba prijelomna površina toplinski neobrađenog 51 Cr V 4

4.ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog ispitivanja može se zaključiti sljedeće :

- Mjerenje modula elastičnosti je jako zahtjevan proces i ovisi o puno utjecajnih veličina (stanje materijala, priprema uzoraka, kvaliteta ispitne opreme) što je i vidljivo iz dobivenih rezultata ispitivanja
- Priprema površine ispitnog tijela epruvete bi obavezno morala biti polirana , pogotovo kada se ispitivanja produljenja provode uporabom kontaktnih ekstenzometara . Iz rezultata je vidljiva velika razlika vrijednosti modula elastičnosti kod epruveta tokareno-brušeno u toplinskom neobrađenom stanju.Isto to je uočeno i kod toplinski obrađenih samo je ta razlika manja jer je i razlika kvalitete površine između brušenog i poliranog također manja.Ta razlika se očituje i kroz ponovljivost rezultata mjerenja.
- Toplinska obrada može utjecati na rezultate mjerenja modula elastičnosti dok na ostala mehanička svojstva ima vrlo značajan utjecaj no to je već opće poznata stvar.Da bi kvantificirali utjecaj toplinske obrade na mjerenje modula elastičnosti trebali bi provesti puno više mjerenja na jako kvalitetno pripremljenim ispitnim uzorcima.

REFERENCE

[1] Franz , Mehanička svojstva materijala

[2] Davis , Tensile testing 2nd Edition

*[3]*https://engkarrar.files.wordpress.com/2013/04/meyers-m-a-chawla-k-k-mechanical-behavior-of-materials-2.pdf

[4] Filetin , Svojstva i primjena materijala

[5] http://www.lucefin.com/wp-content/files_mf/1.815951crv452.pdf

[6]https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1329396769-0-prezentacija_mat_ii_to_pdf_bez_teksta.pdf

*[7]*https://www.fsb.unizg.hr/elemstroj/pdf/design/2007/hrapavost_tehnickih_povrsina.pdf

[8] http://divk.inovacionicentar.rs/ivk/ivk11/027-034-IVK1-2011-BS-PB-WE-GG-AJ-BS.pdf

[9] http://www.lucefin.com/wp-content/files_mf/1.815951crv452.pdf

UTJECAJ OPTEREĆENJA NA TVRDOĆU NISKOLEGIRANOG ČELIKA 39NiCrMo3

INDENTATION SIZE EFFECT OF LOW ALLOY STEEL 39NiCrMo3

Bojan Bašić, Vera Rede, Marijana Majić Renjo

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

Sažetak

Vrijednosti tvrdoće izmjerene Vickersovom metodom ne ovise o primijenjenom opterećenju. Ova tvrdnja ne vrijedi za vrlo male iznose opterećenja tj. kod mjerenja mikrotvrdoće. Kod nekih materijala izmjerena tvrdoća se smanjuje s porastom opterećenja, što se karakterizira kao normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću, dok se kod drugih materijala izmjerena tvrdoća povećava s opterećenjem, što je obrnut utjecaj opterećenja na tvrdoću. U radu je izmjerena tvrdoća osovine promjera 35 mm od čelika za poboljšavanje oznake 39NiCrMo3. Tvrdoća je mjerena pri opterećenjima od 0,4903 N, 0,9807 N, 1,961 N i 4,903 N, od ruba presjeka prema sredini. Osovina je toplinski obrađena poboljšavanjem. Dobiveni podaci su analizirani i statistički obrađeni s tri matematička modela: Meyerov zakon, model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka (PSR) i modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka (MPSR), a dobiveni rezultati ukazuju na postojanje ovisnosti između opterećenja i tvrdoće. Najviše vrijednosti tvrdoće dobivene su pri opterećenju 0,4905 N, a najniže kod opterećenja 4,905 N.

Ključne riječi: *Vickersova metoda, mikrotvrdoća, primijenjeno opterećenje, matematički modeli.*

Abstract

Values of the Vickers hardness are independent of the applied load. This does not apply to very small loads i.e. the measurement of microhardness. For some materials, the measured hardness decreases with the increasing load, which is characterized as normal indentation size effect, while the other materials show the increase in measured hardness with the increasing load, which is reverse indentation size effect. In the present study, hardness of the 35-mm-diameter shaft made of the low alloy steel grade 39NiCrMo3 is measured. Hardness was measured under the load of 0.4903 N, 0.9807 N, 1,961 N and 4.903 N, from the edge of the cross section toward the center. The shaft was quenched and tempered. The data was statistically analyzed and processed by three mathematical models: Meyer's law, proportional specimen resistance model – PSR and modified proportional specimen resistance model – MPSR. The obtained results show dependency between the applied load and measured hardness. The highest values of the hardness were obtained under the load 0.4903 N, and the lowest values under load 4.903 N.

Keywords*: Vickers method, microhardness, applied load, mathematical models.*

Corresponding author: Bojan Bašić, b.basic2@gmail.com

1. UVOD

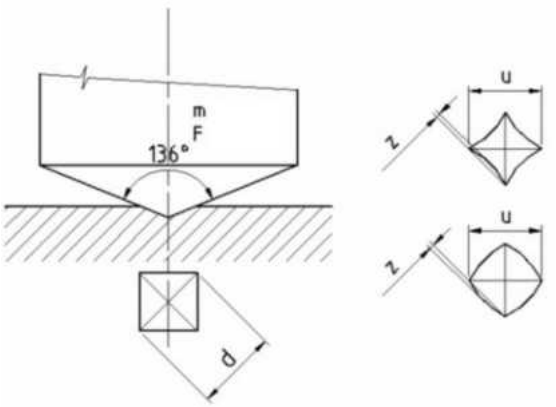
Jedan od najraširenijih postupaka u području ispitivanja mehaničkih svojstava je mjerenje tvrdoće. Za mjerenje tvrdoće čelika najčešće se koriste metoda po Vickersu, Brinellu i Rockwellu. Vickersova metoda temelji se na mjerenju dijagonale otiska koji ostaje u površini uzorka nakon utiskivanja dijamantnog indentora pod djelovanjem opterećenja. Dijamantni indentor je u obliku pravilne četverostrane piramide s kutom od 136° između stranica. Tvrdoća po Vickersu se računa po formuli (1.1) [1]:

$$HV = 0{,}1891 \cdot \frac{F}{d^2} \tag{1.1}$$

F – primijenjena sila, [N]

d – srednja vrijednost dijagonala otiska, [mm]

Za ispitivanje Vickersovom metodom površina uzorka treba biti u poliranom stanju [1],[2],[3]. Otisak koji indentor ostavi na površini uzorka nije uvijek pravilan, već zbog elastičnog djelovanja materijala rubovi mogu biti iskrivljeni prema unutra ili prema van [4]. Nepravilni iskrivljeni otisci prikazani su na slici 1. Budući da su otisci na površini uzorka veoma mali, ova metoda spada u nerazorna ispitivanja.

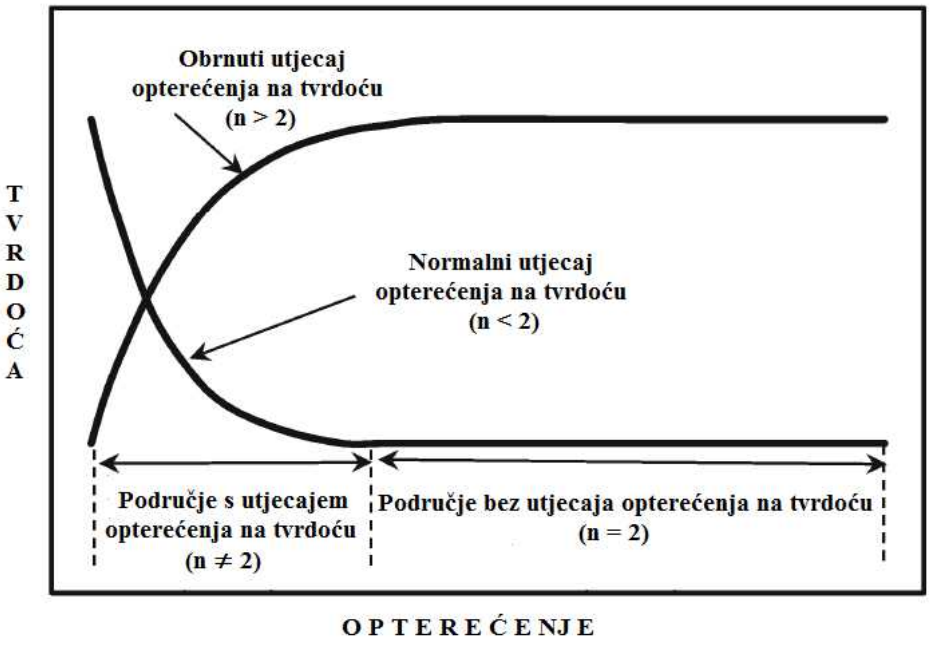


Slika 1. Mogući nepravilni oblici otiska Vickersovog indentora

Tvrdoća izmjerena metodom po Vickersu ovisi o primijenjenom opterećenju ukoliko se radi o vrlo malim opterećenjima, tj. ukoliko se mjeri mikrotvrdoća. Izmjerene vrijednosti tvrdoće kod nekih se materijala smanjuju porastom opterećenja te se ta pojava karakterizira kao normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću, dok se kod nekih drugih materijala izmjerene vrijednosti tvrdoće povećavaju s porastom opterećenja, što se karakterizira kao obrnuti utjecaj opterećenja na tvrdoću. Pri malim iznosima opterećenja tvrdoća ovisi o primijenjenom opterećenju te se ta tvrdoća još i naziva „prividna“ tvrdoća, dok se kod većih iznosa opterećenja tvrdoća ne mijenja te se ona naziva „stvarna“ tvrdoća. Jedan od razloga zbog kojih se javlja prividna tvrdoća je utiskivanje indentora samo u jedno zrno, što ne daje stvarnu vrijednost tvrdoće materijala [5]. Utjecaj opterećenja na tvrdoću nastaje zbog plastičnih i elastičnih deformacija tijekom formiranja otiska, otvrdnjavanja utiskivanjem, kočenja dislokacija...

Corresponding author: Bojan Bašić, b.basic2@gmail.com

Također, na rezultate mjerenja tvrdoće utječe i rezolucija objektiva koji se koristi za mjerenje dijagonala otisaka [4]. Na slici 2 prikazani su normalni i obrnuti utjecaj opterećenja na tvrdoću, gdje koeficijent *n* predstavlja indeks iz jednadžbe jednog od matematičkih modela za analizu rezultata, Meyerovog zakona.



Slika 2. Normalni i obrnuti utjecaj opterećenja na tvrdoću [3]

Za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću može se primijeniti nekoliko matematičkih modela kao što su: Meyerov zakon, model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka (engl. *Proportional Specimen Resistance – PSR*) i modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka (engl. *Modified Proportional Specimen Resistance – MPSR*) [3].

2. MATERIJAL I METODE

Sva planirana ispitivanja provedena su na uzorcima izrezanim iz okrugle šipke promjera 35 mm, izrađene od niskolegiranog čelika oznake 39NiCrMo3. Čelik je toplinski obrađen – kaljen i popušten. U svrhu austenitizacije čelik je grijan na temperaturu između 830 i 850 °C, gašen te popušten na temperaturi između 550 i 650 °C.

Osim mjerenja tvrdoće, na uzorcima je provedeno i statičko vlačno ispitivanje te je određena granica razvlačenja, vlačna čvrstoća, istezljivost i suženje presjeka. Također je izmjerena žilavost na standardnim uzorcima s „V“ utorom.

Na uzorcima je provedena analiza kemijskog sastava te analiza mikrostrukture. Mikrostruktura čelika promatrana je svjetlosnim i elektronskim mikroskopom u poliranom i nagriženom stanju.

Tvrdoća je izmjerena na poliranom uzorku metodom po Vickersu na uređaju Instron Wolpert – Wilson Tukon 2100B pri opterećenjima od 0,4903 N (HV0,05), 0,9807 N (HV0,1), 1,961 N (HV0,2) i 4,903 N (HV0,5). Tvrdoća je izmjerena u dvije serije za svako opterećenje od ruba prema sredini uzorka s udaljenostima između otisaka od 2 mm (od 2 mm do 16 mm od ruba uzorka). Ukupno je utisnuto 64 otiska, pri čemu su izmjerene dijagonale otisaka (d_1 i d_2). Ispitivanje je provedeno pri sobnoj temperaturi uz vrijeme utiskivanja 15 s.

Vrijednost tvrdoće po Vickersu računa se na temelju primijenjene sile i površine otiska kojeg indentor ostavi u materijalu po formuli (2.1) [6]:

$$HV = \frac{0.102 \cdot F}{S} \tag{2.1}$$

F – primijenjena sila, [N]

S – površina otiska šuplje piramide, [mm^2]

Tvrdoća materijala može se odrediti i na osnovu izmjerenih dijagonala otisaka prema formuli (1.1) [6]

Utjecaj opterećenja na tvrdoću kvantitativno je određen primjenom tri matematička modela: Meyerov zakon, model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka (PSR) i modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka (MPSR).

Meyerov zakon je najjednostavniji način za objasniti utjecaj opterećenja na tvrdoću. Utjecaj opterećenja na tvrdoću najčešće se povezuje sa strukturnim faktorom materijala. Meyer je predložio empirijsku vezu između primijenjenog opterećenja (F) i izmjerene duljine dijagonale (d) baze piramide otisnute u materijalu Vickersovim indentorom. On pokazuje da nakon vraćanja indentora, tj. nakon rasterećenja, nastupaju različite elastične deformacije i promjene dubine utisnuća [3]. Ta se pojava tumači kao glavni uzročnik ovisnosti iznosa tvrdoće o vrsti materijala i visini opterećenja u svrhu mjerenja tvrdoće. Meyerovim zakonom mogu se prikazati eksperimentalni podaci mjerenja tvrdoće različitih vrsta materijala. Meyerova jednadžba glasi [3]:

$$F = K \cdot d^n \tag{2.2}$$

K – konstanta za pojedini materijal, [N/mm^n]

n – Meyerov indeks

F – primijenjena sila, [N]

Meyerov indeks (n) je mjera za utjecaj opterećenja na izmjerenu tvrdoću te kod uobičajenog utjecaja opterećenja na tvrdoću iznosi $n < 2$, kod obrnutog utjecaja opterećenja na tvrdoću $n > 2$. U slučaju kada je n = 2 tada primijenjeno opterećenje ne utječe na tvrdoću. Logaritmiranjem jednadžbe (2.2) dobiva se:

$$\log F = \log K + n \cdot \log d \tag{2.3}$$

Corresponding author: Bojan Bašić, b.basic2@gmail.com

Izraz (2.3) omogućuje da se ova ovisnost linearno prikaže u koordinatnom sustavu F=f(d) kao Meyerov pravac.

Za matematičko opisivanje utjecaja primijenjenog opterećenja na tvrdoću također se može primijeniti model otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (PSR) kojeg su razvili Li i Bradt. Ovaj model opisuje ovisnost primijenjenog opterećenja F i vrijednosti dijagonale otiska d, a temelji se na pretpostavci energetske bilance. Primijenjeno opterećenje (F) je povezano s prosječnom dužinom utisnute dijagonale (d) jednadžbom [3]:

$$F = a_1 \cdot d + a_2 \cdot d^2 \tag{2.4}$$

Jednadžba (2.4) može se transformirati u:

$$\frac{F}{d} = a_1 + a_2 \cdot d \tag{2.5}$$

a_1 – koeficijent vezan uz „prividnu“ tvrdoću (elastičnost), [N/mm]

a_2 – koeficijent vezan uz „stvarnu“ tvrdoću (plastičnost), [N/mm^2]

Modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka (MPSR) razvili su Gong i suradnici uzimajući u obzir utjecaj strojne obrade (brušenje i poliranje) na stvaranje zaostalih naprezanja na površini uzorka. Jednadžba modela MPSR glasi [4]:

$$F = a_0 + a_1 \cdot d + a_2 \cdot d^2 \tag{2.6}$$

a_0– konstanta koja se odnosi na zaostala površinska naprezanja nastala zbog brušenja i poliranja površine uzorka, [N]

Ostali parametri jednaki su kao u jednadžbi (2.5).

Fizikalno značenje koeficijenata a_1 i a_2 iz jednadžbe (2.5.) i (2.6) može se objasniti energetskom bilancom, odnosno analizom jednadžbe za izračun tvrdoće [7]:

$$HV = \frac{0.102 \cdot F}{S} = \frac{F}{\beta \cdot d^2} \tag{2.7}$$

$$\beta = \frac{1}{\alpha_k} \tag{2.8}$$

β – recipročna vrijednost geometrijske konstatne indentora

Nakon preuređenja dobiva se slijedeći izraz [7]:

$$F \cdot d = \beta \cdot HV \cdot d^3 \tag{2.9}$$

Lijeva strana jednadžbe (2.9) predstavlja rad primjenjenog opterećenja dok desna strana jednadžbe predstavlja energiju plastične deformacije koja je nastala utiskivanjem indentora. Ukoliko se u obzir uzme disipacija energije koja se može pojaviti zbog

povećanja površine uslijed utiskivanja, stvaranja mikropukotina itd. te koja je izravno povezana s površinom otiska dobivaju se slijedeći izrazi [7]:

$$F \cdot d = \alpha \cdot d^2 + \beta \cdot HV_T \cdot d^3 \tag{2.10}$$

$$F = \alpha \cdot d + \beta \cdot HV_T \cdot d^2 \tag{2.11}$$

α – konstatna ovisna o površinskoj energiji materijala

HV_T – stvarna tvrdoća materijala

Izraz (2.11) ekvivalentan je jednadžbi (2.4) odnosno modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka. Izraz (2.11) vrijedi samo u slučaju kad se vrijednosti primjenjenog opterećenja i dimenzije otiska mogu mjeriti točno. To je u praksi teško postići zbog optičke rezolucije leće, eksperimetnalne pogreške mjerenja, elastične deformacije i drugih čimbenika pa se zbog toga izraz (2.11) ne može izravno upotrijebiti za analizu podataka dobivenih konvencionalnim metodama ispitivanja tvrdoće. Za uklanjane eksperimentalnih pograšaka najjednostavnije je pretpostaviti konstantne pogreške [7]:

η – pogreška mjerenja primijenjenog opterećenja

δ – pogreška mjerenja veličine otiska

Ukoliko se u obzir uzmu pretpostavljene pogreške mjerenja, jednadžba (2.11) može se zapisati u slijedećem obliku [7]:

$$(F \cdot \eta) \cdot (d \cdot \delta) = \alpha \cdot (d \cdot \delta)^2 + \beta \cdot HV_T \cdot (d \cdot \delta)^3 \tag{2.12}$$

Jednadžba (2.12) se može preurediti u slijedeći oblik [7]:

$$F = (\beta \cdot HV_T \cdot \delta^2 + \alpha \cdot \delta - \eta) + (2 \cdot \beta \cdot \delta + \alpha) \cdot d + (\beta \cdot HV_T) \cdot d^2 \tag{2.13}$$

Izraz (2.13) ima isti oblik kao i empirijska jednadžba (2.6) odnosno modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka, uz slijedeće pretpostavke [7]:

$$a_0 = \beta \cdot HV_T \cdot \delta^2 + \alpha \cdot \delta - \eta \tag{2.14}$$

$$a_1 = 2 \cdot \beta \cdot \delta + \alpha \tag{2.15}$$

$$a_2 = \beta \cdot HV_T \tag{2.16}$$

Iz izraza (2.16) se vidi kako koeficijent a_2 ovisi samo o stvarnoj tvrdoći HV_T. Nakon uvrštavanja jednadžbi (2.6), (2.8) i (2.16) u jednadžbu (2.7) dobije se modificirana formula za izračun tvrdoće [7]:

$$HV = \alpha_k \cdot \left(\frac{\alpha_0}{d^2} + \frac{a_1}{d}\right) + HV_T \tag{2.17}$$

$$\Delta HV = HV - HV_T = \alpha_k \cdot \left(\frac{\alpha_0}{d^2} + \frac{a_1}{d}\right) \tag{2.18}$$

Corresponding author: Bojan Bašić, b.basic2@gmail.com

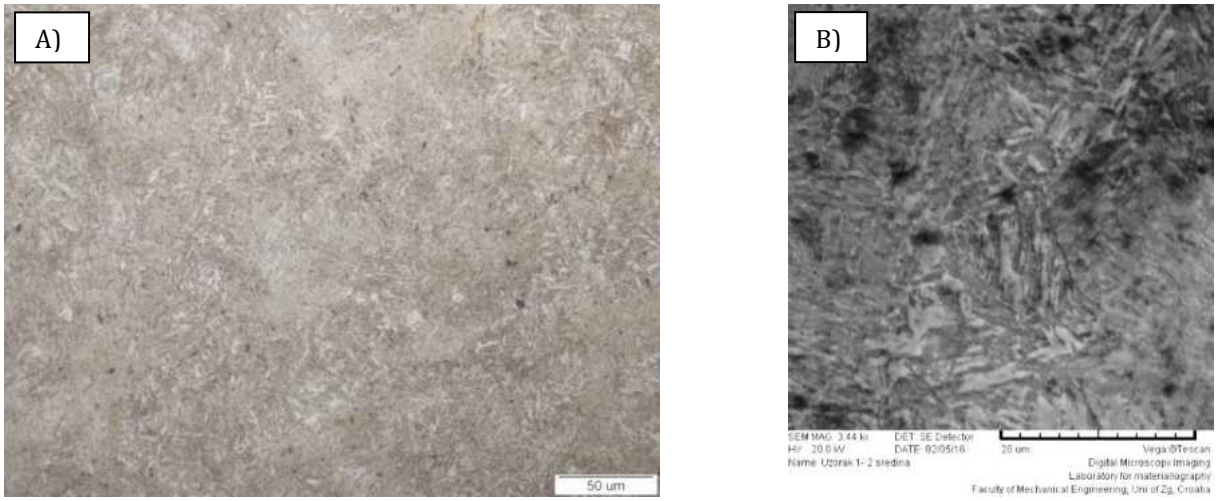
3. REZULTATI ISPITIVANJA

Analiza kemijskog sastava ispitnog uzorka provedena je na uređaju GDS 850A Leco metodom optičke emisijske spektrometrije. Ispitivanje kemijskog sastava uzorka ponovljeno je tri puta, a rezultati prikazani u tablici 1 su srednje vrijednosti ta tri mjerenja.

Tablica 1. Kemijski sastav uzorka

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Fe
%	0,44	0,19	0,78	0,008	0,023	0,87	0,79	0,20	0,20	0,013	ostatak

Mikrostruktura uzorka analizirana je na svjetlosnom mikroskopu (Olympus GX51F-5) i pretražnom elektronskom mikroskopu (Tescan Vega TS5136MM) u poliranom i nagriženom stanju. Slika 3 prikazuje mikrostrukturu popuštenog martenzita dobivenu nakon kaljenja i visokotemperaturnog popuštanja.



Slika 3. Mikrostruktura uzorka: (A) svjetlosni mikroskop pri povećanju 500×; (B) SEM pri povećanju 3440×

Statičko vlačno ispitivanje provedeno je na kidalici marke WOLPERT. Ispitivanje je provedeno na standardnoj normalnoj kratkoj epruveti, okruglog poprečnog presjeka. Dimenzije ispitnog uzorka prije i nakon provedenog ispitivanja, kao i vrijednosti mehaničkih svojstava dobivenih statičkim vlačnim ispitivanjem prikazane su u tablici 2.

Tablica 2. Dimenzije i mehanička svojstva uzorka

L_0 [mm]	L_k [mm]	d_0 [mm]	d_k [mm]	R_e [N/mm²]	$R_{p0,2}$ [N/mm²]	R_m [N/mm²]	A [%]	Z [%]
100	116,9	19,93	12,72	857	865	957	16,9	59,26

L_0 – početna mjerna duljina, [mm]

L_k – konačna mjerna duljina, [mm]

d_0 – početni promjer epruvete, [mm]

d_k – konačni promjer epruvete, [mm]

R_e – granica razvlačenja, [N/mm^2]

$R_{p0,2}$ – konvencionalna granica razvlačenja, [N/mm^2]

R_m – vlačna čvrstoća, [N/mm^2]

A – istezljivost, [%]

Z – kontrakcija, [%]

Ispitivanje žilavosti (udarnog rada loma) provedeno je na Charpyjevom batu marke Wolpert. Ispitivanje je provedeno na tri ispitna uzorka dimenzija 10×10×55 mm s „V“ utorom dubine 2 mm pri temperaturi 20 °C. Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Rezultati ispitivanja žilavosti

Broj epruvete	**1**	**2**	**3**	**Srednja vrijednost**
***KV*, [J]**	158	142	161	154

Srednje vrijednosti rezultata mjerenja tvrdoće po Vickersu prikazani su u tablici 4.

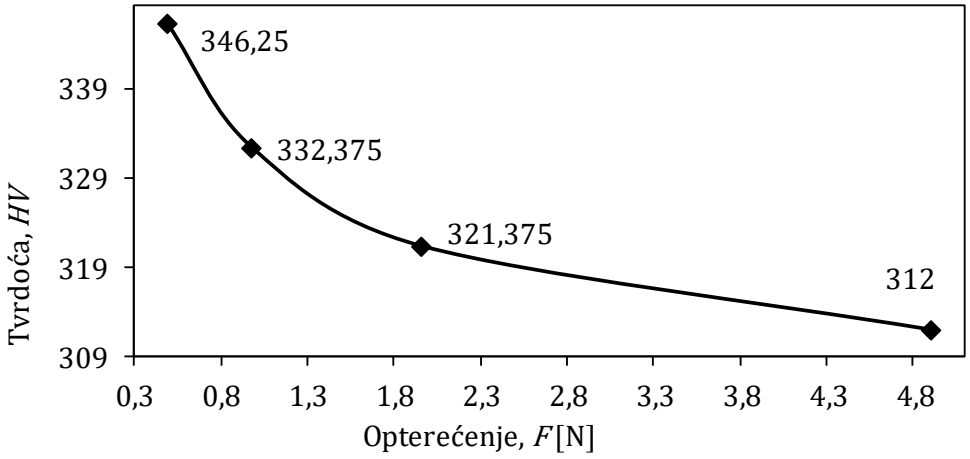
Tablica 4. Vrijednosti tvrdoće izmjerene metodom po Vickersu

Udaljenost od ruba [mm]	***HV*0,05**	***HV*0,1**	***HV*0,2**	***HV*0,5**
2	341,0	322,0	325,0	311,0
4	342,5	327,0	319,0	310,0
6	348,5	327,0	313,0	314,0
8	343,0	322,0	325,0	311,5
10	340,5	334,0	321,0	319,0
12	338,5	322,5	321,0	312,5
14	340,0	327,5	316,5	311,5
16	319,5	338,0	307,0	309,0

4. DISKUSIJA REZULTATA

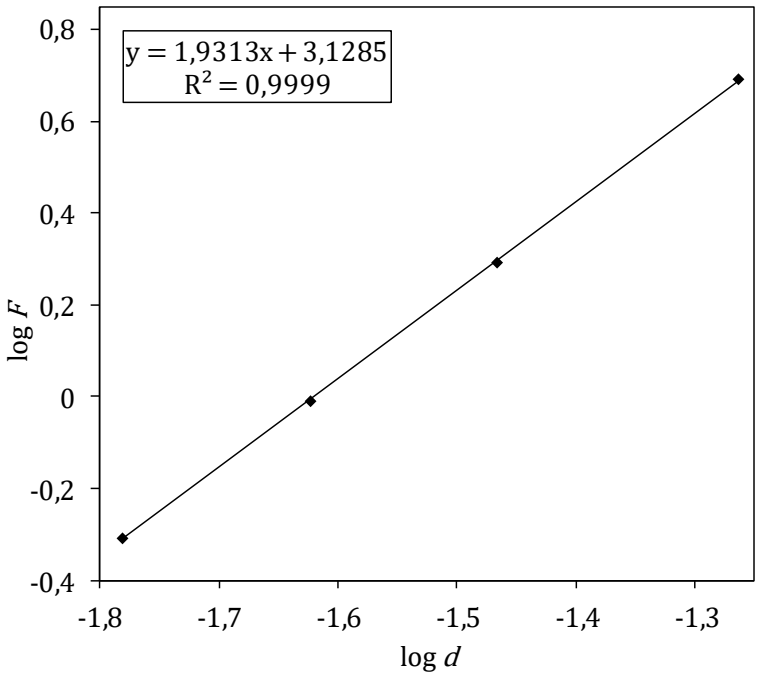
Na slici 4 grafički su prikazane srednje vrijednosti rezultata mjerenja tvrdoće pri različitim opterećenjima.

Corresponding author: Bojan Bašić, b.basic2@gmail.com



Slika 4. Srednje vrijednosti rezultata mjerenja tvrdoće pri različitim opterećenjima

Na slici 4 se vidi kako vrijednost tvrdoće čelika 39NiCrMo3 opada s povećanjem primijenjenog opterećenja. Ta se pojava karakterizira kao normalni utjecaj opterećenja na tvrdoću. U dijagramu na slici 5 prikazan je Meyerov pravac za rezultate mjerenja tvrdoće.



Slika 5. Vrijednosti tvrdoće čelika 39NiCrMo3 prema Meyerovom zakonu

Parametri K i n iz jednadžbe (2.4) određeni su linearnom regresijom iz dijagrama na slici 5. U dijagramu je prikazana ovisnost logaritamske vrijednosti primijenjenog opterećenja F o logaritamskoj vrijednosti duljine dijagonale otiska d. Nagib pravca predstavlja

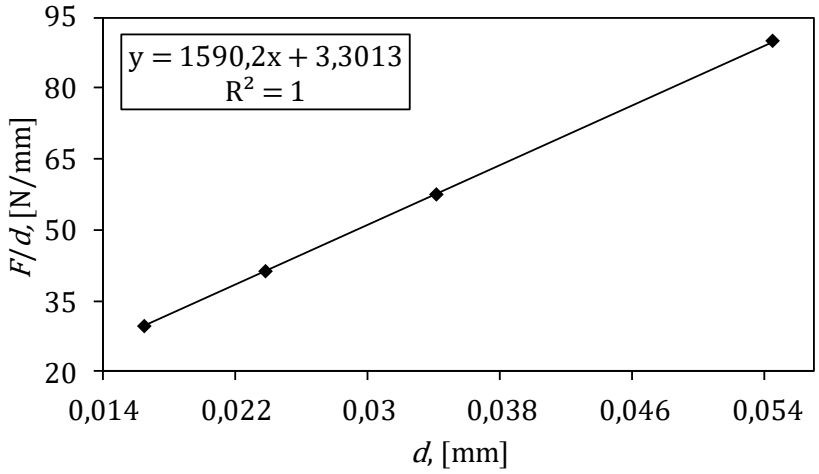
vrijednost Meyerovog indeksa *n*, dok odsječak na ordinati predstavlja log *K*. Vrijednosti parametara *K* i *n* prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Vrijednosti dobivene linearnom regresijom

Uzorak	n	$\log K$	R^2
39NiCrMo3	1,9313	3,1285	0,9999

Vrijednost koeficijenta korelacije R^2 i dobivena linearna ovisnost između log$K$ i log$d$ ukazuju da je Meyerov model prikladan za opisivanje utjecaja primijenjenog opterećenja na izmjerenu tvrdoću uzorka. Vrijednost n = 1,9313 pokazuje da se radi o normalnom utjecaju primijenjenog opterećenja na tvrdoću (n < 2).

Ovisnost F/d o dijagonali otiska d prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (PSR) prikazana je u dijagramu na slici 6. Vrijednosti koeficijenata a_1 i a_2 iz jednadžbe (2.6.) dobivene su linearnom regresijskom analizom ovisnosti F/d o dijagonali otiska d gdje je a_2 nagib pravca, a a_1 odsječak pravca na ordinati [4]. Dobivene vrijednosti koeficijenata a_1 i a_2 u tablici 6.



Slika 6. Vrijednosti tvrdoće čelika 39NiCrMo3 prema modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (engl. Proportional Specimen Resistance – PSR)

Tablica 6. Vrijednosti koeficijenata a_1 i a_2 dobivene linearnom regresijom

Uzorak	a_1	a_2	R^2
39NiCrMo3	3,3013	1590,2	1

Izračunata vrijednost koeficijenta korelacije (R^2) ukazuje na to da je model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka prikladan za opisivanje utjecaja opterećenja na izmjerenu tvrdoću uzorka.

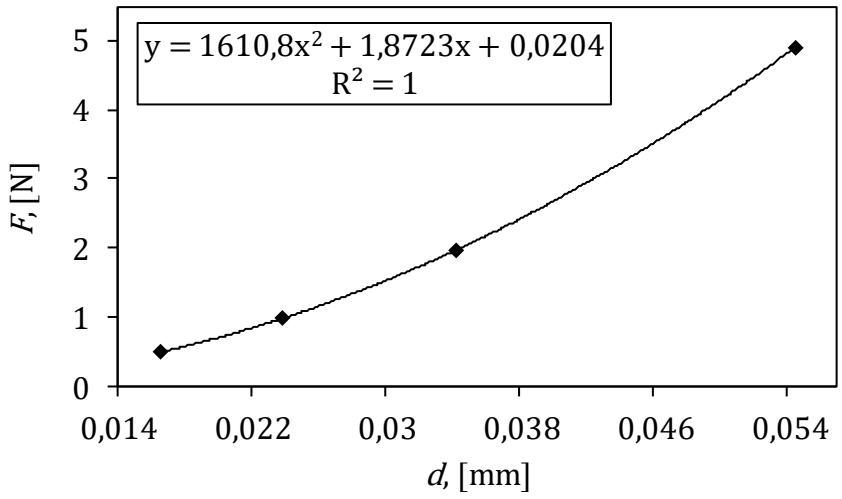
Ovisnost primijenjene sile F o duljini dijagonale otiska d prema modificiranom modelu otpornosti razmjernom svojstvima uzorka (MPSR) prikazana je u dijagramu na slici 7.

Corresponding author: Bojan Bašić, b.basic2@gmail.com

Provedenom regresijskom analizom iz dijagrama ovisnosti F o d dobivene su vrijednosti koeficijenata F_0, a_1 i a_2 iz jednadžbe (2.6.). Vrijednosti koeficijenata prikazane su u tablici 7.

Tablica 7. Vrijednosti koeficijenata F_0, a_1 i a_2 dobivene regresijskom analizom

Uzorak	F_0	a_1	a_2	R^2
39NiCrMo3	0,0204	1,8723	1610,8	1



Slika 7. Vrijednosti tvrdoće čelika 39NiCrMo3 prema MPSR modelu

Izračunata vrijednost koeficijenta korelacije R^2 ukazuje da je modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka (MPSR) također prikladan za opisivanje utjecaja primijenjenog opterećenja na tvrdoću uzorka.

5. ZAKLJUČAK

U svrhu ovog rada izmjerena je tvrdoća okruglog uzorka promjera 35 mm izrađenog od čelika 39NiCrMo3 nakon kaljenja i visokotemperaturnog popuštanja. Tvrdoća je mjerena od ruba prema sredini uzorka s udaljenosti 2 mm između svakog mjesta na kojem je provedeno mjerenje. Za svako opterećenje provedeno je mjerenje tvrdoće u dvije serije.

Budući da je postignuta dobra prokaljenost uzorka, razlike tvrdoće na rubu i u sredini uzorka male su pri svim primijenjenim opterećenjima.

Utjecaj primijenjenog opterećenja na izmjerenu tvrdoću uzorka kvantitativno je određen primjenom tri matematička modela: Meyerov zakon, model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka (engl. *Proportional Specimen Resistance – PSR*) i modificirani model otpornosti razmjeran svojstvima uzorka (engl. *Modified Proportional Specimen Resistance – MPSR*).

Iz dobivenih koeficijenata korelacije (R^2) može se zaključiti da su sva tri primijenjena matematička modela prikladna za opisivanje utjecaja primijenjenog opterećenja na izmjerenu tvrdoću čelika 39NiCrMo3.

Vrijednosti izmjerene tvrdoće uzorka opadaju s povećanjem opterećenja, kako je prikazano na slici 4, što predstavlja normalan utjecaj opterećenja na tvrdoću. To je potvrđeno i izračunatim Meyerovim indeksom n = 1,9313 (n < 2).

6. LITERATURA

[1] Franz M., Mehanička svojstva materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu 2005. Godine

[2] Bašić B., Karakterizacija vruće valjane okrugle šipke iz čelika 39NiCrMo3, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.

[3] Savić L., Utjecaj opterećenja na tvrdoću dupleks čelika, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagrebu, 2011.

[4] Ćurković L., Rede V., Grilec K., Utjecaj opterećenja na izmjerenu tvrdoću silicijeve karbidne keramike, Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske, Vol.59 No.10 Listopad 2010., str. 483-488

[5] Majić Renjo M., Rede V., Ćurković L., Reverse indentation size effect of a duplex steel, Kovove Mater. 52 2014 299–304, DOI: 10.4149/km_2014_5_299

[6] Ivušić V., Franz M., Španiček Đ., Ćurković L., Materijali 1, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.

[7] Majić-Renjo M., Mulabdić A., Čurković L., Analiza energetske bilance pri mjerenju Knopove tvrdoće Aluminij oksidne keramike, Matrib 2011.

Corresponding author: Bojan Bašić, b.basic2@gmail.com

INSTRUMENTIRANA METODA UTISKIVANJA NA NANOSTRUKTURIRANIM TVRDIM METALIMA

INSTRUMENTED INDENTATION TEST ON NANOSTRUCTURED HARDMETALS

Eugen Kalanj-Matković[1], **Tamara Aleksandrov Fabijanić**[1] , **Matija Sakoman**[1]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, I. Lučića 5, 10000 Zagreb

[2] University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, I. Lučića 5, 10000 Zagreb

Sažetak

U radu je istražena primjenjivost instrumentirane metode utiskivanja za karakterizaciju mehaničkih svojstva nanostrukturiranih tvrdih metala. Istraživanja su provedena na uzorcima nanostrukturiranih tvrdih metala konsolidiranih iz polaznih prahova WC veličine zrna od 95 nm i specifične površine 4,0 m^2/g jedinstvene kombinacije visoke tvrdoće i žilavosti te homogene mikrostrukture. Tijekom ispitivanja kontinuirano su praćene sila i dubina prodiranja na temelju kojih su konstruirane krivulje sila-pomak. Na temelju nagiba krivulje sila-pomak pri opterećenju i rasterećenju određene su tvrdoća po Martensu, tvrdoća indentacije, modul indentacije i tvrdoća po Vickersu. Doneseni su zaključci o primjenjivosti instrumentirane metode utiskivanja za karakterizaciju nanostrukturiranih tvrdih metala.

Ključne riječi: *Instrumentirana metoda utiskivanja, nanostrukturirani tvrdi metali, modul indentacije, tvrdoća*

Abstract

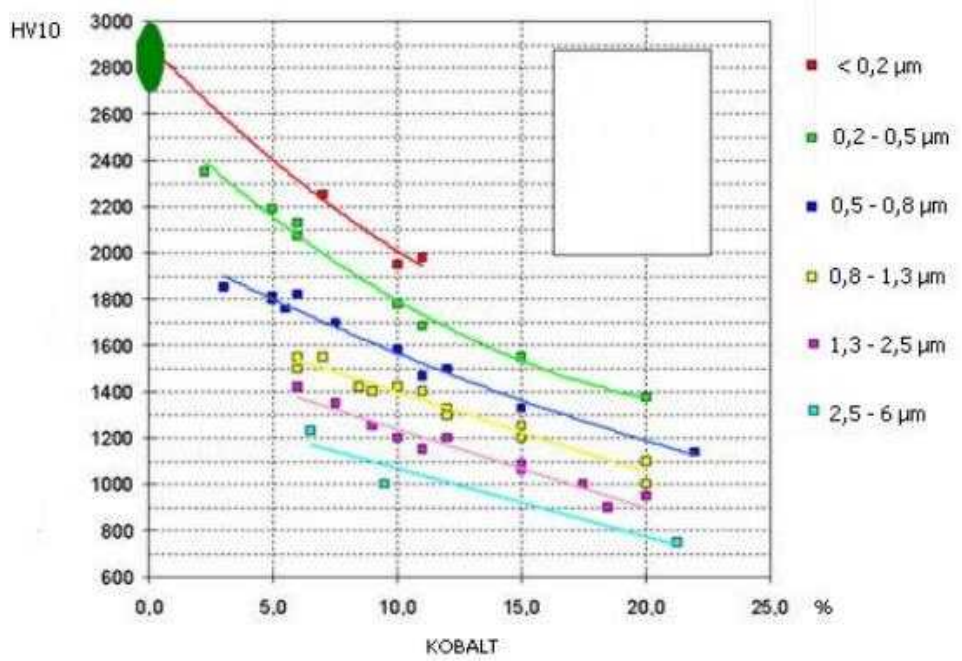
The paper researches the applicability of the instrumented indentation method for the characterization of mechanical properties of nanostructured hardmetals. The research was conducted on samples of nanostructured hardmetals consolidated from the starting WC powders of grain size in the range from 95 nm and specific surface area 4.0 m^2/g which are characterized by a unique combination of high hardness and toughness and homogeneous microstructures. During the test, the force and penetration depth were monitored on the basis of which the force displacement-curves were constructed. Depending on the slope of the force-displacement curve during loading and unloading, Martens hardness, indentation hardness, indentation modulus and Vickers hardness have been determined. The conclusions on the applicability of the instrumented indentation method for the characterization of nanostructured hardmetals were made.

Keywords*: instrumented indentation test, nanostructured hardmetals, hardness*

Corresponding author: Eugen Kalanj-Matkovic, eugen.matkovic@yahoo.com

1. UVOD

Primjena tvrdih metala svakim danom sve više raste. Zbog izuzetno visoke tvrdoće raspon primjene seže im od jako malih dijelova pa do onih jako velikih dimenzija. Postoji nekoliko različitih vrsta tvrdih metala, a oni se većinom dijele prema sastavnim komponentama. Pravim tvrdim metalima smatraju se materijali sastava WC-Co. Neki tvrdi metali sadržavaju kubične karbide kao što su TiC, TaC, NbC i u sličučaju govorimo o WC-TiC-Co, WC-TiC-TaC-Co. Za matricu se još koriste i alternativna veziva kao što su Ni, Fe. Važna svojstva WC-Co tvrdih metala su visoka čvrstoća i tvrdoća, dobra električna i toplinska vodljivost. Smanjenjem veličine WC zrna postiže se povećanje tvrdoće, ali se pritom mjenjaju druga svojstva. Povećanjem udjela kobalta u ukupnoj masi, smanjuje se tvrdoća, ali se zato povećava žilavost (slika 1).



Slika 1. Ovisnost tvrdoće o veličini zrna i udjelu Co u tvrdom metalu [1]

Tvrdi metali se primjenjuju za izradu reznih alata, oštrica noževa, kao i svrdla bušilica. Rezni alati koji su izrađeni od tvrdih metala pri povišenim temperaturama imaju bolja svojstva u odnosu na brzorezni čelik. Mogućnosti konsolidacije tvrdih metala variraju, a nanostrukturirani tvrdi metali posjeduju izrazito dobra mehanička svojstva zbog svoje male veličine WC zrna d_{BET} <200 nm. Utjecaj nano veličine WC zrna na konačna svojstva relativno je neistraženo područje, a konvencionalne metode određivanja pojedinih mehaničkih svojstava za današnju praksu postale su nedostatne.

2. MATERIJALI I METODE

U radu je ispitana primjenjivost instrumentirane metode utiskivanja za karakterizaciju mehaničkih svojstva nanostrukturiranih WC-Co tvrdih metala. Ispitivanje je provedeno na tri uzorka nanostrukturiranih tvrdih metala karakteristika prikazanih u Tablici 1.

Tablica 1. Karakteristike ispitnih uzoraka

Oznaka uzoraka	Veličina zrna polaznog WC praha, $d_{BET,}$ nm	Specifična površina polaznog WC praha, m^2/g	Udio Co, wt. %	Postupak konsolidacije
WC-5Co	95	4,0	5	sinter-HIP
WC-10Co	95	4,0	10	
WC-15Co	95	4,0	15	

Ispitivanje mehaničkih svojstava instrumentiranom metodom utiskivanja provedeno je pomoću ultra mikro tvrdomjera DUH 211-2, proizvođača Shimatzu, Japan. Na svakom uzorku provedeno je 10 mjerenja.

2.1 Instrumentirana metoda utiskivanja

Relativno nova metoda ispitivanja u industriji, instrumentirana metoda utiskivanja se zasniva na mogućnosti određivanja mehaničkih svojstava na temelju jednog ispitivanja. Primjena tehnike instrumentirane metode u skorašnje vrijeme će se razviti na gotovo sve poznate materijale. Ovaj postupak nam uvelike štedi vrijeme i novac zbog toga što samo jednim ispitivanjem možemo uz pomoć jednostavnog matematičkog algoritma doći do tvrdoće i modula elastičnosti, te posljedično tome do ostalih mehaničkih svojstava.

Provedenim ispitivanjem određene su tvrdoća po Martensu *HM*, tvrdoća iz nagiba kruvulje grafa sila-dubina HM_s i indentacijska tvrdoća H_{it} primjenom sljedećih matematičkih izraza [3]:

$$HM = \frac{F}{26{,}43 \times h^2} \quad (1)$$

gdje je:

h – dubina prodiranja indentora,

F – sila pri kojoj se ispituje

$$HM_S = \frac{1}{26{,}43 \times m^2} \quad (2)$$

gdje je:

m – nagib krivulje

$$H_{\mathrm{it}} = \frac{F_{\max}}{A_p} \quad (3)$$

gdje je:

A_{p} – projicirana površina nastala utiskivanjem indentora u ispitni uzorak i za Berkovich (trokutasti) indentor (115°) vrijedi $A_{\mathrm{p}} = 23{,}96 \cdot h_c^2$ (4)

Tvrdoća po Vickersu HV određena je na temelju H_{it} primjenom korekcijske formule [3]:

$$\mathrm{HV} = 0{,}0924 \text{ x } \mathrm{H_{it}} \quad (5)$$

Indentacijski modul elastičnosti E_{it} određen je iz nagiba tangente na krivulju rasterećenja i usporediv je sa Youngovim modulom elastičnosti materijala. Određen je matematičkim izrazom:

$$\frac{1}{E_{\mathrm{r}}} = \frac{1 - \vartheta^2}{E_{\mathrm{it}} + (1 - {\vartheta_{\mathrm{i}}}^2)/E_{\mathrm{i}}} \quad (6)$$

$$S = \frac{d_p}{d_{\mathrm{h}}} = \frac{2 * E_{\mathrm{r}} * {A_{\mathrm{p}}}^{0.5}}{\pi^{0.5}} \quad (7)$$

Gdje je:

E_{r} : reducirani modul elastičnosti kontaktne površine

E_{i} : modul elastičnosti indentora ($1.14 \text{ x } 10^6$ N/mm^2)

ϑ_{i}: poissonov faktor indentora

E_{it}: indentacijski modul elastičnosti

ϑ: poissonov faktor ispitnog uzorka

S: nagib krivulje otpuštanja sile

A_p: kontaktna površina

Vrijednost puzanja materijala C_{it} određena je na temelju matematičkog izraza [3]:

$$C_{it} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \quad (8)$$

Gdje je:

h_1 – dubina indentacije u vremenu pri maksimalnoj sili

h_2 – dubina indentacije u vremenu pri maksimalnoj sili sa određenim vremenskim odmakom

Omjer elastičnog i ukupnog rada određen je matematičkim izrazom [3]:

$$\eta_{it} = \frac{W_{\text{elast}}}{W_{\text{total}}} \quad (9)$$

Gdje je:

$$W_{total} = W_{elast} + W_{plast}$$

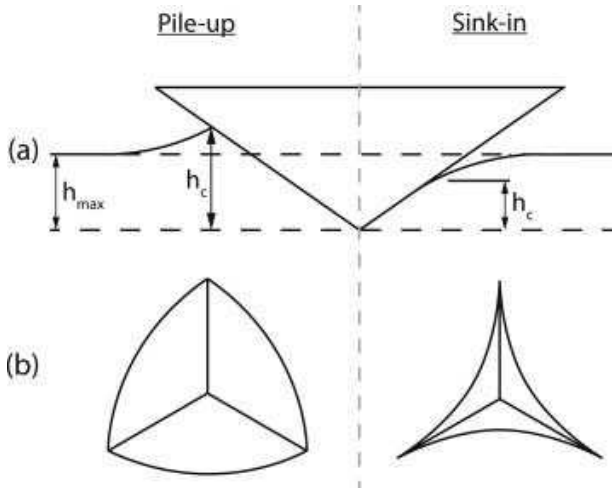
Ispitivanje je provedeno Berkovich indentorom, trokutastim indentorom s vrhom kuta od 115°, primjenom opterećenja u iznosu od 196 mN što odgovara mjernom metodi HV0,2. Prilikom ispitivanja, vizulnom analizom potvrđivan je izostanak "sink in" i "pile up" efekta.

SINK-IN efekt

Ovaj efekt se pojavljuje kada je sila prodiranja indentora premala i materijal se ne deformira samo plastično, već u njemu ostaje i elastična deformacija materijala. Prilikom otpuštanja sile dolazi do skupljanja stranica piramidalnog otiska u materijalu.

PILE-UP efekt

Ovaj efekt se događa ukoliko je sila utiskivanja indentora prevelika i otisak u materijalu nije više piramidalnog oblika, već poprima eliptični oblik uz koji se javljaju pukotine po rubovima otiska.



Slika 2. Shematski prikaz pile-up (a) i sink-in (b) efekta [2]

Parametri postupka ispitivanja su prikazani u Tablici 2.

Tablica 2. Parametri provodenih ispitivanja

Materijal	WC-5Co	WC-10Co	WC-15Co
Brzina ispitivanja (mN/s)	35	35	35
Sila utiskivanja mN	1961	1961	1961
Broj otisaka	10	10	10
Temperatura (˚C)	23	23	23

3. REZULTATI I ANALIZA

3.1. WC-5Co

Rezultati ispitivanja uzoraka WC-5Co prikazani su u Tablici 3.

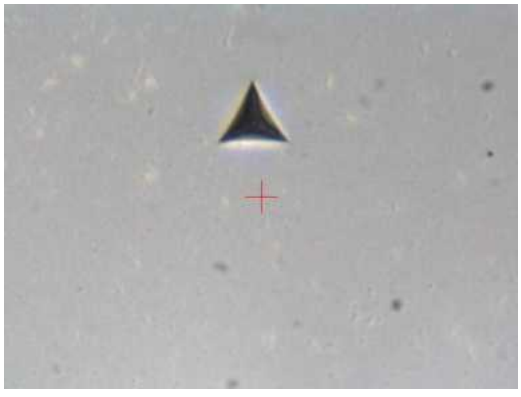
Tablica 3. Rezultati provedenog ispitivanja WC-5Co

SEQ	Fmax	hmax	hp	hr	HMT115	HMs	Hit	Eit	Cit	nit	HV*
	[mN]	[um]	[um]	[um]	[N/mm2]	[N/mm2]	[N/mm2]	[N/mm2]	[%]	[%]	
1	1966.87	2.3232	1.2819	1.5679	13787.875	11351.964	26599.271	3.479e+005*	0.492	49.656	2457.773
2	1965.63	2.3547	1.3238	1.6066	13412.846	10964.918	25500.658	3.427e+005*	0.477	48.377	2356.261
3	1965.63	2.3349	1.2920	1.5845	13641.729	11090.752	26123.438	3.469e+005*	0.463	49.121	2413.806
4	1965.42	2.3259	1.2793	1.5733	13745.919	11308.134	26437.234	3.482e+005*	0.482	49.503	2442.801
5	1965.22	2.3343	1.2951	1.5862	13646.033	11057.256	26084.652	3.476e+005*	0.512	48.624	2410.222
6	1965.01	2.3317	1.2912	1.5856	13675.402	11267.747	26114.639	3.496e+005*	0.466	48.972	2412.993
7	1964.81	2.3003	1.2596	1.5460	14048.877	11750.931	27254.281	3.541e+005*	0.439	50.251	2518.296
8	1964.60	2.3321	1.2987	1.5856	13667.567	11114.602	26107.355	3.489e+005*	0.498	48.784	2412.320
9	1964.60	2.3299	1.2763	1.5723	13693.309	11515.657	26419.051	3.449e+005*	0.464	49.980	2441.120
10	1964.59	2.3537	1.3189	1.6116	13418.060	11177.787	25389.367	3.447e+005*	0.469	48.491	2345.978
Average	1965.24	2.3321	1.2917	1.5820	13673.762	11259.975	26202.994	3.475e+005*	0.476	49.176	2421.157
Std. Dev.	0.707	0.015	0.019	0.019	180.929	236.157	532.952	3136.121	0.021	0.645	49.245
CV	0.036	0.658	1.494	1.190	1.323	2.097	2.034	0.902	4.369	1.313	2.034

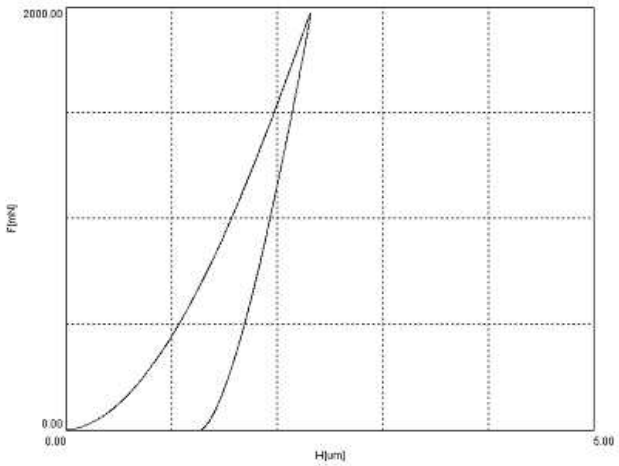
Iz prikazanih rezultata vidljivo je da aritmetička sredina izračunate Vickers tvrdoće iznosi 2421,157 HV sa standardnom devijacijom od 49,245 HV. Iznos devijacije je prihvatljiv, te iz toga zaključujemo da su uzorci adekvatno pripremljeni, a ispitivani materijal karakterizira homogena, sitnozrnata mikrostruktura posljedica čega je jednolikost tvrdoće ispitne površine. Prosječna vrijednost sile utiskivanja iznosi 1965mN, a dubina prodiranja indentora 2,33 μm što odgovara normi ispitivanja za metodu HV0,2.

Vrijednosti indentacijskog modula elastičnosti ne odgovaraju realnim vrijednostima. Aritmetička sredina izmjerenih vrijednosti iznosi oko 350 GPa, dok se realne vrijednosti kreću u rasponu 450-650 GPa za tvrde metale. Ipak treba naglasiti da indentacijski modul elastičnosti predstavlja reduciranu vrijednost koja kombinira modul elastičnosti materijala i modul elastičnosti indentora, a točnost proračuna reduciranog modula elastičnosti u modul elastičnosti, tema je budućih istraživanja.

Primjer otiska u uzorku oznake WC-5Co prikazan je na slici 2, a dijagram sila-dubina prodiranja *F-h* prikazan je na slici 3.



Slika 2. Otisak indentora WC-5Co



Slika 3. Dijagram F-h WC-5Co

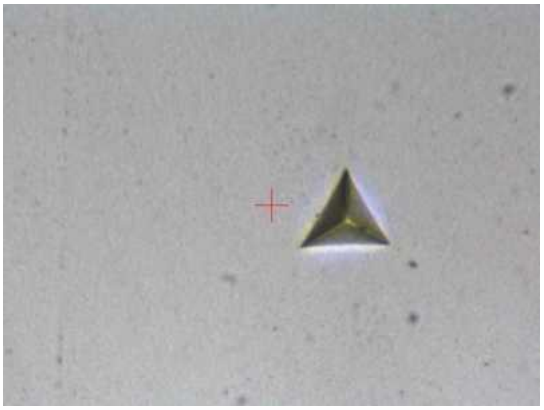
3.2 .WC-10Co

Rezultati ispitivanja uzorka WC-10Co su prikazani u Tablici 4.

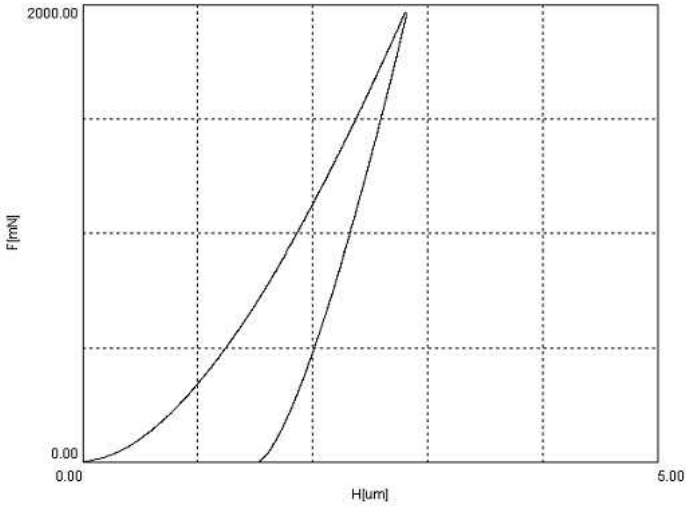
Tablica 4. Rezultati ispitivanja WC-10Co

SEQ	Fmax	hmax	hp	hr	HMT115	HMs	Hit	Eit	Cit	nit	HV*
	[mN]	[um]	[um]	[um]	[N/mm2]	[N/mm2]	[N/mm2]	[N/mm2]	[%]	[%]	
1	1965.39	2.9017	1.6041	1.9408	8831.718	6515.236	17243.688	1.975e+005*	0.637	48.728	1593.317
2	1963.94	2.8086	1.5159	1.8396	9419.743	7024.274	18911.859	2.066e+005*	0.546	50.494	1747.456
3	1963.94	2.8397	1.5586	1.8800	9214.612	6757.966	18238.441	2.050e+005*	0.500	49.730	1685.232
4	1963.74	2.7995	1.5107	1.8359	9480.269	7069.996	19002.008	2.085e+005*	0.524	50.658	1755.786
5	1963.94	2.8179	1.5318	1.8556	9358.046	7086.189	18654.662	2.066e+005*	0.545	50.322	1723.691
6	1965.81	2.7887	1.4917	1.8154	9563.921	7231.017	19357.938	2.086e+005*	0.524	51.292	1788.673
7	1966.84	2.8093	1.5280	1.8498	9429.266	7098.541	18798.605	2.086e+005*	0.549	50.346	1736.991
8	1965.19	2.8044	1.5218	1.8419	9454.437	7267.380	18911.498	2.084e+005*	0.542	50.633	1747.422
9	1966.64	2.8057	1.5263	1.8509	9452.709	7111.353	18797.852	2.096e+005*	0.551	50.153	1736.922
10	1965.19	2.8052	1.5249	1.8447	9448.989	7196.144	18870.350	2.088e+005*	0.501	50.337	1743.620
Average	1965.06	2.8181	1.5313	1.8555	9365.371	7035.810	18678.689	2.068e+005*	0.542	50.269	1725.911
Std. Dev.	1.148	0.032	0.031	0.034	208.109	230.727	576.717	3551.666	0.038	0.673	53.289

Iz prikazanih rezultata vidljivo je da aritmetička sredina izračunatih Vickers tvrdoća iznosi 1725,911 HV sa standardnom devijacijom u iznosu od 53,289 HV. Prosječna dubina prodiranja indentora iznosi 2,81 μm. Primjer otiska indentora u uzorku oznake WC-10Co prikazan je na slici 4, a dijagram *F-h* prikazan je na slici 5.



Slika 4. Otisak indentora na površini uzorka WC-10Co



Slika 5 - Dijagram F-h za WC-10Co

Modul elastičnosti materijala se izračunava iz kuta nagiba tangente krivulje rasterećenja. Iz dijagrama *F-h* vidljivo je kako nema prekida ni skokova linije rasterećenja već je kontinuirani pravac. Ovakav izgled dijagrama je dokaz pravilnog provedenog ispitivanja.

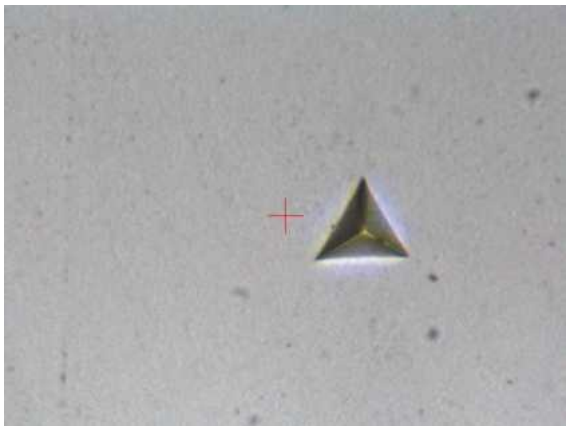
3.3. WC-15Co

Rezultati provedenog ispitivanja uzorka WC-15Co prikazani su u Tablici 5.

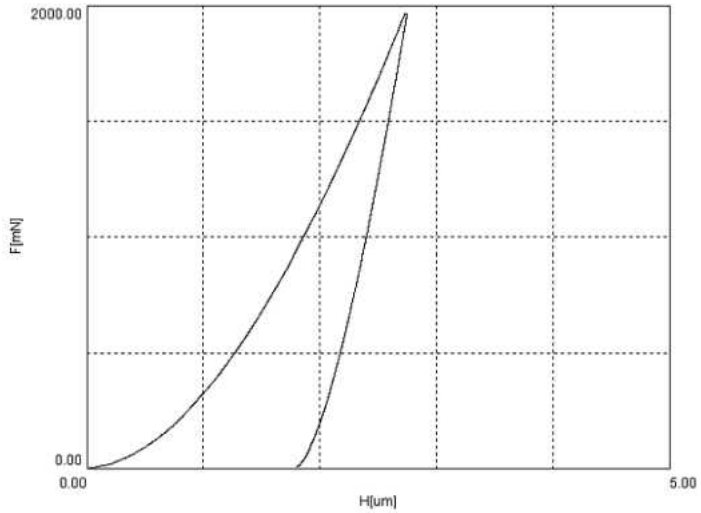
Tablica 5. Rezultati ispitivanja WC-15Co

SEQ	Fmax	hmax	hp	hr	HMT115	HMs	Hit	Eit	Cit	nit	HV*
	[mN]	[um]	[um]	[um]	[N/mm2]	[N/mm2]	[N/mm2]	[N/mm2]	[%]	[%]	
1	1964.57	2.7455	1.7995	2.0717	9861.428	8196.495	16338.948	2.941e+005*	0.590	38.189	1509.719
2	1964.57	2.7242	1.7459	2.0290	10016.143	8446.239	16898.133	2.889e+005*	0.562	39.330	1561.387
3	1966.02	2.7230	1.7476	2.0181	10032.277	8357.427	17041.406	2.857e+005*	0.559	39.935	1574.626
4	1964.57	2.7407	1.7745	2.0442	9895.598	8088.219	16662.188	2.858e+005*	0.588	39.079	1539.686
5	1964.36	2.7238	1.7441	2.0496	10018.120	8457.782	16662.607	2.988e+005*	0.545	39.271	1539.625
6	1964.57	2.7183	1.7410	2.0230	10059.435	8459.862	16990.188	2.901e+005*	0.567	39.190	1569.893
7	1964.57	2.7197	1.7400	2.0116	10048.921	8569.559	17117.305	2.848e+005*	0.528	40.223	1581.639
8	1966.02	2.7287	1.7395	2.0555	9990.144	8354.656	16592.629	2.986e+005*	0.586	39.420	1533.159
9	1964.57	2.7021	1.7155	1.9839	10180.727	8539.777	17518.273	2.838e+005*	0.533	40.805	1618.688
10	1965.81	2.7709	1.7972	2.0686	9686.959	8029.127	16290.056	2.792e+005*	0.620	38.940	1505.201
Average	1964.96	2.7297	1.7545	2.0355	9978.975	8349.914	16811.174	2.890e+005*	0.568	39.438	1553.352
Std. Dev.	0.686	0.019	0.027	0.028	134.986	186.279	376.078	6470.563	0.029	0.728	34.750
CV	0.035	0.688	1.545	1.353	1.353	2.231	2.237	2.239	5.074	1.846	2.237

Primjer otiska indentora u uzorku oznake WC-15Co prikazan je na slici 6, a dijagram F-h prikazan je na slici 7.



Slika 6. Otisak indentora, WC-15Co



Slika 7. Dijagram F-h, WC-15Co

Prilikom provođenja ispitivanja potrebno je prilagoditi odgovarajuću silu prodiranja indentora za svaki materijal posebno. Ukoliko sila ispitivanja nije odgovarajuća postoji mogućnosti pojave sink-in ili pile-up efekata. Analizom otiska indentacije prikazanih na slikama 2, 4 i 6 nije ustaovljena pojava “sink-in” ili “pile-up” efekta.

4. Zaključak

Na temelju provedenog ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- Najviše vrijednosti tvrdoće izmjerene su na uzorku WC-5Co dok su najniže vrijednosti tvrdoće izmjerene su na uzorku WC-15Co. Vrijednost tvrdoće uzorka WC-5Co iznosi 2421 HV, nakon njega slijedi uzorak WC-10Co s aritmetičkom sredinom Vickers tvrdoće od 1725HV te uzorak WC-15Co sa aritmetičkom sredinom Vickers tvrdoće od 1553 HV. Izmjerene vrijednosti tvrdoće dokazuju tvrdnju da porastom udjela Co dolazi do smanenja tvrdoće WC-Co tvrdih metala.
- Vrijednosti indentacijskog modula elastičnosti *E*it znatno su niže od, literaturno dostupnih vrijednosti modula elastičnostoi tvrdih metala, uz napomenu da indentacijski modul elastičnosti predstavlja reduciranu vrijednost koja kombinira modul elastičnosti materijala i modul elastičnosti indentora, a točnost proračuna reduciranog modula elastičnosti u modul elastičnosti, tema je budućih istraživanja.
- Otisci indentacije na sva tri uzorka pravilnog su oblika, bez pojave "sink-in" i "pile-up" efekata, dok je krivulje opterećenje i rasterećenja dijagrama *F-h* kontinuirane što dokazuje da tijekom ispitivanja nije došlo do vibracija i drugih utjecajnih fakotra koji bi mogli utjecati na izmjerene vrijednosti tvrdoće. Instrumentirana metoda utiskivanja primjenjiva je za određivanje mehaničkih svojstava nanostrukturiranih WC-Co tvrdih metala.

LITERATURA

[1] http://www.nanopartikel.info/en/nanoinfo/materials/tungsten-carbide-cobalt/material-information 09.07.2017.

[2] http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941816301805 09.07.2017.

[3] SHIMADZU Dynamic Ultra-micro Hardness Tester DUH-211/DUH-211S, Instruction Manual

[4] Španiček Đ; Kovačićek F: Materijali, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2000

[5] Franz M: Mehanička svojstva materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1998

ISPITIVANJE ČELIČNIH ODLJEVAKA ULTRAZVUČNOM METODOM

CASTING EXAMINATION BY USE OD ULTRASONIC METHOD

Edgar Korenjak[1], **Miroslav Omelić**[2]

[1] ZIT d.o.o., Rakitnica 2, HR-10000 ZAGREB, Hrvatska
[2] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva I brodogradnje, Ivana Lučića 5, HR-10000 ZAGREB, Hrvatska

Sažetak

U ovom radu prikazana je problematika ispitivanja čeličnih odljevaka G18NiMoCr3.6 legiranih s Ni, Mo i Cr, lijevanih u pješčane kalupe, a nakon provedene toplinske obrade normalizacijskog žarenja, ultrazvučnom metodom, konvencionalnom (CV) tehnikom odjeka prema normi HRN EN 12680-1, višepretvorničkom (PA) tehnikom i prema specifičnim zahtjevima Naručitelja. Ispitivanja su provođena nakon provedenih ispitivanja od strane proizvođača, s ciljem nadzora kontrole kvalitete odljevaka tzv. „nosačima satelita“ odnosno dijelovima koji služe kao nosači reduktorske kutije na podizanje i spušanje naftnih platformi.

Ključne riječi: *čelični odljevak, ultrazvučna metoda, višepretvornička tehnika, kontrola kvalitete odljevaka*

Abstract

This paper presents problems during ultrasonic inspection of steel castings G18NiMoCr3.6 alloyed with Ni, Mo and Cr, casted in sand molds, and after an annealing heat treatment by use of conventional (CV) ultrasonic technique and phased-array (PA) technike in acordance with standard HRN EN 12680-1 and specific customer requirements. The UT inspections were conducted after UT inspections by the manufacturer, in order to re-inspect the quality control of castings, so called, "satellite carriers" or areas that serve as carriers geared boxes to raise and descent oil platforms.

Keywords*: steel casting, ultrasonic method, phased array technique, quality control of castings*

Corresponding author: Name Surname, e-mail address

1. ZAHTJEVI ZA ISPITIVANJE

Naručitelj je definirao kriterije prihvatljivosti za ultrazvučno ispitivanje čeličnih odljevaka sukladno normi HRN EN 12680-1:

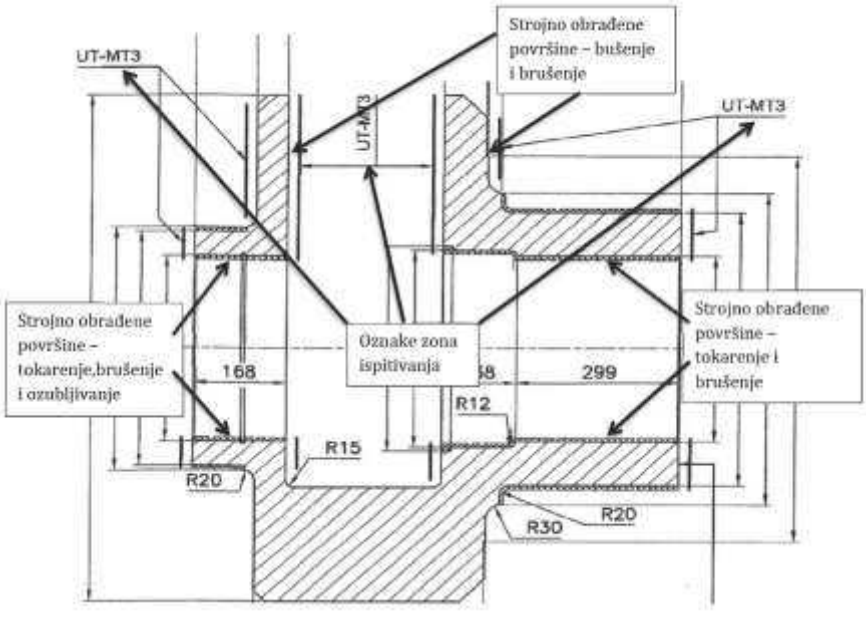
1. **UT-MT1** - tablica 1, razina prihvatljivosti 1 - ϕ3 mm FBH (disk reflektor - FBH)
   - za zonu jezgre odljevka
   - za zonu oboda odljevka
2. **UT-MT3** - specifični zahtjev Naručitelja prema tablici 1, razina prihvatljivosti 1 - ϕ1,5 mm FBH (disk reflektor - FBH)
   - i za zonu jezgre i za obodnu zonu odljevka.
   Ovaj specifični zahtjev definiran je od strane Naručitelja jer se ta područja odljevka kasnije strojno obrađuju bušenjem, tokarenjem, ozubljivanjem i brušenjem, pa je zato zahtijevan viši kriterij kvalitete.

Na nacrtu odljevka dostavljenog od Naručitelja prikazane su zone ispitivanja i vidljivo je kako postoje jasno definirane zone koje se strojno obrađuju nakon lijevanja tokarenjem do 8 mm dubine (slika 1). Postavljeni zahtjevi su predstavljali dosta veliki izazov prilikom odabiranja sustava za UT ispitivanje, jer se određene ljevačke nepravilnosti mogu pojaviti na samoj granici između strojno obrađene površine i neobrađenog dijela odljevka. Takve nepravilnosti je svakako trebalo detektirati i izvršiti popravak žlijebljenjem i naknadnim zavarivanjam i brušenjem.

Nepravilnost koja je bilo kojim parametrom bila veća od propisanih u kriteriju prihvatljivosti morao se popraviti u samoj tvornici.

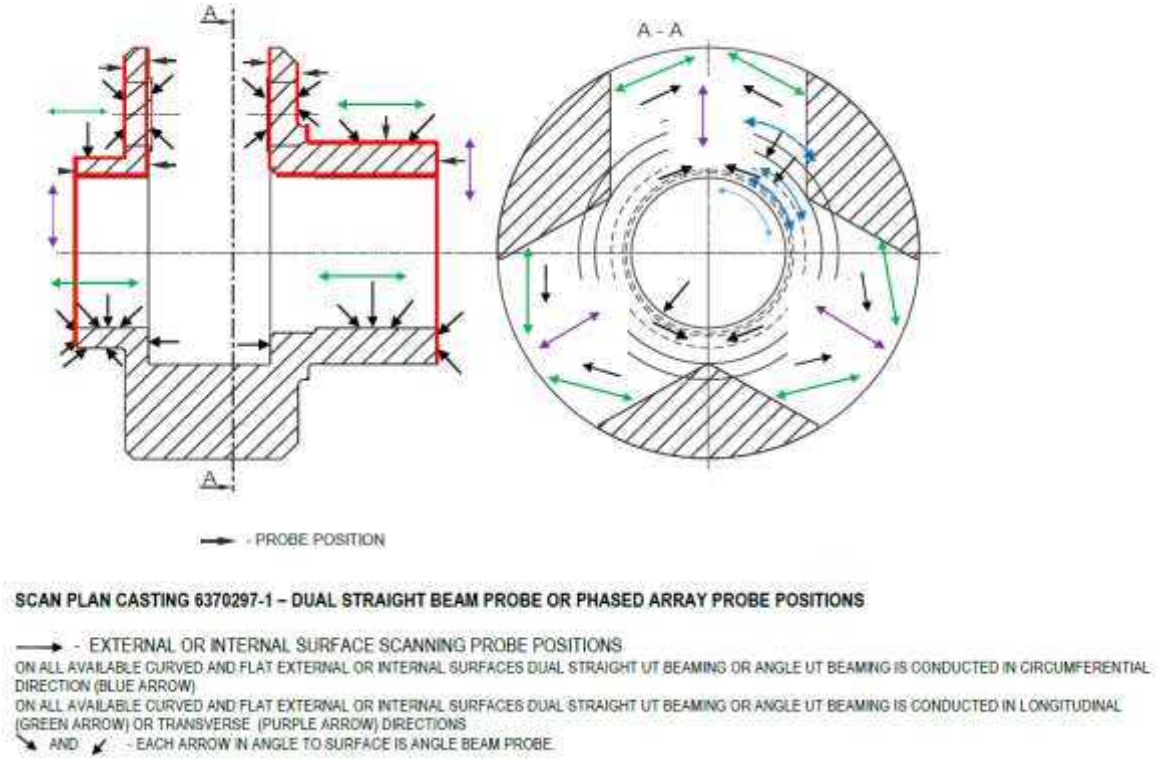
Reparatura čeličnih odljevaka provodila se upotrebom grafitnih elektroda žlijebljenjem i brušenjem. Reparaturno zavarivanje provodilo se poluautomatskim MAG postupkom nakon obaveznog predgrijavanja površine.

Nakon provedene reparature čeličnog odljevka popravljene površine su obrušene te se ponovilo ispitivanje magnetnom i ultrazvučnom metodom.



Slika1: Kontaktne površine i površine na kojima se provodi kasnije strojna obrada

Na osnovu dostavljenog nacrta sa definiranim zonama ispitivanja napravljen je detaljan sken plan čeličnog odljevka sa definiranim mjestima skaniranja ravnim i kutnim sonda sa točno određenim položajima i pomacima sondi, a koji je prikazan na slici 2.



Slika2: Prikaz plana skeniranja čeličnog odljevka ravnim i kutnim sondama

2. ISPITNA OPREMA I PRIBOR

Prilikom odabira UT sustava odabran je digitalni ultrazvučni uređaj GE PHASOR XS 16/64, koji ima mogućnost rada s konvencionalnim (CV) i višepretvorničkim (PA) ultrazvučnim sondama.

Obzirom na vrstu materijala koju je trebalo ispitati (čelični lijev) odabrana je konvencionalna dvostruka ravna ultrazvučna sonda proizvođača General Electric (GE) oznake SEB2, promjera pretvornika ϕ24 mm i nazivne frekvencije 2 MHz, te dvostruka kutna ultrazvučna sonda proizvođača GE VS60 veličine pretvornika 8×9 mm i nazivne frekvencije 4 MHz.

Razlog za odabir dvostrukih ravnih i kutnih sondi za konvencionalno ispitivanje je bolja lateralna razlučivost, povoljniji odnos signal-šum (razlika > 12 dB), a što je upućivalo na moguću bolju detekciju ljevačkih nepravilnosti blizu kontaktne površine.

Za ispitivanje višepretvorničkom (PA) tehnikom odabrane su višepretvorničke ultrazvučne sonde proizvođača General Electric (GE). Pri ispitivanju je korištena ravna sonda B2S PA16, nazivne frekvencije 2 MHz, kutna sonda MWB4PA16 TD, nazivne frekvencije 4 MHz, te ravna sonda oznake PA-4M16E0.5P nazivne frekvencije 4 MHz s klinom oznake VKPA 8/16. Sve korištene PA sonde sadržavale su 16 pretvornika.

2.1 Pripreme za ispitivanje, podešavanje UT sustava

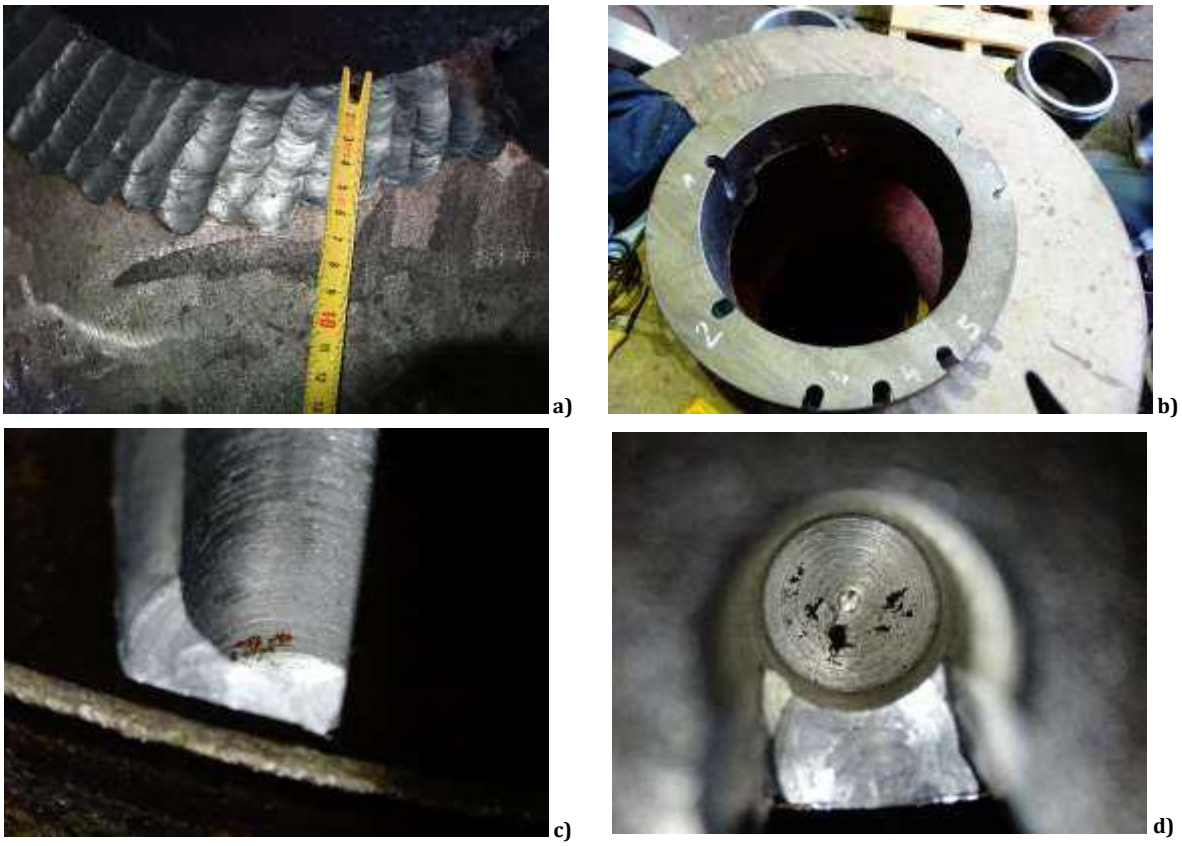
Prije ispitivanja površina je bila grubo obrađena tokarenjem i grubo obrušena kako bi se postiglo dobro nalijeganje sonde na kontaktnu površinu.

Podešavanje osjetljivosti UT sustava (CV i/ili PA) provedeno je na baždarnim blokovima koji su izrađeni od istog materijala kao i ispitivani čelični odljevci.

Kao tehnika za procjenu veličine nepravilnosti odabrana je DGS tehnika, a tehnika pada amplitude za 6 dB je odabrana za određivanje uvjetne duljine nepravilnosti.

2.2 Primjeri ispitnih nalaza

Na sljedećim fotografijama dat je prikaz nepravilnosti koje su detektirane ultrazvučnom metodom, žlijebljene ugljenom elektrodom ili glodane do definirane dubine te vizualno pregledane.



Slika 3: Prikaz različitih nepravilnosti detektiranih UT metodom
a) znatna poroznost u kritičnom području (moguće otvaranje strojnom obradom)
b, c, d) pozicije na kojima je glodanjem "otvorena" nepravilnost



a)

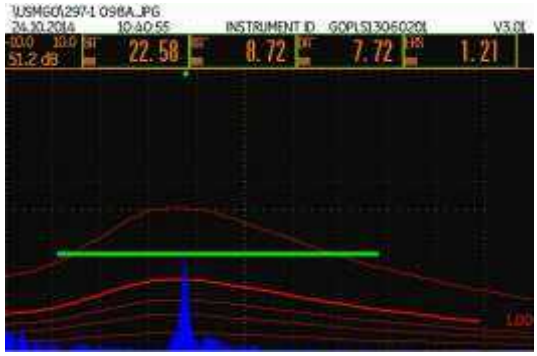


b)

Slika 4: Prikaz različitih nepravilnosti detektiranih UT ili VT metodom
a) podpovršinska indikacija linijskog karaktera (pukotina)
nakon žlijebljenja grafitnom elektrodom
b) vizualno detektirana neprilnost linijskog karaktera (pukotina)



a)

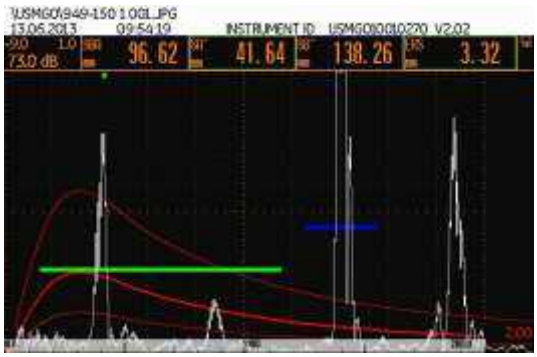


b)

Slika 5: Prikaz nepravilnosti detektirane kutnom CV sondom
a) pozicija nepravilnosti
b) pripadajući A-prikaz (očitana dubina DA = 7,72 mm)



a)



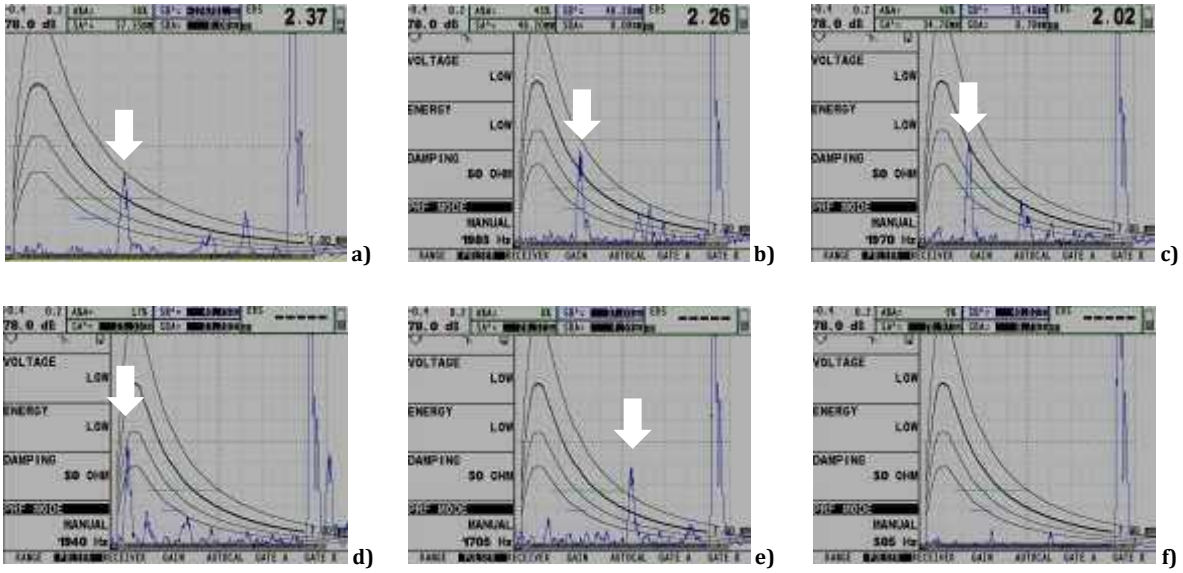
b)

Slika 6: Prikaz nepravilnosti detektirane dvostrukom CV sondom
a) pozicija nepravilnosti
b) pripadajući A-prikaz (očitana dubina SA = 41,64 mm, ERS = 3,32 mm)

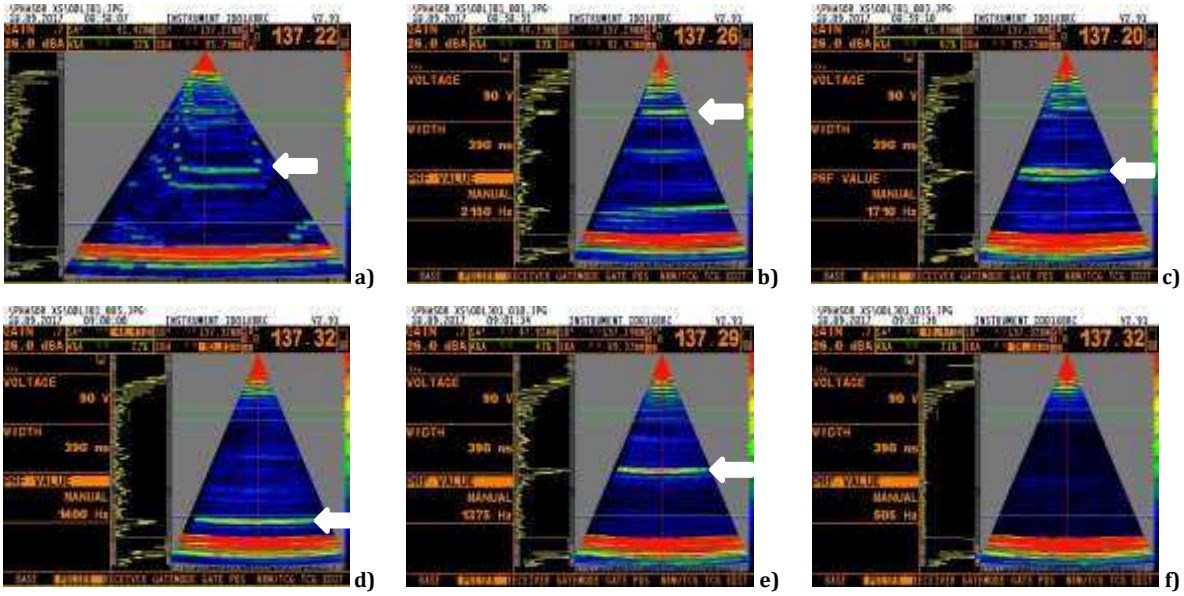
2.3 Problematika ispitivanja

Tijekom pripreme za ispitivanje uočeno je da je učestalost okidanja pobudnog impulsa (*pulse repetition ferquency - PRF*) kritičan parametar jer se, ako nije ispravno odabran i podešen, mogu javiti signali značajnih amplituda, a koje se zatim vrlo lako protumači kao "stvarne" nepravilnosti. Ovaj efekt se javlja bez obzira na odabir sustava, konvencionalni ili višepretvornički.

Na slikama 6 i 7 dati su prikazi za konvencionalni i višepretvornički sustav pri čemu je varirana vrijednost učestalosti okidanja (PRF).



Slika 6: Prikaz promjene vrijednosti PRF - CV tehnika
a) 2000 Hz b) 1850 Hz c) 1870 Hz d) 1840 Hz d) 1705 Hz e) 505 Hz



Slika 6: Prikaz promjene vrijednosti PRF - PA tehnika
a) 2180 Hz b) 2150 Hz c) 1710 Hz d) 1400 Hz d) 1375 Hz e) 505 Hz

Na gornjim slikama vidljiva je amplituda "signala" koja, kako se mijenja učestalost okidanja pobudnog impulsa, "putuje" po ekranu. Takav signal, ako nije dobro odabrana vrijednost učestalosti okidanja (ako je previsoke vrijednosti) može dovesti do pogrešne interpretacije i odbacivanja dobrog izratka.

3. ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazan je kratak osvrt na mogućnosti (i moguće probleme) ultrazvučnog ispitivanja čeličnog lijeva G18NiCrMo3.6 s dvostrukim ravnim i kutim sondama u konvencionaloj tehnici i ravnim i kutnim sondama u višepretvorničkoj tehnici s ciljem detekcije ljevačkih nepravilnosti nastalih nakon lijevanja i toplinske obrade normalizacijskog žarenja.

Oba odabrana sustava za UT ispitivanje u mogućnosti su detektirati nepravilnosti sukladno postavljenim zahtjevima od strane Naručitelja. Cijena koštanja ispitivanja s višepretvorničkom tehnikom nešto je veća zbog više nabavne cijene sondi, bržeg trošenja klinova i veće vjerovatnosti oštećivanja sonde. S obzirom na mogućnosti podešavanja, višepretvornička tehnika nudi optimalno podešavanje potrebnih kuteva za ispitivanje.

Vrijednost učestalosti okidanja pobudnog impulsa (PRF) je vrlo kritičan parametar, bez obzira s kojom tehnikom se provodi ispitivanje (CV ili PA). Preporuka je vrijednost PRF postaviti na ≤ 500 Hz, kako bi se izbjegle amplitude signala koje će stvarati smetnje pri ispitivanju ili ih se može pogrešno interpretirati kao (nepostojeće) nepravilnosti.

REFERENCE

[1] Meyers J., Ultrasonic "wrap around" and the display of misleading ultrasonic reflections when testing large cross-section forgings, Materials Matter, December 2013

[2] Büchler J, Berke M, Applications in ultrasonic testing using improved signal processing method, NDT.net, October 2002, Vol.7, No.10.

[3] https://www.echopedia.org/wiki/The_principle_of_ultrasound, pregled 20.07.2017.

[4] https://en.wikipedia.org/wiki/Pulse_repetition_frequency, pregled 20.07.2017.

MJERNE KARAKTERISTIKE BAKRENIH REFERENTNIH PLOČICA TVRDOĆE PO VICKERSU

METROLOGICAL CHARACTERISTICS COPPER REFERENCE VICKERS HARDNESS BLOCKS

Matija Pisk[1], **Tamara Aleksandrov Fabijanić**[1] , **Matija Sakoman**[1]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, I. Lučića 5, 10000 Zagreb

[2] University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, I. Lučića 5, 10000 Zagreb

Sažetak

U radu su istražene mjeriteljske karakteristike referentne pločice tvrdoće po Vickersu izrađene od bakrene legure. Jedan od nedostataka bakrenih legura jest promjena tvrdoće tijekom vremena kao posljedica starenja materijala i zaostala naprezanja pa je valjanost takvih pločica gotovo dvostruko niža od onih izrađenih od čelika. Ispitivanja su provedena na referentnom etalonu Vickers tvrdoće, a za potrebe istraživanja korištena je komercijalno dostupna, umjerena referentna pločica Vickers tvrdoće vrijednosti tvrdoće 191,3±3,93 HV5. Ispitana je jednolikost tvrdoće na temelju dvadeset otisaka raspoređenih jednoliko preko cijele referentne površine. Referentni otisci izmjereni su na referentnom etalonu tvrdoće u svrhu usporedbe referentnih vrijednosti dijagonala otisaka sa izmjerenim vrijednostima dijagonala nastalih prilikom ispitivanja jednolikosti tvroće. Na temelju provedenih mjerenja doneseni su zaključci o mjeriteljskim karakteristikama referentnih pločica tvrdoće od bakrene legure.

Ključne riječi: *referentne pločice tvrdoće po Vikersu, jednolikost tvrdoće, postojojanost tvrdoće, bakrena legura*

Abstract

In this paper metrological characteristics of Vickers referent hardness block made from Copper alloy were investigated. One of the deficiency of copper alloys is the effect of change in the hardness values over time, as a result of material aging and residual stresses, so the validity of such reference blocks is almost twice lower then those made of steel. The tests were performed on a Vickers reference hardness tester, and for the purpose of this research, a commercially available, calibrated reference Vickers block with a hardness value of 191,3±3,93 HV5 was used. Hardness uniformity based on twenty indentations distributed equally across the entire reference surface was tested. Diagonal values of referent indentations were measured for comparison with the new diagonal values during hardness uniformity tests on a reference hardness tester. Based on the conducted measurements, conclusions on the metrological characteristics of the reference Copper hardness block were made.

Keywords: Vickers referent hardness blocks, hardness uniformity, hardness stability, copper alloy

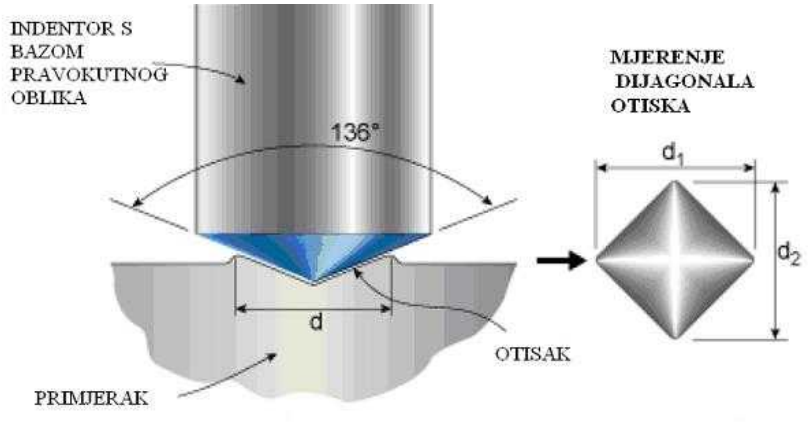
Matija Pisk, matijapisk@yahoo.com

1. UVOD

Današnja industrija i znanost oslanja se na postupke mjerenje tvrdoće u cilju dobivanja informacija o potrebnim svojstvima materijala. Tvrdoća po svojoj definiciji predstavlja otpornost materijala na prodiranje drugog, znatno tvrđeg materijala. U cilju umjeravanja tvrdomjera i osiguravanja mjerne sljedivosti, koriste se referentne pločice tvrdoće. Referentne pločice tvrdoće bitan su i neizostavan dio lanca mjerne sljedivosti za mjernu veličinu tvrdoća [1]. Njihova kvaliteta direktno utječe na mjernu nesigurnost mjerenja tvrdoće [1]. U ovom znanstvenom radu ispitana je jednolikost i postojanost tvrdoće referentne pločice.

1.1 Vickerskova metoda mjerenja tvrdoće

Vickersova metoda obilježila je značajan iskorak u postupku mjerenja tvrdoće budući da je omogućila mjerenje i najtvrđih materijala primjenom dijamantnog indentora umjesto kaljenih čelika kao i optimiranjem geometrije istoga. Indentor je napravljen u obliku četverostrane piramide s kutem između stranica od 136^0. Ovakav kut daje vrijednosti tvrdoće neovisne o primjenjenoj sili u makropodručju što omogućuje mjerenje tvrdoće najtvrđih i najmekših materijala. Utiskivanjem indentora u materijalu ostaje otisak kvadratarnog oblika. Mjerenjem dijagonala Vickersova otiska pomoću matematičkog izraza (1) određuju se vrijednosti tvrdoće. U svrhu ovog znanstvenog rada upotrebljavala se Vickersova metoda čiji je princip prikazan slikom 1.



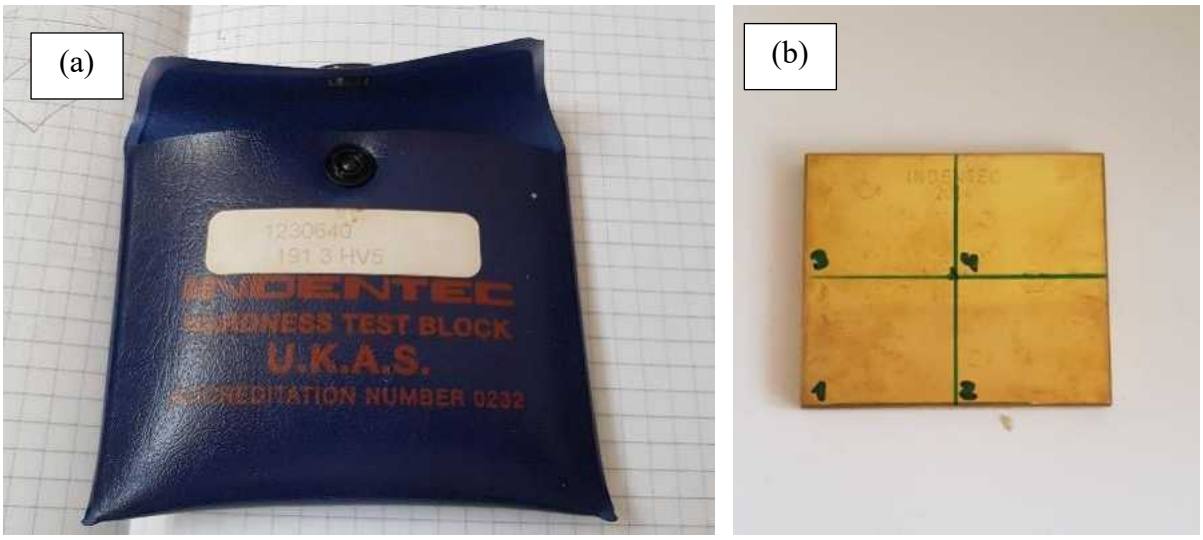
Slika 1. Vickersova metoda mjerenja tvrdoće [1]

$$HV = \frac{F*0{,}189}{d^2} \qquad (1)$$

2. MATERIJALI I METODE

2.1 Ispitni uzorak – Materijali i svojstva

Mjedi su legure bakra s cinkom, izvrsnih svojstva i raznovrsne primjene. Za potrebe ispitivanja korištena je referentna pločica Vickers tvrdoće od mjedi proizvođača Indentec Hardness Testing Machines Ltd. Pločica je proizvedena 2014. godine. Pločica je umjerena u Laboratoriju za umjeravanje iste tvrtke, u standardnim uvjetima (23^0C± 5^0C). Tvrdoća je izmjerena na uređaju koji zadovoljava zahtjeve norme HRN EN ISO 6507-3:2005 kao i normu ASTM E384-11. Mjerna sljedivost osigurana je do međunarodnog etalona za Vickers mjerne uređaje u Physicalishe Techniche Bundesanstalt PTB-u. U svrhu ispitivanja jednolikosti tvrdoće, ispitna površina tj. referentna pločica tvrdoće proizvođača INDENTEC oznaka prikazanih slikom 2a podijeljena je na 4 jednaka kvadranta (slika 2 b).



Slika 2. Referetna pločica Vickers tvrdoće

a) Pakiranje i deklaracija proizvođača

b) podjela ispitne površine

Referentne vrijednosti tvrdoće dobivene u laboratoriju proizvođača prikazani su u tablici 1 i 2.

Tablica 1 – Referentne vrijednosti tvrdoće [2]

Br. otiska	Dijagonala 1, mm	Dijagonala 2, mm	Sred.vr. mm	Tvrdoća HV
1	0.2212	0.2214	0.2213	**189.4**
2	0.2212	0.2214	0.2213	**189.4**
3	0.2219	0.2190	0.2195	**192.7**
4	0.2172	0.2190	0.2181	**195.0**
5	0.2220	0.2198	0.2209	**190.1**

Tablica 2 – Mjeriteljske karakteristike pločice [2]

Srednja vrijednost tvrdoće	191.3 HV5
Najveća vrijednost	195.0 HV5
Najmanja vrijednost	189.4 HV5
Neravnomjernost	5.60 HV5
Mjerna nesigurnost	3.93 HV5
Faktor pokrivenosti	2.07

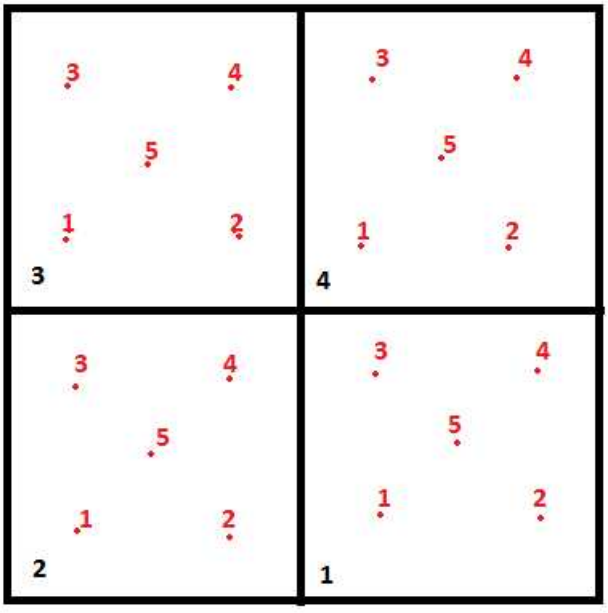
Preporuka proizvođača je ograničenje uporabe pločice u svrhu umjeravanja tvrdomjera na 5 godina.

2.2. Ispitivanje tvrdoće

U postupku ispitivanja tvrdoće korišten je referentni etalon Vickers tvrdoće proizvođača Indentec (slika 3) koji uz optički mikroskop također koristi i računalni program za izračun tvrdoće. Linije kojiima se označavaju vrhovi Vickersova otiska se pozicioniraju ručno, unoseći pogrešku operatera u krajnji rezultat mjerenja. Na svakom od 4 kvadranta referentne pločice (slika 2 i 4) provedeno je 7 mjerenja. U svakom kvadrantu odbačena su 2 mjerenja koja su najviše odstupala. U nastavku rada rezultati su obrađeni numerički i grafički.



Slika 3. Tvrdomjer Indentec



Slika 4 : Podjela pločice i lokacije indentacije

2.3. Dopuštena nedjednolikost tvrdoće referentnih pločica po Vickersu

Dopuštena jednolikost tvrdoće referentnih pločica tvrdoće sukadno normi HRN EN ISO 6507-3:2005 te ASTM E384-11 prikazana je u tablici 3.

Tablica 3: Nejednolikost tvrdoće referentnih pločica po Vickersu [3]

Tvrdoća etalonske pločice	Maksimalna dopuštena nejednolikost tvrdoće, U_{rel}, %		
	<HV 0,2	≤HV 0,2 do ≤HV 5	HV 5 do HV 100
≤ 225 HV [a]	4,0 ili 0,001 mm[b]	3,0	2,0
> 225 HV		2,0	1,0
[a] Za vrijednosti tvrdoće <150 HV maksimalna dopuštena nejednolikost tvrdoće može iznositi 8% ili 0,001 mm. [b] Koja je vrijednost veća.			

Jednolikost/nejednolikost tvrdoće, *U*, predstavlja razliku maksimalne i minimalne srednje vrijednosti izmjerenih dijagonala otisaka i određena je za svaku podjelu na temelju matematičkog izraza (2):

$$U = d5 - d1, \text{ mm} \quad (2)$$

Gdje je; d5 maksimalna srednja vrijednost izmjerene dijagonale; d1 minimalna srednja vrijednost izmjerene dijagonale.

Jednolikost/nejednolikost tvrdoće, U_{rel}, izražena u postocima, predstavlja omjer nejednolikosti tvrdoće *U* i srednje vrijednosti izmjerenih dijagonala i određena je za svaku podjelu na temelju matememetičkog izraza (3)

$$Urel = \frac{100\ x\ (d5-d1)}{d}, \quad (3)$$

Gdje je; d - srednja vrijednost izmjerenih dijagonala. (4)

$$d = \frac{d1+d2+d3+d4+d5}{5}, \text{ mm} \quad (4)$$

Pogreška točnosti E_{rel} računa se prema sljedećoj formuli (5)

$$Erel = \frac{HV_{SR_{KV}} - HVref}{HVref}, \% \quad (5)$$

Gdje je $HV_{sr(kv)}$ – srednja vrijednost tvrdoće pojedinog kvadranta; HV_{ref} – referenta tvrdoća.

Na temelju izračunatih vrijednosti jednolikosti tvrdoće doneseni su zaključci zadovoljava li referentna pločica tvrdoće propisane vrijednosti. Vrijednosti jednolikosti predstavljaju jednu od ulaznih veličina za proračun mjerne nesigurnosti pločica, a u konačnici i mjerenja tvrdoće.

3. EKSPERIMENTALNI DIO RADA

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablicama 4 - 7.

Tablica 4 – Rezultati ispitivanja u 1. kvadrantu

d1,mm	d2,mm	dsr,mm	dsrednje,mm	izračunata HV	HVsr.	pogreška, HV	Erel.,%
0,21900	0,22210	0,22055		190,6			
0,22220	0,21710	0,21965		192,1			
0,22310	0,22040	0,22175	**0,22045**	188,5	**190,7**	**-0,6**	**0,288**
0,22130	0,22010	0,22070		190,3			
0,21960	0,21960	0,21960		192,2			

Tablica 5 - Rezultati ispitivanja u 2. kvadrantu

d1,mm	d2,mm	dsr,mm	dsrednje,mm	izračunata HV	HVsr.	pogreška, HV	Erel.,%
0,22262	0,22130	0,22196		188,2			
0,22400	0,22330	0,22365		185,3			
0,21980	0,21830	0,21905	**0,22120**	193,2	**189,5**	**-1,8**	**0,952**
0,22320	0,21620	0,21970		192,0			
0,22390	0,21940	0,22165		188,7			

Tablica 6 - Rezultati ispitivanja u 3. kvadrantu

d1,mm	d2,mm	dsr,mm	dsrednje,mm	izračunata HV	HVsr.	pogreška, HV	Erel.,%
0,22340	0,21800	0,22070		190,3			
0,21670	0,22190	0,21930		192,7			
0,22070	0,21670	0,21870	**0,21987**	193,8	**191,8**	**0,5**	**0,242**
0,22120	0,21710	0,21915		193,0			
0,22340	0,21960	0,22150		188,9			

Tablica 7 - Rezultati ispitivanja u 4. kvadrantu

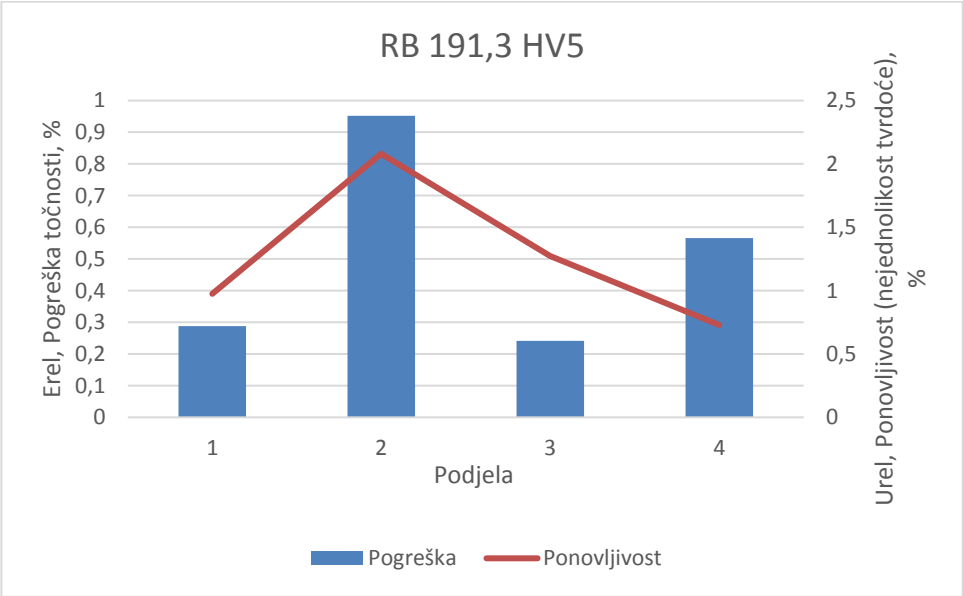
d1,mm	d2,mm	dsr,mm	dsrednje,mm	izračunata HV	HVsr.	pogreška, HV	Erel.,%
0,22120	0,21740	0,21930		192,7			
0,22070	0,21660	0,21865		193,9			
0,22210	0,21840	0,22025	**0,21951**	191,1	**192,4**	**1,1**	**0,566**
0,22390	0,21650	0,22020		191,2			
0,22010	0,21820	0,21915		193,0			

U tablici 8 prikazane su srednje vrijednosti tvrdoće pojedinog kvadranta na referentnoj pločici, kao i srednja vrijednost tvrdoće cijele pločice.

Tablica 8. Srednja vrijednost tvrdoće po kvadrantu

Podjela	Kvadrant 1	Kvadrant 2	Kvadrant 3	Kvadrant 4	HV_AVG
HVsr., HV5	190,7	189,5	191,8	192,4	191,9

Grafički prikaz pogreške točnosti i ponovljivost prikazani su na Slici 5.



Slika 5. Odnos pogreške točnosti i ponovljivosti

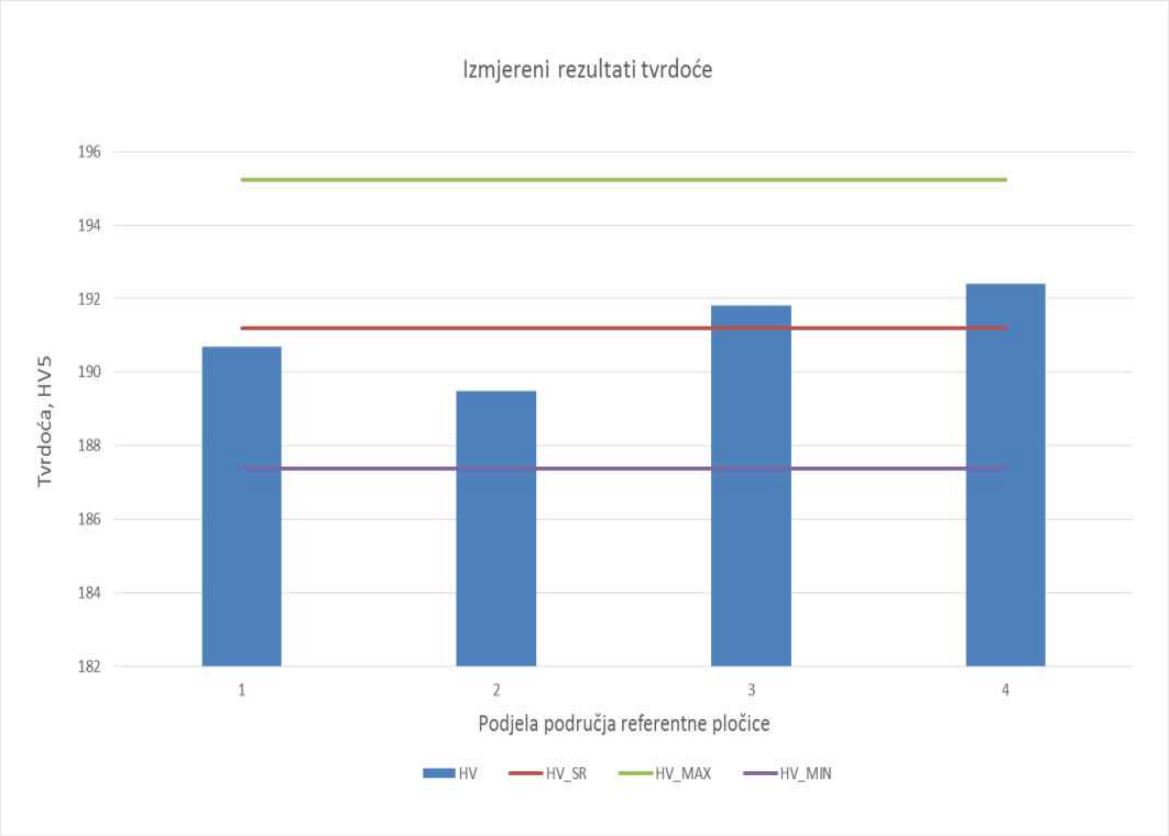
U tablici 9 prikazane su vrijednosti nejednolikosti tvrdoće za svaki kvadrant.

Tablica 9. Nejednolikost tvrdoće svake po kvadrantu

Podjela	Kvadrant 1	Kvadrant 2	Kvadrant 3	Kvadrant 4
U_{rel}, %	0,975	2,08	1,273	0,729

Na slici 6 prikazane su sljedeće vrijednosti:

- Srednje vrijednosti tvrdoće po svakom od četiri kvadranta podjele na pločici: (HV)
- Vrijednosti tvrdoće u rasponu 191,3 ± 3,93 HV5, propisane od strane proizvođača: HV_MIN - (187,37 HV5) i HV_MAX - (195,23 HV5)
- Srednja vrijednost tvrdoća svih 20 indentacija na referentnoj pločici: HV_SR - (191,1 HV5)



Slika 6. Raspon izmjerenih tvrdoće

4. ZAKLJUČAK:

Na temelju provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- Aritmetičke sredine izmjerenih tvrdoća svake od podjela kreču se u rasponu 191,3 ±3,93 HV5 i nalaze se unutar nesigurnosti umjeravanja referentne pločice određene od strane proizvodača.
- Nejednolikost tvrdoće *U*rel svake od podjela zadovoljava zahtijeve norme HRN EN ISO 6507-3 i manja je od 3%.
- Nema značajnijih rasipanja rezultata između podjela.
- Referentna pločica Vickers tvrdoće još uvijek je prikladna za korištenje, odnosno za daljnje umjeravanje tvrdomjera.

LITERATURA:

[1] Aleksandrov Fabijanić T., "Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije Praha", Doktorski rad, FSB, Zagreb 2014. (Tablica 3., Slika 1.)

[2] Certificate of Calibration issued by Indentec Hardness Testing Macihines LTD, Certificate Number VEO5697, 15-Jan-2014 (Tablica 1 i 2)

[3] NORMA: HRN EN ISO 6507-3:2005

POLIMERNI KOMPOZITI ZA OPLATU NATJECATELJSKIH MOTOCIKALA

POLYMER COMPOSITES IN RACING MOTORCYCLE BODYWORK

Jelena Petruša, Irena Žmak

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

Sažetak

Kompozitni materijali danas predstavljaju najmodernije materijale kao alternativa konvencionalnim konstrukcijskim materijalima. Posjeduju iznimno dobra mehanička svojstva kao što su visoka specifična čvrstoća i specifična krutost. Iz tog razloga sve se više koriste u područjima sporta, pa se od polimernih kompozita izrađuju oplate natjecateljskih motocikala. Kriteriji koji se postavljaju na materijal oplate iznimno su visoki pa materijali koji se koriste moraju imati najbolja svojstva. U radu su opisani materijali i tehnologije korištene u proizvodnji dijelova oplate natjecateljskih motocikala. Također u ovom radu su izrađeni ispitni uzorci polimernih kompozitnih materijala ojačanih različitim ojačanjima, te su provedena ispitivanja mehaničkih svojstava. Svrha ovog rada je upoznavanje tehnologija izrade suvremenih kompozitnih materijala i određivanje utjecaja različitih vrsta ojačanja na mehanička svojstava polimernih kompozita.

Ključne riječi: *kompozitni materijali, polimerni kompoziti, staklena vlakna, ugljična vlakna, oplata natjecateljskih motocikala, mehanička svojstva*

Abstract

Composite materials represent the current state of the art materials which serve as an alternative to conventional construction materials. They have great mechanical properties such as the high tensile strength and specific stiffness. Therefore, their application in different sports is increasing. This is also true for motorcycle racing where most of the bodyworks are made out of polymer composite materials. Requirement levels are set high so the materials in use need to have the best possible properties. In this paper the materials and production techniques used in producing racing motorcycle bodyworks are presented. Also in this paper test samples reinforced with different kind s of reinforcement materials have been made. Tests of mechanical properties were performed. The purpose of the paper is to study the composite materials production processes and to determine the influence of the applied reinforcement on the mechanical properties of the polymer composite materials.

Keywords*: composite materials, polymer composite, glass fibers, carbon fiber, racing motorcycles bodyworks, mechanical properties*

Corresponding author: Jelena Petruša, jelena.petrusa@stud.fsb.hr

ADHEZIJA SILIKONA NA PLAZMOM TRETIRANU PIEZOKERAMIKU

SILICONE ADHESION ON THE PLASMA TREATED PIEZO CERAMICS

Anamarija Sambolek[1], **Marijana Majić Renjo**[1], **Ozren Majer**[2]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, I. Lučića 5, 10000 Zagreb, Hrvatska
[2] Selk d.d., Kolodvorska 27, 44320 Kutina, Hrvatska

Sažetak

U radu je prikazan utjecaj tretiranja površine piezokeramike plazmom argona na adheziju dvokomponentne silikonske mase pri različitim parametrima, provođenjem destruktivnih testova. U preliminarnom nizu eksperimenata ispitan je utjecaj tretiranja površine uzoraka piezokeramike plazmom argona prema parametrima u preporuci proizvođača. Destruktivan test se provodio na uzorcima tretiranim i netretiranim plazmom. Kako bi se skratilo vrijeme potrebno za tretiranje površine piezokeramike, u drugom nizu eksperimenata uzorci su tretirani plazmom argona uz promjenu sljedećih parametara: snaga generatora, tlak plina te vrijeme tretiranja površine. Na površine tretirane plazmom nanesen je sloj dvokomponentne silikonske mase. Iz dobivenih rezultata određeni su optimalni parametri tretiranja površine uzoraka piezokeramike plazmom argona – oni pri kojima je postignuta najbolja adhezija silikona. U usporedbi s preporukom proizvođača uređaja, proces tretiranja skraćen je na pola.

Ključne riječi: *Keramika, piezo, plazma, adhezija, injektor*

Abstract

This paper describes the effect of surface treatment of piezoceramics with argon plasma on the adhesion of two-component silicone under various parameters, determined by destructive tests. The influence of surface treatment with argon plasma, according to the manufacturer's recommendation, on the piezoceramics samples was tested in the preliminary experiments. The destructive tests were conducted on both group of samples – the ones treated with plasma and the non-treated ones. In another series of experiments, the piezoceramic samples were treated with argon plasma while changing the generator's power, the gas pressure and the surface treatment duration, in order to reduce the time required for the surface treatment. A layer of two-component silicone sealant was applied on the plasma treated surface. According to the results, the parameters of the optimal surface treatment – those that achieved the best adhesion of silicone – were determined. Thus, the optimal duration of the surface treatment was reduced by almost half when compared to the initial duration recommended by the device manufacturer.

Keywords*: Ceramics, piezo, plasma, adhesion, injector*

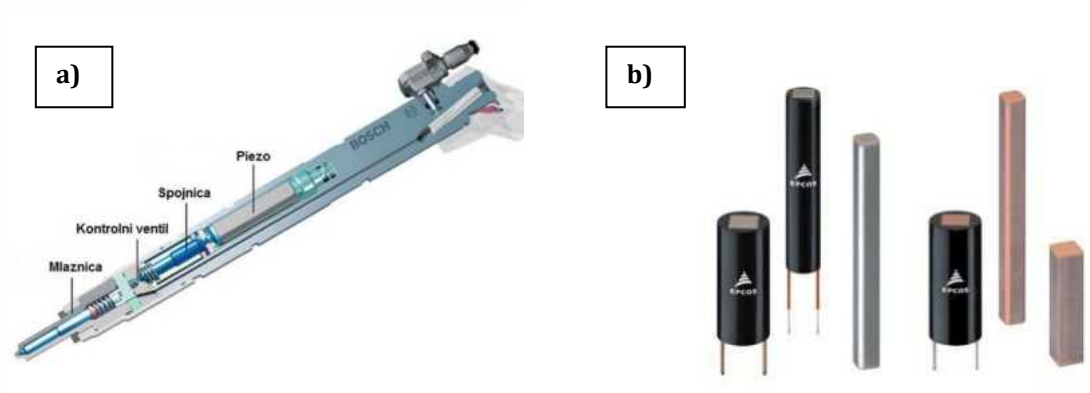
Corresponding author: Anamarija Sambolek, as189049@gmail.com

1. UVOD

Piezoelektrični efekt (grč. *piezo* – tlačiti, gurati) je pojava stvaranja električnog naboja na površini nekih tvari prilikom njihove mehaničke deformacije i obrnuto (pojava mehaničke deformacije pod utjecajem električnog naboja). Pod pojmom piezoelektričnosti podrazumijeva se linearna elektro-mehanička interakcija između mehaničkih i električnih stanja kristala. Za opažanje piezoelektričnog efekta nužno je da se piezoelektrični materijal ponaša kao dielektrik, odn. materijal koji je loš vodič elektriciteta, tako da može podnijeti znatan električni napon pri čemu primijenjeno električno polje dovodi samo do pomaka naboja, ali ne i do njegovog toka. Djelovanjem električnog polja na dielektrični materijal dolazi do električne polarizacije, tj. odvajanja centra pozitivnog i negativnog naboja. Polarizacija uzrokuje korisno ponašanje, kao što je pretvorba mehaničke energije u električnu (tzv. *direktni piezoelektrični efekt*) koja se temelji na promjeni polarizacije dielektričnog materijala pod djelovanjem naprezanja, dok mehanizam pretvorbe električne energije u mehaničku (tzv. *inverzni piezoelektrični efekt*) uključuje interakciju između primijenjenog električnog polja i dielektričnog materijala, što kao posljedicu dovodi do promjene dimenzija [1-3].

Common-rail dizelski sustav Bosch CRS3-25 ima u sebi ugrađen prvi Bosch piezoelektrični injektor za osobna vozila koji radi pri tlaku ubrizgavanja od 2500 bara. Višim tlakom ubrizgavanja novi piezoelektrični modeli iz Boscha svrstavaju se u sam vrh tehnološkog razvitka [1,4,5].

Zbog velikih brzina i visokih tlakova prilikom ubrizgavanja goriva u motor, izrada piezoelektričnog komada tehnološki je vrlo zahtjevna. Današnja tehnologija izrade piezoelektričnog komada uključuje ispiranje komada u agresivnim otapalima. Kako bi se ta tehnologija unaprijedila te ispiranje komada izbacilo iz upotrebe, unutar ovog istraživanja proveden je eksperiment tretiranja piezoelektričnih uzoraka plazmom argona u svrhu čišćenja površine prije pasivacije komada dvokomponentnom silikonskom masom [1].



Slika 1: a) Piezoelektrični injektor [6], **b)** Piezoaktor [7]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rada proveden je unutar tvrtke SELK d.d. u Kutini. Cilj ovog istraživanja bio je ostvariti odličnu adheziju piezokeramike i dvokomponentne silikonske mase (silikon A). Prilikom rada piezoaktora unutar injektora (slika 1a), dolazi do vrlo brzog stezanja i otpuštanja piezokomada zbog piezoelektričnog efekta. Ako adhezija nije dobra, dolazi do velikog trenja aktivnog dijela keramike (elektroda) sa silikonom. Pritom se silikon razmazuje, spaja elektrode i uzrokuje kratki spoj [1].

Jedan od načina poboljšanja površine piezokeramike je tretiranje plazmom argona, pri čemu se uklanja tanki sloj nečistoća. Kako bi se utvrdio utjecaj plazme na površinu piezokeramike, provedena su preliminarna ispitivanja na dvije skupine uzoraka: tretirani i netretirani plazmom prema parametrima u preporuci proizvođača: 80 % snage generatora, tlak plina unutar komore od 0,20 mbar, te trajanje procesa 30 minuta [1]. Tretiranje uzoraka piezokeramike plazmom argona provedeno je na uređaju *Diener TETRA-30*, proizvođača Diener electronic GmbH + Co. KG, Njemačka (slika 2).

Nakon tretiranja plazmom, komadi su pasivirani dvokomponentnom silikonskom masom (silikon A). Pasiviranje komada služi za zaštitu aktivne strane elektroda od kratkog spoja, a provodi se prevlačenjem dviju strana piezokomada dvokomponentnom silikonskom masom (silikon A). Nakon toga se komadi piezokeramike zalijevaju dvokomponentnom silikonskom masom (silikon B), kako bi poprimili jedinstveni oblik (slika 1b). Nakon zalijevanja, komadi se stavljaju u peć na otvrdnjavanje.

Adhezija silikona A i površine piezokeramike ispitana je destruktivnim testovima. Testovi su provedeni na pasiviranim komadima piezokeramike koji su bili tretirani i netretirani plazmom argona. Test se provodio podjednakim zarezivanjem silikona B na komadima piezokeramike s dviju strana, te se otkidao silikon B sa silikona A i analizirali su se rezultati [1].



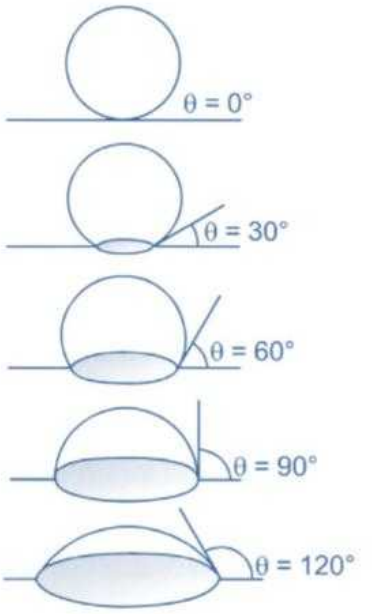
Slika 2: Uređaj za tretiranje uzoraka piezokeramike plazmom argona *Diener TETRA-30*

Silikon A se na netretiranim uzorcima odvajao od površine uzoraka piezokeramike, dok se na uzorcima koji su tretirani plazmom argona nije odvajao čime su se dobili prvi vidljivi rezultati utjecaja plazme argona. Preliminarna ispitivanja pokazala su da uzorci tretirani plazmom argona imaju mnogo bolju adheziju silikonske mase i površine keramike piezokomada od komada koji nisu tretirani plazmom [1].

2.1. Mjerenje kontaktnog kuta kvašenja

Kvašenje je fizikalna pojava uvjetovana smanjenjem sila površinske napetosti. Tekućina kvasi čvrsto tijelo samo ako dolazi do smanjenja površinske napetosti. Ukoliko tekućina smanjuje nekompezirane površinske sile, ona se razlije po površini nastojeći zauzeti što veću površinu jer time smanjuje svoju površinsku napetost, kao i površinsku napetost čvrstog tijela. Kapljica kapljevine na ravnoj krutoj površini može se razliti preko površine ili preostati kao kapljica na površini i zatvarati određeni kut s površinom kako je prikazano na slici 3 [1,8,9].

Kut θ, tj. kut koji čini tangenta na rub kapi iz trojne točke (čvrsto – tekuće – plinovito) naziva se kontaktni kut kvašenja (slika 3). Mjera za kvašenje čvrste površine je kosinus kontaktnog kuta (cos θ) [1,8].



Slika 3: Kontaktni kut između kapljice i krutine [9]

Po obliku koji zauzimaju kapi tekućine na površini čvrste tvari, može se zaključiti o kojem stupnju kvašenja se radi. Površine koje s kapljicom vode tvore kontaktni kut veći od 90° smatraju se hidrofilnim, tj. kvašenje je dobro. Površine koje s kapljicom vode tvore kontaktni kut manji od 90° smatraju se hidrofobnima što znači da je kvašenje loše [1,8].

Specifična energija površine može se podijeliti na članove za nepolarne (γ_d – disperzijske sile) i polarne (γ_p – polarne sile) interakcije kako je prikazano na slici 4 i 5.

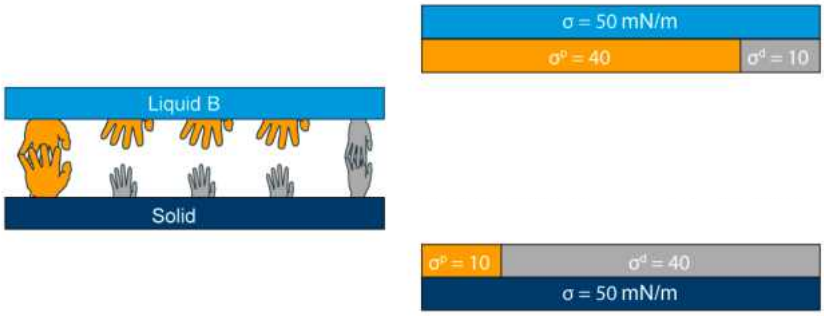
U kontaktu kapljevine i krutine dva se člana moraju uzeti kao aditivna. Određivanje energije površine može biti problematično. Jedan od načina je mjerenje kontaktnog kuta koji zatvara krutina s kapljevinama homologne serije kojima se smanjuje napetost površine, međutim ako se mjeri serijom polarnih i nepolarnih kapljevina, vrijednosti se razlikuju. Razlog tome je što kondenzirana faza sadrži različite energijske članove [1,9]:

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_p \quad (1)$$

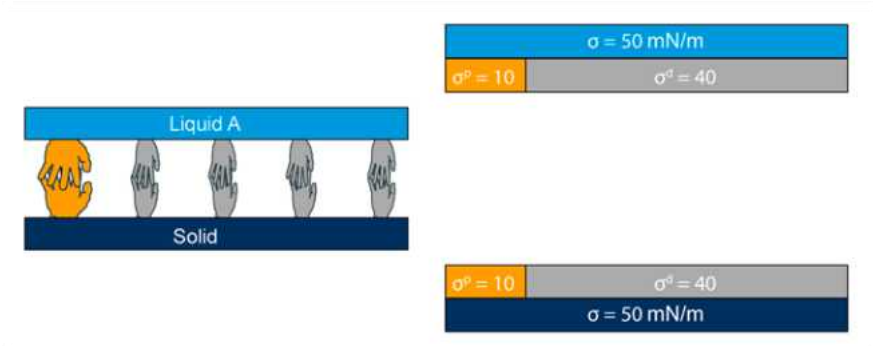
γ_d – član disperzijskih sila

γ_p – član polarnih sila

Iz prikazanih slika se tako vidi primjer dobre i loše adhezije dobivene različitim načinima mjerenja. Prvi prikaz (slika 4) prikazuje jednake vrijednosti ukupnih energija površine, dok je adhezija loša upravo zbog različitih vrijednosti energijskih članova (disperzijskih i polarnih sila). Kod drugog prikaza (slika 5) se vidi primjer dobre adhezije gdje je vrijednost energijskih članova podjednaka [1].

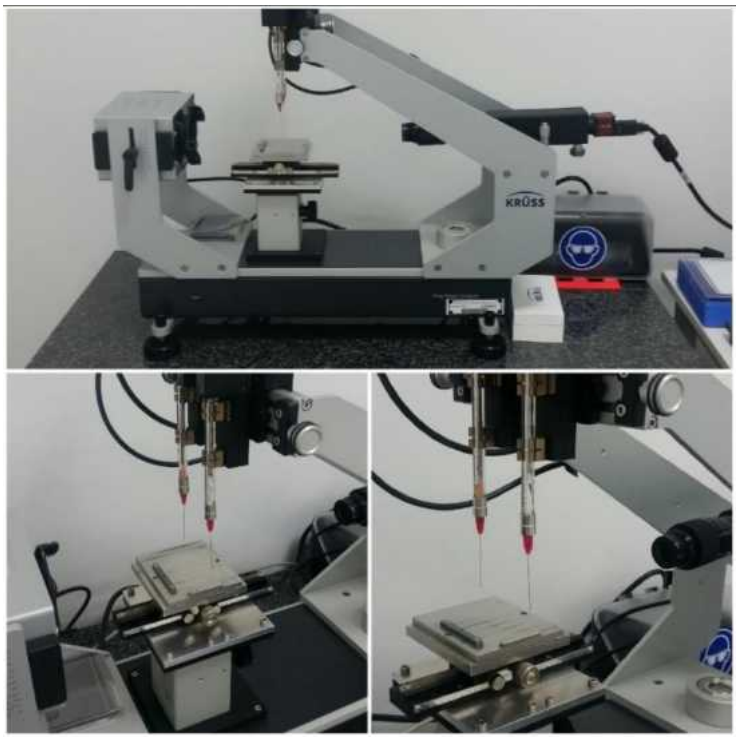


Slika 4: Loša adhezija [10]



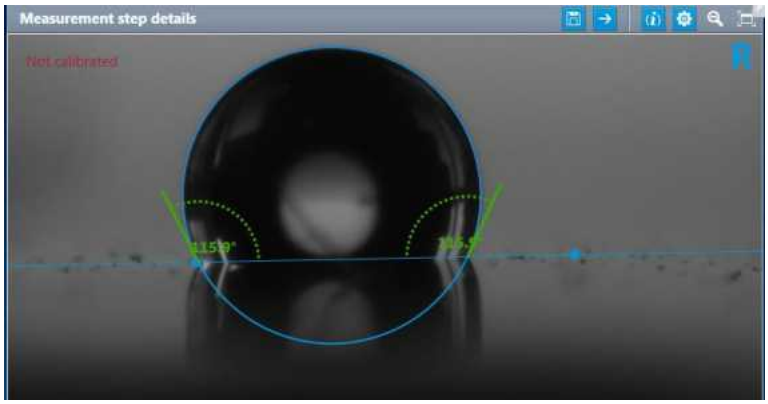
Slika 5: Dobra adhezija [10]

Slobodna površinska energija određena je mjerenjem kontaktnih kutova na uređaju *Krüss DSA25S* proizvođača KRÜSS GmbH, Njemačka (slika 6). Mjerenja su provedena pri 27 °C uporabom polarne kapljevine – destilirane vode i nepolarne kapljevine – dijodmetana. Volumen kapi bio je 2 µl. Slobodne energije višekomponentne silikonske mase (silikon A) i piezokeramike izračunate su Owens-Wendtovim modelom [1,11].

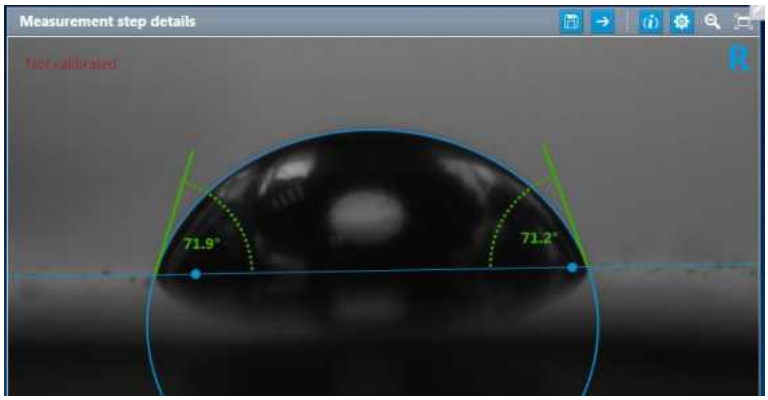


Slika 6: *Krüss DSA25S* – uređaj za mjerenje kontaktnog kuta

Kako bi se odredila slobodna površinska energija piezokeramike, najprije su izmjerene vrijednosti slobodne površinske energije dvokomponentne silikonske mase (silikon A) metodom mjerenja kuta kvašenja s dvije različite kapljevine (slika 7 i 8), za različito vrijeme otvrdnjavanja (15, 30 i 60 min) pri temperaturi 80 °C [1].

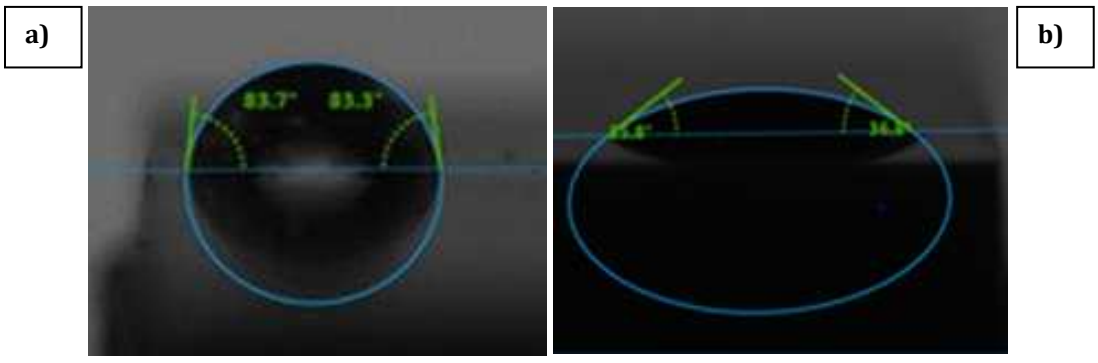


Slika 7: Mjerenje kontaktnog kuta dvokomponentne silikonske mase (silikon A) polarnom kapljevinom (destilirana voda)



Slika 8: Mjerenje kontaktnog kuta dvokomponentne silikonske mase (silikon A) nepolarnom kapljevinom (dijodmetan)

Obzirom da je u preliminarnim ispitivanjima, prema preporuci proizvođača uređaja, trajanje tretiranja površine plazmom bilo 30 min, što je oduzimalo previše vremena, proveden je drugi niz eksperimenata u svrhu skraćenja vremena. Uzorci su tretirani plazmom argona, pri čemu se mijenjala snaga generatora (30, 60 i 90 %), tlak plina (0,20; 0,33 i 0,45 mbar) i vrijeme tretiranja površine (5, 18 i 30 min). Svim uzorcima je prije i nakon tretiranja površine plazmom pri različitim uvjetima određena energija površine metodom mjerenja kuta kvašenja s dvije različite kapljevine. Uređaj (slika 6) radi uz pomoć programa, koji snimajući kapljicu vode, mjeri promjene kuta ukupno 20 s, te izračunava rezultate. Uređaj određuje srednju vrijednost energije površine prema Owens-Wendtovom modelu koji računa razliku između vrijednosti kutova dobivenih destiliranom vodom i kutova dobivenih dijodmetanom, te posebno vrijednosti energijskih članova (disperzijskih i polarnih sila). Nakon prvog mjerenja kontaktnog kuta, uzorci su tretirani plazmom argona, nakon čega je slijedilo drugo mjerenje kontaktnog kuta. Dobiveni rezultati (slika 9b) ukazivali su na veliko kvašenje površine nakon tretiranja uzoraka plazmom argona čime su još jednom potvrđeni rezultati preliminarnih ispitivanja [1].



Slika 9: Kontaktni kut: **a)** prije tretiranja površine piezokeramike plazmom argona, izmjeren pomoću nepolarne kapljevine - dijodmetan, b) nakon tretiranja površine piezokeramike plazmom argona, izmjeren pomoću nepolarne kapljevine – dijodmetan

Sljedeći korak u drugom nizu eksperimenata bio je u potpunosti jednak kao i kod preliminarnih ispitivanja. U što kraćem vremenskom periodu tretirane komade trebalo

je pasivirati dvokomponentnom silikonskom masom (silikon A). Pasiviranje je provedeno ručno. Pasivirani uzorci su otvrdnjavani u visokotemperaturnim pećima za otvrdnjavanje, nakon čega su hlađeni u posebnom uređaju. Na takvim ohlađenim uzorcima provedeno je, kao i u preliminarnim ispitivanjima, zalijevanje dvokomponentnom silikonskom masom (silikon B) da poprime jedinstveni oblik (slika 1b), te su provedeni destruktivni testovi podjednakim zarezivanjem silikona A na komadima piezokeramike s dviju strana, nakon čega se otkidao silikon B sa silikona A i analizirali su se dobiveni rezultati [1].

3. REZULTATI

Kako bi se odredila slobodna energija površine piezokeramike, najprije su izmjerene vrijednosti slobodne energije površine dvokomponentne silikonske mase u različitim uvjetima otvrdnjavanja, metodom mjerenja kuta kvašenja s dvije različite kapljevine (polarnom kapljevinom – destiliranom vodom i s nepolarnom kapljevinom – dijodmetanom). Dobiveni rezultati su prikazani u tablici 1. Iz rezultata se može uočiti da su vrijednosti slobodnih površinskih energija dvokomponentne silikonske mase približno jednake nakon 15 i 60 min otvrdnjavanja. Budući da se specifična energija površine može podijeliti na energijske članove za nepolarne (disperzijske sile) i članove za polarne (polarne sile) interakcije, dobiveni rezultati pokazuju da su vrijednosti energijskih članova s disperzijskim silama približno jednake. Vidljivo je da se nakon 15 min postiže određena vrijednost disperzijskih sila koja ostaje približno konstantna, dok se vrijednosti energijskih članova s polarnim silama znatno mijenjaju.

Tablica 1: Kontaktni kutovi (θ) ispitnih kapljevina (voda i dijodmetan), i slobodne površinske energije (γ) i njihove disperzijske (γ^d) i polarne (γ^p) komponente dvokomponentne silikonske mase (silikon A)

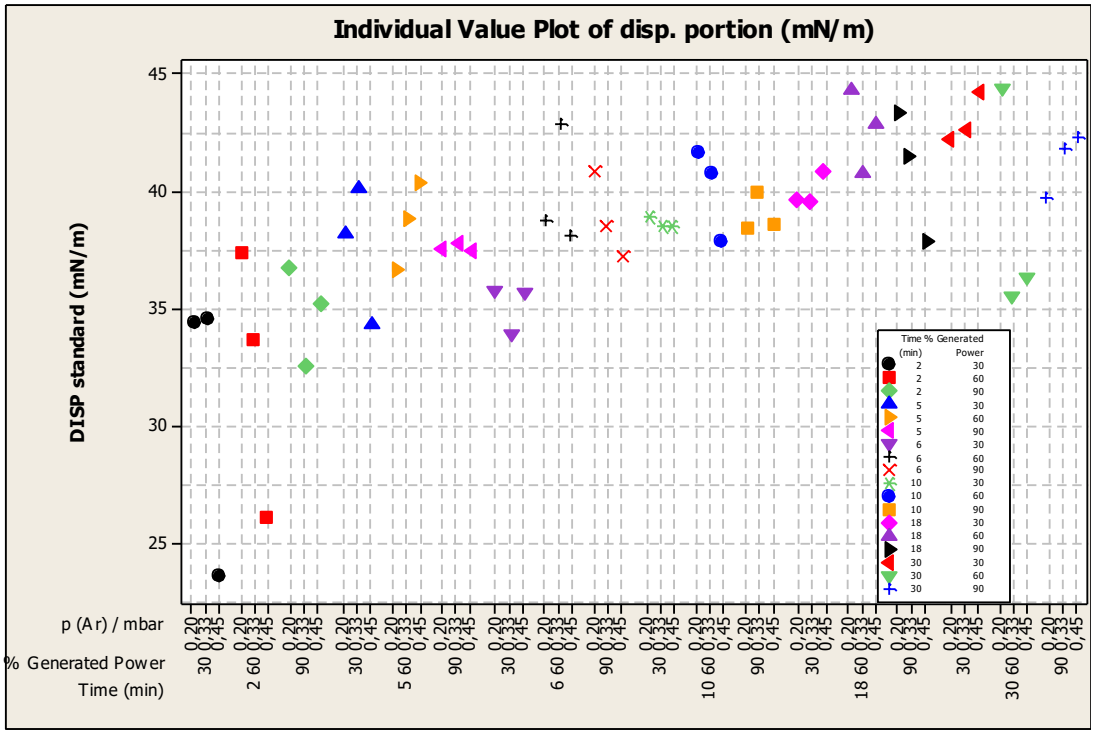
Uzorak / uvjeti otvrdnjavanja	Kontaktni kutovi θ, °		Slobodna površinska energija		
	voda	dijodmetan	γ, mN/m	γ^d, mN/m	γ^p, mN/m
1 / 15 min, 80 °C	115,9°	71,9°	13,72	12,59	1,13
2 / 30 min, 80 °C	120,4°	76,7°	15,58	15,55	0,03
3 / 60 min, 80 °C	115,3°	71,2°	13,49	11,26	2,23

Nakon određivanja slobodne energije površine dvokomponentne silikonske mase, izmjerene su vrijednosti slobodne energije površine na 54 uzorka piezokeramike. Vrijednosti su izmjerene pri različitim uvjetima tretiranja površine piezokeramike plazmom argona. Površina je tretirana pri sljedećim uvjetima:

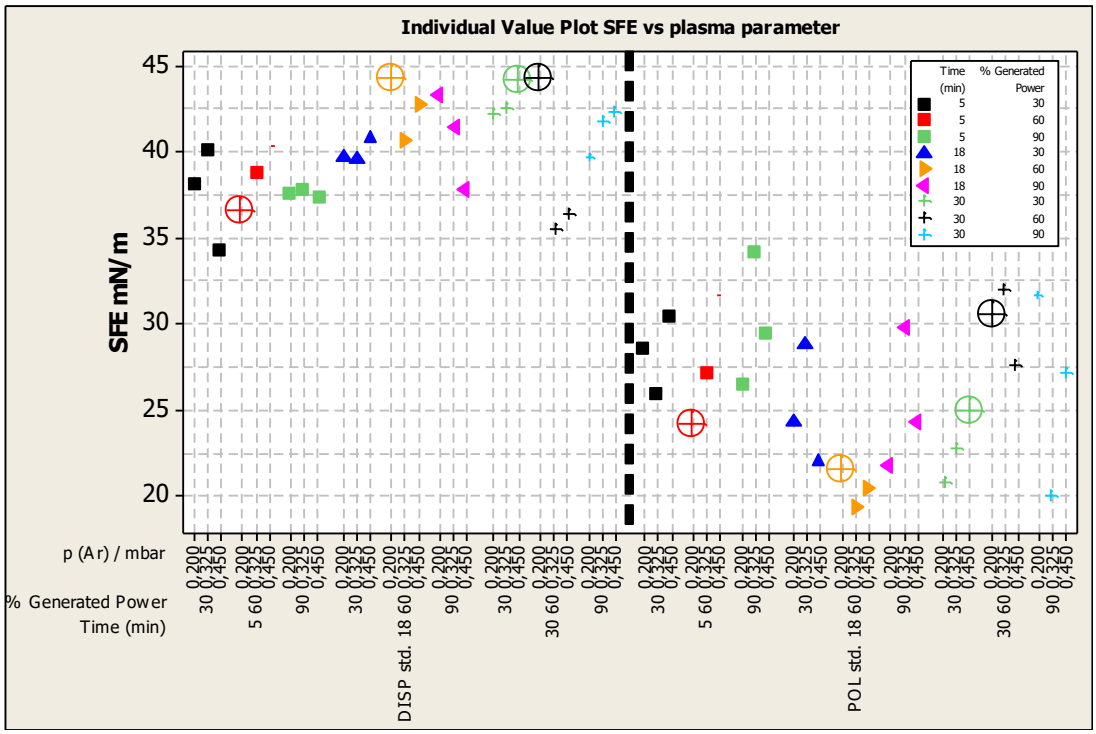
- snaga generatora (30, 60 i 90 %)
- tlak plina (0,20; 0,33 i 0,45 mbar)
- vrijeme tretiranja površine (5, 18 i 30 min).

Nakon tretiranja površine piezokeramike plazmom argona u gore navedenim uvjetima izmjerena je slobodna energija površine piezokeramike mjerenjem kontaktnog kuta s dvije različite kapljevine (polarnom kapljevinom – destiliranom vodom i s nepolarnom kapljevinom – dijodmetanom). Dobiveni rezultati su statistički obrađeni primjenom programa *Minitab 16*. Na slici 10 prikazane su vrijednosti energijskih članova s

disperzijskim silama. Na slici 11 prikazana je usporedba vrijednosti energijskih članova s disperzijskim i polarnim silama pri različitim uvjetima tretiranja površine piezokeramike.



Slika 10: Dobivene vrijednosti energijskih članova s disperzijskim silama (os y – vrijednost energijskih članova s disperzijskim silama; os x – tlak plina argona, snaga generatora, vrijeme tretiranja površine)



Slika 11: Usporedba vrijednosti energijskih članova s disperzijskim (lijevi dio dijagrama) i polarnim silama (desni dio dijagrama) pri različitim uvjetima tretiranja površine piezokeramike

Iz dobivenih rezultata određeni su uvjeti pri kojima je postignuta najbolja adhezija silikona obzirom na parametre tretiranja površine uzoraka piezokeramike plazmom argona. Kombinacija parametara koja se u 75 % dobivenih rezultata pokazala najboljom bila je: snaga generatora od 60 %, tlak plina od 0,20 mbar. Vrijeme tretiranja površine uzoraka koje se pokazalo dovoljnim iznosilo je 18 min, čime se gotovo upola smanjio početni (prema preporuci proizvođača uređaja) proces tretiranja od 30 min.

4. ZAKLJUČAK

U radu je prikazan utjecaj tretiranja površine piezokeramike plazmom argona na adheziju dvokomponentne silikonske mase pri različitim parametrima (snaga generatora, tlak plina i vrijeme tretiranja površine uzoraka), provođenjem destruktivnih testova na uzorcima piezokeramike. Uzorci piezokeramike tretirani su plazmom argona, pri čemu se mijenjala snaga generatora (30, 60 i 90 %), tlak plina (0,20; 0,33 i 0,45 mbar) i vrijeme tretiranja površine (5, 18 i 30 min).

Iz dobivenih rezultata, na temelju provedenih ispitivanja, kombinacija parametara koja je u 75 % dobivenih rezultata pokazala najbolju adheziju dvokomponentne silikonske mase i piezokeramike iznosila je snagu generatora od 60 %, tlak plina od 0,20 mbar te vrijeme tretiranja površine uzoraka 18 min, što je u usporedbi s početnih 30 min, gotovo upola smanjilo početni (prema preporuci proizvođača uređaja) proces tretiranja. Time je ostvaren početni cilj ovog istraživanja, a to je bilo postizanje ušteda u skladu s načelima *lean* proizvodnje koja se u SELK d.d. provodi već dugi niz godina.

Zahvala:

Posebno hvala tvrtki SELK d.d. u Kutini na financiranju i prilici koju su mi na ovaj način pružili, kao i na ukazanom povjerenju u ostvarivanju ovog rada. Također, želimo zahvaliti prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na pomoći u tumačenju rezultata.

LITERATURA

[1] A. Sambolek, *Utjecaj tretiranja površine piezo keramike plazmom na adheziju silikona*, završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016

[2] V. Đerek, *Piezoelektrični efekt*, seminar iz Opće fizike III, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2002.

[3] D. Ćorić, *Piezokeramike*, prezentacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

[4] D. Kindy, *Razvoj dizelskog motora i Bosch common-rail sustava za izravno ubrizgavanje - od klimavog početka do široke prihvaćenosti i osjetnog smanjenja emisije NOx*, 2015., http://automania.20minuta.hr/art/razvoj_dizelskog_motora_i_bosch_common_rail_sustava_za_izravno_ubrizgavanje, [Preuzeto: 15.5.2017.]

[5] DVK, *Viši tlak ubrizgavanja štedi gorivo i povećava učinkovitost i okretni moment - Common-rail dizelski sustav za osobna vozila bliske budućnosti radit će s tlakom ubrizgavanja od 2000 do 2500 bara*, 2013., http://automania.20minuta.hr/art/bosch_compact_vishi_tlak_u_dizelskim_motorima_poveava_uchinkovitost, [Preuzeto: 15.5.2017.]

[6] *Bosch Diesel Injection – Dieseltech*, fotografija, http://www.trucktrend.com/how-to/engine/0703dp-bosch-diesel-injection-system/#photo-15, [Preuzeto: 15.5.2017.]

[7] Selk d.d., Proizvodi – PIEZO, http://www.selk.hr/Proizvodi/Piezo/tabid/108/language/hr-HR/Default.aspx, [Preuzeto: 15.5.2017.]

[8] M. Leskovac, *Površinske pojave*, prezentacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb, 2015.

[9] M. Leskovac, *Površine i međupovršine - Koloidni sustavi,* prezentacija, Zagreb, 2013./2014.

[10] I. Jagušt, *Optimizing plasma treatment process*, Selk, Kutina

[11] D. K. Owens, R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13 (1969) 1741.

ULTRASONIC THICKNES MEASUREMENT OF THE AIRCRAFT WINDOWS

Mihaela Žukina*, Morana Mihaljević, Amalija Horvatić Novak
University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ulica Ivana Lučića 5, Zagreb, Croatia

Abstract

During the aircraft exploitation, damage can occur on the aircraft windows. To remove the damage, the windows are ground and polished causing reduction in the wall thickness. The remaining window wall thickness can be determined using ultrasonic thickness measurement methods. This paper presents the findings of the study conducted to determine the impact of certain ultrasonic probe parameters on the results of sample measurements. The findings of the study confirmed a significant impact of all the parameters on the accuracy of the measurement results. Based on the results obtained on the PMMA specimen, the ultrasonic thickness measurement was carried out on the aircraft windows.

***Keywords**: non-destructive testing method, ultrasonic, probe parameter impact, aircraft windows*

*Corresponding author: Mihaela Žukina, mihaelazukina@gmail.com

1. INTRODUCTION

Aircraft maintenance is an important activity carried out to extend the life cycle of an aircraft and provide higher flight safety. Non-destructive testing (NDT) is performed on the aircraft airframe, structure, landing gears and engine as well as on other related components. Aircraft windows, as structural components, are also inspected using non-destructive testing methods, thus ensuring their high quality and reliability. The thickness of aircraft windows must be checked so that it does not exceed the defined wall thickness limits, which could cause considerable damage. The ultrasonic thickness measurement (UTM) method is a non-destructive testing method used for measuring the remaining wall thickness of an aircraft window after exploitation and maintenance.

2. BASIC PRINCIPLES

Ultrasonic thickness measurement is based on measuring the time-of-flight of a high frequency ultrasonic pulse (in the range of 100 kHz to 50 MHz [1]) travelling through the test object. The thickness of the test object wall is calculated using the following equation (1), multiplying the acquired time-of-flight by the known ultrasonic velocity in the observed test object material and divided by the number of transits through the test object [1].

$$\delta = \frac{v \times t}{n} \tag{1}$$

Where: δ - wall thickness [mm]

v – the velocity of ultrasonic pulse in the test object material [m/s]

t – the measured round-trip transit time [s]

n – the number of transits through the test object [/]

There are four measurement modes prescribed in standard BS EN 14127:2004 [1] that are used for ultrasonic thickness measurement, shown in Figure 1. The most frequently used mode and the one used in this study, is the Mode 3. Mode 3 is a principle based on measuring the transit time between the two consecutive ultrasonic pulses reflected from the test object backwall. This mode is most often used to reduce the impact of the couplant or when the test object is coated [2].

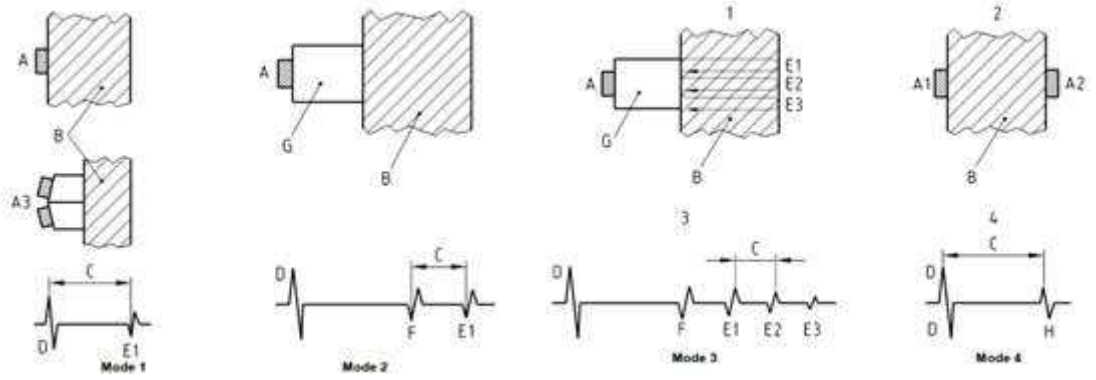


Fig. 1: Measurement modes [1]

The parameters that affect measurement accuracy should be taken into consideration when making measurements. Standard BS EN 14127:2004 lists the influencing parameters such as: test object (surface condition, temperature, material, structure), measurement process (instrument setting, reference block-calibration), couplants, user training etc.[1]. The aim of the study reported in this article was to find out if the probe parameters affect the measurement results. The results were obtained by the ultrasonic thickness measurement of composite materials [3][4].

Ultrasonic probes differ in their nominal frequency, bandwidth and diameter. In order to get the most accurate measurement results, it is necessary to carefully choose a best combination of these parameters. A lower nominal frequency provides greater energy and penetration in the material, while higher frequencies provide reduced penetration but greater sensitivity to small discontinuities. The amount of energy also depends on bandwidth - the higher the bandwidth the greater the amount of energy and better penetration. Furthermore, the smaller the transducer size sensitivity to the pulse echo is decreased [5].

3. EXPERIMENT

Before measuring the thickness of aircraft windows, measurement was performed on two samples of different thickness. Both of the samples were made of polymethyl methacrylate (PMMA), one of the most commonly used materials for aircraft windows. Figure 2 shows samples A and B while Table 1 gives their nominal thickness. The nominal thickness was measured with a digital micrometer. The measurement with each probe was repeated five times at specified measuring locations.



a) b)

Fig. 2: a) Sample A; b) Sample B

Tab. 1: Nominal thickness of the samples

Sample	Nominal thickness
A	5,15 mm
B	29,578 mm

The following measurements were made using a USM GO+ measuring instrument and gel as a couplant. Several different probes were used, where probe parameters frequency f, bandwidth B_W and diameter D were the variables. The characteristics of all the used probes are given in Table 2.

Tab. 2: Ultrasonic probe parameters

Probe	Frequency, f	Bandwidth, B_w	Diameter, D
G5KB	5 MHz	100%	10 mm
G5K	5 MHz	100%	5 mm
K4N	4 MHz	70%	10 mm
K5N	5 MHz	70%	10 mm

The measuring instrument was adjusted to the thickness of the PMMA located on a V1 reference block. Ultrasonic velocity in PMMA is (2670±100)m/s.

4. RESULTS

The obtained results were analyzed using statistical software Minitab. Variance analysis was done to determine whether there was a statistically significant difference between the measurement results obtained using different types of ultrasonic probes [6]. In the performed statistical F-test, significance level α was at 0.05. The null hypothesis states that there is no statistically significant difference between the results with regard to the observed variable.

4.1. Impact of ultrasonic probe nominal frequency

To determine if the frequency of the ultrasonic probe significantly influences measurement results, the measurements were performed by using probes K5N and K4N on samples A and B. The bandwidth and the probe diameter were held under control while the nominal frequency varied (Table 2).

The results are shown in Figures 3 and 4. From the statistically obtained p-value, it can be concluded that there is a statistically significant difference in the thickness measurement results, due to the variation of probe nominal frequency. Furthermore, according to the results given in Figures 3 and 4, better results are obtained by using the K5N probe, which has a higher nominal frequency.

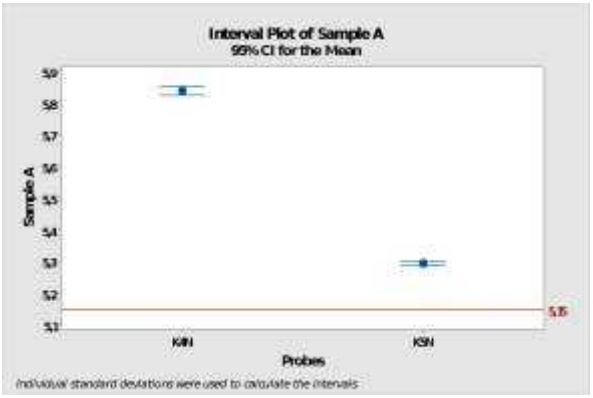


Fig. 3: Thickness measurement results of sample A depending on probe nominal frequency variation

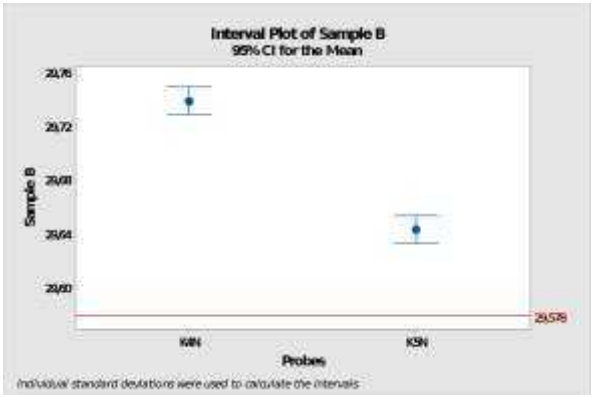


Fig. 4: Thickness measurement results of sample B depending on probe nominal frequency variation

4.2. Impact of bandwidth

In order to find out whether bandwidth has a significant impact on mesurement results, two ultrasonic probes with different bandwidth values, probes G5KB and K5N, were used (Table 2). During this experiment the other two probe parameters, probe nominal frequency and diameter, were under control.

According to the statistical results and obtained *p*-value, it can be concluded that bandwidth does have statistically significant impact on measurement results. The results given in Figures 5 and 6 show that a higher bandwidth value yields better results.

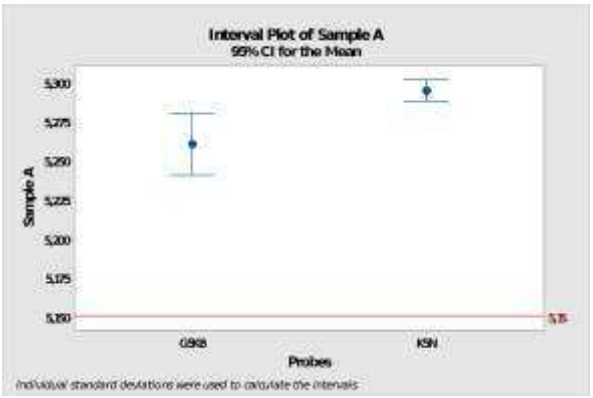


Fig. 5: Thickness measurement results of sample A depending on bandwidth variation

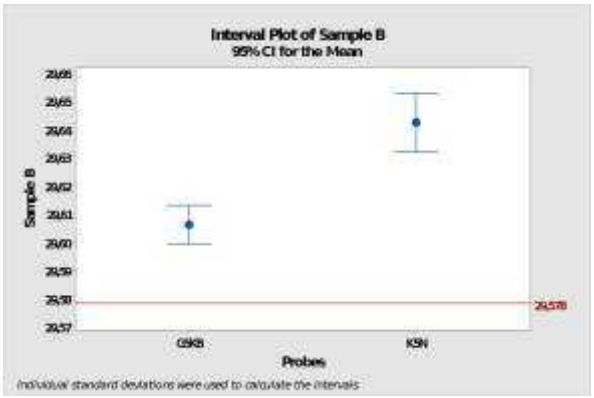


Fig. 6: Thickness measurement results of sample B depending on bandwidth variation

4.3. Impact of probe diameter

To define the impact of transducer size, the measurement was carried out only on sample A, using probes G5KB and G5K. The used probes differred in diameter while the rest of the parameters were held under control (Table 2). According to the statistical results, there is a statistically significant difference in the thickness measurement results due to the variation of transducer size. Figure 7 shows that the results obtained by using the G5KB probe are closer to the sample nominal thickness. This means that the obtained results are more effective when a larger transducer is used.

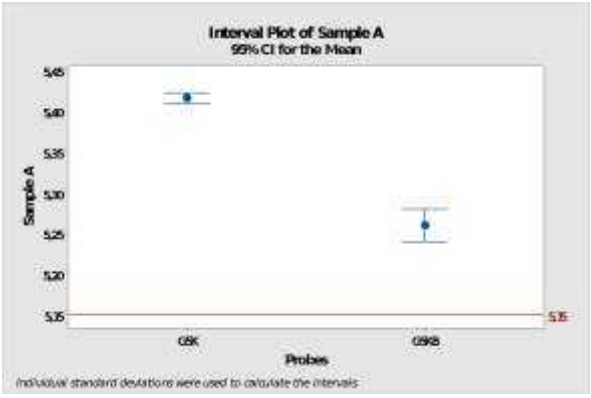
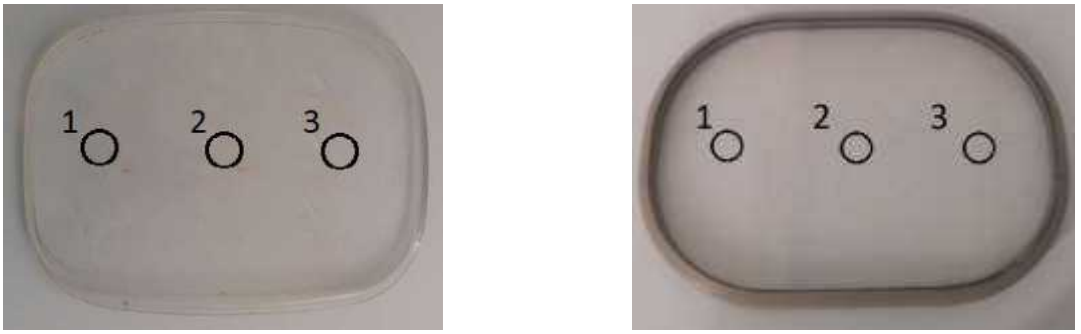


Fig. 7: Thickness measurement results of sample A depending on transducer size variation

4. MEASUREMENT OF THE AIRCRAFT WINDOWS

Thickness measurement of aircraft windows was carried out three times on two aircraft fuselage windows (ATR and Q400) at three specified measuring locations (Figure 8).



a) b)

Fig. 8: Fuselage aircraft windows with marked measuring locations a) ATR and b) Q400

Tab. 3: Nominal thickness of the windows

Measuring location	1	2	3
ATR	14,254 mm	14,5482 mm	14,382 mm
Q400	9,442 mm	9,4315 mm	9,408 mm

The results closest to the reference values were obtained by using higher frequency, broader frequency range (bandwidth) and larger transducers. Out of four probes used in the study, only the G5KB probe with a 5 MHz nominal frequency, a 100% bandwidth and a transducer diameter of 10 mm proved to have the required characteristics. The results of the ultrasonic thickness measurement made with the G5KB probe are shown in Figure 9.

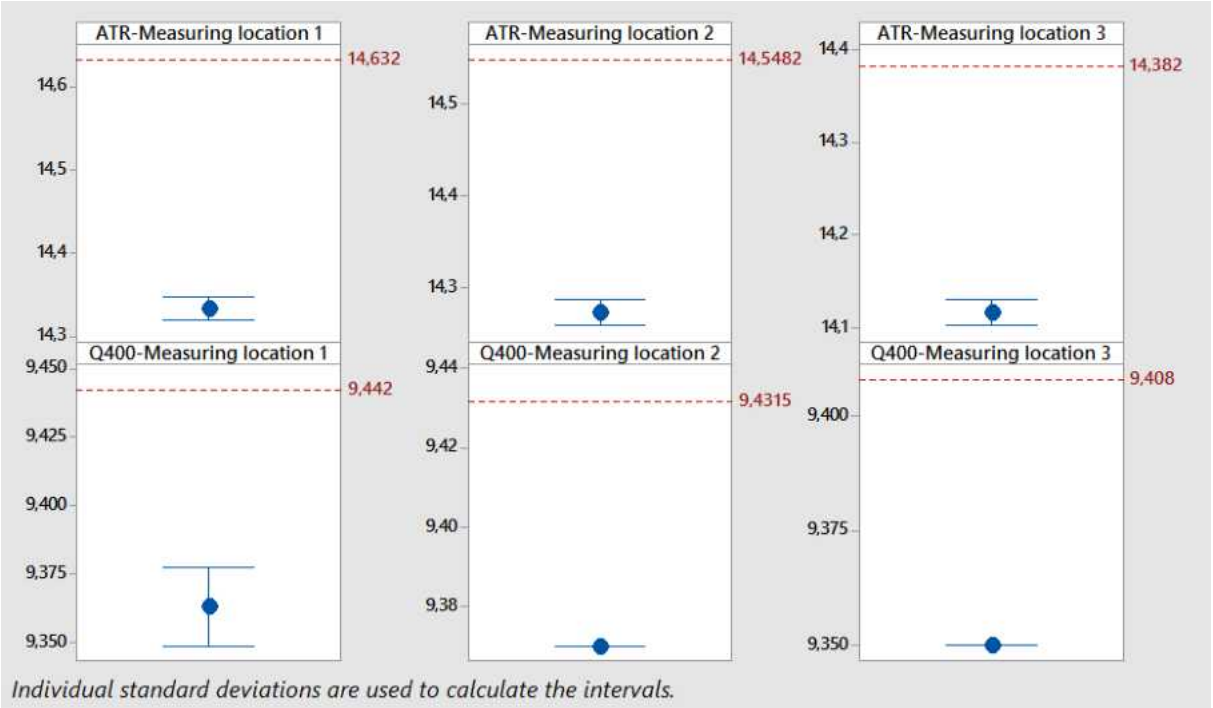


Fig. 9: Thickness measurement results of ATR and Q400 aircraft windows depending on measuring location

5. CONCLUSION

Statistical data analysis of sample ultrasonic thickness measurements confirmed that the nominal frequency, transducer size, and bandwidth of ultrasonic probes significantly affect ultrasonic thickness measurement results. The results of the research point to the need for a proper selection of ultrasonic probe parameters if measurements are to be carried out correctly. Also setting the measuring instrument when the test object material is unknown poses a problem. In addition, the required material processing (thermal, mechanical) needs to be known.

In this research, both samples and aircraft windows are of the same material, but their structure is not known due to unknown processing procedure. That is why none of the measurement results do not reach obtained reference value.

This can be extremely dangerous in aeronautical engineering. On the one hand, if the obtained ultrasonic thickness measurement results go beyond the actual window thickness we could wrongly estimate the situation and the condition of the observed part, potentially causing window fracture and endangering the aircraft structure. On the other hand, there is a possibility that the measurement results go below the actual window thickness, which could lead to a conclusion that the part is not useable any longer, thus creating additional unnecessary costs for the company.

REFERENCES

[1] BS EN 14127:2004, Non-destructive testing - Ultrasonic thickness measurement

[2] Mihaljević M., ''Measurement uncertainity estimation of the ultrasonic thickness measurement'', Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb, Croatia, doctoral dissertation, 2015.

[3] Wróbel G., Pawlak S., ''Ultrasonic evaluation of the fibre content in glass/epoxy composites'', Vol.18, Issue 1-2, 2006, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering.

[4] Nesvijski E.G., ''Some aspects of ultrasonic testing of composites'', Composite Structures 48, 151-155, 2000, Elsevier.

[5] Minasi M., ''How to Select and Mount Transducers in Ultrasonic Sensing for Level Sensing and Fluid ID'', Application Report, SNAA266A, 2015, Texas Instruments

[6] http://www.stat.yale.edu/Courses/1997-98/101/sigtest.htm, consulted on 6 Jul 2017.

[7] Halász L., 'Control Methods in Polymer Processing'', Budapest, Hungary, 1993, Elsevier

VODORAZRJEDIVI PREMAZI S INHIBITOROM KOROZIJE
WATERBORNE COATINGS CONTAINING CORROSION INHIBITOR

Ante Milić, Ivan Stojanović

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje

Sažetak

Vodorazrjedivi premazi nastaju kao odgovor na sve strože ekološke zakone o hlapivim organskim spojevima, a u cilju zamjene standardnih organskih otapala koji svojim isparavanjem oštećuju okoliš. Zaštitni premazi sastoje se od veziva, pigmenata, punila i aditiva disperziranih u odgovarajućem otapalu. Formiranje filma i isparavanje otapala kreće neposredno nakon nanošenja premaza. Potpuno isparavanje otapala je uvjet za sušenje premaza i stvaranje zaštitnog filma. Iako imaju dobra svojstva, vodorazrjedivi premazi još uvijek nisu u širokoj upotrebi. Dodatkom hlapivih inhibitora korozije (engl. Volatile Corrosion Inhibitor, VCI) moguće je poboljšati zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza. Molekule VCI-a migriraju do oštećenja u premazu te štite golu čeličnu površinu od korozije. Cilj ispitivanja bio je utvrditi razlike u fizikalnim i korozijskim svojstvima vodorazrjedivih premaza s i bez hlapivog inhibitora. Provedena su ispitivanja debljine premaza, ispitivanja tvrdoće premaza, ubrzana ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori, ispitivanja prionjivosti premaza te ispitivanja otpornosti premaza na udar.

***Ključne riječi**: korozija, vodorazrjedivi premazi, inhibitori korozije*

Abstract

Waterborne coatings occur as a response to rigorous ecological rules on volatile organic compounds, for the purpose of substitution of the standard organic solvents which pollute the environment due to their evaporation. A conventional coating consists of a resin, pigments, filler and additives, dispersed in a suitable solvent. Film formation and solvent evaporation start immediately after coating an application. A complete evaporation of solvent is a main condition for curing of coating and formation of dry, protective film. Although they have satisfying properties, waterborne coatings are still not in wide use. With addition of volatile corrosion inhibitors, protective properties of waterborne coatings can be improved. Molecules of VCI migrate to the damaged area of coating and protect bare metal surface. The aim of the study was to determine the differences in physical and corrosion properties of the protective waterborne coatings with and without volatile corrosion inhibitor. The thickness, the hardness, the adhesion and the impact resistance of coating were subject to tests as well as resistance to salt and humidity environment simulated in chambers.

***Key words**: corrosion, waterborne coatings, corrosion inhibitors*

Corresponding author: Ante Milić, am193090@stud.fsb.hr

1. UVOD

Zbog utjecaja na ljudsko zdravlje, ali i strožih ekoloških zakona na globalnoj razini, dolazi do razvoja organskih premaza u kojima se opasna, otrovna i ekološki ne prihvatljiva otapala zamjenjuju vodom. Tako nastaju vodorazrjedivi premazi. Upotrebom vode kao otapala, ne samo da se sadržaj HOS (Hlapivi organski spoj, na engleskom VOC- Volatile organic compound) smanjuje, nego se također pridodaje značaj biološkoj važnosti vode. Vodorazrjedivi premazi nisu zapaljivi i ne podržavaju gorenje, kako u nanešenom, suhom stanju, tako niti u tekućem stanju [8]. Iako je kod vodorazrjedivih premaza HOS značajno smanjen, on svakako nije u potpunosti uklonjen te je i dalje nužno korištenje nekih organskih otapala radi (najčešće) otapanja polimernih čestica, doduše, u vrlo malim količinama. Upotreba vodorazrjedivih premaza vrlo je porasla u zadnjih nekoliko godina. Dvije stvari su imale vrlo visok utjecaj na takav razvoj događaja, donošenje zakona koji ograničavaju emisiju HOS-a te dokazano sve bolja zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza [1-3]. Uobičajeni premazi sastoje se od veziva, pigmenata i aditiva dispergiranih u odgovarajućem otapalu. Formiranje filma i isparavanje otapala kreće neposredno nakon nanošenja premaza. Potpuno isparavanje otapala je uvjet za potpuno sušenje premaza. Isparavanje otapala (npr. tuleni, ksileni, metiletilketoni) uzrokuje zdravstvene probleme ne samo kod osoba koje nanose premaze, nego i kod ostalih ljudi u okruženju. Vrlo je važno, pri proizvodnji i upotrebi vodorazrjedivih zaštitnih premaza, voditi računa o svojstvima vode kao što su površinska napetost, stupanj isparavanja te točka ledišta jer se navedena svojstva vrlo razlikuju od istih svojstava ostalih, otrovnih otapala, koje se inače koriste u proizvodnji organskih premaza. Isto tako, veziva je potrebno modificirati kako bi bila pogodna za „otapanje“ u vodi. Veziva za organske premaze većinom su hidrofobna i ne mogu biti direktno otopljena u vodi. Iz tog razloga, u slučaju kad se organska otapala zamjenju vodom potrebno je povećati hidrofilnost polimernog sustava ugradnjom vodotopivih grupa ili uvođenjem površinskih aktivatora. Najčešće se u vodorazrjedivim premazima koriste sljedeća veziva: akrilna veziva, epoksi veziva, alkid/poliester veziva i poliuretani [1,4-5]. Neka istraživanja bavila su se utjecajem određenih parametara na korozijsku otpornost vodorazrjedivih premaza. Ispitivanjem je dokazano kako najveći utjecaj na korozijsku otpornost imaju debljina filma premaza, temperatura otvrdnjavanja premaza te koalescencija (formiranje filma). Dokazano je da povišena temperatura otvrdnjavanja ima vrlo velik utjecaj na vrijeme stvrdnjavanja i tvrdoću zaštitnog sloja premaza, a samim time i na ostala mehanička svojstva [6-7].

Hlapivi inhibitori korozije (engleski VCI- Volatile corrosion inhibitor) su organske tvari koje se koriste u čvrstom stanju, a imaju dovoljno visok tlak para da sublimiraju. Mehanizam njihovog djelovanja temelji se na isparavanju. Molekule VCI-a putuju prema svim djelovima metalne površine gdje se adsorbiraju. Na površini metala, kondenzirane pare VCI-a stvaraju tanki monomolekulski film koji putem ionskog djelovanja štiti metal. Inhibitori korozije dodaju se u temeljne zaštitne premaze kako bi spriječili iniciranje korozijskih proces sprječavajući ionizaciju metala. Molekule VCI-a migriraju po premazu do nezaštićenih dijelova, tako da oštećena područja vrlo malo korodiraju. Primjena inhibitora danas se posebno ističe u vodorazrjedivim premazima. Primjena vode kao

Corresponding author: Ivan Strelar, ivan@belzona.hr

otapala u boji može prouzročiti koroziju metalne površine. Inhibitiori korozije štite površinu sve dok voda pri sušenju ne ispari iz premaza [5, 9-10].

2. EKSPERIMENTALNI RAD

U eksperimentalnom dijelu rada provedeno je ispitivanje debljine premaza, ispitivanje tvrdoće, ispitivanje u slanoj komori, ispitivanje u vlažnoj komori, ispitivanje prionjivosti premaza te ispitivanje otpornosti na udar. Cilj ispitivanja bio je utvrditi razlike u fizikalnim i kemijskim svojstvima vodorazrjedivih premaza s i bez hlapivog inhibitora korozije (VCI inhibitor). Korištene su po dvije vrste vodorazrjedivih premaza. Svaki premaz imao je varijantu s i bez VCI inhibitora. Vodorazrjedivi premazi koji su bili korišteni su akrilni premaz s VCI inhibitorom te epoksidni premaz s VCI inhibitorom, te njihove varijante bez VCI inhibitora. Sva ispitivanja provedena su u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

2.1. Priprema uzoraka

Metalna podloga od nelegiranog konstrukcijskog čelika, odmašćena je i obojana metodom zračnog prskanja. Od 4 čelične ploče dimenzija 300 mm x 100 mm, rezanjem mehaničkim škarama, dobiveno je 20 uzoraka dimenzija 60 mm x 100 mm, po 5 za svaku varijantu premaza, kako slijedi:

- 5 uzoraka premazanih epoksi zaštitnim premazom s VCI inhibitorom,
- 5 uzoraka premazanih epoksi zaštitnim premazom bez VCI inhibitora,
- 5 uzoraka premazanih akrilnim zaštitnim premazom s VCI inhibitorom,
- 5 uzoraka premazanih akrilnim zaštitnim premazom bez VCI inhibitora.

Uzorci su označeni redom, brojevima od 1 do 10, vidljivo na slikama 1 i 2:

- uzorci premazani epoksi zaštitnim premazom s VCI inhibitorom brojevima od 1 do 5,
- uzorci premazani epoksi zaštitnim premazom bez VCI inhibitora brojevima od 6 do 10,
- uzorci premazani akrilnim zaštitnim premazom s VCI inhibitorom brojevima od 1 do 5,
- uzorci premazani akrilnim zaštitnim premazom bez VCI inhibitora brojevima od 6 do 10.

Prva dva uzorka iz svake grupe ispitani su u slanoj komori (najdeblji), druga dva uzorka iz svake grupe ispitani su u vlažnoj komori, dok je na posljednjem, 5. uzorku iz svake

grupe provedeno ispitivanje tvrdoće premaza. Ispitivanja prionjivosti premaza provedeno je na svim uzorcima.



Slika 1: Uzorci zaštićeni epoksi premazom s (1-5) i bez VCI inhibitora (6-10)



Slika 2: Uzorci zaštićeni akrilnim premazom s (1-5) i bez VCI inhibitora (6-10)

2.2. Ispitivanje fizikalno-kemijskih svojstava premaza

Mjerenje debljine suhog filma premaza

Mjerenje debljine suhog filma premaza provedeno je uređajem QuaNix 1500, sukladno normi EN ISO 2808. Prije početka mjerenja debljine suhog sloja premaza, uređaj je umjeren korištenjem etalona. Ovaj uređaj mjeri debljinu premaza magnetskom metodom, te spada u nerazorne metode ispitivanja. Za svaki uzorak provedeno je po 5 mjerenja te je naknadno za svaki uzorak izračunata vrijednost aritmetičke sredine.

Ispitivanje otpornosti na udar

Otpornost na udar provodi se promatranjem oštećenja na premazu nakon udara kuglice (utega). Ispitivanje se vrši sukladno normi HRN EN ISO 6272, na uređaju Elcometer 1615. Kuglica se slobodnim padom pušta s različitih visina propisanih normom na ispitnu površinu. Kuglica je teška 1000 g. Kuglica se najprije diže i pušta s visine pri kojoj se ne očekuje oštećenje premaza. Ukoliko nakon prvog puštanja utega (kuglice) nije došlo do oštećenja premaza, uteg se podiže nekoliko cm više, a ukoliko se premaz oštetio, uteg se spušta nekoliko cm niže. Postupak se ponavlja. Najveća visina pri kojoj ne dolazi do oštećenja premaza označuje vrijednost otpornosti premaza na udar. Ispitivanje otpornosti na udar provedeno je na uzorcima koji nisu ispitani niti u slanoj, niti u vlažnoj komori.

Ispitivanje tvrdoće premaza

Ispitivanje tvrdoće vodorazrjedivog premaza provedeno je sukladno normi HRN EN ISO 15184:2013. Oprema za mjerenje sastoji se od olovaka različitih tvrdoća mina u rasponu od 6H (najtvrđe) do 6B (najmekše) zajedno s držačem koji omogućuje da se olovka drži pod kutom od 45° u odnosu na površinu, te njeno konstantno opterećenje. Ispitivanje se provodi na način da se počinje uporabom olovke najveće tvrdoće (6H) i nastavlja se prema mekšima. Prva olovka koja ne ostavi trag na površini premaza označava tvrdoću prevlake. Ispitivanje tvrdoće premaza provedeno je na uzorcima koji nisu ispitani niti u slanoj, niti u vlažnoj komori.

Ispitivanje u slanoj komori

Ispitivanjem u slanoj komori simulira se izlaganje morskoj atmosferi pri čemu se razrijeđena otopina NaCl raspršuje u vidu magle na ispitne uzorke. Ispitivanje je provedeno sukladno normi HRN EN ISO 9227:2012. Ispitivanje je provedeno u trajanju od 5 dana (120 sati). Temperatura u slanoj komori je 35 ± 2 °C, tlak komprimiranog zraka je 0,7-0,14 bara, a koncentracija NaCl otopine je 5 %. Ispitivanje je provedeno u slanoj komori Ascott S450. Uzorci su prije stavljanja u slanu komoru zarezani skalpelom

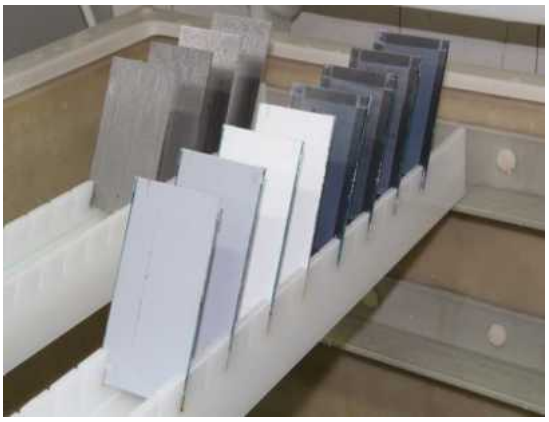
radi mogućnosti promatranja širenja korozije ispod nezaštićenog, odnosno oštećenog dijela premaza.

Ispitivanje u vlažnoj komori

Ispitivanjem u vlažnoj komori (slika 3 i 4) simulira se ponašanje materijala u vlažnoj i toploj atomosferi uz kondenziranje vode. Ispitivanje je provedeno sukladno normi HRN EN ISO 6270-2:2007. Temperatura ispitivanja je 40 ± 3 °C, a relativna vlažnost zraka je oko 100 % s orošavanjem uzoraka. Ispitivanje je provedeno u vlažnoj komori proizvođača C&W, Humidity Cabinet Model AB6. Uzorci su prije stavljanja u vlažnu komoru zarezani skalpelom radi mogućnosti promatranja širenja korozije iz nezaštićenog, odnosno oštećenog dijela premaza. Ispitivanje je trajalo 5 dana (120 h).



Slika 3: Vlažna komora



Slika 4: Uzorci u vlažnoj komori

Ispitivanje prionjivosti premaza

Jedna od osnovnih karakteristika svakog premaza je prionjivost na podlogu ili prethodni premaz u sustavu. Prionjivost utječe na kvalitetu zaštitnog djelovanja premaza. Ispitivanje je provedeno pomoću dvije metode za ispitivanje prionjivosti, prije i poslije ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori:

- Cross-cut test ispitivanja prionjivosti premaza metodom urezivanja mrežice sukladno normi HRN EN ISO 2409.
- Pull-off test ispitivanja prionjivosti premaza vlačnom metodom sukladno normi ISO 4624.

Obje metode ispitivanja su destruktivne.

3. REZULTATI

Izmjerene vrijednosti debljine suhog filma premaza dane su u tablici 1.

Tablica 1: Vrijednosti debljine premaza

UZORAK	Maksimalna debljina, µm	Minimalna debljina, µm	Aritmetička sredina, µm
EPOKSIDNI VODORAZRJEDIVI PREMAZ S VCI INHIBITOROM			
1	**49,5**	**41,5**	**45,42**
2	**35,9**	**44,8**	**39,26**
3	**45,6**	**51,9**	**48,20**
4	**38,3**	**43,1**	**40,52**
5	**36,9**	**44,8**	**39,90**
EPOKSIDNI VODORAZRJEDIVI PREMAZ BEZ VCI INHIBITORA			
6	**53,1**	**66,2**	**59,18**
7	**57,7**	**66,9**	**60,84**
8	**54,1**	**60,6**	**55,62**
9	**53,8**	**57,6**	**55,18**
10	**49,7**	**60,9**	**53,54**
AKRILNI VODORAZRJEDIVI PREMAZ S VCI INHIBITOROM			
1	**34,0**	**52,6**	**41,84**
2	**40,2**	**43,7**	**41,74**
3	**34,5**	**38,5**	**37,36**
4	**34,6**	**43,5**	**40,28**
5	**31,1**	**41,1**	**37,38**
AKRILNI VODORAZRJEDIVI PREMAZ BEZ VCI INHIBITORA			
6	**31,1**	**37**	**34,22**
7	**32**	**34,2**	**33,04**
8	**32,6**	**35,3**	**34,08**
9	**29,8**	**35,9**	**33,06**
10	**20**	**40,5**	**31,62**

Analizom izmjerenih debljina suhog filma premaza utvrđeno je da su posljedni uzorci iz svake grupe uzoraka manje debljine filma od prethodna 4 ispitna uzorka iz iste grupe, odnosno, izmjerene vrijednosti debljine premaza opadaju prema rubu ploče. Moguć uzrok tome je njihov nepovoljan smještaj na rubovima pojedine ploče na koju se nanosio premaz. Na jednom takvom, rubnom uzorku, vidljiv je nedostatak premaza u potpunosti.

Također, postoje određene razlike između najmanjih i najvećih debljina premaza pojedinačnih uzoraka, te se razlog isto tako može tražiti u samom procesu nanošenja premaza.

Rezultati ispitivanja otpornosti premaza na udar dani su u tablici 2. Svi premazi, bez obzira bili oni epoksidni ili akrilni, te zaštićeni premazom s ili bez hlapljivog inhibitora korozije, pokazali su se relativno dobro otpornima na udar. Značajnije razlike u rezultatima ispitivanja između tih dvaju tipova premaza nisu vidljive.

Tablica 2: Rezultati ispitivanja otpornosti premaza na udar

UZORAK:	OTPORNOST PREMAZA NA UDAR SUKLADNO NORMI HRN EN ISO 6272
5 (akrilni premaz s VCI inhibitorom)	29 cm
10 (akrilni premaz bez VCI inhibitora)	21 cm
5 (epoksidni premaz s VCI inhibitorom)	24 cm
10 (epoksidni premaz bez VCI inhibitora)	28 cm

Ispitivanje tvrdoće uz pomoć olovaka pokazalo je da epoksidni premaz spada u tvrde premaze, dok akrilni premaz spada u srednje tvrde premaze. Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 3.

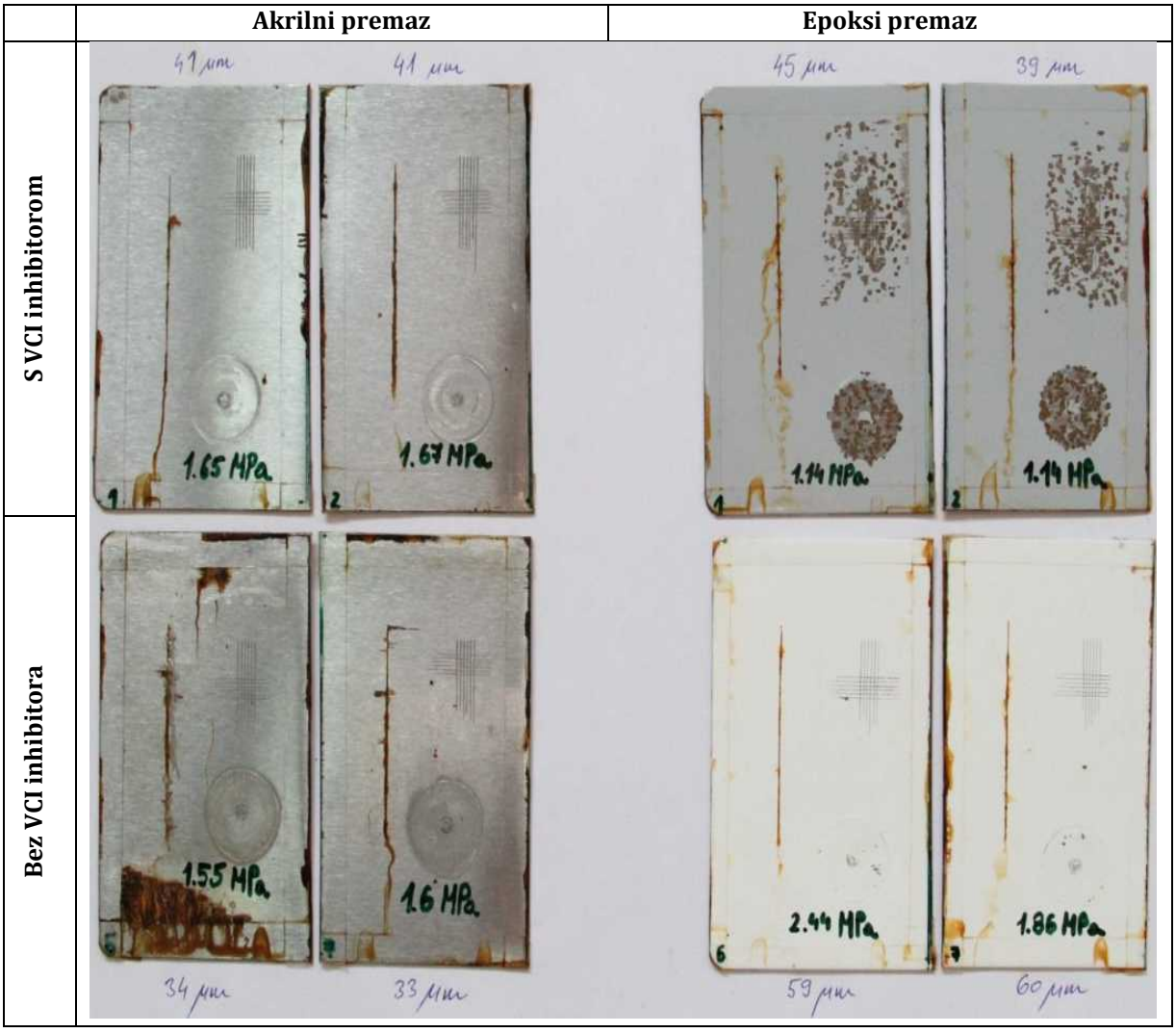
Tablica 3: Tvrdoće premaza po HRN EN ISO 15184:2013

UZORAK:	OCJENA TVRDOĆE PREMAZA SUKLADNO NORMI HRN EN ISO 15184
5 (epoksidni premaz s VCI inhibitorom)	3H
10 (epoksidni premaz bez VCI inhibitora)	4H
5 (akrilni premaz s VCI inhibitorom)	2B
10 (akrilni premaz bez VCI inhibitora)	B

Nakon ispitivanja u slanoj komori, na epoksi premazima s VCI inhibitorom primjećeno je mjehuranje, te je sukladno normi ISO 4628-2 ocijenjeno. Mjehuranje koje je vidljivo, te se svakako može osjetiti na dodir, uzrokovano je nastankom korozijskih produkata ispod premaza. Ocjena 4, u poredku od 2 do 5 je relativno visoka, te se može zaključiti da epoksi premaz s VCI inhibitorom korozije nije postojan na mjehuranje prilikom 120-satnog ispitivanja u slanoj komori. Kod uzoraka zaštićenih akrilnim premazom s VCI inhibitorom također je primjećeno mjehuranje, ali bitno je napomenuti da mjehuranje nije bilo rasprostranjeno po cijelom uzorku, već samo uz urez. Sukladno normi, ocijenjeno je ocjenom 2(S2). Sukladno normi ISO 4628-5 ocjenjuje se stupanj ljuštenja premaza. Može se zaključiti da su svi uzorci relativno otporni na ljuštenje nakon 120-satnog ispitivanja u slanoj komori. Sukladno normi ISO 4628-8 ocjenjen je stupanj korozije uz urez (tablica 4). Po dobivenim ocjenama stupnja korozije oko ureza, teško je zaključiti dali su premazi koji sadrže VCI inhibitor, bez obzira bili oni epoksidni ili akrilni, otporniji na širenje korozije ispod oštećenog dijela premaza nakon 120 sati ispitivanja u slanoj komori. Slika 5 u nastavku prikazuje uzorke nakon ispitivanja u slanoj komori, te je vidljivo ispitivanje prionjivosti premaza objema metodama.

Tablica 4: Rezultati ispitivanja širine korozije oko ureza prema normi ISO 4628-8

Mjerenje:	Epoksi premaz s VCI inhibitorom		Epoksi premaz bez VCI inhibitora		Akrilni premaz s VCI inhibitorom		Akrilni premaz bez VCI inhibitora	
	1	2	6	7	1	2	6	7
1	1	1	0,5	0,5	0,5	1,5	0,5	0,7
2	0,5	0,5	1,5	1	0,5	0,5	0,5	0,5
3	1	0,5	1,5	1,5	1	1,5	0,5	2
4	1	1	0,5	1	1	1	1	1,5
5	1	1	0,5	1	0,5	1	1	2
6	1	1	1	0,5	0,5	2	0,5	0,5
c, aritm. sredina, [mm]	0,920	0,833	0,75	0,920	0,66	1,250	1	1,20
M, [mm]	0,36	0,317	0,275	0,36	0,233	0,525	0,4	0,5

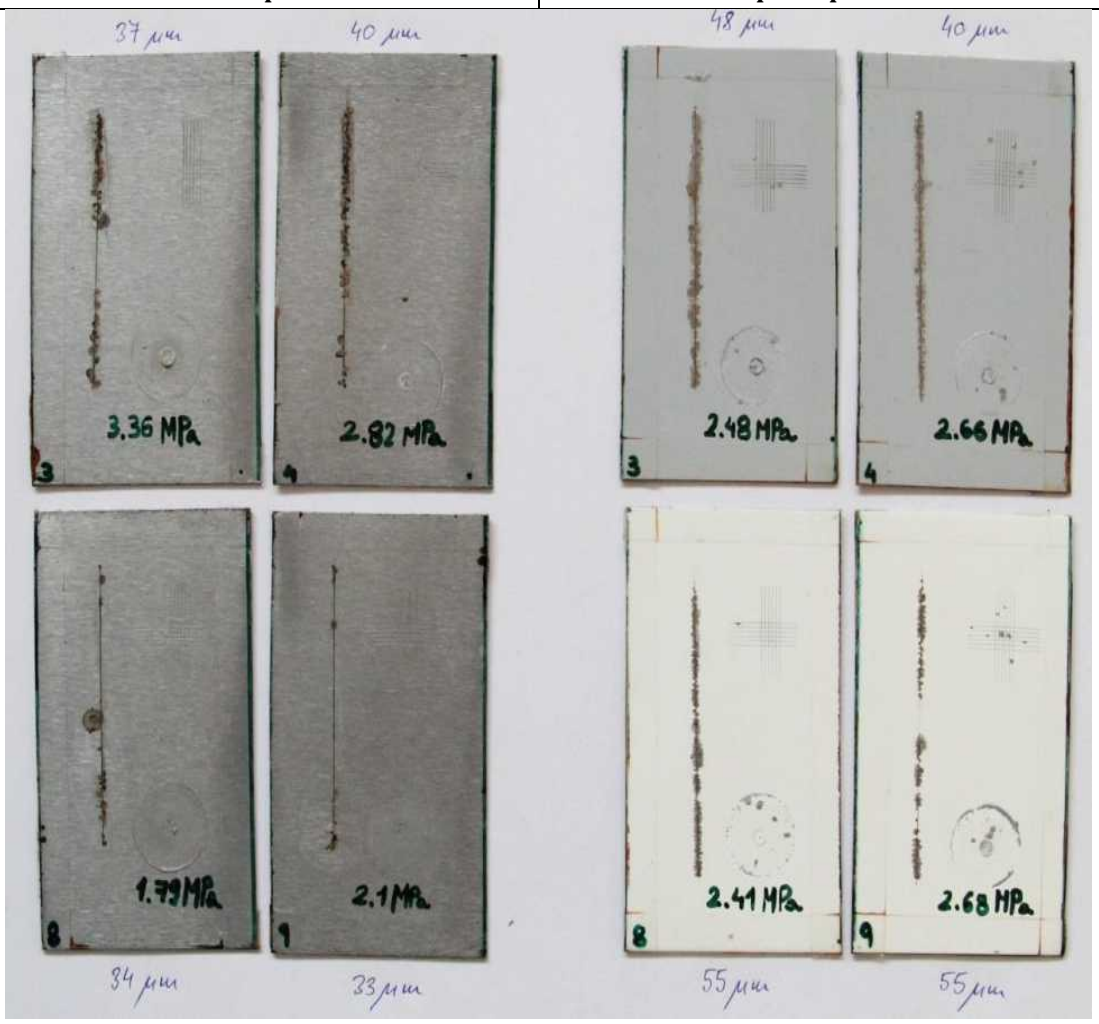


Slika 5: Uzorci nakon ispitivanja u slanoj komori u trajanju od 120 h

Nakon ispitivanja u vlažnoj komori, na većini uzoraka primjećeno je mjehuranje, te je sukladno normi ISO 4628-2 ocijenjeno. Analizom ocjena, može se reći da uzorci nakon 120-satnog ispitivanja u vlažnoj komori pokazuju relativnu dobru otpornost na mjehuranje po cijeloj površini ispitanih uzoraka, dok se uz urez otpornost na mjehuranje smanjuje, te je mjehuranje ocijenjeno višim ocijenama (4 i 5) što svakako pokazuje relativno nisku otpornost na mjehuranje uz urez. Sukladno normi ISO 4628-8 ocjenjen je stupanj korozije uz urez (tablica 5). Kao i kod uzoraka ispitivanih u slanoj komori, niti kod ovih uzoraka koji su 5 dana ispitivani u vlažnoj komori, a s obzirom na ocjenu stupnja korozije oko ureza, teško je procijeniti dali su premazi koji sadrže VCI inhibitor otporniji na koroziju oko ureza. Čak štoviše, po rezultatima ovih ispitivanja, može se zaključiti da su uzorci premazani premazom koji ne sadrži VCI inhibitor otporniji na koroziju oko ureza. Slika 6 u nastavku prikazuje uzorke nakon ispitivanja u vlažnoj komori, te je vidljivo ispitivanje prionjivosti objema metodama.

Tablica 5: Rezultati ispitivanja širine korozije oko ureza prema normi ISO 4628-8

Mjerenje:	**Epoksi premaz s VCI inhibitorom**		**Epoksi premaz bez VCI inhibitora**		**Akrilni premaz s VCI inhibitorom**		**Akrilni premaz bez VCI inhibitora**	
	3	**4**	**8**	**9**	**3**	**4**	**8**	**9**
1	**1**	**0,5**	**0,5**	**0,5**	**2**	**2**	**2**	**1**
2	**1**	**0,5**	**1**	**0,5**	**2**	**2**	**1**	**0,5**
3	**2,5**	**0,5**	**0,5**	**0,5**	**2**	**2**	**0,5**	**1,5**
4	**1**	**0,5**	**1**	**0,5**	**0,5**	**2**	**2**	**0,5**
5	**2**	**0,5**	**0,5**	**0,5**	**3**	**2**	**1**	**1**
6	**2**	**1**	**1**	**0,5**	**2,5**	**1**	**1,5**	**1**
***c*, aritm. Sredina, [mm]**	**1,583**	**0,5833**	**0,75**	**0,5**	**2**	**1,833**	**1,33**	**0,916**
***M*, [mm]**	**0,691**	**0,192**	**0,275**	**0,15**	**0,9**	**0,815**	**0,565**	**0,358**

	Akrilni premaz	Epoksi premaz
S VCI inhibitorom		
Bez VCI inhibitora		

Slika 6: Uzorci nakon ispitivanja u vlažnoj komori u trajanju od 120 h

Rezultati ispitivanja prionjivosti metodom urezivanja mrežice (slike 5 i 6) po normi HRN EN ISO 2409 vrlo jasno pokazuju da u slučaju epoksi vodorazrjedivog premaza, kod uzoraka koji su ispitivani u slanoj komori, hlapivi inhibitor korozije pogoršava sposobnost prionjivosti na osnovni materijal (ocjena 5). Posebnu pažnju također treba posvetiti i objema varijantama akrilnih premaza, s i bez VCI inhibitora, na odličnoj prionjivosti na osnovni materijal nakon 120-satnog ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori (ocjena 0).

Rezultati ispitivanja prionjivosti vlačnom metodom (slike 5 i 6) po normi ISO 4624 pokazuju da najbolju sposobnost prionjivosti na osnovni materijal posjeduje akrilni premaz s hlapivim inhibitorom korozije (VCI inhibitor), i to na uzorcima koji su ispitivani u vlažnoj komori (3,36 MPa). Ispitivanje u slanoj komori znatno pogoršava sposobnost prionjivosti na osnovni materijal kod ove skupine premaza. Akrilni premaz s

hlapivim inhibitorom korozije pokazuje relativno lošu sposobnost prionjivosti na osnovni materijal kod uzoraka koji su ispitivani u slanoj komori. Daleko najlošije rezultate ispitivanja prionjivosti pokazuje epoksi premaz s VCI inhibitorom korozije, koji je ispitivan u slanoj komori u trajanju od 120 sati (1,14 MPa).

4. ZAKLJUČAK

U eksperimentalnom djelu završnog rada provedena su usporedna ispitivanja fizikalnih i korozijskih svojstava epoksidnih i akrilnih vodorazrjedivih premaza, s i bez hlapivih inhibitora korozije (VCI inhibitori korozije). Epoksidni premaz bez VCI inhibitora ima najveću debljinu suhog filma premaza. Ispitivanjem otpornosti premaza na udar zaključeno je da su svi tipovi premaza relativno dobro otporni na udar. Mjerenje tvrdoće i analiza rezultata pokazali su da epoksi premazi spadaju u tvrde premaze, a akrilni premazi u srednje tvrde premaze. Nakon 120 h ispitivanja u slanoj komori, može se zaključiti da epoksi premaz s VCI inhibitorom korozije nije postojan na mjehuranje. Mjehuranje se negativno odrazilo na prionjivost premaza. Kod uzoraka zaštićenih akrilnim premazom s VCI inhibitorom, nakon ispitivanja u slanoj komori, mjehuranje je vidljivo samo uz urez. Po dobivenim ocjenama stupnja korozije oko ureza, sukladno normi, te analizom rezultata, zaključuje se da premazi koji sadrže hlapivi inhibitor korozije nisu otporniji na širenje korozije ispod oštećenog dijela premaza nakon ispitivanja u slanoj komori. Nakon 120 h ispitivanja u vlažnoj komori, analizom ocjena ispitivanja na mjehuranje, po normi, može se reći da svi uzorci pokazuju relativnu dobru otpornost na mjehuranje po cijeloj površini, dok se uz urez otpornost na mjehuranje smanjuje, što svakako pokazuje relativno nisku otpornost na mjehuranje uz urez. Analizom rezultata ispitivanja otpornosti na širenje korozije iz ureza, kod uzoraka ispitanih u vlažnoj komori, može se doći do zaključka da su premazi koji ne sadrže VCI inhibitor korozije otporniji na širenje korozije iz oštećenog dijela površine od premaza koji sadrže VCI inhibitor korozije. Usporedbom rezultata ispitivanja prionjivosti na osnovni materijal premaza koji sadrže i ne sadrže hlapivi inhibitor korozije, zaključuje se da akrilni premazi koji sadrže VCI pokazuju bolju sposobnost prionjivosti od premaza koji ne sadrže VCI (nakon ispitivanja u vlažnoj komori), dok s druge strane epoksi premazi koji ne sadrže VCI inhibitor pokazuju bolju sposobnost prionjivosti na osnovni materijal od premaza koji sadrže VCI inhibitor (nakon ispitivanja u slanoj komori).

Na kraju, zaključno, otpornost koroziji poboljšava veća debljina premaza. Ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori pokazala su da bi korozijska postojanost ispitanih premaza svakako bila bolja da su premazi bili nanešeni u većoj debljini. Dodatak hlapivih inhibitora korozije (VCI inhibitora) u vodorazrjedivim premazima nije, po ovim ispitivanjima, primjetno poboljšao svojstva premaza, što može biti posljedica preniske koncentracije inhibitora u tankom filmu premaza.

5. LITERATURA

[1] S.S. Pathak, A.S. Khanna: Waterborne coatings for corrosion protection, Department of Metallurgical Engineering & Materials Science, India, 2008.
[2] Elisabete Almeida, Dulcinea Santos, Jorge Uruchurtu: Corrosion performance of waterborne coatings for structural steel, Progress in Organic Coatings 37 (1999) 131–140
[3] C.A. Hawkins, A.C. Sheppard, T.G. Wood: Recent advances in aqueous two-component systems for heavy-duty metal protection, SAD, 1997.
[4] F. Busato: Powder and waterborne coatings 2000-2010 – Is past growth sustainable? Macromol. Symp. 187, 2002.
[5] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović „Korozija i zaštita premazima“, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2014.
[6] A. Wegmann: Chemical resistance of waterborne epoxy/amine coating, Ciba Specialty Chemicals, Inc., Polymers Division, Business Unit Resins, Basel, Switzerland, 1997.
[7] I. Stojanović, I. Juraga, V. Alar: Influence of Drying Temperature on Protective Properties of Waterborne and Solventborne Epoxy Coatings, Internacional Journal of Electrochemical Science, 2014.
[8] ASM Handbook: Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, ASM International, Ohio, SAD, 2003.
[9] I. Esih: „Osnove površinske zaštite“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
[10] M. Prenosil: Volatile Corrosion Inhibitor Coatings Michael Prenosil, Supplement to Materials Performance, 2001.

Alfa tim



TVRDI METAL
pločice i alati

WOLFRAM BAKAR
elektrokontakti

SINTER BRONCA
filteri, prigušivači buke

...u svom poslovanju zastupamo najvišu razinu kvalitete te određujemo i mjerimo svoju uspješnost na temelju zadovoljstva korisnika naših proizvoda i poštivanjem dogovorenih rokova...

Preko 15 godina iskustva na europskom tržištu

Sve proizvode od tvrdog metala (TM), wolfram bakra (WCu) i sinter bronce (SB) radimo prema nacrtu ili uzorku poštujući zahtjeve kupca.
Također savjetujemo kupce i nalazimo zajedno rješenja u primjeni.
Osim za hrvatsko tržište proizvode plasiramo u Bosnu i Hercegovinu, Sloveniju, Srbiju, Mađarsku i Francusku.

TÜV AUSTRIA
ZERTIFIZIERT
EN ISO 9001
ZERTIFIKAT NR. 20 100 112006916
TÜV AUSTRIA CERT GMBH

Područje djelovanja

Alfa Tim d.o.o. proizvodi specijalne materijale i proizvode dobivene metodama **praškaste metalurgije**. Ovo područje se ubraja u moderne tehnologije u svijetu. U Hrvatskoj nakon stečaja firme **SINTAL** koja je bila vodeća u tom području na Balkanu, za sada se nitko osim ALFA TIM-a ne bavi proizvodnjom iz područja praškaste metalurgije.

Tehnike i mogućnosti

Postupcima praškaste metalurgije dobivaju se proizvodi koji se klasičnim tehnologijama ne mogu dobiti, čime se omogućuje željeni sastav legure (drugim metodama nezamisliv), npr. dobije se legura od metala vrlo visokog tališta > 3000°C i od metala relativno niskog tališta ~ 1000°C, gotovo teoretska gustoća, visoka čvrstoća, visoka tvrdoća i druga ciljana svojstva proizvoda.

Proizvodi dobiveni ovim metodama danas se koriste u svim granama metaloprerađivačke industrije, u elektroindustriji, u građevinarstvu, u rudarstvu, za namjensku industriju, u avioindustriji, u medicini itd.

Novosti

Alfa tim primjenjuje sustav upravljanja prema ISO 9001-2008 za djelatnost :proizvodnja tvrdog metala i alata, praškasta metalurgija.

Alfa Tim d.o.o. želi proširiti svoj svoj proizvodni program sa tvrdim metalom (TM) na bazi wolfram karbida (WC) nano veličine.

KONTAKT

Ivan Jeren, dipl. ing. fizike
Tel: +385 1 2011 521
Fax: + 385 1 2046 875
E-mail: info@alfatim.hr
www.alfatim.hr

Peak Performance

Anton Paar



Tosca 400
The pioneer of AFM in industrial environments

- Fully automatic laser alignment – done in just two mouse-clicks
- The easiest engagement procedure on the market – ready for scanning within seconds
- Probemaster cantilever exchange tool – suitable even for inexperienced users
- State-of-the-art sample navigation – change positions on your sample with just one click

Get in touch: **www.anton-paar.com**

Belzona Solutions for the General Maintenance of Plant Equipment



Belzona understands that general equipment failure can cause major inconveniences to business including increased downtime, labour and replacement costs, and safety and environmental issues.

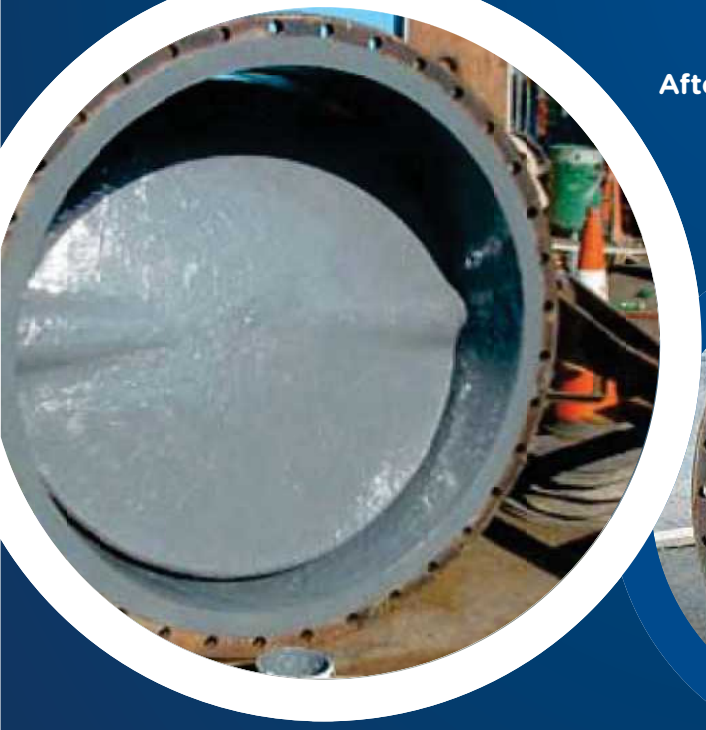
With our high quality, cost effective products and services, Belzona solutions can rebuild, protect, repair and seal general equipment, whilst at the same time, offer longevity, dependability, and flexibility not found with conventional repairs.



Belzona provides an answer to maintenance problems including:

- **Scored shafts**
- **Pump repair, protection and efficiency enhancement**
- **Damaged bearing housings**
- **Valve protection**
- **Torn conveyor belts**
- **Leaking pipework and fittings**





After



Before

ISO 9001:2008
Q 09335
ISO 14001:2004
EMS 509612

For further information visit
www.belzona.com/generalequipment

BELZONA®
Repair • Protect • Improve

Copyright © Belzona International Limited 2011

UK • USA • Canada • China
www.belzona.com

CINČAONA HELENA d.o.o.





Ebert d.o.o.
Dimičeva 12
SI-1000 Ljubljana
info@ebert.si
www.zwick.com

Why purchase a standard system which satisfies only 80% of your needs?

We adapt our products to your application - not the other way around!

Svjetski lider u razvoju inovativnih, ekološki prihvatljivih tehnologija zaštite od korozije!

Cortec® korporacija je svjetski lider u razvoju inovativnih, ekološki prihvatljivih **VpCI®** and **MCI®** tehnologija zaštite od korozije za pakiranje, obradu metala, graditeljstvo, elektroniku, obradu voda, naftnu i druge industrije. Najnovije tehnološke inovacije omogućile su **Cortec®** korporaciji zamjenu opasnih sintetičkih kemikalija s naprednim ekološkim rješenjima u svrhu zaštite od korozije. Ovi proizvodi sigurnija su i ekonomičnija alternative onima dobivenim iz nafte. Sa sjedištem u St. Paul-u, Minnesoti, **Cortec®** proizvodi preko 400 proizvoda koji se distribuiraju u više od 90 zemalja.



Cortecova MCI tehnologija primjenjena je na najvišoj zgradi na svijetu Burj Khalifa.

Tvornica **EcoCortec®d.o.o.** iz Belog Manastira jedan je od najsuvremenijih proizvođača **VpCI®** polietilenskih folija u Europi. 90% svog asortimana izvozi u zemlje Europe i Azije. **EcoCortec®** uspješno posluje već 11 godina te se proizvodnja konstantno širi s obzirom na rastuću potražnju na tržištu. EcoCortecove folije imaju široku primjenu u automobilskoj industriji, a koriste ih globalno poznati proizvođači kao sto su Volvo, Mercedes, Volkswagen, Ford i drugi. Uz ekstrudiranje, brendiranje **VpCI®** papira te skladištenje kemijskih proizvoda zaokružen je i proces proizvodnje i prerade folija bez stvaranja otpada. Unutar tvornice nalazi se i laboratorij koji vrši testiranja usklađena prema vojnim specifikacijama (MIL-STD 3010), ASTM i ISO/EU standardima.



VpCI-126® polietilenski film –najmodernija tehnologija zaštite od korozije svih vrsta metala.

CorteCros® d.o.o., kao dio **Cortec®** grupe uspješno posluje nudeći najmodernije proizvode i usluge za zaštitu od korozije. Tvrtka raspolaže resursima kao što su proizvodni centar u Splitu te ured u Zagrebu. **CorteCros®** nudi integrirana rješenja i potpunu tehničku podršku primjene Cortecovih proizvoda i usluga namijenjenih svim industrijama. **CorteCros®** raspolaže bogatim iskustvom u vojnoj industriji, istraživanju, transportu, preradi nafte i plina te u industrijskim kapacitetima za obradu voda.



Pakiranjem proizvoda u Cortecove folije štite se metalni dijelovi od svih oblika atmosferske korozije.







CORTEC CORPORATION
Environmentally Safe VpCI®/MCI® Technologies

EcoCortec®
PRVA HRVATSKA TVORNICA BIOPLASTIKE

CORTECROS d.o.o.
A Subsidiary of Cortec® Corporation

OLYMPUS

SVJETSKI LIDER U NDT OPREMI

















EDC

kresimir.cvitanovic@edc.hr 091 4899 034

OLYMPUS
Your Vision, Our Future

Oprema za ultrazvučno ispitivanje



X-Ray Solutions
Balteau NDT

Rendgen uređaji



Carestream

Industrijski filmovi i kemikalije



**OPREMA ZA RADIOGRAFIJU,
PENETRANTI,
MJERAČI TVRDOĆE**

Eurotehnika

Samoborska cesta 241
10000 Zagreb

+385 (0)1 2404 356
+385 (0)1 2404 359

info@eurotehnika.hr
www.eurotehnika.hr

INDUSTRIJSKA DEFEKTOSKOPIJA
Kranjčevićeva 30,
10000 Zagreb Hrvatska
tel: (01) 36 46 637
tel./fax: (01) 36 46 635
E-mail: idef@idef.hr
www.idef.hr

25 GODINA VAŠ PARTNER ZA KVALITETU

GE
Measurement & Control Solutions

GE Measurement & Control Solutions

SEIFERT

- prijenosni industrijski rentgeni i rentgenski sustavi





Eddy Current

- uređaji za ispitivanje vrtložnim strujama





Krautkramer

- ultrazvučni kontolni sustavi
- prijenosni mjerači tvrdoće
- phased array
- TOFD
- mjerači debljine
- sonde
- software i kontrolni sustavi






AGFA NDT

- filmovi
- kemikalije
- uređaji i pribor za razvijanje filmova
- prijenosna i stacionarna kompjuterizirana radiografija (CR)




MAGNAFLUX / Tiede

- ručni elektromagnet
- prijenosne i stacionarne jedinice za magnetnu kontrolu
- magnetne čestice
- UV LED svjetiljke
- penetranti





PRESI

- oprema i potrošni materijal za materijalografiju / metalografiju



Taylor Hobson PRECISION

- uređaji za ispitivanje stanja površine
- mjerači hrapavosti



LABINO

Labino
- UV svjetiljke jakog intenziteta



KOWOTEST

- pribor za radiografiju



Nuclear

- teletron i pribor za gamagrafiju



ELMED MEASUREMENT TECHNOLOGY

- holiday detector ispitivanje izolacije



ElektroPhysik
Advancing with Technology

- mjerači debljine premaza (boje)



rte

- akustična rezonanca



inhibitor d.o.o.

CORROSION PROTECTION SERVICES

SISAK

ZAŠTITA OD KOROZIJE

VCI PRODUCTS FOR PACKAGING

VCI PRODUCTS FOR METAL CONSERVATION

VCI ADITIVES

VCI PRODUCTS FOR METALS CLEANING

INOX PASSIVATION






www.inhibitor.hr

Referentna lista dijela objekata i korisnika usluga pjeskarenja, cinčanja - metalizacije, lakiranja i plastificiranja.
Projekte smo izvodili za širok krug renomiranih hrvatskih i svjetskih poduzeća kao što su:
INA, Končar, Siemens, T-HT, Pliva, HEP, Đuro Đaković, Ericsson, Labud, HV, NATO

Od projekata na kojima smo sudjelovali svojim znanjem i tehnologijom možemo izdvojiti:
City One, Split; West Gate, Zagreb; Super Nova, Zadar; West Field, London; Arena, Zagreb
Zračna luka Dubrovnik; Eurodom, Osijek; Hotel Radisson Blu (SAS) Resort, Split
Hrvatska biskupska konferencija, Zagreb i dr.

S ponosom možemo reći da se kvaliteta našeg rada može vidjeti gotovo na svakom koraku kroz raznu opremu i uređaje koje smo obrađivali za naše klijente, a koju su primjenu našli u raznim situacijama:
Parkimi automati, Prometni znakovi, Ograde, Građevinska galanterija, Tramvaji, Dekorativne Lampe, Bankomati i dr.











Pogon: Obrtnička 13, 10431 Sveta Nedelja

Tel: +385 (0)1 3373 514
Tel/Fax: +385 (0)1 3323 271

www.ivekovic.com · info@ivekovic.com

Sjedište: Hrastinska 72, 10430 Samobor



www.ivekovic.com · info@ivekovic.com

Iveković
TEHNIKE ZAŠTITE METALA

TEHNIKE ZAŠTITE METALA

PJESKARENJE | CINČANJE | LAKIRANJE | ELEKTRO-STATSKO PLASTIFICI-RANJE

PJESKARENJE

Pjeskarenje je tehnološki proces čišćenja tj. obrade metalnih, nemetalnih i drugih površina do željene čistoće i hrapavosti.
Uslugu vršimo u vlastitim pogonima (komore 10x5m, 3x7m, 1x1m, automatska linija 1,6x15m) i na terenu.
Radioničko pjeskarenje, sačmarenje i staklarenje (čišćenje-obrada) vrši se prema zahtjevu različitim abrazivima i granulatima do 15m dužine – prema standardima ISO 8501-1
Obradive površine:
čelik, inox (staklarenje = matiranje), aluminij, mesing, drvo, granit, mramor i dr.





Sanacija podrazumijeva djelomično pjeskarenje a prema potrebi cinčanje, komplet lakiranje ili plastificiranje. Sanaciju vršimo na predmetima iz kućnog sektora: vrtne garniture, ljuljačke, ograde, stari radijatori (gusnati, limeni ili ALU-Lipovica) i dr. Sanaciju isto tako vršimo i na robi različite namjene: kamioni, prikolice, zimske službe, energetika, sjedeće garniture za lokale itd.





Vršimo restauraciju vozila i svih vrsta limenih ljubimaca individualnih potreba i oldtimer klubova. Od najmanjeg lima do cijele šasije i karoserije. Restauraciju vršimo i na antiknom namještaju (od drva ili čelika) za korištenje ili dekoraciju (peći, ormari, pegle, lusteri) kao i na ogradnim elementima, vratima ili sakralnim objektima.





CINČANJE

Cinčanje metalizacijom postupak je naprskavanja rastopljenog cinka Zn 99,99.
Debljina prevlake cinka od 60-120 mikrometara.
Obradive površine elemenata gabaritno do 12 m.
Garancije prema DIN (55928) standardima od 1 - 5 godina.
Obradive površine: Profili, Konstrukcije, Ograde, Stepenice, Kontejneri, Industrijske pozicije.
Postupak metalizacije - nanošenja metalne prevlake izvodi se u roku od 4 sata na površinama koje su pripremljene postupkom pjeskarenja do stupnja SA 3, a nakon toga otprašivanje čistim i suhim zrakom.
Ovim načinom cinčanja mogu se zaštititi pojedini dijelovi konstrukcije tj. lokalni popravci
DUPLEX – sistem: prema potrebi i na zahtjev, pocinčane površine bojamo temeljnom bojom i završnim lakom ili samo plastificiramo elektrostatski u tonovima po izboru naručitelja





LAKIRANJE

Pjeskarene i pocinčane površine zaštićujemo dodatno lakiranjem koristeći je zavisno od:
- Okoline: urbana, industrijska, obalna
- Kvalitete: alkidni, akrilni, poliuretan, epoxi
- Funkcije: antikorozivna zaštita, dekorativna, protupožarna

Prema potrebi izračunjemo sustave zaštite u suradnji sa stručnim timom proizvođača boja:
Chromos, Hempel, Color Medvode, VIP-MELI, Ching, Sika
Završne lakove moguće je izabrati po RAL-u i NCS-u.





ELEKTROSTATSKO PLASTIFICIRANJE

Elektrostatsko plastificiranje ili oslojavanje praškastim lakom je najsuvremenija zaštita svih vrsta metala. Smatra se ekološki i za okolinu najprihvatljivija metoda oplemenjivanja metala. Navedeni proces zaštite bez otapala i teških metala pruža široku paletu mogućnosti.

Uslugu elektrostatskog plastificiranja vršimo na najmodernijem i za tržište koncipiranim linijama.
Linija 1 - automatska – predmeti do 300 kg; dimenzija: 1,0 x 2,3 x 7,0 m (1,2 x 2,5 x 7,5 m)
Linija 2 – poluautomatska – predmeti do 100 kg; dimenzije: 1,0 x 3,0 x 6,5 m
Linija 3 – poluautomatska – predmeti do 2000 kg; dimenzije: 2,1 x 2,5 x 6,5 m

Ovakvim konceptom i rasporedom postižemo:
veliki kapacitet, fleksibilnost, brzu promjenu boja, visoku kvalitetu rada, obradivost specijalnih zahtjeva, dvobojno plastificiranje predmeta

Obradivi materijali :
čelik, cink, aluminij i inox, staklo i medijapan

Antikorozivna i dekorativna zaštita na bazi epoxi, epoxi poliestera i poliuretan veziva
po RAL-u I NCS-u, po strukturi (glatka, fina I gruba), metalik i specijalni efekti

Postupak obrade:
Pregled / Priprema površine – mehanička ili tunelska predobrada – 8 faza / Kontrola / Sušenje 60 – 100 C
Kontrola / Nanošenje praha (robotizirano-automatsko ili ručno) / Kontrola / Pečenje - polimerizacija 160-200 C
Kontrola / Pakiranje robe i utovar

Područje primjene:
metalno pokućstvo I galanterija, dijelovi za automobile, motocikle i dr., ind. medicine I elektronike, aparati za kućanstvo, klimatizacija, stolarija I fasade

Zahtjevnije obrade vršimo u suradnji sa proizvođačima TIGER, COLOR, Akzo Nobel, IGP, DuPont






klimaoprema

Tradition. Knowledge. Responsibility.



KONČAR
D&ST

KONČAR D&ST is the regional leader in production of distribution, medium power and special transformers up to 100 MVA and 170 kV. We proudly follow the tradition of longer than ninety years in production of electrotechnical products in Croatian capital Zagreb.

Through continual improvement of products, invest- ment into information technology, modernisation of production equipment, education and motivation of employees, implementing Qualit y, Environmen- tal Management Systems and Occupational Health and Safety Management System according to ISO9001:2008, ISO 14001:2015 and OHSAS 18001:2007 standards, we express our commitment to principles of Sustainable development and Corporate social responsibility.

ISO 9001
ISO 14001
OHSAS 18001
BUREAU VERITAS
Certification

www.koncar-dst.hr

trokuttestgroup

Optimal solutions






Optimal solutions for:

Non-Destructive Testing
Mechanical Testing
Laboratory Equipment
Predictive Maintenance
Heat Treatment

Croatia - Bosnia and Herzegovina - Bulgaria - Serbia
Slovenia - Macedonia - Montenegro - Albania






Labtim

Labtim d.o.o. is a laboratory equipment sales & service company with a tradition of 25 years. We're solution driven company and offer process optimization to our customers . Labtim d.o.o. is official distributer for Tinius Olsen, ATS for Slovenia, Croatia, Serbia, Macedonia, Montenegro, Kosovo, BIH and TA Instruments for Slovenia, Croatia, BIH markets.

Tinius Olsen

The First Name In Materials Testing

Tinius Olsen is the leading specialist manufacturer and supplier of **static tension and/or compression materials testing machines, hardness testers and impact testers**. Our machines are designed for use in Research and Quality Control to measure material's strength and performance. Using Tinius Olsen equipment it is possible to perform such tests on raw materials such as metals, polymers, textiles, rubbers, adhesives, food as well as finished components. A whole series of tests are available including tension, shear, compression, flex / bend, puncture / burst, tear, peel, melt flow, Charpy and Izod impact, friction, stiffness, heat distortion temperature, Vicat penetration, torsion and hardness.



2000kN / 400k lbf Hydraulic Model 2000 SL

Horizon Software has a comprehensive selection of pre-defined testing programs which includes powerful analysis of testing data, complex control, and sophisticate reporting.



Horizon software - Tinius Olsen

ATS APPLIED TEST SYSTEMS

THE MARK OF RELIABILITY

Applied Test Systems is the leader in reliable, long lasting, precise direct load test systems. When combined with our wide range of accessory equipment these machines are capable of performing many types and variations of creep and stress rupture testing.



ATS Creep Testing Systems are precision lever arm testers that incorporate a number of enhanced design features, making them far superior to those of our competitors.

TA Instruments

TA Instruments reputation for high technology products, quality manufacturing and unbeatable after sales support is why more customers recommend TA products to their colleagues around the world. We are the only thermal analysis, rheology, microcalorimetry, and mechanical analysis supplier.



Tribo-Rheometry Enables measurements of the coefficient of friction between two solid surfaces.

DynTHERM Thermogravimetric Analyzer – analysis under process relevant conditions:

-High Temperature Corrosion Testing

-Coating Processes - even with aggressive chemicals

SDT 650 - Simultaneous Thermal - AnalyzerDSC/TGA system - delivers real-time heat flow and weight data.

Labtim d.o.o.
Ziherlova ulica 6,
1000 Ljubljana, Slovenia
E info@labtim.si
W www.labtim.si
T + 386 1 428 36 84

Labtim Adria d.o.o.
Av. V. Holjevca 40
10000 Zagreb, Croatia
E info@labtim.hr
W www.labtim.hr
T +385 1 662 3883

YOUR PARTNER FOR HEAT TREATMENT AND COMBUSTION PROCESSES:

MEASURING - CONTROL - AUTOMATION

mesa electronic

MEASUREMENT TECHNIQUE

- O2 - Probe
- Lambda - Probe
- H2 - Probe
- Gasanalyzers
- Dewchecker
- Foil tester



REGULATION SYSTEM

- C-potential and Nitriding regulator
- Temperatur and Universal regulator



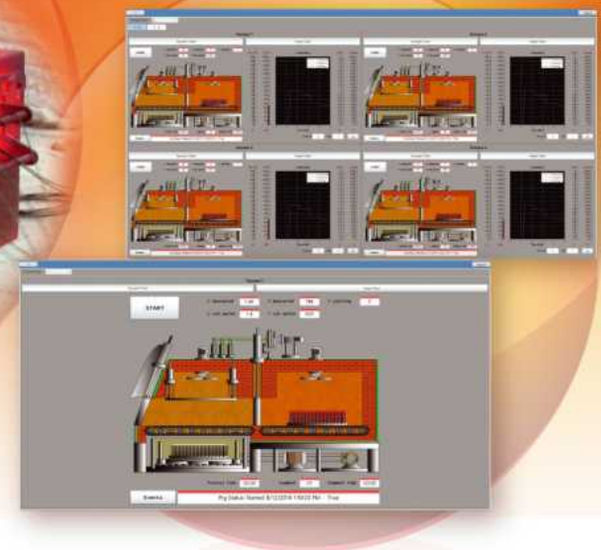
SERVICE

- SAT and TUS measurement according to AMS2750D and CQI9
- Training
- Repair and calibration service
- Gas panel



PROCESSING TECHNOLOGY

- Process control
- Process visualisation



MESA Electronic GmbH - *Mature Solutions since 1974*

v1.2_2016/10

MESA Electronic GmbH, Johann-Flitsch-Str. 2, 83075 Bad Feilnbach ‹•› Tel: +49 (0)8064 - 90630-0 ‹•› Fax: +49 (0)8064 - 90630-90 ‹•› E-Mail: info@mesa-international.de ‹•› Internet: www. mesa-international.de

KATODNA ZAŠTITA
ELEKTROTEHNIČKE INSTALACIJE



PROJEKTIRANJE I SAVJETOVANJE
DIJAGNOSTIKA
OPREMA
GRAĐENJE
ODRŽAVANJE



PA-EL d.o.o. je vodeće poduzeće u Hrvatskoj i regiji za poslove projektiranja, proizvodnje opreme, građenja i održavanja sustava katodne zaštite i elektroinstalacija u ”PEX” izvedbi za:

- cjevovode
- spremnike
- armirano - betonske konstrukcije
- offshore konstrukcije i plovila
- kotlovnice i industrijska postrojenja
- ostale specifične konstrukcije



Brojni certifikati i reference za domaće i inozemne poslove u proteklih 15 godina potvrda su našeg visokog stupnja kvalitete i pouzdanosti.

Naš inženjer katodne zaštite certificiran je u Nacionalnoj saocijaciji za korozijsko inženjertvo u SAD-u (NACE international) što nam daje međunarodnu kompetenciju od strane najprestižnije svjetske korozijske organizacije.



POSEBNA PAŽNJA USMJERENA JE NA ZAŠTITU OKOLIŠA

PA-EL d.o.o.
Dubrovčan 33b, 49214 Veliko Trgovišće
tel./fax: 049 557 442, 049 557 333
e-mail: info@pa-el.hr

www.pa-el.hr

TÜV NORD
ISO 9001 ISO 14001
OHSAS 18001

YAZAKI



CONNECT to the Future

YAZAKI EUROPE LIMITED