Simulacija koštanih tkiva mandibule aditivnom proizvodnjom putem volumne segmentacije CBCT DICOM datoteka

Čelebić, Asja; Modrić, Damir; Divjak, Alan

Source / Izvornik: **Zbornik radiva MATRIB 2016, 2016, 72 - 79**

Conference paper / Rad u zborniku

Publication status / Verzija rada: **Published version / Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:127:073269

Rights / Prava: Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno-Bez prerada 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-10**

Repository / Repozitorij:

University of Zagreb School of Dental Medicine Repository

ISSN 2459-5608

International Conference

MATRIB 2016

MATERIALS, TRIBOLOGY, RECYCLING

Vela Luka
23-25 June 2016
Island of Korčula, Croatia

ORGANIZED BY
Croatian Society for Materials and Tribology

WITH THE SUPPORT OF
University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture - Croatia
Institute of Materials and Machine Mechanics Slovak Academy of Sciences - Slovakia
Dublin Institute of Technology - Ireland
University North - Croatia
University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts - Croatia

SPONSORED BY
Alfa tim d.o.o.
Anton Paar GmbH
Centar za tračničke sustave d.o.o.
Kordun Lav d.o.o.
Oprema Ludbreg
Mikrolux d.o.o.
Sveučilište Sjever

IZDAVAČ
PUBLISHER

Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju
Croatian Society for Materials and Tribology

c/o FSB, Ivana Lučića 5, 1000 Zagreb
mob.: +385 (0)91 909 2542;
fax: +385 1 61 57 106
e-mail: hdmt@hdmt.hr
http://www.hdmt.hr/

UREDNICI
EDITORS
Irena Žmak, Tamara Aleksandrov Fabijanić, Danko Ćorić

ISSN 2459-5608

Naslovnica
Cover
Nika Svilar, univ. bacc. ing. techn. graph.

Likovno grafički urednik
Design and prepress
Nika Svilar, univ. bacc. ing. techn. graph.

NAKLADA
ISSUE
100 kom

PROGRAMSKI ODBOR
PROGRAMME COMMITTEE

Željko Alar (Croatia) / president
Matjaž Godec (Slovenia)
Maurice Grech (Malta)
Krešimir Grilec (Croatia)
Vinko Ivušić (Croatia)
Jaroslav Jerz (Slovakia)
David Kennedy (Ireland)
Stanislav Kurajica (Croatia)
Igor Majnarić (Croatia)
Jan Meneve (Belgium)
Marin Milković (Croatia)
Nikola Mrvac (Croatia)
Bojan Podgornik (Slovenia)
Zdravko Schauperl (Croatia)
František Simančík (Slovakia)

ORGANIZACIJSKI ODBOR
ORGANIZING COMMITTEE

Vinko Ivušić / president
Darko Andreis
Natalija Dolić
Tamara Aleksandrov Fabijanić
Suzana Jakovljević
Željko Maričić
Davor Mandić
Miroslav Mikota
Dinko Prižmić
Jerko Prlić
Denis Prusac
Daniel Pugar
Matija Sakoman
Mateja Šnajdar Musa
Antoneta Tomljenović
Damir Vusić

RECENZIJSKI ODBOR
REVIEW COMMITTEE

Željko Alar
Tamara Aleksandrov Fabijanić
Danko Ćorić
Pero Dabić
Mladen Franz
Krešimir Grilec
Hrvoje Ivanković
Vinko Ivušić
Vladimir Jambreković
Suzana Jakovljević
David Kennedy
Zdenka Keran
Saša Kovačić
Zoran Kožuh
Ivan Kumić
Stanislav Kurajica
Mile Matijević
Nediljka Vukojević Medvidović
Miroslav Mikota
Marin Milković
Nikola Mrvac
Ana Pilipović
Vera Rede
Zdravko Schauperl
Ivan Stojanović
Mateja Šnajdar Musa
Mario Tomiša
Damir Vusić
Ivana Žiljak Stanimirović
Irena Žmak

SADRŽAJ
CONTENTS

Ana Agić, Nikolina Stanić – Loknar, Maja Rudolf, Saša Car
PROGRAMIRANJE FILTERA I PRIMJENA U INDIVIDUALIZIRANIM DIZAJNERSKIM GRAFIČKIM RJEŠENJIMA
FILTER PROGRAMMING AND APPLICATION IN INDIVIDUALIZIDED GRAPHIC ARTS DESIGN SOLUTION 10

Robert Basan
MATDAT - OD ONLINE BAZE PODATAKA O MATERIJALIMA DO KOLABORATIVNE WEB PLATFORME ZA POVEĆANJE DOSTUPNOSTI I CITIRANOSTI PUBLICIRANIH ISTRAŽIVANJA MATERIJALA TE PROMOVIRANJE LABORATORIJA I ISTRAŽIVAČKIH KAPACITETA
MATDAT - FROM ONLINE MATERIALS DATABASE TO COLABORATIVE WEB PLATFORM FOR INCREASING AVAILABILITY AND CITABILITY OF PUBLISHED MATERIALS RESEARCH AND PROMOTING LABORATORIES AND RESEARCH CAPABILITIES 24

Dino Bogdanić, Darko Landek
POVEĆANJE OTPORNOSTI NA ABRAZIJSKO TROŠENJE PRIMJENOM TVRDIH PACVD PREVLAKA
IMPROVEMENT OF ABRASION WEAR RESISTANCE BY USING HARD PACVD COATING 26

Ivana Bolanča Mirković, Miroslav Mikota, Teo Žeželj, Nika Svilar
EKOLOŠKI POGODNIJI LOGOTIP U MULTIMEDIJSKOM OKRUŽJU
ECOLOGICALLY ACCEPTABLE LOGO IN MULTIMEDIA ENVIRONMENT 34

Diana Bratić, Petar Miljković
OTIRANJE OTISKA – ATRIBUTIVNA MJERA KVALITETE REVIJALNOG TISKA
PRINT ABRASION – ATTRIBUTIVE MEASURE OF COMMERCIAL PRINTING QUALITY 43

Tin Brlić, Stoja Rešković, Suzana Jakovljević, Ivan Jandrlić
KONTROLA RASPODJELE PRATEĆIH ELEMENATA ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE PRIMJENOM SKENIRAJUĆEG ELEKTRONSKOG MIKROSKOPA OPREMLJENOG EDS DETEKTOROM
DISTRIBUTION CONTROL OF TRACE ELEMENTS IN ALUMINIUM OXIDE CERAMICS BY SCANNING ELECTRON MICROSCOPE EQUIPPED WITH EDS DETECTOR 52

Luka Crnčević, Tatjana Haramina, Anko Antabak
MEHANIČKA SVOJSTVA ORTOPEDSKIH GIPSEVA
MECHANICAL PROPERTIS OF ORTHOPEDIC CASTS 59

Asja Čelebić, Damir Modrić, Alan Divjak
SIMULACIJA KOŠTANIH TKIVA MANDIBULE ADITIVNOM PROIZVODNJOM PUTEM VOLUMNE SEGMENTACIJE CBCT DICOM DATOTEKA
MANDIBLE BONE TISSUE SIMULATION THROUGH ADDITIVE MANUFACTURING AND VOLUME SEGMENTATION OF CBCT DICOM FILES 72

Krešimir Dragčević, Kristijan Golubović, Zvonimir Džoić
UTJECAJ OTOPINE ZA VLAŽENJE NA KOROZIJU STROJNIH DIJELOVA U OFSETNOM TISKU
PAPER TITLE INFLUENCE OF FOUNTAIN SOLUTION ON CORROSION OF MACHINE PARTS IN OFFSET PRINTING 80

Himzo Đukić, Mirna Nožić, Armin Demirović
ISTRAŽIVANJE GRANIČNOG STUPANJA DEFORMACIJE PROŠIRIVANJA CIJEVI
RESEARCH OF LIMIT VALUES OF STRAIN IN PROCESS EXPANDING TUBES 91

Gorazd Fajdiga, Aleš Straže
MECHANICAL PROPERTIES OF THERMALLY TREATED BEECH WOOD 100

Mirko Gojić, Stjepan Kožuh, Ivana Ivanić, Robert Pezer, Ivan Jandrlić, Gorazd Lojen, Borut Kosec, Ivan Anžel
MECHANICAL PROPERTIES OF Cu-Al-Mn SHAPE MEMORY ALLOY 110

Ivona Ivkić, David Ivaninić, Ivica Pavičić, Ivan Dragičević
3D GEOLOŠKI MODEL LEŽIŠTA BOKSITA I ARHITEKTONSKO-GRAĐEVNOG KAMENA „CRVENE STIJENE“
3D GEOLOGIC MODEL OF BAUXITE AND DIMENSION STONE DEPOSIT „CRVENE STIJENE“ 116

Jurica Jačan, Darko Landek
ISPITIVANJE OTPORNOSTI NA EROZIJSKO TROŠENJE TVRDIH PREVLAKA PROIZVEDENIH PACVD POSTUPKOM
EROSION WEAR TESTING OF HARD COATINGS PRODUCED BY PACVD PROCESS 140

Janusz Juraszek
MAGNETIC MEMEORY (MM) ANALYSIS IN TRIBOLOGICAL PROBLEMS 150

Antonija Kaćunić, Marija Ćosić, Renato Stipišić, Davor Rušić
VRIJEME HOMOGENIZACIJE I BRZINA NUKLEACIJE U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU S DVAMA AKSIJALNIM TURBINSKIM MIJEŠALIMA
MIXING TIME AND NUCLEATION RATE IN DUAL AXIAL IMPELLER BATCH COOLING CRYSTALLISER 156

David M. Kennedy, Eimear Kennedy
INTEGRATING ENERGY SYSTEMS AND PROCESSES INTO ARCHITECTURAL DESIGN 169

Dragana Kopitar, Zenun Skenderi, Mateja Papić, Antoneta Tomljenović
POVRŠINSKI KOEFICIJENT TRENJA PREDENIH PREĐA
SURFACE FRICTION COEFFICIENT OF SPUN YARNS 178

Ivan Majdak, Željko Alar, Vesna Alar, Tamara Aleksandrov Fabijanić
KOROZIJSKA POSTOJANOST NANOSTRUKTURIRANIH TVRDIH METALA
CORROSION STABILITY OF NANOSTRUCTURED HARDMETALS 189

Igor Majnarić, Marko Morić, Blaž Sviličić, Damir Modrić , Nemanja Kašiković
KLASIČNO I MULTICOLOUR OTISKIVANJE PANTONE ZELENIH I PANTONE NARANČASTIH NIJANSI
CONVENTIONAL AND MULTICOLOUR PRINTING PANTONE GREEN AND PANTONE ORANGE TONES 199

Marko Maričević, Teo Žeželj, Miroslav Mikota, Ivana Žiljak Stanimirović
STRUKTURALNA FORENZIČKA ANALIZA JPEG ZAPISA FOTOGRAFSKE SLIKE
STRUCTURAL FORENSIC ANALISYS OF PHOTOGRAPHIC IMAGE IN JPEG FILE FORMAT 210

Mile Matijević, Marko Maričević, Alan Divjak, Marko Čačić
PRINCIP 3D TISKA TEMELJENOG NA FDM TEHNOLOGIJI
PRINCIPLE OD 3D PRINTING BASED ON FDM TECHNOLOGY 218

Robert Mićanović, Vera Rede
MEHANIČKA SVOJSTVA DRVNO-PLASTIČNIH KOMPOZITA
MECHANICAL PROPERTIES OF WOOD-PLASTIC COMPOSITES 223

Miroslav Mikota, Iva Komesar, Matija Komesar
USPOREDBA IZLAZNIH HISTOGRAMA JPEG ZAPISA FOTOGRAFSKE SLIKE DOBIVENIH TONSKIM MAPIRANJEM RAW ZAPISA
COMPARISON OF JPEG FORMAT OUTPUT HISTOGRAMS OBTAINED BY RAW FORMAT TONE MAPING 230

Iva Minga, Martina Guliš, Ivan Simčić, Vilko Mandić, Stanislav Kurajica
HIDROTERMALNA SINTEZA NANOČESTICA CERIJA PRIMJENOM TAGUCHIJEVE METODE DIZAJNIRANJA EKPERIMENTA
TAGUCHI DESIGN OF CERIA NANOPARTICLES HYDROTHERMAL SYNTHESIS 242

Simon J. Montgomery, David M. Kennedy, Noel O'Dowd
WEAR SCAR SIMULATION USING AXISYMMETRIC AND FINITE SLIDING METHODS, COMPARISON OF OUTPUT AND EASE OF APPLICABILITY 251

Tomislav Mrčela, Zvonimir Mrčela
POJAVA MIKRO-PITTINGA NA PRIJENOSNIKU SNAGE VJETRO-ELEKTRANE
OCCURRENCE OF MICRO-PITTING ON WIND PLANT POWER TRANSMITTER 264

Merima Muslić, Vesna Maksimović, Vera Rede, Zrinka Šokčević
UTJECAJ DODATKA LEBDEĆEG PEPELA I PLASTIČNE DEFORMACIJE NA KOROZIJSKU OTPORNOST Al-LEGURE
INFLUENCE OF FLY ASH ADDITION AND PLASTIC DEFORMATION ON THE CORROSION RESISTANCE OF Al-ALLOY 271

Ivana Pavlović, Teo Žeželj, Miroslav Mikota, Jelena Vlašić
ANALIZA MANIPULACIJE PORTRETNOM FOTOGRAFSKOM SLIKOM PROMJENAMA VRIJEDNOSTI R KANALA ZAPISA
ANALISYS OF MANIPULATION IN PORTRAIT PHOTOGRAPHIC IMAGE BY CHANGES IN THE R CHANNEL 278

Mario Periša, Miroslav Mikota, Sanja Zlatić, Nikola Mrvac
EVALUACIJA FOTOGRAFSKE SLIKE U PROCESU GRAFIČKE KOMUNIKACIJE
EVALUATION OF PHOTOGRAPHIC IMAGES IN THE PROCESS OF GRAPHIC COMMUNICATIONS 285

Tihomir Polanović, Željko Alar
MOGUĆNOSTI I PRIMJENA NANOINDENTACIJE
POSSIBILITIES AND APPLICATIONS OF NANOINDENTATION TECHNIQUE 297

Ivan Primorac, Krešimir Grilec, Suzana Jakovljević
OJAČANE ALUMINIJSKE PJENE
REINFORCED ALUMINIUM FOAMS 301

Denis Prusac
TRODIMENZIONALNI ISPIS ELEKTROAKTIVNIH POLIMERA
THREE-DIMENSIONAL PRINTING OF ELECTROACTIVE POLYMERS 309

Ivan Pučić, Nikola Mrvac, Mile Matijević
UPORABA MEĐUSPREMNIKA ZA PRIJENOS SLIKOVNIH INFORMACIJA I PROMJENE U VRIJEDNOSTIMA BOJA
USING CLIPBOARD FOR IMAGE TRANSFER AND CHANGES IN COLOUR VALUES 314

Daniel Pugar, Tatjana Haramina
AKTIVNA I INTELIGENTNA AMBALAŽA ZA PAKIRANJE HRANE
ACTIVE AND INTELLIGENT FOOD PACKAGING 324

Danijel Pustički, Mateja Šnajdar Musa, Zdravko Schauperl
MODIFICIRANJE STRUKTURE I SVOJSTAVA ALUMINIJSKE LEGURE ECAP METODOM
ALUMINIUM ALLOY STRUCTURE AND PROPERTIES MODIFICATION BY UTILIZING ECAP METHOD 336

Karlo Repar, Irena Žmak
MEHANIČKA SVOJSTVA LANOM OJAČANOG ZELENOG KOMPOZITA
MECHANICAL PROPERTIES OF FLAX REINFORCED GREEN COMPOSITE 345

Ante Rončević, Krunoslav Hajdek, Marin Milković, Robert Geček
RAZVOJ NAKLADNIČKE INDUSTRIJE U (POST)RECESIJSKOM OKRUŽENJU 21. STOLJEĆA
DEVELOPMENT OF PUBLISHING INDUSTRY IN (POST) RECESSION ENVIRONMENT OF 21ST CENTURY 352

Matija Sakoman, Danko Ćorić, Tamara Aleksandrov Fabijanić, Saša Kovačić
POTENTIAL FOR PACVD COATING ON HARDMETALS 357

Matija Sakoman, Danko Ćorić, Dario Vuić
LOAD DEPENDENCE OF HARDNESS AND FRACTURE TOUGHNESS VALUES ON HARDMETALS 366

Ljerka Slokar, Vedrana Erdec, Andreja Carek
STUDY OF MICROSTRUCTURE OF TITANIUM ALLOY LASER WELDED JOINTS 373

Sandra Svilović, Ivan Smajo, Renato Stipišić, Davor Rušić, Nenad Kuzmanić
UTJECAJ BRZINE VRTNJE SBT MIJEŠALA NA KINETIKU IZMJENE BAKRA NA ZEOLITU
IMPACT OF SBT IMPELLER SPEED ON COPPER EXCHANGE KINETICS ON ZEOLITE 381

Sanja Šolić, Bojan Podgornik, Jaka Burja, Matjaž Godec
RAZVOJ BAINITNIH MIKROSTRUKTURNIH OBLIKA U OVISNOSTI O UDJELU MANGANA I BRZINI OHLAĐIVANJA KONTINUIRANO HLAĐENIH VISOKO-ČVRSTIH ČELIKA
EVOLUION OF BAINITIC MICROSTRUCTURAL FORMS DEPENDING ON Mn AND COOLING RATE OF AIR COOLED HIGH STRENGTH STEELS 387

Sanja Šolić, Bojan Podgornik, Matjaž Godec
ULTRA ČVRSTI BAINITNI ČELICI ZA AUTOMOBILSKU INDUSTRIJU
ADVANCED HIGH STRENGTH BAINITIC STEELS FOR AUTOMOTIVE INDUSTRY 395

Matjaž Šraml, Janez Kramberger, Srečko Glodež
NUMERICAL INVESTIGATION OF LOW-CYCLE FATIGUE OF LOTUS-TYPE POROUS STRUCTURE SUBJECTED TO UNIAXIAL/BIAXIAL LOADING 396

Antoneta Tomljenović, Jelena Vidoš , Ivana Kukić
ISPITIVANJE KVALITETE ADHEZIJE GRADBENIH KOMPONENTI U POLIMERNIM KOMPOZITIMA OJAČANIM CELULOZNIM VLAKNIMA
QUALITY TESTING OF INTERFACIAL ADHESION OF COMPONENTS IN CELLULOSIC FIBER REINFORCED POLYMER COMPOSITES 408

Tejaswi Vijinigiri, Kamal Kishore Kumawat, Božidar Matijević
EFFECT OF CARBON THERMODYNAMIC ACTIVITY IN STEELS ON BORIDE LAYER GROWTH 419

Nevenka Vrbos, Danijel Žagar, Juraj Šipušić
CHARACTERIZATION OF CEMENT MATERIALS PREPARED WITH ADDITION OF ACCELERATOR FOR SHOTCRETE 426

Nediljka Vukojević Medvidović, Ivona Nuić, Jelena Perić, Marina Trgo, Marin Ugrina
MASS TRANSFER ANALYSIS IN THE MULTI-REGENERATED FIXED BED OF NATURAL ZEOLITE 438

Šejla Zukić, Tamara Grgić, Nevenka Vrbos, Juraj Šipušić
TOWARD QUALITATIVE CHARACTERIZATION OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF THIN PLATES 447

Teo Žeželj, Miroslav Mikota, Mario Tomiša, Marko Maričević
DEGRADACIJA FOTOGRAFSKE SLIKE PROMJENOM KOMPRESIJE I FORMATA ZAPISA
THE DEGRADATION OF PHOTOGRAPHIC IMAGE BY CHANGING THE COMPRESSION AND FILE FORMAT 458

PROGRAMIRANJE FILTERA I PRIMJENA U INDIVIDUALIZIRANIM DIZAJNERSKIM GRAFIČKIM RJEŠENJIMA

FILTER PROGRAMMING AND APPLICATION IN INDIVIDUALIZIDED GRAPHIC ARTS DESIGN SOLUTION

Ana Agić[1], Nikolina Stanić – Loknar[1], Maja Rudolf [1], Saša Car[2]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb, Hrvatska
[2] Horvat production, Gospodarska bb, 42230 Ludbreg, Hrvatska

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak:

U ovom radu programirani su novi vektorski oblici kojima rastriramo sliku. Nazvani su „filteri". Programi su izvedeni u programskom jeziku PostScript. U dizajnu filtera moguće je koristiti vektorske putanje linija, krivulja i kružnih isječaka koji tvore različite oblike opisane u nastavku rada. Filteri su u vektorskom zapisu implementirani u rasterske slike te je prikazana njihova primjena u praksi, na konkretnim slikama. Za potrebe ovog rada korišten je program GhostScript koji omogućava prikaz koda na zaslonu te program GhostView s kojim se može dodatno manipulirati dobivenom slikom u smislu povećavanja ili smanjivanja slike, mijenjanja rezolucije i formata zapisa. Zbog činjenica da su podaci o obliku filtera poznati samo autoru, prikazana rješenja ulaze i u područje zaštite tiskovina od krivotvorenja. Oni osim u svrhu zaštitne primjene mogu služiti i kao dizajnerski element pri izradi grafike. Cilj pisanja ovog rada je prikazati kako se programski generiran rasterski element može implementirati kao rasterska točkica neke slike. Najzanimljivije kod ove implementacije filtera u slike, umjesto rasterskog elementa, je to što se mogu programirati bilo kakvi oblici tj. filteri sa kojima su moguća razna dizajnerska rješenja. Filterima je moguće mijenjati parametre, kao što je kut rotacije, boja, debljina linije i sl. Ovakav način transformacije slika nalazi svoju primjenu u dizajnu plakata velikih formata ili dokumenata koji zahtijevaju određenu razinu zaštite.

Ključne riječi: *PostScript programiranje, rasterski element, filter*

Abstract:

In this paper presented are new forms of screen elements which are known as filters. Filters are programmed in PostScript programing language. When designing filters it is possible to use vector paths such as lines, curves or arcs, which form different shapes. These shapes are described further in the paper. Filters were needed to transform into vector form and they were implemented into pictures and shown is their use in practice, in real examples. For the purposes of this paper used was GhostScript program which enables display of the written code on the screen, and GhostView program which is used to additionally manipulate with image in meaning of enlargement or reducing image size, resolution changes and file format. Due to the fact that information about the shape of the filter are known only to the author, presented solutions are also in the field of protection of prints from counterfeit. Filters except from its protective use, can be used as a designer element for creating graphics. Aim of this paper is to show how

Corresponding author: Ana Agić, ana.agic@grf.hr

software generated screen element can be implemented as a screen dot in an image. Interesting part in this implementation of filters into images, instead of screen element, is the fact that any shape, i.e. filter can be programmed and with which are possible all kind of design solutions. Filter parameters can be modified, such as angle of rotation, colour, line thickness etc. This form of image transformation can be used in design of large format posters or in documents which requires a certain security level.

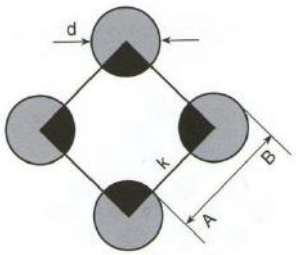
Keywords: *PostScript programing, screen element, filter*

1. UVOD

Kada se govori o pojmu „raster“ tada se misli na sredstvo pomoću kojeg se vrši rastriranje. Kao produkt rastriranja nastaje rasterski element. Nastanak višetonskih reprodukcija prvenstveno je moguć zbog tromosti ljudskog oka i nemogućnosti raspoznavanja malih rasterskih elemenata bilo da je riječ o klasičnom ili digitalnom rastriranju. Postoji nekoliko rasterskih sustava (amplitudno modulirani, frekventno modulirani, hibridni raster) i namjenski programirani rasterski elementi koji opisuju već postojeće rasterske elemente. Ti rasterski elementi koriste se u svrhe dizajna i zaštitnog tiska. [1]

1.1 AMPLITUDNO MODULIRANI RASTER

Amplitudno modulirani raster je klasični raster i doživljaj različitih tonaliteta uvjetovan je promjenom veličine rasterskog elementa. Razmak između rasterskih elemenata uvijek je konstantan. Bitno je napomenuti da je karakteristika konstantnosti razmaka između rasterskih elemenata neovisna o obliku rasterskog elementa. U elementarnom kvadratu k predstavlja površinu elementarnog kvadrata , A - B razmak između rasterskih elemenata i d promjer rasterskog elementa, kad je rasterski element točkica. [2]

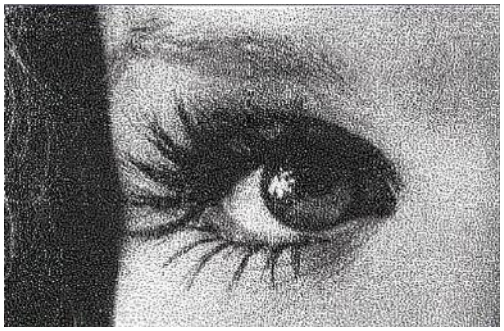


Slika 1. rasterski element, preuzeto iz Izvora: I. Zjakić, Upravljanje kvalitetom ofsetnog tiska, Zagreb, 2007., str 19.)

Kod amplitudno moduliranog rastera finoća se definira linijaturom rastera, odnosno brojem linija po inchu (lpi) ili centimetru (l/cm). Smanjenjem površine elementarnog kvadrata finoća rastera je veća što znači da će ljudsko oko teže uočiti rasterske elemente kad se reprodukcija promatra s optimalne udaljenosti od oko 30 cm. Smatra se da prosječna osjetljivost ljudskog oka vrlo teško prepoznaje rasterske elemente kod AM rastera kad je finoća (linijatura) rastera 60 ili više rastertonskih elemenata po 1 cm. Linijatura AM rastera ili finoća rastriranja ovisi o namjeni reprodukcije, tehnici tiska te o papiru i boji koja će se koristiti.

1.2 FREKVENTNO MODULIRANI RASTER

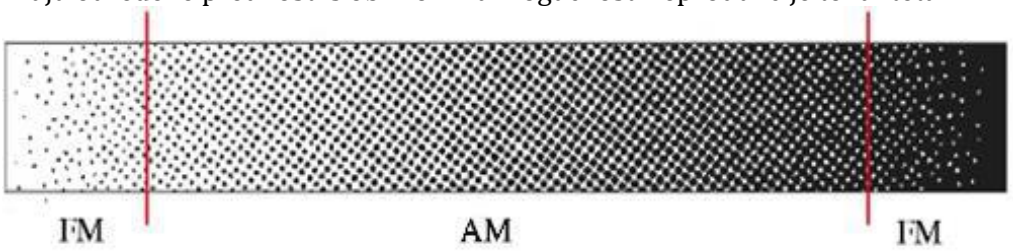
Kod frekventno moduliranog rastera, osjećaj tonaliteta se dobiva različitim udaljenostima među rasterskim elementima dok je veličina elementa konstantna. Kod ove vrste rastera ne govorimo o linjaturi već o finoći, koja se izražava u μm. Karakteristika frekventno moduliranog rastera je mogućnost vrlo kvalitetnog reproduciranja sitnih detalja. Međutim, FM rasteri rjeđe se koriste kod reproduciranja motiva koji se sastoje od jednoličnih površina. Vrlo veliku primjenu FM sustav rastriranja ima i kod tiska zaštićenih vrijednosnica gdje položaj rasterskih elemenata mora biti strogo definiran. Finoća FM rastera najčešće se kreće od ≈ 20 μm do ≈ 40 μm. [3]



Slika 2. Frekventno modulirani raster; izvor H.Kiphan; Handbook of print media, str. 93

1.3 HIBRIDNI RASTER

Hibridni rasteri su sastavljeni od elemenata amplitudno i frekventno moduliranog rastera. Takvi rasteri imaju određene prednosti s obzirom na mogućnosti reprodukcije tonaliteta.

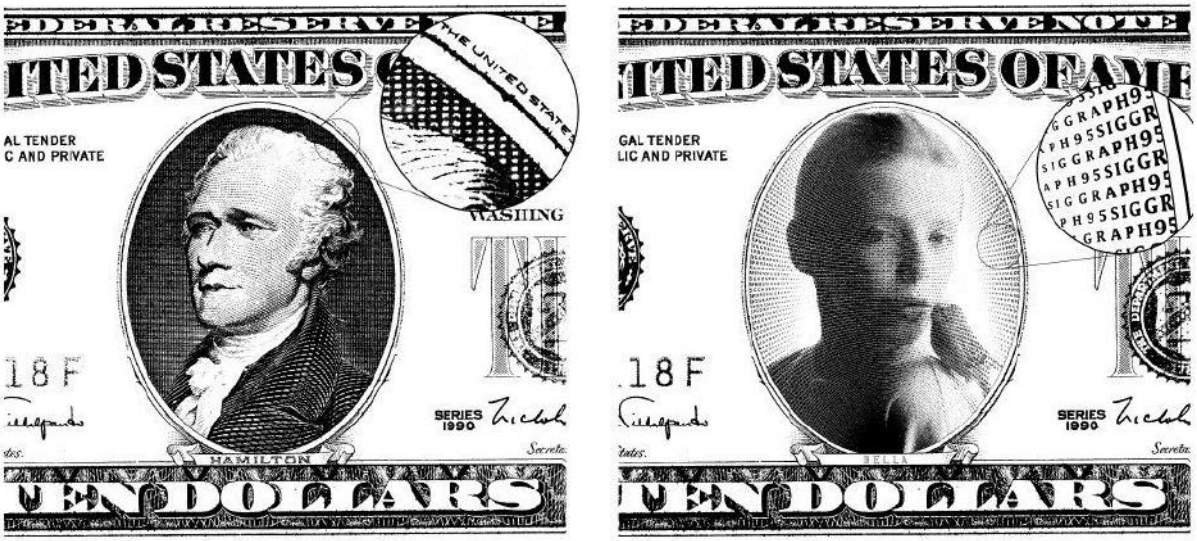


Slika 3. Hibridni raster

U novije vrijeme proizvođači uređaja za rastriranje stvorili su mnoge nove algoritme koji s hibridnim rasterima omogućuju reprodukciju malih i velikih RTV upotrebom FM rastera, dok su srednji tonovi reproducirani uz pomoć AM rastera. Naravno prijelaz s jedne vrste rastera na drugu kreće se u određenom rasponu RTV. Korištenjem hibridnih rastera moguće je lakše reproducirati sitne detalje te nema pojave *moiréa.*

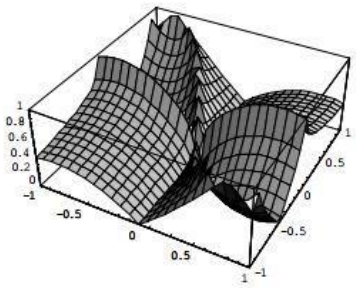
2. NAMJENSKI PROGRAMIRANI RASTERSKI ELEMENTI

Napredno programiranje unutar PostScript programskog jezika omogućuje kreiranje namjenskih rasterskih/tiskovnih elemenata za specifične potrebe. Takvi sustavi imaju ne samo značenje unutar dizajnerskog okruženja, već se koriste i u sustavima kada se određuje zaštita, pri čemu i slikovni element može preuzimati ulogu tiskovnog elementa. Za takve namjenske sustave često je potrebno odrediti i definirati područje unutar kojeg se specifičnost takvih namjenskih elemenata ne gubi. Takav element je samim time tajan i neponovljiv i samo onaj koji ga je stvorio može znati i odobriti njegovo ponavljanje i iskorištavanje.



Slika 4. Primjer mikroteksta na novčanici

Na primjeru „Slika 4“ vidljivo je kako se i tipografski znak može iskoristiti kao rasterski element, i zbog načina mapiranja između rasterskog elementa i linijature koju on ima, stvara se neponovljiv raster koji se teško kopira i umnožava bez pojave moiréa. [4]
Deformacije piksela mogu biti izvedene na toliko raznih načina da otvaraju čitavo novo područje u dizajnu. Predstavljeni su novi rasterski elementi i njihov kod koji je napisan i objašnjen u poglavlju *eksperimentalni dio*. Na primjeru „Slika 5“ prikazan je 3D model jednog rasterskog elementa nazvan „SoftRomb“, tj. njegov izgled u prostoru i analitički zapis koji objašnjava matematički kako se definira rasterski element. [5] Taj matematički zapis se potom transformira u PostScript jezik i tako dobivamo ovaj zapis: `/SoftRomb {exch 2 mul sin exch dup 3 1 roll add abs sqrt exch abs sqrt exch sub abs} def`



$$Z = \mathrm{Abs}\left(\sqrt{\mathrm{Abs}(y)} - \sqrt{\mathrm{Abs}(y+\sin(2x)+y)}\right)$$

Slika 5. 3D model rasterskog elementa i matematički izraz

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U PostScript programskom jeziku koristi se vektorska grafika, a vektor je definiran kao Bézierova parametrična krivulja, polinom trećeg stupnja. Tako se razlikuju dva tipa Bézierovih krivulja: aproksimacijska i interpolacijska. Aproksimacijska Bézierova krivulja prolazi kroz početnu i završnu točku, dok kroz ostale točke ne prolazi. Zato se i kaže da aproksimira zadanu krivulju. Interpolacijska Bézierova krivulja prolazi kroz sve zadane točke; ona dakle interpolira krivulju po segmentima između zadanih točaka, a prolazi kroz zadane točke. [6]

Tablica 1. Objašnjenje PostScript naredbi korištenih u ovom radu

NAREDBA	OPIS NAREDBE
CURVETO	ima tri para x/y točaka. Prva Bezierova točka se ne zadaje već je to ona točka koja je zadnja ostala u upotrebi. Druga točka je vrh tangente a treća je zadnja točka.
MOVETO	postavlja početak novog puta grafike u točki koja je određena parametrima pisanim ispred nje.
LINETO	povlači liniju iz dvije zadane koordinate, od točke A do točke B.
RLINETO	povlači liniju od zadnje definirane točke do slijedeće.
SETLINEWIDTH	definira debljinu linije.
SETLINECAP	omogućava oblikovanje početnog i završnog oblika linije
STROKE	daje obojenje nekoj liniji ili ispunu obliku.
CLOSEPATH	zatvara putanju dviju ili više točaka.
TRANSLATE	omogućava translaciju (prijenos) objekata na određeno mjesto u koordinatnom sustavu.
ARC	ima pet parametara: koordinate središta i radijus zadaju se u točkama, a kut početka i kut završetka luka kruga zadaju se u stupnjevima.
SHOWPAGE	omogućava prikaz objekata ili teksta na stranici

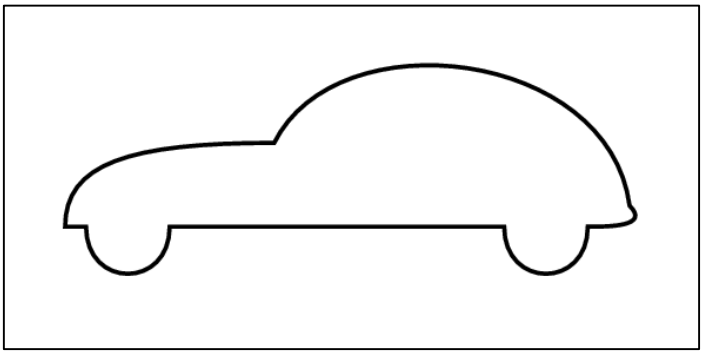
Isprogramirana su tri različita oblika kojima su promijenjeni oblici u vektorsku funkciju i implementirani u sliku kao rasterski element. Postoje četiri kanala separacije (cyan, magenta, žuta i crna) te je za svaki kanal potrebno napraviti separaciju za određeni oblik koji je u slijedećem koraku implementiran u sliku. Ovi oblici su programirani uz pomoć linija, krivulja i funkcija, prikazanih u tablici 1 .

Primjer 1: AUTOMOBIL

```
/x1 w 1 sub def            %koordinate za auto
/y1 h def
/y2 h 3 add def
/x3 w 2 add def
/y3 h 4 add def
/x4 2 w mul 1 sub def
/x5 2 w mul 2 add def
/y5 2 h mul def
/x6 3 w mul 5 add def
/y6 2 h mul 1.5 sub def
/x7 3 w mul 6 add def
/y7 h 1 add def
/x8 4 w mul 3 sub def
/x10 3 w mul 4 add def
/y11 h 3 sub def
/x12 3 w mul def
/x14 w 4 add def
/x15 w def

/auto { x1 y1 moveto  x1 y2 x3 y3 x4 y3 curveto
        x5 y5 x6 y6 x7 y7 curveto
        x8 y1 x6 y1 x10 y1 curveto
        x10 y11 x12 y11 x12 y1 curveto
```

```
         x14 y1 lineto
         x14 y11  x15 y11 x15 y1 curveto closepath } def
```



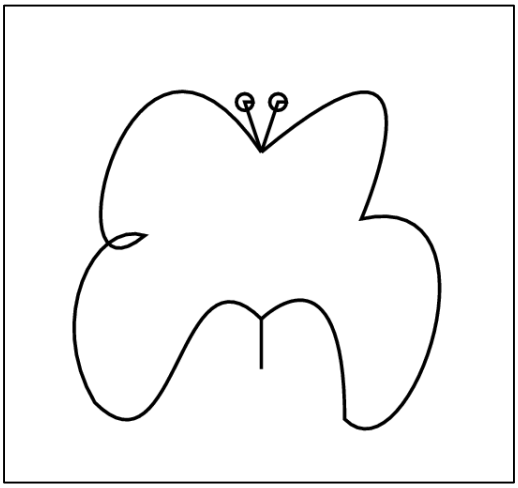
Slika 6. Automobil

Primjer 2: LEPTIR

```
/x1 2 w mul def
/y1 2 h mul 3 sub def
/x2  0 def
/y2 h 7 sub  def
/x3 0 def
/y3 h def
/y4 2 h mul def
/x5 w 2 add def
/y5 3 h mul 2 add def
/x6 w 3 sub def
/x7 w 3 add def
/y7 h 5 add def
/x8 w def
/y8 h 6 add def
/y10 h 2 div def
/x11 w 5 add def
/y11 0 def
/x15 2 w mul 5 add def
/y16 h 6 sub def
/x17 3 w mul 1 sub def
/x18 3 w mul 5 add def
/y18 2 h mul 2 sub def
/x19 3 w mul 4 sub def
/x21 3 w mul 2 add def
/y21 3 h mul def

%koordinate za krivulje

/leptir { x1 y1 moveto  x2 y2 rlineto
         x3 y3 translate
         x1 y4 moveto
         x5 y5 x6 y3 x7 y7 curveto
         x8 y8 x6 y3 x8 y10 curveto
         x11 y11 x11 y7 x1 y3 curveto
         x1 y3 x15 y7 x15 y16 curveto
         x17 y11 x18 y18 x19 y8 curveto
         x19 y8  x21 y21  x1 y4 curveto stroke
 } def
```

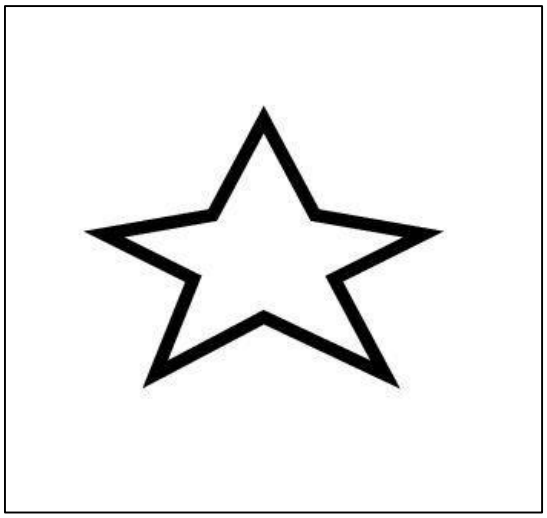


Slika 7. Leptir

Primjer 3: ZVIJEZDA

```
/x1 3 w mul def
/y1 3 h mul 2.5 add def
/x2 3 w mul 4 add def
/y2 2 h mul 5 add  def
/x3 4 w mul 2.5 add def
/y3 2 h mul 3.5 add def
/x4 3 w mul 5.5 add def
/y4 2 h mul def
/x5 4 w mul 0.5 sub def
/y5 h 2.5 add def
/y6 h 7 add def
/x7 w 2 mul 1.5 add  def
/x8 2 w mul 4.5 add def
/x9 w 2 mul 2.5 sub def
/x10 w 2 mul 6 add def

/zvijezda { x1 y1 moveto
          x2 y2 lineto
         x3 y3 lineto
         x4 y4 lineto
         x5 y5 lineto
         x1 y6 lineto
         x7 y5 lineto
         x8 y4 lineto
         x9 y3 lineto
         x10 y2 lineto
closepath
} def
```



Slika 8: Zvijezda

Prije početka programiranja odredili smo veličine ćelija u kojima se nalazi naš element. Dimenzije tih ćelija su određene ovom funkcijom: [7].

```
/w 10 def %širina
/h 10 def %visina
```

U ovim primjerima prvo je trebalo odrediti veličinu elementarne ćelije u koju je smješten isprogramirani filter koji mijenja osnovni rasterski oblik. Kao što se vidi iznad, visina i širina naše ćelije je 10 x 10 točaka dok je veličina jedne točke 0,353 mm. Elementarna ćelija je prostor u kojem se algoritamski definira filter koji je u ovom slučaju oblik automobila, zvijezde i leptira. Boja piksela definirana je heksadecimalnom vrijednošću od 00 (crna) do FF (bijela). Takav zapis znači da će konačna slika biti u 8-bitnom zapisu kao i originalna pikselska grafika. Takav isprogramirani filter onda preuzima informaciju o boji od originalnog rasterskog elementa kojim je zamijenjen.

3. 1 Originalne slike u koje su implementirani filteri:

U radu su radi dobre vidljivosti strukture slike svi primjeri svedeni na rezoluciju od 72 px/inch dok je širina slike 20 „Ana“ 100 piksela, a visina 131 piksela, slika 21 „Saša“ širine 132 piksela, visine 178 piksela i treća slika 22 „Leptir “ je široka 150 piksela i visoka 112 piksela.

Slika 9. Ana

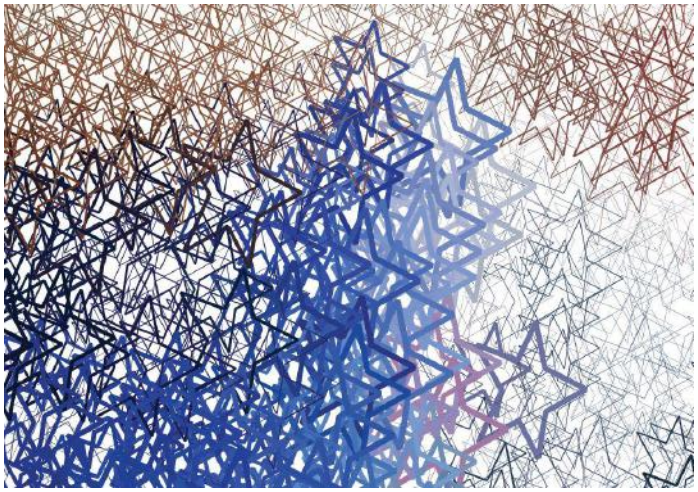
Slika 10. Saša

Slika 11. Leptir

3.2 PRIMJENA FILTERA U RASTRIRANJU SLIKA

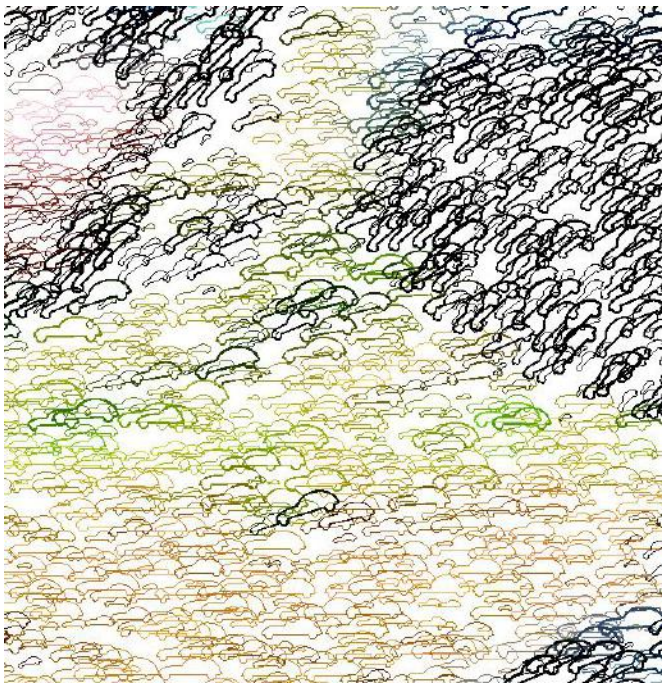
U primjerima su isprogramirani oblici automobila, leptira i zvijezde koji su nazvani filteri. Da bi program mogao raditi, željene slike su prebačene u .eps (encapsulated postscript) format, koji omogućava da vrijednosti pojedinih piksela postaju čitljive, prepoznatljive programu za transformaciju slike. Kod implementacije takvih oblika nema ograničenja u veličini i količini oblika koji se mogu koristiti kao filtri u jednoj slici. Nakon što su isprogramirani automobil, zvijezda i leptir, potrebno ih je implementirati u slike na način da svaki se piksel zamijeni sa željenim oblikom filtera. Vrijednosti o obojenju pojedinog piksela u originalnim slikama su izražene u heksadecimalnom sustavu. Ti oblici se iz heksadecimalnog koda prevode u brojčane vrijednosti decimalnog brojevnog sustava kako bi se mogli koristiti u vektorskoj grafici. [8] Za svaku sliku na kojoj se želi primijeniti neki filter potrebno je napraviti separaciju u CMYK-u te je istu potrebno ubaciti kod svakog kanala u kod filtera kako bi se isti primijenio na svaki piksel slike da bi poprimio različite debljine linija i oblika koji su isprogramirani. Da bi mogli vidjeti isprogramirano kao što je navedeno ranije koristi se program GhostScript koji služi kao interpreter za prikaz PostScript-a kao jezika za opis stranice i GhostView koji služi za manipulaciju slikama, kao što je orijentacija, povećanje ili smanjenje slika, rezolucija slike i format zapisa (.jpeg, .bmp, .png ...). [9]
Da bi na slici rasterski elementi bili vidljivi golim okom, slika je prikazana uvećano. Implementacijom rasterskog oblika leptira u ovu sliku dobivamo originalnost i jedinstvenost izvedenog rješenja.

Slika 12. Izgled slike „Ana“ sa implementiranim filtrom „Zvijezda“



Slika 13. 300 puta uvećana slika „Ana“ sa implementiranim filtrom „Zvijezda“

Slika 14. Izgled slike „Saša“ sa implementiranim filtrom „Automobil“



Slika 15. 300 puta uvećana slika „Saša“ sa implementiranim filtrom „Automobil“

Slika 16. Izgled slike „Leptir“ sa implementiranim filtrom „Leptir“

Slika 17. 300 puta uvećana slika „Leptir“ sa implementiranim filtrom „Leptir“

4. ZAKLJUČAK

U radu su prezentirane prednosti koje donosi programiranje u PostScript programskom jeziku. Vidljivo je na primjerima kako je moguće zamijeniti rasterski element na bilo kojoj slici primjenom filtera. Programiranje kao široko područje omogućava da dizajner sa odgovarajućim sredstvima stvara svoj osobni izričaj, te se osim kao zaštitni element takvi isprogramirani elementi mogu koristiti u dizajnerske i zaštitne svrhe. Podaci koji su pohranjeni u programu mogu se mijenjati i prilagođavati ovisno o željama i zahtjevima i mogu se koristiti na jumbo plakatima, letcima i ostalim tiskanim proizvodima. U ovim primjerima isprogramirani su oblici automobila, leptira i zvijezde koji su nazvani filtri. Kod implementacije takvih oblika nema ograničenja u veličini i količini oblika koji se mogu koristiti kao filtri u jednoj slici. Mijenjanjem određenih parametara koda se može djelovati na izgled filtera (veličina, boja, debljina, rotacija elemenata i sl.) koji se primjenjuje na sliku i tako stvarati nova dizajnerska rješenja. Samom izradom ovih novih oblika filtera ulazi se u prostor jedinstvenih i originalnih dizajnerskih rješenja.

REFERENCE

[1] Widmer Erwin „Die Ugra - Geschäftsführer“; http://www.viscom.ch/upload/Ugra-Rastertechnologie_teil1.pdf str: 47-51

[2] Zjakić, Igor; „Upravljanje kvalitetom ofsetnog tiska“ Hrvatska sveučilišna naklada; Zagreb; 2007;
ISBN: 9789531691451; Str: 18,19,20,21,28

[3] Ostromoukhov V.; Rudaz N.; Amidror I; Emmel P.; Hersch D.R.; „ANTI-COUNTERFEITING FEATURES OF ARTISTIC SCREENING“
http://www.iro.umontreal.ca/~ostrom/publications/pdf/Berlin96_Security.pdf

[4] Ostromoukhov Victor; „Artistic screening between technology and art“; konferencija „SIGGRAPH 95“; 2000. god.

[5] Žiljak-Vujić, J.; Stanić-Loknar, N.; Rudolf, M.; Koren, T. & Žiljak, I. ; NEW MUTATION SCREEN ELEMENT „SOFT RHOMB“; ADVANCED ENGINEERING „Cadam“; 2009. god.; ISSN 1846-5900;
http://edu-point.eu/digitaledition/adveng/AE0302/AE0302_255_263.pdf

[6] Ćupić M.; „Skripta iz računalne grafike“ FER
http://www.zemris.fer.hr/predmeti/rg/seminari/00_Cupic/rg_komplet.pdf

[7] Stanić- Loknar, N.; Rudolf M.; Koren T.; „Programiranje novih filtera i primjena na rasterske elemente slika“ http://www.tiskarstvo.net/printing&design2013/

[8] Stanić- Loknar, N.; „Stohastička tipografija u sigurnosnoj grafici “, Zagreb, 2010, Doktorska disertacija; UDK: 655.2:004.91:343.51

[9] O GostScript interpreteru; http://www.ghostscript.com/doc/9.07/WhatIsGS.htm

MATDAT - OD ONLINE BAZE PODATAKA O MATERIJALIMA DO KOLABORATIVNE WEB PLATFORME ZA POVEĆANJE DOSTUPNOSTI I CITIRANOSTI PUBLICIRANIH ISTRAŽIVANJA MATERIJALA TE PROMOVIRANJE LABORATORIJA I ISTRAŽIVAČKIH KAPACITETA

MATDAT - FROM ONLINE MATERIALS DATABASE TO COLABORATIVE WEB PLATFORM FOR INCREASING AVAILABILITY AND CITABILITY OF PUBLISHED MATERIALS RESEARCH AND PROMOTING LABORATORIES AND RESEARCH CAPABILITIES

Robert Basan

Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet, Vukovarska 58, 51000 Rijeka, Hrvatska

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

U radu je dan pregled MATDAT projekta i planiranih budućih nadogradnji i unaprijeđenja. U trenutku službenog pokretanja u travnju 2011. osnovni cilj MATDAT-a bio je prikupljati i sistematizirati detaljne eksperimentalne podatke i značajke konstrukcijski relevantnih materijala objavljenih u kvalitetnim znanstvenim publikacijama te ih učiniti dostupnima, pretraživima i usporedivima članovima tehničke i akademske zajednice putem online baze podataka dostupne na http://www.matdat.com. Nakon ustanovljavanja postojanja potrebe za povećanjem vidljivosti sveučilišnih i fakultetskih laboratorija, od kojih velika većina nije prezentirana online, u 2013. MATDAT sustav i baza podataka dopunjeni su novom uslugom - direktorijem laboratorija i pružatelja industrijskih usluga. Ovom MATDAT uslugom se putem pretraživih online profila, akademskim i industrijskim laboratorijima i tvrtkama omogućava prezentiranje eksperimentalnih kapaciteta, opreme i mogućnosti pružanja usluga te poboljšanje međusobne vidljivosti akademskih i industrijskih partnera i povećanje izgleda za njihovo povezivanje i suradnju.

Odnedavno (2015.), MATDAT baza podataka o materijalima i njen sadržaj uključeni su u Thomson Reutersov Data Citation Index (DCI) koji je dio Web of Science istraživačke platforme i predstavlja globalno relevantno mjesto pristupa kvalitetnim rezultatima istraživanja pohranjenih u relevantnim repozitorijima širom svijeta. Prepoznajući rastući interes istraživačke zajednice za priznavanjem i citiranjem i netradicionalnih rezultata istraživanja, u okviru MATDAT-a započinje razvoj dediciranog repozitorija u koji će autori publikacija (članci u časopisima i konferencijama) moći deponirati pakete i komplete podataka nastalih u okviru istraživanja. Po dodjeljivanju pripadnih DOI brojeva navedeni podaci i paketi podataka bit će povezani sa pripadnim cjelovitim tekstovima, indeksirat će se u Thomson Reutersovom DCI-u i učiniti slobodno dostupnima globalnoj akademskoj i istraživačkoj zajednici. Time se dodatno povećava pretraživost i vidljivost autora i rezultata njihovih istraživanja te se promovira opetovano korištenje i citiranje podataka - novi trend s brzo rastućom važnosti u globalnoj istraživačkoj i akademskoj zajednici.

Ključne riječi: *Online baza podataka, materijalne značajke, citiranje podataka, DCI, MATDAT*

Corresponding author: Robert Basan, robert.basan@riteh.hr

Abstract

An overview of MATDAT project and an outlook on planned development is provided. At official launch in April 2011 the main objective of MATDAT was to collect and systematize detailed experimental data of the design-relevant materials from the published results of scientific research and make them available, searchable and comparable to technical and academic community through an online database at http://www.matdat.com. In response to the established need to increase public visibility of university laboratories, majority of which have virtually no online presence, in 2013, MATDAT database was complemented with new service, *Directory of Labs & Services*. This service aimes at enabling academic and industrial laboratories and companies to present their testing capacities, equipment and service capabilities as well as improving mutual visibility of academic and industrial partners and increasing the prospects for their networking and cooperation.

Since recently (2015), MATDAT Materials Database and datasets contained therein are covered by Thomson Reuters' Data Citation Index (DCI) which is part of the Web of Science research platform and is a single point of access to quality research data from repositories across disciplines and around the world. Recognizing increased interest of research community for attribution and citation of non-traditional scholarly output, development of MATDAT Research Repository has been initiated which will enable authors of material research related publications such as papers in journals and conferences to deposit underlying information such as datasets and data packages. Upon assignment of DOI designations, these will be linked with corresponding full-text, indexed in Thomson Reuters DCI and made freely available to global academic and research community. This will further increase searchability, discoverability and visibility of contributing author(s) and their research as well as promote data re-use and data citation - a new and very significant trend in the global research and academic community.

Keywords*: Online materials database, materials properties, data citation, DCI, MATDAT*

POVEĆANJE OTPORNOSTI NA ABRAZIJSKO TROŠENJE PRIMJENOM TVRDIH PACVD PREVLAKA

IMPROVEMENT OF ABRASION WEAR RESISTANCE BY USING HARD PACVD COATING

Dino Bogdanić, Darko Landek

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje , Ivana Lučića 5, Zagreb, Hrvatska
University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb, Croatia

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

U radu su prikazane mogućnosti povećanja otpornosti na abrazijsko trošenje primjenom PACVD prevlaka TiN/TiCN i TiN/TiBN na podlozi od alatnih čelika za hladni rad X155CrVMo12-1 i Böhler 390 MC. Otpornost na abraziju ispitana je metodom "suhi pijesak-gumeni kotač". Površine istrošenih uzoraka su analizirane primjenom svjetlosne mikroskopije i skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Ispitivanja su pokazala četiri do pet puta višu otpornost na abrazijsko trošenje svih ispitanih PACVD slojeva u odnosu na neprevučene uzorke.

Ključne riječi: *PACVD, abrazijsko trošenje, TiN, TiCN, Ti-B-N.*

Abstract

In this work, the possibilities of increasing resistance to abrasive wear by using PACVD coatings TiN/TiCN and TiN/TiBN on the surface of tool steels for cold work X155CrVMo12-1 and Böhler K390 MC are described. Resistance to abrasive wear was examined using "dry sand-rubber wheel" method. The surfaces of worn samples are analyzed using a stereo microscope and a scanning electron microscope (SEM). Tests showed four to five times higher resistance to abrasive wear of all tested PACVD layers in relation to non-coated samples.

Keywords: *PACVD, abrasive wear, TiN/TiCN, TiN/TiBN.*

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

1. UVOD

Za nanošenje triboloških prevlaka na alate od tvrdog metala i keramike već se više od 50 godina primijenjuje klasični postupak kemijskog prevlačenja iz parne faze *(engl. Chemical Vapor Deposition, CVD postupak)* na temperaturama između 800 do 1000 °C. Za nanošenje prevlaka na alatnim čelicima uobičajeno se primijenjuje postupak fizikalnog prevlačenja iz parne faze *(eng. Physical Vapour Deposition, PVD postupak)* na temperaturama nižim od 600 °C [1, 2]. Oba postupka imaju niz prednosti, ali i ograničenja u primjeni na alatne čelike. Postupak CVD provodi se na temperaturama koje su previsoke za većinu alatnih čelika te se oni nakon CVD prevlačenja trebaju ponovno kaliti i popuštati. PVD postupak zahtijeva direktnu vidljivost površine obratka za prevlačenje i izvora materijala prevlake, koju nije moguće ili je vrlo teško postići za većinu alata. Stoga je jedan od pravaca razvoja klasičnih CVD i PVD postupaka usmjeren izvođenju prevlačenja na nižim temperaturama, u rasponu od 450 do 650 °C, a da se pritom ne izgube njihove prednosti. Upravo to je ostvareno razvojem postupka plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenje iz parne faze *(engl. Plasma-assisted CVD, PACVD postupak)* [3, 4]. Postupak plazmatski potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (engl. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*, PACVD postupak) omogućuje stvaranje tvrdih triboloških prevlaka na temperaturama, u rasponu od 450 do 650 °C. U PACVD postupku se ioniziraju i aktiviraju plinovi i pare oko šarže obradaka (substrata), odnosno nastaje kemijski aktivna plazma koja omogućuje nanošenje prevlake na značajno nižim temperaturama u odnosu na klasični CVD postupak. Tvrde tribološke prevlake reznim oštricama alata omogućavaju veće brzine rezanja u postupku obrade odvajanjem čestica u odnosu na neprevučene alate. Nanošenje tvrdih prevlaka na alate za obradu defomacijom, odrezivanjem ili utiskivanjem moguće je značajno produljiti radni vijek alata ili zamijeniti skuplji alatni čelik za neprevučeni alat, jeftinijim čelikom sa jednakko dobrom zaštitom površine od trošenja primjenom PACVD prevlaka. U navedenim primjerima primjene alatnih materijala abrazijsko trošenje predstavlja jedan od glavnih uzroka dotrajavanja alata i smanjenja njegove uporabljivosti.

Metoda "suhi pijesak/gumeni kotač" simulira abrazijsko trošenje u slučaju tri tijela s malim napetostima. Ovakav tip trošenja se pojavljuje u rudarskoj industriji, npr. kod užadi koja je izložena sporom trošenju uzrokovanom klizanjem i kotrljanjem abrazijskih čestica poput kamenja i ruda zatočenih između metalnih površina. S obzirom da je taj tip trošenja vrlo spor, terenska ispitivanja bi sama po sebi bila prespora za procjenu novih materijala. Ova metoda je brza i daje relativno korelacijske informacije u usporedbi s terenskim ispitivanjima. Čak i prije nego li je metoda postala standardna u 1980. godini, mnogi laboratoriji su je svejedno koristili, a kad je postala standardna također je postala i najpopularnija metoda ispitivanja za rangiranje materijala prema otpornosti na abraziju [1, 5].

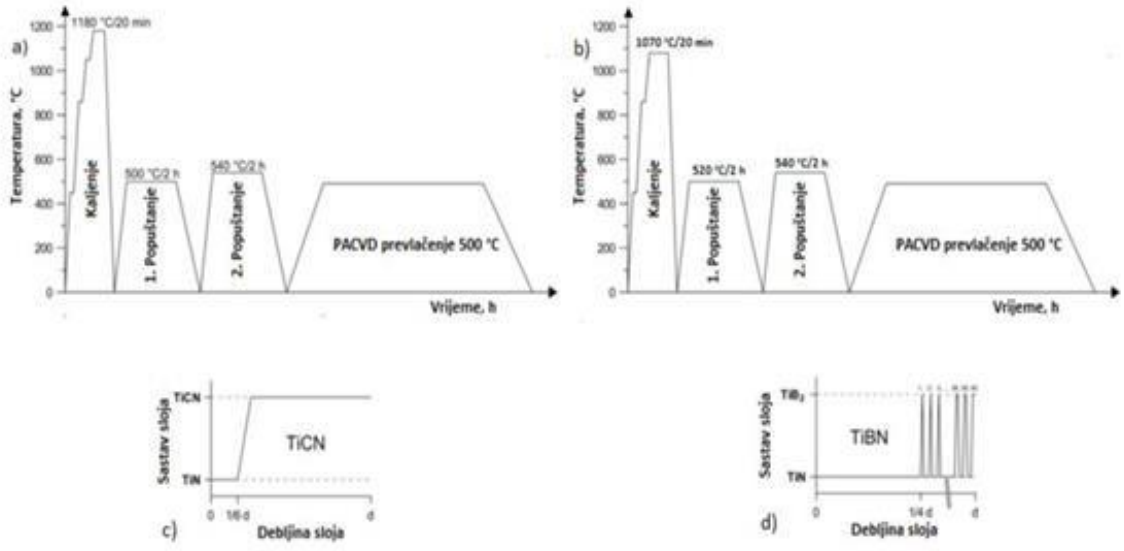
U radu se istražuje otpornost na abrazijsko trošenje višeslojnih prevlaka TiN/TiCN i TiN/TiBN nanesenih na površinu alatnih čelika za hladni rad: X155CrVMo12-1 (Böhler K110) i Böhler K390MC.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Za ispitivanje otpornosti na abraziju pripremljene su tri skupine ispitnih uzoraka dimenzija 10x20x50 mm izrađenih od uobičajnog visokolegiranog alatnog čelik za hladni rad Böhler K110 i novijeg visokolegiranog alatnog čelik Böhler K390MC proizvedenog praškastom metalurgijom. Završnom stanju ispitnih uzoraka dodijeljeni su oznake navedene u tablici 1. Prije prevlačenja površina svih ispitnih uzoraka je mehanički očišćena finim brušenjem i poliranjem na površinsku hrapavost *Ra = 0.133 ±0.012 μm.* Dijagram postupka cjelokupne toplinske obrade ispitnih uzoraka prikazan je na slici 1. PACVD prevlačenje provedeno je u uređaju Rübig PACVD 70/90 S primjenom plazme aktivirane pulsirajućom istosmjernom strujom (DC PACVD postupak). Postupak prevlačenja sastojao se od čišćenja površine ioniziranim molekulama H_2, N_2 i Ar, te nanošenja višeslojne PACVD prevlake. Početni sloj prevlake bio je tanka TiN prevlaka, koja predstavlja vezivi sloj između podloge i prevlake TiCN (za uzorke oznaka C2 i D2), odnosno višeslojne prevlake TiN/TiBN (za uzorke oznaka C3 i D3). Višeslojna TiN/TiBN prevlaka izgrađena je od 42 sloja TiBN i zadnjeg TiB_2 sloja.

Tablica 1. Plan pokusa, označavanje ispitnih uzoraka

Oznaka završnog stanja površine		Materijal podloge	
		Böhler K390MC	Böhler K110
Neprevučeno	0	C0	D0
PACVD prevučeno TiN/TiCN	2	C2	D2
PACVD prevučeno TiN/TiBN	3	C3	D3



Slika 1. *Toplinska obrada ispitnih uzoraka izrađenih od alatnih čelika K110 i K390MC:*

a) dijagram cjelokupnog procesa toplinske obrade K390MC čelika,
b) dijagram cjelokupnog procesa toplinske obrade K110 čelika,
c) PACVD proces prevlačenja za nastanak duplex TiN/TiCN prevlake,
d) PACVD proces prevlačenja za nastanak višeslojne TiN/TiBN prevlake

Postupak PACVD prevlačenja višeslojnom TiN/TiCN prevlakom (ispitni uzorci oznaka C2 i D2) bio je slijedeći [7]:

1. Čišćenje površine otprašivanjem u plazmi 420°C/2h
2. Prevlačenje potpornim slojem TiN (500°C/1,5h)
3. Prevlačenje gradijentnim slojem TiCN (500°C/0,5h)
4. Prevlačenje slojem TiCN (500°C/6h)
5. Hlađenje do sobne temperature

Postupak PACVD prevlačenja višeslojnom TiN/TiBN prevlakom (ispitni uzorci oznaka C3 i D3) bio je slijedeći [7]:

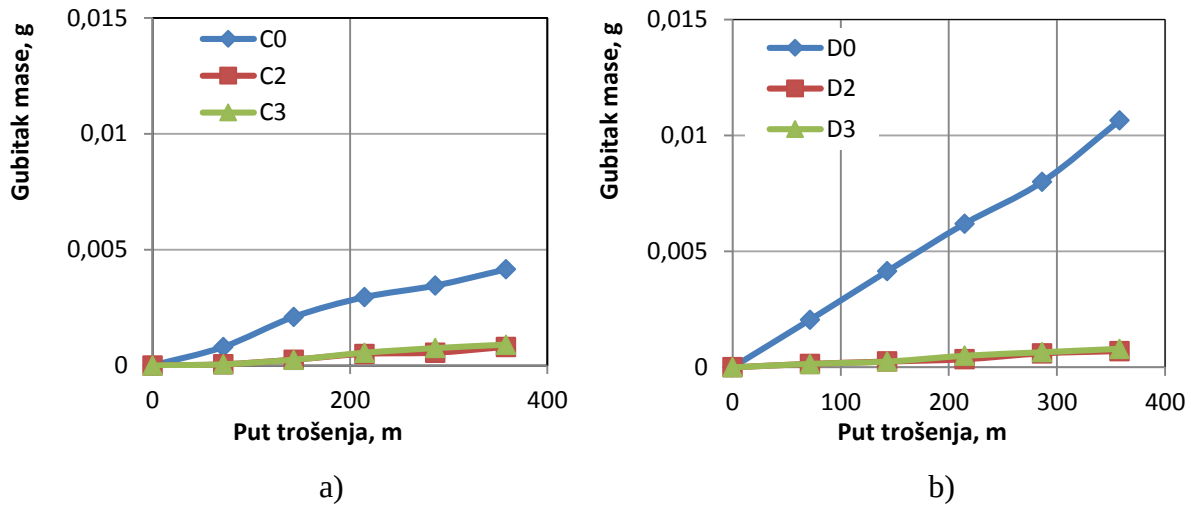
1. Čišćenje površine otprašivanjem u plazmi 420500°C/2h
2. Prevlačenje potprnim slojem TiN (500°C/1,5h)
3. Prevlačenje 42 sloja višeslojne prevlake TiB_2/TiN (500°C/7h)
4. Završno prevlačenje slojem TiB_2 (500°C/10 min)
5. Hlađenje do sobne temperature

Na PACVD prevučenim uzorcima ispitana je otpornost na trošenje metodom „suhi pijesak-gumeni kotač“ (norma ASTM G65-81) uz silu na uzorak od 45 N i mjerenje gubitka mase uzorka tijekom 500 okretaja kotača. Masa ispitnih uzorka tijekom trošenja određena je nakon svakih 100 okretaja kotača (odnosno 62,8 m trošenja) uz prethodno čišćenje uzorka u ultrazvučnoj kupci u 95%-tnom etilnom alkoholu za odstranjivanje čestica pijeska. Istrošene površine analizirane su primjenom svjetlosne mikroskopije na optičkom mikroskopu Olympus sa CCD kamerom i skenirajuće elektronske mikroskopije na mikroskopu TESCAN VEGA 5136MM.

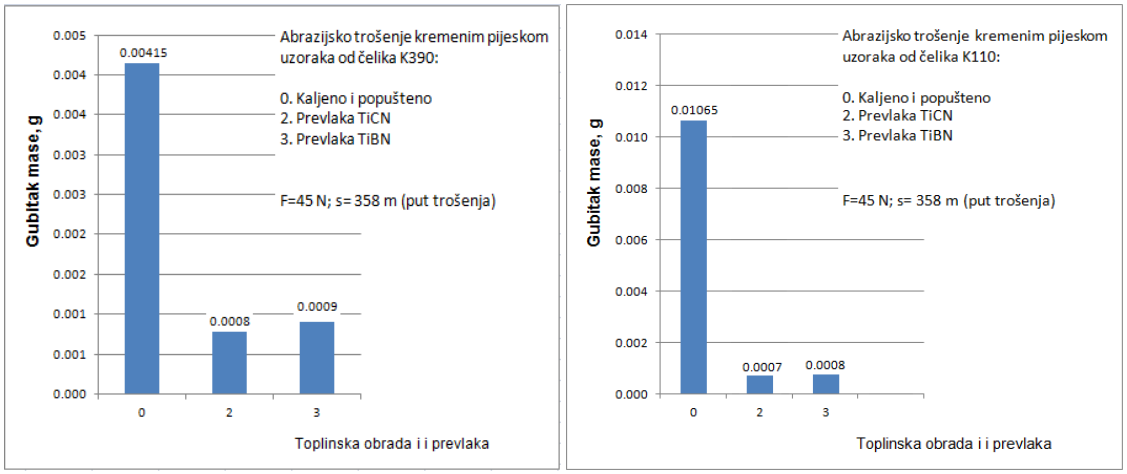
3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1 Gubitak mase abrazijskim trošenjem

Na slici 2 prikazan je gubitak mase abrazijskim trošenjem u ispitivanju metodom “suhi pijesak-gumeni kotač”. Ukupni gubitak mase nakon puta trošenja od 358 m prikazan je na slici 3.



Slika 2. *Gubitak mase u ispitivanju abrazijskog trošenja metodom „pijesak-gumeni kotač“ za ispitne uzorke od čelika: a) Böhler K390MC (uzorci C) b) Böhler K110 (uzorci D)*



a) b)

Slika 3. *Gubitak mase nakon 358 m abrazijskog trošenja metodom „suhi pijesak-gumeni kotač" za ispitne uzorke od čelika: a) Böhler K390 MC (uzorci C) b) Böhler K110 (uzorci D)*

Iz rezultata ispitivanja abrazijskog trošenja alatnih čelika ***Böhler*** K390MC i K110 prikazanih na slikama 2 i 3 zaključuje se sljedeće:

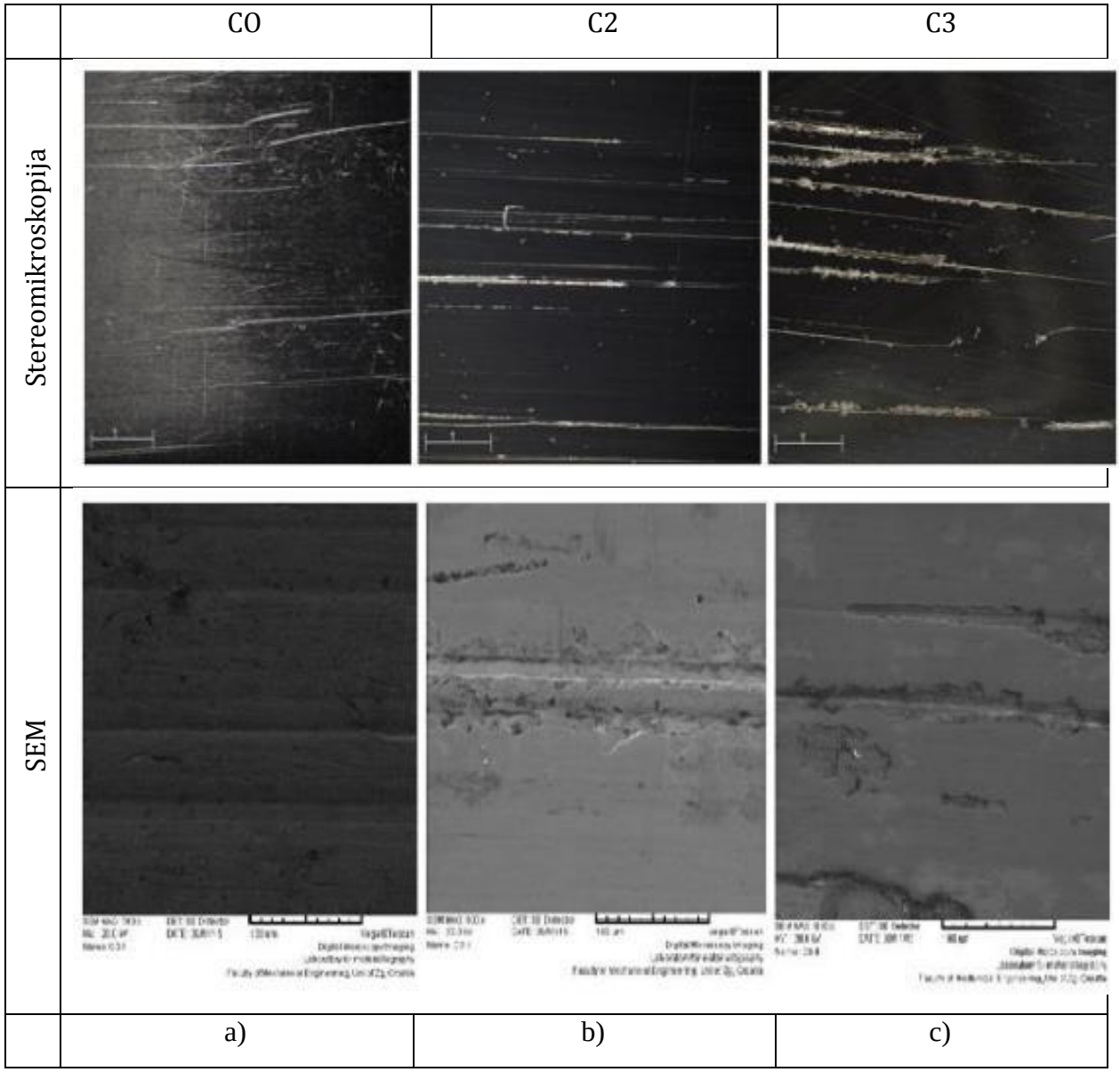
- Neprevučeni uzorci od čelika K390MC (C0) tijekom cijelog ispitivanja pokazuju značajno veći gubitak mase od prevučenih uzoraka.
- Neprevučeni ispitni uzorci od čelika K390MC pokazali su 1,6 puta manji gubitak mase u odnosu na neprevučene ispitne uzorke čelika K110.
- Gubitak mase ispitnih uzoraka od čelika K390MC prevučenih slojem TiN/TiCN je 4 puta manji od gubitka mase neprevučenih uzoraka.
- Gubitak mase ispitnih uzoraka od čelika K390MC prevučenih slojem TiN/TiBN je 3,6 puta manji od gubitka mase neprevučenih uzoraka.
- Neprevučeni uzorci od čelika K110 (D0) tijekom cijelog ispitivanja pokazuju značajno veći gubitak mase od prevučenih uzoraka.
- Gubitak mase ispitnih uzoraka od čelika K110 prevučenih slojem TiN/TiCN je 14 puta manji od gubitka mase neprevučenih uzoraka.
- Gubitak mase ispitnih uzoraka od čelika K110 prevučenih slojem TiN/TiBN je 12 puta manji od gubitka mase neprevučenih uzoraka.

3.2. Analiza trošenih površina

Izgled istrošenih površina nakon 358 m abrazijskog trošenja ispitnih uzoraka od čelika K390PM prikazan je na slici 4. Na slici 5 prikazan je izgled istrošenih površina nakon istih uvjeta trošenja (358 m) na ispitnim uzorcima od čelika K110.

Izgled istrošenih površina na slikama 4 i 5 također potvrđuje razliku u gubitku mase i ukazuje na razlike između TiN/TiCN i TiN/TiBN prevlaka. Na slikama 4 i 5 za neprevučene uzorke C0 i D0 uočava se uobičajeni izgled jednolično abrazijski istrošene površine s brazdama i ogrebotinama. Na istim slikama ispitni uzorci C2 i D2 s prevlakom TiN/TiCN također se troše urezivanjem čestica pijeska i brazdanjem prevlake. Pri tome se uočavaju čisti odrezi PACVD prevlake TiN/TiCN i brazde oštrih rubova kojima se odnosi cijeli sloj prevlake. Prevlaka TiN/TiBN na uzorcima C3 i D3 pokazuje također

brazde i ogrebotine nastale djelovanjem zrnaca pijeska uz lomljenje i delaminaciju prevlake uz rub brazdi. Pojava delaminacije višeslojne prevlake TiN/TiBN ima za posljedicu i veći gubitak mase u odnosu na TiN/TiCN prevlaku.

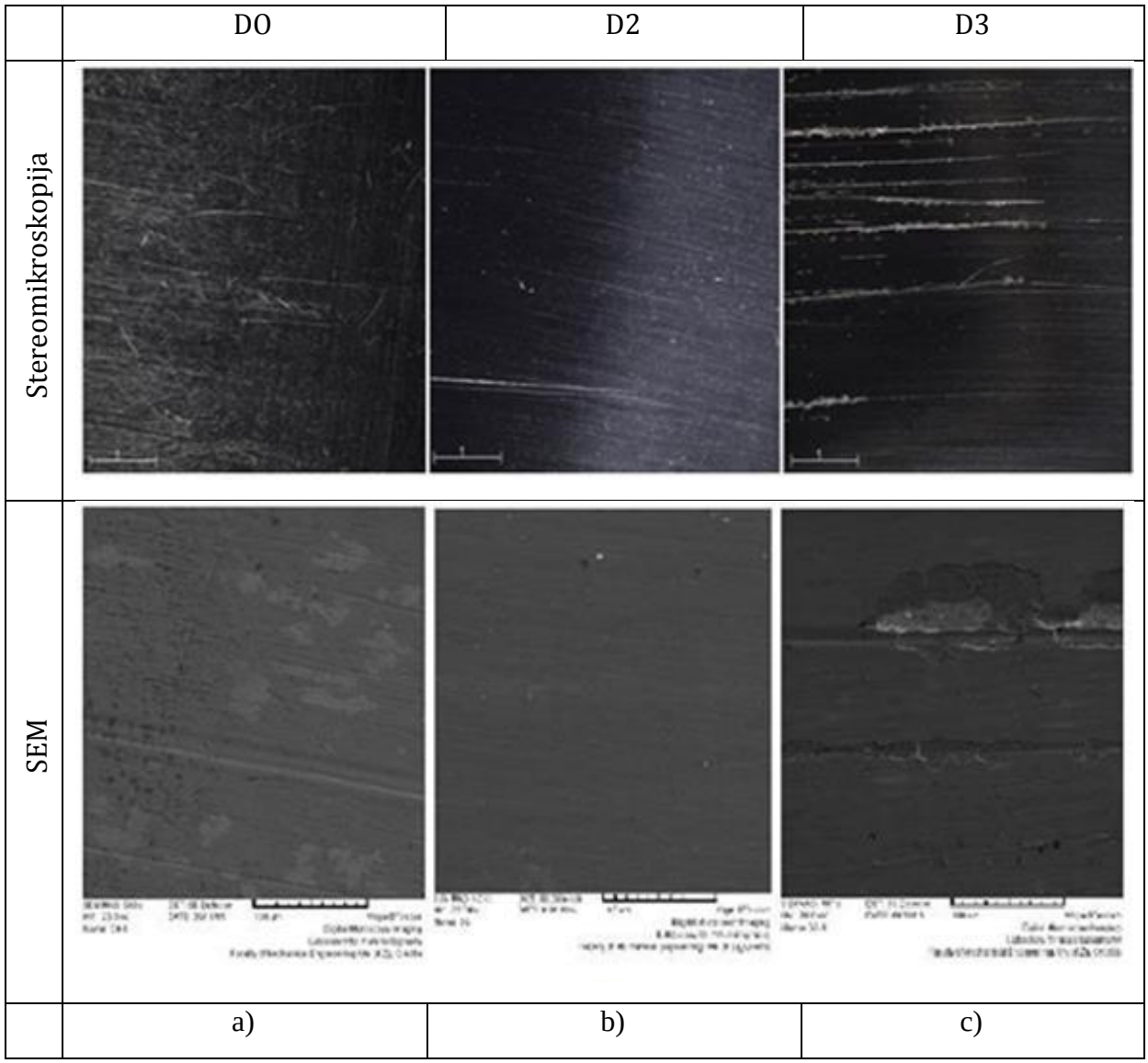


Slika 5. *Izgled istrošenih površina uzoraka od čelika **Böhler** K390 MC:*

a) Neprevučeni uzorak (C0)

b) Uzorak prevučen slojem PACVD TiN/TiCN (C2)

c)Uzorak prevučen slojem PACVD TiN/TiBN (C3)



Slika 6. Izgled istrošenih površina *uzoraka od čelika K110:*

a) Neprevučeni uzorak (D0)

b) Uzorak prevučen slojem PACVD TiN/TiCN (D2)

c) Uzorak prevučen slojem PACVD TiN/TiBN (D3)

4. ZAKLJUČAK

U radu je opisan postupak PACVD i mogućnosti povećanja otpornosti na abrazijsko trošenje alatnih čelika za hladni rad primjenom višeslojnih prevlaka TiN/TiCN i TiN/TiBN. Kao podloga za PACVD prevlake primijenjeni su visokolegirani alatni čelici za hladni rad Böhler K390 MC i X155CrVMo12-1 (Böhler K110). Otpornost na abrazijsko trošenje ispitana je metodom „pijesak-gumeni kotač“. Iz rezultata ispitivanja zaključuje se slijedeće:

- Neprevučeni uzorci suvremenog čelika K390MC proizvednog metalurgijom praška pokazali su 1,6 puta manji gubitak mase u odnosu na neprevučene ispitne uzorke od konvencionalno proizvedenog čelika K110.
- Primjena višeslojnih prevlaka TiN/TiCN i TiN/TiBN na obje podloge (K110 i K390MC) pokazala je slične gubitke mase, odnosno čini se da su obje podloge podjednako prikladne za nanošenje ovih prevlaka.
- Primjena prevlaka TiN/TiCN i TiN/TiBN na čeliku K110 značajno je smanjila gubit mase za 13 do 14 puta u odnosu na neprevučene ispitne uzorke. Kod suvremenog čelika K390MC ovo smanjenje je manje (za oko 3,6 do 4 puta) jer se ovaj čelik i u neprevučenom stanju troši manje nego čelik K110.
- TiN/TiCN prevlaka je pokazala malo bolju duktilnost i manji stupanj delaminacije kod abrazijskog trošenja u usporedbi s višeslojnom TiN/TiBN prevlakom.

Otpornost ispitanih PACVD prevlaka TiN/TiCN i TiN/Ti-B-N je konkurentna sličnim PVD prevlakama. No postupak PACVD pokazuje niz prednosti u odnosu na PVD postupak, posebno kod alata složene geometrije što ga čini prikladnim za suvremenu proizvodnju i primjenu.

Nastavak provedenih ispitivanja bi trebalo usmjeriti na traženje optimalne kombinacije parametara PACVD postupka koji bi povećali adhezivnost i otpornost na trošenje prevlaka u određenim eksploatacijskim uvjetima.

LITERATURA

[1] Filetin T., Grilec K., Postupci modificiranja i prevlačenja površina, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
[2] D. Krumes, Toplinska obradba, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 2000.
[3] K. L. Choy, Chemical vapour deposition of coatings, Imperial College of Science, Technology and Medicine, London, 2001.
[4] S. S. Eskildsen, C. Mathiasen, M. Foss, Plasma CVD: process capabilities and economic aspects, Danish Technological Institute, Aarhus, 1999.
[5] J.A. Hawk, R.D. Wilson, J.H. Tylczak, O.N. Dogan, Laboratory abrasive wear tests: investigation of test methods and alloy correlation, US Department of Energy, Albany Research Center, Albany, 1999.
[6] M. Novosel, F. Cajner, D. Krumes, Alatni materijali, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 1996.
[7] F. Cajner, D. Landek, H. Rafael, J. Jačan, D. Bogdanić: Wear resistance of TiN/TiCN and TiN/Ti-B-N multilayer coatings fabricated by the pulsed DC PACVD process on K390 MC cold work tool steel, Proceeding of the EU Conference on Heat Treatment and 22nd IFHTSE Congress, 20-22. 05. 2015., Venice, Italy.

EKOLOŠKI POGODNIJI LOGOTIP U MULTIMEDIJSKOM OKRUŽENJU

ECOLOGICALLY ACCEPTABLE LOGO IN MULTIMEDIA ENVIRONMENT

Ivana Bolanča Mirković, Miroslav Mikota, Teo Žeželj, Nika Svilar

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

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

Logotip je važan dio identiteta svakog proizvoda, prezentira se na proizvodu i u reklamne svrhe. Održivost proizvoda se povećava ako svi elementi na proizvodu idu u smjeru smanjenja negativnog utjecaja na okoliš. Kako bi logotip bio ekološki povoljniji na početku njegovog osmišljavanja može se utjecati sa smanjenje potrošnje neobnovljivih resursa tj. bojila ili tonera. U ovom radu će se na principu ekološki povoljnijih fontova Ryman Eco i Ecofont Sans, dizajnirati logotip na tri vrste medija: kutija, letak i plakat. Referentni fontovi će biti Arial kao standardni bezserifni font i Times New Roman kao standardni serifni font, uz koje će biti dizajniran standardni logotip bez promjena. Uspoređivati će se površina koji dizajnirani logotip i tekst prekriva u raznim vrstama fontova odnosno dizajna logotipa, kolika je ušteda bojila ili tonera u tisku te kolika je čitljivost.

Ključne riječi: *logotip, multimedija, eko fontovi*

Sažetak

Logo is an important part of identity of each product, it is presented on the product and is used in advertising purposes. Sustainability of the product increases if all elements of the product are aimed at reducing the negative impact on the environment. To make the logo environmentally favorable at the beginning of its design one can affect the reduction in consumption of non-renewable resources, ink or toner. This work is based on the principles of environmentally acceptable fonts Ryman Eco and Ecofont Sans and a designed logo on three types of media: boxes, leaflet and poster. Reference fonts are Arial as a standard sans-sarif font and Times New Roman as a standard serif font, along with a logo which will be designed without the changes. The surface which the variety of designed logos and text in various types od fonts covers will be compared , along with the savings of ink or toner and their readability.

Ključne riječi: *Logo, multimedia, eco fonts*

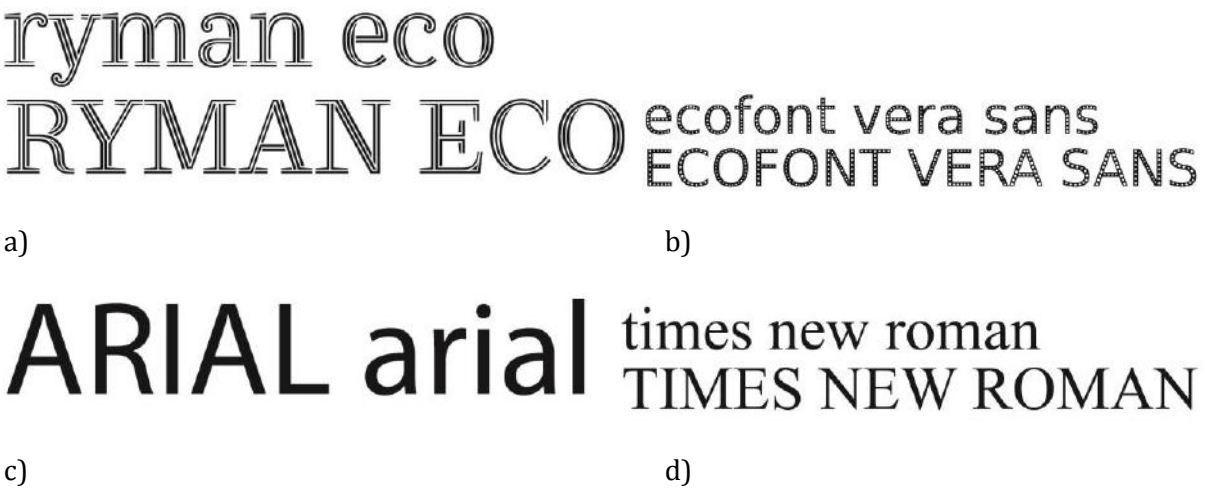
Corresponding author: Ivana Bolanča Mirković, ivana.bolanca@grf.hr

1. INTRODUCTION

In the multimedia promotion of products can be used print media such as packaging, flyer or poster. The printing industry is the third largest waste producer on earth. The sustainable business practices are now shifting very quickly and positively. [1] In recent years, an increasing effort are invested that the product and promotion are environmentally sustainable and that in this way attract a large amount of customers whose environmental awareness is growing.

By promotional means great importance is attached to renewable raw materials and materials. In the area of printing inks and days, particular attention is placed on printing ink and days based on renewable raw materials which save not renewable natural resources. The desire to reduce the consumption of dyes and toners have also reasons in the printing process where is emit a variety of pollutants that reduce air quality in the working environment so can be a security risk to the working environment and the health risk to humans. In the literature as contaminants were most often mentioned volatile organic compounds, ozone and a variety of particle emissions [2, 3].

Designer has a responsibility in the process of product design that their creativity laid emphasis on the development of products in a sustainable manner using a design program. In this way, at stage of design the product can be developed environmentally more favourable products. The biggest difficulty and value of the product design is a quality design idea or. The designer must take into consideration disadvantages from the ecological aspect products that are already on the market and turn them into good sides in the new product. In this way the product will be easy to be promoted and environmentally more favourable. The printing industry can enjoy a sustainable production by help of designers how can create eco-friendly products as their first choice [4].
In this paper special emphasis will be given to the development of identity and promotion of the product in an environmentally more favourable manner, so that at the beginning of the product lifecycle laid emphasis on reduce of resources consumption and impacts on environment. In the printing process savings in consumption of ink and dyes can be achieved by using an ink-saving "eco fonts". Currently, are in the use five ink-saving "eco fonts as follows: Ryman Eco, Ecofont Sans, Courier, Century Gothic and Brush Script. Figure 1 shows two ink-saving fonts (Ryman Eco, Ecofont Sans) and two standard fonts (Arial, Times New Roman). The type may be in various forms. Typefaces determine the way of form [5].



Picture 1. Fonts a) Ryman Eco, b) Ecofont Sans, c) Arial, d) Times New Roman

Fonts are developed over many centuries. Sans serifs fonts appear at the beginning of the 19th century that gains popularity in the 20th century with flourishing of modernism. 20th century it also marked the emergence of the so-called display fonts which include wedge serifs, cursive, decorative and contemporary fonts [6].
Ryman Eco is an environmentally sustainable font launch by Ryman and Dan Rhatigan in UK. The letters are hollow with very thin lines. Dan Rhatigan has rely on dot gain (the process where printed ink spreads into paper) and the natural flaws of the human eye to fill in the gaps in the font [7]. By using of the ryman eco consumes of ink is reduced to 33% consumption standard fonts. Designer are united in the opinion that font looks beautiful.

Ecofont Sans is an environmentally sustainable font which has letters whit Tiny holes. Tiny holes reduced usage of ink in comparison with the standard fonts. Ecofonts have Ecofonts software that can poke tiny holes in the standard fonts like: Arial, Calibri, Verdana, Times New Roman and Trebuchet MS. On this way consumption of ink can be reduced up to 50% [8, 9].

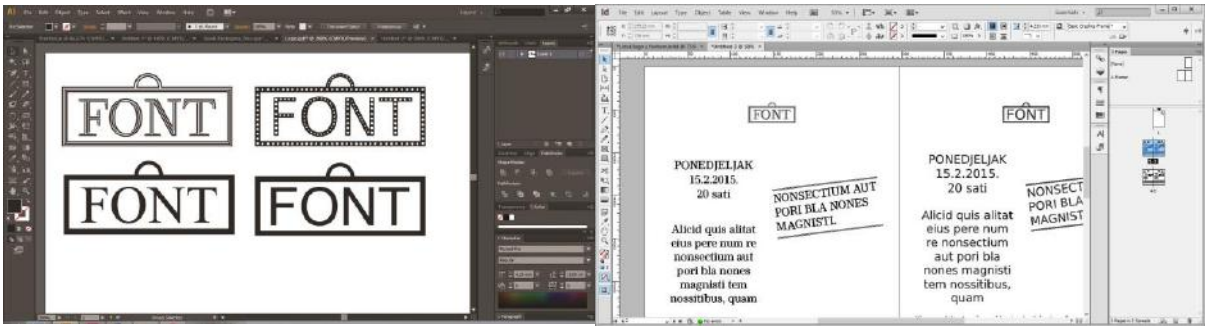
Arial was designed in 1982. Robin Nicholas and Patricia Saunders from Monotype Typography led a 10-person team. It was originally released in 1982 and called Sonoran San Serif. It was designed for IBMs laser printers and had first use on the version of Windows 3.1. (1992) when is renamed in Arial.

In 1929 typographer Stanley Morison led the project off creating a new text font Times New Roman for the *Times* of London, the British newspaper. Victor Lardent, an advertising artist drew the letterforms for the Times under the supervision of Victor Lardent [10].
Designers have a major role in the typeface selection and they completely dependent on approximation gained from own experience. They have a challenge to design various parts of the text with different characteristics or properties and create harmonious ensemble. The font properties include [11,12]:

- Font size
- Font type style (e.g., light, regular, or semi-bold)
- Font inclination (e.g., normal or italic)
- Font colour and style (e.g., upper case, lower case, mixed).

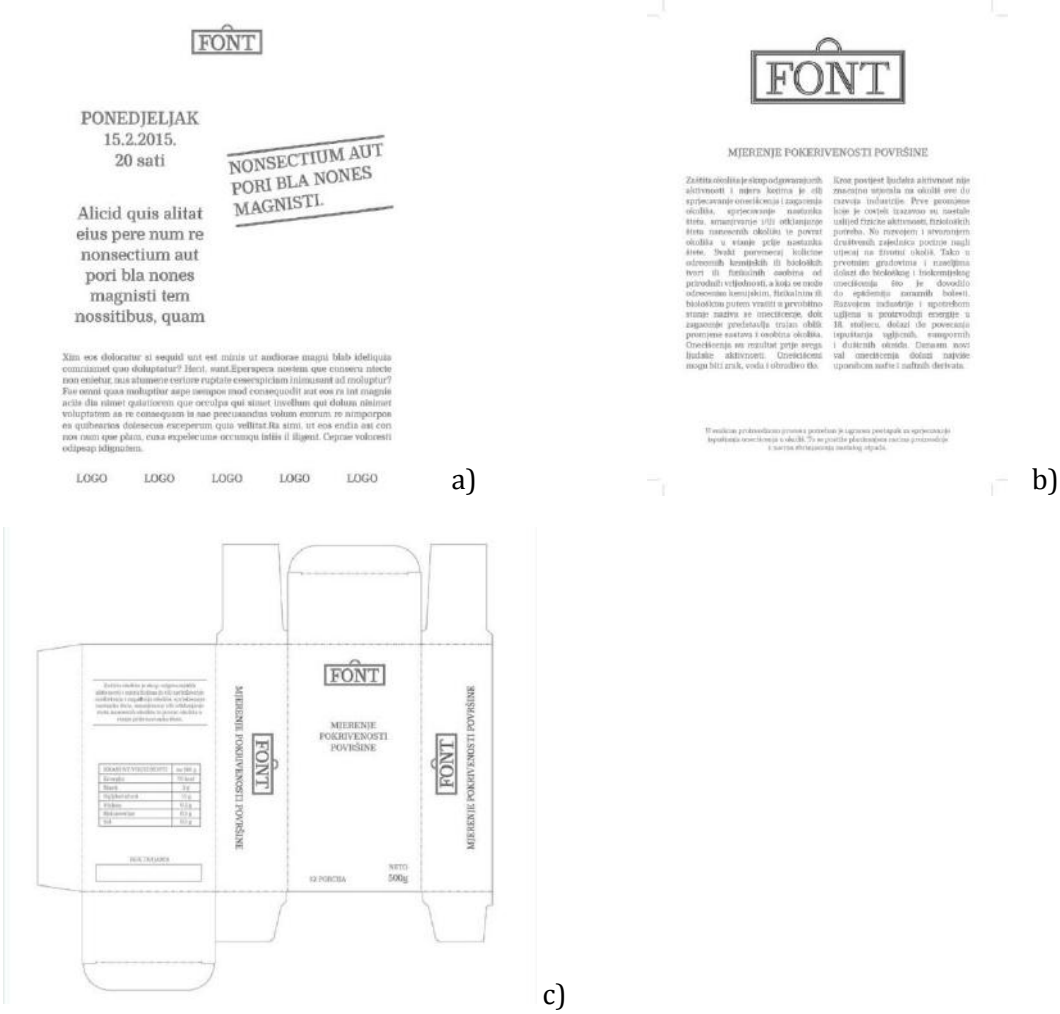
2. EXPERIMENTAL

With In design program was designed the three printing form in in black and white as follows: packaging, flyer and billboard (Picture 2, 3). The reason for selecting the three types of media is different font sizes that are commonly used on these media. With growing of ecological awareness and the desire to save material, size of packaging is reduced to a minimum. The font size on the packaging is reduced but legibility must remain good. Size of flyer and font on the flayer can be customized good readability and can be considered as the reference sample. Creating billboard designer mass to use larger font sizes because good readability. Eco fonts can cause problems formation of visible holes in the letters and on this way the product will not be good design implemented.



Picture 2. Process of designing of printing form in program InDesign

According to the design of eco fonts was designed logo with the same pattern, in order the each product increased environmental sustainability. In program InDesign are designed logos with linear gaps like pattern that have font Ryman Eco and with tiny holes like pattern of Ecofont Vera Sans. Logos for test forms for Arial and Times New Roman have been designed without pattern and used as a reference samples, considering that these are the standard fonts. For each media was designed test form with standard elements which are usually represented on this type of product (Picture 3). In all types of media and on each printing form is equal number of characters.



Picture 3. Printing form for a) billboard, b) flyer and c) packaging

With program inkfarm are compared coverage surfaces of text in different types of fonts: Ecofont Vera Sans, Arial and Times New Roman and calculated saving of dyes or toners in the press. In experimental part of investigation with program Fill ink coverage calculator are calculated coverage ratio, black and white coverage ratio, gray scale ratio and average L*a*b* for black and white printing form of packaging, flyer and billboard with designed logos and text of the different types of fonts (Ryman Eco, Ecofont Vera Sans, Arial and Times New Roman). Each printing form is examined readability.

3. RESULTS

In program inkfarm are compared coverage factor of text for fonts as follows: Ecofont Vera Sans, Arial and Times New Roman in font size 9, 10, 11, 12, 24, 36 and 48 (table 1) [13].

Table 1. Influence of font size on coverage factor and comparison of spend on ink for font Ecofont Vera Sans, Arial and Times New Roman

	Coverage factor			Spend on ink	
Font Size	Arial	Times New Roman	Ecofont Vera Sans	Arial / Ecofont Vera Sans	Times New Roman / Ecofont Vera Sans
9	8.10	5.82	7.48	7.65 % less	28.52 % more
10	10	7.19	9.23	7.7 % less	28.37 % more
11	12.10	8.69	11.17	7.69 % less	28.54 % more
12	14.40	10.35	13.30	7.64 % less	28.50 % more
24	57.60	41.39	53.19	7.66 % less	28.51 % more
36	129.60	93.12	119.68	7.65 % less	28.52 % more
48	230.40	165.55	212.36	7.66% less	28.52 % more

Statistical analysis of data obtained calculating with inkfarm program was observed regularity with deviations of less than 0.1 for all fonts, coverage factor increases comparing with the font size 9 as follows: 1.23 for font 10, 1.49 for font 11, 1.78 for font 12, 7.11 for font 24, 15.93 for font 36 and 28.40 for font 48 (Table 1).

Comparing the ink spend of the fonts Arial and Ecofont Vera Sans from font size 9 to 48 reveals a tendency of decrease in all sizes of fonts. The largest decrease is with font size 10 and the smallest decrease is with font size 12. Comparing the ink spend of the fonts Times New Roman and Ecofont Vera Sans from font size 9 to 48 reveals a tendency of increase in all sizes of fonts. The largest increase is with font size 11 and the smallest decrease is with font size 10 (Table 1). The lowest consumption of dyes has Times New Roman, follows Ecofont Vera Sans and on the end Arial. These results are easily explained properties of fonts. Times New Romas is a standard serif font and Areal is standard non-serif font which has thicker letter strokes [14]. Ecofont Vera Sans have holes in the characters and on this way save the ink, but they have thicker letter. Because of these properties Ecofont Vera Sans is in the middle in the ink consumption.

In application Fill ink coverage calculator are calculated Total coverage ratio, parameters L*a*b*, average colour of filled points form of packaging, flyer and billboard with different fonts as follows: Ryman Eco, Ecofont Vera Sans, Arial and Times New Roman(table 2).

Table 2. Total coverage ratio, parameters L*a*b*, average colour of filled points for black and white printing form of packaging, flyer and billboard with different fonts as follows: Ryman Eco, Ecofont Vera Sans, Arial and Times New Roman

Media	Typeface	Total coverage density / %	L*	a*	b*	Average colour of filled points
Packaging	Ryman Eco	1,91	73	1	0	178
	Ecofont Vera Sans	2,26	69	0	0	169
	Arial	2,51	65	1	0	158
	Times New Roman	2,15	68	1	0	165
Flyer	Ryman Eco	4,4	73	0	0	180
	Ecofont Vera Sans	5,86	69	0	0	169
	Arial	6,6	63	1	0	152
	Times New Roman	5,16	66	1	0	161
Billboard	Ryman Eco	3,35	65	1	0	159
	Ecofont Vera Sans	4,27	56	1	0	135
	Arial	4,81	47	1	0	111
	Times New Roman	3,68	52	1	0	125

Packaging has the lowest total coverage density of all types of media. This can be explained with not printed surfaces placed on the printing forms that use for assembling of packaging. Such surfaces substantially reduce total coverage density. Billboards have second total coverage density. That result is due large format of printing form, regardless of the large font size. Studying the types of fonts on the same kind of media leads to the regularity in results of total coverage density. Total coverage density increases as follows: Ryman Eco, Times New Roman, Ecofont Vera Sans and Arial (table 2). Results can be clarified with properties of characters as: holes or striations placing within characters, thickness characters and serif or non-serif characters.

Average colour of filled points and L* increases as follows: Arial, Times New Roman, Ecofont Vera Sans and Ryman Eco in all kind of media. How increases format of the media from flayer to billboard and size of the font so decreases L* and average colour of filled points values (Table 2). This trend may indicate on “grayness” prints, on the inferior prints quality or bed legibility, but on the billboard samples where the results are the worst is quality satisfying. Big savings in toner and satisfying quality can be achieve by printing with forms made in a sustainable manner.

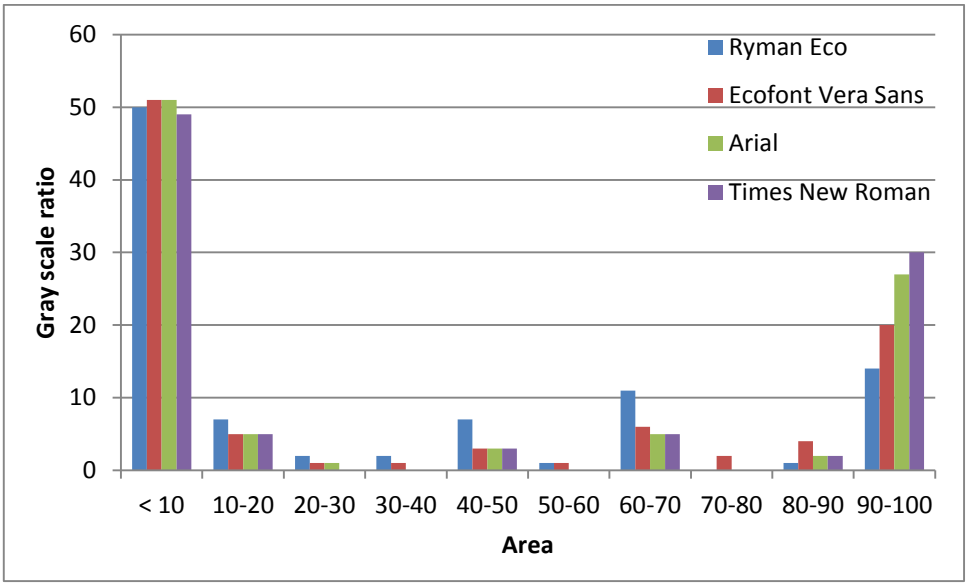


Image 4. Gray scale ratio of the printing form of packaging with different fonts as follows: Ryman Eco, Ecofont Vera Sans, Arial and Times New Roman

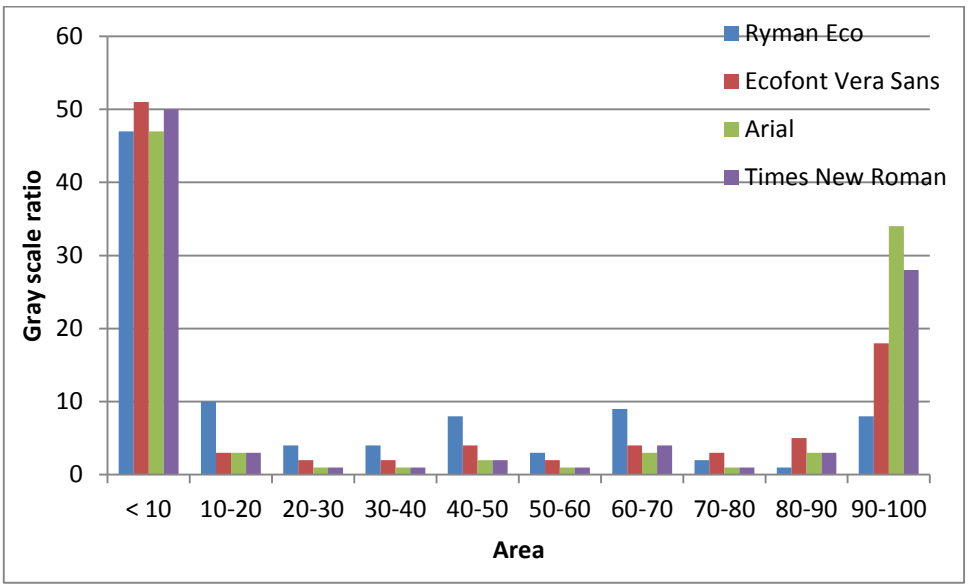


Image 5. Gray scale ratio of the printing form of flyer with different fonts as follows: Ryman Eco, Ecofont Vera Sans, Arial and Times New Roman

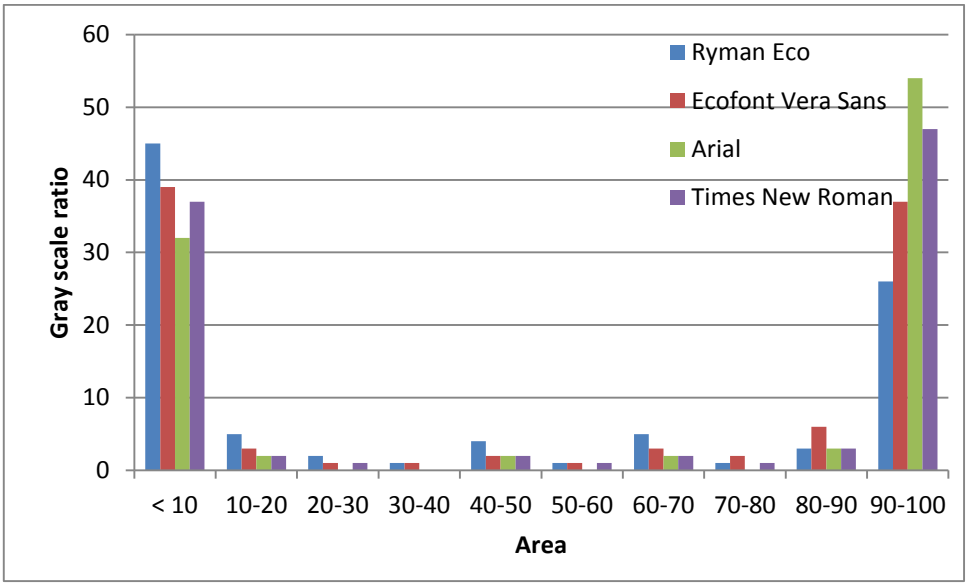


Image 6. Gray scale ratio of the printing form of billboard with different fonts as follows: Ryman Eco, Ecofont Vera Sans, Arial and Times New Roman

Most of the distributions of grays scale ratio are situated in the two areas <10 and 90-100. Gray scale ratio distributed in area <10 is higher by packaging and flayer around 50, then by billboard under 40 except for Rayman Eco. Gray scale ratios from 90 to 100 have higher distribution by billboard than flayer. Ryman Eco and Ecofont Vera Sans are less represented in area from 90 to 100 of grays scale ratio because of striations or holes placing within characters. Representation of all fonts in area <10 is equal. In other areas gray scale ratios are not represented by high shares most are under 3 (Figure 4,5,6).

4. CONCLUSION

In typography is most important legibility of content. Designers have to deliver the audience the best quality content [15] but also contribute to more sustainable products. Studying the ink-saving fonts Ryman Eco, Ecofont Vera Sans and comparing with the standard fonts Arial and Times New Roman can be observed savings in inks and dyes. In this way printing houses can realize big savings but the also be responsible to natural resources and doing business in a sustainable manner. The use of ink-saving fonts reducing the amount of pollutants and also contributes to sustainability.

Ink-saving fonts Ryman Eco, Ecofont Vera Sans have lower average colour of filled points and L*, and are less represented in area from 90 to 100 of grays scale ratio. These fonts have good legibility of content in designed printing forms and can be used in all described media.

The area of future research would be to determine the ink consumption, total coverage density and legibility for all types of mentioned media with Courier and Century Gothic fonts.

REFERENCE

[1.] Berman DB. Do Good Design: How Designers Can Change the World. AIGA Design Press: Berkeley, CA; 2009.

[2.] Kagi, N.; Fujii, S.; Horiba, Y.; Namiki, N.; Ohtani, Y.; Emi, H.; Tamura, H.; Kim, Y. S. Indoor air quality for chemical and ultrafine particle contaminants from printers. *Build. Environ*. 2007, *42* (5), 1949-1954.

[3.] Rockstroh, J.; Jann, O.; Wilke, O.; Horn, W. Development of a reliable test method for laser printers, copiers and multifunctional devices in emission test chambers. *Gefahrstoffe Reinhaltung Der Luft* 2005, *65* (3), 71-80.

[4.] Sherin A. SustainAble: A Handbook of Materials and Applications for Graphic Designers and Their Clients. 1st ed. Rockport Publishers: Beverly, Massachusetts; 2008.

[5.] Ermias Wondemu, Ink and Paper Saving For Sustainable Printing, Helsinki Metropolia University of Applied Sciences, Degree Programme in Media Engineering, Bachelor‘s Thesis, 09 November 2011

[6.] Cheng K., Designing Type, Yale University Press, SAD, 2006

[7.] http://www.dandad.org (22.4.2016.)

[8.] Ecofont brochure,www.ecofont.com/assets/files/pdf/.../Ecofont-brochure-printable 13.3.2016.

[9.] http://www.companyfolders.com (22.4.2016.)

[10.] Matthew Butterick, Typography for Lawyers, November 2015, ISBN:978-1-59839-262-3

[11.] Kipphan H. editor. Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg; 2001.

[12.] Bringhurst R., The Elements of Typographic Style, Hartley & Marks Publishers, Canada, 2008

[13.] Prorgam, https://www.inkfarm.com (19.4.2016.)

[14.] Charles Bigelow, Dealva J. Dowd-Hinkle, Daniel Horowitz, Garret Voorhees, Sustainable by Design: An Investigation into Ecologically Friendly Typography, A Research Monograph of the Printing Industry Center at RIT Rochester, NY, February 2011

[15.] Graphic design basics [online]. edweb.sdsu.edu.
URL: http://edweb.sdsu.edu/courses/et650_online/mapps/gdbasics.html. Accessed 14.3.2016.

OTIRANJE OTISKA – ATRIBUTIVNA MJERA KVALITETE REVIJALNOG TISKA

PRINT ABRASION – ATTRIBUTIVE MEASURE OF COMMERCIAL PRINTING QUALITY

Diana Bratić[1], **Petar Miljković**[2]

[1] University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Department of Printing Processes , Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia
[2] University North, Media Design, Trg Ž. Dolinara 1, Koprivnica, Croatia

Sažetak

Razvoj novih tehnologija omogućio je znatan porast digitalnih izdanja. Izdavači su stoga primorani ulagati dodatne napore kako bi tiskana izdanja zadržala isplativi dio tržišnog udjela. Time je kvaliteta postala prioritetom svakog izdavača. Kada se promatraju karakteristike kvalitete revijalnog tiska, one se mogu podijeliti na proizvodne i uporabne koje obuhvaćaju i estetski izgled. U skladu s time, otiranje otiska jedna je od kritičnih karakteristika kvalitete. Cilj je ovog rada istražiti utjecaj promjene temperature bojila, te temperature i kiselosti otopine za vlaženje na otiranje otiska u višebojnoj reprodukciji u revijalnom tisku. Svi su otisci rađeni u kontroliranim uvjetima, otisnuti su na istom stroju i na istovjetnoj tiskovnoj podlozi. Varirale su vrijednosti temperature bojila (26,8°C, 27,0°C, 27,2°C), kao i temperature (10,0°C, 10,2°C, 10,4°C) i kiselosti otopine za vlaženje (pH 5,4, pH 5,6, pH 5,8). Rezultati dobiveni mjerenjem i analizom 27 serija po 52 otiska pokazali su da promatrane varijable ne utječu na otiranje otiska.

Ključne riječi: *revijalni tisak, kvaliteta, otiranje otiska, otopina za vlaženje, bojilo*

Abstract

Development of new technologies has enabled a substantial rise of digital prints. Accordingly, publishers are forced to make additional efforts to keep the cost–effective market share for printed materials. The quality has thus become a priority of each publisher. In view of the quality characteristics of commercial printing, they can be divided into the quality used for production and the useable quality, and appearance as well. Accordingly, print abrasion represents one of the critical to quality characteristic. The aim of this paper is to investigate the impact of the changed temperature of ink and the temperature and the acidity of the moisture solution on the print abrasion in the multiple colour reproduction of commercial printing. All the samples were done in the controlled conditions and printed on the same printing machine and on the same printing substrate. Varied the values of the ink temperature (26.8°C, 27.0°C, 27.2°C), than temperature (10.0°C, 10.2°C, 10.4°C) and the acidity of the moisture solution (pH 5.4, pH 5.6, pH 5.8). The results obtained after measuring and the analysis of 27 series with 52 imprints each have shown that the observed variables do not affect the abrasion of the print.

Keywords*: commercial printing, quality, print abrasion, moisture solution, ink*

Corresponding author: Diana Bratic, diana.bratic@grf.hr

1. UVOD

Globalna konkurencija, brzi razvoj tehnologije i visoki zahtjevi potrošača dali su kvaliteti u grafičkoj proizvodnji novo značenje – postala je njezin imperativ. Kvaliteta je strateški cilj i prioritet svakog grafičkog poduzeća i odgovornost za kvalitetu je na svakom djelatniku kako u upravljačkom, tako i u proizvodnom lancu.
Kvaliteta se postiže temeljitim, sustavnim i planskim pristupom jer se samo na taj način mogu stvoriti preduvjeti za njezino ostvarenje. Osim toga grafička poduzeća bi trebala težiti konstantnom unapređenju kvalitete kroz karakteristike i aktivnosti da bi se zadovoljile potrebe kupaca kroz smanjenje varijabilnosti u svim procesima. To je izuzetno značajno u revijalnom tisku koji je zadnjih godina u padu zbog sve veće dominacije digitalnih medija. Revijalni tisak karakterizira višebojna reprodukcija na premazanim papirima otisnuta na offsetnim rotacijama. S obzirom da se radi o tehnici offsetnog tiska koja se temelji na principu olefilnosti i oleofobnosti, odnosno hidrofilnosti i hidrofobnosti od izuzetnog su značaja kemijska i fizikalna svojstva bojila i otopine za vlaženje. Stoga se o ovom radu nastojao utvrditi utjecaj promjene temperature bojila, kao i temperature i kiselosti otopine za vlaženje na kvalitetu otiska u revijalnom tisku kroz karakterističan parametar kvalitete, otiranje otiska.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Kvaliteta u grafičkoj proizvodnji

Suvremeno grafičko proizvodno okruženje u čijem je središtu kupac, zahtijeva visoku kvalitetu uz što niže troškove. Stoga je kvaliteta je imperativ moderne grafičke proizvodnje, te predstavlja proizvodnju bez grešaka.
Tijekom 20. stoljeća definicija kvalitete poprimala je različita značenja, iako niti danas ne postoji njezina jasna definicija koja će ju ujedno opisati kako sa gledišta potrošača, tako i sa gledišta proizvođača. Sa gledišta potrošača, kvaliteta se povezuje s vrijednošću, korisnošću, ali i cijenom, dok sa gledišta proizvođača, kvaliteta znači izrada proizvoda sa što manjim gubicima.
Iako se u literaturi navodi mnogo definicija kvalitete, opće je prihvaćena kratka definicija da je kvaliteta zadovoljstvo kupca. Ili drugim riječima, kvaliteta je prikladnost za upotrebu [1]. Sukladno tome kvaliteta se može definirati i kao stupanj do kojega osobine ili karakteristike proizvoda zadovoljavaju očekivanje kupaca ili korisnika, tj. njihove objektive potrebe i subjektivne želje [2]. Kvaliteta je i sposobnost proizvoda da konzistentno zadovoljava ili čak premašuje očekivanja kupaca [3], ali i da zadovoljava zadane specifikacije i zahtjeve koje treba sprovesti u konkretne i mjerljive karakteristike [4].
Sve navedene definicije opisuju kvalitetu u grafičkoj proizvodnji, posebno iz razloga što je svaki grafički proizvod definiran s velikim brojem atributa, pa je kvaliteta danas vjerojatno najznačajniji pokretač razvoja grafičkog proizvoda već od same ideje i dizajna.
Napredak tehnologije neminovno je utjecao i na razvoj suvremenih metoda kontrole kvalitete tiska kroz unapređenje mjernih instrumenata i softvera, čime se neminovno proširio i spektar pokazatelja kvalitete u grafičkoj proizvodnji.
Kada se promatra kvaliteta tiska, važno je napomenuti da je ona ovisna o tehnološkim mogućnostima, ali i tržišnim zahtjevima.
Stoga se karakteristike kvalitete grafičkih proizvoda generalno mogu podijeliti u dvije skupine, proizvodne i uporabne. Iz tog razloga pokazateljima kvalitete proizvoda najčešće se podrazumijevaju atributivne ili diskontinuirane mjere i varijabilne ili kontinuirane mjere koje opisuju [5]: performanse proizvoda, dizajn proizvoda,

pouzdanost, trajnost, estetski izgled, kvaliteta koja se uočava, funkcioniranje u skladu s prihvaćenim standardima

Sukladno navedenom, tisak je općenito prema zahtjevima kvalitete podijeljen na tisak koji omogućuje izradu: visokokvalitetnih proizvoda, proizvoda srednje (standardne kvalitete) i niskokvalitetnih proizvoda. Revijalni tisak se može okarakterizirati kao tisak srednje ili standardne kvalitete.
Brojni pokazatelji kvalitete pružaju proizvođačima dovoljno prostora za definiranje kvalitete. No u samom procesu tiska najvažniji kriteriji kvalitete [6, 7]. odnose se na ujednačenost gustoće obojenja, prijenos višetonskih informacija, rezoluciju, registar, te hvatanje boje koje se očituje u preslikavanju, mazanju i otiranju otiska.
Pokazatelji kvalitete često se vežu i uz financijske pokazatelje i to kao troškovi loše kvalitete koji mogu biti troškovi nekonformnosti, neučinkovitih procesa i propuštenih prihoda od prodaje [8]. Upravo je otiranje otiska glavna karakteristika nekonformnosti za potrošača.
U definiranju funkcionalnih zahtjeva proizvoda polazište je korisnikova percepcija kvalitete. S obzirom da se radi o tiskovini, od proizvoda se očekuje da se otisak ne otire, da se boje vizualno preklapaju tj. da nema pogrešaka u paseru, da nema dominacije jedne od četiriju osnovnih boja (cijan, magenta, žuta i crna), te da na proizvodu nema odstupanja u dimenzijama. Navedene karakteristike gotovog proizvoda mogu se povezati otiranjem otiska kao mjernom karakteristikom.

2.2. Otiranje otiska i kvaliteta grafičkog proizvoda

Temeljni zahtjev koji se predstavlja pred grafički proizvod jest njegova upotrebljivost tj. on mora odgovarati svojoj svrsi. Također, grafički proizvod mora funkcionirati, makar samo određeno vrijeme i u nepovoljnim uvjetima upotrebe. On mora biti i dostupan, jednostavan za upotrebu i odlaganje. Grafički proizvod mora biti prilagođen fizičkim i psihičkim potrebama korisnika, pa toga grafički proizvod mora nuditi lakoću upotrebe, komfor, higijenu i sigurnost.
Osim što mora biti koristan, grafički proizvod mora biti dostupan i u ekonomskom smislu, dok obilježja materijala i obrade moraju biti usklađeni s onim što će tržište prihvatiti. Izgled grafičkog proizvoda određuje se prvenstveno, iako ne i isključivo, temeljem preferencija korisnika.
Sukladno navedenom može se zaključiti da se fizički i funkcionalni zahtjevi grafičkog proizvoda sagledavaju iz aspekta korisnika (upotreba) i aspekta proizvođača (proizvodnja). Stoga se otiranje otiska kao odlika nekonformnosti prvenstveno očituje u sigurnosti i pouzdanosti, te prilagodljivosti i lakoći uporabe grafičkog proizvoda, pa se smatra kritičnom karakteristikom proizvoda (eng. *CPC* ili *Critical Product Characteristic*). Kritične karakteristike proizvoda ona su mjesta na proizvodu koja su usko povezana s točkama kritičnim za kvalitetu (*CTQ* ili *Critical To Quality*). Kritične točke proizvoda imaju snažan utjecaj na sveukupne karakteristike proizvoda i njegovu kvalitetu, pa se zbog toga često u proizvodnom procesu definiraju kao parametri za praćenje istog (Luftig, 1994). U definiranju kritičnih karakteristika proizvoda često se polazi od sagledavanja kvalitete proizvoda iz aspekta potrošača tj. iz funkcionalnih karakteristika proizvoda.
Otiranje otiska vrlo je česta pojava koja je povezana kako s vrstom i kvalitetom tiskovne podloge, tako i s kemijskim sastavom bojila i otopine za vlaženje, a uočava se tako da se laganim potezom preko otiska bojilo skida s površine. Otiranje je izraženije na manje upojnim tiskovnim podlogama, ako je otopina za vlaženje prelužnata ili joj je tvrdoća prevelika, a može se umanjiti dodavanjem sušila u bojilo.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Definiranje nezavisnih varijabli

Temperatura bojila

Temperatura bojila najvažnije je fizikalno svojstvo bojila koje utječe kako na druga fizikalna svojstva (viskoznost), tako i kemijska svojstva bojila jer omogućuje kemijske reakcije unutar samog bojila, kao i na površini tiskovne forme. Temperatura bojila direktno je zavisna o temperaturi aparata za obojenje. Također uvjetuje njegova ostala fizikalna i kemijska svojstva i u direktnoj je vezi s kvalitetnom reprodukcijom jer omogućava pravilnu raspodjelu bojila na tiskovnoj formi što će nadalje omogućiti i pravilnu reprodukciju tj. prijenos informacija [7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20].

Ako je temperatura previsoka, viskoznost će biti premala tj. bojilo će biti prerijetko što će rezultirati brojnim problemima u tisku. Postoji opasnost od ulaska bojila u sustav za vlaženje što može uzrokovati toniranje otiska ili neoštar otisak i time njegovu slabiju kvalitetu. Također boja koja ima preveliku viskoznost može prašiti na valjcima, što uzrokuje mazanje otiska. Kod preniske temperature bojila, viskoznost će biti prevelika što će rezultirati čupanjem boje s otiska, ali i lijepljenjem papira za gumu offsetnog cilindra.

Temperatura bojila u pokusu je iznosila 26,8°C, 27,0°C i 27,2°C i označena je kao varijabla X_1.

Temperatura otopine za vlaženje

Vrlo važan dio za definiranje kvalitete offsetnog tiska je otopina za vlaženje koja se nanosi na tiskovnu formu neposredno prije nanošenja bojila. Njezina osnovna zadaća je oleofobizacija slobodnih površina na tiskovnoj formi. Bojilo koje se potom nanosi veže se samo na tiskovne površine na tiskovnoj formi i zajedno s otopinom za vlaženje, pod utjecajem pritiska, preko offsetnog gumenog platna prenosi na tiskovnu podlogu.

Otopina za vlaženje sadrži vodu, gumiarabiku, konzervans, te neku od kombinacija kiselina i soli koje imaju funkciju pufera u otopini. Temperatura otopine za vlaženje utječe na proces njezine adsorpcije na slobodne površine tiskovne forme na način da porastom temperature otopine za vlaženje dolazi do prevelikog vlaženja tiskovne forme što rezultira slabijim hvatanjem boje i lošijom reprodukcijom tj. prijenosom informacija s tiskovne forme na tiskovnu podlogu [7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21].

Temperatura otopine za vlaženje u pokusu je iznosila 10,0°C, 10,2°C i 10,4°C i označena je kao varijabla X_2.

Kiselost otopine za vlaženje

Kiselost otopine za vlaženje podrazumijeva koncentraciju vodikovih H^+ iona u otopini za vlaženje. S obzirom da je u offsetnom tisku nužna uspostava ravnoteže između bojila i otopine za vlaženje, kako se ne bi narušila oleofilnost i oleofobnost tj. hidrofilnost i hidrofobnost tiskovne forme, ovo je izuzetno kritična točka za kvalitetu. Narušavanjem navedenih stanja na tiskovnoj formi dolazi do slabijeg sušenja bojila što za sobom povlači otiranje otiska, probleme u paseru, mogućnost razmazivanja rasterskih elemenata. Uz svoju osnovnu ulogu, otopina za vlaženje svojim prolaskom kroz stroj također održava pH vrijednost stroja i omogućava definiranu oksipolimerizaciju bojila, miješajući se s bojilom određuje mu viskoznost, hlapljenjem održava temperaturu, a inhibitori korozije iz otopine sprječavaju koroziju dijelova offsetnog stroja.

U procesu tiska nužno što prije uspostaviti ravnotežu boja – otopina za vlaženje. Ako je pH prenizak, boja se neće sušiti, a kod izuzetno niske pH može doći i do oštećenja tiskovne forme. Ako je pak pH previsoka, prekinut će se hidrofilnost tiskovne forme i doći će do pada kvalitete otiska [7, 10, 12, 16, 17, 18, 20].
Kiselost otopine za vlaženje ili pH u pokusu je iznosila 5,4, 5,6 i 5,8 i označena je kao varijabla X_3.

3.2. Definiranje metoda pokusa

Pokus se izvodio u strogo definiranim i kontroliranim uvjetima mikrookoline kako bi se eventualni vanjski utjecaj temperature i vlage na tiskovni proces sveo na minimum. Stoga je temperatura u pogonu iznosila 22°C, a relativna vlažnost zraka 45%. Otiskivanje je vršeno na šesterobojnom stroju KBA Rapida 105, formata B1. Svi otisci su rađeni na istovjetnoj tiskovnoj podlozi Brigl & Bergmeister BioMatt 130g/m^2.
S obzirom da su analizom predistraživanja uočena najčešća odstupanja od 0,2 od ciljane vrijednosti, rasponi u kojima će se protezati tri kontrolirana faktora ili nezavisne varijable (označene kao X, Y i Z), kao i njihove kombinacije vidljivi su u tablici 1.

Tab. 1. Numeričke vrijednosti kombinacija nezavisnih varijabli

Kombinacija	X_1 temp. bojila raspon: 26,8 = $X_{1,1}$ 27,0 = $X_{1,2}$ 27,2 = $X_{1,3}$	X_2 temp. otopine raspon: 10,0 = $X_{2,1}$ 10,2 = $X_{2,2}$ 10,4 = $X_{2,3}$	X_3 pH otopine raspon: 5,4 = $X_{3,1}$ 5,6 = $X_{3,2}$ 5,8 = $X_{3,3}$
1.	$x_{1,1}$ (26,8)	$x_{2,1}$ (10,0)	$x_{3,1}$ (5,4)
2.	$x_{1,1}$ (26,8)	$x_{2,1}$ (10,0)	$x_{3,2}$ (5,6)
3.	$x_{1,1}$ (26,8)	$x_{2,1}$ (10,0)	$x_{3,3}$ (5,8)
4.	$x_{1,1}$ (26,8)	$x_{2,1}$ (10,2)	$x_{3,1}$ (5,4)
5.	$x_{1,1}$ (26,8)	$x_{2,1}$ (10,2)	$x_{3,2}$ (5,6)
6.	$x_{1,1}$ (26,8)	$x_{2,1}$ (10,2)	$x_{3,3}$ (5,8)
7.	$x_{1,1}$ (26,8)	$x_{2,1}$ (10,4)	$x_{3,1}$ (5,4)
8.	$x_{1,1}$ (26,8)	$x_{2,1}$ (10,4)	$x_{3,2}$ (5,6)
9.	$x_{1,1}$ (26,8)	$x_{2,1}$ (10,4)	$x_{3,3}$ (5,8)
10.	$x_{1,2}$ (27,0)	$x_{2,2}$ (10,0)	$x_{3,1}$ (5,4)
11.	$x_{1,2}$ (27,0)	$x_{2,2}$ (10,0)	$x_{3,2}$ (5,6)
12.	$x_{1,2}$ (27,0)	$x_{2,2}$ (10,0)	$x_{3,3}$ (5,8)
13.	$x_{1,2}$ (27,0)	$x_{2,2}$ (10,2)	$x_{3,1}$ (5,4)
14.	$x_{1,2}$ (27,0)	$x_{2,2}$ (10,2)	$x_{3,2}$ (5,6)
15.	$x_{1,2}$ (27,0)	$x_{2,2}$ (10,2)	$x_{3,3}$ (5,8)
16.	$x_{1,2}$ (27,0)	$x_{2,2}$ (10,4)	$x_{3,1}$ (5,4)
17.	$x_{1,2}$ (27,0)	$x_{2,2}$ (10,4)	$x_{3,2}$ (5,6)
18.	$x_{1,2}$ (27,0)	$x_{2,2}$ (10,4)	$x_{3,3}$ (5,8)
19.	$x_{1,3}$ (27,2)	$x_{2,3}$ (10,0)	$x_{3,1}$ (5,4)
20.	$x_{1,3}$ (27,2)	$x_{2,3}$ (10,0)	$x_{3,2}$ (5,6)
21.	$x_{1,3}$ (27,2)	$x_{2,3}$ (10,0)	$x_{3,3}$ (5,8)
22.	$x_{1,3}$ (27,2)	$x_{2,3}$ (10,2)	$x_{3,1}$ (5,4)
23.	$x_{1,3}$ (27,2)	$x_{2,3}$ (10,2)	$x_{3,2}$ (5,6)
24.	$x_{1,3}$ (27,2)	$x_{2,3}$ (10,2)	$x_{3,3}$ (5,8)
25.	$x_{1,3}$ (27,2)	$x_{2,3}$ (10,4)	$x_{3,1}$ (5,4)
26.	$x_{1,3}$ (27,2)	$x_{2,3}$ (10,4)	$x_{3,2}$ (5,6)
27.	$x_{1,3}$ (27,2)	$x_{2,3}$ (10,4)	$x_{3,3}$ (5,8)

Ukupan broj eksperimentalnih ponavljanja za svaku kombinaciju uvjeta mjerenja izračunat je se prema sljedećoj formuli:

$$N = 2^k + 2k + n \quad (1)$$

gdje je:

- *N – broj eksperimentalnih ponavljanja*

- *k – broj faktora*

- *n – broj ponavljanja u središtu*

iz čega slijedi:

$$N = 2^5 + 2 \cdot 5 + 10 = 52 \quad (2)$$

Dakle, s 3 faktora dobilo se 3^3 ili 27 kombinacija za kontrolirane uvjete mjerenja, a za svaki uvjet izvršena su 52 ponovljena mjerenja.
Glavna korištena metoda koja se primjenjivala bilo je mjerenje, a na svakom od 52 uzorka za svaku od 27 kombinacija definiranih uvjeta (temperatura bojila, temperatura i kiselost otopine za vlaženje) mjerenje je uvijek vršeno na istim zonama i poljima kako bi se eventualne pogreške i odstupanja koja nisu uzrokovana samim tiskovnim procesom svela na minimum.
Međutim za potrebe ovog rada korištena je metoda sistematskog uzorka (eng. *Systematic sample*). Sistematski uzorak se formira na način da se po redu broje elementi u osnovnom skupu. Kod ovog izbora također postoji za svaku jedinicu u osnovnom skupu jednaka mogućnost da bude izabrana u uzorak ako je broj elemenata koji se bira točan djelitelj broja elemenata u osnovnom skupu.
U tu svrhu koristila se frakcija uzorka *f*. To je omjer jedinica u uzorku i broja jedinica u osnovnom skupu.

$$f = \frac{n}{N} \quad (3)$$

gdje je:

- *f – frakcija uzorka*

- *n – broj jedinica u uzorku*

- *N – broj jedinica u osnovnom skupu*

iz čega slijedi:

$$f = \frac{15000}{52} = 288 \quad (4)$$

Dakle, korak odabira je recipročan izraz frakcije $\frac{1}{f}$ = 288. Za izvlačenje uzorka uzeo se jedan broj između 1 i 288 (odabran je 100.) i od njega se počelo izvlačenje svakog 288. uzorka dok se nije izvuklo svih 52.

3.3. Rezultati pokusa

Nakon izvršenih eksperimentalnih ponavljanja i mjerenja utvrđeno je da se otiranje otiska pojavilo samo na jednom uzorku, u 11. kombinaciji nezavisnih varijabli.
U sljedećem koraku je napravljen neparametrijski hi-kvadrat test kako bi se utvrdilo postoji li povezanost između nezavisnih varijabli (temperatura bojila, temperatura i kiselost otopine za vlaženje) i zavisne varijable (otiranje otiska).

Tab. 2. Broj eksperimentalnih ponavljanja

Case Processing Summary

	Cases					
	Valid		Missing		Total	
	N	Percent	N	Percent	N	Percent
Br. eksp. ponavljanja	1404	100,0%	0	,0%	1404	100,0%

Iz tablice 2 je vidljivo da su sve unesene varijable važeće, bez varijabli koje nedostaju.

Tab. 3. Frekvencija distribucije

ZV*Otiranje Crosstabulation					
			Otiranje		
			Ne	Da	Total
Zav. var.	X1	Count	467	1	468
		Expected Count	467,0	1,0	468,0
	X2	Count	467	1	468
		Expected Count	467,0	1,0	468,0
	X3	Count	467	1	468
		Expected Count	467,0	1,0	468,0
Total		Count	1401	3	1404
		Expected Count	1401,0	3,0	1404,0

Ako se promatra broj očekivanih i ostvarenih slučajeva odnosno otiranja, vidi se da je za sve 3 testirane nezavisne varijable postignut zadovoljavajući broj ispravnih otisaka koji se ne otiru (tablica 3).

Tab. 4. Hi-kvadrat test za X_1, X_2 i X_3

	Value	df	Asymp. Sig. (2-sided)
Pearson Chi-Square	0,000	2	1,000
Continuity Correction[b]	0,000	2	,000
Likelihood Ratio	0,000	2	1,000
Fisher's Exact Test			
N of Valid Cases	1404		

Hi-kvadrat test se zapravo promatra kroz razinu signifikantnosti ili *p* vrijednost koja je u tablici izražena za Pearson Chi-Square test. Razina statističke značajnosti *p* koja je manja od 0,05 ukazuje da je razlika u promjenama nezavisnih varijabli ima jednak utjecaj na promjenu izlazne kvalitete otiska koja se očituje otiranjem otiska (tablica 4). Jednom riječju, promjena vrijednosti tri različite nezavisne varijable (temperatura bojila, temperatura i kiselost otopine za vlaženje) ne utječe na povećanje ili smanjenje broja otisaka koji se otiru.

Tab. 5. Mjere povezanosti i simetrije

Symmetric Measures

		Value	Approx. Sig.
Nominal by Nominal	Phi	,000	1,000
	Cramer's V	,000	1,000
N of Valid Cases		1404	

Tablica 5 pokazuje mjere povezanosti i simetrije testiranih otisaka pri promjenama vrijednosti nezavisnih varijabli X_1, X_2 i X_3, pa se iz niske vrijednosti Phi i Cramer's V testa može zaključiti da promatrani otisci iz aspekta promjene kvalitete nisu jednaki.

4. ZAKLJUČAK

Revijalni tisak ima značajnu ulogu u društvu jer predstavlja informiranje, zabavu i transmisiju kulture. Porast digitalnih medija nije umanjio značaj dnevnih, tjednih i mjesečnih novina, samo je utjecao na prenosioca slikovnih informacija. Stoga su nakladnici i tiskari primorani ulagati dodatne napore kako bi održali isplativi tržišni udio tiskanih revijalnih izdanja. Time se kvaliteta, naročito kao atributivna karakteristika koju očekuje potrošač, nametnula kao imperativ. Otiranje otiska je zasigurno prvi pokazatelj nekvalitetnog proizvoda i kao takvog neprihvatljivog za potrošača jer se manifestira i u lošem estetskom izgledu i u lošoj funkciji proizvoda. Kako bi se minimizirala mogućnost pojave otiranja otisaka potrebno je istražiti čim veći broj mogućih uzroka u proizvodnji koji će istim i rezultirati. S obzirom na izuzetnu složenost proizvodnog procesa tiska s brojnim faktorima utjecaja, u ovom radu se nastojalo istražiti utjecaj promjene temperature bojila, te temperature i kiselosti otopine za vlaženje na otiranje otiska u višebojnoj reprodukciji u revijalnom tisku. Svi su otisci rađeni u kontroliranim uvjetima, otisnuti su na istom stroju i na istovjetnoj tiskovnoj podlozi. Varirale su vrijednosti temperature bojila (26,8°C, 27,0°C i 27,2°C), kao i temperature (10,0°C, 10,2°C i 10,4°C) i kiselosti otopine za vlaženje (pH 5,4, pH 5,6 i pH 5,8). Rezultati dobiveni mjerenjem i analizom 27 serija po 52 otiska, te statističkom obradom u vidu hi-kvadrat testa pokazali su da promatrane nezavisne varijable ne utječu na otiranje otiska. Naime od 1404 otiska, otirao se samo jedan, i to u 11. kombinaciji nezavisnih varijabli (temperatura bojila 27,0°C, temperatura otopine za vlaženje 10,0°C i ph 5,6).

Ovim istraživanjem otvorio se prostor za daljnja istraživanja, kako u promjenama vrijednosti nezavisnih varijabli testiranih u ovom radu, tako i uvođenjem drugi nezavisnih varijabli kao što su viskoznost bojila, provodljivost otopine za vlaženje, tvrdoća otopine za vlaženje, udio alkohola u otopini za vlaženje i sl.

REFERENCES

[1] Juran, J.M., Godfrey, A.B., "Juran's Quality Handbook", 1998, McGraw-Hill.

[2] van Ettinger, J., Sittig, J., "More through quality", 1965, IQC.

[3] Stevenson, W.J., "Production and Operations Management", 1993, Irwin.

[4] Deming, W.E., "Out of the Crisis", 1982, MIT.

[5] Schonberger, R., "Best Practices in Lean Six Sigma Process Improvement", 2008, John Wiley & Sons.

[6] Berns, R.S., "Principles of Color Technology", 2000, John Wiley and Sons.

[7] Kipphan, H., "Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods", 2001, Springer – Verlag.

[8] Juran, J.M., Gryna, F.M., "Quality Planning and Analysis", 1993, McGraw-Hill.

[9] Riedl, R., Neumann, D., "Teubner, J., Tehnologie des Offsetdruck", 1998, VEB Fachbuchverlang.

[10] Walenski W., "Der Offsetdruck: Eine Einführung in Theorie und Praxis", 1991, DuMont.

[11] Walenski,W., "Der Rollenoffsetdruck", 1995, Fachschriften-Verlag.

[12] Techner, H., "Offsetdruck Technik: Technologien und Wekstoffe in der Druckindustrie", 1997, Fachschriften – Verlag.

[13] MacPhee, J., "Fundamentals of lithographic printing", 1998, GATF.

[14] DeJidas, L.P., Destree, T.M., "Sheetfed offset press operating", 1999, GATF.

[15] Havlínová, B., Horňáková, L., Brezová, V., Liptáková, Z., Kindernay, J., Jančovičová, V., "Ink receptivity on paper – characterization of paper materials", Colloids and Surfaces a: Physicochemical and Engineering Aspects, 168(3), pp. 251-259, (2011).

[16] Bann, D., "The All New Print Production Handbook", 2007, Watson-Guptil Publications.

[17] Zjakić, I., "Upravljanje kvalitetom ofsetnog tiska", 2007, Hrvatska sveučilišna naklada.

[18] Englund, C. Verikas, A., "Ink flow control by multiple model sin an offset lithographic printing process", Computers and Industrial Engineering, 55(3), pp. 592-605, (2008).

[19] Hird, K.F., Finley, C.E., "Offset Lithographic Technology", 2009, Goodheart-Willcox Co.

[20] Sharma, A., Starr, B., "Evaluation of Ink Optimization Technology in Offset Color Printing", Journal of Imaging Science and Technology, 54(6), pp. 1-13, (2010).

[21] Dragčević, K., "Istraživanje korozije u procesima grafičke reprodukcije", Doktorska disertacija. 2010, GRF.

KONTROLA RASPODJELE PRATEĆIH ELEMENATA ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE PRIMJENOM SKENIRAJUĆEG ELEKTRONSKOG MIKROSKOPA OPREMLJENOG EDS DETEKTOROM

DISTRIBUTION CONTROL OF TRACE ELEMENTS IN ALUMINIUM OXIDE CERAMICS BY SCANNING ELECTRON MICROSCOPE EQUIPPED WITH EDS DETECTOR

Tin Brlić[1], Stoja Rešković[1], Suzana Jakovljević[2], Ivan Jandrlić[1]

[1] University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia
[2] University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Croatia

Expert paper / Stručni rad

Sažetak

U radu su prikazani rezultati istraživanja raspodjele pratećih elemenata u sastavu aluminij oksidne keramike (Al_2O_3). Tijekom procesa proizvodnje nakon sinteriranja Al_2O_3 keramike uočena su odstupanja u obliku različitog intenziteta obojenja površine keramike. Pretpostavljeno je da je to povezano s odstupanjima u homogenosti raspodjele pratećih elemenata. Prilikom istraživanja korišten je skenirajući elektronski mikroskop opremljen EDS detektorom. Provedena je linijska analiza i mapiranje kako bi se odredila raspodjela elemenata. Provedena analiza nije pokazala nehomogenosti u raspodjeli bilo kojeg elementa koje bi se mogle povezati sa uočenom kontaminacijama na aluminij oksidnoj keramici.

Ključne riječi: *Aluminij oksidna keramika (Al_2O_3), Skenirajući elektronski mikroskop (SEM), Raspodjela elemenata, EDS analiza*

Abstract

This paper presents research results on distribution of trace elements in the composition of aluminium oxide ceramic (Al_2O_3). Deviations in the form of different coloration on the surface of the aluminium oxide ceramic were observed during the production process after sintering. It is assumed that this is related to variations in distribution of trace elements. During research a scanning electron microscope, equipped with EDS detector, was used. Line and mapping analysis were carried out to determine the distribution of trace elements. Conducted analysis showed no inhomogeneities in the distribution of any element that could be related with the observed contaminations in the aluminium oxide ceramic.

Keywords*: Aluminium oxide ceramic (Al_2O_3), Scanning electron microscope (SEM), Distribution of elements, EDS analysis*

Corresponding author: Tin Brlić, tin.brlic@gmail.com

1. INTRODUCTION

Ceramic materials are inorganic materials that consist of metallic and non-metallic elements bonded by ionic and / or covalent bonds. The most important material from the group of oxide ceramics is aluminium oxide (Al_2O_3) ceramics[1-3].

Because of their excellent properties like high strength and hardness, resistance to the action of aggressive environment, temperature stability, high abrasive wear resistance, and corrosion resistance at high temperatures aluminium oxide ceramics are widely used [4].

Production process of aluminium oxide ceramics consists of preparation aluminium oxide powder, pressing, machining, sintering at high temperatures and finishing. All products are exposed to strict control during the manufacturing process comply with appropriate standards depending on the type of product but despite this, failures on the products occur and require immediate cause removal. The occurrences of certain errors that are not common in the production process require detailed examination. Deviations in the form of different coloration on the surface of the aluminium oxide ceramic were observed during the production process of products from aluminum oxide ceramics for making microchips, which is related to variations in the homogeneity of distribution of trace elements [5, 6].

Using scanning electron microscope (SEM) it is possible to observe the details of the surface of tested specimen. If SEM is equipped with the corresponding X-ray detector (EDS) a chemical analysis of the specimen can be performed too.

Two things can be determined from the spectrum of X-rays emitted from any material. The information what elements are present in a specimen is obtained by measuring the energy of characteristic X-rays, while measuring the number of all types of X-rays emitted per second should show the contribution of each element in the composition of material [7].

Line analysis is used to display one-dimensional distributions of elements on a specified line of analysis area, and X-ray mapping is used to obtain the distributions of specific elements in a specified area [8].

The company Applied Ceramics, Sisak, Croatia, is engaged in production of special parts from sintered ceramic (Al_2O_3) in the manufacturing of microchips, various elements of information technology, solar technology and others. During the production process deviations were observed in the form of different coloration on the surface of the aluminium oxide ceramic. The aim of this paper is to determine the relationship between the observed coloration with inhomogeneity of the distribution of trace elements by scanning electron microscope (SEM) equipped with EDS detector.

2. MATERIALS AND METHODS

Tests were conducted on specimens of aluminium oxide ceramic with 99.8% purity formed with cold isostatically pressed (CIP)-Al_2O_3. The specimens were taken from the contaminated area of ceramic hexagons in such manner that the same specimen had contaminated and uncontaminated parts.

Fig. 1. The tested specimens from the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture

Al_2O_3 specimens were pressed at 980 bar over 2 minutes. Machining was performed by devices Chevalier Machinery Inc. FM-3VS and Potisje PA 501. Then specimens were dried and annealed in the Thermolyne 46200 High Temperature Furnace. Sintering was conducted in the furnace Bickley Incorporated 5500, (Bensalem, Pennsylvania, USA) up to a maximum temperature of 1620 °C for 115 hours. After sintering the final machining was made: cutting on pieces (device Landis Tool Co. (Type 1R Universal Grinder)) and finishing on CNC milling machine.

Heat treatment was carried out in the furnace Contemporary Kiln Inc. (Mill Valley, California) over 16 hours up to a maximum temperature of 1140 °C. Polishing was carried out on the device Bridgeport 10045, (USA) with polishing paste, Strauss STP / 8 / W / 10H Diamond Paste 2-4, Micron W-S Heavy 10G and polishing oil, Amplex Superabrasives (WS SZ21320 Diamond Lot).

Chemical composition tests of aluminium oxide powder were performed in Almatis (Germany) by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). Detailed examinations of chemical composition and properties of aluminium oxide ceramics were conducted in Applied Ceramics Inc., California, USA, by glow discharge mass spectrometry (GDMS).

The specimens were sputter coated with palladium and gold by Emitech SC 7260 Sputter Coater. By scanning electron microscope, Tescan Vega 5136MM, equipped with EDS detector at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb, line analysis of elements were carried out to determine the concentration profile of trace elements and mapping analysis to determine the distribution of trace elements in selected surfaces at different magnifications. This paper presents the research of distribution of trace elements (silicon, iron, sodium, calcium, magnesium) at contaminated and uncontaminated surface of sintered ceramic (Al_2O_3) produced by Applied Ceramics, Sisak, Croatia. It is necessary to determine whether there is some deviations between distribution of trace elements by conducting line and mapping analysis using scanning electron microscope (SEM) equipped with EDS detector.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Chemical composition results of tests of aluminum oxide powder used for making ceramic hexagons are shown in Table 1, obtained by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). Considering that aluminum oxide powder has a

composition according to the composition declared by the manufacturer, our analysis has not observed any deviations that would have resulted in different coloration on the ceramic hexagons.

Tab. 1. Chemical composition of aluminum oxide powder, %

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Na_2O	CaO	MgO
99.86	0.011	0.016	0.003	0.023	0.020	0.065

Table 2 shows detailed chemical composition of trace elements which occur in the composition of the product from aluminium oxide ceramic. Tests were conducted on contaminated and uncontaminated parts of specimens of sintered ceramic by glow discharge mass spectrometry (GDMS). The results are shown in Table 2.

Tab. 2. Chemical composition of aluminum oxide ceramic Al_2O_3, %

Element	%	Element	%	Element	%
Li	0.000016	Ge	< 0.00001	Nd	< 0.000001
Be	< 0.0000005	As	< 0.000001	Sm	< 0.000001
B	0.000017	Se	< 0.00005	Eu	< 0.000001
O	Matriks	Br	< 0.00001	Gd	< 0.000001
F	< 0.00001	Rb	< 0.000001	Tb	< 0.000001
Na	0.017	Sr	0.000036	Dy	< 0.000001
Mg	0.039	Y	< 0.000001	Ho	< 0.000001
Al	Matriks	Zr	0.00011	Er	< 0.000001
Si	0.053	Nb	< 0.00001	Tm	< 0.000001
P	0.000052	Mo	< 0.00001	Yb	< 0.000001
S	0.000058	Ru	< 0.00001	Lu	< 0.000001
Cl	0.00012	Rh	< 0.00001	Hf	< 0.000001
K	0.000012	Pd	< 0.000001	Ta	< 0.000001
Ca	0.014	Ag	< 0.00001	W	<0.00001
Sc	0.0000004	Cd	< 0.00001	Re	<0.00001
Ti	0.0017	In	< 0.000001	Os	< 0.000005
V	0.00016	Sn	< 0.000005	Ir	< 0.000001
Cr	0.00034	Sb	< 0.000001	Pt	< 0.000005
Mn	0.000038	Te	< 0.000001	Hg	< 0.000005
Fe	0.011	I	< 0.000001	Tl	< 0.000005
Co	0.000058	Cs	< 0.000001	Pb	< 0.000005
Ni	0.00008	Ba	0.000023	Bi	< 0.000005
Cu	0.000053	La	0.000003	Th	< 0.0000005
Zn	0.00011	Ce	0.000007	U	< 0.000001
Ga	0.0085	Pr	< 0.000001		

Results in Table 2 show that in both specimens exist some other elements in trace in addition to the said elements. These elements if they are not concentrated exactly at

contaminated surface of specimens should not have the effect of described contamination.

From the above mentioned it cannot be determined which led to contamination of specimens. Therefore, testing homogeneity of trace elements distribution was conducted at the place of contamination by scanning electron microscope equipped with EDS detector.

To determine the uniformity distribution of trace elements, at the place where contamination of specimens is present, line analysis of elements was carried out. The results are shown in Figure 2.

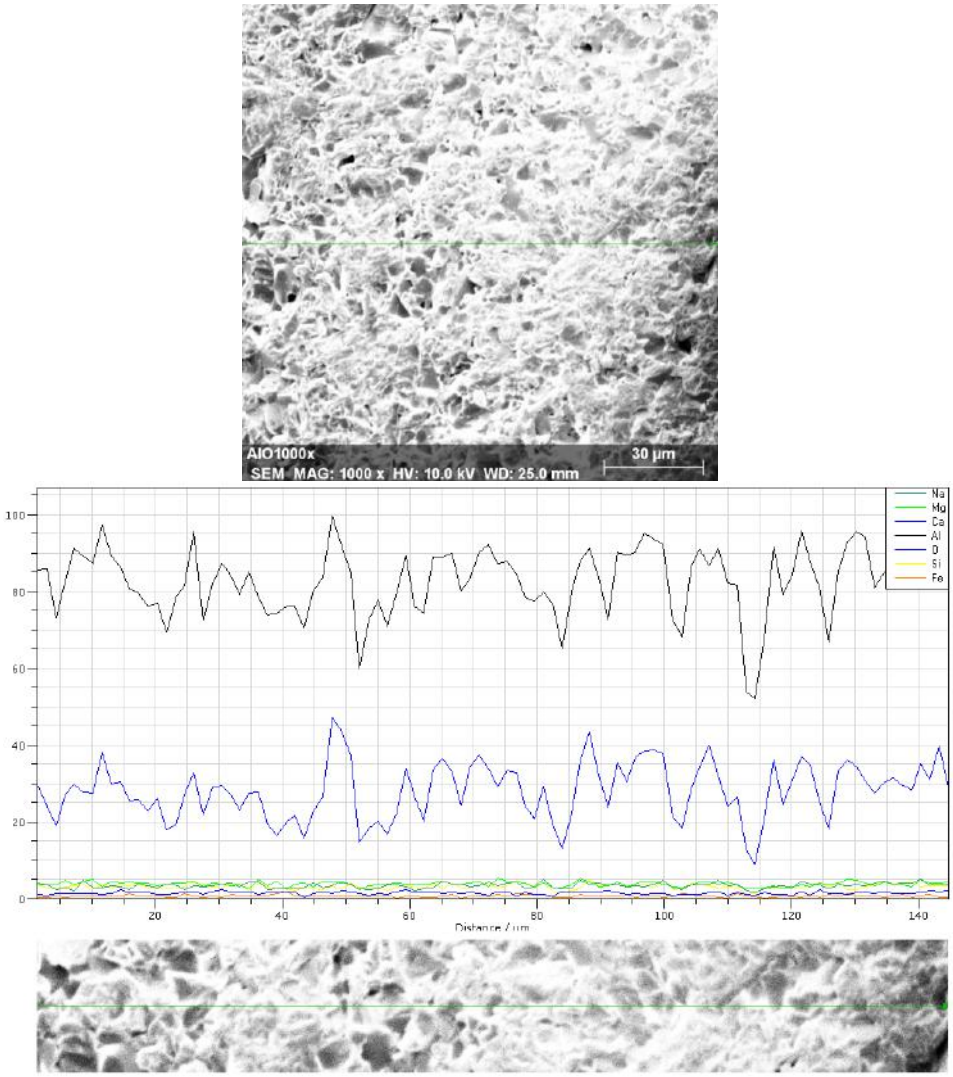


Fig. 2. Line analysis of the elements in the sample

Line analysis showed that in addition to aluminum and oxygen, in the structure there are present and homogeneously distributed other elements contained in the chemical composition, Table 2, of contaminated aluminium oxide ceramic: Na, Mg, Ca, Si, Fe, Figure 2. Inhomogeneities were not observed in the distribution of any element that could be related with deviations on sample.

Mapping analysis of the entire sample is also carried out. The results are shown in Figure 3.

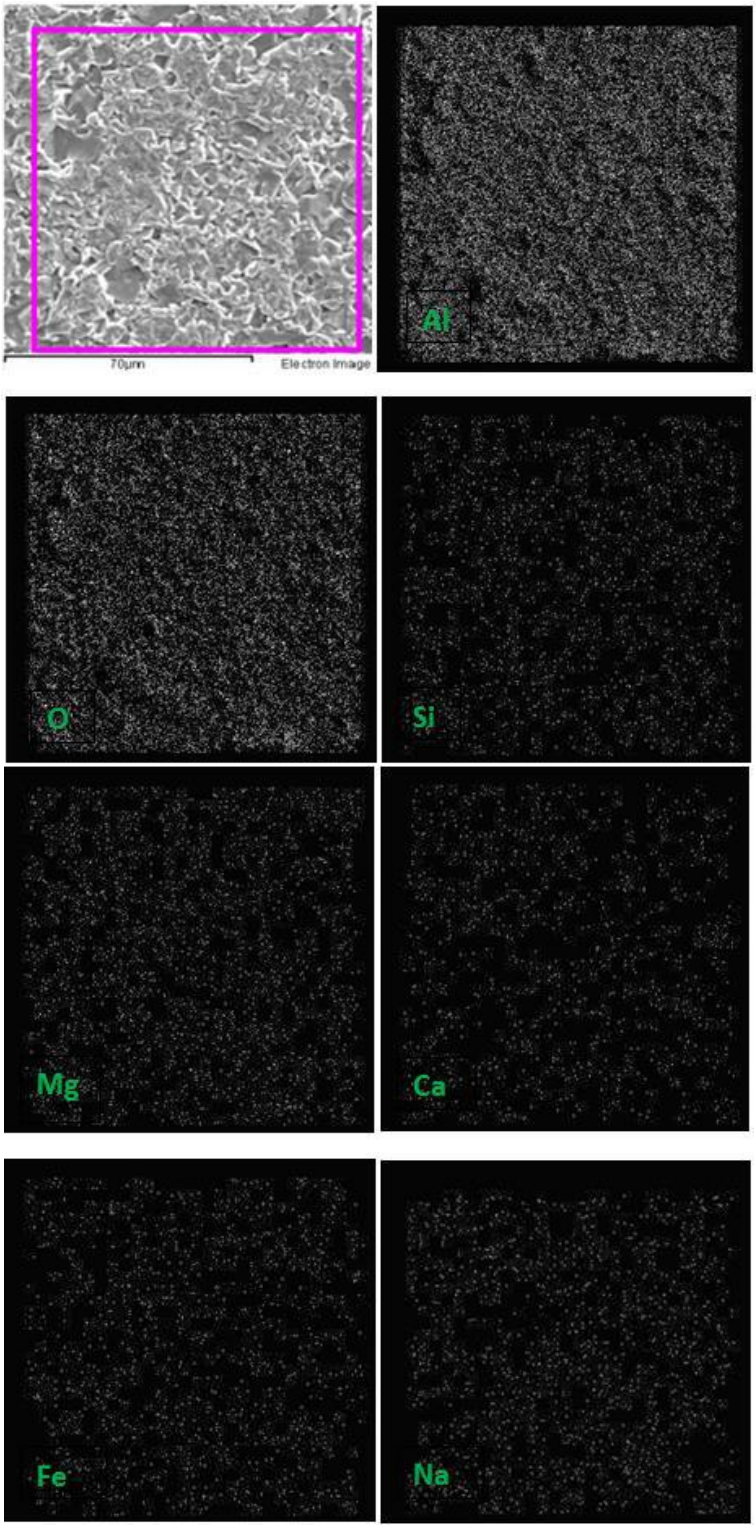


Fig. 3. Distribution of elements on the sample surface

Mapping analysis of the distribution of trace elements at most parts of specimens, Figure 3, showed that in ceramic are present elements whose content is specified according to

the chemical composition of ceramics declared by manufacturer. Trace elements are relatively homogeneously distributed in the sample. Increased concentrations of tested elements contained in the aluminum oxide ceramics was not observed at the place of contamination. From line and mapping analysis no differences in the distribution of trace elements that can be related to the sample contaminations could be observed.

4. CONCLUSION

During the production process after sintering deviations were observed in the form of different coloration on the surface of the aluminium oxide ceramic. Examination of the chemical composition of aluminium powder and aluminum oxide ceramics have not observed any deviations that would have resulted in different coloration of aluminium oxide ceramic samples. Neither one of trace elements do not have increased content.

In order to determine the distribution of elements line and mapping analysis were carried out. Line analysis did not show inhomogeneities in the distribution of trace elements at contaminated and uncontaminated parts of specimens. Occurrence of the elements that are in trace amounts also has not been established. Mapping analysis showed that trace elements are relatively homogeneously distributed on the surface of the sample and changes could not be observed in the distribution of trace elements. Also, increased concentration of elements contained in the aluminum oxide ceramics was not observed. Further studies of the production process will show the real cause of surface contamination of the aluminum oxide ceramics.

REFERENCES

[1] Filetin T., Kramer I., Tehnička keramika, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2005.

[2] Barsoum M.W., Fundamentals of ceramics, McGraw – Hill, New York, 1997.

[3] Ćurković L., Fudurić-Jelača M., Dissolution of alumina ceramics in HCl aqueous solution, Ceramics International, 35 (5), pp. 2041-2045, (2009).

[4] Ćurković L., Rede V., Panjan P., Fudurić Jelača M., Lalić M., Mikrostruktura toplinski nagrižene aluminij oksidne keramike, Kemija u industriji, 57 (12), pp. 549-553, (2008)

[5] Brlić T., Istraživanje uzroka pojave kontaminacija na aluminij oksidnoj keramici tijekom procesa proizvodnje, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 2013.

[6] Rešković S., Brlić T., Jakovljević S., Sladojević M., Investigation of causes of product surface contamination in production of alumina ceramics, Croatian Society for Fuels and Lubricants, GOMA 2013, pp. 123-123, (2013)

[7] Selimović A., Karakterizacija uzoraka skenirajućim elektronskim mikroskopom, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Sarajevu, Sarajevo, 2015.

[8] JEOL Ltd. (2009), Scanning Electron Microscope A To Z (Basic Knowledge For Using The SEM), http://www.jeolusa.com/RESOURCES/Electron-Optics/Documents-Downloads/EntryId/598 consulted on 02 May 2016.

MEHANIČKA SVOJSTVA ORTOPEDSKIH GIPSEVA

MECHANICAL PROPERTIS OF ORTHOPEDIC CASTS

Luka Crnčević[1], **Tatjana Haramina**[1], **Anko Antabak**[2]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb, Republika Hrvatska
[2] Klinički bolnički centar-Zagreb, Klinika za kirurgiju, Kišpatićeva 12, Zagreb, Republika Hrvatska

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

Gipsani zavoji često se koriste za imobilizaciju ortopedskih ozljeda. Prilikom njihovog namakanja u vodi dolazi do egzotermne reakcije, a oslobođena toplina može dovesti do nastanka opekotina na koži. Nakon omatanja zavoja i namakanja vodom nastaje slojeviti kompozit kojemu je matrica medicinski gips, a ojačalo pamučna mrežasta gaza. U ovom radu ispitan je utjecaj temperature sadrenja i debljine na mehanička svojstva gipsanih zavoja od triju različitih proizvođača. Zavoji od 10 i 15 slojeva su načinjeni pri različitim temperaturama sadrenja. Trotočkastim ispitivanjem određena su mehanička svojstva pri savojnom opterećenju. Praćena je promjena temperature sadrenja tijekom očvršćivanja gipsanog zavoja.

Ključne riječi: *Gips, sadra, egzotermna reakcija, modul elastičnosti, savojna čvrstoća*

Abstract

Orthopedic plaster casts are often used for immobilization of orthopaedic injuries. While they are soaked in water, an exothermic reaction occurs and released heat can cause skin burns. After wrapping and soaking the plaster, a new layered composite is made whose matrix is medical plaster and its reinforcement is mesh gauze made of cotton. In this study effect of temperature of casting and thickness of layers on mechanical properties of orthopedic plaster casts from three different manufacturers have been made. Plasters are made of 10 and 15 layers at different temperatures of casting. Mechanical properties are determined under flexural load by means of the three point bending test. The temperature change of casting is measured during the curing of orthopedic plaster casts.

Keywords*: Gypsum, orthopedic plaster cast, exothermic reaction, flexural modulus, flexural strength*

Corresponding author: Luka Crnčević, lukacrncevic@gmail.com

1. UVOD

Zdravstvene ustanove u Republici Hrvatskoj za imobilizaciju prijeloma koriste sadrene (gipsane) zavoje više različitih proizvođača. U pravilu svi su deklarirani kao brzo vezujući, sličnih karakteristika, no međusobno se razlikuju fizikalnim svojstvima. Sadreni zavoji trebaju omogućiti lako modeliranje u različite oblike bez toplinskih i alergijskih učinaka na koži. Svojstva sadrenih zavoja, treba dobro poznavati jer razlike u masi, gustoći i brzini sušenja pojedinog proizvoda mogu bitno izmijeniti postupak izrade imobilizacijske udlage. Krutost (modul elastičnosti) i čvrstoća (savojna čvrstoća) izrađenih sadrenih pripravaka izravno određuju funkcionalnost načinjene sadrene imobilizacije [1].

Fizikalna svojstva sadrenih zavoja bitan su čimbenik u ostvarenju osnovne funkcije sadrenih imobilizacija (zadržavanje ulomaka kosti u pravilnom položaju), a time izravno utječu na brzinu i kvalitetu cijeljenja prijeloma.

Ovisnost savojnih svojstava, modula i čvrstoće, o broju sadrenih slojeva, temperaturi vode sadrenja i brzini sušenja do sada nije bio poznat našoj stručnoj medicinskoj zajednici. Ta kliničarima važna svojstva proizvođači sadrenih zavoja nemaju obavezu precizno deklarirati na svom proizvodu, pa upravo zbog toga je došlo do ovakvog istraživanja.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

U radu su ispitana mehanička svojstva gipsanih zavoja izrađena od 10 i 15 slojeva gipsanog zavoja, s vodom iz vodovoda temperature 22 °C i 34 °C.

Ispitni materijali :

- Gipsani zavoj Safix plus® proizvođača Hartmann, Njemačka

- Gipsani zavoj Cellona® proizvođača Lohmann Rauscher, Austrija

- Gipsani zavoj Gipsan® proizvođača Ivo Lola Ribar, Hrvatska

2.1. Izrada gipsanih kompozita

Eksperiment je proveden u ventiliranoj prostoriji regulirane vlage i temperature. Postupak izrade kompozita započinje izrezivanjem sadrenih zavoja na dimenzije 10x10 cm (slika 1).

Slika 1. Priprema sadrenih zavoja Safix plus, veličina 10x10 cm [2]

Nakon izrezivanja, provodi se postupak sadrenja gdje se zavoji kroz 3 sekunde potapaju u vodu, nakon toga se uklanja višak vode, te se slažu u željeni broj slojeva. Dolazi do egzotermne reakcije koja dovodi do porasta temperature zavoja. Za svako sadrenje pripremala se nova čista voda, kontrolirane temperature.

Izrađene su ploče od 10, 15 i 30 slojeva. Za izradu ploča od 10 slojeva koristila se voda iz vodovoda temperature 22 °C, za ploče od 15 slojeva voda temperature 34 °C i voda temperature 34 °C za ploče od 30 slojeva.

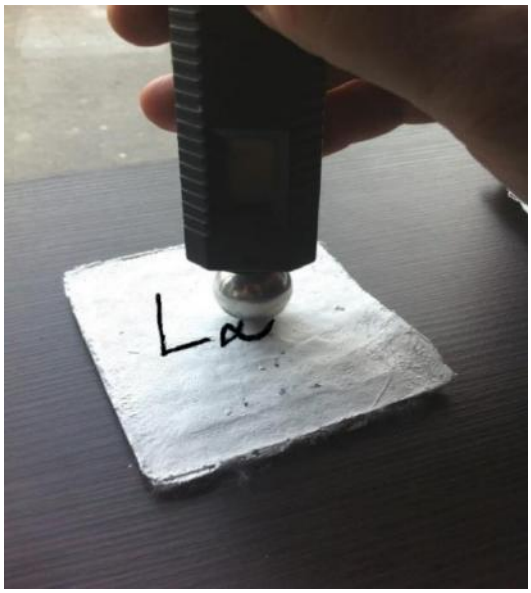
2.2. Mjerenje promjene površinske temperature tijekom sadrenja

Mjerenje površinskih temperatura pločica započeto je u drugoj minuti nakon uranjanja sadrenog zavoja u vodu. Mjerenje temperature se provodilo svakih 30 sekundi u vremenskom periodu od 20 minuta. Temperatura na površini mjerena je s FS300 Non-Contact Infrared Thermometer, HuBDIC Co. Ltd, Anyang. Na slici 2 prikazan je postupak mjerenja površinske temperature. Od potapanja do početka mjerenja pripravak je modeliran radi ravnomjerne debljine i što homogenije popunjenosti slojeva.

Slika 2. Mjerenje površinske temperature [3]

2.3. Mjerenje vlažnosti

Za mjerenje vlažnosti korišten je profesionalni mjerač vlage, Gann Hydromette Compact B, (Gann Mess-u. Regeltechnik GmbH, Gerlingen, Njemačka). Postupak mjerenja vlažnosti prikazan je na slici 3.



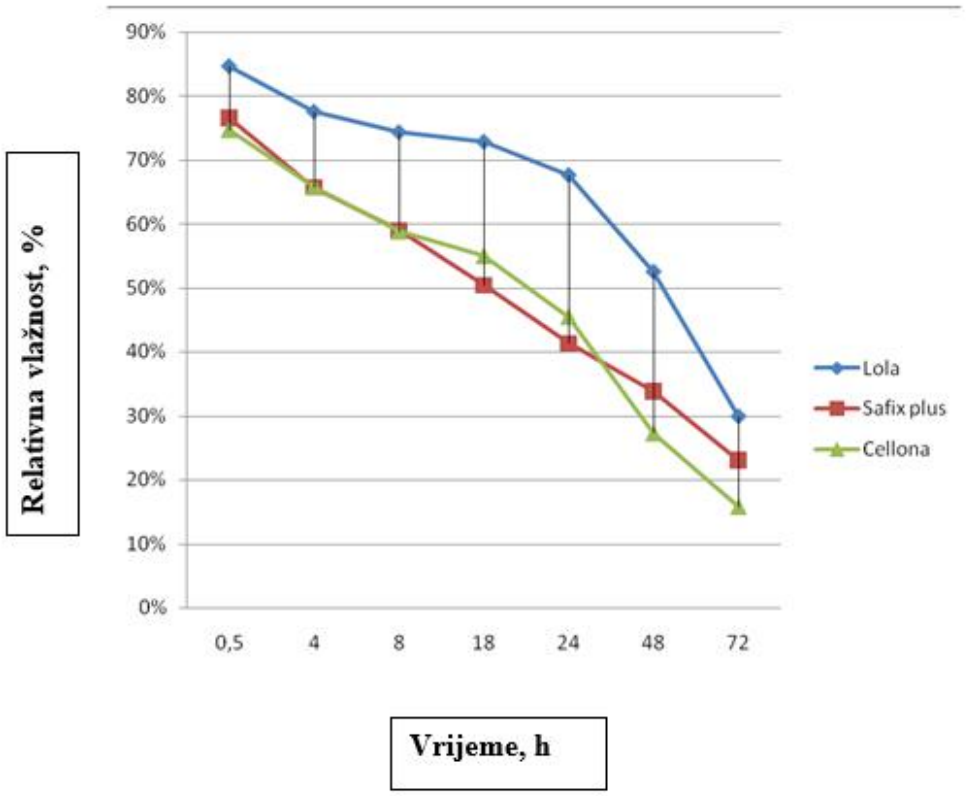
Slika 3. Mjerenje vlažnosti sadrene pločice [2]

Prikaz prosječnih vrijednosti mjerenja vlažnosti i gustoće prikazan je u tablici 1.

Tablica 1. Fizikalna svojstva ispitnih materijala

	Cellona	Gipsan	Safix
Prosječna gustoća originalnog pakiranja zavoja	0,52 g/cm^3	0,5 g/cm^3	0,38 g/cm^3
Prosječna gustoća 3 dana nakon sadrenja	1,15 g/cm^3	1,10 g/cm^3	1,00 g/cm^3
Prosječna vlažnost 3 dana nakon sadrenja	16 %	30 %	24 %

Mjerenje vlažnosti gipsanih kompozita započeto je 30 minuta nakon završne faze modeliranja gipsa , a vlažnost se dodatno mjerila nakon 4, 8, 18, 24, 48 i 72 sata. Najveću brzinu sušenja imao je sadreni zavoj Cellona, u prvih pola sata izgubio je 25% vlažnosti. Nakon 18 sati od sadrenja vlažnost je pala na 50%, a za tri dana vlažnost imobilizacije je bila tek 16 %. Sličan je tijek sušenja i pripravaka načinjenih od Safix plus sadrenog zavoja, koji se malo sporije sušio nakon 24 sata. Najlošije rezultate pokazao je Gipsan, koji je nakon pola sata zadržao 85% vlažnosti, nakon 18 sati 73%, nakon 48 sati 53%, te nakon 72 sata 30% vlažnosti. Deseti dan nakon sadrenja, a prije određivanja krutosti i čvrstoće, sadržaj vlage u svim pločicama bio je manji od 15 %. Promjena relativne vlažnosti u vremenu prikazana je na slici 4.



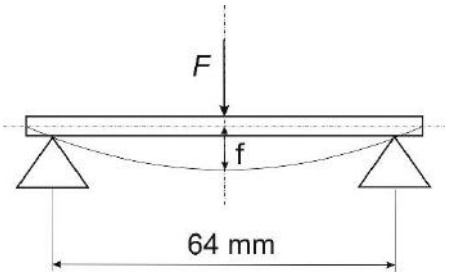
Slika 4. Tijek sušenja sadrenih pločica [2]

2.4. Određivanje savojnog modula elastičnosti i savojne čvrstoće

Ispitivanje je provedeno na univerzalnoj kidalici (ZMG VEB Thueringer Industriewerk, Rauenstein, Njemačka) mjernog područja od 0 do 4800 N. Kidalica je prikazana na slici 5.

Slika 5. Univerzalna kidalica

Na kidalici je provedeno ispitivanje metodom savijanja u tri točke gdje se ispitno tijelo postavlja na dva oslonca razmaka *L*, a potom se u sredini, na *L/2,* postepeno opterećuje silom okomito na ispitno tijelo (Slika 6).



Slika 6. Metoda savijanja u tri točke

Mjeri se sila *F* i progib f iz kojih se računa naprezanje i istezanje uz pomoć dimenzija ispitnih tijela i razmaka između oslonaca *L*. Mjerenje se provodi do konačnog pucanja epruvete pri maksimalnoj sili.

Naprezanje se računa prema izrazu:

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \qquad (1)$$

gdje je :

σ - naprezanje
F - sila
L - razmak između oslonaca
b - širina epruvete
h - debljina epruvete

Istezanje se računa prema izrazu :

$$\varepsilon = \frac{6 \cdot f \cdot h}{L^2} \tag{2}$$

gdje je:

f - progib
h - debljina epruvete
L - razmak između oslonaca

Savojna čvrstoća računa se prema izrazu :

$$R_{ms} = \frac{3 \cdot F_{max} \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \tag{3}$$

gdje je:

R_{ms} – savojna čvrstoća
F_{max} – maksimalna sila
L – razmak između oslonaca
b – širina epruvete
h – debljina epruvete

Savojni modul elastičnosti računa se prema izrazu:

$$E_s = \frac{dF}{df} \cdot \frac{L^3}{4 \cdot b \cdot h^3} \tag{4}$$

gdje je :

$$\frac{dF}{df} = tg\alpha \qquad (5)$$

Modul elastičnosti također se može odrediti iz nagiba pravca linearnog područja epruvete u dijagramima naprezanje-istezanje.

Razmak između oslonaca L iznosi 64 mm, a određen je na temelju početnih dimenzija pločica. Relativno mala brzina ispitivanja (7 mm/min) odabrana je zbog krhke prirode ispitivanih materijala. Mjerenja su provedena deseti dan nakon sadrenja kada je vlažnost svih sadrenih imobilizacija bila niža od 15%.

Početni ispitni uzorci su dimenzija 100x100 mm (slika 7).

Slika 7. Početni ispitni uzorci [3]

Tehnologija pripreme uzoraka definira poprečni presjek uzorka. Dok će tokarene metalne epruvete biti obično okruglog poprečnog presjeka, injekcijski prešane polimerne epruvete imati će pravokutni poprečni presjek. Epruvete za ispitivanje laminata u pravilu su pravokutnog poprečnog presjeka, a sam oblik i dimenzije epruvete ovise o vrsti materijala koji se ispituje. Za ispitivanje su korištene epruvete pravokutnog poprečnog presjeka širine 20 mm. Epruvete su izrezane iz pločica dimenzija 100x100 mm^2. Debljina ispitnih tijela ovisi o broju slojeva i načinu slaganja laminata, a duljina je definirana dimenzijama početnih pločica. Nakon izrezivanja potrebno je pomičnim mjerilom izmjeriti točne dimenzije epruveta (slika 8).

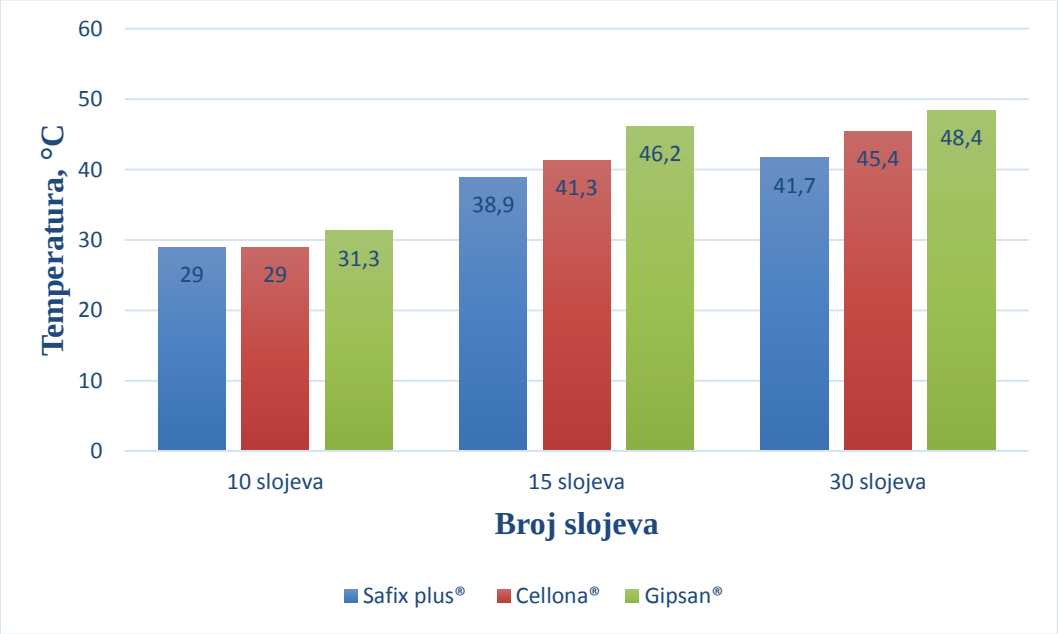
Slika 8. Mjerenje dimenzija ispitnih epruveta

Pločice izrađene od 15 i 30 slojeva sadrene su u vodi temperature 34 °C , dok su pločice od 10 slojeva sadrene u vodi temperature 22 °C. Za nastanak opeklina, osim maksimalne temperature, bitno je i vrijeme izloženosti kože povišenoj temperaturi.

3. ANALIZA REZULTATA

3.1.Usporedba promjene temperatura sadrenja triju proizvođača

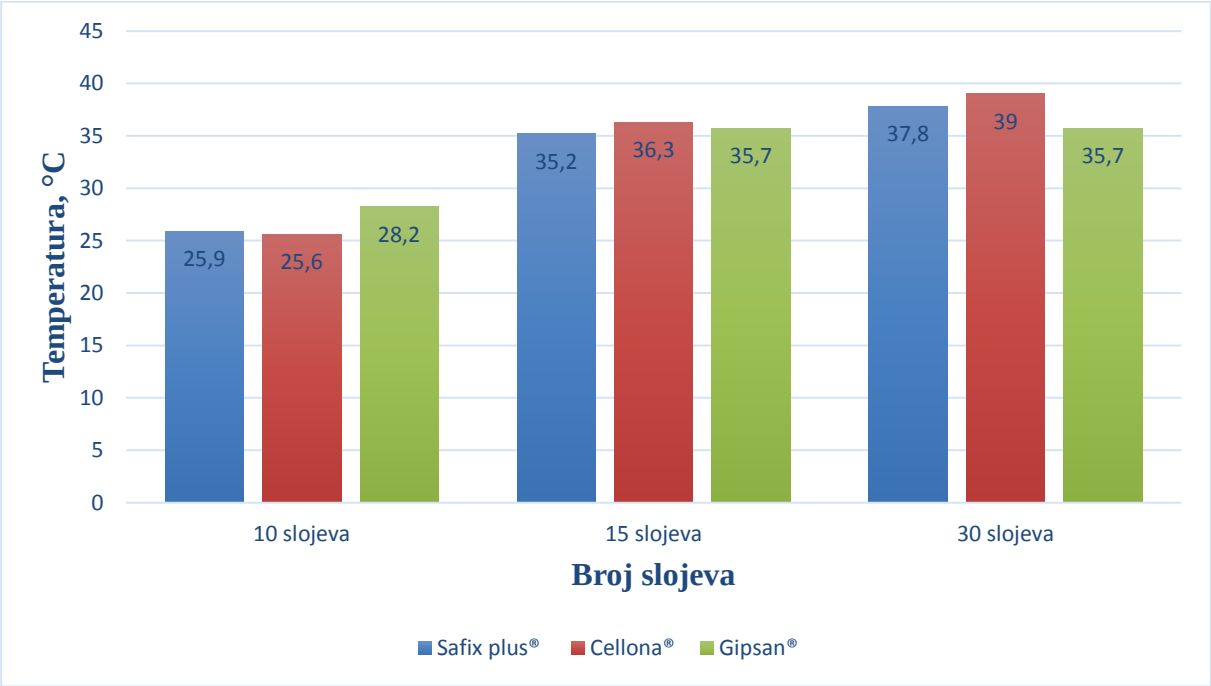
Maksimalne temperature pločica tijekom sadrenja prikazane su na slici 9.



Slika 9. Maksimalne prosječne temperature pločica

Mjerenjem površinskih temperatura sadrenih pločica jasno je kako s povećanjem broja slojeva sadrenog zavoja raste i maksimalna temperatura svih ispitivanih materijala. U standardnim uvjetima sadrenja, temperatura vode i temperatura zraka iznosi 22 °C. U tim uvjetima svi ispitivani materijali imaju slične egzotermne reakcije, a porast temperature pločica znatno je niži od kritičnih 40 °C. Najvišu temperaturu dosegao je Gipsan (31,3 °C). Posve drugačiji rezultati izmjereni su kada je temperatura vode namakanja iznosila 34 °C, a pločice slagane u 15 i 30 slojeva. Tako pločice izrađene od 15 slojeva Gipsan sadrenog zavoja najbrže dostižu 40 °C (5,5 minuta) te se temperatura iznad ove granice zadržava kroz 10 minuta. Cellona nakon 6,5 minuta prelazi granicu od 40 °C i ostaje iznad tokom 6 minuta, dok Safix plus ne prelazi 40 °C.

Najviša izmjerena površinska temperatura pločica izrađenih od 15 slojeva je na pločicama izrađenih sadrenim zavojem Gipsan i ona iznosi 46,0 °C. Sadrene pločice zavoja Gipsan načinjene od 30 slojeva zavoja, već nakon tri minute dostižu temperaturu od 40 °C, te zadržava se sljedećih 12,5 minuta. Sadrena pločica Cellona, nakon 4,5 minute prelazi temperaturu od 40 °C, i zadržava ju kroz 15 minuta, a Safix plus nakon 10 min te se zadržava najkraće, samo 7 minuta. Temperature nakon 20 minuta od sadrenja prikazane su na slici 10.



Slika 10. Temperature nakon 20 minuta od sadrenja

Svaka temperatura viša od 40 °C potencijalno je opasna, izaziva nelagodu, a kada dosegne 47 °C javlja se eritem, peckanje, ali i jaka bol [4]. Opasnosti su veće ako je prisutan natisak sadre na kožu ili je povišena temperatura konstantna kroz duži vremenski period. Analizom dijagrama može se uočiti velika razlika u oslobođenoj toplini između sadrenih pločica gipsanih u idealnim uvjetima i sadrenih pločica gipsanih pri povišenoj temperature vode i sadrenjem u veći broj slojeva. Gipsan je i u idealnim uvjetima postigao višu temperaturu od Safix plus i Cellone, što je posebno došlo do izražaja kada su se uvjeti promijenili. Iako je velika razlika u temperaturama,

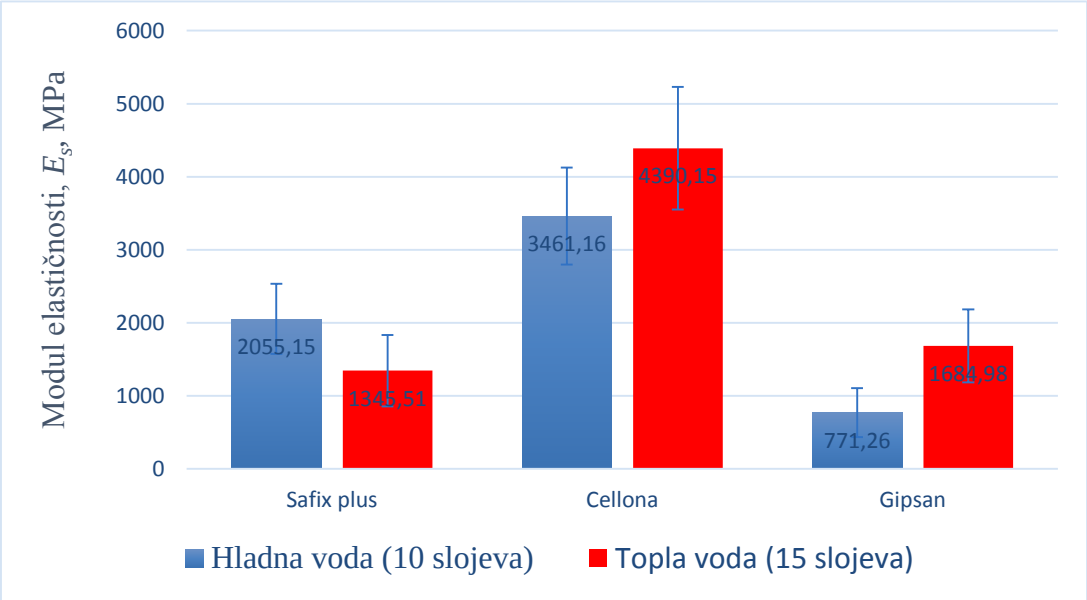
temperaturne krivulje su približno istog oblika za sva tri sadrena zavoja u različitim uvjetima. Pločice proizvođača Safix plus u usporedbi sa pločicama od druga dva proizvođača pokazale su najmanji porast temperature, tj. ona niti na jednoj pločici nije prelazila 41,7 °C. Najviše i potencijalno opasne temperature izmjerene su na pločicama sadrenog zavoja Gipsan, izrađenim od 30 slojeva zavoja, i sadrenog u vodi temperature 34 °C.

Nedostatak ovog ispitivanja su mjerenja površine sadrenih pripravaka u laboratorijskim uvjetima. Poznato je da unutarnja strana sadrene imobilizacije ima za oko 2 °C više vrijednosti temperature, nego se mjeri na površini, kod iste razine egzotermne reakcije [4]. Pored toga korištene su pločice veličine 10x10 cm, a u kliničkim uvjetima sadrena imobilizacija je cirkularna, veće je mase pa je za očekivati i više maksimalne temperature. Dobiveni rezultati se mogu koristit samo kao usporedba tri proizvoda, u tri različite debljine, i dvije temperature sadrenja. Jedine objektivne vrijednosti temperatura, kao posljedice egzotermne reakcije mogu se dobiti mjerenjem temperature na površini kože ispod sadrene imobilizacije u realnim uvjetima.

3.2. Usporedba proizvođača prema savojnim svojstvima

3.2.1. Usporedba proizvođača prema modulu elastičnosti

Usporedba savojnog modula elastičnosti E_s izraženog u MPa, odnosno modula pri savojnom opterećenju, s obzirom na temperaturu vode sadrenja za tri različita proizvođača prikazana je na slici 11.

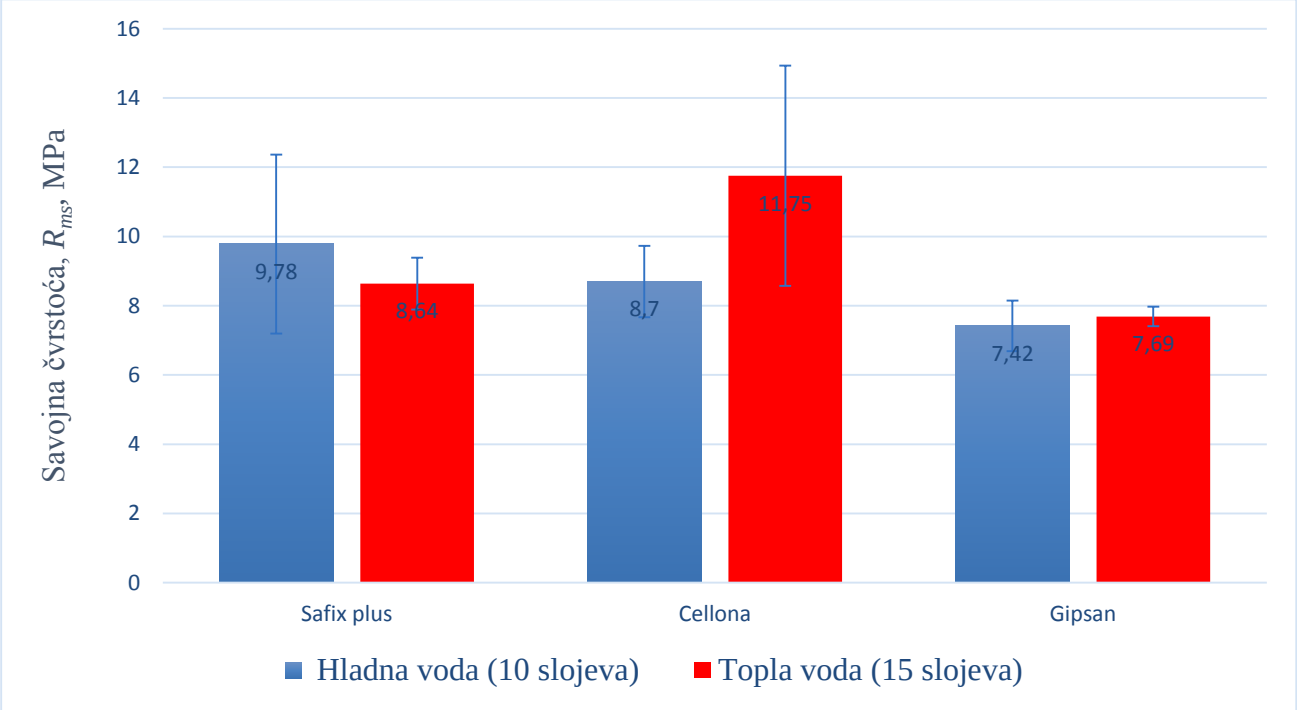


Slika 11. Usporedba savojnog modula elastičnosti *Es* s obzirom na temperaturu vode

Sadreni zavoj proizvođača Cellona pokazuje najveću krutost, odnosno modul elastičnosti, bilo da se koristi voda temperature 22 °C ili 34 °C. Vrijednosti modula elastičnosti veće su kada temperatura vode namakanja iznosi 34 °C i zavoji se slažu u 15 slojeva kod proizvođača Cellona i Gipsan, dok Safix plus zavoji postižu više vrijednosti modula elastičnosti sadrenjem u hladnijoj vodi i korištenjem 10 slojeva sadrenog zavoja.

3.2.2. Usporedba proizvođača prema savojnoj čvrstoći

Na slici 12. prikazane su vrijednosti savojne čvrstoće R_{ms} izražene u MPa triju različitih proizvođača gipsanih zavoja u ovisnosti o temperaturi vode sadrenja.



Slika 12. Usporedba savojne čvrstoće R_{ms} s obzirom na temperaturu vode

Sadrenje u toplijoj vodi pozitivno utječe na savojnu čvrstoću kod pločica izrađenih gipsanim zavojem Cellona i Gipsan, dok pločice izrađene gipsanim zavojem Safix plus postižu više vrijednosti sadrenjem u hladnijoj vodi. Najviše vrijednosti savojne čvrstoće postigle su pločice izrađene gipsanim zavojem Cellona i to sadrene u vodi temperature 34 °C. Gipsan pločice postižu najniže vrijednosti savojne čvrstoće u svim segmentima.

4. Zaključak

Poznavanje egzotermne reakcije i mehaničkih svojstava sadrenih zavoja značajno utječe na sam tijek cijeljenja prijeloma . Pri očvršćivanju gipsa dolazi do porasta temperature gipsane imobilizacije. Temperature veće od 40 °C ukoliko se zadrže dulje vrijeme mogu izazvati opekline.

Mjerenjem fizikalnih i mehaničkih svojstava gipsanih zavoja triju različitih proizvođača doneseni su zaključci i preporuke u cilju postizanja najboljih svojstava gipsane imobilizacije.

Sve tri vrste sadrenih zavoja koji se koriste u Hrvatskoj u standardnim uvjetima sadrenja imaju nisku razinu egzotermne reakcije, a prosječne površinske temperature pločica su niske, te nema potencijalne opasnosti od opeklina. Ako se sadrenje obavlja u vodi temperature 34 °C, a koristi se 15-30 slojeva gipsanog zavoja, razina egzotermne

reakcije je takva da su postignute srednje vrijednosti temperatura od 40 °C - 49 °C. Sadreni zavoj Gipsan je razvijao najviše temperature, a neke pločice su bile ugrijane i do 50 °C. Razina egzotermnih reakcija ispitivanih sadrenih zavoja međusobno se razlikuju u svim ispitivanim uvjetima, posebno kod sadrenja vodom temperature 34 °C.

Pločice izrađene sadrenim zavojem Cellona postižu najbolja mehanička svojstva u svim uvjetima ispitivanja, dok pločice izrađene sadrenim zavojem Gipsan postižu najlošija svojstva.

U cilju postizanja najboljih mehaničkih svojstava gipsane imobilizacije u standardnim uvjetima sadrenja preporuka je koristiti sadrene zavoje Cellona. Ukoliko se imobilizacija ne odvija u standardnim uvjetima te postoji potreba slaganja imobilizacije u veći broj slojeva tada je preporuka koristiti Safix plus sadrene zavoje jer pokazuju najmanji porast temperature prilikom egzotermnog očvršćivanja.

LITERATURA

[1] Chudnofsky C. R., Byers S., Roberts J. R., Hedges J.R., Chanmugam A.S., Clinical Procedures in Emergency Medicine, 4th Edition, Philadelphia, 2004.

[2] Antabak A., Brajčinović M., Bradić L., Barišić B., Andabak M., Halužan D., Fuchs N., Haramina T., Ćurković S., Luetić T., Šiško J., Prlić I., Fizikalna svojstva sadrenih zavoja, Liječnički vjesnik, Studeni-Prosinac;137(11-12):372-6, Zagreb, 2015.

[3] Antabak A., Brajčinović M., Bradić L., Barišić B., Andabak M., Halužan D., Fuchs N., Haramina T., Ćurković S., Luetić T., Šiško J., Prlić I., Egzotermna reakcija sadrenja, analiza tri vrste sadrenih zavoja, Studentski rad, Medicinski fakultet u Zagrebu, 2015.

[4] Ahmed S., Carmichael KD Plaster and synthetic cast temperatures in a clinical setting: an in vivo study, Orthopedics 34(2):99, 2011.

SIMULACIJA KOŠTANIH TKIVA MANDIBULE ADITIVNOM PROIZVODNJOM PUTEM VOLUMNE SEGMENTACIJE CBCT DICOM DATOTEKA

MANDIBLE BONE TISSUE SIMULATION THROUGH ADDITIVE MANUFACTURING AND VOLUME SEGMENTATION OF CBCT DICOM FILES

Asja Čelebić[1], Damir Modrić[2], Alan Divjak[3]

[1] University of Zagreb School of Dental Medicine, Ivana Gundulića 5, 10000 Zagreb, Croatia
[2] University of Zagreb Faculty of Graphic Arts, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb, Croatia
[3] Intel d.o.o., Korčulanska 6, 10000 Zagreb, Croatia

Sažetak

Korištenje tehnologije aditivne proizvodnje u izradi anatomskog modela mandibule predstavlja značajan napredak naspram dosad korištenih metoda izrade, poput CNC rezbarenja drveta i lijevanja gipsa. Prednosti uključuju brzu izradu modela, nisku cijenu izrade, postizanje kompleksnih geometrijskih oblika, upotreba termopolimera sličnih mehaničkih karakteristika kao kosti te njihovu izradu iz više materijala. U radu je prikazan proces izrade mandibule na temelju CBCT DICOM datoteke pacijenta. Snimka je segmentirana sa dva raspona Hounsfieldovih jedinica, te je iz volumnih segmenata generirana poligonalna geometrija. Stvoreni model je optimiziran i očišćen od geometrijskih artefakata i pripremljen za 3D tisak. Model je ostvaren iz dvije vrste termopolimera pomoću Fused Deposition Modeling tehnologije aditivne proizvodnje. Konačni proizvod je realistična anatomska rekreacija mandibule koja mehaničkim svojstvima odgovara stvarnoj kosti.

Ključne riječi: *3D tisak, CBCT, FDM, segmentacija, anatomski model, mandibula*

Abstract

Use of additive manufacturing technology in the development of anatomical models of the mandible represents a significant improvement compared to previously used methods of making such as CNC wood carving and casting plaster. Benefits include rapid design model, low cost of production, achieving complex geometric shapes, use thermopolymer with similar mechanical properties as the bones and their realization from several materials. The paper presents the process of making mandible based on CBCT DICOM files of the patient. The image is segmented with two ranges of Hounsfield units, and from volume segments polygonal geometry is generated. Created model is optimized and cleared of geometric artefacts and prepared for 3D printing. The model is made with two types of thermopolymers using Fused Deposition Modelling technology additive manufacturing. The final product is realistic anatomical recreation of the mandible whose mechanical properties corresponds to the real bones.

Keywords: *3D print, CBCT, FDM, segmentation, anatomical model, mandible*

Autor za korespondenciju: Alan Divjak, alan.divjak@gmail.com

1. UVOD

Uporaba dentalnih implantata je postala raširen i predvidljiv način liječenja za restauraciju zuba koji manjkaju [1,2]. Tijekom vremena napredak na području materijala i dizajna implantata se i dalje dramatično poboljšava, pacijenti koji koriste implantate zahtijevaju protokole tretmana koji kraće traju, zahtijevaju manje troškove i manji broj intervencija koje za posljedicu daju rezultate izrazito poboljšane estetike i funkcionalnosti. Međutim, još uvijek postoje mnoga područja s obzirom na tretman implantološke protetike koje treba dodatno istražiti. To se odnosi ne samo na aspekte kliničkog rada, planiranja i izbora materijala, već i na biološki odgovor orofacijalnih tkiva. Klinički kirurški postupci i vrste implantata koji dovode do najbolje oseointegracije i dugoročne estetske i funkcionalne rezultate, vremenski slijed postupka, vrsta protetske suprastrukture, ovisno o broju, položaju i veličini implantata, fiksiranje tehničke implantat-proteze, itd..., još uvijek su predmet intenzivnog istraživanja u svijetu.

Međutim, u posljednjih nekoliko godina, primjena implantanata malog promjera i mini dentalnih implantata (MDI) za podršku prijenosnih i fiksnih proteza dramatično se povećala, uglavnom zbog svoje niske cijene i jednostavnosti ne-invazivnog postupka. Tijekom posljednjih 10 godina, tržište je plasiralo implantate nestandardnih dimenzija: široke i kratke implantate namijenjene širokim i kratkim grebenima, uglavnom za stražnja područja, kao i uske implantate promjera standardne dužine za slučajeve s uskim alveolarnim grebenima i nedovoljnim vestibulo-usmenim volumenom kosti. Prema International Team of Implantology (ITI) konsenzusom iz 2013. godine, mogu se razlikovati tri vrste uskih implantata: 1. jednodijelni implantati ili mini dentalni implantati (MDI) <3,0 mm; 2. dvodijelni implantati (3,00 - 3,25 mm) i 3. dvodijelni implantate (3,30-3,50 mm) [3,4,5] Mini dentalni implantati (MDI) se preporučuju za one slučajeve s odgovarajućom kvalitetom kostiju i visine, ali s nedostatkom alveolarne širine kostiju [6] Ipak, kliničke istraživačke studije i stomatološka literatura nisu prezentirali snažne dokaze o dostupnosti MDI kao sredstva za dugoročnu protetiku. Povećani rizik od prijeloma nakon okluzijskih opterećenja u kliničkoj praksi je objavljen u literaturi. Osim toga, okretni moment umetanja može dovesti do loma MDI u gustim kostima [7,8]. Iako su MDI i drugi uski implantati proizvedeni od Ti90/AL6/Va4 legure koja je superiorna, obzirom mehanička svojstva, čistom titanu, njihova mehanička svojstva još uvijek, posebno za uske MDI, nisu u potpunosti zadovoljavajuća. Nedavno patentirani i pušteni u uporabu, uski dvodijelni Roxolite implantati (Straumann Co.) od ZR15/TI85 legure imaju navodno poboljšana mehanička svojstva i oseointegraciju.

2. TESTIRANJE MODELA

U dostupnoj stomatološkoj literaturi do danas ne postoje informacije o testovima s MDI na modelima mandibule. Zbog toga će biti izrađeni fizički modeli koji simuliraju čeljusti različite gustoće kostiju s umjetnim elastičnim tkivom sluznice usne šupljine (2 ili 3 različita stupnja elastičnosti, npr. debljina umjetnog tkiva od 1 mm, 2 mm ili više) te bi se u takav model umjetne čeljusti umetnula 4, 3, 2 ili 1 MDI. Da bi optimizirali izradu modela što realističnijeg čeljusti prvenstveno je planirano realizirati 3D otiske realnih čeljusti s kondilima bazirane na CBCT DICOM datotekama.

3. TEORIJA

U radu je opisan proces generiranja 3D modela iz CBCT snimke i izrada stvarnog modela pomoću aditivne proizvodnje (proces najšire poznat pod nazivom “3D print”). Izrada

mandibule putem 3D printa predstavlja značajan odmak od klasičnih oblika i materijala korištenih u svrhu testiranja implantanata. Jednostavan i prihvaćen način simulacije koštanog tkiva mandibule je korištenje drvenih blokova. Pojedine vrste drveta svojim mehaničkim svojstvima sliče koštanom tkivu i mogu se koristiti kao grube aproksimacije čiji su glavni nedostatak jednaka mehanička svojstva kroz cijeli volumen materijala, što je u suprotnosti sa anatomskom strukturom mandibule [9]. Korištenje jednostavnih geometrijskih oblika naspram stvarnog oblika mandibule također predstavlja problem. Postoje mnoge druge metode testiranja implantanata, svaka sa svojim nedostacima. Nova metoda izrade modela za testiranje koristi mogućnosti 3D printa kao brzu, jednostavnu, kvalitetnu i cijenom prihvatljivu metodu izrade anatomski korektnog modela mandibule koji je mehaničkim svojstvima vrlo sličan kosti.

Od mnogih dostupnih tehnologija 3D printa Fused Depostiton Modeling (FDM) tehnologija posebno je podobna za izradu mandibule iz niza razloga. Osnovni je svakako cijena. Potrošački FDM 3D printeri sposobni su dovoljno kvalitetno izraditi model mandibule koji se može koristiti u svrhu testiranju. Cijene ovih printera danas se kreću od nekoliko tisuća do nekoliko desetaka tisuća kuna, što je vrlo umjereno naspram cijena profesionalnih FDM printera. Cijene termpoplastika koje se koriste kao materijal za print je također relativno niska. Također, izbor materijala za FDM je iznimno širok. Obzirom da je potrebno pronaći termoplastike koje karakteristikama odgovaraju kortikalnoj i mekoj kosti, ovo je iznimno bitan faktor. Posljednja važna stavka je proizvodnja iz dva materijala. FDM nudi mogućnost lakog kombiniranja materijala unutar jednog printa, što se postiže korištenjem većeg broj mlaznica za zasebnim materijalima ili jedne mlaznice sa više ulaznih materijala. Pošto je za anatomski korektnu mandibulu potrebno koristiti dva materijala korištenje FDM tehnologije opet ima prednost. Kombinacija niske cijene uređaja i materijala uz zadovoljavajuća mehanička svojstva izrađenog modela čine FDM 3D printere gotovo idealnom tehnologijom za potrebe izrade testnih modela mandibule.

4. VOLUMNA SEGMENTACIJA CBCT DICOM SNIMKE

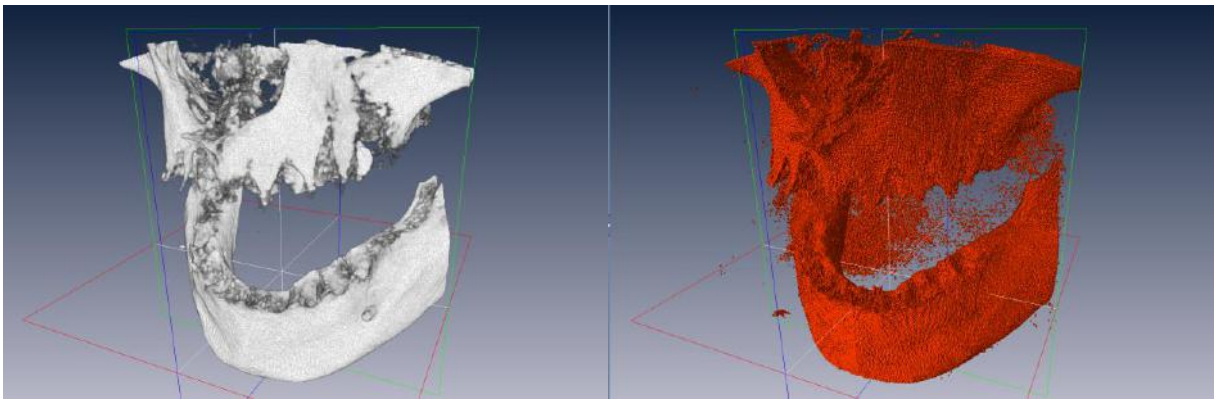
Proces izrade mandibule sastoji se od nekoliko faza. Prva faza je izrada volumnog modela putem segmentacije tkiva iz CBCT snimke. CBCT, kao i svaki drugi oblik računalne tomografije, subjekt snima kao niz dvodimenzionalnih presjeka. U slučaju mandibule presjeci se snimaju okomito na vertikalnu os. Broj presjeka ovisi o dimenzijama dijela tijela koji se snima i rezoluciji snimanja definiranoj tehničkim mogućnostima CBCT uređaja.

Tablica 1. Popis DICOM datoteka

Ime datoteke	Rezolucija presjeka	Broj presjeka	Broj voksela
"Muski_1"	401x401	401	64,481,201
"Muski_2"	401x401	401	64,481,201
"Zenski_1"	534x534	534	152,273,304
"Zenski_2"	401x401	401	64,481,201

Presjeci nastali snimanjem pakiraju se u DICOM datoteku, univerzalnu oblik spremanja podataka različitih metoda tomografskog snimanja. U tablici 1. prikazane su karakteristike DICOM datoteka korištene u radu. Većina DICOM datoteke predstavljaju upravo spremljeni presjeci, ostatak su razne informacije o modelu uređaja kojim su presjeci snimani, postavke snimanja i podaci pacijenta. Svaki presjek sadrži slikovne

podatke koji su grafička reprezentacija gustoće tkiva. CBCT generira presjeke koji sadrže sive tonove, tamniji predstavljaju manje gusta tkiva, svjetliji više gusta tkiva. Do volumne reprezentacije tkiva dolazi se korištenjem programa za pregled ili rad sa snimkama i podataka iz presjeka. Kada se svi presjeci redom učitaju u neki od takvih programa dobiva se 3D struktura čiji je broj volumnih elemenata jednak rezoluciji presjeka i broju presjeka. Ovi elementi nazivaju se vokseli (eng. voxel - volume element, slično kao što je pixel - picture element) Jasno je kako je za rad sa ovakvim kompleksnim strukturama potrebno jako računalo kako bi se daljnji proces rada odvijao bez zastajkivanja i čekanja.



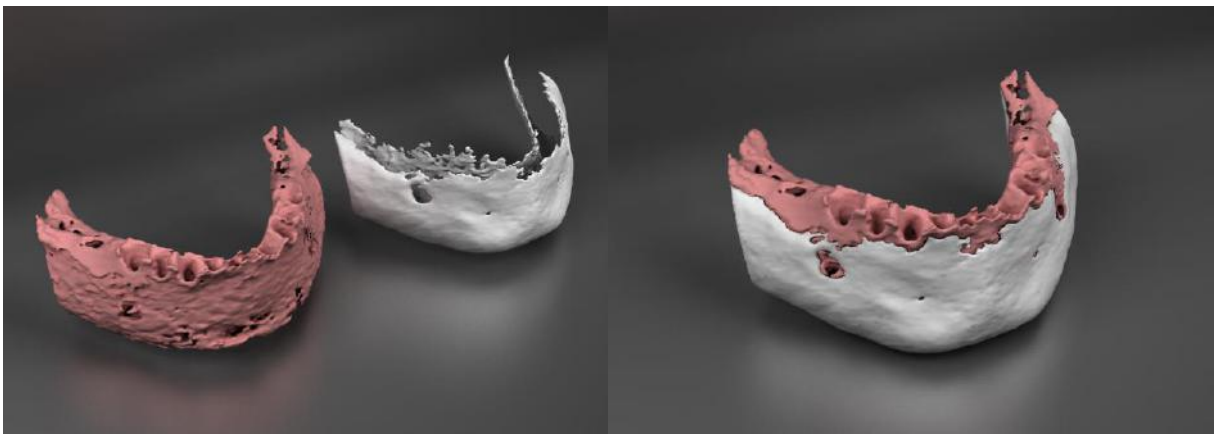
Slika 1. Selektirani raspod gustoće i vokseli dodjeljeni segmentaciji

U radu je korišten popularan program za rad sa medicinskim snimkama - Amira [10], verzija 5.3. Za razliku od preglednika koji samo dopuštaju volumni prikaz tkiva, Amira nudi čitav spektar alata za rad sa volumnim podacima. Za izradu volumnog modela potrebno je iz CBCT snimke izolirati pojedine gustoće tkiva i dodijeliti ima oznake. Ovaj proces naziva se segmentacija. Selektirani volumen i vokseli dodjeljeni segmentaciji prikazani su na slici 1. Pošto je cilj rada izrada anatomskog modela mandibule iz dva materijala od kojih svaki predstavlja različitu vrstu simulacija kosti, izolirat će se dva raspona gustoća i spremiti kao dvije segmentacije.

Mandibula se generalno sastoji od dvije vrste kosti. Kortikalna kost je tvrda, čvrsta i puna struktura koja se nalazi sa vanjske strane mandibule. Trabekularna kost je mekša, spužvasta i prokrvljena struktura koja se nalazi unutar mandibule. Razlike u gustoći ovih kostiju vidljive su na CBCT snimci kao različite vrijednosti sivih tonova. Kod klasičnog CT-a sivi tonovi presjeka predstavljaju gustoću tkiva u Hounsfieldovim jedinicama (HU - Hounsfield units) koje se kreću u rasponu od -1000 do 3000. Crna i bijela boja na presjeku predstavljaju maksimume, crna je -1000, bijela 3000. Same jedinice predstavljaju raspon od gustoće zraka (-1000), preko gustoće vode (0), do najveće moguće gustoće kosti (3000). Kod CBCT-a sivi tonovi ne odgovaraju HU kao što je slučaj kod CT-a. Tonovi se relativni i variraju među proizvođačima uređaja, što utječe na upotrebljivost ove metode snimanja kod procjene kvalitete kosti. Kako bi se sivi tonovi CBCT-a prebacili u HU potrebno je napraviti transformaciju tonova linearnim regresom [11] prema izrazu (1).

$$HU = [(U_{tkiva} - U_{vode}) / (U_{vode})] \times 1000 \quad (1)$$

Jednom kada je transformacija obavljena potrebno je selektirati željeni raspon gustoća i stvoriti segmentaciju. Kortikalna kost ima raspon gustoće od 1250-3000 HU, dok trabekularna kost ima raspon gustoće od 320-1250 HU. Pojedine raspone gustoće moguće je odabrati putem alata u programu. Odabrani raspon pridružuje se segmentaciji i ona sadrži voksele koji predstavljaju kost određene gustoće.



Slika 2. Modeli kortikalne i trabekularne kosti, odvojeni i spojeni

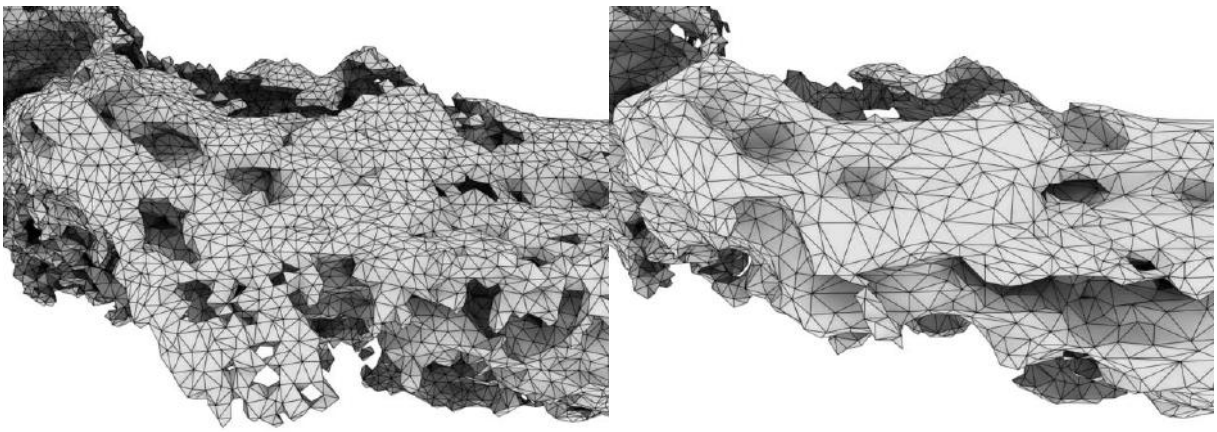
Na slici 2. lako je primijetiti kako su segmentacije topološki iznimno kompleksne. Razlozi variraju od same kompleksne strukture tkiva, preko grešaka i šuma pri snimanju, do prisutnosti malih količina tkiva izvan željenog raspona gustoća. Primjena ovako kompleksnih modela u FDM 3D printu predstavlja izazov iz dva razloga; softver za pripremu modela za 3D print ponekad se ne može nositi sa kompleksnim geometrijskim konfiguracijama, dok relativno niska rezolucija FDM tehnologije nije sposobna rekreirati sitne detalje. Pojednostavljenje modela rješava te probleme. Zaključeno je kako uklanjanje manjih nepravilnosti i zaglađivanje sučelja između dvije gustoće kosti neće negativno utjecati na rezultate rada, te su iskorišteni alati za volumnu obradu i filtriranje segmentacija.

Druga faza izrade mandibule je generiranje poligonalnog 3D modela iz volumnih segmentacija. U ovom procesu vokseli se omataju poligonima. Osnovni model generira se u Amiri uz korištenje zagađivanja modela kako bi se izbjegli visokofrekventni detalji.

Generirani modeli sadrže veliki broj poligona, što s jedne strane stvara probleme u procesu pripreme modela za 3D print, a s druge jednostavno predstavlja nepotrebno detaljan model. Model se pojednostavljuje uklanjanjem i rekonstrukcijom poligona uz zadržavanje topološke kvalitete modela. Rezultati postignuti optimizacijom prikazani su u tablici 2. Na slici 3. moguće je vidjeti rezultate optimizacije i rekonstrukcije modela.

Tablica 2. Poligonalna kompleksnost nakon generiranja geometrije i optimizacije

Model	Kortikalna kost prije optimizacije	Kortikalna kost poslije optimizacije	Meka kost prije optimizacije	Meka kost poslije optimizacije	Ukupno prije optimizacije	Ukupno poslije optiizacije
"Muski_1"	844,093	84,124	1,101,382	90,462	1,945,475	174,586
"Muski_2"	1.067,743	90,809	696,983	64,915	1,764,726	155,724
"Zenski_1"	1,592,716	153,593	1,485,282	133,832	3,077,998	287,425
"Zenski_2"	860,819	74,874	501,880	48,079	1,362,699	122,953



Slika 3. Model trabekularne kosti prije i poslije optimizacije

Treća faza u izradi mandibule je priprema modela za 3D print. Kod aditivne proizvodnje postoji međukorak između modeliranja objekta i 3D printa objekta. U tom međukoraku specijalizirani softver pretvara poligonalni model u opis koji je razumljiv 3D printeru. U slučaju FDM-a model se razlaže na horizontalne slojeve, dok se svaki sloj razlaže na linije i krivulje koje opisuju kretanje glave 3D printera koja ekstrudira plastiku. Način kako će se model raslojiti i kako će se glava printera kretati definiraju parametri definirani od strane korisnika. U slučaju mandibule modeli su potpuno ispunjeni plastikom. Jedna od nedostataka FDM tehnologije je što izrađeni modeli nisu jednako čvrsti u svim osima, lateralno opterećenje na vertikalnu os predstavlja najveći problem pošto se slojevi plastike ne vežu jednako dobro kao u horizontalnim osima. Ovaj nedostatak može se djelomično ispraviti nižom brzinom printa, manjom visinom sloja i većom temperaturom ekstruzije. Kortikalna kost izrađuje se od PLA (polilaktična kiselina) plastike, dok se trabekularna kost izrađuje od ABS (akrilonitril butadien stiren) plastika. Eksperimentalno je utvrđeno kako su optimalni parametri za izradu mandibule brzina printa 40 mm/s, visina sloja 0.2 mm i temperatura ekstruzije 230 ^{0}C za ABS i 220 ^{0}C za PLA.

Posljednja faza u izradi modela je 3D print. Modeli se izrađuju na Makerbot Replicator 2X 3D printeru. Modeli su napravljeni od pune plastike.

Tablica 3. Vrijeme izrade modela

Model	Volumen kortikalne kosti	Broj poligona	Volumen meke kosti	Broj poligona	Ukupni volumen	Ukupni broj poligona	Vrijeme pripreme za print	Vrijeme izrade modela
"Muski_1"	4.39 cm3	84,124	8.03 cm3	90,462	12.42 cm3	174,586	8m 39s	82m 4s
"Muski_2"	14.41 cm3	90,809	7.62 cm3	64,915	22.03 cm3	155,724	7m 1s	152m 58s
"Zenski_1"	8.49 cm3	153,593	11.81 cm3	133,832	20.3 cm3	287,425	12m 49s	120m 11s
"Zenski_2"	5.38 cm3	74,874	5.16 cm3	48,079	10.54 cm3	122,953	8m 19s	75m 33s

5. REZULTATI I RASPRAVA

Pri generiranju poligonalnog modela veličina pojedinog poligona je fiksna, što znači da će fizički veće mandibule biti opisane sa većim brojem poligona, što je vidljivo iz rezultata. Količina vremena potrebnog za pripremu modela također ovisi o broju poligona, te o topološkoj kompleksnosti modela. Bitno je spomenuti kako generiranje poligonalnog modela i kasnija optimizacija nije dala modele bez grešaka. Rupe i problematične goemetrijske konfiguracije poligona pojavile su se u svih osam 3D modela, te je bilo potrebno izvršiti popravak putem NetFabb softvera [12]. NetFabb nudi potpuno automatiziran postupak detekcije grešaka i popravka geometrije, što uvelike olakšava popravak ovako kompleksnih modela - manualno traženje i popravak nedostataka kod organskih modela konzumira mnogo vremena i računalnih resursa. Korištenje ABS i PLA plastika nije idealno za točnu simulaciju mehaničkih karakteristika kortikalne i trabekularne kosti. Navedene plastike korištene su kako bi se ponajprije testirale mogućnosti rada sa dva različita materijala. Određivanje mehanički podobnih materijala dostupnih u FDM 3D tisku predmet je daljnjeg istraživanja.

6. ZAKLJUČAK

Printani modeli zadovoljavaju potrebe testiranja implantanata temeljem kvalitete segmentacije tkiva, generiranja 3D modela i konačne izrade putem 3D tiska. Korištenje utvrđenih optimalnih parametara rezultiralo je relativno sporom izradom modela, ali prednosti ostvarene upotrebom 3D printanih mandibula su iznimne. Sam proces generiranja modela predstavlja zahtjevan posao, ali sa daljnjim razvojem postupka izrade moguće je ubrzati i pojednostaviti izradu modela. Korištenje tehnologije 3D printa uvelike može olakšati i ubrzati testiranje implantanata. Niska cijena izrade modela i veliki izbor materijala čine FDM tehnologiju vrlo pogodnom za korištenje u području izrade prototipa za testiranje MDI-a.

REFERENCE

[1] Zembic A, Philipp AO, Hämmerle CH, Wohlwend A, Sailer I. Eleven-Year Follow-Up of a Prospective Study of Zirconia Implant Abutments Supporting Single All-Ceramic Crowns in Anterior and Premolar Regions. Clin Implant Dent Relat Res. 2014 Sep 2. doi: 10.1111/cid.12263

[2] Schropp L, Wenzel A, Stavropoulos A. Early, delayed, or late single implant placement:

10-year results from a randomized controlled clinical trial. Clin Oral Implants Res. 2013 Oct 8. doi: 10.1111/clr.12273.

[3] Morton D, Chen ST, Martin WC, Levine RA, Buser D.Consensus statements and recommended clinical procedures regarding optimizing esthetic outcomes in implant dentistry. Int J Oral Maxillofac Implants. 2014;29 Suppl:216-20.

[4] Wismeijer D, Brägger U, Evans C, Kapos T, Kelly JR, Millen C, Wittneben JG, Zembic A, Taylor TD. Consensus statements and recommended clinical procedures regarding restorative materials and techniques for implant dentistry. Int J Oral Maxillofac Implants. 2014;29 Suppl:137-40.

[5] Bornstein MM, Al-Nawas B, Kuchler U, Tahmaseb A.Consensus statements and recommended clinical procedures regarding contemporary surgical and radiographic techniques in implant dentistry.Int J Oral Maxillofac Implants. 2014;29 Suppl:78-82.

[6] Bidra AS, Almas K. Mini implants for definitive prosthodontic treatment: a systematic review. J Prosthet Dent 2013;109(3):156-64.

[7] Santos RF, Ruellas AC, Fernandes DJ, Elias CN. Insertion torque versus mechanical resistance of mini-implants inserted in different cortical thickness. Dental Press J Orthod. 2014;19(3):90-4

[8] Hasan I, Bourauel C, Mundt T, Stark H, Heinemann F. Biomechanics and load resistance of small-diameter and mini dental implants: a review of literature. Biomed Tech (Berl). 2014;59(1):1-5.

[9] Keaveny TM, Hayes WC, Mechanical properties of cortical and trabecular bone, Bone, Volume 7: Bone growth-B, 1993, CRC Press, pp 285-344

[10] http://www.fei.com/software/amira-3d-for-life-sciences/

[11] Mah P, reeves TE, McDavid WD, Deriving Hounsfield units using grey levels in cone beam computed tomography, Dentomaxillofacial radiology 39, 2010, pp 323-335

UTJECAJ OTOPINE ZA VLAŽENJE NA KOROZIJU STROJNIH DIJELOVA U OFSETNOM TISKU

PAPER TITLE INFLUENCE OF FOUNTAIN SOLUTION ON CORROSION OF MACHINE PARTS IN OFFSET PRINTING

Krešimir Dragčević, Kristijan Golubović, Zvonimir Džoić

Sveučilište u Zagrebu, Grafički Fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Hrvatska

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

U ovom radu ispitan je utjecaj pojedinih kemijskih i fizikalnih parametara ekoloških otopina za vlaženje dvaju proizvođača na koroziju laboratorijskog čelika. Provedena su elektrokemijska potenciodinamička ispitivanja tehnikama s istosmjernom strujom, metodama linearne polarizacije i Tafelove ekstrapolacije kojima su određeni korozijski parametri iz kojih je izračunata brzina korozije. Kroz istraživanje ispitan je utjecaj različitih industrijskih otopina i pripadajućih aditiva na koroziju čelika. Provedena istraživanja ukazuju da primarni dodatak otopini za vlaženje („pufer“) od oba proizvođača djeluje kao iznimno jak inhibitor korozije, dok bitno značajniji utjecaj na koroziju ima dodatak za regulaciju vodljivosti.

Ključne riječi:*korozija, otopina za vlaženje, linearna polarizacija, Tafelova ekstrapolacija*

Abstract

The subject of investigation in this paper is influence of certain chemical and physical parameters of ecological fountain solution of two manufacturers on corrosion of steel. It included electrochemical potentiodynamic examination with direct current techniques, methods of linear polarization and Tafel extrapolation. Examination resulted with the corrosion parameters from which was calculated corrosion rate. The influence of diferent industrial solution and corresponding additives on corrosion of steel is also investigated. Conducted research suggests that the primary addition of the fountain solution ("buffer") from both manufacturers acts as a very strong inhibitor, whereas significantly stronger impact on a corrosion has the conductivity control additive.

Keywords*: corrosion, fountain solution, linear polarization, Tafel extrapolation*

Corresponding author: Krešimir Dragčević, kresimir.dragcevic@grf.hr

1. UVOD

Korozija je svako nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala najčešće uzrokovano fizikalnim i kemijskim agensima. [1] Prilikom eksploatacije tiskarskih strojeva trošenje je u znatnoj mjeri izazvano trenjem između strojnih dijelova, ali i kemijskim utjecajem agenasa s kojima dolaze u kontakt. Trošenje strojeva izazvano mehaničkim utjecajima znatno je izraženije, ali predviđeno je već pri konstrukciji stroja i što je najznačajnije za dugotrajno planiranje proizvodnje ne ovisi značano o vrsti posla (nakladi). Trošenje izazvano kemijskim utjecajima nepredvidivo je i znatno se mijenja ovisno o agensima s kojima strojni dijelovi dolaze u kontakt.

Osnovna zadaća otopine za vlaženje u procesu ofsetnog tiska je oleofobizacija slobodnih površina na tiskovnoj formi. Bojilo koje se potom nanosi veže se samo za tiskovne površine na tiskovnoj formi i zajedno s otopinom za vlaženje, pod utjecajem pritiska, preko ofsetnog gumenog platna prenosi se na tiskovnu podlogu. Uz svoju osnovnu ulogu, otopina za vlaženje svojim prolaskom kroz stroj također održava pH vrijednost stroja i omogućava definiranu oksipolimerizaciju bojila, miješajući se s bojilom određuje mu viskoznost, hlapljenjem održava temperaturu, a inhibitori korozije iz otopine sprječavaju koroziju dijelova ofsetnog stroja. Svi dijelovi ofsetnih strojeva visokog su stupnja kvalitete izrade uz vrlo mala dozvoljena odstupanja, stoga će i mikrometarske promjene dimenzija znatno utjecati na kvalitetu otiska. Najmanji tragovi korozivnih produkata u ležajevima valjaka izazvat će vibracije strojnih dijelova, a tragovi korozivnih produkata na površinama cilindara (temeljni, ofsetni i tiskovni) izazvat će proklizavanje veće od predviđenog[2].

Uvođenjem ekoloških koncentrata otopina za vlaženje u suvremene sustave ofsetnog tiska, otopina postaje korozivno još agresivniji medij. Stoga je u daljnjem razvoju ofsetnog tiska postalo nužno istražiti utjecaj parametara otopina za vlaženje (kemijskih, elektrokemijskih, fizikalno kemijskih, mehaničkih...) na koroziju strojnih dijelova.

2. TEORETSKI DIO

Čelik korišten u ispitivanju osim željeza sadrži u tragovima i druge elemente različitih redoks potencijala, a dodatno ovisno o sastavu nalaze se u elektrolitima različite koncentracije otopljenog kisika. Uranjanjem uzoraka čelika u elektrolit na površini nastaju mikro galvanski članci koji uzrokuju koroziju čelika. Pošto je čelik u svim ispitivanjima istog sastava tijek i dinamika korozije bit će ovisna o sastavu elektrolita. Elementarno željezo u primarnoj elektrodnoj reakciji na mikro anodi oksidacijom prelazi u željezo(II) ione. Nadalje ovisno ponajprije o koncentraciji kisika i hidroksilnih iona u elektrolitu nastali željezo(II) ioni u sekundarnim i tercijarnim reakcijama stvaraju okside i hidrokside željeza koji ovisno o okolnim fizikalno-kemijskim uvjetima u elektrolitu izgrađuju različite kristalne strukture (getit, lepidokrocit, hematit, magnetit, maghemit, akagenit). Nastali spojevi na površini čelika rahle su strukture i otpadaju s površine, a uzorak time gubi masu.

2.1. Otopina za vlaženje u ofsetnom tisku

U tehnici plošnog tiska tiskovne (one koje na sebe preuzimaju tiskarsko bojilo) i slobodne površine praktički su na istoj geometrijskoj razini (Δh 0,5 – 5μm), no bitno se razlikuju prema svojim fizikalno-kemijskim svojstvima. Tiskovne površine građene su od nekog nepolarnog materijala male površinske energije (smole ili polimeri) dok su slobodne

površine građene od polarnog materijala u pravilu velike površinske energije (mehanički zrnčani i anodno oksidirani aluminij). Materijali koji grade slobodne površine pokazuju dobra hidrofilna svojstva, no ne odlikuju se dovoljno izraženim oleofobnim svojstvima, da bi se stvorila potrebna oleofobnost slobodnih površina, prije nanošenja bojila na njih se nanese otopina za vlaženje. Stoga je osnovna zadaća otopine za vlaženje u procesu ofsetnog tiska je oleofobizacija slobodnih površina na tiskovnoj formi. [3] Bojilo koje se potom nanosi veže se samo za tiskovne površine na tiskovnoj formi i zajedno s otopinom za vlaženje, pod utjecajem pritiska, preko ofsetnog gumenog platna prenosi se na tiskovnu podlogu. [4]

Razvojem ofsetnog tiska mijenjala se i uloga otopine za vlaženje u samom sustavu otiskivanja. Do 60-ih godina prošlog stoljeća kao otopina za vlaženje koristila se tehnička ili vodovodna voda. U tadašnjim sustavima nakon što je ispunila svoju osnovnu funkciju (sprječavanje vezanja bojila na tiskovne površine), voda je u nastavku tiskarskog procesa, na ofsetnom gumenom platnu, a naročito na tiskovnoj podlozi ima negativan utjecaj na kvalitetu otiska i cijelog tiskarskog procesa. [5]

2.2. Temeljne postavke metoda potenciodinamičke polarizacije (linerna polarizacija, Tafelova ekstrapolacija)

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler-Volmerova jednadžbi, temeljnoj jednadžbi elektrokemijske kinetike(1):

$$j = j_{+} - |j_{-}| = j_0 \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha) z F \eta_e}{RT} \right] - \exp\left[-\frac{\alpha z F \eta_e}{RT} \right] \right\} \qquad (1)$$

Tafelovom metodom, koja se provodi mjerenjem u širem području potencijala ($E=E_{cor}\pm 250mV$) ekstrapolacijom anodnih i katodnih pravaca u njihovom sjecištu određuju se vrijednosti gustoće korozijske struje (j_{cor}) i korozijskog potencijala (E_{cor}).

Iz osnovne Butler-Volmerove jednadžbe M.Stern i L.Geary postavili su jednadžbu, na kojoj se temelji metoda linearne polarizacije, koja omogućava izračunavanje korozijske struje eksperimentalno određenog polarizacijskog otpora (2):

$$j_{kor} = \frac{b_a b_c}{2{,}303(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p}, \qquad (2)$$

gdje je:
j_{kor} - površinska struja ($\mu A\ cm^{-2}$),
B - Stern-Geary-eva konstanta, (V).
R_p- polarizacijski otpor ($\Omega\ cm^2$)
b_a - nagib anodnog djela Tafelovog pravca(V/dekadi),
b_c - nagib katodnog djela Tafelovog pravca(V/dekadi),

Polarizacijski otpor eksperimentalno se određuje u području bliskom E_{cor} prema jednađbi(3):

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta j} \qquad (3)$$

Koristeći obje metode iz izračunate gustoće struje brzina korizije je izračunata prema slijedečoj formuli (4):

$$BK = K\ j_{kor}\ \frac{M}{z\,\rho} \qquad (4)$$

gdje je:
CR - brzina korozije (mm god^{-1})
K - konstanta Faraday-evih zakovna (3.27 10^{-3} mm g μA^{-1} cm^{-1} god^{-1})
j_{cor} - površinska struja (μA cm^{-2}),
M - atomarna masa elementa (M_{Fe} = 55.845)
z - broj elektronakoji sudjeluju u oksidaziji jednog atoma metala u korozijskom procesu (u ispitivanom slučaju z = 2)
ρ - gustoća metala (g cm^{-3}), čelik ρ= 7.861 g cm^{-3}

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Mjerne metode

U ovom radu provedena su elektrokemijska ispitivanja tehnikama s istosmjernom strujom metodama određivanje polarizacijskog otpora i Tafelove ekstrapolacije. Elektrokemijska mjerenja u trećoj fazi istraživanja mjerena su potenciostatom /galvanostatom Versa STAT 3 tvrtke Matek -EG&G Princeton Applied Research, a rezultati mjerenja obrađeni su u programu VersaStudio.

Sva ispitivanja provedena su u standardnoj zatvorenoj elektrokemijskoj ćeliji s protuelektrodama od prešanog ugljika i zasićenom kalomel referentnom elektrodom (ZKE) koja je luginovom kapilarom dovedena u blizinu radne elektrode. Sve vrijednosti potencijala u ovom radu mjerena su i bit će prikazana u odnosu na vrijednost te referentne elektrode. U držaču radne elektrode teflonski prsten zabrtvi površinu ispitivanog uzorka čelika tako da je u svim ispitivanjima točno 1 cm^{-2} površine bio u kontaktu s elektrolitom.

Prije mjerenja linearne polarizacije i potenciodinamičke polarizacije nakon uranjanja radne elektrode u elektrolit sustav je ostavljen kako bi se uspostavio potencijal otvorenog strujnog kruga (E_{ocp}). Ovisno o elektrolitu ta vremena su bila u rasponu od 30 do 240 min, a mjerenjima se pristupilo nakon što je vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{ocp}) duže od 5 min bila unutar ±2 mV odstupanja.

Pri određivanju polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije potencijal se mijenjao od vrijednosti -20mV do +20 mV od vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{ocp}), a kod metode Tafelove ekstrapolacije polarizacija je provedena u širokom području potencijala u vrijednosti od -200 mV do +200 mV od vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{ocp}). Za svake dvije sekunde vrijednost potencijala povećana je za 0,5 mV, pa je brzina promjene potencijala bila 0,25 mV s^{-1}.

3.2.1. Obrada elektroda

Dijelovi tiskarskih strojeva izgrađeni su od različitih vrsta čelika ovisno o mehaničko-kemijskim uvjetima kojima je pojedini dio izložen prilikom tiskarskog procesa. Dodatno svaki proizvođač za gradnju strojnih dijelova koristi specifične, uglavnom patentom zaštićene, čelike ili čelične legure. U istraživanju je korišten laboratorijski ugljični čelik DIN Ust 12 definiranog sastava (C_{max} 0,12%, Mn_{max} 0,50%, P_{max} 0,04%, S_{max} 0,04%), a sve elektrode izrezane su iz jedne čelične ploče površine cca. 1 m^2 i debljine 0,7mm. Iz čelične ploče hidrauličnom štancom izrezani su kružni segmenti promjera 15,5 mm. Površina

čeličnih uzoraka s svih je strana mehanički obrađena brusnim papirom tipa T 400, a potom brusnim papirom T 800. Potom je samo radna površina (ona koja će biti u kontaktu s elektrolitom) obrađena brusnim papirom tipa T1600, a potom i tkaninom za poliranje do visokog sjaja. Uzorci su ispirani u destiliranoj vodi potom u etilnom alkoholu te ponovno u destiliranoj vodi. Nakon svakog ispiranja zaostala tekućina se isušila upojnom tkaninom. Odmah po obradi elektroda je ostavljena u kontaktu s zrakom kako bi se formirao prirodni oksidni sloj, potom je stavljena u predviđeni držač te je uronjena u elektrolit.

3.2.2. Priprema elektrolita

U realnim procesima tiska čelični dijelovi stroja dolaze u kontakt s otopinom za vlaženje kompleksnog sastava. Osim početnih dodataka (alkoholi, puferi, soli za hidrofilizaciju, soli za regulaciju vodljivosti i tvrdoće...) tijekom procesa tiska u otopini za vlaženje otapa se bojilo i spojevi s površina papira. Korozijskim procesima koji se odvijaju u tako kompleksnim uvjetima teško je definirati uzrok pa su ovom istraživanju pripremljeni elektroliti u kojima je moguće pratiti utjecaj pojedinih parametara na korozijske procese. Kroz cijelo istraživanje za pripremanje elektrolita korištena je netom otvorena destilirana voda proizvođača INA-Maziva Zagreb d.d. proizvedena po normama ISO 9001, ISO14001 i OHSAS 18001 koja se na tržište distribuira u zapremnini 5 dm^{-3}.

U istraživanja pripremljeno je ukupno četiri elektrolita za elektrokemijska ispitivanja. Pripremljeni su elektroliti s realnim industrijskim dodacima otopinama za vlaženje u koncentracijama koje preporuča proizvođač.

U istraživanju su se koristili dodaci otopini za vlaženje proizvođača Vegra:

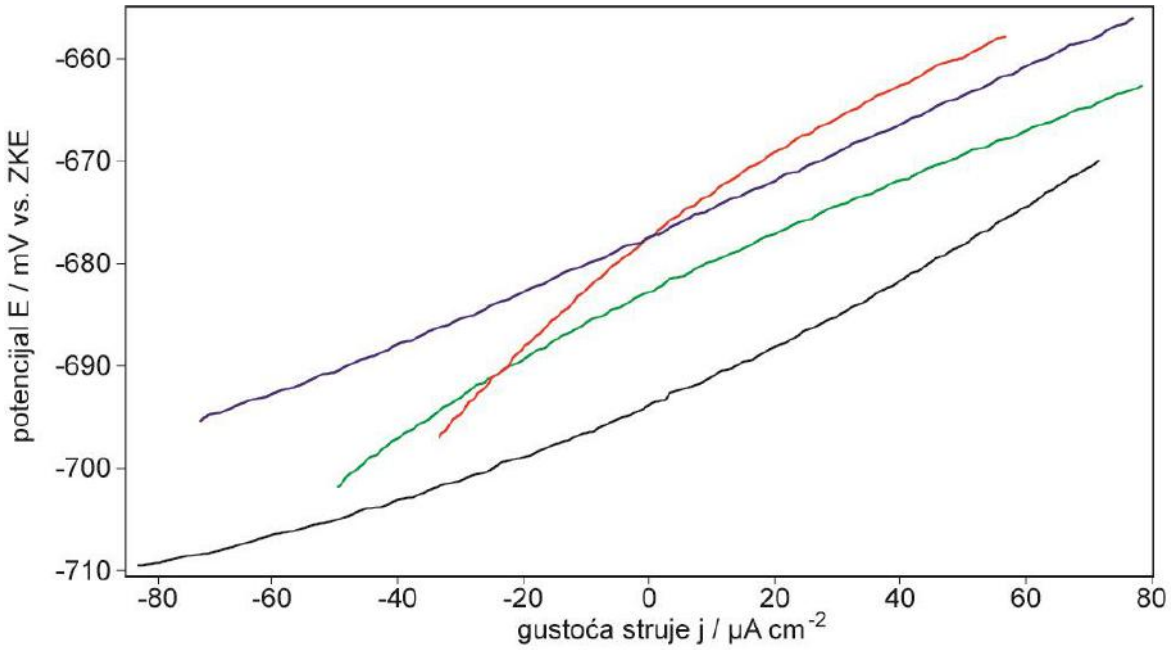
1. Konvencionalna pufer otopina predviđena za alkoholno vlaženje "Fountin solution BLUE 3300" preporučene koncentracije 3% uz koju se po naputku proizvođača dodaje i 2-propilni alkohol u koncentraciji 3%. (ALK)

2. Ekološki pufer predviđen za bezalkoholno vlaženje "Alco-Damp RED 3232/870 Zi dH N" preporučene koncentracije 3%.(EKO)

3. Dodatak za regulaciju provodljivosti "Aquadot-Hardening Agent 25 00 10 - VP9113", dodaje se prema potrebi i u sustav ekološkog i konvencionalnog pufera u koncentraciji 0.5% (TV)

Deaeracija elektrolita provodila se dušikom 5.0 (>99.999 vol% N_2). Deaeracija je provođena dok se nije uspostavio potencijal otvorenog strujnog kruga (E_{ocp}). Ovisno o elektrolitu ta vremena su bila u rasponu od 60 do 360 min, a mjerenjima se pristupilo nakon što je vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{ocp}) duže od 5 min bila unutar ±2 mV (N)

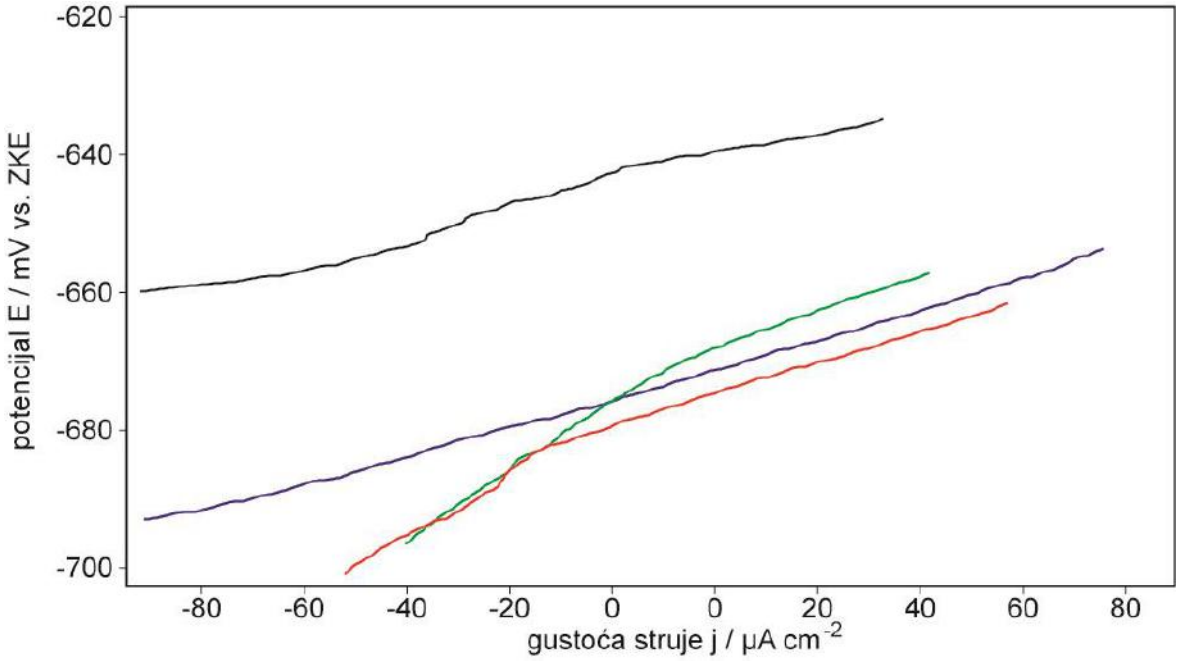
4. REZULTATI



Slika 1. Krivulje linearne polarizacije čelika u elektrolitima: 1 ALK(—),2 ALK-TV (—), 3 EKO (—) i 4 EKO-TV (—)

Tablica 1. Vrijednosti korozijskih parametara: (E_{kor}/mV), (j_{kor}/mA cm^{-2}), (R_p/Ω cm^2) i (BK /mmgod^{-1}) dobiveni metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitima: 1 ALK, 2 ALK-TV, 3 EKO i 4 EKO-TV

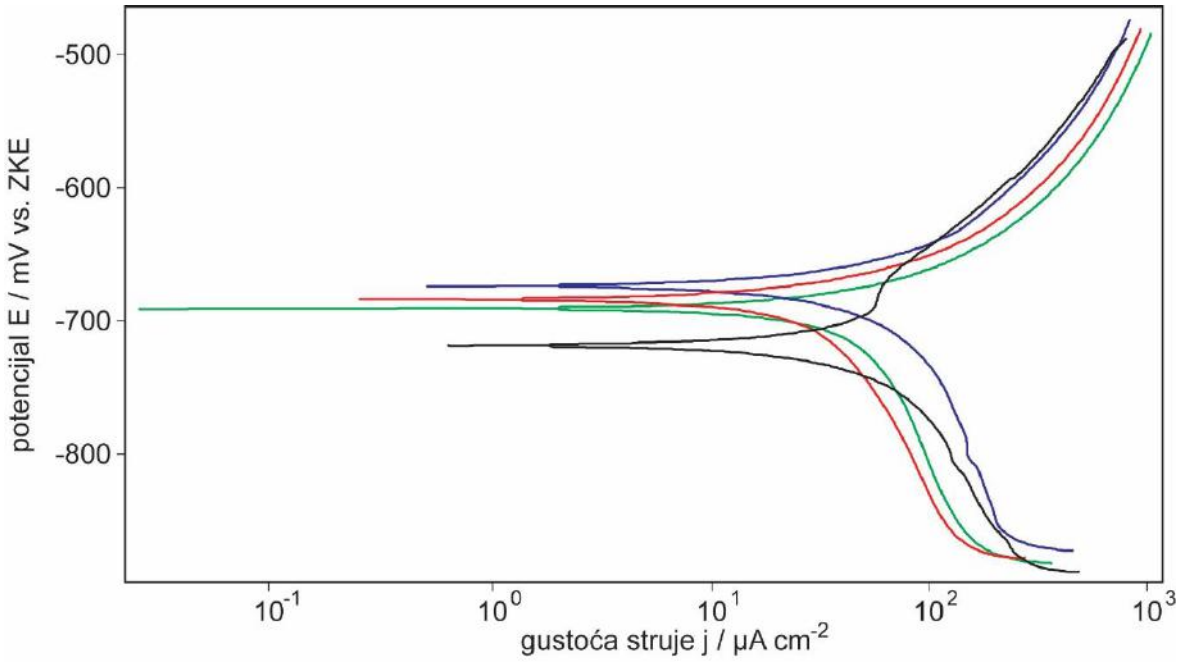
elek.	oznaka elektrolita	E_{kor}/mV	j_{kor}/mA cm^{-2}	R_p/Ω cm^2	BK/mm god^{-1}
1	ALK	-692	75,134	289	0,875
2	ALK-TV	-676	81,165	267	0,945
3	EKO	-677	47,913	453	0,557
4	EKO-TV	-683	71,812	302	0,842



Slika 2. Krivulje linearne polarizacije čelika u deaeriranim elektrolitima: 1 ALK(N) (—), 2 ALK-TV(N) (—), 3 EKO(N) (—) i 4 EKO-TV(N) (—)

Tablica 2. Vrijednosti korozijskih parametara: (E_{kor}/mV), (j_{kor}/mA cm^{-2}), (R_p/Ω cm^2) i (BK /mmgod^{-1}) dobiveni metodom linearne polarizacije na čeliku u deaeriranim elektrolitima: 1 ALK(N), 2 ALK-TV(N), 3 EKO(N) i 4 EKO-TV(N)

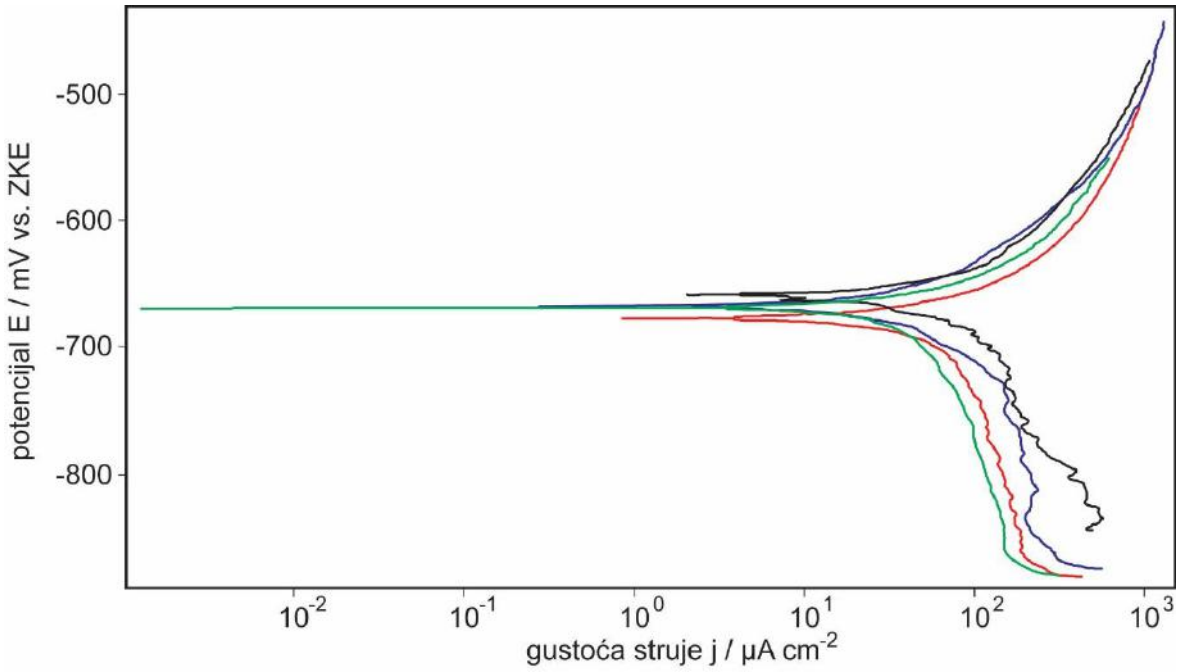
elek.	oznaka elektrolita	E_{kor}/mV	j_{kor}/mA cm^{-2}	R_p/Ω cm^2	BK/mm god^{-1}
1(N)	ALK(N)	-643	99,413	218	1,157
2(N)	ALK-TV(N)	-675	101,585	213	1,182
3(N)	EKO(N)	-681	75,181	289	0,881
4(N)	EKO-TV(N)	-676	57,602	377	0,670



Slika 3. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za čelik u elektrolitima: 1 ALK(—), 2 ALK-TV (—), 3 EKO (—) i 4 EKO-TV(—)

Tablica 3. Vrijednosti korozijskih parametara: (E_{kor}/mV), (j_{kor}/mA cm^{-2}), (BK/mm god^{-1}), katodni ($-b_k$) i anodni (ba) nagib pravca dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitima: 1 ALK, 2 ALK-TV, 3 EKO i 4 EKO-TV

elek.	oznaka elektrolita	E_{kor} /mV	j_{kor} /mA cm^{-2}	BK /mm god^{-1}	$-b_k$ mV/dekadi	b_a mV/dekadi
1	ALK	-721	70,264	0,818	226	207
2	ALK-TV	-674	85,611	0,996	331	103
3	EKO	-684	45,893	0,534	521	64
4	EKO-TV	-690	72,230	0,841	668	94



Slika 4. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za čelik u deaeriranim elektrolitima: 1 ALK(N) (—), 2 ALK-TV(N(—)), 3 EKO(N)(—) i 4 EKO-TV(N) (—)

Tablica 4. Vrijednosti korozijskih parametara: (E_{kor}/mV), (j_{kor}/mA cm^{-2}), (BK/mm god^{-1}), katodni ($-b_k$) i anodni (ba) nagib pravca dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u deaeriranim elektrolitima: 1 ALK(N), 2 ALK-TV(N), 3EKO(N) i 4 EKO-TV(N)

elek.	oznaka elektrolita	E_{kor} /mV	j_{kor} /mA cm^{-2}	BK /mm god^{-1}	$-b_k$ mV/dekadi	b_a mV/dekadi
1(N)	ALK(N)	-658	123,061	1,432	238	116
2(N)	ALK-TV(N)	-667	116,623	1,357	278	166
3(N)	EKO(N)	-676	86,424	1,006	177	89
4(N)	EKO-TV(N)	-668	56,777	0,661	371	74

5. RASPRAVA REZULTATA

Na slici 1. prikazane su krivulje linearne polarizacije, a u tablici 1. vrijednosti dobivene metodom linearne polarizacije na čeliku u elektrolitima: 1 ALK, 2 ALK-TV, 3 EKO i 4 EKO-TV. Međusobno su uspoređeni korozijski parametri početnih otopina za vlaženje. Ovisno o parametrima vode s kojom se priprema otopina za vlaženje uz osnovni konvencionalni alkoholni ili ekološki koncentrat otopine za vlaženje u otopinu se dodaje i sredstvo za regulaciju tvrdoće. U većini suvremenih sustava za pripremu otopina za vlaženje koristi se demineralizirana i/ili deionizirana voda pa se prema naputcima proizvođača u takve sustave dodaje sredstvo za regulaciju tvrdoće. U oba promatrana sustava sredstvo za regulaciju tvrdoće povećava brzinu korozije. Sukladno predviđanjima i ranijim istraživanjima [6] vrijednosti brzine korozije čelika u konvencionalnoj alkoholnoj otopini za vlaženje veće su od vrijednosti dobivenih u ekološkoj otopini što ukazuje da je i u ekološkoj otopini prisutan inhibitor korozije.

Na slici 2. prikazane su krivulje linearne polarizacije, a u tablici 2. vrijednosti dobivene metodom linearne polarizacije na čeliku u deaeriranim elektrolitima: 1 ALK(N), 2 ALK-TV(N), 3 EKO(N) i 4 EKO-TV(N). Deaeracijom konvencionalnih alkoholnih otopina brzina korozije je veća na što veći utjecaj ima pojačano hlapljenje 2-propanola prilikom deaeracije nego smanjenje koncentracije kisika u elektrolitu. Deaeracijom ekološke otopine s dodatkom tvrdoće brzina korozije je manja.

Na slici 3. prikazane su krivulje podenciodinamičke polarizacije, a u tablici 3. vrijednosti dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u elektrolitima: 1 ALK, 2 ALK-TV, 3 EKO i 4 EKO-TV. Vrijednosti korozijskog potencijala i gustoće struje sukladni su vrijednostima dobivenim metodom linearne polarizacije. Na slici 56 i u tablici 15 uspoređuju se korozijski parametri početnih otopina za vlaženje bez dodataka spojeva s površina papira. Vrijednosti brzine korozije za sustav ekološke otopine niži su nego u sustavu alkoholne otopine. Dodatkom za regulaciju tvrdoće u oba sustava vrijednosti brzine korozije su veće.

Na slici 4 prikazane su krivulje podenciodinamičke polarizacije, a u tablici 4 vrijednosti dobivene metodom Tafelove ekstrapolacije na čeliku u deaeriranim elektrolitima: 1 ALK(N), 2 ALK-TV(N), 3 EKO(N) i 4 EKO-TV(N). Dobiveni parametri korozije ukazuju da deaeracijom početne otopine postaju korozivno agresivniji medij. Ta se pojava može pripisati hlapljenju inhibitorskih komponenti iz početnog elektrolita.

6. ZAKLJUČCI

Iz provedenih istraživanja moguće je zaključiti slijedeće:

Pojava korozije imanentna je procesima grafičke reprodukcije, posebno u tehnici ofsetnog tiska, gdje su pojedini dijelovi tiskarskih strojeva izloženi djelovanju otopine za vlaženje. Korozivno djelovanje može utjecati na rad pojedinih sklopova, što za posljedicu, između ostalog, ima probleme u radu tiskarskoj stroja i lošiju kvalitetu otisaka.

U kontaktu s realnim otopinama za vlaženje, s dodanim inhibitorima korozije, dinamika korozije čeličnih uzoraka znatno je smanjena.

Uz same otopine za vlaženje koje mogu biti različitog karaktera i kompleksnog sastava znatan utjecaj na pojavu, intenzitet i dinamiku korozije imaju i otopljeni spojevi za reugaciju vodljivosti. Utvrđeno je da je ekološka otopina za vlaženje u početnom stanju manje agresivan korozijski medij od konvencionalnih alkoholnih otopina. Iz dobivenih

rezultata i provedene analize može se zaključiti da ekološka otopina za vlaženje postaje kemijski agresivnija tek uz prisutnost otopljenih spojeva za regulaciju vodljivosti.

7. LITERATURA

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

[2] Bolanča, S.; Glavne tehnike tiska, Acta Graphica, Zagreb, 1997.

[3] Müller, P.; Praxis fälle im Offset druck, Polygraph Verlag, Frankfurt am Main, 1977.

[4] Lovreček, M.; Funkcija otopine za vlaženje u ofsetnom tisku, Acta Graphica 2,1990.

[5] Kipphan, H.; Handbook of Print Media-Technologies and Production Methods, Springer-Verlag, Berlin, 2001.

[6] Dragčević, K.; Lovreček, M.; Dragčević, Đ; Investigation of corrosion in print production, IARIGAI 32, International iarigai Research Conference, Finland, 2005.

ISTRAŽIVANJE GRANIČNOG STUPANJA DEFORMACIJE PROŠIRIVANJA CIJEVI

RESEARCH OF LIMIT VALUES OF STRAIN IN PROCESS EXPANDING TUBES

Himzo Đukić[1], **Mirna Nožić** [2], **Armin Demirović** [3]

[1] Sveučilište u Mostaru, Fakultet strojarstva i računarstva, Matice Hrvatske bb, 88 000Mostar, Bosna i Hercegovina
[2] Univerzitet "Džemal Bijedić", Mašinski fakultet, Univerzitetski kampus, 88 000Mostar, Bosna i Hercegovina
[3] Željeznice F BiH, 88 000Mostar, Bosna i Hercegovina

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

U radu su predstavljeni teorijski i eksperimentalni rezultati istraživanja graničnog stupnja deformacije, pri proširivanju cijevi s konusnim tiskačem u hladnom stanju. Eksperimentalno su ispitivane cijevi od: čelika St37.4, mjeda CuZn37, bakra Cu i aluminija Al, različitog vanjskog i unutarnjeg promjera i različitih debljina stijenki. Eksperimenti su izvedeni u laboratorijskim uvjetima, na vertikalnoj hidrauličnoj preši s direktnom registracijom deformacijske sile. Za graničnu vrijednost stupnja deformacije usvojen je položaj maksimalne sile u trenutku prije pojave prve pukotine na cijevi. Dobiveni eksperimentalni rezultati pokazuju da je najveći granični stupanj deformacije postignut kod proširivanja čeličnih cijevi, a najmanji kod proširivanja aluminijskih cijevi. Sve vrijednosti maksimalnih deformacija su manje od teorijske moguće maksimalne deformacije.

Ključne riječi: *proširivanje cijevi, granični stupanj deformacije*

Abstract

The paper presents a theoretical and experimental research results for limit values of strain, when expanding tubes with conical punch in the cold state. Experiments were performed on tubes: St37.4 steel, brass CuZn37, copper Cu and aluminum Al, various external and internal diameters and different wall thicknesses. Experiments were performed in laboratory conditions, in the vertical hydraulic press with direct registration of the force deformation. For the limit values of strain adopted the position of maximum force at the time before the first cracks in the tubes. The experimental results show that the limit values degree of strain achieved in expanding steel tubes, and the lowest in expanding aluminum tubes. All values of the maximum strains are less than the theoretical maximum possible strain.

Keywords*: expanding tubes, limit values of strain*

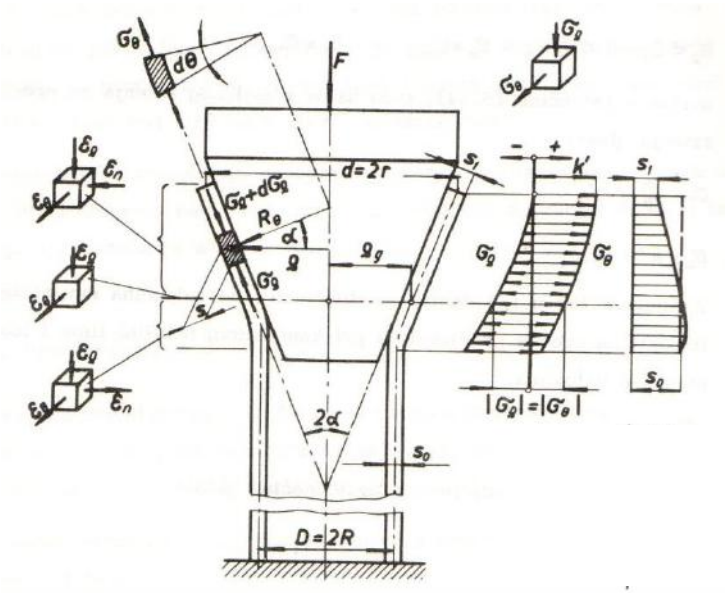
Corresponding author: Mirna Nožić, mirna.nozic@unmo.ba

1. UVOD

Proširivanje cijevi spada u procese obrade deformiranjem, kojim se povećavaju dimenzije vanjskog i unutarnjeg promjera cijevi, a smanjuje debljina njene stjenke. Najveću primjenu ovaj proces ima u automobilskoj i zrakoplovnoj industriji, gdje se javlja potreba za spajanjem više vrsta cijevi ili spajanja cijevi sa različitim konstrukcijskim elementima.
Proširivanje se najčešće izvodi na hidrauličnim i ekscentar prešama sa alatima koji imaju jednodijelne ili segmentne proširivače. Oblik proširivača zavisi od zahtijevanog oblika spajanja cijevi. Istraživanje graničnog stupnja deformacije pri proširivanju cijevi i teorijski i eksperimentalno je izvedeno sa proširivačem u obliku konusa, kako bi se sa jednim alatom proširivale cijevi različitih dimenzija, kako po promjeru, tako i po debljini stjenke.

2. ANALIZA NAPREZANJA PROCESA PROŠIRIVANJA

Proširivanje cijevi vrši se sa konusnim tiskačem, čiji je centralni kut 2α, od početnog promjera $D=2R$ do konačne vrijednosti $d=2r$ (Slika 1).



Slika 1: Shema procesa proširivanja [1]

Vrijednost maksimalne jedinične cirkularne deformacije može se odrediti po izrazu:

$$\varepsilon_{\theta\max} = \frac{r-R}{R} = \frac{r}{R} - 1 = K - 1 \qquad (1)$$

K u izrazu (1) je stupanj proširivanja, a računa se po izrazu:

$$K = \frac{r}{R} = \frac{d}{D} = \frac{1}{m} \qquad (2)$$

gdje je: m – odnos proširivanja
Zanemarujući trenje ($\mu=0$) u općoj diferencijalnoj jednadžbi ravnoteže, koja važi za konstantnu debljinu lima, dobiva se diferencijalna jednadžba ravnoteže za osnosimetričnu deformaciju i ravninsko stanje naprezanja u obliku:

$$\frac{d\sigma_\rho}{d\rho}+\frac{\sigma_\rho-\sigma_\theta}{\rho}=0 \tag{3}$$

Cirkularno naprezanje proširivanja je pozitivno ($\sigma_\theta > 0$), a meridionalno naprezanje je negativno ($\sigma_\rho < 0$). Uz pretpostavku ravninskog stanja naprezanja i uvjeta koji vrijede za ovaj proces ($\sigma_\rho < \sigma_n \approx 0 < \sigma_\theta$, $\sigma_\theta = \sigma_{max}$ i $\sigma_\rho = \sigma_{min}$) koji se uvrštavaju u jednadžbu $\sigma_{\max}-\sigma_{\min}=k'$, uvjet plastičnog tečenja za proces proširivanja je:

$$\sigma_\theta-\sigma_\rho=k' \tag{4}$$

$$\sigma_\theta=k'+\sigma_\rho \tag{5}$$

Zamjenom (4) u (3) dobiva se diferencijalna jednadžba ravnoteže i plastičnosti za proces proširivanja pri konstantnoj debljini lima i idealnim kontaktnim uvjetima u obliku:

$$\frac{d\sigma_\rho}{d\rho}-\frac{k'}{\rho}=0 \tag{6}$$

Opći oblik rješenja ove diferencijalne jednadžbe dat je u obliku:

$$\sigma_\rho=k'\ln\rho+\ln C \tag{7}$$

Vrijednost konstante integracije dobiva se iz graničnih uvjeta:

za $\rho=r$ je $\sigma_\rho=0$ i $lnC=-k'lnr$ (8)

Zamjenom vrijednosti integracijske konstante u opći oblik rješenja diferencijalne jednadžbe (7) dobivaju se izrazi za meridionalno i cirkularno naprezanje u obliku:

$$\left.\begin{aligned}\sigma_\rho&=-k'\ln\frac{r}{\rho}\\ \sigma_\theta&=k'(1-\ln\frac{r}{\rho})\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Utjecaj trenja na dodirnim površinama alata i radnog predmeta uzima se u obzir tako što se u opću diferencijalnu jednadžbu ravnoteže uvrštavaju uvjeti procesa:

$R_\rho = \infty, \quad R_\theta = \frac{\rho}{\cos\alpha}, \quad \alpha = const$ i uvjeti plastičnog tečenja (4) i (5). Na taj način se dolazi do približne diferencijalne jednadžbe ravnoteže i plastičnosti za proces proširivanja sa trenjem u obliku:

$$\frac{d\sigma_\rho}{d\rho} - \frac{k'}{\rho} - \frac{\mu}{\rho}(k' + \sigma_\rho)ctg\alpha = 0 \tag{10}$$

Meridionalno i cirkularno naprezanje procesa proširivanja sa trenjem, pri konstantnoj debljini lima iznosi:

$$\left.\begin{aligned} \sigma_\rho &= -k'(1+\frac{tg\alpha}{\mu})\left[1-\left(\frac{\rho}{r}\right)^{\frac{\mu}{tg\alpha}}\right] \\ \sigma_\theta &= k'\left[(1+\frac{tg\alpha}{\mu})\left(\frac{\rho}{r}\right)^{\frac{\mu}{tg\alpha}} - \frac{tg\alpha}{\mu}\right] \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Najmanja debljina lima određuje se po izrazu:

$$s_1 = s_0(\frac{r}{R})^y = s_o(\frac{r}{R})^{-\frac{1}{2}} = s_o(\frac{R}{r})^{\frac{1}{2}} = s_o\sqrt{\frac{R}{r}} \tag{12}$$

U realnim uvjetima stupanj proširivanja ne premašuje vrijednost K<1,5, što znači da je uvijek ispunjen uvjet $\rho_g > 0{,}61\,r$, pa u cijelom intervalu deformacije dolazi do smanjenja debljine stijenke. Smanjenje debljine stijenke u zoni deformacije uvjetuje i smanjenje meridionalnog naprezanja σ_ρ (obrazac 11).

Najveća vrijednost meridionalnog naprezanja $\sigma_\rho = \sigma_{\rho max}$ dobiva se ako se u prvu jednadžbu sustava (11) uvrsti $\rho = R$. Specifični deformacijski otpor kod rada u hladnom stanju se nadomješta sa srednjom vrijednošću k_{sr}. Ovako dobiveni obrazac treba korigirati faktorom ξ tako da je:

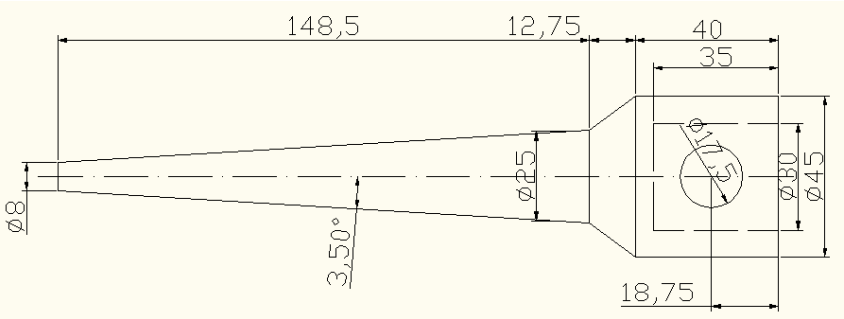
$$\sigma_{\rho\max} = -\gamma\xi k_{sr}(1+\frac{tg\alpha}{\mu})\left[1-(\frac{R}{r})^{\frac{\mu}{tg\alpha}}\right] \tag{13}$$

Sila proširivanja određuje se po izrazu:

$$F = A_o\sigma_{\rho\max}\frac{1}{\cos\alpha} = \pi D s_o \sigma_{\rho\max}\frac{1}{\cos\alpha} \tag{14}$$

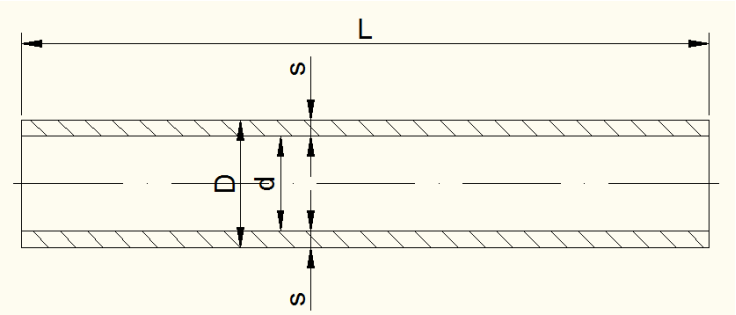
3. EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA

U cilju pronalaženja maksimalnog stupnja deformacije pri proširivanju cijevi provedeni su obimni eksperimenti sa cijevima od četiri vrste materijala i dvanaest različitih dimenzija, kako bi se eksperimentalni rezultati mogli usporediti sa teorijskim. Za oblik proširivača izabran je konus koji je korišten u teorijskoj analizi. Oblik i dimenzije proširivača prikazani su na slici 2.



Slika 2: Oblik i dimenzije proširivača

Oblik i dimenzije epruvete prikazane su na slici 3, gdje je sa: *L* (mm) označena dužina epruvete, *D* (mm) – vanjski promjer epruvete, *d* (mm) – unutarnji promjer epruvete i *s* (mm) debljina stijenke epruvete.



Slika 3: Oblik i dimenzije epruvete

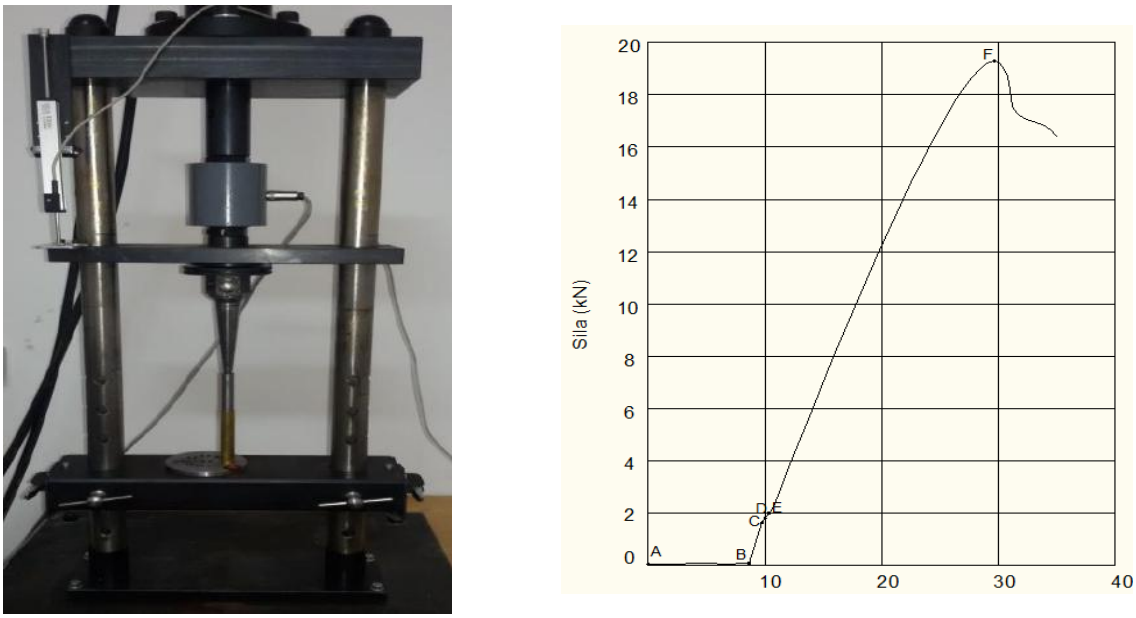
Nazivne mjere epruveta i materijali cijevi dati su u tablici 1.

Tablica 1: Oznake i dimenzije probnih epruveta [3]

Oznaka epruvete	Kom.	Materijal epruvete	Dimenzije epruvete (mm)			
			D	d	s	L
St37.4,12-1	3	St.37.4	12	10	1	100
St37.4,12-1,5	3	St.37.4	12	9	1,5	100
St37.4,15-1	3	St.37.4	15	13	1	100
St37.4,15-2	3	St.37.4	15	11	2	100

St37.4,16-1,5	3	St.37.4	16	13	1,5	100
St37.4,16-2	3	St.37.4	16	12	2	100
St37.4,18-1	3	St.37.4	18	16	1	100
St37.4,18-1,5	3	St.37.4	18	15	1,5	100
CuZn37, 10-1	3	CuZn37	10	8	1	100
CuZn37, 18-1	3	CuZn37	18	16	1	100
Cu,15-1	3	Cu	15	13	1	100
Cu,18-1	3	Cu	18	16	1	100
Al,10-1	3	Al	10	8	1	100
Al,12-1	3	Al	12	10	1	100
Al,15-1	3	Al	15	13	1	100

Svi eksperimenti su provedeni u laboratorijskim uvjetima na vertikalnoj hidrauličnoj preši. Mjerenje i registracija sile proširivanja vršeno je pomoću dinamometra s mjernim trakama. Registracija pomjeranja vršena je pomoću mjerača pomaka TR100. Položaj alata, dinamometra i mjerača pomaka postavljenih na vertikalnoj hidrauličnoj preši prikazani su na slici 4.a). Svaki eksperiment ponavljan je tri puta. Dijagram sile proširivanja prikazan je na slici 4.b).



a.) **b.)**

Slika 4: Položaj alata i davača na preši i dijagram sile proširivanja [3]

Sve epruvete su premjerene po promjeru i debljini zida prije i poslije proširivanja. Mjerenja su izvedena pomoću digitalnog pomičnog mjerila. Srednje vrijednosti izmjerenih epruveta date su u tablici 2 za: čelične cijevi ST37.4, za cijevi od mjedi CuZn37 , za bakrene cijevi i za aluminijske cijevi.

Tablica 2: Dimenzije probnih epruveta od ST37.4 prije i nakon proširivanja

Oznaka materijala	D (mm)	d (mm)	s (mm)	D_1 (mm)	d_1 (mm)	s_1 (mm)
ST37.4, 12-1	11,95	9,89	1,03	17,24	15,62	0,81
ST37.4, 12-1,5	12,06	8,94	1,56	20,69	18,64	1,03
ST37.4, 15-1	15,03	12,93	1,05	22,46	20,79	0,84
ST37.4, 15-2	15,06	10,99	2,04	23,5	20,67	1,42
ST37.4, 16-1,5	16,01	12,97	1,52	24,87	22,58	1,14
ST37.4, 16-2	15,93	12,09	1,92	23,92	21,07	1,43
ST37.4, 18-1	18,02	16,11	0,95	26,1	24,6	0,75
ST37.4, 18-1,5	17,97	15,05	1,45	25,97	23,7	1,14
CuZn37, 10-1	10,01	8,07	0,97	14,86	13,46	0,70
CuZn37, 18-1	17,99	16,07	0,96	24,87	23,29	0,79
Cu, 15 -1	15,02	13,29	0,87	18,37	16,87	0,75
Cu, 18 -1	18,00	16,26	0,87	25,65	24,26	0,69
Al, 10-1	9,95	7,85	1,05	12,03	10,31	0,86
Al, 12-1	11,95	9,91	1,02	14,16	12,46	0,85
Al, 15-1	14,89	13,03	0,93	18,09	16,53	0,78

Oznake u Tablici 2 predstavljaju: *D*- vanjski promjer cijevi, *d*- unutarnji promjer cijevi, *s* – debljina stijenke, D_1- vanjski promjer proširene cijevi pri maksimalnom stupnju deformacije, d_1- unutarnji promjer proširene cijevi pri maksimalnom stupnju deformacije, s_1 – debljina stijenke proširene cijevi pri maksimalnom stupnju deformacije. Na osnovu podataka datih u tablici 2 izračunati su odnosi proširivanja i logaritamske deformacije za sve cijevi, a u tablici 3 date su srednje vrijednosti maksimalnih deformacija za cijevi od čelika, mjedi, bakra i aluminija.

Tablica 3: Srednje vrijednosti maksimalnih deformacija cijevi

Oznaka materijala	m_s	m_{DV}	m_{du}	φ_S	φ_{DV}	φ_{du}
ST37.4	0,752	0,66	0,58	0,285	0,42	0,54
CuZn37	0,773	0,70	0,64	0,257	0,36	0,44
Cu	0,828	0,75	0,72	0,189	0,29	0,32
Al	0,830	0,83	0,78	0,186	0,18	0,25

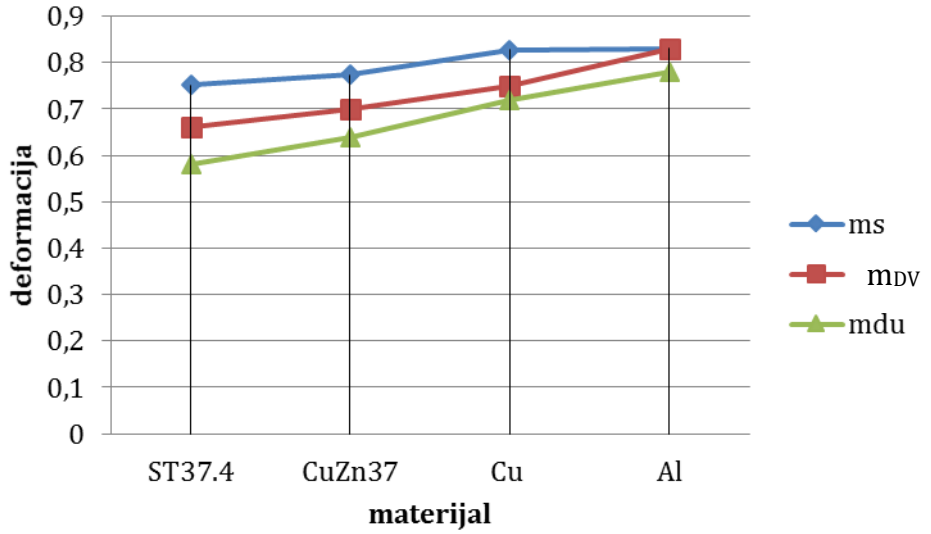
Odnosi proširivanja po debljini stijenke, vanjskom i unutarnjem promjeru računati su po slijedećim izrazima:

$$m_s = \frac{s_1}{s};\ m_{DV} = \frac{D}{D_1};\ m_{du} = \frac{d}{d_1} \tag{15}$$

Logaritamske deformacije računate po debljini stijenke, vanjskom i unutarnjem promjeru računaju se po izrazima:

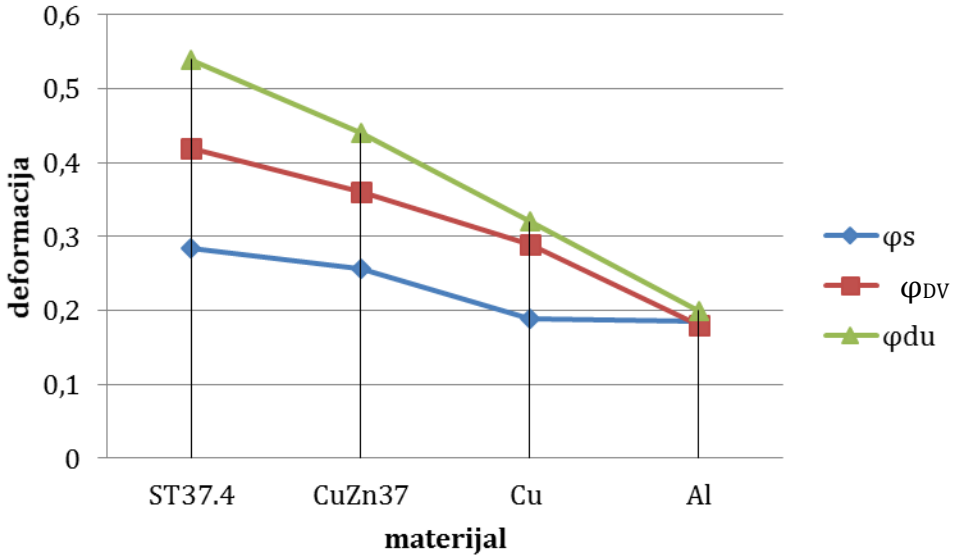
$$\varphi_s = \ln\frac{s}{s_1};\ \varphi_{DV} = \ln\frac{D_1}{D}\ ;\ \varphi_{du} = \ln\frac{d_1}{d} \tag{16}$$

Na slici 5 prikazane su maksimalne vrijednosti odnosa proširivanja: po debljini stijenke, po vanjskom promjeru i po unutarnjem promjeru za ispitivane materijale.



Slika 5: Maksimalne vrijednosti odnosa proširivanja

Na Slici 6 prikazane su maksimalne vrijednosti logaritamskih deformacija proširivanja: po debljini stijenke, po vanjskom promjeru i po unutarnjem promjeru za ispitivane materijale.



Slika 6: Maksimalne vrijednosti logaritamskih deformacija proširivanja

Utjecaj relativne debljine materijala na stupanj proširivanja i odnos debljine stijenke za čelik St37.4 prikazan je u tablici 4.

Tablica 4: Utjecaj relativne debljine materijala na granični stupanj deformacije

Oznaka materijala ST37.4	s/D **%**					
	5,5	**6,6**	**8,3**	**9,3**	**12,5**	**13,3**
$\mathbf{m_s}$	0,78	0,80	0,79	0,75	0,74	0,69
K	1,28	1,25	1,27	1,33	1,35	1,45

Na osnovu rezultata, prikazanih u tablici 4, vidljivo je da sa porastom relativne debljine materijala raste maksimalni granični stupanj deformacije proširivanja cijevi. Maksimalna vrijednost graničnog stupnja deformacije iznosi 1,45, što je manje od teorijski mogućeg stupnja deformacije, koji se može postići u realnim uvjetima proširivanja (K<1,5).

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu istraživanja graničnog stupnja deformacije proširivanja cijevi mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Maksimalni stupanj proširivanja za teorijske uvjete (μ=0) iznosi K=1,64, odnosno maksimalni odnos proširivanja je 0,61;
- Na osnovu eksperimentalnih istraživanja provedenih na cijevima od čelika, mjedi, bakra i aluminija dobivene su srednje vrijednosti maksimalnih deformacija cijevi, prikazane u tablici 3;
- S dijagrama maksimalnih vrijednosti odnosa proširivanja (slika 5) kao i s dijagrama maksimalne vrijednosti logaritamske deformacije proširivanja (slika 6) vidljivo je da se najveći stupanj proširivanja može postići za cijevi od čelika St37.4, a najmanji za aluminijske cijevi;
- Istraživanjem utjecaja relativne debljine materijala na granični stupanj deformacije čeličnih cijevi utvrđeno je da sa porastom relativne debljine materijala raste maksimalni granični stupanj deformacije proširivanja cijevi. Maksimalna vrijednost graničnog stupnja deformacije iznosi 1,45, što je manje od teorijski mogućeg stupnja deformacije, koji se može postići u realnim uvjetima proširivanja (K<1,5).

LITERATURA

[1] Musafija B., "Primjenjena teorija plastičnosti", 1973, Univerzitet u Sarajevu.

[2] Đukić H., Nožić M., "Obrada deformisanjem", 2013, Univerzitet "Džemal Bijedić", Mostar.

[3] Demirović A, Određivanje graničnog stepena deformacije proširivanja cijevi u hladnom stanju, magistarski rad, 2015, Mašinski fakultet Mostar.

[4] Đukić H., Nožić M., „Limit values of maximal logarithmics strain in multi-stage cold forming operations", Journal for Technology of Plasticity, Vol. 40, Number 1, (23-31) (2015).

MECHANICAL PROPERTIES OF THERMALLY TREATED BEECH WOOD

Gorazd Fajdiga, **Aleš Straže**

University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, Slovenia

Scientific paper / Znanstveni članak

Abstract

The mechanical properties of beech wood (Fagus sylvatica L.) were determined after industrial thermal treatment in a steam atmosphere. Strength and stiffness alteration are important material properties of thermally treated wood, and vary with anatomical direction of wood, testing method, and wood species. Since wood density is commonly decreased after thermal treatment, one might expect a similar trend with material strength and stiffness. It is expected that there will be various strength-stiffness properties of thermally treated wood when exposed to varied climatic conditions. The reduced density of thermally treated beech was reflected in the decreased stiffness and, especially, strength of wood transverse to the grain. No impact of thermal treatment on the longitudinal compression strength of wood was confirmed.

***Keywords**: thermo-modified wood, compression test, mechanical properties.*

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

1. INTRODUCTION

Thermal treatment of wood at high temperature (160 °C to 260 °C) is a promising environment-friendly protection of wood that reduces wood hygroscopicity, and consequently improves its dimensional stability and durability, both needed for outdoor applications [1-4]. Several processes are nowadays available on an industrial scale, including Bois Perdure (F), OHT-Prozess (D), Plato-Process (F), Retification Process (F), ThermoWood Process (FL) and ArborWood (USA) [5,6]. The common factor of these processes is modification of the chemical structure of timber. Changes and modifications of the main wood components were confirmed after the thermal treatment of wood [7,8] and appear to be involved in the effects of thermal treatment on the general reduction of wood mechanical properties [9, 10, 11]. Consequently, the reexamination of mechanical properties of thermally treated wood is desired, when this material is planned to be used for construction applications.

The important negative aspect of thermal modification is mass loss along with the strength reduction of timber and stiffness alteration, which limits the use of thermally treated wood in structural applications. Many studies have shown a reduction in bending strength of thermally treated wood [10, 12-16]. A reduction is also generally confirmed with the stiffness of wood in bending (Modulus of elasticity - MOE), although there are some exceptions [10, 12, 17]. The exceptions might be related to the finding that the decrease in MOE only becomes significant when the mass loss exceeds a particular value [18].

Thermal treatment has also been found to reduce wood toughness [15, 19] and shear strength [16]. Since wood density is commonly decreased after thermal treatment [15, 16, 19], one might expect a similar trend with the material compression strength. However, a slight increase in compression strength along the grain was found with poplar, beech and ash wood after thermal modification [19, 20]. Similarly to the compression strength, hardness generally increased with several wood species after thermal treatment [16], whereby only a slight reduction was confirmed in radial and tangential directions with some pines and maple [12].

The moisture content (MC) is also known to affect the strength properties of wood [21-23]. The reduced hydrogen bonding and decrease in free accessible hydroxyl groups in thermally treated wood [24], which leads to a decrease in the equilibrium moisture content (EMC) [25,26], is therefore additionally responsible for alterations in material strength and stiffness.

This study was performed to investigate the influence of MC and wood thermal treatment on the mechanical behavior of beech, equilibrated over a wide atmosphere range and subjected to compression loads.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Material

Ten radially oriented beech wood boards (Fagus sylvatica L.), 32 mm thick and 2 m long, having no visible defects, were randomly selected from the conditioned warehouse (T = 20 °C; RH = 65%) of an industrial thermal treatment company. Selected boards were split into halves (L = 1 m) for the control (C) board samples and thermally treated board

samples (TT). Industrial thermal treatment in unsaturated steam atmosphere (P_{atm} = 1.2 bar) was performed at Evolen d.o.o. company (Croatia) on TT board samples. The treatment included the following phases: pre-drying phase (T = 105 °C; t = 24 h), stepwise heating phase (ΔT = +15 °C/h), heating at maximum temperature of 210 °C for 4 hours, followed by cooling (ΔT = −15 °C/h) and conditioning (T = 20°C; RH = 65%). The treatment is regarded as an intensive modification and should offer a compromise between good stability and durability on the one hand and an assumed decrease in mechanical properties on the other hand. However, detailed process data is confidential and thus cannot be published.

Two prismatic and oriented compression wood specimens (L × R × T = 20 × 20 × 20 mm) were made afterwards from each oriented board of unmodified (C) and thermally treated wood (TT) for transverse (T) and, along the grain (L), uniaxial compression testing (Fig.1).

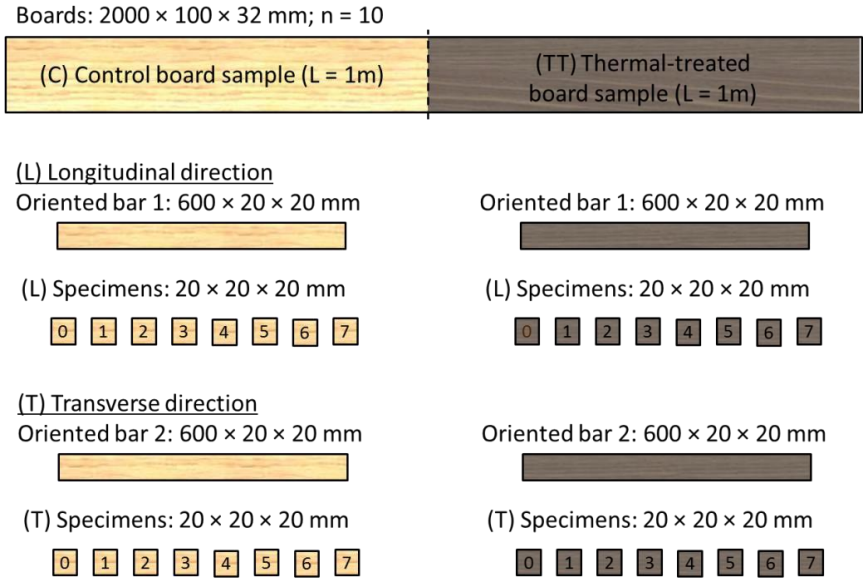


Fig. 1: Sampling of unmodified (left) and thermally treated beech (right).

2.2. Experimental procedures

Adsorption behavior was studied at room temperature (T = 20 ± 0.1 °C) by putting one specimen of a series to equilibrate at a single relative humidity (RH), with a range from 0 % to 97 % (n_s = 8) by the use of chambers with saturated salt solutions (ΔRH = ± 1 %) (Tab. 1).

Tab. 1: Atmosphere for the conditioning of specimens prior to mechanical testing (T = 20 ± 0.1 °C).

Climate	Medium	RH [%]
0	Vacuum drier (50°C / 2 hPa)	0
1	HCOOK	20
2	$MgCl_2$	33
3	K_2CO_3	44
4	$NaNO_2$	65
5	NaCl	75
6	$ZnSO_4$	87
7	Distilled water	97

Before the compression test specimens were precesily weighted (Δm = ±0.001 g) and measured (ΔL = ±0.01 mm) to determine the density ρ of the single specimen, from the mass divided by the specimen's volume. The gravimetric method was additionally used to determine the moisture content MC from the difference between the equilibrium (m_e) and oven-dry mass (m_0) of each specimen (Eq. 1):

$$MC = \frac{m_e - m_0}{m_0} \quad (1)$$

Transverse (T) and longitudinal (L) displacement-controlled compression tests (Fig.2) were conducted using a Universal Testing Machine (ZwickZ100) with a load cell with the maximum capacity of 100 kN (Fig. 2).

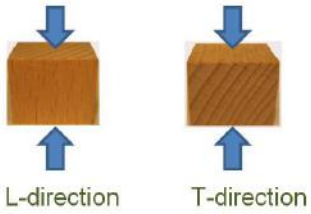


Fig. 2: Longitudinal (L) and transverse (T) to the grain direction.

The Young's moduli MOE were obtained from the ratio of the stress σ to the relative strain ε measured in the linear elastic range (Eq. 2).

$$MOE_i = \frac{\Delta\sigma_i}{\Delta\varepsilon_i} = \frac{\sigma_{i,2} - \sigma_{i,1}}{\varepsilon_{i,2} - \varepsilon_{i,1}} \; i \epsilon L, T \quad (2)$$

The specific stress boundaries $\sigma_{i,1}$ and $\sigma_{i,2}$ were set at 10% and 40% of the specimen strength and adjusted in accordance with the wood direction. The ultimate strength σ_{max} was calculated from maximum load F_{max} at the point of failure and at the cross sectional area A of the unloaded specimen (Eq. 3, Fig. 3).

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{A} \quad (3)$$

The proportional limit stress σ_{PL}, representing the stress at the specific yield point, was obtained from a measured stress-strain diagram based on the "offset yield method" at 0.01% plastic strain (Fig. 3).

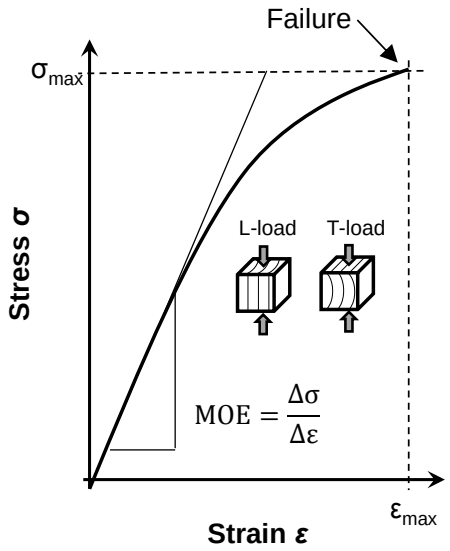


Fig. 3. Principle of loading direction and determination of compression modulus of elasticity and ultimate stress from stress-strain relationship.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Wood density

A significantly reduced wood density was confirmed after thermal treatment, whereby the mean oven-dry density decreased from 685 kg/m3 to 620 kg/m3 (Δρ = -9.3 %). The density variation was additionally reduced after treatment (CV_C = 4.2 %, CV_{TT} = 2.0 %; CV – Coef. of Variation).

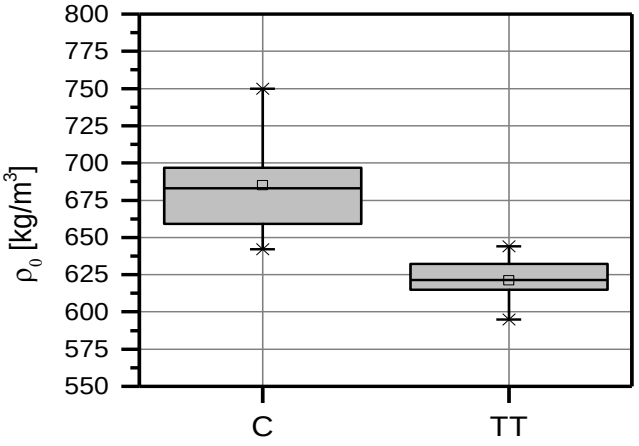


Fig. 4. Oven-dry density of unmodified (C) and thermally treated (TT) beech wood.

3.2. Modulus of elasticity

The stiffness of beech wood along the grain slightly increased after thermal treatment (ΔMOE = + 7.8 %), more significantly with the driest wood samples ($MOE_{L.C}$ = 10.1 GPa; $MOE_{L.TT}$ = 10.84 GPa) (Fig. 5a). A similar stiffness to wood MC rate of change was confirmed with both tested groups of samples, whereby 70 % of oven dry stiffness was still present at 10 % MC, decreased to 40 % of the initial, i.e., oven dry stiffness with

unmodified beech wood with 25 % MC. In contrast, a slight reduction in the stiffness of beech after thermal treatment was confirmed in the transverse wood direction, most significantly in the oven-dry state ($MOE_{T.C}$ = 2.82 GPa; $MOE_{T.TT}$ = 2.38 GPa; ΔMOE = - 15.7 %) (Fig. 5b). A reduction of transverse wood stiffness with material moistening was also confirmed with unmodified and thermally treated samples. A similar mean wood stiffness of 1.5 GPa was confirmed at 10 % MC in both tested groups, whereby 40 % of oven-dry MOE was still present at 25 % MC of the control group.

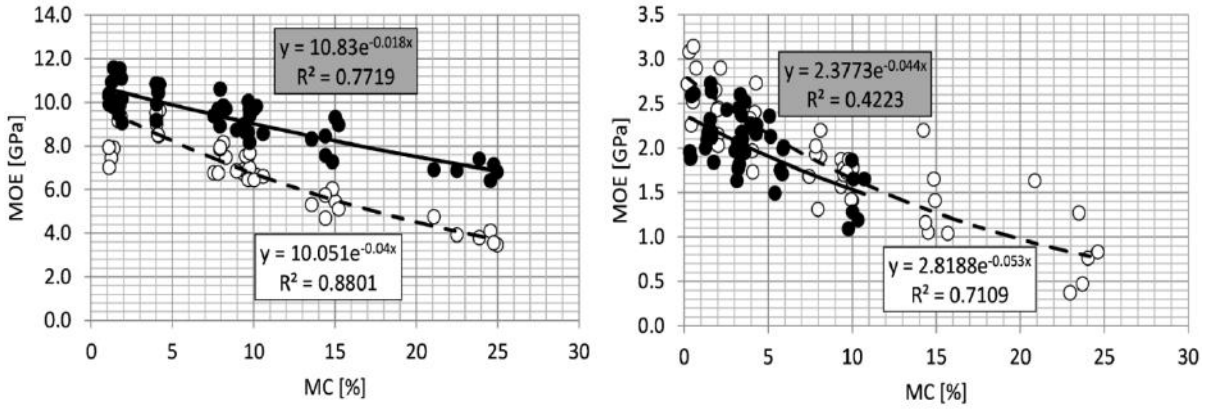


Fig. 5. Relationship between wood moisture content (MC) and modulus of elasticity (MOE) of unmodified (○; ---) and thermally treated beech (●; —) along (a) and transverse to the grain (b).

These results clearly show that stiffness changes depend, in addition to the impact of the level of thermal modification and wood moisture content, also on the direction of mechanical loading and the cellular wood structure. The changes on a cellular level along the grain are presumably less affected during the thermal treatment and caused an insignificant difference in material compression stiffness. The opposite is true for transverse mechanical resistance, in which the orientation of the main chemical compounds on the cell wall level and presumed degradation of hemicelluloses [22] obviously caused a reduced stiffness of the thermally treated porous wood structure.

3.3. Ultimate strength

Thermally treated beech compared to unmodified wood retained its compression strength along the wood grain. The highest mean values of ultimate strength ($\sigma_{max.L.TT}$ = 88.6 MPa; $\sigma_{max.L.C}$ = 84.3 MPa) were present with most dry specimens, in which a similar strength reduction with wood moistening was present with both unmodified and thermally treated beech samples (Fig. 6a). These results are in contrast to findings in previous research [19, 20], in which increased compression strength after heat treatment was related to the condensation of lignin on the cell wall level [20].

On the other hand, thermal treatment significantly reduced the ultimate strength of beech wood in the transverse fiber direction ($\Delta\sigma_{max.T}$ = -41.0 %) over the entire examined MC range (Fig. 6b). A mean ultimate strength of 14.6 MPa was found with oven-dry unmodified beech and dropped to 8.6 MPa with thermally treated wood. The data show an even higher dependency of transverse compression strength reduction compared to material stiffness, on chemical changes of the main wood compounds found with several heat treatments of wood [27, 28, 29].

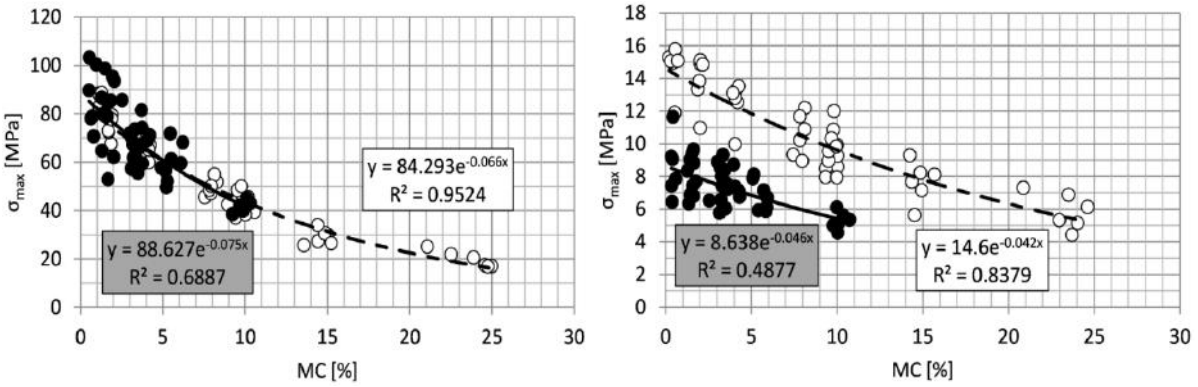


Fig. 6. Relationship between wood moisture content (MC) and ultimate strength (σmax) of unmodified (○;---) and thermally treated beech (●;—) along (a) and transverse to the grain (b).

3.4. Proportional limit strees

The ratio of proportional limit stress to ultimate strength (σ_{PL}/σ_{max}) was introduced to study the elasto-plastic behavior of unmodified and thermally treated beech wood. The results showed an insignificant difference between the tested groups, with the mean value of the ratio above 0.86 when the wood was loaded along the grain. Additionally, no significant impact of MC on the σ_{PL}/σ_{max} ratio was observed (Fig. 7a). A similar value of σ_{PL}/σ_{max} ratio was also determined with loading the wood transverse to the grain, and after thermal treatment. However, this ratio was significantly lower with transverse loading of control beech wood samples, in which a decrease from 0.65 to 0.45 was even observed from the oven-dry state to 25 % MC (Fig. 7b). The results confirmed the loss of the viscous material characteristics of beech wood after thermal treatment, but only with compression loading transverse to the grain.

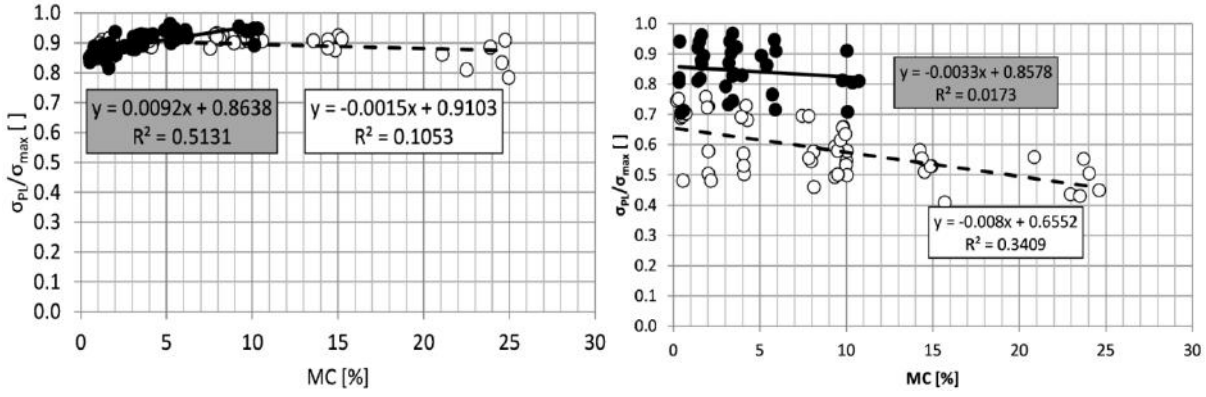


Fig. 7: Relationship between wood moisture content (MC) and proportional limit stress to ultimate strength ratio (σ_{PL}/σ_{max}) of unmodified (○;---) and thermally treated beech (●;—) along (a) and transverse to the grain (b).

The finding might be related to the presumed reduction and degradation of wood hemicelluloses after thermal treatment [30], which plays important role in micro creep,

and viscous and plastic macro material deformations, due to its more amorphous and less stiff structure and greater side branching [31, 32]. The reduced transient hydrogen bonding between the crystalline cellulose and amorphous polymer, owing to the introduction and removal of water, may lessen shear slip between the two phases in the presence of an external load [33] after thermal treatment.

5. CONCLUSIONS

The study confirmed the reduced density of beech wood after thermal treatment, which, in contrast to some previous works, had no impact on compression strength and stiffness along the grain. Reduced compression stiffness and, especially, ultimate strength was detected with the transverse mechanical loading of thermally treated beech, in addition to a brittle failure material response. The results also confirmed an unchanged relationship between moisture content and stiffness, as well as strength, along and transverse to the grain of the beech wood after thermal treatment. This finding supports the theory of an unchanged structural-mechanical response of thermally treated wood on the cellular level when it is exposed to varying humidity conditions.

Acknowledgement(s):
The authors would like to thank to the Evolen company (Croatia) for providing the timber for this study.

REFERENCES

[1] Bourgois J., Guyonnet R. Characterization and analysis of torrified wood, Wood Science and Technology, 18, pp. 281-293, (1988).

[2] Tjeerdsma B.F., Boonstra M., Pizzi A., Tekely P., Militz H., Characterization of thermally modified wood: Molecular reasons for wood performance improvement, Holz als Roh- und Werkstoff 56, pp. 149-153. DOI: 10.1007/s001070050287, (1998).

[3] Militz H. "Heat treatment of wood: European processes and their background," in: Internal Research Group on Wood Preservation, Section 4-Processes, No IRG/WP 02-40241. (2002).

[4] Bekhta P., Niemz P., Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood, Holzforschung, 57, pp. 539-546. DOI: 10.1515/HF.2003.080, (2003).

[5] Militz H., Heat treatment of wood: European processes and their background; 2002.

[6] Hill C., "Wood Modification. Chemical, Thermal and Other Processes", 2006, Chichester: Willey.

[7] Bourgois J., Guyonnet R., Characterization and analysis of torrified wood, Wood Science and Technology, 18, pp. 281-293, (1988).

[8] Yildiz S., Gümüskaya E., The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood, Building Environment, 42, pp. 62-67. DOI: 10.1016/j.buildenv.2005.07.009, (2007).

[9] Kubojima Y., Okano T., Ohta M., Bending strength and toughness of heat-treated wood, Journal of Wood Science, 46, pp. 8-15. DOI: 10.1007/BF00779547, (2000a).

[10] Santos J.A., Mecanical behaviour of Eucalyptus wood modified by heat, Wood Science and Technology, 34, pp. 39-43. DOI: 10.1007/s002260050006, (2000).

[11] Taghiyari H.R., Enayati A., Gholamiyan H., Effects of nano-silver impregnation on brittleness, physical and mechanical properties of heat-treated hardwoods, Wood Science and Technology, 47, pp. 467-480. DOI: 10.1007/s00226-012-0506-7, (2012).

[12] Shi JL, Kocaefe D, Zhang J., Mechanical behaviour of Quebec wood species heat treated using ThermoWood process. Holz als Roh- und Werkstoff , 65, pp.255-259, (2007).

[13] Bengtsoon C, Jermer J, Brem F. "Bending strength of heat-treated spruce and pine timber"; 2002.

[14] Giebeler E., Dimensionstabilisierung von Holz durch eine Feuchte/Wärme/Druck-Behandlung. Holz als Roh- und Werkstoff, 41, pp. 87-94, (1983).

[15] Kubojima Y., Okano T., Ohta M., Bending strength and toughness of heat-treated wood. Journal of Wood Science, 46, pp.8-15, (2000).

[16] Poncsak S., Kocaefe D., Bouazara M., Pichette A., Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (Betula papyrifera). Wood Science and Technology, 40, pp. 647-663, (2006).

[17] Kubojima Y., Okano T., Ohta M., Vibrational properties of heat-treated wood, Journal of Wood Science, 46, pp. 63-67, (2000).

[18] Rusche H., Festigkeitseigenschaften von trockenem Holz nach thermischer Behandlung. Holz als Roh- und Werkstoff, 31, pp. 273-281, (1973).

[19] Taghiyari H.R., Enayati A., Gholamiyan H., Effects of nano-silver impregnation on brittleness, physical and mechanical properties of heat-treated hardwoods, Wood Science and Technology, 47, pp. 467-480, (2012).

[20] Windeisen E., Bächle H., Zimmer B., Wegener G., Relations between chemical changes and mechanical properties of thermally treated wood, Holzforschung, 63, pp. 773-778, (2008).

[21] Ozyhar T., Hering S., Niemz P., Moisture-dependent orthotropic tension-compression asymmetry of wood Holzforschung, 67, pp. 395-404, (2013).

[22] Bodig J., Jayne B., "Mechanics of Wood and Wood Composites", 1993, Malabar: Krieger Publishing Co. 712 p.

[23] Niemz P., "Physik des Holzes und Holz werkstoffe", 1993, Leinfelden-Echterdingen: DRW-Verlag. 243 p.

[24] Weiland J., Guyonnet R., Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy, Holz als Roh- und Werkstoff, 61, pp. 216-220, (2003).

[25] Straže A., Gorišek Ž., Pervan S., Sandak A., Sandak J., The sorption properties of some thermally treated hardwoods analysed by thermodynamics, surface fractality and FT-NIR spectroscopy. In: Medved S, Kutnar A, editors; 2013 16th to 18th October, 2013; Rogla. University of Ljubljana and University of Primorska. pp. 228-237.

[26] Esteves B,, Domingos I,, Pereira H, Improvement of technological quality of eucalypt wood by heat treatment in air at 170-200°C, Forest Products Journal, 57, pp. 47-52, (2007).

[27] Alén R., Kotilainen R., Zaman A., Thermochemical behaviour of Norway spruce (Picea abies) at 180 to 225 °C, Wood Science and Technology, 36, pp. 163-171. (2002).

[28] LeVan S.L., "Thermal degradation. In: Scniewind AP, editor. Concise Encyclopedia of Wood & Wood Based Materials", Exeter, 1989, England: Pergamon Press. pp. 271-273.

[29] Almeida G., Brito J.O., Perre P., Changes in wood-water relationship due to heat treatment assessed on micro-samples of three Eucalyptus species, Holzforschung, 63, pp. 80-88. (2009).

[30] Windeisen E,. Strobel C., Wegener G., Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood, Wood Science and Technology, 41, pp. 523-536, (2007).

[31] Teleman A., Tenkanen M., Jacobs A., Dahlman O., Characterization of 0-acetyl-(4-0-methylglucorono) xylan isolated from birch and beech, Carbohadrate Research, 337, pp. 373-377, (2002).

[32] Košikova B., Hricovini M., Cosentino C., Interaction of lignin and polysacharides in beech wood (Fagus sylvatica) during drying processes, Wood Science and Technology, 33, pp. 373-380, (1999).

[33] Navi P., Pittet V., Plummer C.J.G., Transient moisture effects on wood creep, Wood Science and Technology, 36, pp. 447-462, (2002).

MECHANICAL PROPERTIES OF Cu-Al-Mn SHAPE MEMORY ALLOY

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

[1] University of Zagreb, Faculty of Metallurgy Sisak, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia
[2] University of Ljubljana, Faculty of Natural Science and Engineering, Aškerčeva 12, 1000, Ljubljana, Slovenia
[3] University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Smetanova 17, 2000, Maribor, Slovenia

Scientific paper / Znanstveni članak

Abstract

In this work the mechanical properties, microstructures and fracture surfaces of Cu-Al-Mn shape memory alloy after casting and quenching were investigated. The bars with diameter of 8 mm were produced by continuous casting technique. Quenching of samples was carried out from 900 ^{o}C/30 minutes, followed cooling in room temperature water. After casting and heat treatment the tensile strength, elongation, reduction in area and hardness were tested. The microstructure characterization of samples was carried out by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) along with EDS analysis. The fracture surfaces were tested by SEM. After continuous casting the Cu-Al-Mn alloy show tensile strength of 627.5 MPa, elongation of 8.5 % and reduction in area of 17.9 %. The partly martensite microstructure was found after casting, while after quenching the microstructure is completely martensite. Quenching of samples resulted by decreasing of mechanical properties (expecially reduction in area) and change in morphology of fracture.

Keywords: *shape memory alloys, continuous casting, mechanical properties, martensite*

Corresponding author: Mirko Gojić, gojic@simet.hr

1. INTRODUCTION

The shape memory alloys (SMAs) shows the ability to return to some previously defined shape or size when subject to the appropriate treatment. It is a result of the phase transformations. Such phase transformations can be obtained by mechanical (loading) or thermal methods (cooling and heating). The main types of these alloys are nitinol (Ni-Ti), Cu-based and Fe-based alloys [1-3]. SMAs are interesting in numerous commercial fields for engineering applications. Often SMAs with high strength and shape memory effect are needed in technical applications. The main advantages of Cu-based alloys are their low price, relatively simple processing, high electrical and thermal conductivity compared to other shape memory alloys. Among Cu-based SMAs the Cu-Al-Ni and Cu-Al-Zn alloys are extensively investigated [4-6]. However, the Cu-Al-Ni and Cu-Al-Zn are brittle and susceptible to intergranular fracture. For this reason the Cu-Al-Mn shape memory alloys is selected in this investigation because it was founded that the alloy show better ductility and good strain recovery. The reason for higher ductility of Cu-Al-Mn shape memory alloys can be attributed decreasing in the degree of order of the β parent phase [7,8]. Addition of manganese to Cu-based SMAs stabilizes of the parent phase and improves ductility of the alloys [9]. The other advantages of Cu-Al-Mn alloys are higher shape memory strain, the larger recovery power, better ductility and higher damping capacity.

In recent years the continuous casting technique is one of many technologies for production of SMAs due to the special competitive growth mechanism of crystal and formation of cast product with a favourable texture [10,11]. In this paper the mechanical properties of Cu-Al-Mn shape memory alloys after casting by continuous casting technique as well as after quenching were compared. The main aim of this paper was to obtain the homogenous martensite microstructure.

2. EXPERIMENTAL

The Cu-Al-Mn alloy used in this research was prepared by melting pure elements (99.9%Cu, 99.8%Mn and 99.5%Al) in vacuum induction furnace. The ingot (ϕ110 x 180 mm) was obtained by casting into graphite mould. After that the ingot is remelted in the same furnace and casted by continuous casting technique. The continuously casted strand (cylindrical bar with 8 mm diameter) of alloy was obtained by means of a device for the vertical continuous casting which is connected with vacuum induction furnace. Solid bars were produced directly from the 13.15 kg melt. Heat temperature was 1250 ^{o}C. The process of remelting was performed using vacuum (2-4) x 10^{-1} mbar. During casting pressure of argon protective atmosphere was 500 mbar. Casting of the bars was carried out at casting speed of 290 mm/min. After casting the heat treatment (quenching) was carried out at 900 ^{o}C/30 minutes, followed cooling in room temperature water.

Mechanical properties of samples were determined by tensile testing Zwick machine 50 kN at stretching rate of 3 mm/min. Hardness was tested by Vickers method (HV10). Microstructures are studied by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS). For microstructural observations, the samples were grinded (from 120 to 1000 grade paper) and polished (0.5 μm Al_2O_3). Further on, the samples are etched in a solution composed of 2.5 g $FeCl_3$ and 48 ml methanol in 10 ml HCl. After tensile testing fractography analysis of fracture surfaces was performed by SEM.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The analyzed chemical composition of the alloy was obtained using classical chemical analysis and the results were presented in Table 1. Table 2 shows results of mechanical properties of the alloy. The values presented are average values obtained after four measurements. As can be seen the tensile strength is decreased after quenching. It is possible that the results are showing change in grain size and microstructure. Tensile strengths of the alloy are higher for 60-130 MPa than those obtained for the same alloy in research Sotou at all. [12]. Results of mechanical properties were confirmed by Figs. 1 and 2 which show OM micrographs of the Cu-Al-Mn alloy after continuous casting and heat treatment. Grain boundaries are clearly visualized by OM. The grain size of alloy after quenching is much higher comparing to those of continuous cast alloy. After continuous casting partly martensite microstructure is observed (Fig. 1), while after quenching of alloy at 900 ^{o}C in water the completely martensite microstructure is observed (Fig. 2).

After continuous casting, microstructure was consisted from β´ maretensite and β parent phase. During rapidly cooling from the stable β-phase region the martensitic phase occured below the M_s-temperature. The micrographs include grains and martensite plates. The grains appear clearly and martensite plates have different orientations into particular grains. The martensite is formed primarily as the needle-like shape. In some fields the V-shape martensite was noticed (Fig. 2). This is typical self-accommodating zig-zag martensite morphology, which is characteristic for the β´ martensite in the shape memory alloys. The parallel bands in martensite can be considered twin-like martensite.

It is evident from Table 2 that elongation and reduction in area are decreased by quenching. The previous statement is confirmed by Figs. 3 and 4 showing SEM fracture surfaces of samples after tensile testing. Morphology of fracture surface was changed from primary ductile (Fig. 3b) to britlle (Fig. 4b). Also it was found that during tensile testing fracture begin at grain boundaries (Fig. 5).

Tab. 1. Chemical composition of Cu-Al-Mn alloy, wt. %

Cu	Al	Mn
82.3	8.3	9.4

Tab. 2. Mechanical properties of Cu-Al-Mn alloy

State	Tensile strength, MPa	Elongation, %	Reduction in area, %	Hardness, HV10
As-casted	627.2	8.5	17.9	234.8
Quenched	554.7	7.6	7.5	222.6

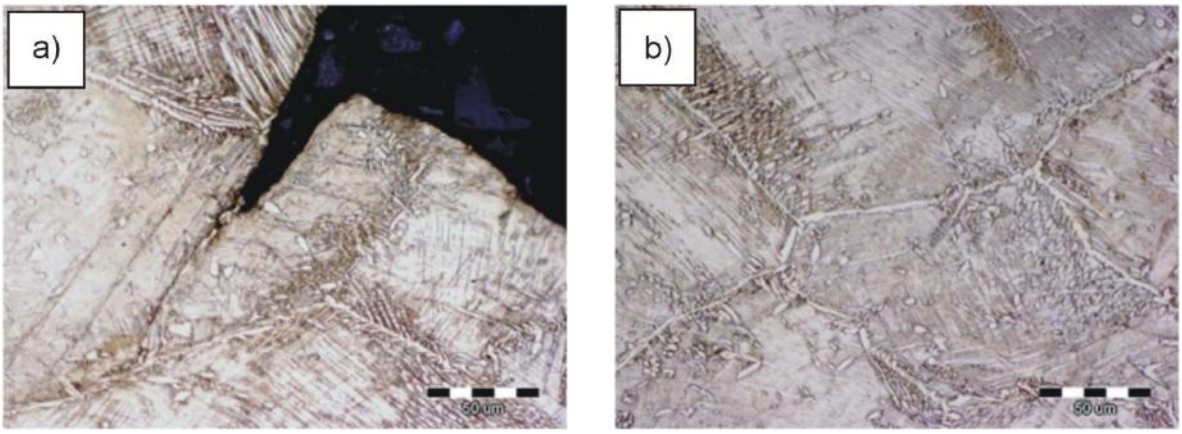


Fig. 1. OM micrographs of the Cu-Al-Mn alloy (as-cast state) near the fracture surface (a) and in the center of the sample (b)

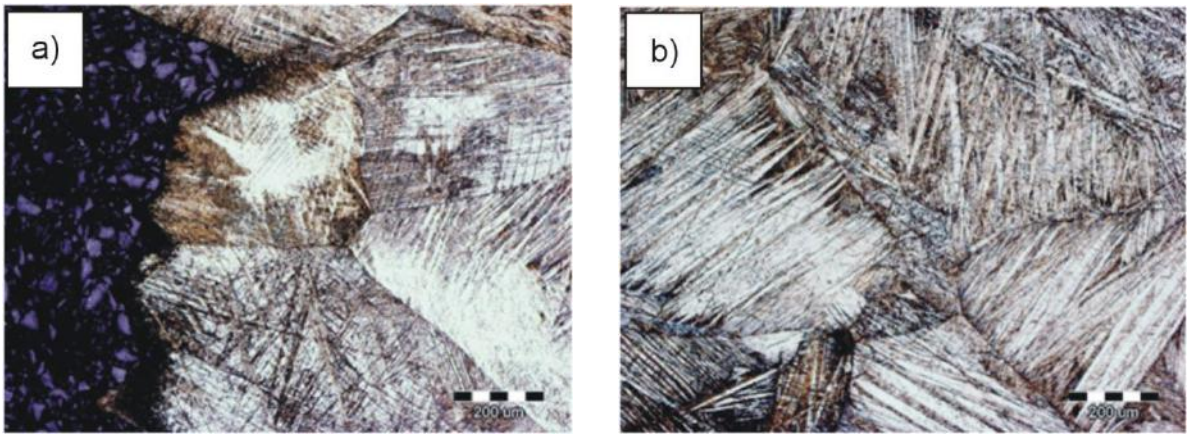


Fig. 2. OM micrographs of the Cu-Al-Mn alloy (quenched) near the fracture surface (a) and in the center of the sample (b)

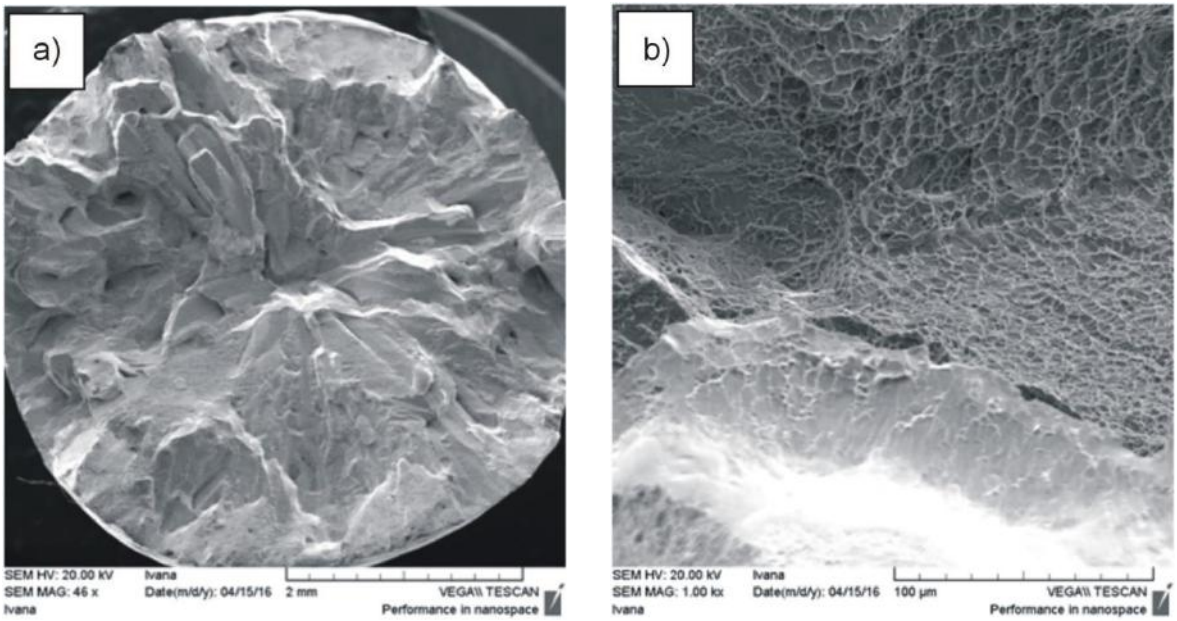


Fig. 3. SEM fracture surfaces of the Cu-Al-Mn alloy (as-cast state) at different magnifications

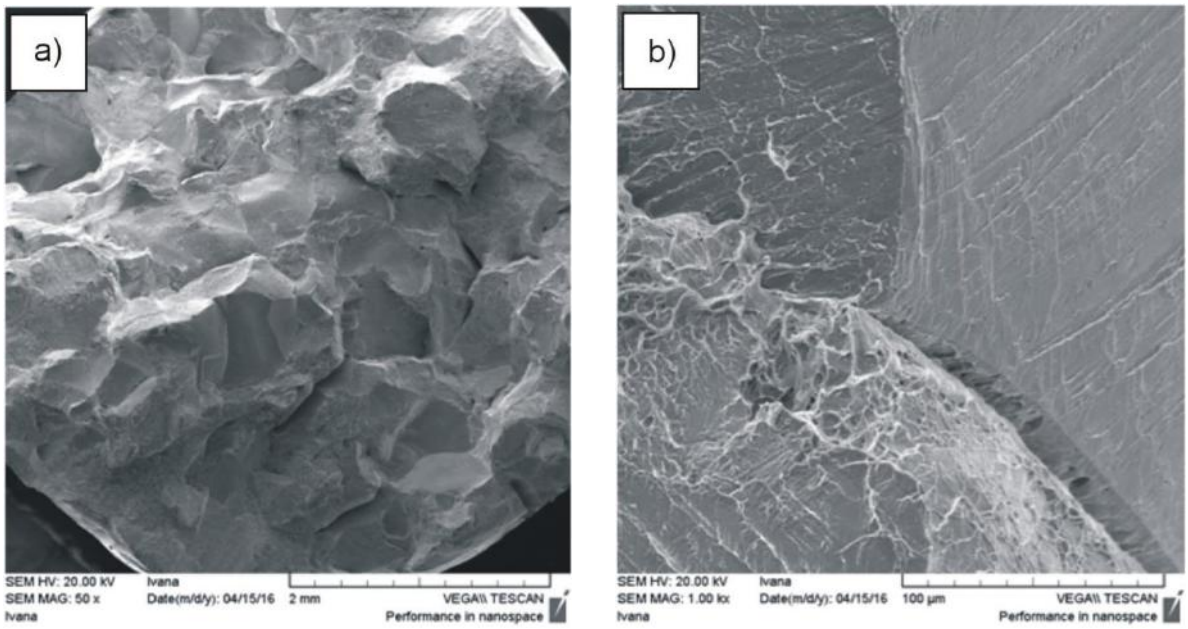


Fig. 4. SEM fracture surfaces of the Cu-Al-Mn alloy (quenched) at different magnifications

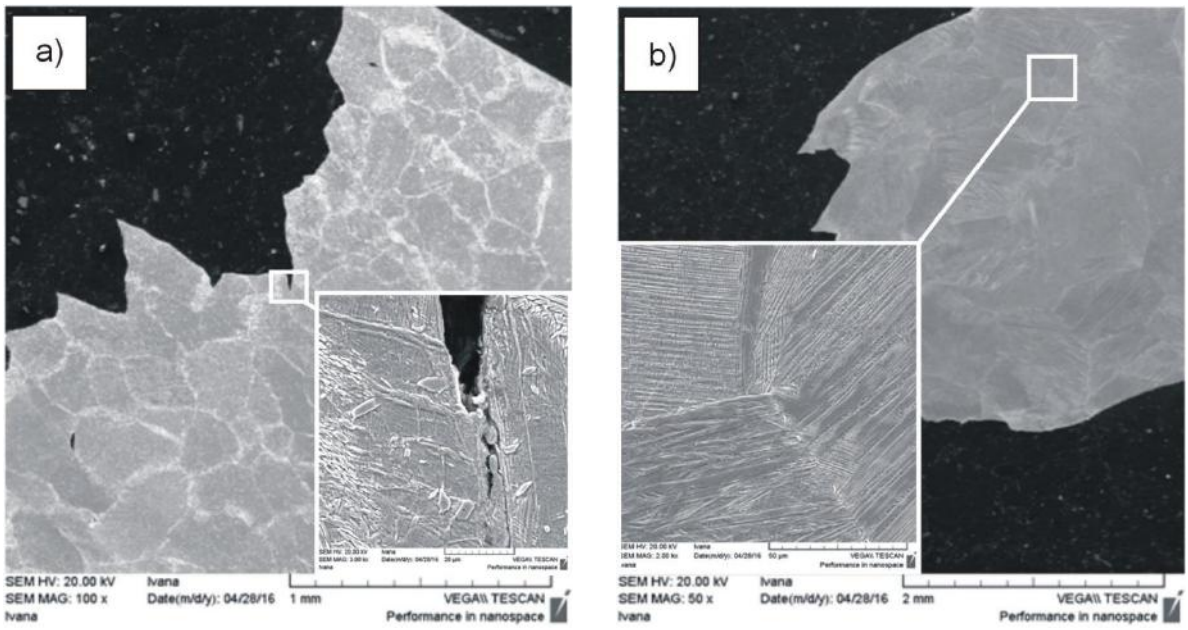


Fig. 5. SEM micrographs of the Cu-Al-Mn alloy after mechanical testing, as-cast state sample (a) and quenched sample (b), with marked magnified section showing positions examined by EDS analysis

4. CONCLUSION

Technique of continuous casting revealed as a useful for production of Cu-Al-Mn shape memory alloys to obtain bars with diameter of 8 mm. After continuous casting the alloy show tensile strength of 627.5 MPa and elongation of 8.5 %. Microstructure consist form partly martensite (β'), and parent phase (β-pase).

By quenching of the alloy completely martensite microstructure obtained and mechanical properties are decreased in comparasion of casted state (tensile strength of 554.7 MPa and elongation of 7.6%). Also, morphology fracture surface was changed from primary ductile to brittle.

Acknowledgements

This work has been fully supported by Croatian Science Foundation under the project (IP-2014-09-3405).

REFERENCES

[1] Lexcellent C., "Shape-memory Alloys Handbook", 2013, John Wiley&Sons Inc.

[2] Jani J. M., Leary M., Subic A., Gibson M. A., A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, Materials and Design 56 (2014) 1078-1113.

[3] Ćorić D., Franz M., Properties and application ofshape memory alloys, Welding (in Croatien), 5-6, pp. 179-187, (2007).

[4] Lojen G., Anžel I., Kneissl A., Križman A., Unterweger E., Kosec B., Bizjak M., Microstructure of rapidly solidified Cu-Al-Ni shape memory alloy ribbons, Journal of Materials Processing Technology, 162-163 pp. 220-229, (2005).

[5] Huang W., On selection of shape memory alloys for actuators, Materials and Design 23, pp. 11-19, (2002).

[6] Zeghdane S., Necib K., Britah A., Structural characterization of Cu-13.58%Al-3.94%Ni (wt.%) shape memory alloy elaborated by fusion, EPJ Web of Conferences 6, 29001 DOI: 10.1051/epjconf/20100629001, (2010).

[7] Kainuma R., Takahashi S., Ishida K., Thermoelastic Martensite and Shape Memory Effect in Ductile Cu-Al-Mn Alloys, Metallurgical and Materials Transformations A, 27A, pp. 2187-2195 (1996).

[8] Rezvani M. R., Shokuhfar A., Synthesis and characterization of nano structured Cu-Al-Mn shape memory alloy by mechanical alloying, Materials Science and Engineering A 532 pp. 282-286, (2012).

[9] Mallik U. S., Sampath V., Influence of quaternary alloying additions on transformation temperatures and shape memory properties of Cu-Al-Mn shape memory alloy, Journal of Alloys and Compounds 469, pp. 156-163, (2009).

[10] Lojen G., Kneissl A. C., Gojić M., Rebeka R., Čolić M., Anžel I., Continuous Casting of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys, Livarski vestnik, 57, pp. 172-193, (2010).

[11] Gojić M., Vrsalović L., Kožuh S., Kneissl A., Anžel I., Gudić S., Kosec B., Kliškić, M., Electrochemical and microstructural study of Cu-Al-Ni shape memory alloy, Journal of Alloys and Compounds, 509, pp. 9782-9790, (2011).

[12] Sotou Y., Omari T., Koeda N., Kainuma R., Ishida K., Effect of grain size and texture on damping properties of Cu-Al-Mn-based shape memory alloys, Materials Science and Engineering A, 438-440, pp. 743-746, (2006).

3D GEOLOŠKI MODEL LEŽIŠTA BOKSITA I ARHITEKTONSKO-GRAĐEVNOG KAMENA „CRVENE STIJENE“

3D GEOLOGIC MODEL OF BAUXITE AND DIMENSION STONE DEPOSIT „CRVENE STIJENE“

Ivona Ivkić, David Ivaninić, Ivica Pavičić, Ivan Dragičević

Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska
University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Zagreb, Croatia

Sažetak

Boksitonosno područje Jajca predmet je brojnih znanstvenih i stručnih geoloških i rudarskih istraživanja preko 30 godina. Kao najznačajniji lokaliteti ističu se ležišta Crvene stijene, Bešpelj, Poljane i Liskovica gdje su provedena brojna detaljna geološka istraživanja u svrhu pronalaska ležišta boksita. Produkti istraživanja ležišta boksita su velik broj istražnih bušotina, detaljni površinski geološki podaci i podaci iz podzemnih rudarskih radova. Novijim istraživanjima na lokalitetu Crvene stijene utvrđen je vrijedan arhitektonsko-građevni kamen (AG-K) u neposrednoj krovini ležišta boksita, koji se danas nalazi u početnoj fazi eksploatacije. S ciljem utvrđivanja geometrije ležišta boksita i arhitektonsko-građevnog kamena, kao i njihova volumena pristupilo se izradi 3D geološkog modela pomoću računalne aplikacije Midland Valley MoveTM. Izrada 3D modela temeljena je na velikom broju bušotinskih, geoloških i rudarskih radova koji su bili na raspolaganju. Izrađeni 3D model u prvom redu prikazuje geometrije produktivnih slojeva AG-K i ležišta boksita, podzemne rudarske radove kroz ležišta boksita i AG-K te geometriju plohe paleoreljefa na kojoj su se taložili boksiti. Izrađeni 3D geološki model reprezentativno prikazuje geološku građu lokaliteta Crvene stijene te kao takav predstavlja temelj za daljnja geološka istraživanja i eksploataciju AG-K.

Ključne riječi*: 3D geološki model, paleoreljef, boksit, arhitektonsko-građevni kamen, Midland Valley Move, Jajce*

Abstract

Bauxite-bearing area Jajce is subject of number of scientific and engineering geological and mining research for over 30 years. The most significant localities are Crvene stijene, Bešpelj, Poljane and Liskovica. Most of geological research were focused on the bauxite deposits. During three decades of research and exploitation of bauxite deposits over 1000 wells were drilled and detailed geological data were acquired from surface and underground mining objects. Results of recent geological research in locality Crvene stijene reveal significant reserves of valuable dimension stone, which is currently in the beginning phase of exploitation. The aim of this research is to define geometry of bauxite and dimension stone deposits by constructing 3D geological model using Midland Valley MoveTM software. 3D geological model was based on more than 500 wells, detailed topographic maps, data from underground mining objects, etc. Constructed 3D geological model shows 3D geometries and volumes of dimension stone and bauxite deposits and geometry of paleorelief on which bauxites were deposited. Constructed 3D geological model realistically shows geology of the research area Crvene stijene and represents base for further geological research and exploitation of dimension stone.

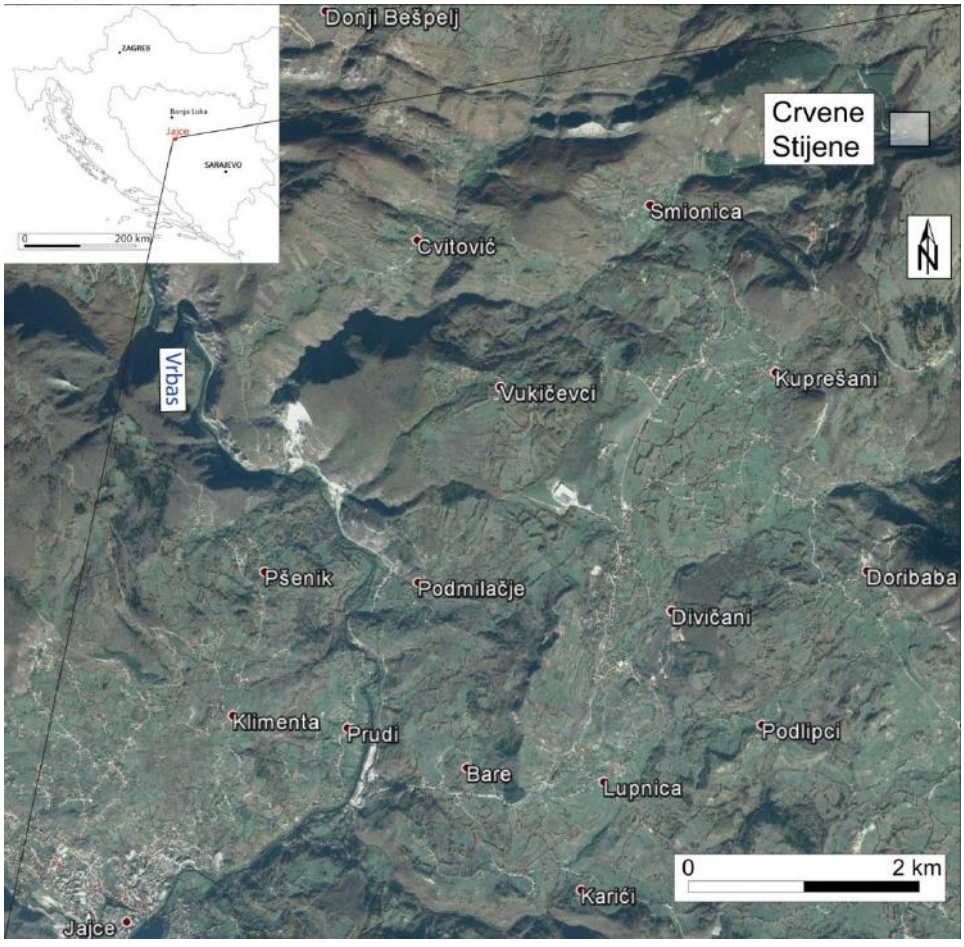
Keywords*: 3D geological model, paleorelief surface, bauxite, dimension stone, Midland Valley Move, Jajce*

Corresponding author: Ivona Ivkić, ivkicivona@gmail.com

1. UVOD I CILJEVI ISTRAŽIVANJA

Boksitonosno područje Jajca predmet je znanstvenih i stručnih geoloških i rudarskih istraživanja više od 30 godina. Ističu se područja s ležištima boksita: Crvene stijene, Bešpelj, Poljane, te Liskovica. S ciljem pronalaska ležišta boksita provedena su dosad brojna i detaljna geološka istraživanja. Najvrjedniji su radovi: [1, 2, 8, 10]. Detaljno je kartirana površina terena, litostratigrafski su definirane podina i krovina ležišta boksita, definirani su strukturni položaji ležišta boksita, paleogeografski uvjeti i dr. S ciljem pronalaska ležišta boksita izbušeno je preko 1000 bušotina te su napravljeni brojni podzemni rudarski radovi (potkopi i hodnici).

Istraživano područje (**Slika 1**) obuhvaća Crvene stijene koje odnedavno predstavlja i istražni prostor arhitektonsko-građevnog kamena. U području Crvene stijene (**Slika 2**) boksit se istražuje i eksploatira desetljećima. Prema novom pristupu istraživanja, u području Crvene Stijene posebnu vrijednost kao arhitektonsko-građevni kamen imaju karbonatne breče u krovini boksita [4] koje su do sada pri eksploataciji boksita predstavljale jalovinu. Za bolje razumijevanje geometrije ležišta arhitektonsko-građevnog kamena (AG-K), ležišta boksita, kao i geometrije plohe paleoreljefa pristupilo se izradi 3D geološkog modela eksploatacijskog prostora Crvene stijene.



Slika 1. Geografski položaj istraživanog područja s označenim lokalitetom Crvene stijene [13]

Svrha provedenog istraživanja je na temelju bušotinskih podataka, površinskih geoloških podataka i podataka iz podzemnih rudarskih radova, sofisticiranim računalnim metodama izraditi 3D geološki model ležišta boksita i arhitektonsko-građevnog kamena (AG-K). Trodimenzionalni model obuhvaća:

- plohu paleoreljefa na kojoj su se taložili boksiti;
- plohe krovine i podine karbonatnih breča (AG-K);
- 3D modele ležišta boksita;
- 3D modele ležišta arhitektonsko-građevnog kamena
- 3D model krovisnkih naslaga ležištima AG-K

Načinjeni 3D model omogućuje uvid u geometriju ležišta boksita i arhitektonsko-građevnog kamena te procjenu volumena rezervi AG-K. 3D model predstavlja podlogu za daljnje istraživačke radove koji obuhvaćaju detaljno kartiranje podzemnih rudarskih radova te stalno geološko kartiranje novootvorenih zasjeka kako napreduje eksploatacija AG-K. Prikupljanjem novih podataka, načinjeni 3D model stalno bi se nadograđivao te bi predstavljao trenutno stanje ležišta AG-K Crvene Stijene, što bi snažno pripomoglo u planiranju dinamike i načina eksploatacije.

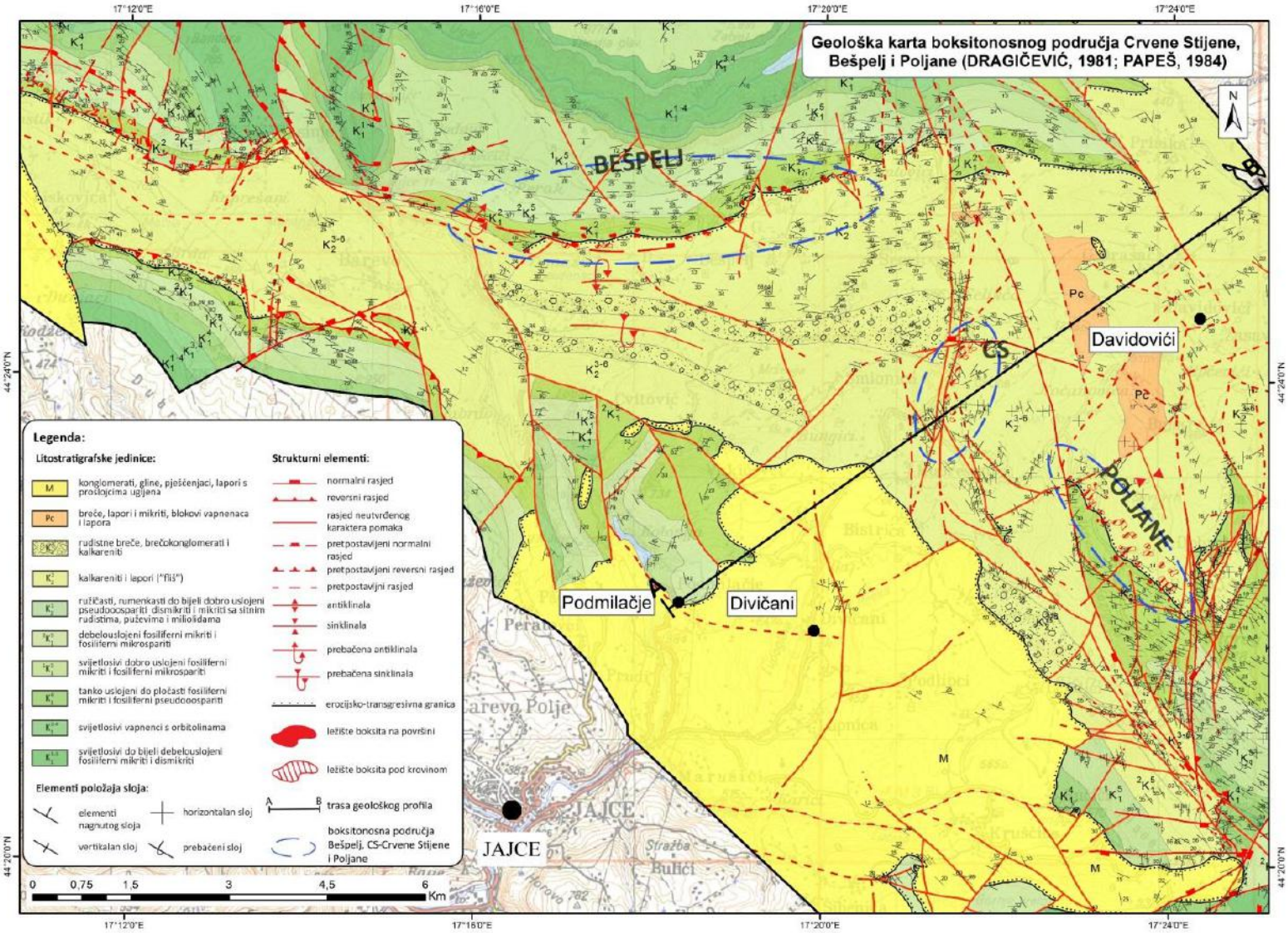
Slika 2. Panoramska fotografija ležišta Crvene stijene.

2. GEOLOŠKE ZNAČAJKE ŠIREG PODRUČJA

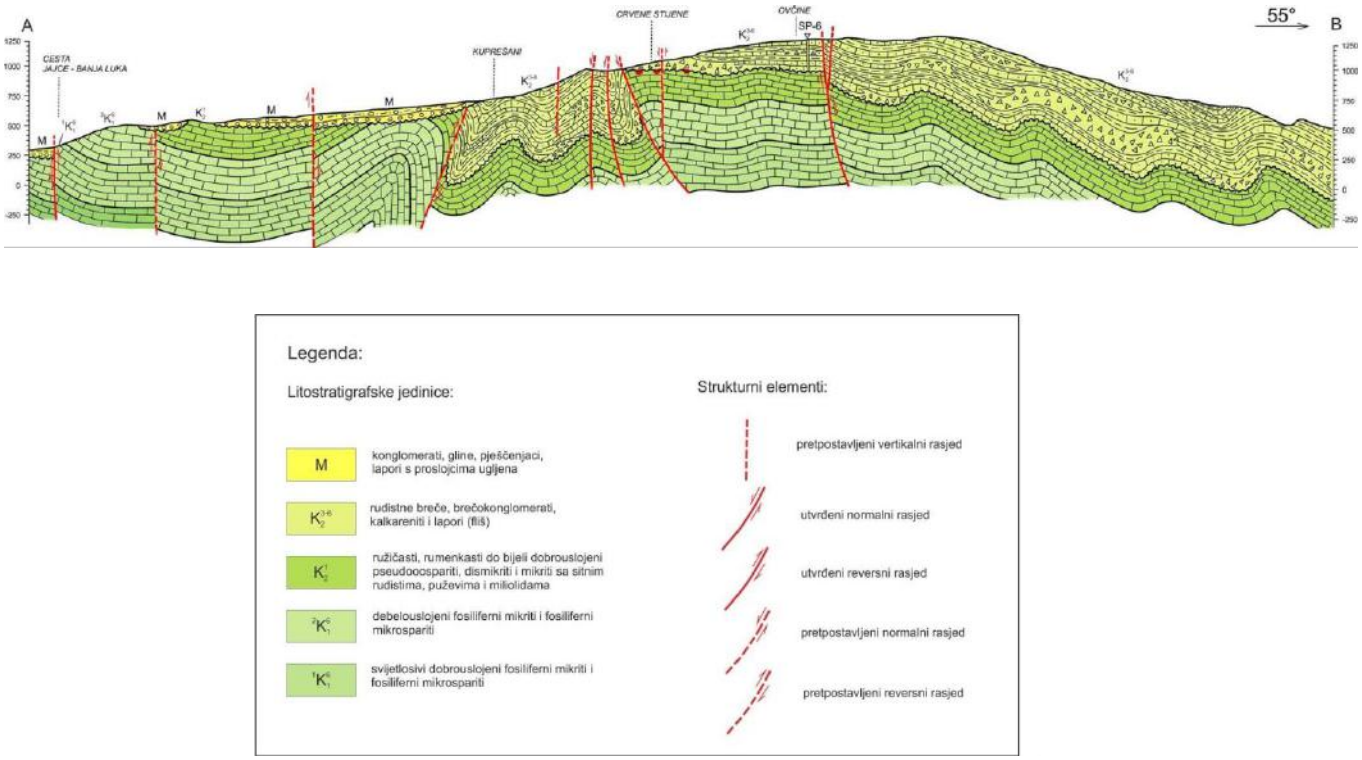
Geološka građa istraživanog lokaliteta *Crvene stijene* u boksitonosnom području Jajca prikazana je na geološkoj karti 1:50000 izrađenoj prema [1, 8] (**Slika 3**), geološkom profilu (**Slika 4**) te geološkom stupu (**Slika 5**). U istraživanom području zastupljene su naslage čiji je stratigrafski raspon od donje krede do kvartara. Prevladavaju naslage donje i gornje krede te miocenske naslage, dok su kvartarne naslage rijetko zastupljene.
Najstarije naslage na širem području Jajca su donjokredne starosti. Naslage donje i gornje krede su dominantno vapnenci, koji su na osnovi brojnih nalaza foraminifera i algi te na osnovi superpozicijskih odnosa na terenu izdvojeni u nekoliko kronostratigrafskih članova [1, 2, 6 ,11 , 12]:

- valendis – barem (K_1^{1-3})
- barem – apt (K_1^{3-5})
- alb – cenoman ($K_{1,2}$)
- senon (santon, kampan, mastriht) (K_2^{4-6})

Miocenske naslage su transgresivne na starije stijene. Predstavljene su konglomeratima, glinama, pješčenjacima i laporima, a mjestimično se javljaju i proslojci ugljena. Na terenu se nalaze i kvartarne naslage, ali su vrlo rijetko zastupljene i neznatne debljine. Detaljni opisi stratigrafskih značajki mogu se pronaći u tumaču osnovne geološke karte mjerila 1:100 000, list Jajce [1,7].



Slika 3. Geološka karta šireg boksitonosnog područja Jajca [1, 9]



Slika 4. Geološki profil boksitonosnog područja Crvenih stijena [1]

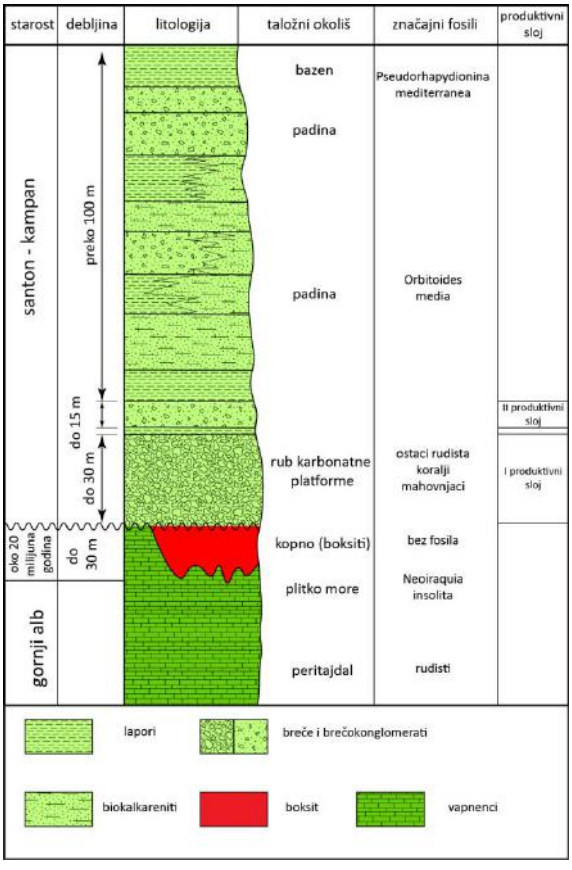
STAROST		GRAFIČKI PRIKAZ	DEB [m]	LITOLOŠKI SASTAV	FOSILNI SADRŽAJ
NEO-GEN	MIO-CEN	M	200	konglomerati, gline, pješčenjaci, lapori s proslojcima ugljena	unutar miocenskih naslaga brojni fosilni ostaci pisidiuma, planorbisa, limneusa, melanopsisa
PALE-OGEN	PALE-OCEN	Pc	oko 250	breče, lapori i mikriti, blokovi vapnenaca i lapora	
GORNJA KREDA	KONIJAK, SANTON, KAMPAN, MASTRIHT	K_2^{3-6}	preko 900	rudistne breče, brečokonglomerati, kalkareniti i lapori (fliš)	*Keramosphaerina tergestina, Dictyopsella kiliani, Reticulinella fleuryi, Calveziconus lecalvezae*
	CEN-OMAN	K_2^1	260	ružičasti, rumenkasti do bijeli dobrouslojeni pseudooospariti, dismikriti i mikriti sa sitnim rudistima, puževima i miliolidama	ostaci algi, foraminifera i rudista
DONJA KREDA	GORNJI ALB	$^2K_1^6$	320	debelouslojeni fosiliferni mikriti i fosiliferni mikrospariti	*Paracoskinolina fleuryi, Valdanchella dercourti, Valdanchella dercourti, Neoiraquia insolita, Simplorbitolina broennimanni*
	DONJI ALB	$^1K_1^6$	350	svijetlosivi dobrouslojeni fosiliferni mikriti i fosiliferni mikrospariti	*Mesorbitolina pervia, Mesorbitolina subconcava*
	APT	K_1^5	170	tankouslojeni do pločasti fosiliferni mikriti i fosiliferni pseudooospariti	mikrofosili: salpingoporele, orbitoline makrofosili: nerinee, primitivni rudisti
	BERIAS, VALENDIS, OTRIV, BAREM	K_1^{1-4}	preko 400	svijetlosivi vapnenci s orbitolinama svijetlosivi do bijeli debelouslojeni fosiliferni mikriti i dismikriti	dominantno mikrofosili, sitne nerinee, krupni hidrozoi te primitivni rudisti

Slika 5. Geološki stup šireg područja Jajca [1, 9].

3. GEOLOŠKE ZNAČAJKE LEŽIŠTA CRVENE STIJENE

Ležište arhitektonsko-građevnog kamena u području *Crvene stijene* pripada ležištima sedimentnog ciklusa, a smješteno je u bazalnom dijelu transgresivne serije sedimenata, karbonatnih klastita konijak-mastrihtske (senon) starosti poznatih pod nazivom *fliš* [12] (**Slika 6**). Navedene stijene su transgresivne i blago diskordantne na plitkomorske vapnence najmlađe donje krede koji predstavljaju najmlađe taložne sekvence istaložene na sjevernom rubu Jadranske karbonatne platforme [1, 2]. Diskordancija između ovih dviju jedinica predstavlja emerziju tijekom koje su nastala brojna ležišta bemitskih boksita [1, 2].

Početak transgresivnog slijeda predstavljen je bazalnim karbonatnim brečama koje čine masivni sloj debljine i do 30 metara (**Slika 6**). Slijede krupnozrnate karbonatne breče, odnosno brečokonglomerati debljine do 15-tak metara (**Slika 6**). Navedena dva litološka člana čine ležište arhitektonsko-građevnog kamena, odnosno glavne produktivne slojeve I (*Orso Rosso*) i II (*Orso Grigio*). Nakon njih slijedi izmjena kalkarenita, lapora, kalcitičnih lapora i karbonatnih breča. Slojevi breča unutar ovog slijeda često dosežu debljinu preko 2 metra te se mogu eksploatirati kao ukrasni kamen. Stoga se ponekad označavaju i kao produktivni sloj III. Pružanje slojeva je približno sjever-jug, a nagibi slojeva su u rasponu od 5 do 15 stupnjeva uglavnom prema istoku (**Slika 3**). Detaljni opisi produktivnih slojeva nalaze se u daljnjem tekstu, a preuzeti su iz elaborata [12].



Slika 6. Detaljni litostratigrafski stup ležišta boksita i AG-K *Crvene stijene* [12]

Produktivni sloj I (*Orso Rosso*)

Prvi produktivni sloj je hipsometrijski i stratigrafski najniže položen, a čine ga krupnozrnate karbonatne breče (**Slika 7**). Petrografski, riječ je o monomiktnim karbonatnim brečama, svjetlo-crvenkaste do roza boje. Klasti breča su izgrađeni od podinskih vapnenaca (prijelaz donji u gornji alb), rjeđe od fragmenata školjkaša (rudista) koji potječu od rudistnih biohermi. Veličina klasta vapnenaca je centimetarskih do metarskih dimenzija. Uglavnom su uglati ili slabo zaobljeni, što navodi na zaključak o vrlo kratkom transportu materijala, moguće i bez transporta (*in situ*). Vezivo je karbonatno, veličine pijeska do mulja te vrlo dobro ispunjava prostore između vapnenačkih klasta, dok su naknadni procesi cementacije i dijageneze doveli do nastanka čvrste i homogene stijene masivnog habitusa. Upravo ovakva homogena građa, debljina sloja te relativno jednostavni strukturni odnosi na području Crvenih stijena omogućuju pridobivanje blokova AG kamena. Fizičko mehanička svojstva prvog produktivnog sloja određivana su a uzorcima iz bušotina i prikazana u **Tablici 1** [12]. Generalno je riječ o jednom sloju koji može imati debljinu i do 30 metara, a prisutan je u cijelom ležištu.

Slika 7. I. produktivni sloj karbonatnih breča. Fotografirano u istražnoj galeriji izvedenoj u istražnoj fazi ležišta AG-K. Posebnu pažnju posvetiti na veličinu pojedinih klasta

Tablica 1. Primjer provedenih ispitivanja fizičko mehaničkih svojstava AG-K Orso Rosso [12]

	Vrsta ispitivanja (Type of test)	Ispitano prema (Standards)	Rezultati (Results)
II.1.1.	Određivanje jednoosne tlačne čvrstoće	HRN EN 1926	
II.1.1.1.	U suhom stanju	(EN 1926)	maks.= 119,8 MPa
			min.= 98,3 MPa
			a.sred.=104,2 MPa
II.1.1.2.	U vodom zasićenom stanju		maks.=109,1 MPa
			min.= 99,5 MPa
			a. sred.=103,7 MPa
			maks.=111,6 MPa
II.1.1.3.	Nakon smrzavanja		min.= 60,5 MPa
			a. sred.= 82,5 Mpa
II.1.2.	Određivanje čvrstoće pri savijanju od koncentriranog opterećenja	HRN EN 12372	max.= 18,3 MPa
		(EN 12372)	min.= 12,3 MPa
			a. sred.= 13,7 MPa
II.1.3.	Određivanje sile loma uz bušotinu za trn	HRN EN 13364	max.= 4,5 kN
		(EN 13364)	min.= 2,1 kN
			a. sred.= 3,2 kN
II.1.4.	Određivanje upijanja vode pri atmosferskom tlaku	HRN EN 13755	
		(EN 13755)	= 0,06 % (mas.)
II.1.5.	Određivanje prostorne mase	HRN EN 1936	
		(EN 1936)	= 2 675 kg/m3
II.1.6.	Određivanje gustoće	HRN EN 1936	
		(EN 1936)	= 2 680 kg/m3
II.1.7.	Određivanje otvorene poroznosti (1*)	HRN EN 1936 (EN 1936)	
			0,998
II.1.8.	Određivanje ukupne poroznosti (2*)	HRN EN 1936 (EN 1936)	
			= 0,187 % (vol.)
II.1.9.	Određivanje otpornosti na	HRN EN 12371	Gubitak mase: = 0,7 % (mas.)
	smrzavanje	(EN 12371)	Postojan
		(40 ciklusa)	
II.1.10.	Određivanje otpornosti na zamrzavanje i odmrzavanje magnezijevim sulfatom	HRN EN 1367-1	Gubitak mase: = 1,0 % (mas)
		(EN 1367-1)	Postojan
		(5 ciklusa)	
II.1.11.	Otpornost na habanje	EN 13892-3	= 23,5 cm3/50 cm2
	(Böhme)		
II.1.15.	Petrografsko ispitivanje	HRN EN 12407	Krupnozrnate vapnenačke breče
	Odredba	(EN 12407)	

Produktivni sloj II (*Orso Grigio*)

Drugi produktivni sloj čine krupnozrnati karbonatni klastiti – karbonatne breče i karbonatni brečokonglomerati (**Slika 8 i 9**). Od prvog produktivnog sloja odvojen je tankim slojem glinovito laporovitog konglomerata često s boksitičnim vezivom crvenkaste boje i debljine do 50 cm. Petrografski, drugi produktivni sloj izgrađuju uglavnom monomiktne karbonatne breče do konglobreče, ponekad polimiktne (pored klasta iz neposredne podine prisutni su i klasti drugih starijih vapnenaca) (**Slika 8 i 9**). Fragmenti školjkaša (rudista) podrijetlom iz rudistnih biohermi su rjeđe prisutni. U odnosu na prvi produktivni sloj, veličina klasta vapnenaca varira od cm do dm dimenzija, a klasti su uglati, slabo zaobljeni do zaobljeni. Moguće je pretpostaviti vrlo kratki do značajni transport materijala s obzirom na varijacije zaobljenosti i veličini klasta. Sloj se također razlikuje od prvog prema boji, koja je uglavnom u različitim nijansama sive (**Slika 9**). Vezivo je karbonatno, veličine pijeska do mulja te vrlo dobro ispunjava prostore između fragmenata i valutica vapnenaca. Vezivo je obilno, pa valutice „plivaju“ u vezivu, ili siromašno, pa se klasti međusobno dodiruju (**Slika 8 i 9**). Naknadni procesi cementacije i dijageneze uzrokovali su nastanak vrlo čvrste i homogene stijene masivnog habitusa.

Slika 8. Zasjek u II produktivnom sloju karbonatnih breča.

Slika 9. Ispolirana ploča II. produktivnog sloja karbonatnih konglobreča.

4. STRUKTURNO-TEKTONSKI ODNOSI

Na temelju rezultata detaljnog geološkog kartiranja na površini terena i u podzemnim rudarskim radovima te interpretacijom rezultata bušenja [12]; interpretirani su tektonski odnosi u ležištu AG kamena *Crvene stijene*. Grafički su prikazani na geološkoj karti (**Slika 3**) i geološkim profilima (**Slika 4**, **25, 26 i 27**), a opis je temeljen na [12]. Temeljno strukturno obilježje ležišta i njegovog neposrednog okruženja su rasjedi. Ustanovljeno je nekoliko rasjeda različitog karaktera koji su bitni za strukturne odnose u ležištu. To su međusobno, približno paralelni rasjedi pružanja sjever (sjeveroistok)-jug (jugozapad). Idući generalno od zapada prema istoku prva tri rasjeda su reversna, četvrti je normalni, dok peti (najistočnije položeni) rasjed po pružanju mijenja karakter pa u većem sjevernom dijelu pružanja ima reversni karakter, dok u južnom dijelu pružanja poprima normalni karakter. Ovakve promjene karaktera rasjeda po pružanju rezultat su rotacije, odnosno škarastog kretanja krila rasjeda. Ovakva su kretanja vrlo izvjesna i uz druge rasjede, o čemu treba voditi računa kod planiranja eksploatacije.

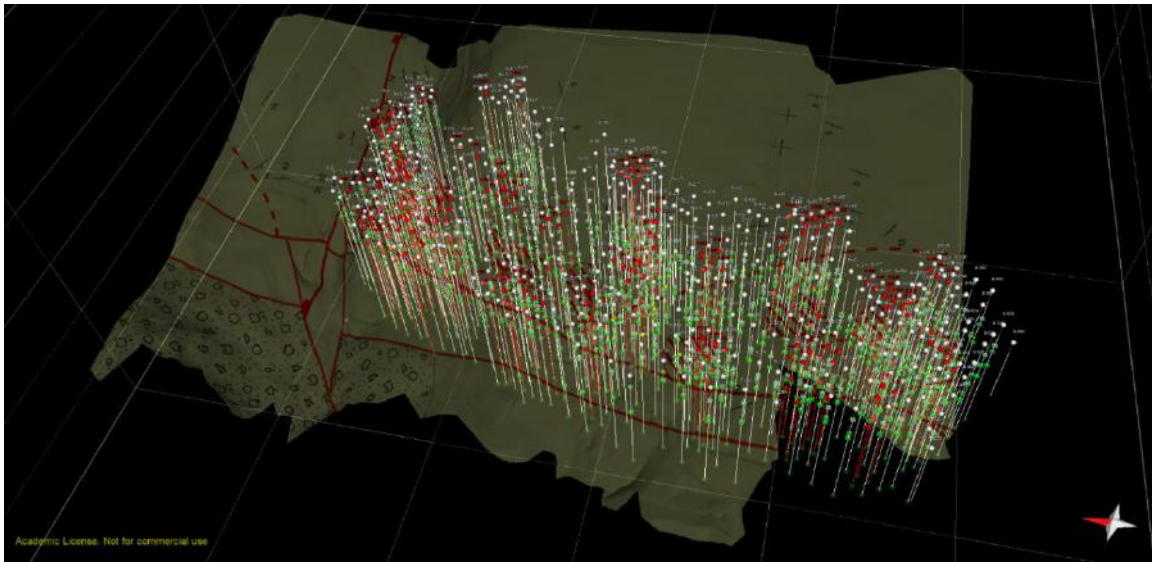
Najzapadniji reversni rasjed ujedno je i najznačajniji rasjed koji ujedno predstavlja zapadnu granicu ležišta i jasno razdvaja relativno mirnu strukturu *Crvenih stijene* na istoku od vrlo poremećene strukture na zapadu (**Slika 25-27**) i na regionalnom geološkom profilu (**Slika 4**). Vertikalni pomaci po rasjedu iznose i preko 60-ak metara [12]. Pomake po rasjedima treba uzeti u obzir kod projektiranja eksploatacije. Pomaci uz manje rasjede su bitno manji, ali ih treba uzeti u obzir kod daljnjih radova. Promjene debljina produktivnih slojeva, posebno uz rasjede koji su najvjerojatnije singenetski (sinsedimentacijski), mogu uzrokovati prividne pomake krila rasjeda. Paraklaze su uglavnom strme, a kod normalnih rasjeda i uspravne. U ovoj fazi otkrivenosti ležišta uočava se maksimalni regionalni stres pružanja približno okomito na pružanje slojeva i rasjeda, dakle približno sjeverozapad-jugoistok, a tako su orijentirane i glavne pukotine. Uočene su i relaksirajuće pukotine i to u produktivnim slojevima, a najbolje su vidljive u vršnim dijelovima krovinskih krila reversnih rasjeda.

5. OPIS ULAZNIH PODATAKA ZA IZRADU 3D GEOLOŠKOG MODELA

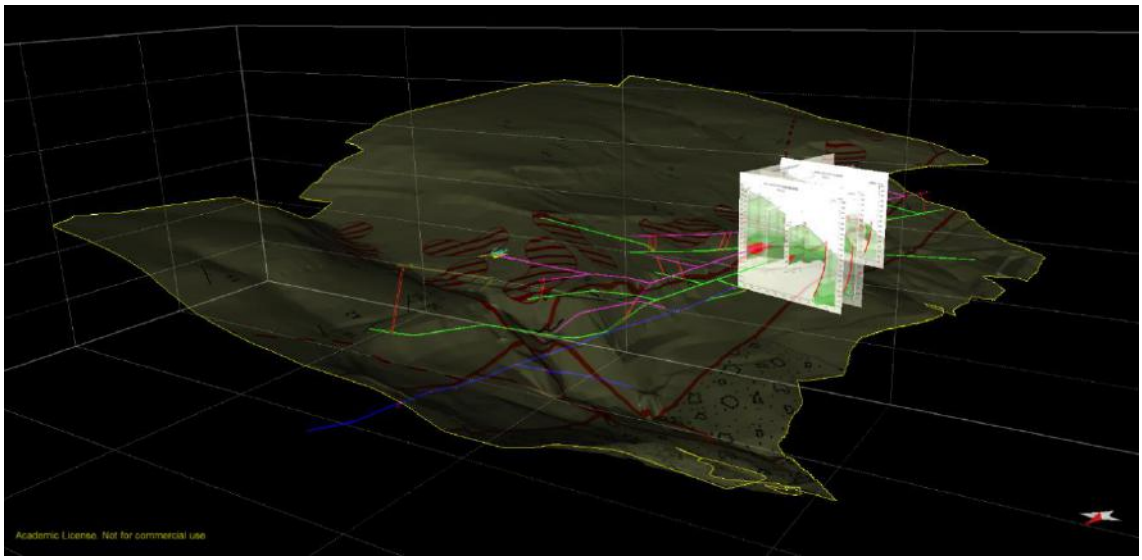
Za potrebe izrade rada, odnosno 3D geološkog modela ležišta boksita i AG-K korišteni su: digitalni model reljefa (DEM) [8, 10], geološke karte šireg područja [1, 9], detaljni geološki profili ležišta [12], 3D model podzemnih rudarskih radova [7, 9] te detaljni litološki stupovi bušotina [12, 13]. Detaljne topografske podloge i litološke stupove 562 bušotine ustupila je tvrtka RUDNICI BOKSITA JAJCE d.d.

Interpretacija 3D modela ležišta temeljena je uvelike na podacima iz 562 bušotine koje su izvedene u sklopu istraživanja ležišta boksita, a u novije vrijeme i AG-K. Za svaku bušotinu na lokalitetu *Crvene stijene* na raspolaganju je bio detaljan opis stupa bušotine s oznakom i koordinatom bušotine, zahvaljujući čemu su se bušotine mogle smjestiti u prostoru i odrediti dubine krovina pojedinih litoloških jedinica (podina ležištima boksita, ležišta boksita, ukoliko je ono bilo prisutno na pojedinoj bušotini, te prvog i drugog produktivnog intervala breča) (**Slika 10**).

U sklopu Elaborata o rezervama arhitektonsko-građevnog kamena u eksploatacijskom polju *Crvene stijene* [12] izrađena je detaljna geološka karta mjerila 1:1000 na kojoj je određeno nekoliko uzdužnih i poprečnih vertikalnih geoloških profila koji su uvelike pridonijeli razumijevanju geološke građe i tektonskog sklopa istraživanog područja. Spomenuti profili izrađeni su na temelju podataka iz bušotina koje se nalaze na trasama profila ili u njihovoj neposrednoj blizini. Profili su georeferencirani te uneseni kao vertikalne slike u program za modeliranje Move (**Slika 11**). 3D model podzemnih rudarskih radova [8];[10] predstavlja podlogu za prikaz podataka dobivenih kartiranjem rudarskih radova [12] (**Slika 11**).



Slika 10. Prostorni smještaj 562 bušotine u IP *Crvene stijene*. Bušotine označene crvenom bojom su one koje su nabušile boksit, dok su markeri pojedinih horizonata označeni zelenom bojom



Slika 11. 3D prikaz podzemnih rudarskih radova i geološke karte preklopljene sa DEM-om

6. IZRADA 3D GEOLOŠKOG MODELA LEŽIŠTA

3D geološko modeliranje je relativno mlada subdisciplina geologije koja integrira strukturnu geologiju, sedimentologiju, stratigrafiju, regionalnu geologiju i dr. Općenito, 3D geološki model predstavlja računalni 3D prikaz dijelova Zemljine kore temeljen na geološkim, geofizičkim i bušotinskim podacima prikupljenim iznad i/ili ispod Zemljine površine. Ovakav set podataka može se smjestiti u prostornom koordinatnom sustavu pomoću bilo kojeg programa koji koristi 3D koordinatni sustav za integraciju geoloških podataka [3].

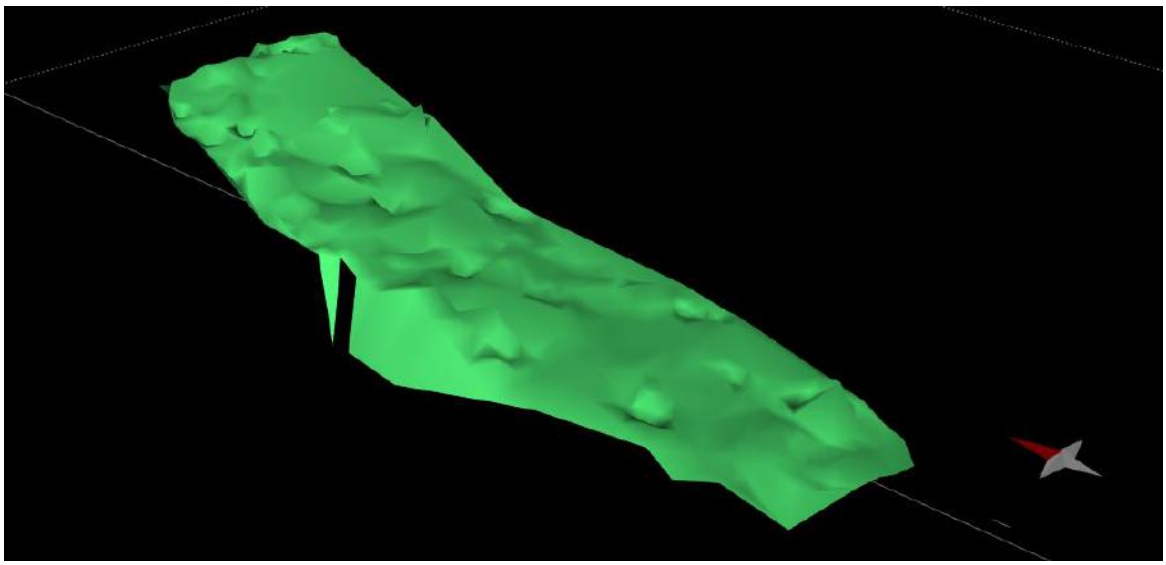
Prednosti ovakvih modela očituju se u mogućnosti da se pojedinim dijelovima modela (*cells*) pripisuju određena svojstva koja su od značaja za istraživanje, poput litologije, poroznosti, gustoće, geomehaničkih svojstava i dr. [3]. Prema tome, integracijom podataka u 3D dobije se potpuniji i realniji model koji se dalje može koristiti u različite svrhe: ograničavanje dijelova ležišta koja su od potencijalnog ekonomskog značaja, sedimentološke i strukturno-tektonske analize, određivanje geometrije i prostornog smještaja ležišta, itd. Treba istaknuti mogućnost određivanja volumena ležišta u svrhu procjene ekonomske isplativosti i izrade elaborata o

rezervama. Većina programa koji se koriste za 3D geološko modeliranje imaju mogućnost izračuna volumena ležišta, što je od velike koristi pri proračunu geoloških rezervi.

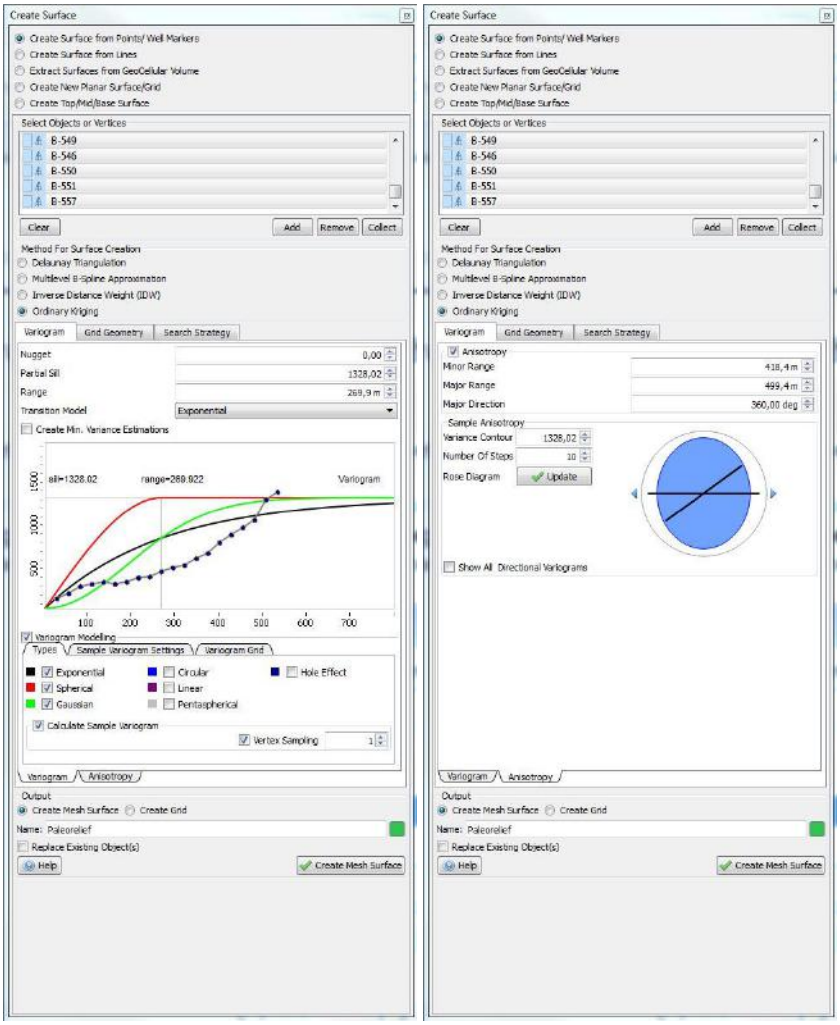
U svrhu izrade 3D geološkog modela u istražnom području *Crvene stijene* korišten je računalni program Midland Valley Move™ 2015. Program pruža niz mogućnosti koje će se u daljnjem tekstu detaljno opisati. Zahvaljujući velikom broju ulaznih bušotinskih i drugih podataka omogućena je izrada detaljnog 3D geološkog modela slijedećim nizom radnji.

6.1 Izrada plohe paleoreljefa ležištima boksita

Naslage starosti alb-cenoman, plitkovodni vapnenci, predstavljaju stratigrafski najstariju geološku jedinicu u 3D modelu te se nalaze u diskordantnom odnosu sa stratigrafski mlađim boksitima i karbonatnim klastitima koje na njih naliježu. Stoga je ploha paleoreljefa, odnosno krovinska ploha ovih vapnenaca inicijalna površina koja je napravljena u sklopu izrade 3D modela ležišta. Podaci o dubini paleoreljefa očitani su na stupovima bušotina koji su bili na raspolaganju. Nakon unosa podataka o dubinama u program izrađena je primarna ploha paleoreljefa pomoću alata *Surface>Delaunay Triangulation* (**Slika 12**). Međutim, ploha nije bila konačna zbog nekoliko odstupanja na pojedinim bušotinama koja su se očitovala u preplitko ili preduboko određenoj dubini paleoreljefa. Navedena odstupanja ispravljena su mijenjanjem dubine plohe paleoreljefa na svakoj bušotini na kojoj su uočena veća odstupanja te mijenjanjem algoritma interpolacije između bušotina u *Ordinary Kriging* (veličina ćelija 5 x 5 m) (**Slika 13**).

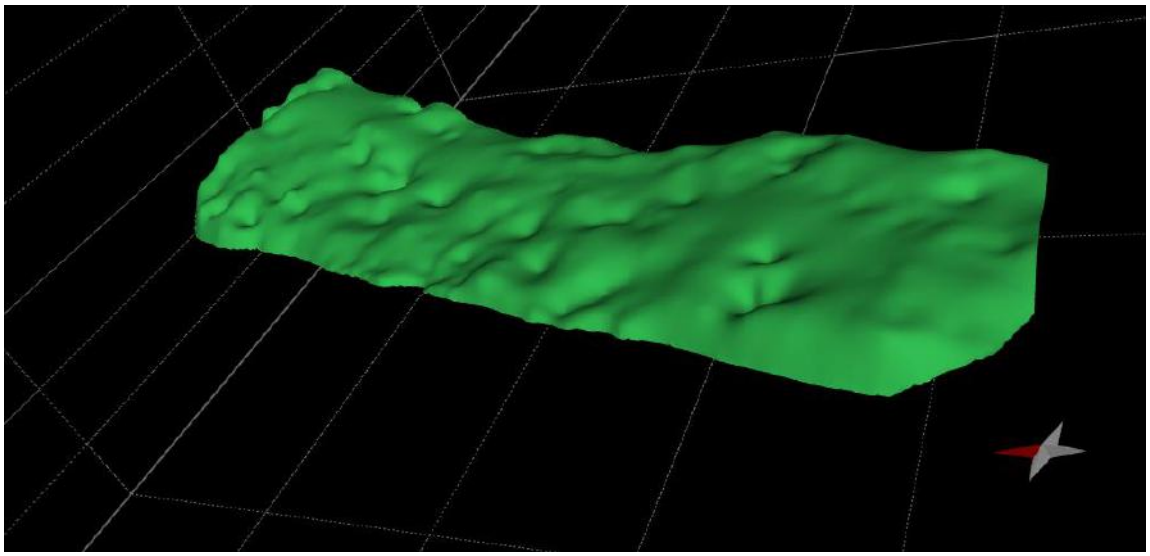


Slika 12. Primarno dobivena ploha paleoreljefa



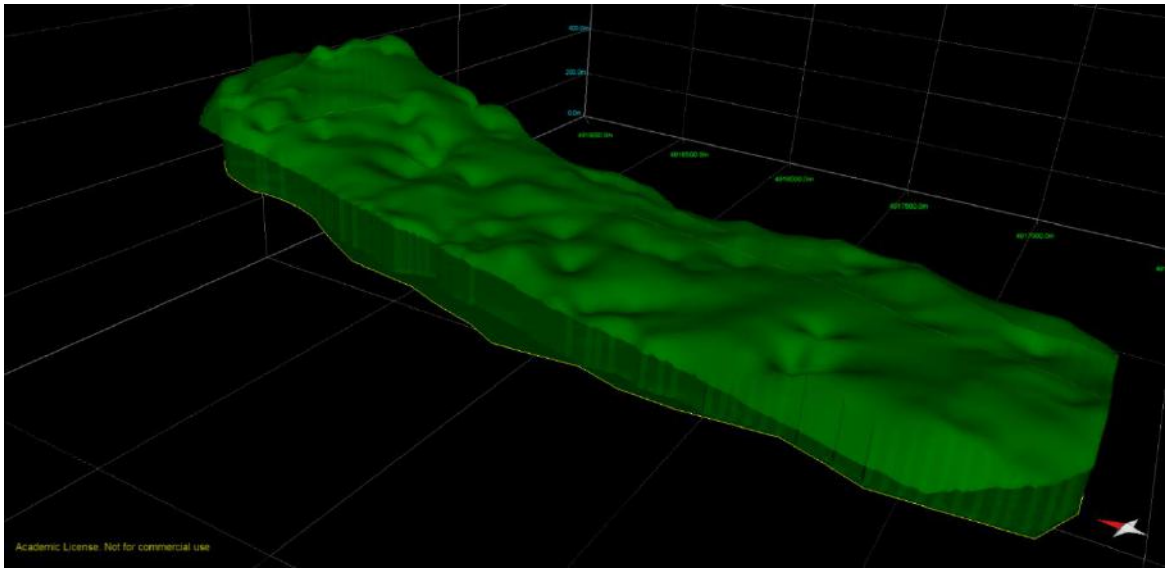
Slika 13. Parametri interpolacije plohe paleoreljefa algoritmom *Ordinary Kriging*

Nakon reinterpretacije dubina dobivena je konačna ploha paleoreljefa koja sadrži mali broj udubljenja (**Slika 14**), od kojih je većina ispunjena boksitima.



Slika 14. Ploha paleoreljefa nakon reinterpretacije. Obratiti pažnju na negativne anomalije u paleoreljefu asocirane s ležištima boksita

Ispod plohe paleoreljefa izrađena je „imaginarna“ ploha na koti 827 m. Ova ploha izrađena je kako ploha paleoreljefa ne bi predstavljala stratigrafski najdublju plohu 3D modela ležišta te kako bi se mogao modelirati volumen podinskih vapnenaca (**Slika 15**).

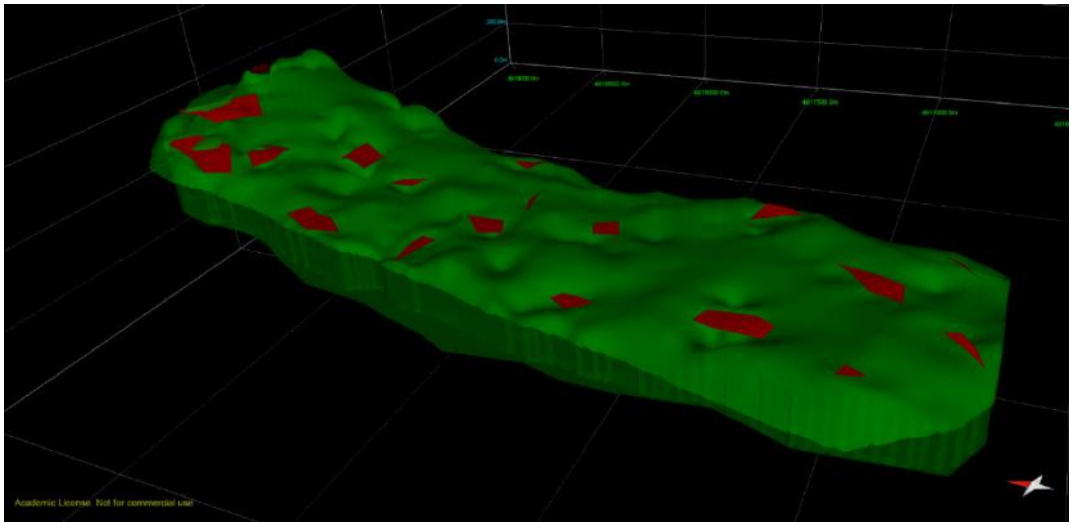


Slika 15. Ploha paleoreljefa i model podinskih vapnenaca

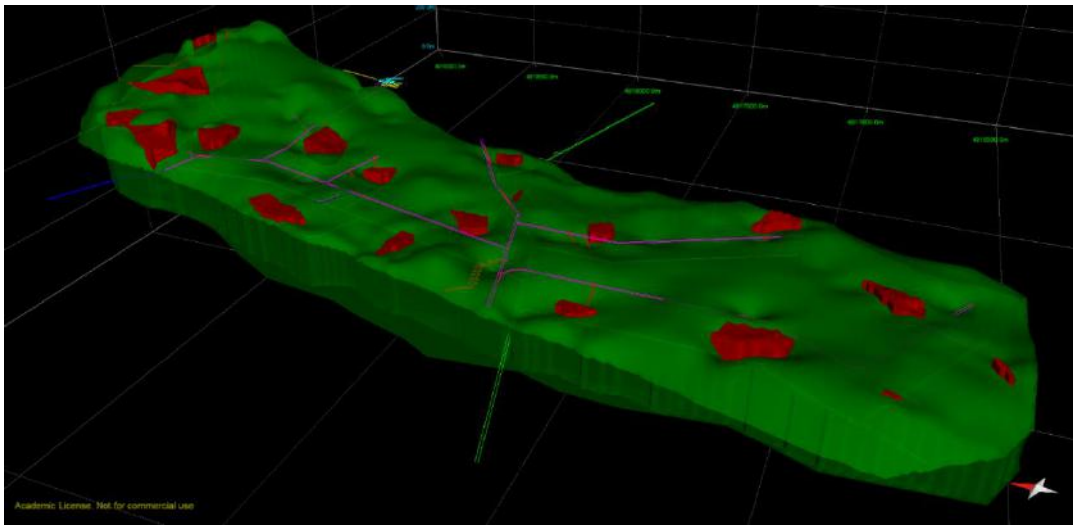
6.2 Izrada modela ležišta boksita

Prilikom izrade modela ležišta boksita korišteni su detaljni opisi jezgara istražnih bušotina za lokalitet *Crvene stijene*. Budući su bušotine imale prvenstvenu namjenu za istraživanje ležišta boksita, detaljno su određene dubine krovine pojedinih ležišta te je bila omogućena izrada preciznih 3D modela ležišta boksita. Podaci o dubinama krovine ležišta boksita uneseni su u program Move te su pomoću alata *Surface>Delaunay Triangulation* napravljene plohe koje predstavljaju gornje granice ležišta boksita, a alatom *Volume>Create TetraVolume Between Horizons* volumeni ležišta boksita.

Na temelju detaljne topografske karte eksploatacijskog prostora *Crvene stijene* [12] određeno je ukupno 24 ležišta boksita te je izrađena krovinska ploha za svako ležište. Pomoću alata *Volume>Create TetraVolume Between Horizons* dobiven je 3D model ležišta boksita, odnosno boksitnih tijela koja ispunjavaju udubljenja u paleoreljefu (**Slika 16 i 17**). Osim vizualizacije boksitnih tijela smještenih u određenim geološkim okolnostima na određenim dubinama, program nudi mogućnost izračuna volumena pojedinog tijela koji daje podatak o količini rezervi, što daje dodatnu važnost ovim 3D modelima.



Slika 16. Krovinske plohe ležišta boksita

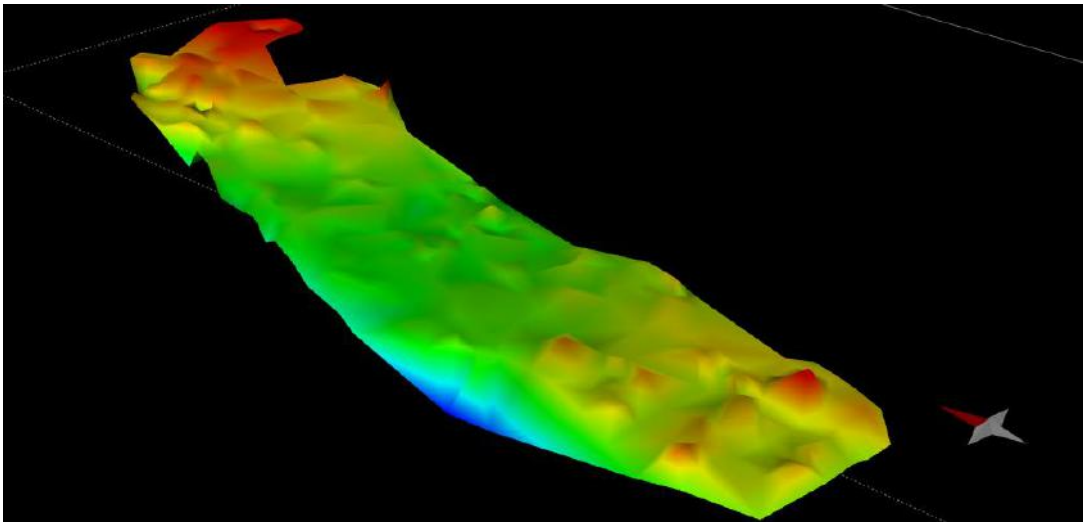


Slika 17. Dobiveni 3D modeli boksitnih tijela koja ispunjavaju udubljenja u paleoreljefu

6.3 Izrada 3D modela I. i II. produktivnog sloja AG kamena

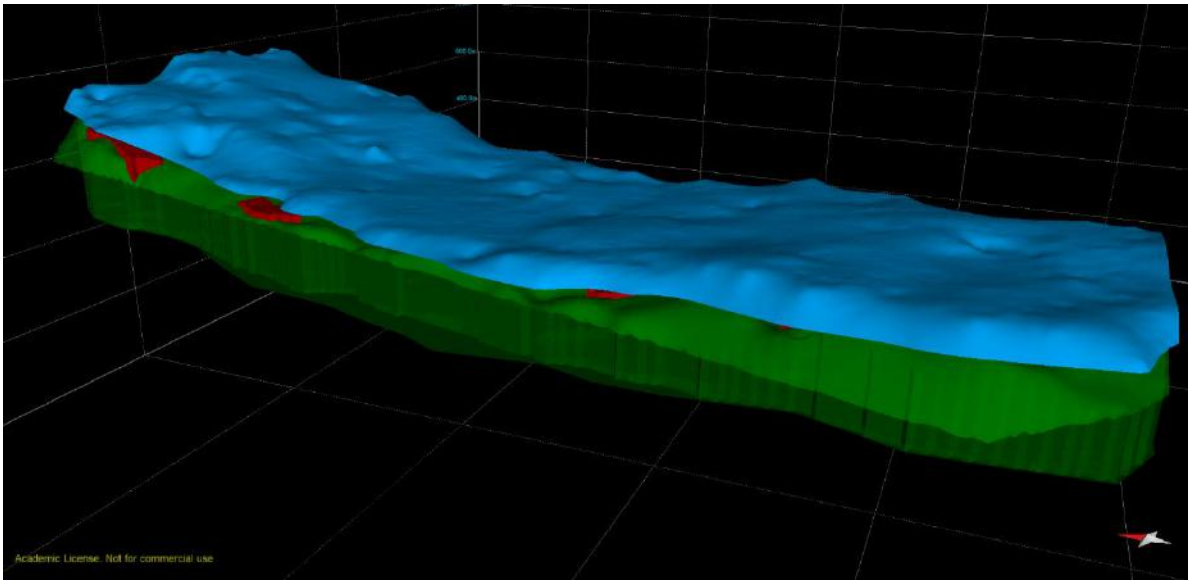
Karbonatne breče koje predstavljaju arhitektonsko-građevni kamen predstavljaju neposrednu krovinu ležištima boksita. Unutar ove jedinice utvrđena su dva različita litološka člana: prvi član predstavljen je masivnim krupnoklastičnim karbonatnim brečama debljine i do 30 metara (I. produktivni sloj-*Orso Rosso*) i drugi član kojeg čine krupnozrnate do sitnijezrnate karbonatne breče, odnosno brečokonglomerati debljine do 15 metara (II. produktivni sloj-*Orso Grigio*). Plohe produktivnih intervala izrađene su na isti način kao i plohe prethodno opisanih jedinica.

Primarno dobivena ploha I. produktivnog sloja, izrađena alatom *Surface>Delaunay Triangulation*, pokazivala je odstupanja na pojedinim bušotinama s obzirom na dubinu na kojoj je određena krovina I. produktivnog sloja na stupovima tih bušotina (**Slika 18**). Stoga je bilo nužno načiniti reinterpretaciju dubine krovine kako bi se dobila relativno pravilnija ploha bez anomalija.



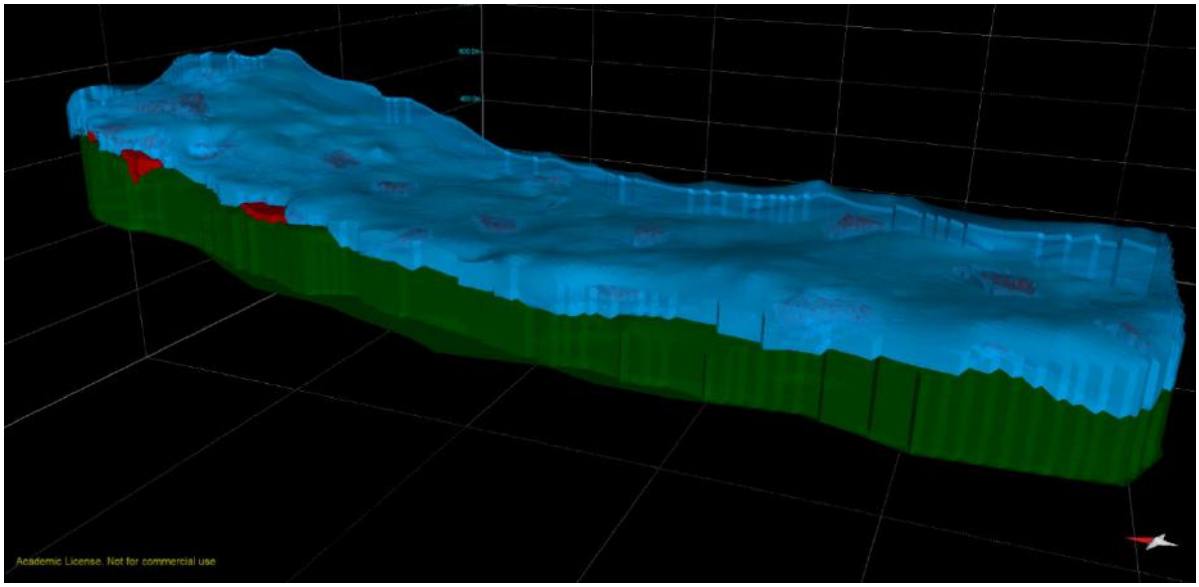
Slika 18. Primarno dobivena ploha I. produktivnog sloja

Nakon reinterpretacije dubina te korištenjem *Ordinary Kriging* (veličina ćelija 5 x 5 m) algoritma interpolacije dobivena je konačna ploha I. produktivnog sloja bez značajnih anomalija u odnosu na primarno dobivenu plohu (**Slika 19**). Time su na temelju ranije interpretiranih podataka o dubinama krovine I. produktivnog sloja dobiveni kvalitetniji podaci koji su učinili ovu plohu realnijom u odnosu na primarnu.



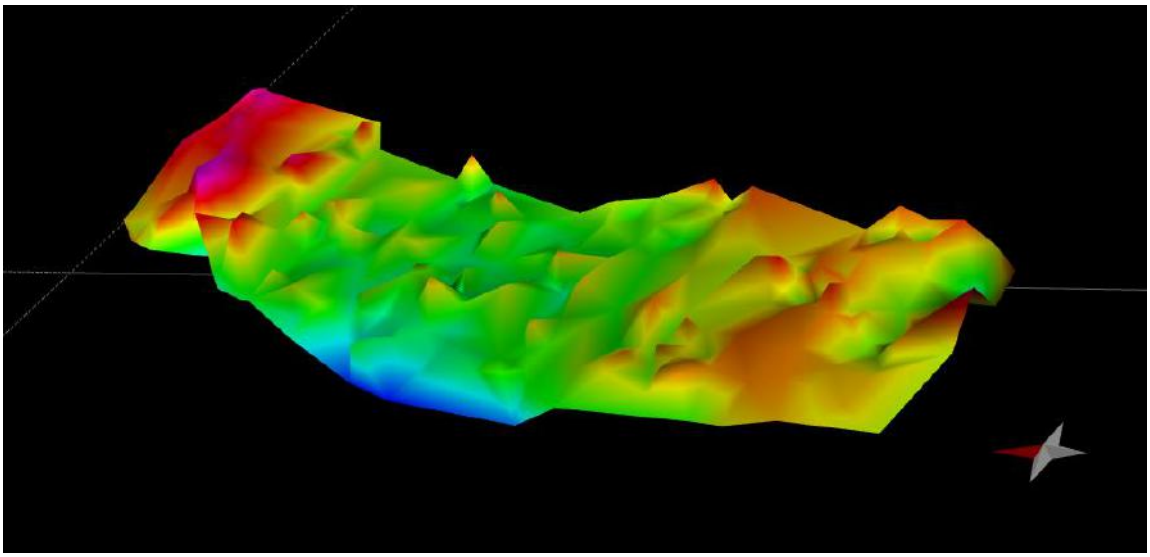
Slika 19. Ploha I. produktivnog sloja (*Orso Rosso*) (ploha plave boje) nakon reinterpretacije dubina krovine

Kada je krovinska ploha I. produktivnog sloja definirana, načinjen je volumen I. produktivnog sloja (**Slika 20**) alatom Volume>*Create TetraVolume Between Horizons* kojem podinsku plohu čini djelomično ploha paleoreljefa, a djelomično ležišta boksita.



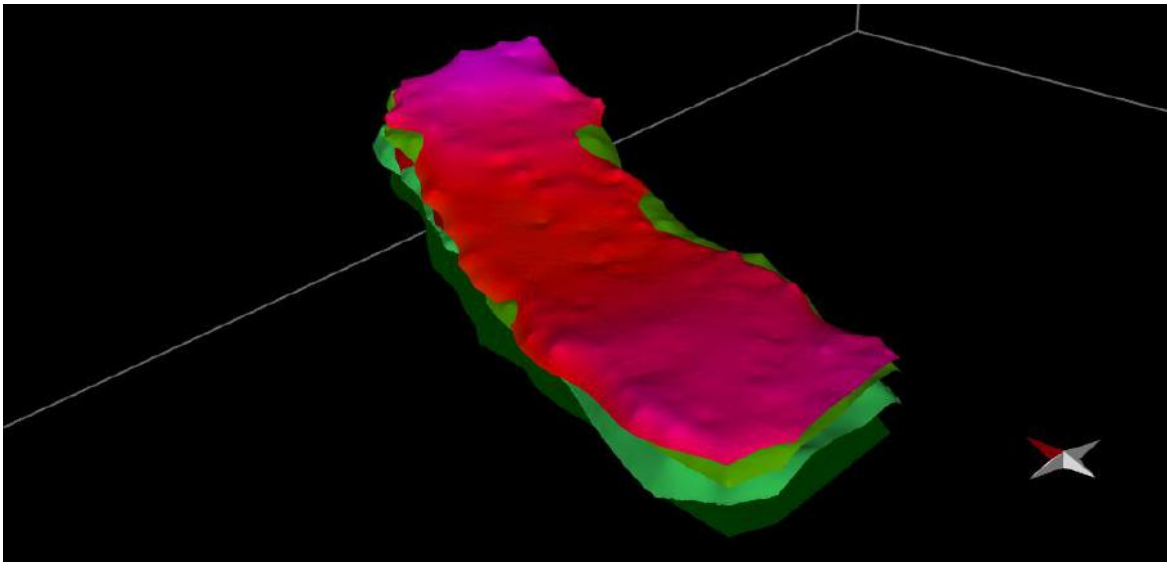
Slika 20. 3D model I. produktivnog sloja AG-K (plavi volumen) i podine ležištima boksita (zeleni volumen)

Izrada plohe II. produktivnog sloja, odnosno plohe krovine II. produktivnog sloja načinjena je na isti način kao i ploha krovine I. produktivnog sloja te je i ova ploha imala relativno veliki broj anomalija (**Slika 21**).



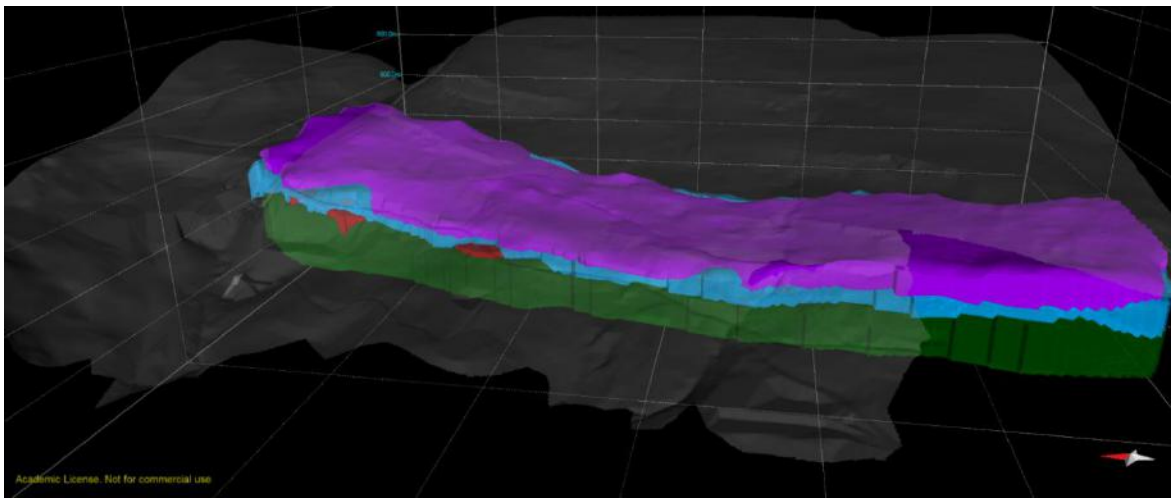
Slika 21. Primarno dobivena ploha II. produktivnog sloja

Odstupanja su ispravljena reinterpretacijom dubine plohe na pojedinim bušotinama, na način da su se dubine korigirale na vrijednosti koje odgovaraju susjednim bušotinama, a da prate generalni trend dubina. Također je promijenjen interpolacijski algoritam u *Ordinary Kriging* (veličina ćelija 5 x 5 m), nakon čega je dobivena konačna ploha krovine II. produktivnog sloja (**Slika 22**).



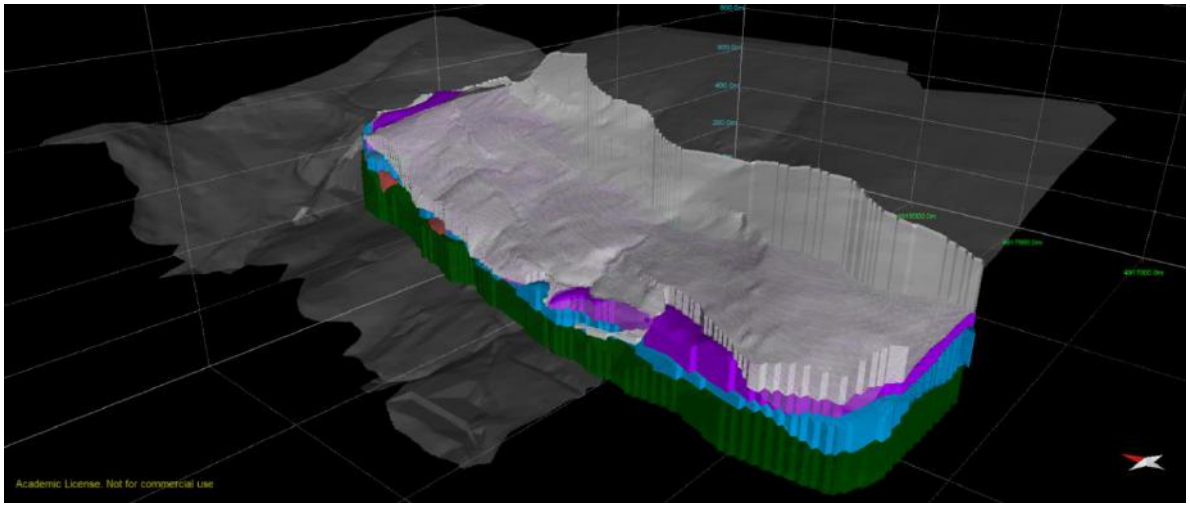
Slika 22. Ploha II. produktivnog sloja (Orso Grigio) nakon reinterpretacije dubina krovine

Također, načinjen je volumen II. produktivnog sloja, alatom Volume>*Create TetraVolume Between Horizons* (**Slika 23**).



Slika 23. 3D model II. produktivnog sloja AG-K (ljubičasti volumen), I. produktivnog sloja AG-K (plavi volumen) i podine ležištima boksita (zeleni volumen)

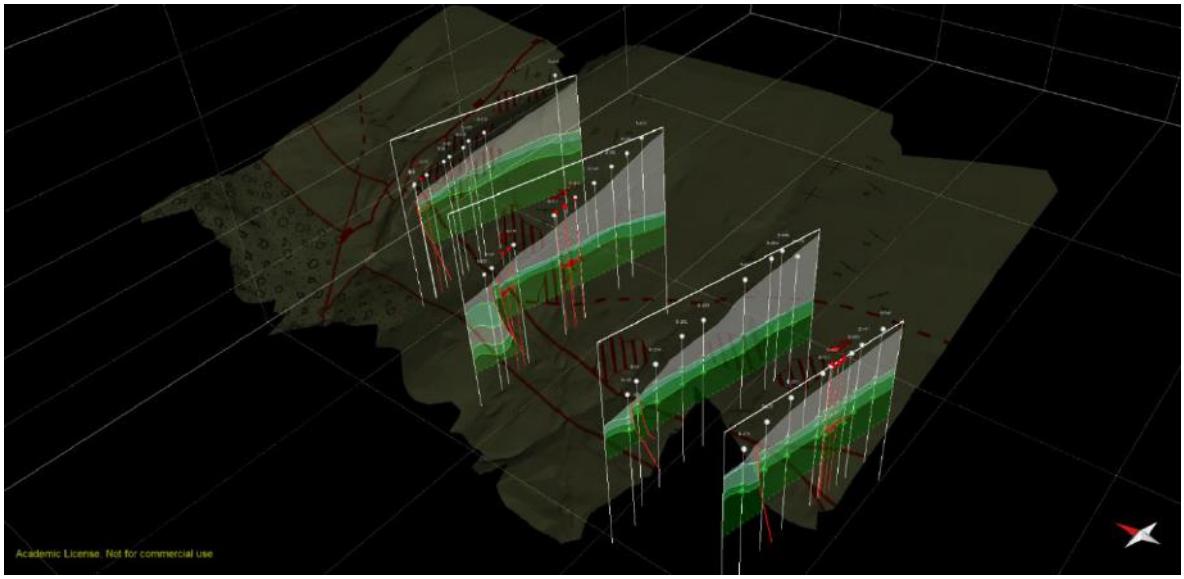
Kako bi se 3D model završio, bilo je potrebno modelirati i volumen krovinskih naslaga produktivnim slojevima, koje u rudarskom smislu predstavljaju jalovinu. Podinsku plohu tog volumena predstavlja ploha II. produktivnog sloja AG-K, a krovinsku plohu površina terena (**Slika 24**).



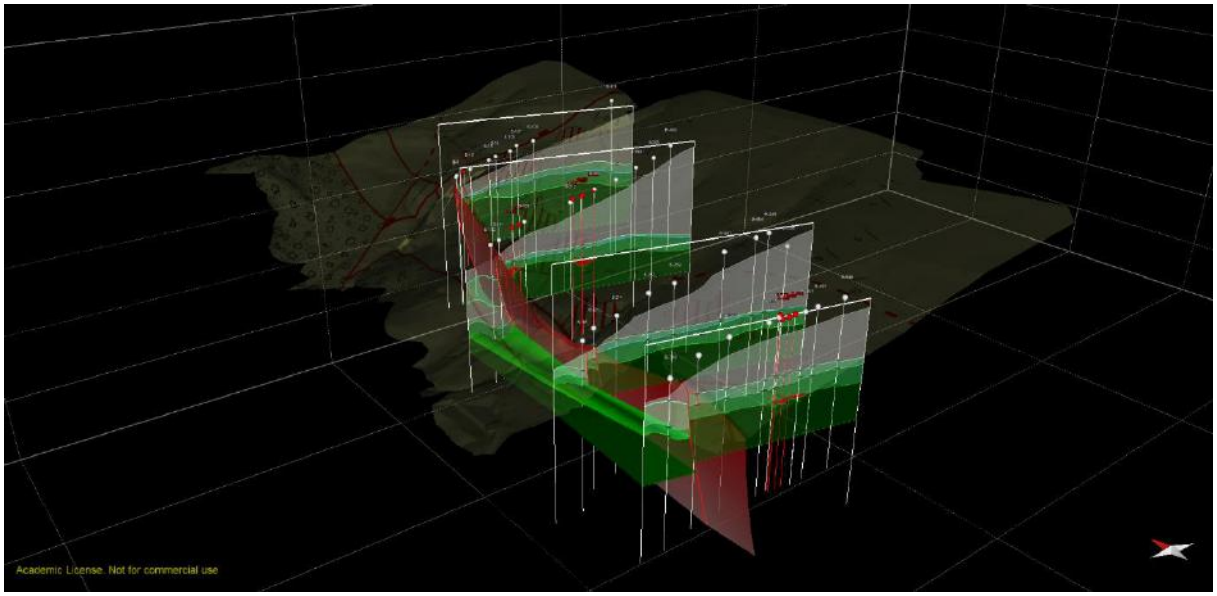
Slika 24. 3D model krovinskih naslaga produktivnim slojevima (svijetlo sivi volumen), II. produktivnog sloja AG-K (ljubičasti volumen), I. produktivnog sloja AG-K (plavi volumen) i podine ležištima boksita (zeleni volumen)

6.4 Konačni 3D geološki model ležišta

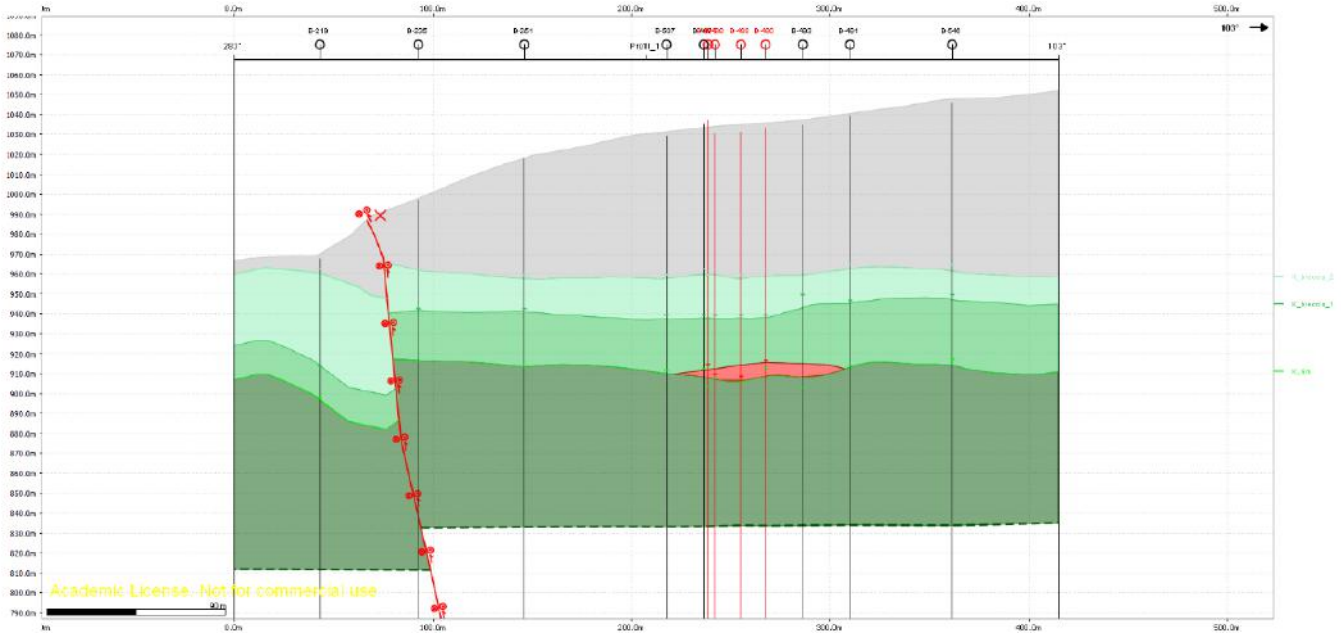
Konačni 3D geološki model eksploatacijskog polja Crvene stijene sastoji se od modela podine ležištima boksita, plohe paleoreljefa, modela ležišta boksita i modela I. i II produktivnog sloja te model jalovine od II. produktivnog sloja do površine terena. Prema geološkoj karti (**Slika 3**) zapadnu granicu eksploatacijskog polja čini rasjed pružanja SI-JZ. Za definiranje rasjeda načinjeni su poprečni geološki profili na mjestima gdje postoje bušotine s istočne strane rasjeda (znači izvan ležišta) kako bi se odredila trasa rasjeda (**Slika 25-28**). Za preciznu interpretaciju karaktera pomaka rasjeda i određivanje iznosa pomaka trebalo bi izvršiti detaljno kartiranje terena istočno od rasjeda te podatke uključiti u model. Prema trenutnim podacima čini se da je rasjed reversnog karaktera pomaka uz desni pomak po pružanju.



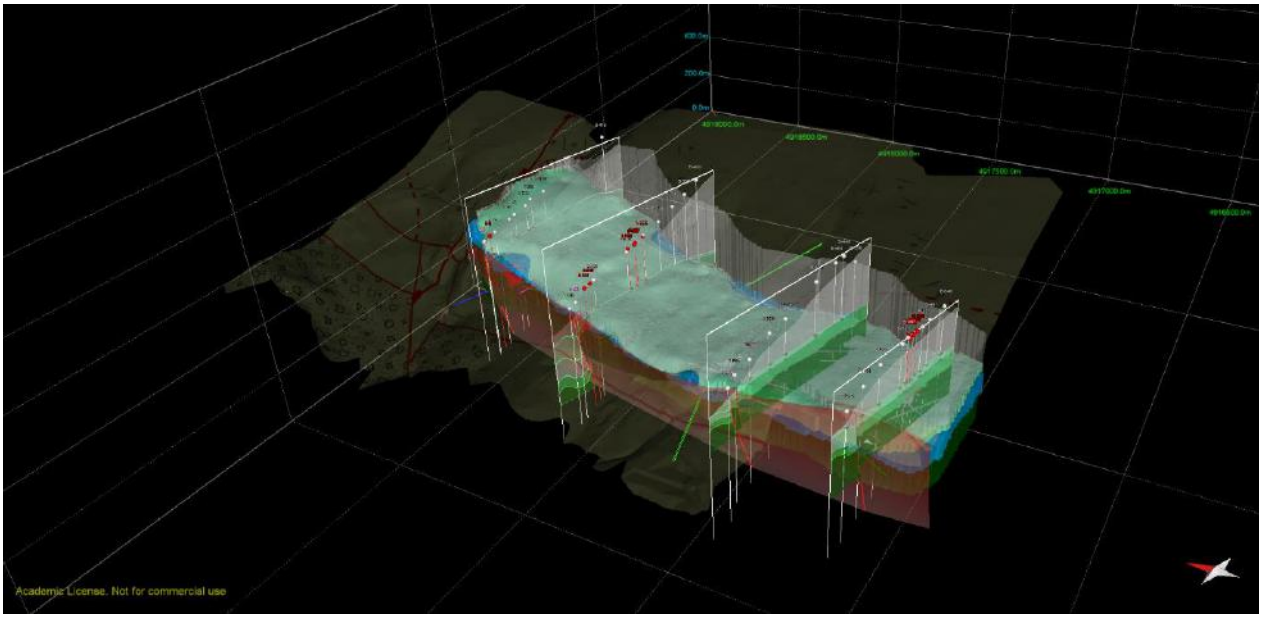
Slika 25. Poprečni geološki profili eksploatacijskog prostora Crvene stijene



Slika 26. Ploha rasjeda koji predstavlja zapadnu granicu eksploatacijskog polja



Slika 27. Poprečni geološki profil 1 eksploatacijskog polja Crvene stijene



Slika 28. Konačni 3D model eksploatacijskog polja Crvene stijene

Izrađeni model osim za definiranje geometrije ležišta boksita i AG-K u 3D poslužio je i za izračun rezervi pojedinog ležišta kao i krovine ležištima AG-K koja predstavlja jalovinu (**Tablica 2**).

Tablica 2. Volumeni (m^3, km^3) ležišta boksita, AG-K te krovinskih naslaga ležištima AG-K

Redni broj	Ležište	Volumen (m^3)	Volumen (km^3)
1	Krovina ležištima AG-K	34315494	0,034316
2	**Orso Grigio**	5689736	0,00569
3	**Orso Rosso**	14770620	0.01477
4	**Boksiti**	341016	0.00034

7. DISKUSIJA

Provedeno istraživanje obuhvaća planiranje metodologije i izradu 3D geološkog modela eksploatacijskog polja *Crvene stijene* na temelju velikog broja raznovrsnih podataka. Ulazni podaci obuhvaćaju detaljnu topografsku podlogu s nanesenim konturama ležišta boksita u podzemlju, litološkim stupovina preko 500 bušotina na boksit te 5 novih bušotina na AG-K, digitalni model reljefa, detaljna geološka podloga te podaci kartiranja podzemnih rudarskih prostorija. Bilo je potrebno osmisliti metodologiju kojom bi se svi ulazni podaci objedinili te kako na temelju tih podataka izraditi 3D geološki model ležišta. Za izradu 3D geološkog modela korišten je geološki računalni program Midland Valley Move™. Na temelju ulaznih podataka izrađeni su volumen podinskih vapnenaca, ploha paleoreljefa, volumeni ležišta boksita, krovinske plohe i volumeni I. i II. produktivnog sloja. Interpretacija je uglavnom temeljena na podacima dobivenih iz bušotina te ispravljena novije prikupljenim podacima uglavnom iz [11]. Za izrade ploha najbolje se pokazao *Ordinary Kriging* te su s njim dobivene najmanje anomalije koje su bile vezane za interpolaciju točkastih podataka.

Prilikom izrade 3D geološkog modela ležišta boksita i AG-K pojavile su se određene anomalije koje nisu odgovarale realnoj geološkoj situaciji u istražnom prostoru te je načinjena reinterpretacija ploha. Sve anomalije očitovale su se u preplitko i ponekad preduboko određenim vrijednostima dubina ploha na pojedinim bušotinama za što postoji više razloga. Anomalije kod modela plohe paleoreljefa vjerojatno su uzrokovane preplitko ili ponekad preduboko određenom podinom ležištima boksita prilikom bušenja. I. produktivni sloj breča mjestimično je izgrađen od klasta podinskih vapnenaca metarskih dimenzija (**Slika 7**), stoga je pri interpretaciji jezgre bilo teško odrediti točnu granicu vapnenaca i breča pa je granica ponekad određena preplitko. Karbonatne breče I. produktivnog sloja ponekad blizu granice s podinskim vapnencima znaju izgledati vrlo slično podinskim vapnencima pa moguće da je granica na nekim bušotinama postavljena preduboko.

Plohe produktivnih slojeva I i II također su pokazivale odstupanja, koja su bila izraženija kod primarno dobivene plohe II. produktivnog sloja. Objašnjenja ovih odstupanja pronalaze se u paleookolišnim uvjetima taloženja, odnosno breče II. produktivnog sloja karakterizirane su učestalom lateralnom izmjenom u kalkarenite i lapore i obratno. Ovakva situacija predstavlja problem pri određivanju točne dubine krovine II. produktivnog sloja jer se na pojedinim bušotinama, na dubinama na kojima se očekuje krovina, pojavljuje kalkarenit ili lapor. Lateralne izmjene su toliko česte da se dubine krovine na susjednim bušotinama razlikuju i do 10 m. Kod breča I. produktivnog sloja lateralne izmjene litofacijesa nisu toliko učestale, što objašnjava manji broj anomalija. Konačne plohe produktivnih slojeva dobivene su reinterpretacijom dubina odnosnih i susjednih bušotina, čime su dobivene realnije plohe. Preciznija reinterpretacija se može dobiti ukoliko se u program unesu i podaci o dubinama krovine kalkarenita i lapora, odnosno izradom ploha kalkarenita i ploha lapora. Time bi se dobio 3D litofacijesni model koji bi prikazivao izmjene breča, lapora i kalkarenita u prostoru, na temelju čega su moguće i sedimentološke analize.

Određene poteškoće pojavile su se i kod izrade volumena litoloških jedinica. Volumeni boksitnih tijela uglavnom odgovaraju negativnim anomalijama u paleoreljefu. Međutim, ostala je upitna geometrija boksitnih tijela. Pojedine modelirane plohe imaju nerealno uglate rubove, što ne odgovara realnoj geološkoj situaciji u kojoj krški boksiti ispunjavaju depresije u karbonatima. Ovakvi oblici su dobiveni zbog nedostatka okolnih bušotinskih podataka te je u idućoj fazi istraživanja potrebno osmisliti metodu za realnije prikazivanje krovinskih ploha ležišta boksita.

Unatoč navedenim poteškoćama pri modeliranju eksploatacijskog polja, izrađeni 3D geološki model jasno prikazuje geometriju pojedinih ležišta. Nadalje, geološka karta i geološki profili poslužili su za kontrolu pri izradi modela – glavni rasjedi, litološke jedinice i podzemni rudarski radovi u modelu odgovaraju onima na geološkoj karti i profilima, čime se može potvrditi da izrađeni 3D geološki model realno prikazuje situaciju u podzemlju, a shodno tome predstavlja podlogu za daljnja istraživanja.

8. ZAKLJUČAK

Istraživanja provedena zadnjih godina u eksploatacijskom prostoru boksita *Crvene stijene* kod Jajca pokazala su da se u naslagama u krovini ležišta boksita nalazi vrlo vrijedan arhitektonsko-građevni kamen. Ležišta AG-K predstavljena su krupnozrnatim karbonatnim brečama u dva produktivna intervala; I. produktivni interval (Orso Rosso) i II. produktivni interval (Orso Grigio). Za razumijevanje geometrije ležišta AG-K bilo je potrebno osmisliti metodologiju i izraditi 3D geološki model eksploatacijskog polja *Crvene stijene*. Izrađeni model mora biti interaktivan, odnosno mora omogućiti nadopunjavanje novoprikupljenim podacima. Desetljeća istraživanja i eksploatacije boksita te nekoliko zadnjih godina istraživanja AG-K rezultirali su brojnim geološkim podacima koji su objedinjeni i uključeni kao ulazni podaci za izradu 3D geološkog modela.

Izrađeni 3D geološki model ležišta boksita i A-G kamena u lokalitetu *Crvene stijene* omogućio je detaljniji uvid u geometriju ležišta te predstavlja podlogu za daljnje istraživačke radove. Određen je optimalni algoritam interpolacije ploha paleoreljefa i krovina I i II. produktivnog sloja, *Ordinary Kriging*. Utvrđeno je da dobiveni 3D geološki model približno odgovara stvarnoj geološkoj situaciji u podzemlju te se treba dalje nadopunjavati novim strukturnim podacima iz podzemnih rudarskih radova i zasjeka. Nadalje, obilni ulazni podaci omogućuju u daljnjim fazama istraživanja detaljnije litofacijesne modele kojima bi se prikazale lateralne izmjene breča, kalkarenita i lapora koje su izraženije kod II. produktivnog sloja. Time bi se omogućila detaljnija interpretacija taložnog okoliša koji je uvjetovao nastanak AG-K. Također, 3D model može poslužiti kao podloga za daljnje proučavanje strukturnog sklopa ležišta, određivanje karaktera i veličine pomaka po pojedinim rasjedima, što će biti lakše kada se detaljno kartiraju svi podzemni rudarski radovi.

S napredovanjem eksploatacije AG-K, geološkim kartiranjem novootvorenih zasjeka te kartiranjem podzemnih rudarskih radova dobiveni 3D model bi se stalno nadograđivao novim podacima te bi predstavljao trenutno stanje ležišta AG-K *Crvene stijene*. To će uvelike koristiti pri planiranju dinamike i načina eksploatacije arhitektonsko-građevnog kamena, što daje najveću važnost 3D geološkom modelu.

LITERATURA

Objavljeni radovi:

[1] DRAGIČEVIĆ, I. (1981): Geološki odnosi u boksitonosnom području Jajca. Magistarski rad. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.

[2] DRAGIČEVIĆ, I. (1987): Paleogeografska evolucija rubnog dijela mezozojske karbonatne platforme Dinarida između Vrbasa i Bosne. Disertacija. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.

[3] FALLARA, F., LEGAULT, M., RABEAU, O. (2006): 3-D integrated geological modeling in the Abitibi subprovince (Quebec, Canada): techniques and applications. Exploration and Mining Geology 15 (2), 27-41.

[4] GALIĆ, I.,KRASIĆ, D. & DRAGIČEVIĆ, I. (2015): Evaluation of research in bauxite-bearing area at the „Crvene stijene“ locality with emphasis on exploitation of the associated deposits. Geologia Croatica, 68/3, 225-236, Zagreb.

[5] KLJAJIĆ, M. (1986): Utjecaj mehaničkih svojstava pratećih stijena i rude na metodu otkopavanja u jamama Poljane i Crvene stijene. Diplomski rad. Rudarsko- geološko-naftni fakultet, Zagreb.

[6] MARINKOVIĆ, R. & AHAC, A. (1979): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100000, list Jajce. Savezni geološki zavod, Beograd.

[7] MARINKOVIĆ, R. & ĐORĐEVIĆ, D. (1981): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000. Tumač za list Jajce L33–131.
[8] MIHALJEVIĆ, M. (2014): Izrada modela kontaktne plohe i podzemnih rudarskih prostorija na boksitonosnom području Crvene stijene. Završni rad. 26 p.p. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

[9] PAPEŠ, J. (1984): Geološka karta boksitonosnih terena Liskovice, Bešpelja, Seoca, Crvenih stijena i Poljana kod Jajca. Mjerilo 1:25 000. RO „Geoinženjering" – Sarajevo, OOUR Institut za geologiju. Sarajevo.

[10] TOMIČEVIĆ, K. (2014): Modeliranje podzemnih prostorija i izrada animacije u složenim geološkim stukturama na području Crvenih stijena. Diplomski rad. 42 p.p. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Stručni elaborati:

[11] DRAGIČEVIĆ, I. & VELIĆ, I. (2006): Litostratigrafski položaj ležišta boksita u području Bešpelja. Fond stručne dokumentacije GEOECO-ING d.o.o., Zagreb

[12] DRAGIČEVIĆ, I., GALIĆ, I., PAVIČIĆ, I. & DEKLJAK, G. (2015): Elaborat o rezervama arhitektonsko-građevnog kamena u istražnom prostoru „Crvene stijene". Fond stručne dokumentacije RB Jajce, Jajce, BiH.

[13] FOND STRUČNE DOKUMENTACIJE RB JAJCE: BAZA LITOLOŠKIH STUPOVA BUŠOTINA. Rudnici boksita Jajce. Jajce, BiH.

Internetski izvori:

[14] GOOGLE EARTH SATELITSKI SNIMAK PODRUČJA CRVENE STIJENE. 20.4.2016

ISPITIVANJE OTPORNOSTI NA EROZIJSKO TROŠENJE TVRDIH PREVLAKA PROIZVEDENIH PACVD POSTUPKOM

EROSION WEAR TESTING OF HARD COATINGS PRODUCED BY PACVD PROCESS

Jurica Jačan, Darko Landek

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

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

U radu je opisano erozijsko trošenje tvrdih prevlaka na visokolegiranim alatnim čelicima za hladni rad Böhler K110 i K390 MC. Tvrde prevlake TiN/TiCN i TiN/TiBN su proizvedene plazmom potpomognutim kemijskim prevlačenjem iz parne faze (PACVD). Određena je debljina prevlaka kalotestom, ispitana je adhezivnost prevlaka Rockwellovom metodom utiskivanja indentora te su također prikazani i rezultati hrapavosti površina. Ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje provedeno je određivanjem gubitka mase nakon 30 i 60 minuta trošenja u mlazu suhog pijeska. Trošene površine su analizirane svjetlosnom i skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Ispitivanja su pokazala bolju erozijsku otpornost prevučenih uzoraka u odnosu na neprevučene s velikim utjecajem adhezivnosti i debljine prevlaka na rezultate ispitivanja.

Ključne riječi: *PACVD, erozijsko trošenje, TiN/TiCN, TiN/TiBN.*

Abstract

In this paper erosive wear of hard coatings, deposited on the high-alloyed tool steels for cold work Böhler K110 and K390 MC, is described. Hard coatings TiN/TiCN and TiN/TiBN were produced by the plasma assisted chemical vapour deposition (PACVD). The tickness of the coatings is determined by the ball indentation test, adhesion of the coatings is tested by the Rockwell-C indentation test, and the results of the surface roughness are shown as well. Erosion resistance test were carried out, and the mass loss after 30, and 60 minutes of wear in the dry sand stream is determined. Worn surfaces were analysed by a light and scanning electron microscope. Tests showed higher erosion resistance of the coated samples in relation to non-coated samples, with high influence of the adhesion and coating thickness on the test results.

Keywords: *PACVD, erosive wear, TiN/TiCN, TiN/TiBN.*

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

1. UVOD

Postupci prevlačenja u parnoj fazi u posljednje vrijeme doživljavaju veoma intenzivan razvoj i primjenu, prije svega kako bi produljili vijek trajanja i otpornost na trošenje alatnih materijala nanošenjem triboloških prevlaka. Tvrde tribološke prevlake, nanesene na alatne materijale, omogućavaju veće brzine rezanja prilikom postupka obrade odvajanjem čestica, mogu značajno smanjiti troškove izrade i održavanja alatnih materijala, zbog čega treba voditi računa o što kvalitetnijoj provedbi postupka prevlačenja. Postupci plazmatski potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (engl. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*, PACVD postupak) obuhvaćaju elemente postupka karakteristične za CVD i PVD postupke što omogućuje sniženje temperature postupka u području između 450°C do 650 °C. Time se proširuje primjena i na visokolegirane alatne čelike za hladni rad koji se popuštaju na temperaturama do 450°C [1]. U radu se istražuje utjecaj PACVD prevlačenja na hrapavost površine, prionjivost (adhezivnost) prevlaka i njihova otpornost na erozijsko trošenje česticama pijeska pri udarnom kutu od 90° [2]. U istraživanjem su obuhvaćene višeslojne prevlake TiN/TiCN i TiN/TiBN nanešene na površinu visokolegiranih alatnih čelika za hladni rad.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Ispitivanja harapavosti površine, prionjivosti prevlaka i otpornosti na erozijsko trošenje su provedena na slijedećim alatnim čelicima za hladni rad:

- **Böhler K390 MICROCLEAN –** uzorci oznake **C**
- **X155CrVMo12-1 (Böhler K110)** – uzorci oznake **D**

Čelik Böhler K110 (uzorci oznake „D“) je proizveden konvencionalnim postupkom, dok je čelik Böhler K390 MC (uzorci oznake „C“) proizveden postupkom metalurgije praha s veoma fino raspoređenim i homogenim karbidima u mikrostrukturi. Ispitivani alatni čelici su prije PACVD prevlačenja toplinski obrađeni kaljenjem i popuštanjem. Popuštanje je provedeno dva puta na temperaturi 500°C, kako bi se dobila dovoljno tvrda podloga za nanošenje tvrdih PACVD slojeva. Ispitana su sljedeća stanja površine:

- 0 ... neprevučeni uzorci (kaljeni i popušteni)
- 2 ....uzorci s PACVD prevlakom TiN/TiCN (500°C/10h)
- 3 .... uzorci s PACVD prevlakom TiN/TiBN (500°C/11h)

Za ispitivanje otpornosti na eroziju kao erodent je primjenjen kremeni pijesak oznake KEMA B35 veličine 0,063 – 0,355 mm. Parametri erozijskog ispitivanja bili su slijedeći:

- Broj okretaja Brzina okretanja uzorka: 1440 okr/min,
- Obodna brzina uzorka u trenutku udara u mlaz pjeska: 24,265 m/s,
- Trajanje ispitivanja: 60 min (interval 30 min),
- Protok čestica erodenta: 3,0 g/s,
- Kut udara erodenta na površinu uzorka: 90°.

Tijekom erozijskog ispitivanja određen je gubitak mase ispitnog uzorka nakon 30 min i 60 min trošenja. Istrošena površina analizirana je svjetlosnom mikroskopijom i pretražnim elektronskim mikroskopom (TESCAN VEGA 5136MM).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Ispitivanje hrapavosti površine

Ispitivanje hrapavosti površina provedeno je na uređajima *Perthometer S85, Feinprüf Perthen GmbH* za uzorke oznake D i *Surface Roughness Tester TR 200/210/220* za uzorke oznake C. Rezultati ispitivanja parametara hrapavosti R_a i R_z prikazani su u tablicama 1 i 2.

Tablica 1. Srednje vrijednosti parametara hrapavosti $\bar{R}_a$ i $\bar{\bar{R}}_z$ na uzorcima skupine C izmjerene na uređaju Surface Roughness Tester TR 200/210/220 [6]

Uzorak	$\bar{R}_a$, [µm]	$\bar{\bar{R}}_z$, [µm]
Uzorak C0	0,134±0,022	0,734±0,107
Uzorak C2	0,036±0,003	0,248±0,044
Uzorak C3	0,048±0,007	0,360±0,051

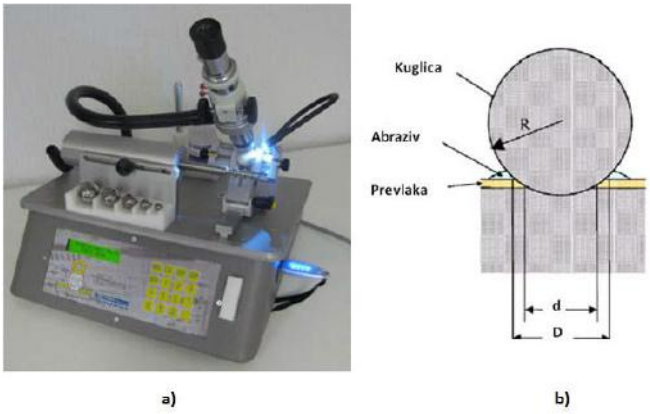
Tablica 2. Srednje vrijednosti parametara hrapavosti $\bar{R}_a$ i $\bar{\bar{R}}_z$ na uzorcima skupine D izmjerene na uređaju Perthometer S85 [6]

Uzorak	$\bar{R}_a$, [µm]	$\bar{\bar{R}}_z$, [µm]
Uzorak D0	0,063±0,004	0,631±0,064
Uzorak D2	0,064±0,02	0,835±0,314
Uzorak D3	0,063±0,016	0,611±0,064

Iz rezultata ispitivanja hrapavosti uočava se djelovanje postupka PACVD prevlačenja na smanjenje parametara hrapavosti kod čelika Böhler K390 MC. Kod čelika K110 parametri hrapavosti ostali su praktički nepromijenjeni nakon PACVD prevlačenja, bez obzira na vrstu prevlake. Čelik Böhler K390 MC proizveden je metalurgijom praška te u svojoj mikrostrukturi posjeduje vrlo sitne i ravnomjerno raspoređene karbide. Prisustvo sitnih karbida otežavalo je poliranje površine uzoraka, budući da su se isti mehanički izvlačili iz matrice i dodatno mikrobrazdali površinu uzoraka (R_a=0,134 µm). Nasuprot toga klasično proizveden čelik K110 posjeduje relativno velike karbide u mikrostrukturi i nešto bolju sposobnost poliranja (R_a=0,063 µm). od čelika K390 MC. Navedeni utjecaj hrapavosti površine na topografiju PACVD prevlaka još nije u potpunosti istražen. Iz rezultata navedenih u tablicama 1 i 2 čini se da se na površina uzorka od čelika Böhler K390 MC tijekom PACVD prevlačenja primarno pojavio proces zapunjavanja mikro dolova i mikro udubina PACVD prevlakom, dok je kod čelika Böhler K110 nastao ravnomjeran rast PACVD prevlake na relativno glatkoj podlozi.

3.2. Ispitivanje debljine prevlaka

U provedenim istraživanjimaje određena debljina ukupne prevlake (potporni sloj i prevlaka) metodom utiskivanja kuglice (kalotestom) prema normi ISO EN 1071. Utiskivanjem rotirajuće kuglice od kaljenog čelika na uzorku ostaje trag trošenja (slika 1). Određivanje promjera traga trošenja provedena je na svjetlosnom mikroskopu. Na slici 1a. je prikazan uređaj na kojem se provelo ispitivanje debljine prevlake, a na slici 1b. je shematski prikaz ispitivanja s vrijednostima koje su primijenjene za određivanje debljine prevlake.



Slika 1. Mjerenje debljine prevlake kalotestom:

a) uređaj za mjerenje debljine prevlake,

b) shematski prikaz ispitivanja [3]

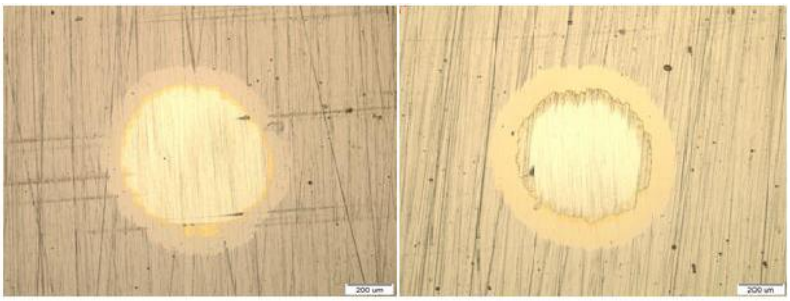
Nakon mjerenja otiska na svjetlosnom mikroskopu, debljina prevlake se računa prema sljedećem izrazu:

$$E = \frac{D^2 - d^2}{8R} \tag{1}$$

Gdje je:

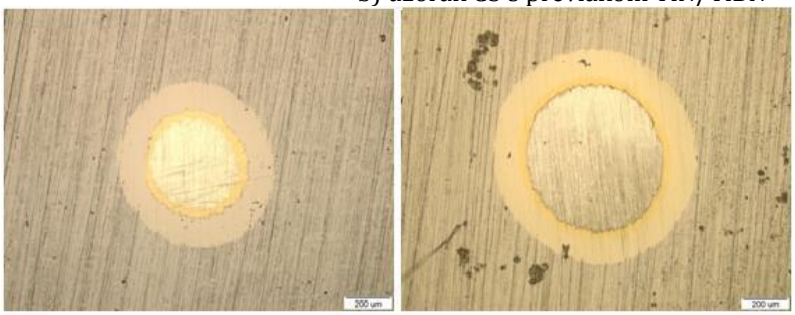
- E – debljina prevlake,
- D – vanjski promjer otiska,
- d - unutarnji promjer otiska,
- R – polumjer kuglice

Tragovi trošenja prevlaka na mjestu određivanja debljine prevlake kalotestom za prevlake na čeliku Böhler K390 MC prikazani su na slici 2. Na slici 3 prikazani su tragovi nakon kalotesta obavljenog na prevučenim uzorcima od čelika Böhler K110. Vrijednosti debljina PACVD prevlaka navedene su u tablici 3.



a) b)

Slika 2. Trag trošenja na čeliku Böhler K390 MC snimljen na svjetlosnom mikroskopu nakon ispitivanja debljine PACVD prevlaka kalotestom: a) uzorak C2 s prevlakom TiN/TiCN, b) uzorak C3 s prevlakom TiN/TiBN



a) b)

Slika 3. Trag trošenja na čeliku K110 snimljen na svjetlosnom mikroskopu nakon ispitivanja debljine PACVD prevlaka kalotestom: a) uzorak D2 s prevlakom TiN/TiCN, b) uzorak D3 s prevlakom TiN/TiBN

Tablica 3. Debljina PACVD prevlaka na uzorcima C2, C3, D2 i D3,

	Uzorak C2	Uzorak C3	Uzorak D2	Uzorak D3
	TiN/TiCN prevlaka	TiN/TiBN prevlaka	TiN/TiCN prevlaka	TiN/TiBN prevlaka
Debljina sloja [µm]	3,47±0,48	3,88±0,71	4,28±0,54	4,79±0,21

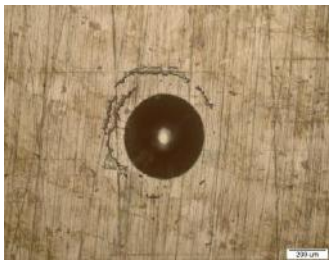
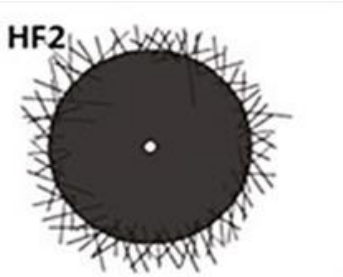
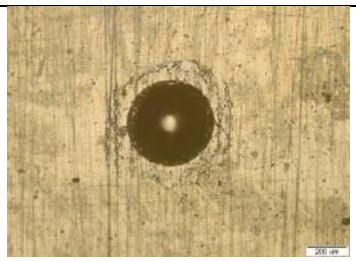
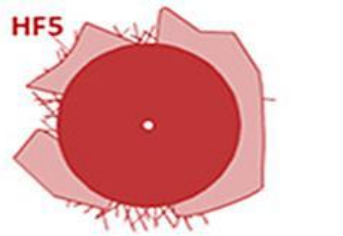
Iz rezultata navedenih u tablici 3 uočava se veća debljina slojeva prevučenih na čeliku Böhler K110 (uzorci D2 i D3), u odnosu na čelik Böhler K390 MC, premda su prevlačeni s nakon iste završne obrade površine i s istim parametrima PACVD postupka Navedeno odstupanje se može objasniti razlikama u kemijskom sastavu podloge, odnosno utjecajem legirnih elemenata u ispitivanim čelicima na brzinu rasta i debljinu prevlake.

3.3. Ispitivanje prionjivosti prevlaka

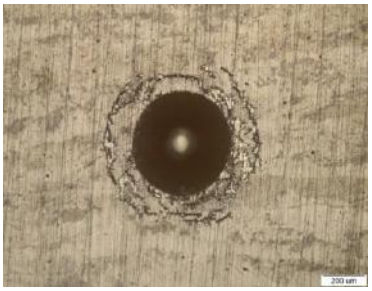
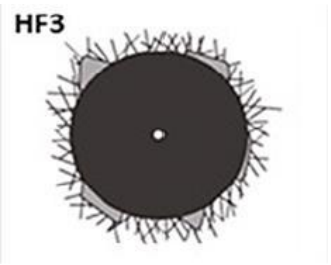
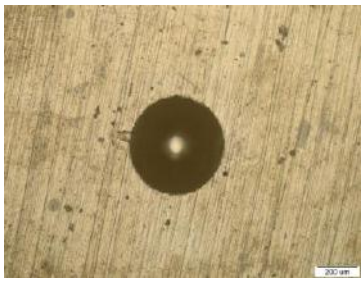
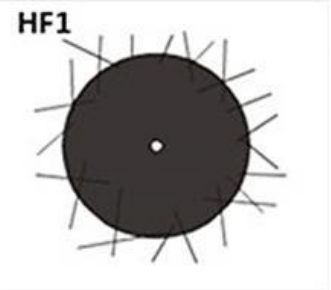
Ispitivanje adhezivnosti prevlaka provedeno je utiskivanjem Rockwell C indentora prema metodi VDI 3198. Djelovanjem dijamantnog indentora na površinu prevlake ~~dolazi~~ nastaju velika smična naprezanja na mjestu dodira te dolazi do probijanja, plastične deformacije i pucanja prevlake. Prevlake s dobrom prionjivosti (adhezivnosti) djelovanjem smičnih naprezanja plastično se deformiraju, dok se one sa slabom prionjivošću ljušte i delaminiraju oko mjesta utiskivanja indentora [4, 5].

Adhezivnost prevlake je ispitana na sva četiri prevučena uzorka (D2, D3, C2, C3) s po 6 otisaka na svakom uzorku (tablice 4, 5).

Tablica 4. Tragovi indentora nakon ispitivanja adhezivnosti prevlake na površini uzoraka C2 s TiN/TiCN prevlakom i uzoraka C3 s TiN/TiBN prevlakom na čeliku Böhler K390

Oznaka čelika	Vrsta prevlake	Snimljene površine	Ocjena kvalitete
Böhler K390MC (C)	TiN/TiCN (uzorak C2)		
	TiN/TiBN (uzorak C3)		

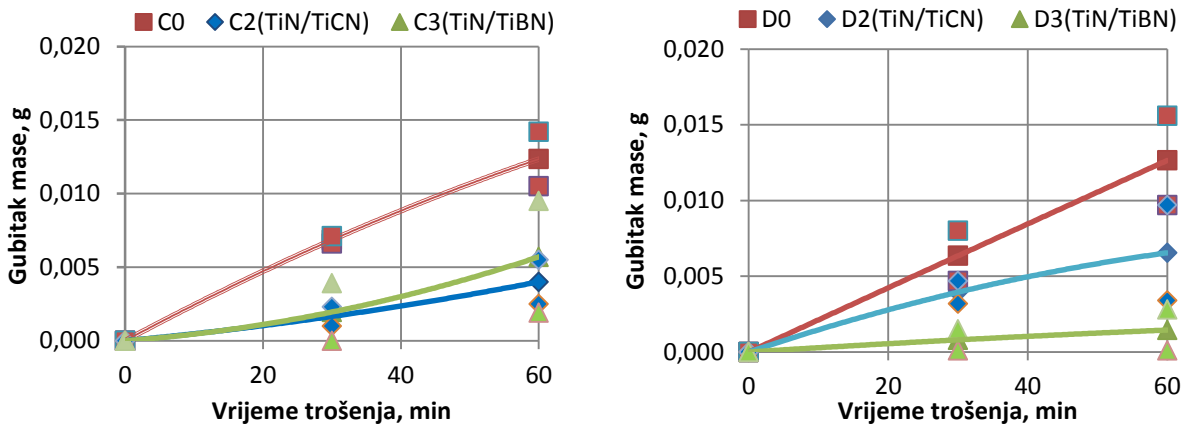
Tablica 5. Tragovi indentora nakon ispitivanja adhezivnosti prevlake na površini uzoraka D2 s TiN/TiCN prevlakom i uzoraka D3 s TiN/TiBN prevlakom na čeliku Böhler K110

Oznaka čelika	Vrsta prevlake	Snimljene površine	Ocjena kvalitete
Böhler K110 (D)	TiN/TiCN (uzorak D2)		
	TiN/TiBN (uzorak D3)		

Iz primjera otisaka indentora s pripadajućim ocjenama kvalitete prionjivosti prevlake u tablicama 4 i 5 uočava se prihvatljiva prionjivost višeslojne gradijentne prevlake TiN/TiCN na podlozi oba čelika (Böhler K390 MC, Böhler K110), dok je prionjivost višeslojne prevlake TiN/TiBN izvrsna na čelika K110 i slaba (praktički neprihvatljiva) na čeliku Böhler K390 MC.

3.4. Gubitak mase erozijskim trošenjem

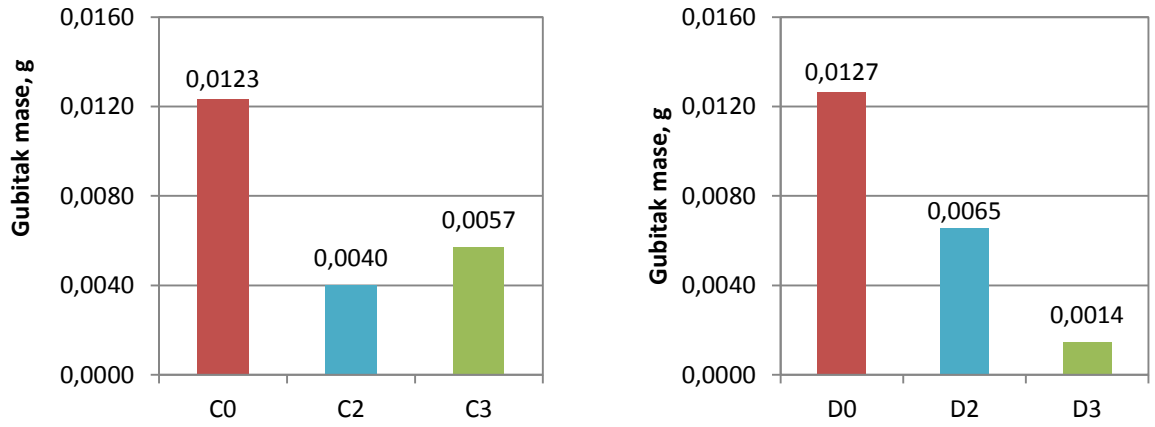
Na slici 4 prikazan je gubitak mase ispitnih uzoraka tijekom 60 min erozijskog ispitivanja. Na slici 5 prikazan je gubitak mase nakon 60 min erozijskog trošenja. Kod oba čelika se uočava da se neprevučeni uzorci troše vrlo brzo u praktički linearnoj ovisnosti o trajanju trošenja, dok ispitni uzorci s PACVD prevlaka pokazuju nelinearanu ovisnost gubitka mase o trajanju trošenja.



a) **b)**

Slika 4. Gubitak mase tijekom erozijskog trošenja ispitnih uzoraka od čelika:

a) Böhler K390 MC , b) Böhler K110



a) **b)**

Slika 5. Gubitak mase nakon 60 min erozijskog trošenja uzoraka od čelika:

a) Böhler K390 MC , b) Böhler K110

Iz slika 4 i 5 se uočava značajno povećanje otpornosti na trošenje prevučenih uzoraka u odnosu na neprevučene na oba ispitivana čelika. Iz detaljnije analiza gubitka mase ispitnih uzorka može se zaključiti sljedeće:

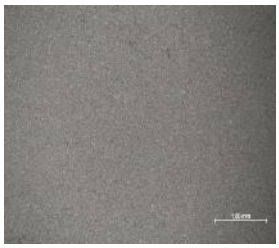
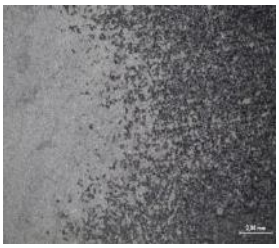
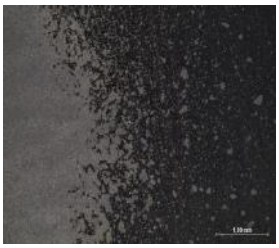
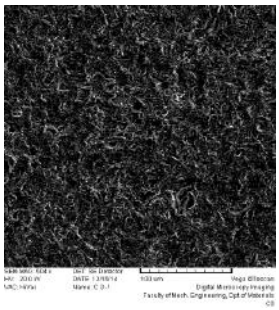
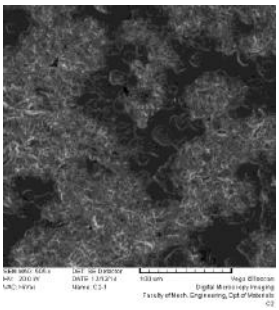
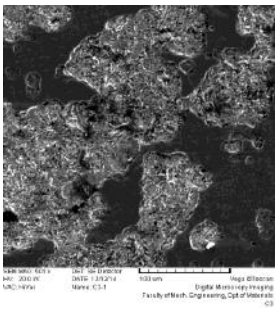
- Neprevučena površina uzoraka od čelika Böhler K390 MC (uzorci C0) pokazuje značajno veći gubitak mase od prevučenih površina uzoraka C2 i C3.
- Neprevučeni uzorci od čelika Böhler K390 MC (C0) pokazali su sličan gubitak mase u usporedbi s neprevučenim uzorcima od čelika K110 (uzorci D0).
- Uzorci od čelika Böhler K390 MC prevučeni TiN/TiCN prevlakom (uzorci C2) pokazuju 2,1 puta manji gubitak mase od neprevučenih uzoraka (C0).
- Uzorci od čelika Böhler K390 MC prevučeni TiN/TiBN prevlakom (uzorci C3) pokazuju 1,2 puta manji gubitak mase od neprevučenih uzoraka (C0).
- Neprevučena površina uzoraka od čelika Böhler K110 (uzorci D0) pokazuje značajno veći gubitak mase od prevučenih površina uzoraka D2 i D3.
- Uzorci od čelika Böhler K110 prevučeni TiN/TiCN prevlakom (uzorci D2) pokazuju 0,95 puta manji gubitak mase od neprevučenih uzoraka (D0).
- Uzorci od čelika Böhler K110 prevučeni TiN/TiBN prevlakom (uzorci D3) pokazuju 8,1 puta manji gubitak mase od neprevučenih uzoraka (D0).

Iz navedenog slijedi da je na uzorcima od čelika Böhler K110 prevlaka TiN/TiCN pokazala nešto slabiju otpornost na erozijsko trošenje u odnosu na prevlaku TiN/TiBN. Kod čelika Böhler K390 MC trošenje obje ispitivane prevlake je podjednako. Ne bih se složio…postoji razlika u gubitku mase. Prevlaka TiN/TiCN se manje trošila

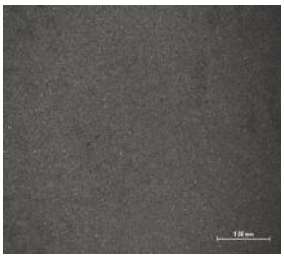
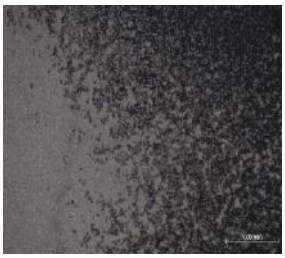
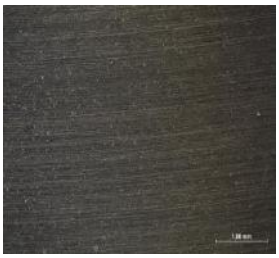
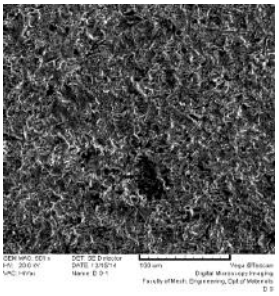
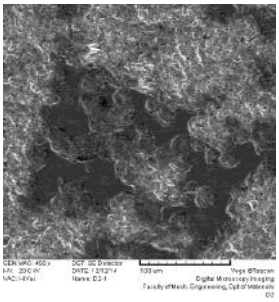
3.5. Analiza trošenih površina

Izgled trošenih površina snimljen na stereomikroskopu i SEM-u prikazan je u tablicama 6 i 7. Iz izgleda istrošenih površina na slikama u tablici 6 i 7 jasno su vidljivi duboki krateri, brazde i nakupine materijala u na površini uzoraka C0 i D0. Uzorci C2, slično kao i uzorci D2 imaju veliki broj plitkih kratera. Kod uzoraka C3 prisutan je velik broj dubokih kratera trošenja s delaminacijom površine uz rub traga trošenja. Na površini uzoraka D2 vidljivi su duboki krateri nastali trošenjem velikog dijela površine. Krateri su raspoređeni oko prevlake koja se još uvijek relativno dobro drži uz površinu uzorka D2. Uzorci D3 pokazuju također dobru otpornost na erozijsko trošenje sa samo par izoliranih otočića trošenja na mjestima intenzivnih udaraca zrnaca pjeska. Izgled istrošene površine kod oba ispitivana čelika potvrđuje otpornost na erozijsko trošenje utvrđenu mjerenjem gubitka mase.

Tablica 6. Izgled trošene površine uzoraka od čelika Böhler K390 MC (uzorci: C0, C2, C3)

	Oznaka uzorka		
	C0	C2	C3
Svjetlosni mikroskop			
SEM			

Tablica 7. Izgled trošene površine uzoraka od čelika Böhler K110 (uzorci: D0, D2, D3)

	Oznaka uzorka		
	D0	D2	D3
Svjetlosni mikroskop			
SEM			

4. ZAKLJUČAK

U svrhu povećanja otpornosti na erozijsko trošenje, visokolegirani alatni čelici za hladni rad oznake Böhler K110 i K390 MC prevučeni su prevlakama TiN/TiCN i TiN/TiBN postupkom PACVD. U radu su istažena svojstsva površinskih slojeva i njihova otpornost na erozijsko trošenje mlazom suhog pijeska. Na temelju provedenih istraživanja zaključuje se sljedeće:

- Neprevučeni uzorci čelika Böhler K390 MC pokazuju sličan gubitak mase nakon 60 minuta erozijskog trošenja kao i neprevučeni uzorci čelika K110.
- Oba ispitivana čelika (K110 i K390 MC) pokazala su se prikladnim za prevlačenje PACVD prevlakama.
- Adhezivnost TiN/TiCN prevlake je bolja od prevlake TiN/TiBN na čeliku Böhler K390 MC. Nasuprot tome, prevlaka TiN/TiBN pokazala se bolje prionjivom od prevlake TiN/TiCN na čeliku K110.
- Prevlaka TiN/TiBN pokazuje niže vrijednosti parametara hrapavosti R_a i R_z kod čelika Böhler K110 u odnosu na TiN/TiCN prevlaku. Kod čelika Böhler K390 MC vrijednosti parametara hrapavosti R_a i R_z su niže kod prevlake TiN/TiCN u odnosu na TiN/TiBN prevlaku.
- Najbolja otpornost na erozijsko trošenje postignuta je nakon višeslojnog prevlačenja čelika Böhler K110 prevlakom PACVD TiN/TiBN. Navedena prevlaka ima čak 8,1 puta manji gubitak mase u odnosu na neprevučene uzorke čelika K110. Ispitni uzorci prevučeni višeslojnom prevlakom PACVD TiN/TiCN na oba ispitana čelika kao i prevlaka TiN/TiBN na čeliku Böhler K390 MC pokazuju značajno manji gubitak mase (oko 1 do 2 puta) u odnosu na neprevučene uzorke, ali ipak ne tako dobru otpornost na erozijsko trošenje kao prevlaka TiN/TiBN na čeliku K110.

U cilju povećanja otpornosti na trošenje i povećanja adhezivnosti prevlaka u specifičnim eksploatacijskim uvjetima, daljnja istraživanja će se usmjeriti na traženje optimalne kombinacije parametara PACVD postupka za određenu podlogu.

LITERATURA

[1] M. Stupnišek, B. Matijević, Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala, Zbornik radova znanstveno stručnog skupa s međunarodnim učešćem, pp 53-62 Zagreb, (2000.)

[2] I. Kleis, P. Kulu, Solid Particle Erosion, Springer, Ehitajate tee 5, Tallinn University of Technology, Estonia, (2008.)

[3] D. Landek, Karakerizacija površinskih slojeva I, Autorizirane vježbe, FSB, Zagreb, 2015.

[4] S. Kovačić, Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad, Doktorski rad, FSB, Zagreb, (2015.)

[5] N. Vidakis, A. Antoniadis, N. Bilalis, The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds, Journal of Materials Processing Technology, no. 143-144, pp. 481-485, (2003.)

[6] A. Balaton, Ispitivanje utjecaja prevlačenja PACVD postupkom na promjenu površinske hrapavosti i topografije površine, Završni rad, FSB, Zagreb, (2015.)

MAGNETIC MEMEORY (MM) ANALYSIS IN TRIBOLOGICAL PROBLEMS

Janusz Juraszek

University of Bielsko-Biała, Civil Enginnering Dep. Willowa 2 Str., Bielsko-Biała, Poland

Scientific paper / Znanstveni članak

Abstract

It is widely recognised that apart from scuffing, rolling contact fatigue (RCF), cone pitting is one of the most predominant failure types in highly loaded non-conformal friction joints. The fatigue life of machine parts depends on many factors that can be divided into three groups: design, technology and operating conditions. The main factors influencing pitting are material properties, the geometry of the tribosystem, surface finish, dimensional precision, and working conditions as well as the physicochemical properties of the lubricant.

The aim of this paper is to present the experimental method for determining stress concentrate zone Elements of machines and structures are subject to a natural process of degradation as a result of use as well as environmental conditions in which they are placed, which leads to wear and ultimately failure. In the light of the above, preventative methods are employed to maintain machines and structures, which to a large extent rely on periodic exchange of consumable parts As can be seen from research conducted by industrial plant maintenance services, for example, 34% of roller bearings are removed too early but circa 66% too late contributing to the development of serious faults. The cause of such state of things often lies in the lack of ability to evaluate the actual technical condition of the unit. Imperfections of the recent diagnostic methods cause continual development of the research methods of non-destructive diagnostics. In order to carry out the diagnostic activities it is necessary to conduct analysis of the specific unit as well as the signals received from the unit. In the recent years considerable increase in the interest in non destructive diagnostics of units has been noticed, which assess the current technical condition of the tested unit against failure occurrence or destruction of the very object. However, we should strive to limit them as much as possible by introducing new diagnostic methods. One of such methods is the metal magnetic memory method. It is crucial to detect the critical or strained areas, that is, areas with dense concentration of stress well in advance, which provides time for necessary action and helps avoiding major economical and human losses.

***Keywords**: magnetic memory method, rolling contact fatigue, stress concetration*

Corresponding author: Janusz Juraszek, janusz.juraszek@o2.pl

1. MATERIAL AND METHOD - CONE PITTING

The area of the examination concernes the application of Magnetic Memory Method (MMM) for detecting the phenomenon of pitting on the surface of especially prepared cones. Metal magnetic memory method [3-8] is a novel magnetic non-destructive testing (NDT) protocol which determines stress concentration stats according to a weak change of magnetic field at the region with stress concentration.
Pitting which is also known as pitting corrosion occurs in lubricated contact area and is mailnly caused by fatigue of the outer layer [10]. Pitting occurs in machine mechanisms in systems with direct contact with lubricating substance (roller bearings, gears, cam drives). The deterioration of outer layers causes creation of a pit where lubricating substance accommodates. The pit filled with smear is than exposed to load (e.g.: pressing the pit in the ball track of a bearing) which causes increase of pressure and enlarging the damage.

The process of pitting wear comprises of 3 phases:

- creation of microcracks under material fatigue
- crack wedging under pressuresed lubricant while rolling of the elements against each other.
- pulling out particles of material from the outer layer.

In order to carry out the task, dedicated workstation was developed made of non ferromagnetic material which enabled mounting the measuring detector in the stable position and embedding the examined cone on a rotary basis with marked scale necessary for conducting the measurement.

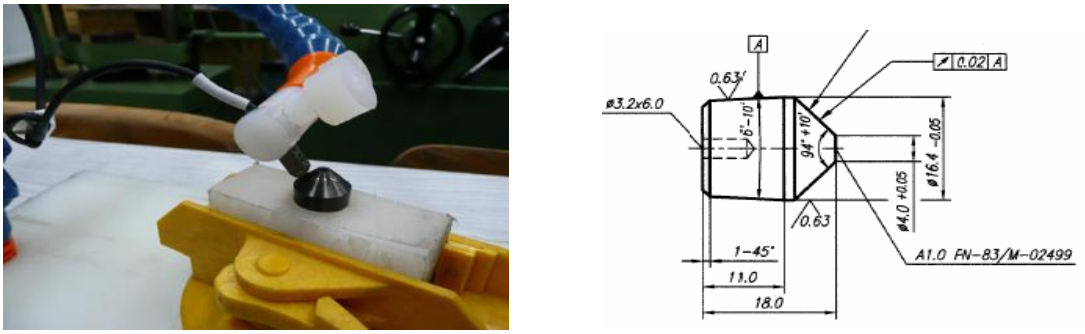


Fig. 1: Workstation for pitting phenomenon examination [left]; schema of the examined cone [right]

Special cones, with visible faults on their surfaces in the form of fractures pulled out of the outer layer, were obtained for examination.

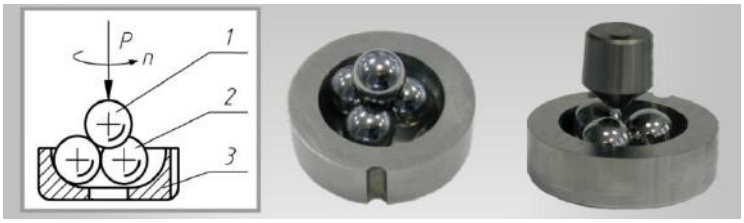


Fig. 2: T-03 four ball apparatus for surface fatigue examination (pitting)

2. RESULT OF PITTING EXPERIMENT

The cognitive objective of the dissertation was building a data base of magnetograms on the basis of experimental measurements of selected ferromagnetic structures. The first stage was a detailed review of literature related to the issue and selection of structures or their elements for examination. New structures elements were examined in the subsequent step. The reference elements were used to create reference magnetograms. Than, the selected elements were loaded as under operational conditions. For instance, the burnishing samples used in joints of pressure container end cap with its shell were subject to dynamic loading simulating the changes of stress in pressure vessels. Power line couplings were loaded with standard nominal force. Magnetogram data base was developed, for elements of structures after specified time of operation or after given stress applied. The research showed the unique feature of magnetic memory of ferromagnetic structures related to the structure changes under applied stress. The area of the examination concerned the application of MMM method for detecting the phenomenon of pitting on the surface of especially prepared cones. Fig.3 is a typical graph of surface magnetic field under different loading cycles. The gradients of standard compounds and especially their extereme values indicate the areas of stress concentration in which extraction of material from the surface of the tested cones can be noticed .

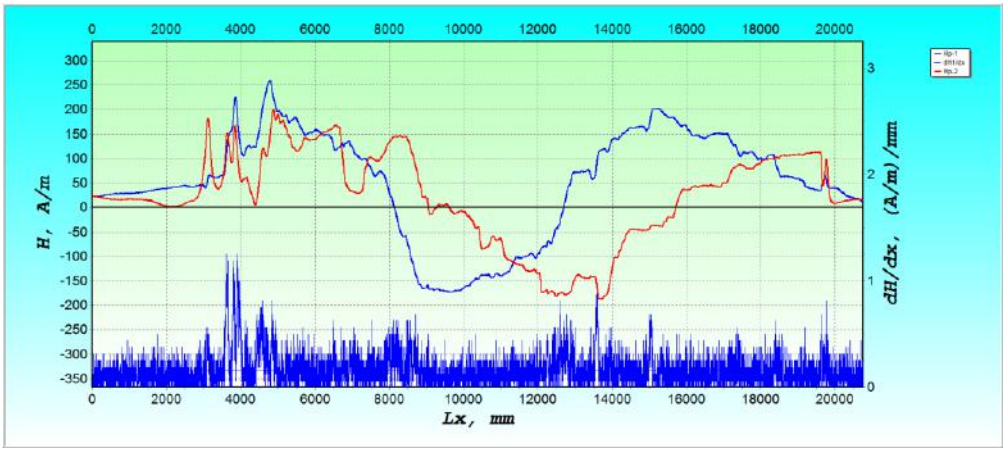


Fig. 3. Magnetogram of magnetic field intensity and gradient for cone track no 153

Below, tables 1 and 2 with results of X-ray diffraction measurements and MMM method for cone track no 153 and relation between tangent compound of magnetic field and stress from X-Ray diffraction.

Tab. 1: Results of cones stress level examination using X-ray diffraction method

Cone no.	50F	40F	153	156
Place of examination	Out of track	Out of track	Out of track	Out of track
σ_x [MPa]	-202 ±45	-198	-280	-205
Place of examination	On track	On track	On track	On track
σ_x [MPa]	-506±70	-355±55	-545	-496

Tab. 2: Summary of stress values determined by X-ray Diffraction and MMM method out of cone track no 153

No.	Measurement no.	$\frac{dH_p^t}{dx}$ (A/m)/mm	μ_r	α_i	E [MPa]	σ_{MMM} [MPa]	$\sigma_{dyfr.}$ [MPa]
1.	0	0,16	750	-0,1	$2,1\ e^5$	60	47
2.	500	0,30	850	-0,1	$2,1\ e^5$	100	93
3.	1000	0,34	850	-0,1	$2,1\ e^5$	113	95
4.	1500	0,24	900	-0,1	$2,1\ e^5$	76	62
5.	2000	0,34	970	-0,1	$2,1\ e^5$	99	92
6.	2500	0,25	900	-0,1	$2,1\ e^5$	79	73
7.	3000	0,36	880	-0,1	$2,1\ e^5$	116	106

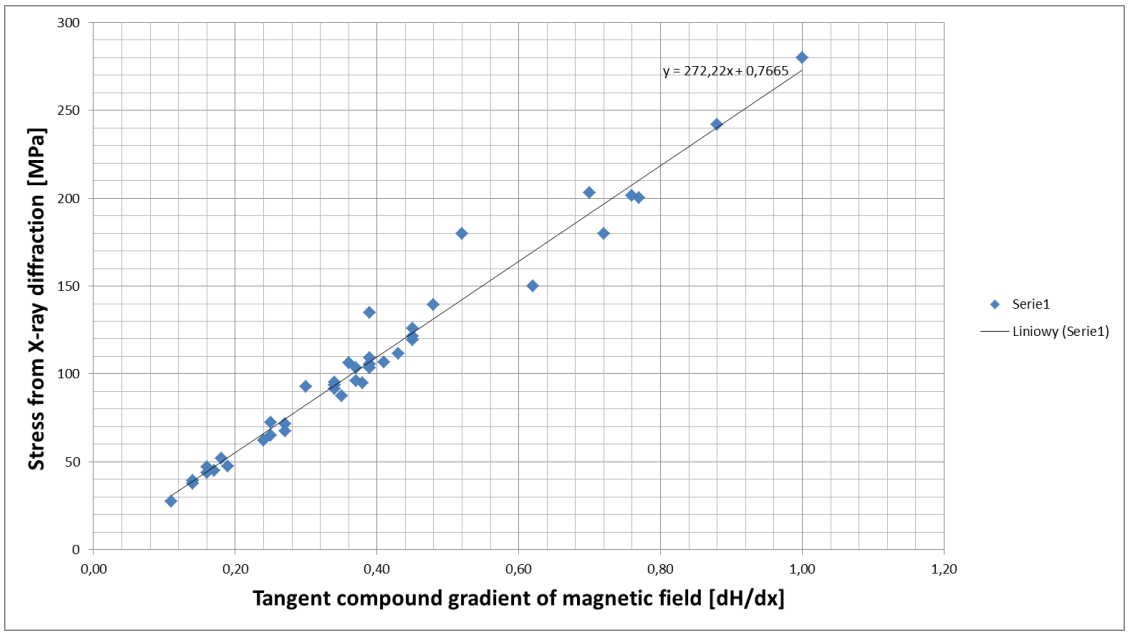


Fig. 4. Tangent compound gradient and stress from X-ray diffraction methodfor cone track no 153

3. MAGNETIC - STRESS RELATION

On the basis of significant number of examinations conducted by means of MMM and X-ray diffraction methods, a magnetic and stress relation was formed between magnetic field intensity tangent compound $\frac{dH_p^t}{dx}$ and stress status compound in x axis direction.

$$\sigma_i = \frac{1}{\mu_r} \cdot M_D^{\alpha_i} \cdot E_x \cdot \frac{dH_p^t}{dx} \quad (1)$$

where:

σi –stress for i- kind of examined surface in the direction x

μr -relative magnetic permeability of the medium depending on the magnetic field intensity level emitted by the examined material

MD – stress and magnetic constant

αi - coefficient dependent on kind of examined surface and alignment of crystallographic structure domains

welding 1

hardening -0,1

burnishing-0,5

Ex -Young module in direction x for the examined material

$\frac{dH_p^t}{dx}$ - gradient of magnetic field intensity tangent compound of the examined material in the direction of x axis.

In the dependence between $\frac{dH_p^t}{dx}$ and σx the influence of kind of material was taken into account by introduction of the Young module, magnetic permeability μr dependent on the kind of material and experimentally determined magnetic and stress coefficient. The coefficient is a new quantity enabling correlation between the magnetic quantities and structural quantities of a given object. The α coefficient unit id [(A*mm)/m].

4. SUMMARY

In this paper, an attempt of utilizing MMM method for fatigue evaluation of ferromagnetic samples is presented and was proved to be extraordinary effective on fatigue evaluation and fatigue life assessment of ferromagnetic material. The M-N curve derived from the experiment data can be clearly divided into three stages which are corresponding to three stages of fatigue process respectively. Furthermore, field examination are also carried out, in which magnetic field distribution of real train axles are measured and analyzed.

Than validation and calibration of magnetic examination were conducted by means of X-ray diffraction method, finite elements method and magnetic particle powder method.

The summary of vital issues presented in this article including unique solutions in the course of scientific research:

Metal Magnetic Memory research method related literature was reviewed. On the basis of the literature review it can be concluded that there are no data bases with magnetograms for new ferromagnetic structures constituting a reference level and structures already operated under loding.

Ferromagnetic structures data base of magnetograms was build as function of selected operational parameters.

Simulated examination was carried out for power line couplings by means of MMM.

Calibrating validation was conducted by means of X-ray diffraction method. The examination enabled building calibrated diagnostic tool which enabled linking the

selected magnetic quantity with the mechanical quantity in the form of stress. The tool takes into account, among other items, type of material and its magnetic parameters.

Empirical research was conducted by means of magnetic particle powder method. The examination confirmed locations of dangerous areas in the form of cracks, indicated by metal magnetic memory method.

Assessment of the level of stress in selected structure points on the basis of magnetic measurements dht/dx, dht/dt without the need of magnetising the whole structure was achieved.

REFERENCES

[1] Adamiec A., Juraszek A., Rams M., Zastosowanie MMM do badania wpływu obróbki cieplnej na poziom wytężenia dennic zbiorników ciśnieniowych, Mat. konf.: IV Międzynarodowa konferencja, Bezpieczeństwo pracy urządzeń transportowych w górnictwie, 5-7 listopada 2008, Ustroń.

[2] Adamiec M., Juraszek J., Rams M., Zastosowanie MMM do analizy stref koncentracji naprężeń po wytłoczeniu dennicy, Mat. konf.: IV Międzynarodowa konferencja, Bezpieczeństwo pracy urządzeń transportowych w górnictwie, 5-7 listopada 2008, Ustroń.

[3] Juraszek J., Grzywa A.: Praktyczne przykłady zastosowania metody magnetycznej pamięci metalu (MMPM). Monografia: Innowacyjność akademicka – nowe wyzwania dla nauki i przedsiębiorczości. Strona 51-77. 2012. ISBN 978-83-62292-50-9

[4] Juraszek J., Grzywa A.: Analiza odkształceń oraz naprężeń za pomocą metody FBG. Monografia: Bezpieczeństwo Pracy Urządzeń Transportowych w Górnictwie. Centrum Badań i Dozoru Górnictwa Podziemnego. Rozdział 26. 2012.

[5] Juraszek J., Grzywa A., Żurek R.: Badanie próbek krzyżowych Metodą Magnetycznej Pamięci Metalu oraz Cyfrowej Korelacji Obrazu. Zeszyty naukowe BOSMAL Bielsko-Biała, Bielsko-Biała – kwiecień – 2010

[6] Juraszek J., Grzywa A.: Badanie złączy spawanych Metodą Magnetycznej Pamięci Metalu (MMPM).V Międzynarodowa Konferencja bezpieczeństwa pracy urządzeń transportowych w górnictwie. Materiały konferencyjne. Ustroń – listopad – 2009

[7] Juraszek J., Grzywa A.: Wykorzystanie nieniszczącej Metody Magnetycznej Pamięci Metalu do badania bieżni łożysk tocznych silników spalinowych oraz łożysk wałów napędowych elektrowni wiatrowych.VI Międzynarodowa Konferencja bezpieczeństwa pracy urządzeń transportowych w górnictwie. Materiały konferencyjne. Ustroń – listopad – 2010

[8] Kawka A., Zastosowanie metody magnetycznej pamięci metalu do badania stanu zmienności naprężeń w cięgłach nośnych naczyń wyciągowych, Mat. konf.: IV Międzynarodowa konferencja, Bezpieczeństwo pracy urządzeń transportowych w górnictwie, 5-7 listopada 2008, Ustroń.

[9] Michalczewski R., Piekoszewski W.: A Method for the Assessment of the Rolling Contact Fatique of Modern Engineering Materials. TRANSACTIONS OF FAMENA XXXVI-4 (2012)

[10] Doyle J.: Modern Experimantal Stress Analysis. Wiley 2004.

VRIJEME HOMOGENIZACIJE I BRZINA NUKLEACIJE U ŠARŽNOM KRISTALIZATORU S DVAMA AKSIJALNIM TURBINSKIM MIJEŠALIMA

MIXING TIME AND NUCLEATION RATE IN DUAL AXIAL IMPELLER BATCH COOLING CRYSTALLISER

Antonija Kaćunić, Marija Ćosić, Renato Stipišić, Davor Rušić

Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Ruđera Boškovića 35, 21000 Split, Hrvatska
University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Department of Chemical Engineering, 21000 Split, Croatia

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

Operacija miješanja pri provedbi procesa kristalizacije se često zanemaruje, iako su brojna istraživanja pokazala kako ona utječe gotovo na svaki segment tog procesa. Ovo je posebno izraženo u kristalizatorima s više miješala gdje su hidrodimanička zbivanja mnogo kompleksnija. Cilj rada je bio ispitati utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije boraksa u procesu šaržne kristalizacije kontroliranim hlađenjem. Kristalizacija je provođena u kristalizatoru volumena 15dm^3 gdje je odnos visine stupca matične otopine i promjera kristalizatora iznosio 1.3. Takav odnos zahtijevao je uvođenje drugog miješala na zajedničku osovinu. Miješanje je provođeno korištenjem dvaju aksijalnih miješala s ravnim lopaticama nagnutim pod 45° (PBT miješala). Matična otopina boraksa je bila zasićena pri temperaturi od 30°C te je hlađena brzinom od 6°C/h. Sagledan je utjecaj različitih parametra miješanja kao što su brzina vrtnje, promjer i položaj dvaju miješala. Vrijeme homogenizacije, koje je ključni parametar pri procjeni stupnja uzmješanosti matične otopine u kristalizatoru, je određivano potenciometrijskom metodom. Mehanizam i brzina nukleacije određivani su korištenjem Mersmannovog nukleacijskog kriterija. Rezultati ukazuju da ispitivani parametri miješanja utječu na vrijeme homogenizacije, a posljedično i na kinetiku nukleacije boraksa. S obzirom na navedeno, odgovarajućim odabirom konfiguracije dvaju miješala moguće je direktno utjecati na karakteristike finalnog produkta procesa šaržne kristalizacije.

Ključne riječi: *Vrijeme homogenizacije, brzina nukleacije, PBT miješala, boraks, kristalizacija.*

Abstract

The influence of mixing on crystallisation is often ignored despite the fact that it affects almost every aspect of the process what is especially pronounced in multiple impeller systems where flow complexity is increased. The predominant motivation for this work was to investigate the effect of mixing on nucleation kinetics of borax in the process of batch cooling crystallisation. Crystallisation was conducted in 15 dm^3 crystalliser with an aspect ratio (H/d_T) equal to 1.3. Such aspect ratio required an installation of a second impeller on the same shaft. Mixing was performed by using two down pumping pitched blade turbines (PBT impellers). Mother liquor

Corresponding author: Antonija Kaćunić, akacunic@ktf-split.hr

was saturated at 30°C and it was cooled down at 6°C/h. The impact of several mixing parameters, such as impeller speed, size and position, was examined. A key parameter for evaluating the blending effectiveness of stirred tanks – mixing time, was determined by potentiometric method whiles the nucleation mechanism and rate was determined using the Mersmann's nucleation criterion. Obtained results indicate that investigated mixing parameters affect the values of mixing time and consequently the nucleation kinetics. Considering the stated, by choosing proper mixing parameters, it is possible to influence the characteristic of the final product of crystallisation.

Keywords*: Mixing time, nucleation rate, PBT impellers, borax, crystallisation.*

1. INTRODUCTION

Batch cooling crystallisation is widely employed in chemical, pharmaceutical and food industry, often representing a key step in the separation, purification and recovery of high quality crystals [1]. It is often employed as an energetically advantageous way to separate an individual compound from a mixture of substances represented by raw materials or by-products of reaction [2]. Considering the fact that batch crystallisation is conducted in a stirred vessel, mixing can affect crystallisation kinetics and finally the properties of the product, including crystal size distribution, purity, morphology and polymorphic form. Although it is empirically known that impeller and crystalliser geometry have a considerable effect on the product, crystallisation is often conducted without any optimization of hydrodynamic conditions [3,4]. The reason for this may lay in the fact that multiple impeller systems, in which crystallisation on an industrial scale is usually conducted, have rarely been investigated [5-7]. A key parameter for assessing the mixedness of a certain system and to analyse the hydrodynamics in a stirred vessel, is mixing time [8,9]. It is defined as the time necessary for a system to reach a certain level of homogeneity after a small volume of tracer has been injected into the mixing vessel [10]. It gives a valuable insight into the effect which mixing has on the mass transfer phenomena, in this case on the nucleation kinetics of borax decahydrate. Borax decahydrate ($Na_2B_40_7{\cdot}10H_20$), which presents the refined form of natural sodium borate, is one of the most important commercial boron compounds. It is used in many domains such as in the production of borosilicate glasses, glass wool, ceramics, detergents, fire proof materials, etc. Since crystallisation is an important step in the process of its production, in order to produce crystals of borax with a specified purity and crystal size distribution at minimum cost, it is necessary to operate the crystalliser at optimum conditions.

The idea of this work was to investigate how different mixing parameters, in this case impeller speed, size and position, influence the values of mixing time and consequently the nucleation kinetics in batch cooling crystallisers with dual pitched blade turbines PBT impellers.

2. MATERIALS AND METHODS

Experiments conducted in this research were performed in a 15 dm^3 batch cooling, flat bottom crystalliser equipped with four baffles placed at 90° around the vessel periphery. Crystalliser internal diameter equalled 0.24 m while liquid height to tank diameter (H/d_T) equalled 1.3. This aspect ratio required the use of two impellers mounted on the same shaft. Both impellers used in this research were of the same type – down pumping pitched blade turbines, which generated axial fluid flow pattern. A schematic representation of used apparatus with the most important dimensions is shown in Fig. 1.

In order to completely define experimental conditions, the state of complete suspension had to be determined in preliminary measurements. The value of critical impeller speed (N_{JS}), which ensured the state of complete suspension, was determined for each tested configuration using a visual 0.9H method according to Einenkel and Mersmann [11]. The method defines the N_{JS} as the speed at which the slurry height reaches 0.9 of the total liquid height. It should be noted that at the same time, Zwitering's "one second criterion" was met by which no particle remained on the vessel base for more than one second. All

experiments, excluding the ones where the influence of impeller speed was investigated, were conducted at critical impeller speed (Tab. 1).

Tab. 1. Experimental conditions

Mixing parameter		Reynolds number
N/N_{JS} (at D/d_T=0.33, c/D=1, s/D=1)	1.00	35 338
	1.33	46 961
	1.67	59 054
	2.00	70 677
D/d_T (at N/N_{JS}=1, c/D=1, s/D=1)	0.27	34 489
	0.33	35 338
	0.40	33 111
c/D (at N/N_{JS}=1, D/d_T=0.33, s/D=1)	0.2	23 715
	0.6	27 942
	1.0	35 338
	1.3	45 552
s/D (at N/N_{JS}=1, D/d_T=0.33, c/D=1)	0.0	30 290
	0.5	32 755
	1.0	35 338
	1.5	35 690

First part of the investigation consisted of determination of the values of mixing time - t_{95}, which was defined as the time needed for a concentration to reach and remain within 5% of the final value [12].

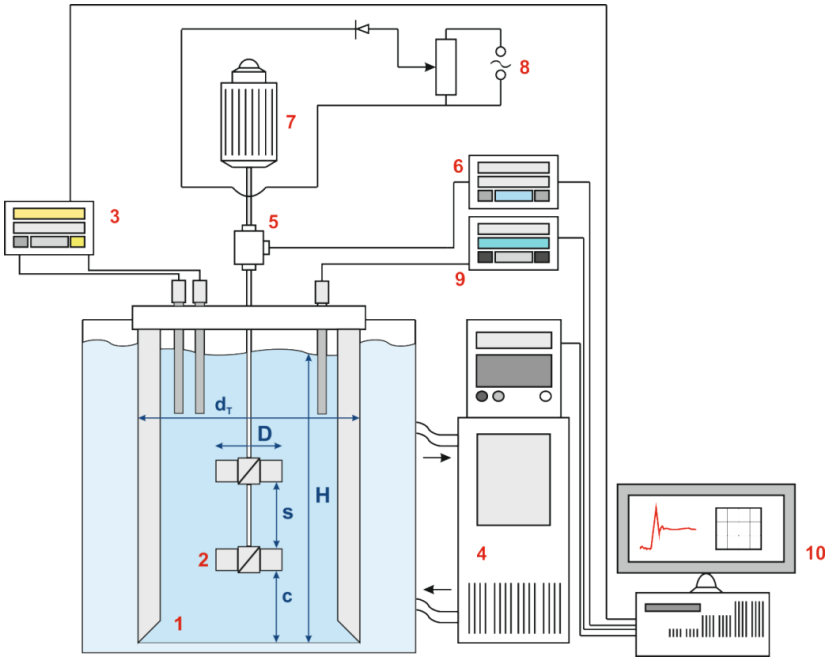


Fig. 1. Schematic presentation of the apparatus

(1: crystalliser, 2: impeller, 3: Na-ISE concentration measurement system, 4: thermostat, 5: torque sensor, 6: torque measurement system, 7: electromotor, 8: impeller speed regulator, 9: temperature measurement system, 10: computer).

It was measured by potentiometric method using a pulse technique. Distilled water was used as a continuous phase since its physical properties matched the ones of saturated solution of borax. Sodium chloride solution (10 cm^3, 2 mol dm^{-3}) was used as a tracer which was injected with a syringe approximately 1 cm below the surface, mid-way between the adjacent baffles at 0.5R where R is the vessel radius. The probe (*Na*-ion selective electrode) was placed symmetrically to the injection point with respect to the shaft, at 0.86H from the tank bottom. The change in solution potential, which was caused by the tracer, was monitored continuously over time. Injection point was taken as the initial point of measurement and the point where the signal remained almost constant, that is where the normalized terminal potentiometric signal was within ±5 % of the final equilibrium value, was taken as a truncation point of the measurement. Results are plotted in it dimensionless form, i.e. as a multiplication of impeller speed - N and measured mixing time - t_{95}. All measurements were conducted at least five times and reproducibility was found to be within three percent.

Second part of the investigation consisted of determination of the nucleation mechanism and rate of borax decahydrate for selected mixing parameters in dual PBT impeller system. Saturated solution of borax decahydrate was prepared by dissolving 99.9% pure borax (*Eti Maden Isletmeri, Turkey*) in excess at 30 °C in ultrapure water (κ=0.054 μS cm^{-1}). After solution equilibrium was reached, the remaining undissolved salt as well as possible impurities were removed by vacuum filtration over cake of diatomaceous earth. Prepared solution was then returned to crystalliser and was cooled at constant cooling rate of 6 °C h^{-1}. Controlled cooling was accomplished by a programmable thermostat (*Medingen TC 250*). In order to determine the nucleation mechanism and rate, continuous measurement of a solution concentration was of the essence. This was done by the use of the *Na*-ISE.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The main objective of this paper was to investigate the dependence of mixing time on the applied mixing parameters which include impeller speed, size and position on the shaft. As is already proven, stated parameters have a significant effect on the flow patterns in a single impeller vessel [13,14] which in turn deflects on the values of nucleation mechanism and rate [15].

Determination of nucleation mechanism and rate required a continuous measurement of solution concentration and supersaturation respectively. The knowledge of supersaturation values is decisive for a complete description of the crystallisation kinetics and it plays a significant role in correlation of crystallisation results with process parameters. In this work, supersaturation is expressed in terms of concentration as an absolute supersaturation, Δc. It is calculated as the difference between the measured mother liquor concentration, c, and equilibrium concentration, c^*, defined from the solubility data (Fig. 2a) [16-18]. For all tested mixing conditions, supersaturation profile was similar and a typical example of its dependence on process time is given in Fig. 2b.

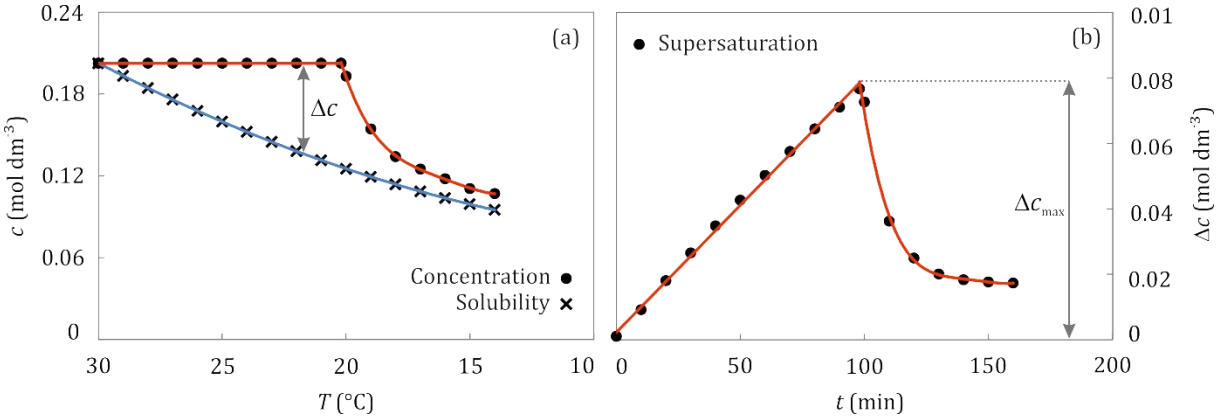


Fig. 2. Temperature dependence of borax mother liquor concentration and solubility (a) and supersaturation profile (b).

As can be seen from the Fig. 2b, supersaturation increases linearly at first. This part of the profile was identical for all mixing parameters examined since supersaturation change in solutions, up to the point in which nucleation starts, depends solely on salt solubility and cooling rate, both of which were kept constant. On the other hand, the maximum value of supersaturation and its subsequent decrease depend on the mixing parameters. The maximum value of supersaturation corresponds to the value of metastable zone width expressed in terms of concentration (Δc_{max}) and it presents supersaturation at which nucleation occurred spontaneously. The following decrease of supersaturation is caused by the growth of generated nuclei, i.e. of the formed crystals and it depends on the overall growing crystal surface area [19]. From the obtained values of maximum supersaturation, i.e. metastable zone width, it was possible to determine the nucleation kinetics for all examined systems considering that nucleation rate is proportional to the metastable zone width:

$$N \propto k \cdot \Delta c_{max} \tag{1}$$

If crystallisation is unseeded, as in this case, primary nucleation mechanism occurs dominantly and depending on the conditions in the system as well as the possible presence of foreign particles, primary nucleation can be homogenous or heterogeneous. On the other hand, the presence of already formed crystals can induce secondary nucleation. The overall rate of nucleation includes all of the contributing mechanisms and it can be expressed by Eq. 1.

$$N = N_{hom} + N_{het} + N_{sec} \tag{2}$$

By Kim and Mersmann [20], only one mechanism can be dominant in a given range of nucleation. To quickly determine what that mechanism is, they suggested a method which requires measurement of the supersaturation degree and solubility at constant cooling rate. Results obtained by this method are shown in Fig. 3 which presents a relation of dimensionless metastable zone width ($\Delta c_{max}/c_c$) and dimensionless solubility (c^*/c_c).

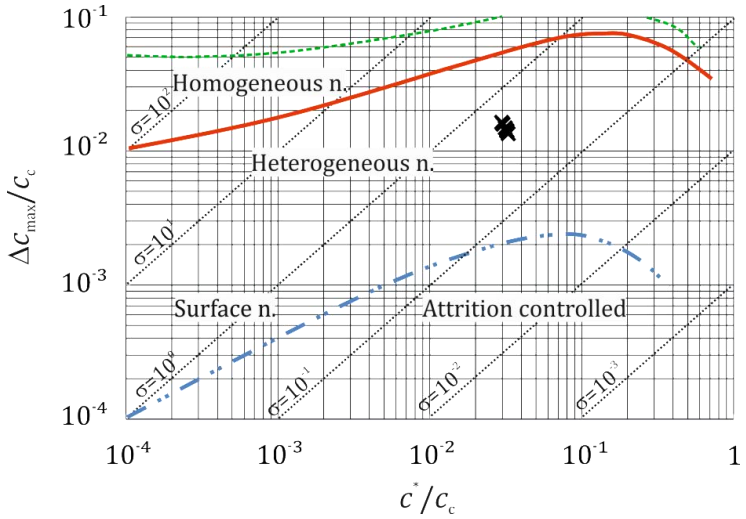


Fig. 3. Determination of dominating nucleation mechanism by Mersmann's nucleation criterion

Results indicate that the dominating mechanism at all examined mixing conditions is heterogeneous primary nucleation. This was somewhat expected considering that crystallisation was unseeded and that this mechanism is much more common in practice since the creation of heteronuclei requires lower energy levels [21]. Upon determination of the mechanism, nucleation rate was calculated by Eq. 2 [22,23].

$$N_{\mathrm{het}} = 0.965 \cdot \varphi_{\mathrm{het}} \frac{D_{\mathrm{AB}}}{d_{\mathrm{m}}^{5}} \left(\frac{\Delta c_{\mathrm{max}}}{c_{\mathrm{c}}}\right)^{\frac{7}{3}} \cdot \sqrt{f \cdot \ln \frac{c_{\mathrm{c}}}{c^{*}}} \cdot \exp\left(-1.19 \cdot f \cdot \frac{\left[\ln\left(\frac{c_{\mathrm{c}}}{c^{*}}\right)\right]^{3}}{(\nu \cdot \ln S)^{2}}\right) \tag{3}$$

where, φ_{het} is the heterogeneity factor, D_{AB} is the bulk diffusivity, d_{m} is the molecule diameter, f is the reduction factor (for heterogeneous nucleation $0 < f < 1$, it depends on the contact angle between the surface of the foreign particles and the surface of the nucleus), c_{c} presents crystal molar density, ν number of ions per molecule and S is relative supersaturation. Calculation was carried out with D_{AB}=5.13·10^{-10} m^2/s [24] and c_{c}=4.48 mol/dm^3 which was valid for estimated parameters of φ_{het}=10^{-11} and f=0.1 [25].

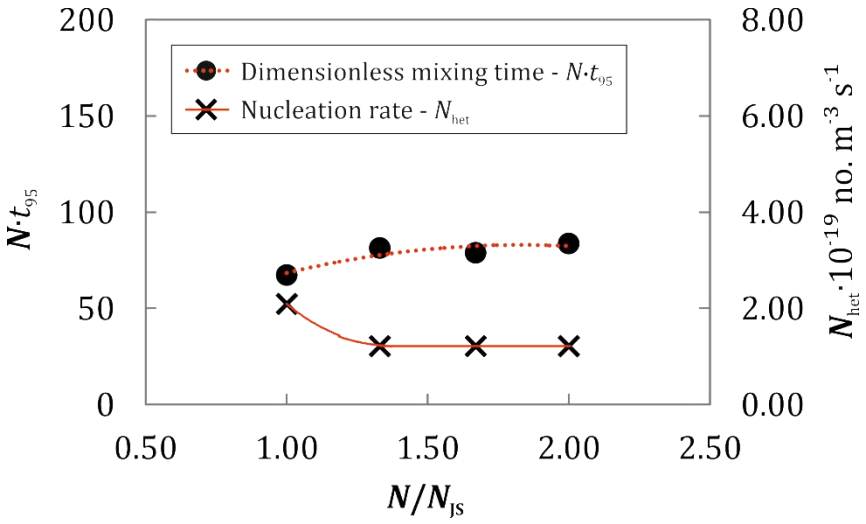


Fig. 4. Dependence of dimensionless mixing time (Nt_{m}) and nucleation rate (N_{het}) on impeller speed in dual PBT impeller system

Results in Fig. 4 show that for impeller speeds (N/N_{JS}≥1.33), both dimensionless mixing time and nucleation rate remain constant. This indicates that, after a certain level of turbulence (Re>47 000) is achieved, the influence of hydrodynamics in a dual PBT impeller system on $N{\cdot}t_{95}$ and N_{het} decays. A higher value of nucleation rate obtained at N/N_{JS}=1 could be attributed to the well-known effect by which lower turbulence intensity can delay the onset of nucleation [21]. This is derived from the probability theory by which a less intensive turbulence lowers the chances for a contact of the solute molecules in the process of the formation of a critical sized nucleus, which is necessary for the onset of nucleation. Therefore, nucleation in the system took place later in process time, at a higher degree of supersaturation what finally resulted in a higher nucleation rate.

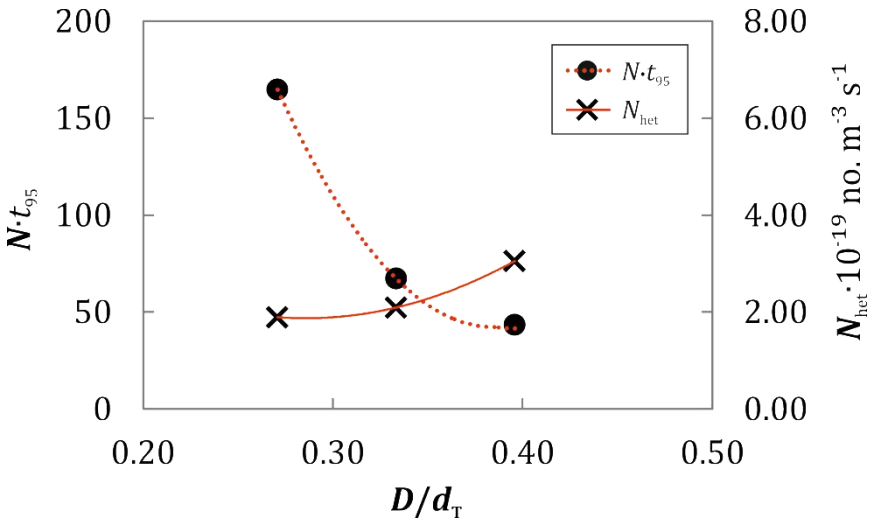


Fig. 5. Dependence of dimensionless mixing time (Nt_m) and nucleation rate (N_{het}) on impeller diameter in dual PBT impeller system

The influence of impeller diameter on the values of dimensionless mixing time and nucleation rate are shown in Fig. 6. The results indicate that although the values of Reynolds number were almost the same (Tab. 1), nucleation rate increased significantly with impeller diameter. This is obviously a consequence of the overall fluid flow in the vessel whose intensity increased with impeller diameter. The fact that, in those cases, nucleation took place somewhat later in process time indicates an occurrence of negative interaction of the fluid flows which were generated by larger impellers. Also, a lower value of mixing time in this system suggests a higher degree of mixedness. In addition, an increase of nucleation rate with PBT impeller diameter was observed. The reason for this lies in the fact that when impeller diameter of a PBT is increased, its flow pattern transforms and becomes closer to radial [26]. Such transition was accompanied by an inclined deflection of the discharge stream towards the horizontal plane. As a consequence, shear stress imposed by the impeller increased, causing the breakage of stable nuclei in formation and, at the same time, a delay in nucleation.

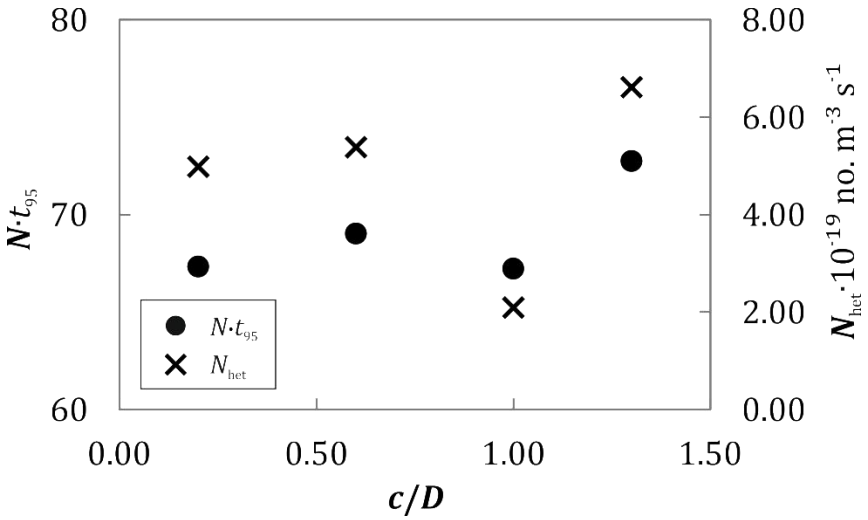


Fig. 6. Dependence of dimensionless mixing time (Nt_m) and nucleation rate (N_{het}) on impeller off-bottom clearance in dual PBT impeller system

Investigation of the influence of impeller speed and diameter (results shown in Fig. 4 and 5) were conducted at standard impeller position, i.e. at c/D and s/D equal to 1. But, as several studies have shown [27-29], impeller position does matter. Depending on the impeller off-bottom clearance and/or impeller spacing, the overall fluid flow in the vessel can differ greatly. As was presumed, our investigation showed that both mixing time and nucleation rate are influenced by the impeller position as can be seen on Figs. 6 and 7.

An investigation of the influence of impeller off-bottom clearance showed that the lowest values of nucleation rate and mixing time were achieved at standard dual PBT impeller system (c/D, s/D = 1) (Fig. 6). By inspecting other examined impeller positions (c/D=0.2, 0.6 and 1.3), an increase of both mixing time and nucleation rate can be observed. Generally, flow pattern below the down pumping PBT impeller can be divided into two regions: (I.) a high speed flow region below the impeller and (II.) a cone shaped region with low fluid velocities [30]. In the region of high speed flow, a primary circulation loop is generated, while in the cone shaped region below the impeller, a momentum transfer between the primary flow loop and the environment surrounding it, creates a small reversed loop [31]. An appearance of this reversed flow loop in a single impeller system was noticed by Kumaresan and Joshi [32] and Bakker et al. [33]who conducted Laser Doppler Anemometry (LDA) measurements. At high impeller off-bottom clearances, the loop causes a formation of stagnant zones in the lower part of the mixing vessel. This finally leads to an attenuation of the overall fluid flow prolonging the time needed for 95% homogenization and at the same time causes a delay in nucleation. The latter is then reflected on nucleation rates whose values increase with an increase off-bottom clearance. Furthermore, when impellers are closer to the vessel bottom than in standard configuration, that is when c/D≤0.6, a high speed flow below the impeller is not able to fully develop. Thus, its contribution to the overall fluid flow weakens what results in higher nucleation rates and longer mixing time values (when compared to the standard configuration).

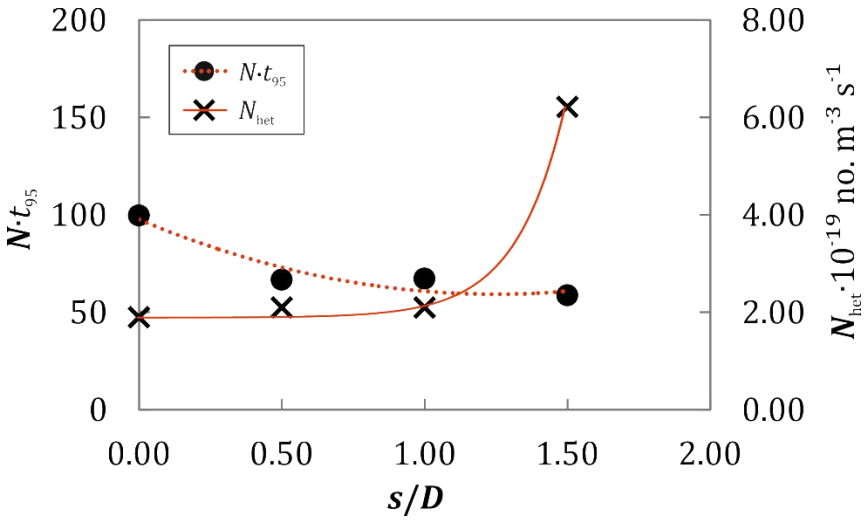


Fig. 7. Dependence of dimensionless mixing time (Nt_m) and nucleation rate (N_{het}) on impeller spacing in dual PBT impeller system

Depending on the impeller spacing, an interaction of the fluid flow generated by each of the impellers can be more or less pronounced. An influence of impeller spacing on mixing time and nucleation rate is presented in Fig. 7. Obtained results show that that dimensionless mixing time decreases as the spacing between the two PBT impellers is increased. The decrease is a result of the value of critical impeller speed which was greater the farther the distance between the impellers was. In a dual PBT impeller crystalliser two axial fluid flows were generated – one in the upper and one in the lower part of the vessel. When impeller spacing was lower than 1, the upper impeller stream was inclined and it redirected the lower impeller stream, adding it up to its axial jet and thus intensifying it. This way, a reinforced overall liquid flow created a large, single stage recirculation loop what ensured a good balance of pumping and shear. An analysis of the values of nucleation rate showed that it negligibly increases for the first three positions only to suddenly jump for the value of s/D=1.5. At this value, impellers were set so apart that the flows which they generated were completely independent of each other. This resulted in a poor mixing in the region between the impellers what deflected on the value of nucleation rate which was among the highest ones obtained in this investigation.

4. CONCLUSION

The following conclusions may be drawn from the results of the studies of the influence of mixing parameters (impeller speed, size and position) on dimensionless mixing time and nucleation rate of borax decahydrate in dual PBT impeller crystalliser:

- At standard dual PBT impeller configuration, after a certain degree of turbulence is achieved (N/N_{JS}≥1.33) the influence of hydrodynamics on mixing time and nucleation rate decays.
- An increase of impeller diameter increases the nucleation rate significantly due to the strengthened overall fluid flow which causes the breakage of nuclei in formation. Lower values of mixing time in the system with larger impellers indicate a positive interaction of the flows generated by each impeller.

- Impeller off-bottom clearance affects the value of nucleation rate of borax and mixing time in the same way. The lowest values of $N \cdot t_{95}$ and N_{het} were achieved at standard dual PBT impeller configuration (c/D=1). An analysis of the remaining impeller off-bottom clearances, investigated in this work, showed that the farther the impellers from the vessel bottom were, the larger the values of nucleation rate and mixing time.
- Dimensionless mixing time decreases as the spacing between the two PBT impellers is increased while nucleation rate changed negligibly for s/D<1. A significant increase of nucleation rate was observed for s/D=1.5 where poor mixing between the impellers delayed the onset of nucleation.

Acknowledgement(s):
Present research is financed by the Croatian Science Foundation and is a part of the "HETMIX" project (2014-2018).

REFERENCES

[1] Frawley P. J., Mitchell N. A., O'Ciardha C. T., Hutton K. W., The effects of supersaturation, temperature, agitation and seed surface area on the secondary nucleation of paracetamol in ethanol solutions, Chemical Engineering Science, 75, pp. 183–197, (2012).

[2] Giulietti M. et al., Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 18 (4), pp. 423–440, (2001).

[3] Marmo L. et al., Influence of mixing on the particle size distribution of an organic precipitate, J. Crystal Growth, 166, pp. 1027-1034, (1996).

[4] Sha Z., Palosaari S., Mixing and Crystallization in Suspension, Chem. Eng. Sci., 55, pp. 1797-1806, (2000)

[5] Shimizu K., Nagasawa H., Takahashi K., Effect of off-Bottom Clearance of a Turbine Type Impeller on Crystal Size Distribution of Aluminum Potassium Sulfate in a Batch Crystallizer, J. Crystal Growth, 154, pp. 113-117, (1995).

[6] Shimizu K., Nomura T., Takahashi K., Crystal Size Distribution of Aluminum Potassium Sulfate in a Batch Crystallizer Equipped with Different Types of Impeller, J. Crystal Growth, 191(1-2), pp. 178-184, (1998).

[7] Shimizu K. et al., Effect of Baffle Geometries on Crystal Size Distribution of Aluminum Potassium Sulfate in a Seeded Batch Crystallizer, J. Crystal Growth, 197(4), pp. 921-926, (1999).

[8] Fort I. and Jirout T., A study on blending characteristics of axial flow impellers, Chem. Proc. Eng., 32 (4), pp. 311-319, (2011).

[9] Ascanio G., Mixing time in stirred vessels: A review of experimental techniques, Chin. J. of Chem. Eng., 23 (7), pp. 1065–1076, (2015).

[10] Landau J., Procházka J., Experimental methods for following the homogenation of miscible liquids by rotary mixers, Collect. Czech. Chem. Commun., 26, pp. 1976-1990. (1961).

[11] Jahoda M. et al., CFD modelling of liquid homogenization in stirred tanks with one and two impellers using large eddy simulation, Chem. Eng. Res. Des., 85, pp. 616–625, (2007).

[12] Jones F. et al., The Effect Of Calcium Cations on the Precipitation of Barium Sulfate 2: Calcium Ions in the Presence of Organic Additives, J. Crystal Growth, 270, pp. 593-603, (2004).

[13] Chunmei P. et al., Investigation of fluid flow in a dual Rushton impeller stirred tank using particle image velocimetry, Chin. J. Chem. Eng., 16 (5), pp. 693–699, (2008).

[14] Jahoda M., Moštek M., Kukukova A., Machon. V., CFD moddeling of liquid homogenization in stirred tanks with one and two impellers using large eddy simulation, Chem. Eng. Res. Des., 85 (A5), pp. 616–625, (2007).

[15] Akrap M., Kuzmanić N., Prlić Kardum J., Impeller geometry effect on crystallization kinetics of borax decahydrate in a batch cooling crystallizer, Chem. Eng. Res. Des., 90 (6), pp. 793 – 802, (2012).

[16] Myerson A., "Handbook of Industrial Crystallization", 2002, pp. 1-218, Boston: Butterworth-Heinemann, Boston

[17] Jones A. G., "Crystallization Process Systems", 2002, pp. 58-141, London: Butterworth-Heinemann.

[18] Myerson A., "Handbook of Industrial Crystallization", 2002, pp. 1-218. Boston: Butterworth-Heinemann.

[19] Yang, G., Louhi-Kultanen, M., Sha, Z., Kubota, N., Kallas, J., A model for prediction of supersaturation level in batch cooling crystallization. J. Chem. Eng. Japan 39 (4), pp. 426-436, (2006).

[20] Kim K. J., Mersmann A., Estimation of Metastable Zone Width in Different Nucleation Processes, Chem. Eng. Sci., 56 (7), pp. 2315-2324, (2001).

[21] Mullin J. W., "Crystallization", 4th ed., 2001, pp. 181-215. Oxford: Butterworth-Heinemann.

[22] Schubert A., Mersman A., Determination of Heterogeneous Nucleation Rates, Trans. Inst. Chem. Eng., A 74(1): p. 816-821, (1996).

[23] Mersmann, Supersaturation and Nucleation, Trans IchemE, 74(A), pp. 812-819, (1996).

[24] Mersmann A., General prediction of statistically mean growth rates of a crystal collective, J. Crystal Growth, 147, pp. 181-193, (1995).

[25] Cheon Y. H., Kim K. J., Kim S. H., A study on crystallization kinetics of pentaerythritol in a batch cooling crystallizer, Chem. Eng. Sci., 60, pp. 4791-4802, (2005).

[26] Hemrajani R. R., Tatterson G. B., Mechanically stirred vessels, in E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. Kresta (ur.), Handbook of Industrial Mixing, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, pp. 367, (2004).

[27] Kuboi R., Nienow A. W., The power drawn by dual impeller systems under gassed and ungassed conditions, In: Proc. 4th Eur. Conf. Mix., Noordwijkerhout, the Netherlands, pp. 247, (1982).

[28] Weng Z. X., The effect of the distance between multiple impellers in the turbulent tank, Chem. Eng., 6, pp. 1–6, (1983).

[29] Mishra V., Joshi J., Flow generated by a disc turbine. IV: Multiple impellers, Chem. Eng. Res. Des., 72, pp. 657-668, (1994).

[30] Rewatkar V. B., Joshi J. B., Effect of Impeller Design on Liquid Phase Mixing in Mechanically Agitated Reactors, Chem. Eng. Commun., 102, pp. 1-33, (1991).

[31] Nienow A.W., On impeller circulation and mixing effectiveness in the turbulent flow regime, Chem. Eng. Sci., 52 (15), pp. 2557–2565, (1997).

[32] Kumaresan T., Joshi J. B., Effect of impeller design on the flow pattern and mixing in stirred tanks, Chem. Eng. J., 115 (3), pp. 173 – 193, (2006).

[33] Bakker, A., Myers, K.J., Ward, R.W., Lee, C.K., The laminar and turbulent flow pattern of a pitched blade turbine. Trans IChemE, 74 (A), pp. 485-491, (1996).

International Conference
MATRIB 2016
Vela Luka, Croatia, 23 - 25 June 2016
MATERIALS, TRIBOLOGY, RECYCLING

INTEGRATING ENERGY SYSTEMS AND PROCESSES INTO ARCHITECTURAL DESIGN

David M. Kennedy, Eimear Kennedy

Dublin Institute of Technology, Mechanical and Manufacturing Engineering, Dublin 1. Ireland

Review paper / Pregledni rad

Abstract

To date most renewable energy systems such as Solar, Photovoltaic and Air heating/cooling devices have been added to existing and new buildings. This approach is inefficient, more costly, requires duplication of work and can lead to unacceptable aesthetics, especially from an architectural point of view. Designing systems for addition to buildings is a simpler process as considerations for architectural, structural, life of systems and standards are not as critical, since the units or systems do not contribute to the building structures. However they have many disadvantages in terms of maintenance and life cycle. Integrated systems on the other hand are more suitable for building efficiency, costs, environmental aspects and energy conservation for the generation of electricity or hot water or even cooling. Design changes due to occupancy energy demands have resulted in the installation of Solar/PV systems that will not meet national standards in the future. Designers, architects, material scientists, construction builders, and planners will have to develop sustainable buildings in the future with zero to very low carbon footprint, using appropriate designs to meet the housing or building demands. This will result in an integrated approach to building structures and this approach is current in some countries. Better designs, planning and comfort in buildings will result from this approach. This paper focuses on the design of current and future renewable systems and techniques for the building stock across a number of regions in Europe and outlines potential for improvements in respect to the integration of such systems and the challenges facing the building industry. A number of case studies are presented to outline the main issues involved, how it has successfully been implemented and the key challenges of hybrid systems to meet energy consumption in a sustainable and economical manner.

Keywords*: Sustainable energy systems, Design for future building stock*

Corresponding author: David Kennedy, David.kennedy@dit.ie

1. INTRODUCTION

Energy use in the European domestic and tertiary sectors represents about 40% of the annual EU total energy use and about a third of greenhouse gas emissions [4]. Among these, about two thirds relate to the residential sector and the remainder to commercial buildings, primarily used for water and space heating/cooling and lighting.

Sustainable and renewable energy systems are considered to be integrated into a building if the buildings integrity or functionality depends on them such as in the structure, roof member or wall, but not simply added to the structure as is current practice. Therefore the life cycle including steel, concrete, metal, glass or ceramic used in energy systems require a life of over 70 years and must be efficient and maintainable to be upgraded with new developments in technology. Significant savings can be made by replacing separate systems such as a roof and a collector with one system that performs both functions effectively. Systems must deliver over their lifespan suitable levels of thermal/electrical energy to match the varying needs of building occupants and they should be aesthetically pleasing. Systems can emulate existing appearance of traditional roofing systems and be sized to co-ordinate in geometry/symmetry and shape /colour as required. Therefore they must provide a combination of mechanical rigidity and structural integrity, environmental protection and useful energy, shading and thermal insulation. They should also offer fire and noise protection in meeting their tasks.

This practice will result in a more advanced building design, providing a 3 or 4 way means of communication, design and planning between engineers, architects, system designers and property owners/users in the development phase which eventually will result in the development of it software for the specifications, energy needs and costs of such systems.

Within the COST Action TU1205, BISTS (Building Integrated Solar Thermal Systems), the main aim of the action is to foster and accelerate long-term technological advancement in STS (Solar Thermal Systems) mainly through critical review, experimentation, simulation and demonstration of viable systems for full incorporation and integration into the traditional building envelope. It is planned that this will lead to an increased range of potential STS options, greater choice and wider application, contributing to the achievement of targets outlined by EU policy for energy requirements, 2020 and beyond.

2. BUILDING INTEGRATED ENERGY SYSTEMS

This paper focused on the following;

i. Research of new innovative methods for building integration of Energy Systems.

ii. Applications for these systems in various areas such as domestic, commercial and industrial buildings.

iii. Case studies to outline the successes of such systems

The key aim of the work was to outline systems whereby unique skill sets from a multidisciplinary team involving engineers, physicists and architects could integrate their specific requirements for the successful implementation of these systems. This will assist with the development of a critical mass of knowledge, expertise, resources, skills and R&D in the area of renewable and sustainable energy systems for the built environment. The goal is to support the creation of innovative ideas and concepts for feasible integrated energy systems for the built environment. Within Europe there is a demand for electricity from all regions, a heating demand primarily in the northern zone and a cooling demand in the southern region. These demands change with the seasons and therefore a combination of energy systems are required to meet energy needs. Integration of the system must also suit the climatic conditions while building standards relate to product certification, regulatory compliance and life cycle analysis/costing.

Characterisation of integrated systems can be similar to that of non-integrated systems however when it forms part of the building element, factors such as thermal and sound insulation, weather proofing, strength, life and aesthetics are critical to a sustainable design. Therefore the core characteristics are technological, architectural, aesthetics and environmental to meet full integration. CEN/TC 312 covers the development of European standards of thermal solar systems and components. ISO 12976/12976-2 represents factory made solar thermal systems while ISO12977 details custom made systems. The setting for systems must take into considerations those highlighted in Figure 1. There may be specific building requirements and planning regulations for urban settings as opposed to rural application. Sustainable solar panels of the future for instance may consist of one that is integrated into the fabric of the building, heats water to a useful temperature from the suns energy and then raises the temperature further by electrical heating generated from Solar PV

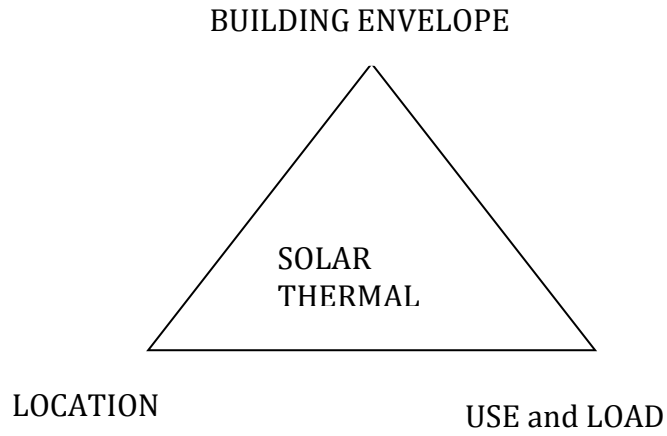


Figure 1. Solar Thermal Panel Setting.

2.1. SCOPE OF THE WORK

In order to develop a complete understanding of the needs of the multidisciplinary team involved, research and appreciation of the following factors is required:

i. Definition of a set of key parameters for the energy systems characterisation,

taking into consideration the thermal performance, building functionality and aesthetic aspects.

ii. Development of a standardised range of methodologies for evaluating energy systems.
iii. Potential application of developed STS and PV solutions for building integration including fabrication, characterisation and demonstration of prototypes.
iv. Potential for increased adoption of renewable energy systems in buildings.
v. Aesthetic and architectural integration of renewable energy systems.
vi. Structural/material developments relating to the thermal properties of the building elements, integrity of the element to the weather and fire and noise protection.
vii. Assessment of the impact on fuel supplies – help reduce fuel poverty and increase energy security on a local and global basis.
viii. Modelling and simulation of STS (optical, electrical and thermal) for different building integration scenarios and for the developed solutions.
ix. Dissemination of the relevant technologies.

2.2. DESIGN FEATURES

Key design features and considerations for the system designs may include the following;

i. Concentrating, non-concentrating
ii. Colour, texture, aesthetics, dimensional limits, weight, weather proofing,
iii. structural integrity
iv. Modularity, flexibility, multi functional
v. Product certification, regulatory compliance
vi. Life cycle analysis/costing

A typical integrated roof system is shown in Figure 2. compared to an external system added to a roof as shown in Figure 3.

Figure 2. Integrated Solar PV roof

Figure 3. Solar PV added to roof.

Other examples of roof, wall and window integrations are shown in Figures 4, 5 and 6.

Figure 4. Integrated roof for air heating and natural lighting of roof space.

Figure 5. Integrated Thermal wall

Figure 6. Integrated PV window screen.

2.3. TAXONOMY OF INTEGRATED SOLAR ENERGY SYSTEMS FOR THE BUILT ENVIRONMENT

Under the broad umbrella of energy requirements, the demand comes from the consumer for energy in various forms (Different voltage, stationary and static devices), hot water for various applications, air conditioning and cooling, natural lighting, thermal insulation and shading, with a guarantee and security of supply at peak periods in a cost effective manner. This applies to the occupants of new and old builds where devices are applied to the Building envelopes such as walls, roofs, and ground space. Systems may be passive or active or a combination of these. The Taxonomy covers the Solar Thermal, Solar PV, Natural lighting and Air heating/cooling for new and existing buildings. Figure 7. Shows the general matrix for the taxonomy of integrated solar thermal systems for the built environment.

				Installed on ….					
				Wall		Roof		Other	
				New	Refurb-ishment	New	Refurb-ishment	New	Refurb-ishment
Output	Air	Air heating	Active						
			Passive						
		Space heating	Active						
			Passive						
	Water	Combisystems	Active						
			Passive						
		Water heating	Active						
			Passive						
		Cooling	Active						
			Passive						
	Other	Other	Active						
			Passive						
	Electricity	PV/T	Active						
			Passive						

Figure 7. Taxonomy of Integrated Solar Thermal systems for the Built Environment.

The matrix can be populated with relevant devices, systems and applications to address the main sources/loads of energy for the built environment.

3. ENVIRONMENTAL IMPACT OF INTEGRATED SUSTAINABLE ENERGY SYSTEMS

In the context of the EU policies (e.g. 2010/31/EU – Nearly Zero-Energy Buildings), the integration of solar systems both in the construction of new buildings is considered a priority in the development of a more sustainable built environment, as these systems have a positive impact on the overall life-cycle impacts of buildings.

The generation of electricity from photovoltaic (PV) panels is one of the most popular and environmentally friendly and does not produce environmental impacts during this process [3]. Other solutions involve solar thermal collectors (STC) because they produce hot water at the lowest possible life-cycle costs and environmental impacts, thus contributing for the reduction of the overall life-cycle impacts of the building sector [1].

3.1. LIFE-CYCLE INVENTORY DATABASES AND LIFE-CYCLE IMPACT ASSESSMENT DATABASES

The inventory analysis entails the quantification of the overall system. The objective of Life-Cycle Inventory (LCI) is to support the selection of appropriate and accurate datasets for a given Life Cycle Assessment (LCA). Life-cycle inventory information for Integrated solar thermal systems may be difficult to access since most producers do not make this information readily available to the public. Therefore, most LCA studies use generic data and the state-of-art shows that one of the sources of information more accepted by the experts in LCA is the Ecoinvent database [4]. The Ecoinvent database includes average data related with the production (i.e. materials, water and energy used during production) and disposal of the several types of solar collectors and other solar systems but excludes auxiliary heating. This database also includes LCI data related with the delivery of heat with a solar system. The technological level of the Integrated systems used across Europe is identical.

At the photovoltaic systems (PV) level, the Ecoinvent comprises LCI data for the embodied impacts and includes all components for the installation of a 3 kWp photovoltaic plant, including the impacts resulting from the use of different types of cells (i.e. amorphous silicon – a-Si, cadmium telluride – CdTe, copper indium selenide – CIS, polycrystalline – multi-Si and monocrystalline – single-Si). This database also includes the impacts resulting from the production of electricity (operation stage of the panel, including all maintenance processes) and there are also different datasets according to the building element where the PVs will be integrated (i.e. facade, flat and pitched roof).

With the work undertaken by CEN/TC 350, the Environmental Products Declarations (EPDs) become an important source of information for the application of LCA methodologies and sustainability assessment of construction works. Future developments will mean that manufactures will provide the specific environmental data related to each product.

3.2. ARCHITECTURAL INTEGRATION OF SYSTEMS

Architectural integration of sustainable energy systems and in particular solar thermal systems was a parameter investigated and reported on by the IEA. The factors of suitability are the relative amounts of irradiation for the surfaces which is dependent on their orientation, inclination, location and performance. Indicators defined include:

i. Natural integration
ii. Designs that are architecturally pleasing
iii. Good composition of colours and materials
iv. Dimensions that fit the relative structure and generate harmony
v. Systems that match the context of the building
vi. Well engineered designs
vii. Use of innovative designs

For electricity generation for instance, Solar PV roofs are the most common grid connected renewable energy where initial costs are high, unshading is essential and south facing with an incline is desirable. Correctly installed, maintenance is minimal and a life of over 25 years is possible. Planning permission may be required if the building is listed or is located in an area of natural beauty. The cost of the installation and the payback on electricity may still make the project very costly compared to traditional roofing materials that take no advantage of the suns energy. An improvement to this from a construction point of view is to manufacture the roof in a factory and add to the building as a later stage. This will reduce construction costs and installation costs of the PV/Solar thermal systems, creating mass production and economy of scale to make such projects viable.

3.3. DURABILITY AND THE PAYBACK PERIOD FOR INTEGRATED SYSTEMS

Studies show that the PV systems (PV), hybrid photovoltaic and thermal system (PV/T) and solar thermal collectors (STC) have a very short environmental payback time, compared with the service life of most equipment that is bounded between 15 to 20 years [3,4,6]. For PV, there are studies that concluded that the Global Warming Potential (GWP) associated with the construction phase of a Si PV systems will be offset by the generated electricity in a period bounded between 1.91 and 2.53 years [3]. In the case of PV/T, Tripanagnostopoulos *et al* concluded that the best technology is the PV/T with glazing operating at the lowest temperature (25ºC) [6]. In this case the GWP payback time is around 0.8 years. For the STC, Ardente, Beccali, Cellura *et al* [1] concluded that the solar thermal collector can have both environmental and costs payback times lower than 2 years.

3.4. HEALTH AND FIRE SAFETY ISSUES RELATED WITH THE INTEGRATION AND OPERATION OF PV, PV/T AND STC

All new technologies can introduce new risks and all new energy-handling systems can introduce new fire risks. However fires involving renewable energy technologies are quite rare [5]. Also fire risks associated with PVs are no greater than those associated with other electrical equipment [5].

When designing and using both a STC and a PV/T it is necessary to ensure protection against the proliferation of bacteria. In a solar hot water system, lukewarm water can remain for several days in the storage tank, which may suggest a greater risk of Legionnaires *bacterium* contamination. Understanding both how a solar thermal system operates throughout the year and the temperatures for which the bacteria flourish, it is possible to minimize the risks from hazardous bacteria. The *bacterium* flourishing at temperatures between 32 and 41 ºC. ASHRAE (2000) recommends that to destroy the

Legionnaires bacteria the temperatures in the hot water tanks should remain stable at about 60 ºC [2].

4. CONCLUSIONS

Houses and buildings in general will be required to be highly energy efficient in the near future, resulting in low to neutral carbon emissions. This will be achieved by the integration of smart meters to show consumers how energy is consumed, which will have an impact on the sources of sustainable and renewable energy required to reduce such costs. Properties and consumers within primarily require electrical energy, hot water, day-lighting, and air heating and cooling to make them comfortable for use. Current standards reflect the performance of stand-alone systems for generating energy, however these standards do not reflect the requirements for building integrated systems and legislation in each country will have to take into account the life cycle, aesthetics, strength and architectural integrity of such systems in the future. The generation of a generic standard for all countries may be difficult to produce as planning laws differ in each jurisdiction. These tasks and challenges will result in more sustainable developments in the future and thus reduce our external energy demands from fossil fuels and similar environmentally hazardous fuels.

REFERENCES

[1] Ardente, F.; Beccali, G.; Cellura, M.; Brano, V. (2005). Life cycle assessment of a solar thermal collector: sensitivity analysis, energy and environmental balances. Renewable Energy, Volume 30, Issue 2 (2005), pp. 109-130.

[2] ASHRAE (2000). ASHRAE Guideline 12-2000 - Minimizing the Risk of Legionellosis Associated with Building Water Systems. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc. Atlanta, USA.

[3] Kim, B.; Lee, J.; Kim, K.; Hur, T. (2014). Evaluation of the environmental performance of sc-Si and mc-Si PV systems in Korea. Solar Energy, 99 (2014), pp. 100-114.

[4] Koroneos, C.; Nanaki, E. (2012). Life cycle environmental impact assessment of a solar water heater. Jornal of Cleaner Production, 37 (2012), pp. 154-161.

[5] Shipp, M.; Holanda, C.; Crowder, D.; Pester, S.; Holden, J. (2013). Fire safety and solar electric/photovoltaic systems. International Fire Professional, Issue No 6 (2012). October 2013.

[6] Tripanagnostopoulos, Y.; Souliotis, M.; Battisti, R.; Corrado, A. (2005). Energy, Cost and LCA Results of PV and Hybrid PV/T Solar Systems. Progress in Photovoltaics, Volume 13, Issue 3, pp. 235–250.

POVRŠINSKI KOEFICIJENT TRENJA PREDENIH PREĐA

SURFACE FRICTION COEFFICIENT OF SPUN YARNS

Dragana Kopitar[1], Zenun Skenderi[1], Mateja Papić[1] and Antoneta Tomljenović[2]

[1]University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, Department of Textile Design and Management; Prilaz barunaFilipovića 28a, Zagreb, Croatia
[2] University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, Department of Materials, Fibres and Textile Testing; PrilazbarunaFilipovića 28a, Zagreb, Croatia

Scientific paper / Znanstveni članak

Abstract

As ring, rotor and air-jet spinning systems provide spun yarns of different structure and properties, this study presents the results of yarn-to-metal friction measurements conducted on ring, rotor and air jet spun yarns. Bright staple viscose fibres of 1.3 dtex and 38/40 mm length were spun to produce single spun yarns of the same count of 20 tex on ring, rotor and air-jet spinning machines. Hairiness refers to the length of fibre ends that are protrude from the structure of the yarn. Results obtained show that air-jet yarns display significantly lower hairiness than ring and rotor spun yarns at all four classes. A surface friction coefficient play important role in the yarn evaluation since yarn is passing through metal parts of weaving and knitting machines to be processed into a fabric. Yarn-to-metal friction using a friction measuring apparatus made by UsterZweigle Friction Tester that uses the classical friction measurement principle was measured. The results obtained indicate that the type of spinning system influence yarn friction coefficient. The higher values of maximal and minimal surface friction coefficients were observed for air-jet and rotor yarns.

***Keywords**: viscose fibres, ring, rotor, air-jet, spun yarn, hairness, coefficient of friction.*

Corresponding author: Dragana Kopitar, dragana.kopitar@ttf.hr

1. INTRODUCTION

The ring spinning is the conventional spinning system with limitations of production ratebecause of its limited spindle-traveler system speed. Generally, unconventional spinning systems were developed where only rotor and air-jet spinning systems established market value. Rotor and air-jet are capable of producing yarns at much higher production rates then ring spinning [1]. Each spinning system has its technical and economic advantages as well as limitations. The spun yarns produced with different spinning techniques differ significantly from each other in their structure and consequently surface characteristics which affect the friction coefficient.

Beside the traditional parameters of spun yarns (evenness, imperfections, tensile properties) coefficient of friction play important role in the yarn evaluation since yarn is passing through metal parts of weaving and knitting machines to be processed into a fabric. The friction appears due to the passage of yarn through various metal parts during fabric manufacture and it depends onthe number of parameters such as hairiness of yarns, twist level, shape of the cross section, specific structure of the yarn and yarn surface treatment [2]. In different research studies it was found that with increase of yarn friction significantly increased the number of yarn breakages during weaving and knitting processes [3, 4, 5].

Yarn friction is related to surface and bulk properties of yarns. There are four main groups of influencings factors [3]:

- Fibre parameters;
- Yarn structural and bulk parameters;
- Operational parameters; and
- Finishing/surface treatment.

Fibre parameters include fibre structural and bulk parameters. Yarn structural and bulk parameters involve yarn twist, spinning method and yarn count. Operational parameters consist of normal load on yarn, yarn speed, humidity, temperature, sliding speed related to material, measuring method, contact geometry etc. The effect of finishing/surface treatment depends on the type of finishing, the content and viscosity of lubricant.
Yarn surface structural characteristics and compressibility were considered as important factors affecting yarn friction [6].
Ring spun yarns (Fig. 1) are characterized by an assembly of ideal cylindrical helix of well oriented fibres with a hairy surface [4]. Ring spinning provides true twisting of fibres and it is the only spinning system that is capable of inserting entirely true twists. Unconventional spinning systems in comparison to ring spinning have the common structural feature, i.e. the lack of complete fibre contribution to the integrity of yarn structure [1].
According to number of authors the rotor spun yarns (Fig. 1) consist of two-zone structure containing a core of fibres that are aligned with the helix of the inserted twist and form the bulk of the yarn and an outer zone of wrapper fibres, which occurs irregularly along the core length [2]. The partial false twist and belt of wrapping fibres leads to less in fibre contribution, whichas a results leads to generally weaker yarns then ring spun yarns [1].
The air-jet spun yarn (Fig. 1) consists of a majority of fibres in an almost untwisted state in the core and a surface layer of fibres wrapped around the core with irregularly along the core length, similar to rotor yarn [2]. The external source of strength of air-jet yarns is primarily the wrapping effect [1].

Rotor and air-jet spun yarns have higher surface roughness then ring spun yarn because of the presence of wrapper fibres.

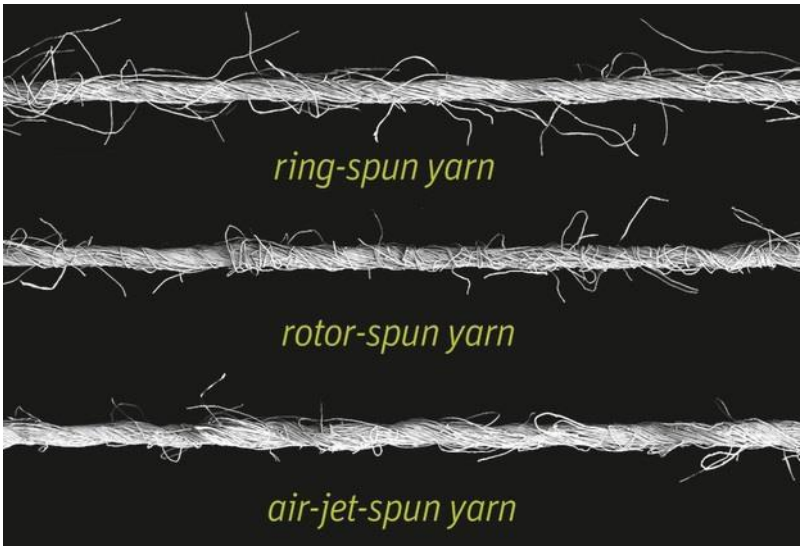


Fig. 1: Structure of ring, rotor and air-jet spun yarns [7]

Aim of the paper is to investigate the difference in surface friction coefficient of ring, rotor and air-jet single spun yarns of the same linear density. It was also observed how yarn characteristic such as twist in yarns, hairiness and coefficient of friction were changed with the use of different types of the spinning system.

1.1. Basic principle of ring spinning systems

A number of authors have dealt with this issue of ring spinning process (Fig. 2), its dynamics, balloon shape and yarn tension [8, 9, 10, 11, 12], modelling the shape of balloon [13], spinning geometry such as spinning triangle [14], technological parameters such end breaks [15], and yarn hairiness [16]. From the point of view of increasing the production of ring spinning process there is restriction due to ring-traveler system.

The principle of ring spinning of staple fibres is shown in Fig. 2 [8]. Roving is fed into the drafting device where it is being attenuated up to the set level of yarn count. From the front rollers of drafting device the obtained strand of the fibres is fed by traveler which runs and twists them owing to its rotation around the ring (Fig 2, b). Winding onto the tube/cone is done due to the differences in rotation speed of traveler and spindle/cop (Fig 2, c). Due to a continuous attenuation of the strand from sliver to roving on roving frame as well as that on ring spinning, the fibres remain in its straitened and parallel position. This position of fibres in yarn cross section determine the other features of ring yarn as tensile properties, hairiness, surface friction, bulkiness et.

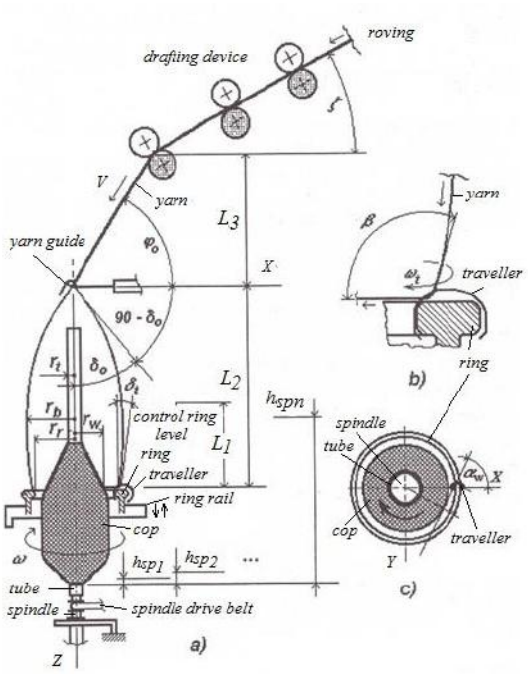


Fig. 2: Ring spinning process; a) general view, b) traveler-ring system, c), winding angle [11]

1.2. Basic principle of rotor spinning process

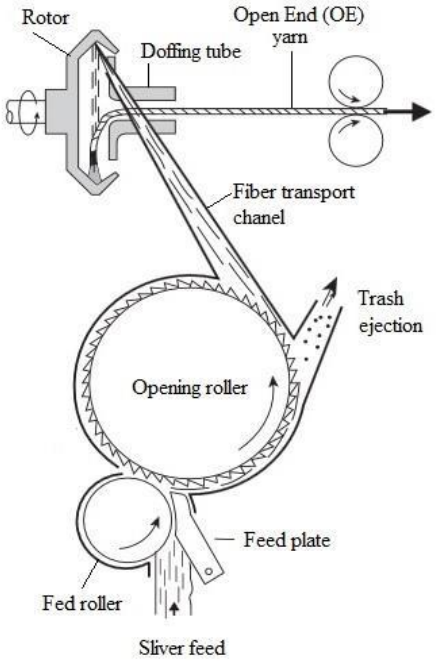


Fig.3: Rotor spinning process [17]

The principle of rotor spinning process is shown in Fig. 3 [17, 18]. Sliver (fibre strand of e.g. 20000 fibres in cross section) obtained from the drawing frame is fed by feed device (feed plate and feed roller), opened by opening roller to individual fibres which afterwards are transported through transport channel and tangentially entered into the rotor. In rotor (rotational speed up to 200000 r/min) collecting of the individual fibres

and its twisting are performed [19]. The formed yarn into the rotor is delivered from the rotor and wound onto the package. The fibres in sliver are in parallel position with each other and are to a great extend straightened. Due to its opening and afterwards their collecting intothe rotor the fibres loss their straightening and parallel position along the yarn axes. Therefore, the structure and features of the yarn are different in comparison to ring yarn. Rotor yarn e.g. has a lower strength [20, 21] in comparison to ring spun yarn.

1.3. Basic principle of air-jet spinning process

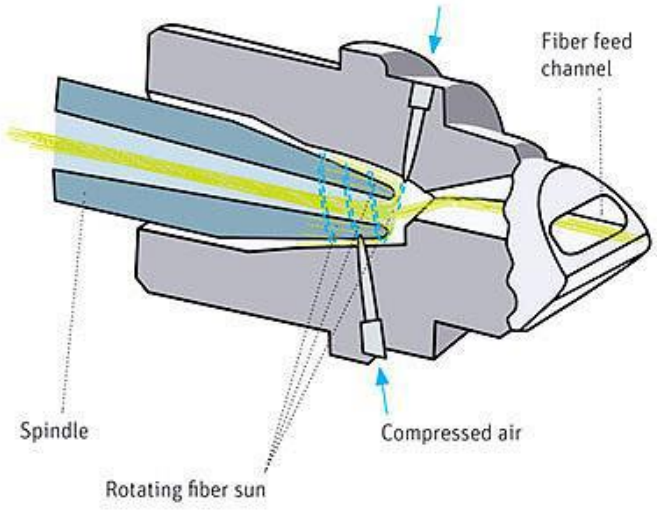


Fig.4: Air-jet spinning [21]

Air-jet spinning is performed into the spinning nozzle (Fig. 4) by the compressed air (0.6 MPa). The air is tangentially entered through the 4 small bores reaching at the outlets the speed of rotation of 1 000 000 r/min. By the rotation of the air (vortex) two functions are performed, generation of the vacuum and the rotation of the free fibre ends around the spindle (stationary) trip [22]. These fibre are transformed into the wrapping fibres due to their rotation (300 000 r/min) whereas the core fibres remain in parallel to the axis of the fibre flow. In air-jet spinning, wrapping fibres contains 15-30 % of the total mass of yarn. It could be said the air-jet yarn is core-sheet yarn i.e. wrapped yarn [22, 23]. Due to the deference of structure in comparison to ring as well as and rotor yarn, air-jet yarn has different properties [24].

2. EXPERIMENTAL PART

2.1. Spun yarn characterisation

Bright viscose staple fibres of 1.3 dtex and 38/40 mm length were spun to produce single yarns of count on ring, rotor and air-jet spinning machines. The spinning parameters for producing those yarns were commonly used by commercial spinners based on their experience and depended on spinning system that was used. Designed yarn count was the same for all produced yarns (20 tex). Depending on spinning method

the twist number given to the yarns were chosen for the knitting purpose. The spun yarn surface was treated only by wax.

All the testing and ambient parameters for the checking of yarn count, determination of twist in yarns, hairiness as well as coefficient of friction were the same for ring, rotor and air-jet spun yarns.

2.2. Yarn hairiness

Hairiness refers to the length and frequency of fibre ends that are not integrated in the yarn and therefore protrude from the body of the yarn [25]. There are various techniques for measuring yarn hairiness [25, 26], but three methods are very common. They are microscopic (optical) method, singeing method and photoelectric principle.

The standard ASTM D5647-07 Standard Guide for Measuring Hairiness of Yarn, using the Photo-Electric Apparatus to detect the fibre protruding from the body of the yarn was used. Zweigle apparatus consists of a photo-cell and a bulb from which a beam of light is made to fall on the photo-cell. The tester consists of thread guide that accurately locates the axis of the yarn relative to the beam of light and the photo-cell. The instrument can be set to measure the number of protruding fibres classified in 4 different classes. The length of classes can be in the range of 1 to 12 mm. Those 4 classes are chosen based on estimated length of protruded fibres. A six digit counter records the number of protruding fibres. The length of yarn tested on the tester can be chosen between 25 and 400 meters. The yarn to be tested is run through the tensioner and in between the photocell and lamp. As the yarn is drawn over the thread guide, the projecting fibres momentarily interrupt the light beam. The resulting signal from the photo-cell is amplified and if it then exceeds a certain threshold level, it is counted and displayed on the counter. The yarn speed is 50 meters per minute.

2.3. Yarn friction measurement

Yarn-to-metal friction was measured using a friction measuring apparatus made by UsterZweigle Friction Tester that uses the classical friction measurement principle. The principle of the testing device is based on the force required to move a yarn horizontally through a disk tensioner. The yarn passes through the two plates shown in Fig. 5. A constant force is applied to the upper plate which in turn produces a defined force on the yarn. The coefficient of friction μ, can be calculated according to the (Eq. 1) using two forces *F1* (normal force, N) and *F2* (force of friction, N). The coefficient of friction represents friction between yarn and metal.

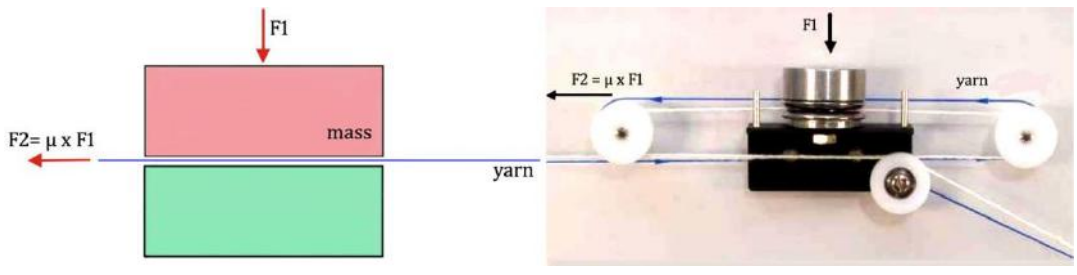


Fig. 5: Friction measurement principle

The force of friction can be calculated as follows:

$$F2 = \mu \times F1 \quad (1)$$

The coefficient of friction depends on the roughness of the both surfaces as well as lubricant between these two surfaces. Testing of yarn surface friction coefficent was performed with accordance to standard ASTM D3108-95. During the measurement, an area of "zero" force is developed between two rollers. This is achieved because the yarn first passes in one and then in another direction with constant speed of 200 m/min. On the upper plate (top of the yarn tensiometer) load of 20 cN is placing which will exert a force to the yarn. Both rollers are connected to a sensor which measures the variation of the force exerted on the yarn. As force *F1* applied on the yarn is known and the force *F2* is measured, coefficient of friction can be calculated by dividing force of friction (*F2*) with a normal force (*F1*).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The results of yarn count, twist in yarns and hairiness (number of protruding fibres per 25 m of yarn) of ring, rotor and air-jet yarns, sampled from two packages, are given in Table 1, where n_1 is class of protruded fibres length from 2 to 4 mm, n_2 is from 4 to5 mm, n_3 is from 5 to 6 mm and n_4 is length of protruded fibres longer than 6 mm.

Tab. 1: The parameters of ring, rotor and air jet yarns

Yarn type	Yarn count, tex	Twist, m^{-1}	Hairiness, per 25 m			
			n_1	n_2	n_3	n_4
Ring	19.71	766	732	123	9	2
Ring	19.95	702	750	105	6	2
Rotor	19.60	-	381	244	44	3
Rotor	19.74	-	342	185	54	3
Air jet	19.58	-	24	1	0	1
Air jet	19.59	-	26	1	0	1

The yarns linear density was checked by using of skein method according to the EN ISO 2060:1995. The twist in ring single spun yarns were determined with untwist/retwist method according to standard ISO 17202:2002. There is no applicable international standard to determine twist number of rotor or air-jet single spun yarns.

Air-jet yarns display significantly lower hairiness than ring spun yarns at all four measured classes (Fig. 6). Hairiness of rotor spun yarns is lower than ring spun yarns for the first class n_1 or protruding fibres length from 2 to 4 mm. It is noticeable that hairiness of rotor spun yarns comparing to ring yarns in higher classes (protruding fibres lengths from 4 mm up to 6mm) is higher. The hairiness length classification gives

valuable information related to performance level of spinning system as well as impact of various spinning machine elements on the hairiness variation.

High yarn hairiness of hairs longer than 3 mm can have a negative impact due to a diffuse fabric appearance lacking in clear structure and also in downstream processing due to a tendency to cling and fibre deposits on the machines. High yarn hairiness of hairs shorter than 3 mm is positive where it contributes to soft fabric hand [27].

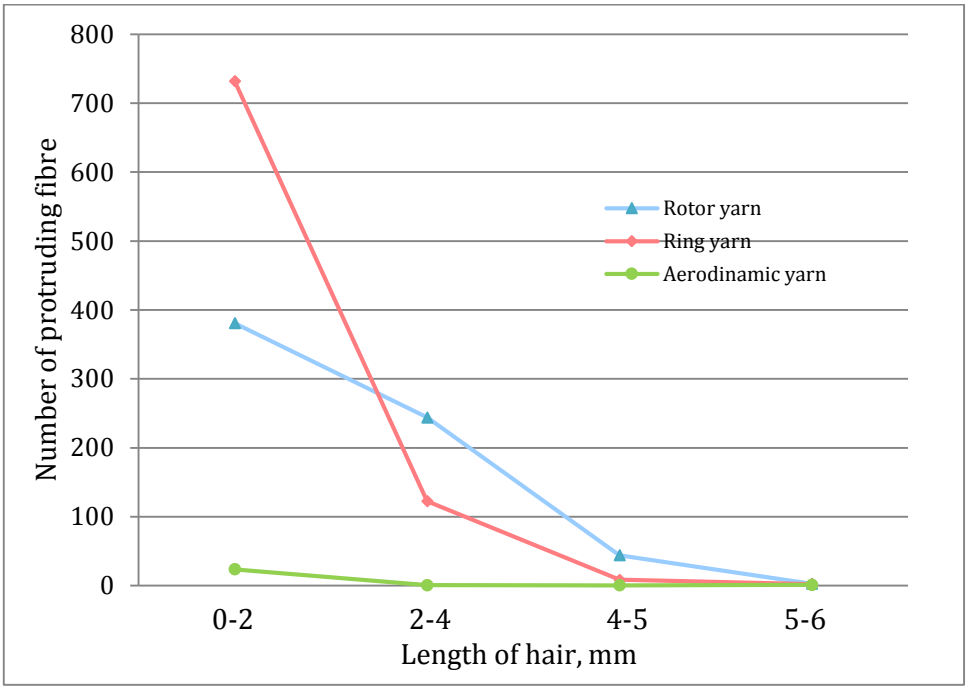


Fig. 6: Number of protruding fibres in the individual classesper 25 meters of ring, rotor and air-jet spun yarns

The values of surface friction coefficient of ring, rotor and air-jet single spun yarns, sampled from two packages, were presented in Tab. 2 and Fig. 7.

Tab. 2: Coefficient of friction

Yarn type	Yarn count, tex	μ_{max}	SD	CV,-%	μ_{min}	SD	CV, %	$\mu_{average}$	SD	CV, %
Ring, package1	19.71	0.18	0.02	9.48	0.12	0.02	14.31	0.15	0.01	6.57
Ring, package2	19.95	0.20	0.02	8.24	0.14	0.01	7.08	0.16	0.01	8.27
Rotor, package1	19.60	0.16	0.01	5.59	0.11	0.01	4.06	0.14	0.01	3.60
Rotor, package 2	19.74	0.18	0.02	12.24	0.11	0.01	7.48	0.13	0.01	7.61
Air-jet, package1	19.58	0.39	0.05	13.71	0.27	0.03	9.26	0.34	0.01	0.88
Air-jet, package2	19.59	0.41	0.03	6.63	0.33	0.03	9.42	0.37	0.03	7.08

The surface characteristics of tested yarns are different. Making conclusions about coefficient of friction it should take in consideration twist level and yarn structure in meaning of form of wrapping fibres.

The higher values of maximal and minimal surface friction coefficients were observed for air-jet and rotor yarns. Although air-jet yarns have significantly lower hairiness when compare with other, for this type of yarn was determined the highest average coefficient of friction. As it previously mentioned, the main influencing factors on this tested property were structural and bulk parameters of yarn which include yarn twist, yarn count and spinning method.

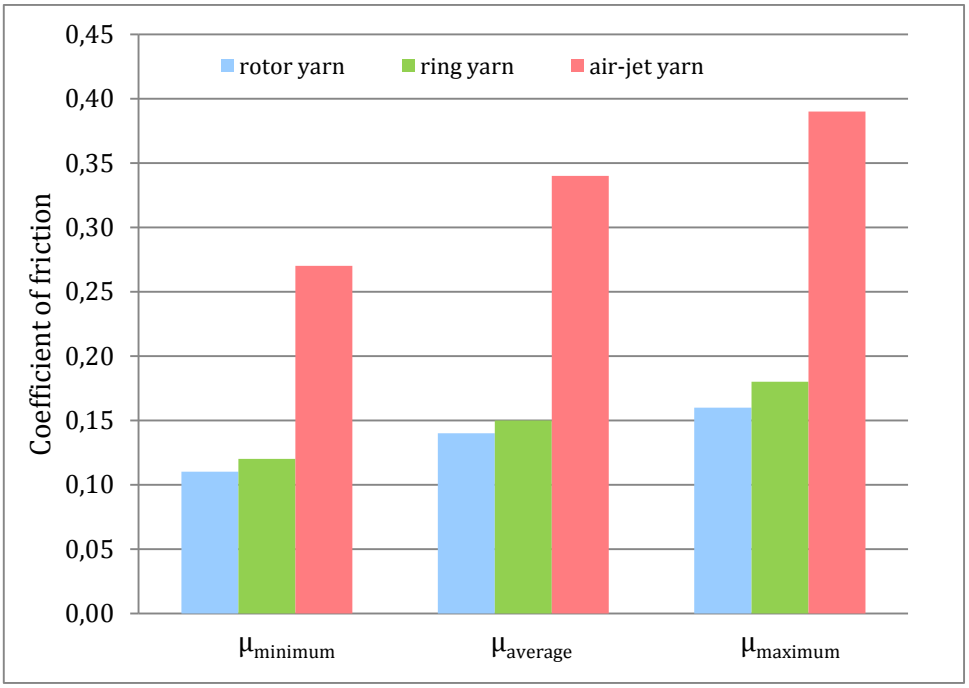


Fig. 7: Minimal, average and maximal coefficient of friction of ring, rotor and air-jet spun yarns

Some researchers believe that the friction coefficient decreases with increasing twist level, while other think the opposite is true [28]. Since yarn count is almost the same for all types of yarns, apparently twist number/form and spinning method have great influence on yarn surface friction coefficient. The effect of spinning system suggests that air-jet yarns with wrapped surface structure increase interaction of wrapped fibres with the metal surface, as well as friction values between them [29].

It is obvious the yarn structure changes with the yarn production technology. Therefore, it could be concluded that the structural characteristic of the yarns and spinning system directly affect the yarn friction properties. Taking all investigated parameters into consideration, according results obtained, type of yarn should be chosen according to the knitted product specific purpose and end usage. Yarns produced by unconventional methods, as rotor and air-yet systems, can be more suitable and economically reasonable compared to conventional ring spun yarns.

4. CONCLUSION

According to the analysis performed, it could be concluded:
- The surface characteristic of single spun yarns plays a substantial role for determination of its friction against the metal surface.

- Air-jet spun yarns display significantly lower hairiness than ring spun yarns at all classes.

- Hairness of rotor spun yarns is lower than ring spun yarns for the first class n_1, but it increases for higher classes of lengths from 4 mm up to 6mm.

- Since the yarn count is almost same for all types of yarns, twist number/form and spinning method have great influence on yarn surface friction coefficient.

- The higher values of maximal and minimal surface friction coefficients were observed for air-jet and rotor yarns.

- The effect of spinning system suggests that air-jet yarns with wrapped surface structure increase interaction of wrapped fibres with the metal surface, as well as friction values between them.

REFERENCES

[1] Jawale S. N., Patil U. J., Yarn friction & its importance, theory, factors, measurement, Indian Textile Journal; Vol. 122, Issue 3, pp. 14-120, (2011).

[2] Anindya G., Asis P., Anandjiwala R.D., Rengasamy R.S., A Study on Dynamic Friction of Different Spun Yarns, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 108, pp. 3233–3238, (2008).

[3] Elmogahzy Y., Yarn engineering, Indian Journal of Fibre & Textile Research; Vol. 31, pp. 150-159, (2006).

[4] SalopekČubrić I., Skenderi Z., Tribological properties of cotton yarns: surface friction factor; Tekstil, Vol. 61, Issu 1-6, pp. 1-9, (2012).

[5] Chasmawala R.J., Hansen S.M., Jayaraman S., Structure and Properties of Air-Jet Spun Yarns, Textile research Journal, pp. 61-69, (1990)

[6] Ahmed S., Syduzzaman M., Mahmud M.S., Rahman A.M.M.R., Comparative study on ring, rotor and air-jet spun yarn, European Scientific Journal, Vol. 11, No.3, pp. 411-424, (2015)

[7] www.rieter.com, consulted on 5 Januar 2016.

[8] De Barr A.E., The role of air drag in ring spinning, Journal of Textile Institute, Vol. 52, pp. T126–T139, (1961).

[9] Batra S.K., Ghosh T.K., Zeidman M.I., An integrated approach to dynamic analysis of the ring spinning process – part II: with air drag, Text. Res. J., Vol. 59, Issue 7, pp. 416–424, (1989).

[10] Stalder H., Ring-spinning advance, Text. Asia, pp. 43–46, (2000).

[11] Skenderi Z., V. Orešković, P. Perić, H. Kalinovčić, Determining Yarn tension in Ring Spinning, Textile Res. J. Vol. 71, Issue 4, pp. 343-330, (2001).

[12] Tang Z.X., Wang X., Fraser W.B., Wang L., An experimental investigation of yarn tension in simulated ring spinning, Fibers Polym., Vol. 5, Issue 4, pp. 275–279, (2004).

[13] XueTanga Z., Barrie Fraserb W.,, Wanga X., Modelling yarn balloon motion in ring spinning, Applied Mathematical Modelling, Volume 31, Issue 7, pp. 1397–1410, (2007).

[14] Liu X., Su X., Theoretical Study of Effect of Ring Spinning Triangle Division on Fiber Tension Distribution, Journal of Engineered Fibers and Fabrics, Volume 10, Issue 3, pp. 20-28, (2015).

[15] Ghosh A., Ishtiaque S., Rengasamy S., Patnaik A., The Mechanism of end breakage in ring spinning: A statistical model to predict the end break in ring spinning, AUTEX Research Journal, Vol. 4, No1, pp. 19-24, (2004).

[16] Wang X.G., Chang L.L., Reducing yarn hairiness with a modified yarn path in worsted ring spinning. Textil Res J, Vol. 73, pp. 327–332, (2003).

[17] Lawrence C.A., Fundamentals of Spun Yarn Technology, 2003, CRC Press.

[18] Lotka M., Jackowski T., Yarn tension in the process of rotor spinning, AUTEX Research Journal, Vol. 3, No1, pp. 23-27, (2003).

[19] Jackowska-Strumiłło L., Cyniak D., Czekalski J., Jackowski T., Quality of Cotton Yarns Spun Using Ring-, Compact-, and Rotor-Spinning Machines as a Function of Selected Spinning Process Parameters, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, Vol. 15, No. 1, pp. 24-30, (2007)

[20] Taher H.M., Bechir A., Hassen Mohamed B., Faouzi S., Influence of Spinning Parameters and Recovered Fibers from Cotton Waste on the Uniformity and Hairiness of Rotor Spun Yarn, Journal of Engineered Fibers and Fabrics, Volume 4, Issue 3, pp. 36-44, (2009).

[21] Lin H.T., Zeng Y.C., Wang J., Computational simulation of air flow in the rotor spinning unit, Textile Research Journal, Vol. 86, No. 2, pp. 115–126, (2016).

[22] Eldessouki M., Ibrahim S.,Farag R., Dynamic properties of air-jet yarns compared to rotor spinning, Textile Research Journal, Vol. 85, No. 17, pp. 1827–1837, (2015).

[23] Erdumlu N., Ozipek B., Selda Oztuna A.,Cetinkaya S., Investigation of Vortex Spun Yarn Properties in Comparison with Conventional Ring and Open-end Rotor Spun Yarns, Textile Research Journal, Vol 79, No. 7, pp. 585–595 (2015).

[24] Rameshkumar C., Anandkumar P., Senthilnathan P., Jeevitha R., Anbumani N., Comparative studies on ring rotor and vortex yarn knitted fabrics, AUTEX Research Journal, Vol. 8, No4, pp. 100-105, (2008)

[25] Wang X., Huang W., Huang X.B., A study on the formation of yarn hairness, Journal of Textile Institute, Vol. 90, Issue 4, pp. 555-568, (1999).

[26] Barela A., Manich A.M., The influence of the spinning proces, yarn linear density and fibre properties on hairness of ring-spun and rotor-spun cotton yarns, Journal of Textile Institute, Vol. 79, Issue 2, pp. 189-190, (1988).

[27] http://www.rieter.com/en/rikipedia/articles/rotor-spinning/technology/yarn-structure-and-physical-textile-characteristics/yarn-hairiness/ consulted on 27 April 2016.

[28] Kalyanaraman A.R., Yarn-friction studies with the SITRA friction-measuring device, Journal of Textile Institute, Vol. 79, No. 1, pp. 147-151, (1988).

[29] Kilic G.B., Sular V., Frictional properties of cotton-Tencel yarns spun in different spinning systems, Textile research Jopurnal, Vol. 82, No. 8, pp. 755-765, (2012).

KOROZIJSKA POSTOJANOST NANOSTRUKTURIRANIH TVRDIH METALA

CORROSION STABILITY OF NANOSTRUCTURED HARD METALS

Ivan Majdak, Željko Alar, Vesna Alar, Tamara Aleksandrov Fabijanić

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

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

Nanostruktitrane WC-Co tvrde metale karakteriziraju superiorna mehanička svojstva zahvaljujući veličini WC zrna $d_{BET} \leq 200$ nm i jednoličnoj, homogenoj mikrosturkturi u sinteriranom proizvodu. Utjecaj nano veličine WC zrna na korozijsku postojanost tvrdih metala relativno je neistraženo područje. U radu je provedeno ispitivanje korozijske postojanosti nanostrukturiranih WC-Co tvrdih metala. Ispitivanja su provedena na dva uzorka različitih masenih udjela Co. WC prah veličine zrna d_{BET}=150 nm i specifične površine (BET) 2.5 m^2/g primijenjen je kao polazni prah. Konsolidacija uzoraka s 6 % Co i 9 % Co provedena je sinter-HIP postupkom koji se sastoji od sinteriranja u vakuumu i toplog izostatičkog prešanja u jednom ciklusu. Elektrokemijskim tehnikama određeni su korozijski parametri uzoraka; korozijski potencijal (E_{corr}), gustoća korozijske struje (j_{corr}) i polarizacijski otpor (R_p). Ispitivanja su provedena u 3,5 %-tnoj NaCl otopini pri sobnoj temperaturi.

Ključne riječi: *Nanostrukturirani WC-Co tvrdi metali, korozija, nano WC zrno, parametri korozije*

Abstract

Nanostructured WC-Co hardmetals are characterised by superiour mechanical properties as a consequence of small WC grain size and uniform microstructure in the sintered product. The influence of a nano WC grain size on the corrosion behaviour is relativly unresearched area. In this paper the corrosion stability of nanostructured WC-Co hardmetals is researhed. Two samples with different Co content were analyzed. WC powder with an average grain size d_{BET} of 150 nm and a specific surface area (BET) of 2.5 m^2/g was used as starting powder. The samples with 6 wt.% and 9 wt.% Co were consolidated by sinter-HIP process which consists of sintering in vacuum and hot isostatic pressing in one cycle. Corrosion parameters like corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (j_{corr}) and polarization resistance (R_p) were determinated by electrochemical techniques. Measurements were perfomed in 3,5% NaCl solution at room temperature.

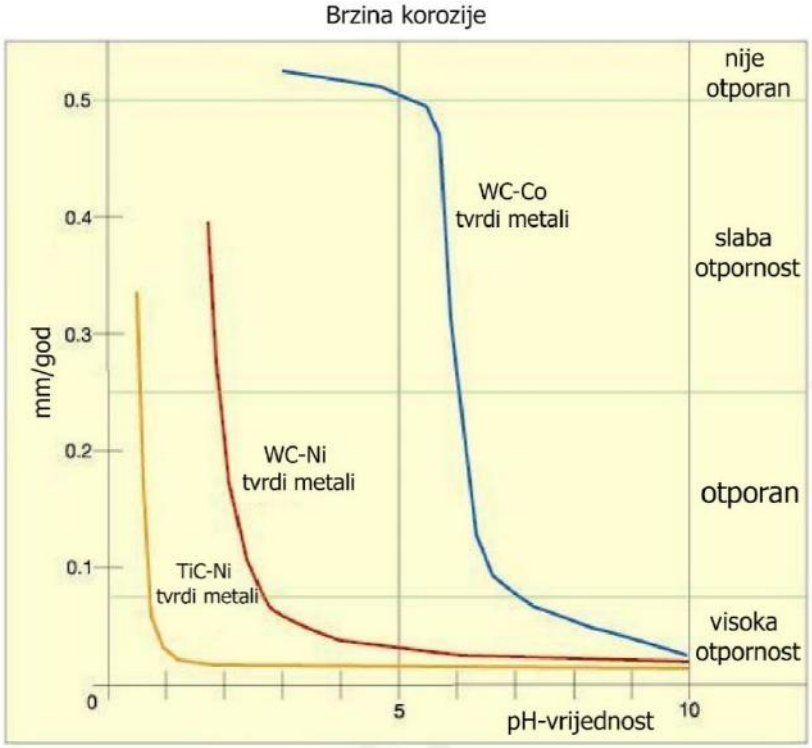
Keywords*: Nanostructured WC-Co hard metals, corrosion, nano WC grain, corrosion parameters*

Corresponding author: Ivan Majdak, majdak1990@hotmail.com

1. UVOD

Tvrdi metali sadrže iznimno tvrde čestice volfram karbida WC sjedinjene matricom najčešće kobalta Co postupkom sinteriranja u tekućoj fazi. Svojstva dobivenog kompozita proizlaze direktno iz njegovih konstituenata; tvrdih i krhkih karbida te mekane i duktilnije matrice. Povezivanjem ove dvije komponente postižu se mehanička, fizikalna i kemijska svojstva kakva ne posjeduje niti jedna komponenta zasebno.

Tvrde metale karakterizira loša korozijska postojanost u vodenim otopinama pogotovo ako je matrica na bazi Co. Korištenjem nikla Ni umjesto Co za materijal matrice ili legiranjem matrice sa krom karbidom Cr_3C_2 postiže se povećanje otpornosti na koroziju. Osjetljivost na koroziju uvjetovana je mikrostrukturnim svojstvima poput veličine WC zrna, masenog udjela matrice, mediju i okolini kojoj je materijal izložen. U literaturi se nalaze kontradiktorna razmišljanja znanstvenika stoga je teško definirat odgovarajući mehanizam korozije [1,2]. Brojni autori objašnjavaju da brzina korozije ovisi o koncentraciji i temperaturi korozivnog fluida, vremenu izlaganja, a ponajviše o pH-vrijednosti fluida [2]. Studijima grupe autora dokazano je da prisutnost agresivnih aniona, Cl^- i SO_4^{2-} stimulira brzinu anodnog otapanja [3,4]. Piting korozija promatrana u prisutnosti Cl^- aniona i utjecaj SO_4^{2-} aniona uzrokuje indirektni utjecaj na ubrzanje katodne reakcije te znatno utječu na anodnu reakciju [4,5]. Ovisnost brzine korozije o pH-vrijednosti medija grafički je prikana na slici 1. Vidljivo je da WC-Co tvrde metale karakterizira loša otpornost prema kiselim medijima, dok su WC-Ni tvrdi metali postojani u kiselim otopinama do vrijednosti pH=3.



Slika 1. Ovisnost brzine korozije o pH-vrijednosti medija [6]

2. MATERIJAL UZORAKA

Odabir odgovarajućeg materijala karbida i matrice prvi je korak u postupku konsolidacije tvrdih metala. Za polazne prahove odabran je novorazvijeni nano prah volfram karbida proizvođača: H.C. Starcka, Njemačka, dok je za materijal matrice odabran prah kobalta Co, proizvođača: Umicore, Kanada. Karakteristike odabranih prahova prikazane su u Tablici 1 [7].

Tablica 1. Karakteristike odabranih nanoprahova [4]

Oznaka praha	***Veličina zrna, nm***	***Specifična površina, m^2/g***	***Inhibitori rasta zrna, %***
WC DN 2-5/1	150	2,57	0,26 % VC, 0,45 % Cr_2C_3
Co	210	2,96	-

Kako je vidljivo iz tablice veličina zrna polaznog praha d_{BET}=150 nm, a specifična površina (BET) 2.5 m^2/g. Zbog velike specifične površine i reaktivnosti polazni WC prah sadrži inhibitore rasta zrna u obliku VC i Cr_3C_2. Na temelju dosadašnjih istraživanja ustanovljeno je da su odabrani inhibitori najbolji izbor za WC-Co sustav. VC precipitira oko granica WC zrna, pri čemu sprječava difuziju u Co i pomicanje granica zrna dok se Cr_3C_2 raspada se u Co matrici i pritom utječe na odnos C/W otopljen u Co, sprječavajući WC otapanje - reprecipitaciju [7]. Konsolidacija uzoraka provedena je sinter-HIP postupkom u Fraunhoffer Institutu IKTS, Dresden, Njemačka u peći oznake DS2 Ofen [7]. Sinter-HIP postupak sastoji od sinteriranja u vakuumu i toplog izostatičkog prešanja u jednom ciklusu, a prethodile su mu operacije mljevenja u svrhu homogenizacije praha, sušenja, granuliranja i jednoosnog kompaktiranja u kalupu. Sinteriranje u vakuumu u trajanju od 30 minuta provedeno je na temperaturama iznad eutektičke, a naknadnog toplog izostatičkog prešanja provedeno je pri tlaku od 80 bara.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućuje primjenu različitih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC tehnike) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC tehnike). Ispitivanje korozijske postojanosti nanostrukturiranih WC-Co tvrdih metala provedeno je DC i AC tehnikama u Laboratoriju za zaštitu materijala, FSB Zagreb. Ispitni uzorci zaliveni su u polimernu nepropusnu masu te povezani bakrenom žicom koja je u kontaktu s površinom uzorka (slika 2).

Slika 2. Ispitni uzorci od WC-Co tvrdog metala

Nakon toga uslijedilo je brušenje i fino poliranje te priprema uzoraka za ispitivanje. Izračunate su vrijednosti ekvivalentne mase i izmjerena gustoća uzoraka vaganjem ispitnih uzoraka na zraku i u tekućini Arhimedovom metodom. Određena je veličina zrna d_{WC} linijskom metodom. Karakteristike uzoraka za potrebe elektrokemijskih ispitivanja prikazane su u Tablici 2.

Tablica 2. Karakteristike uzoraka

Uzorak	*Oznaka praha*	*Co, %*	*Veličina zrna d_{WC}, nm*	*Ekvivalentna masa, g*	*Izmjerena gustoća, g/cm³*
1	WC DN 2-5/1	6	216	81,67	14,82
2	WC DN 2-5/1	9	192	79,85	14,45

Kako je vidljivo iz tablice uzorci sadrže različite masene udjele Co. Uzorak 1 sadrži 6 %Co, a analizom mikrostrukture uočena je pojava eta karbida (η-faze) koji su najčešći mikrostrukturni defekt i negativno utječe na mehanička svojstva tvrdog metala. Uzorak 2 sadrži 9 %Co, a analizom mikrostrukture nije uočena pojava η-faze ili bilo koje druge nepravilnosti u mikrostrukturi.

3.1. Elektrokemijska DC ispitivanja

Ispitivanja su provedena na uređaju Potenciostat/Galvanostat Model 273A EG&E (slika 3), dok su parametri korozije dobiveni grafičkim i analitičkim putem pomoću programa SoftCorr III. Mjerenja su provedena u odnosu na referentnu zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) poznatog potencijala + 0,242 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi dok su za pomoćne elektrode korištene grafitne elektrode. Kao ispitni medij korištena je 3,5 %-tna NaCl sobne temperature.

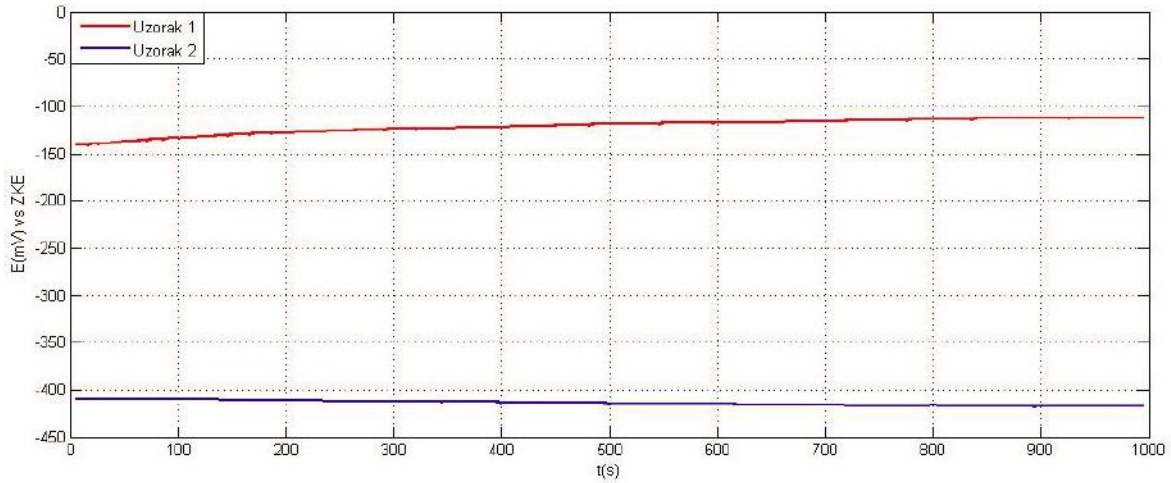
Slika 3. Potenciostat/Galvanostat Model 273A EG&E

Ispitna ćelija sa komponentama i radnom elektrodom koju predstavlja pripremljeni uzorak prikazana je na slici 4.

Slika 4. Ispitna ćelija

3.1.1. Određivanje korozijskog potencijala E_{corr}

Pri elektrokemijskom ispitivanju obično se mjeri vremenska promjena potencijala između elektroda galvanskog članka pomoću voltmetra kroz koji prolazi slaba električna struja. Za određivanje elektrodnog potencijala mjeri se elektromotorna sila između ispitnog uzorka i referentne elektrode poznatog i konstantnog potencijala koja služi kao etalon prema kojem se mjeri potencijal radne elektrode [8,9]. Ispitivanja su provedena na oba uzorka u svrhu određivanja korozijskog potencijala E_{corr} kao funkcije vremena pri sobnoj temperaturi. Na slici 5. prikazani su dijagrami korozijskog potencijala ovisno o vremenu.



Slika 5. Grafički prikaz korozijskog potencijala u ovisnosti o vremenu

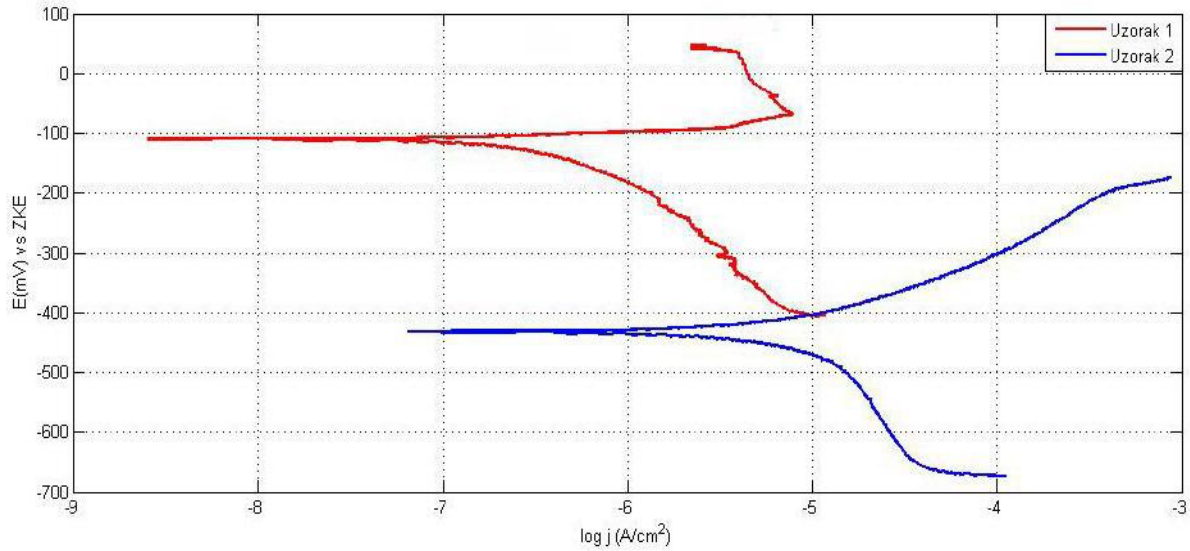
Vrijednost korozijskog potencijala E_{corr} vs ZKE uzorka 1 kreće se u rasponu od -140 mV do -110 mV, a uzorka 2 iznosi približno -410 mV. Pri određivanju korozijskog potencijala E_{corr} ustanovljeno je da krivulja uzorka 1 bilježi promjenu vrijednosti od negativnijih prema pozitivnijim što ukazuje da na površini dolazi do pasivacije. Krivulja uzorka 2 bilježi negativnije vrijednosti što ukazuje na površinsku aktivnost tj. koroziju uzorka u ispitnom elektrolitu.

3.1.2. Metoda linearne polarizacije, R_{p}

Metoda linearne polarizacije zasniva se na potenciodinamičkoj polarizaciji što znači da se polarizira u užem području potencijala u odnosu na potencijal otvorenog kruga (± 0,02 V) i to određenom brzinom polarizacije od 0,166 mV/s. Princip određivanja polarizacijskog otpora izvodi se snimanjem polarizacijske krivulje te se u blizini korozijskog potencijala, gdje je odnos struje i potencijala linearan, preko Ohmova zakona izračunava polarizacijski otpor R_{p}. Rezultati mjerenja metodom linearne polarizacije prikazani su u tablici 3.

3.1.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Na ispitnim uzorcima provedena je potenciodinamička polarizacija u području potencijala od -250 mV do +250 mV vs E_{corr} uz brzinu promjene potencijala od 5 mV/s primjenom metode Tafelove ekstrapolacije i Faradayevih zakona [8,9]. Na slici 6 prikazani su Tafelovi dijagrami uzoraka dobiveni ispitivanjem u 3,5 % NaCl pri sobnoj temperaturi.



Slika 6. Tafel-ovi dijagrami uzoraka 1 i 2

Tablica 3. Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije i Tafelove polarizacije uzoraka 1 i 2

Uzorak	T_s [°C]	E_{corr} vs ZKE [mV]	R_p [kΩcm²]	b_a [V/dek]	b_c [V/dek]	j_{corr} [μA/cm²]	V_{corr} [mm/god]
1	20±2	-112	71,96	0,02752	0,1373	0,2918	0,0052
2	20±2	-418	2,345	0,1707	1,018	19,31	0,3488

Pomoću programskog paketa SoftCorr III, dobivene su vrijednosti parametara korozije; korozijskog potencijala E_{corr}, gustoće korozijske struje j_{corr}, polarizacijskog otpora R_p i brzine korozije v_{corr}.

3.2. ELEKTROKEMIJSKA AC ISPITIVANJA

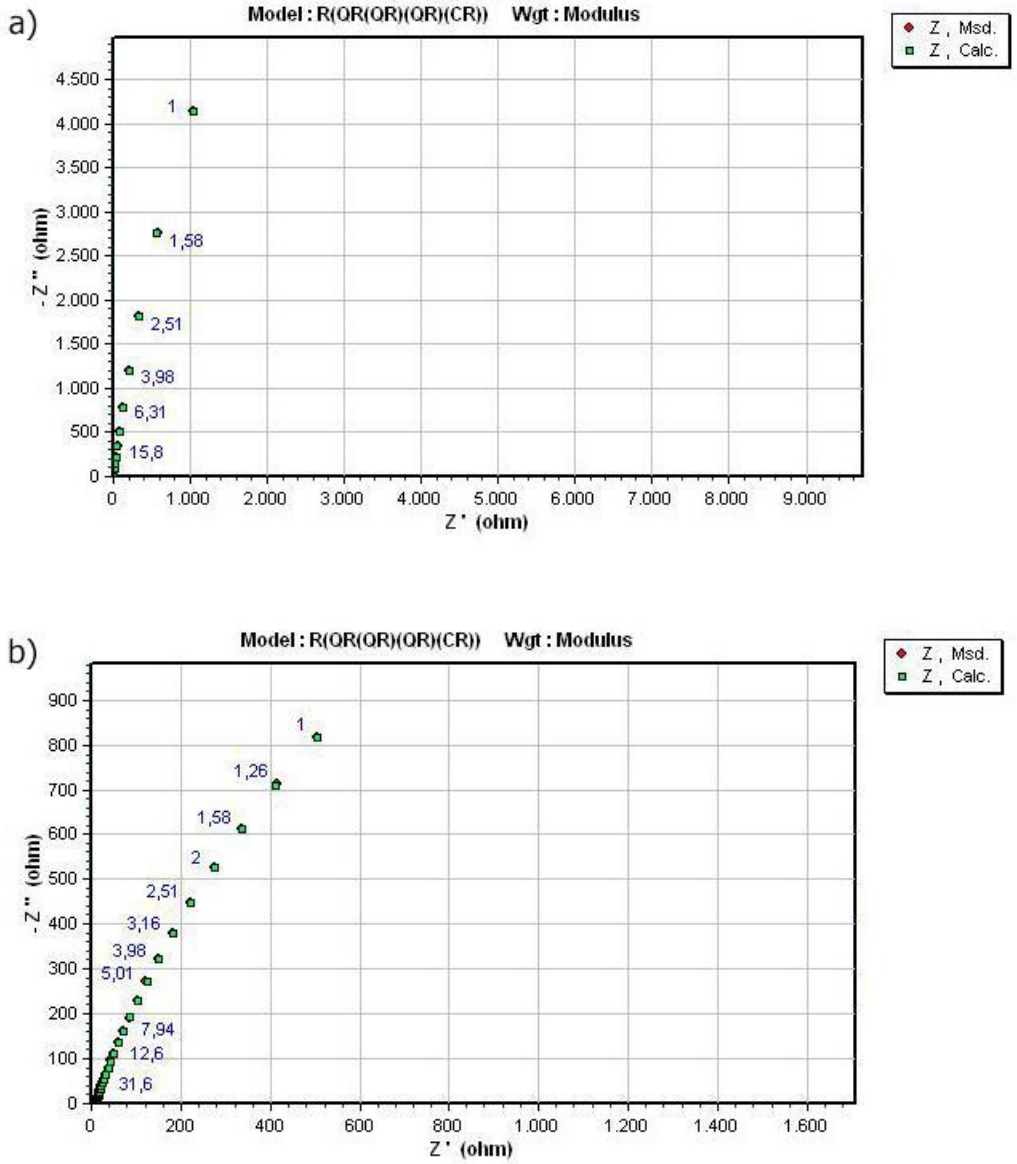
Kod elektrokemijskih ispitivanja sa izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava, stoga se prednost daje metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza [10].

3.2.1. Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)

EIS mjerenja provedena su pomoću potenciostata/galvanostata VersaSTAT 3 (slika 7) u Laboratoriju za zaštitu materijala, FSB, Zagreb. Kao elektrolit korištena je 3,5 %-tna NaCl otopina, dok se za potrebe mjerenja koristila ispitna ćelija kao i kod DC ispitivanja. Radna elektroda je uzorak ispitne površine 1 cm², kao referentna elektroda koristila se ZKE, a za pomoćne elektrode upotrijebljene su grafitne elektrode.

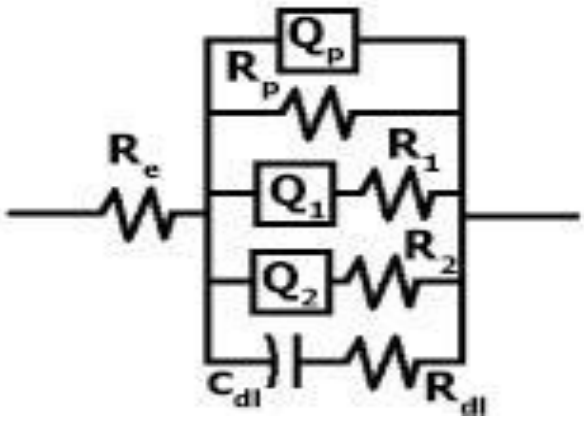
Slika 7. Potenciostat/galvanostat VersaSTAT 3

EIS ispitivanjem dobiveni su Nyquistovi dijagrami pomoću programskog paketa VersaStudio. Vrijednosti ispitanih parametara poput otpora elektrolita, polarizacijskog otpora, kapaciteta dvosloja te odabrani električni modeli uzoraka dobiveni su pomoću programskog paketa ZsimpWin. Na slici 8 dan je prikaz Nyquistovih dijagrama dobivenih mjerenim i izračunatim vrijednostima impedancije.



Slika 8. Nyqust-ovi dijagrami sa izmjerenim i izračunatim vrijednostima; a) uzorak 1; b) uzorak 2

Na slici 9. prikazan je električni model koji opisuje stanje površine tvrdog metala u 3,5 % NaCl otopini pri sobnoj temperaturi. Rezultati provedenih ispitivanja EIS-om prikazani su u tablici 4.



Slika 9. Električni model uzoraka

Tablica 4. Rezultati dobiveni EIS-om

Uzorak	R_e (Ωcm^2)	Q_p-Y_o ($S s^n cm^2$)	n_p	R_p (Ωcm^2)	Q_1-Y_{01} ($S s^n cm^2$)	n_1	R_1 (Ωcm^2)	Q_2-Y_{02} ($S s^n cm^2$)	n_2	R_2 (Ωcm^2)	C_{dl} (F/cm^2)	R_{dl} (Ωcm^2)
1	0,024	$3,2*10^{-6}$	0,04	$6,40*10^6$	0,00001	0,82	$3,58*10^3$	$3*10^{-6}$	1	628,6	$2,29*10^{-5}$	2,56
2	11,19	$2,1*10^{-4}$	0,1	$1,52*10^6$	0,00016	0,7	$1,03*10^2$	0,000013	0,9	80,46	$4,22*10^{-5}$	0,15

gdje su:

R_e - otpor elektrolita;
Q_p -Y_o - element konstantne faze metala;
Y – mjera hoće li element provodit struju;
n_p - empirijska konstanta za određivanje Q_p (ako je n=1 -> Q=C; n=0 -> Q=R);
R_p - polarizacijski otpor ili otpor metala;
Q_1-$Y01$ - element konstantne faze pora u sloju 1;
n_1 - empirijska konstanta za određivanje ponašanja Q_1
R_1 - otpor pora u prvom sloju
Q_2-Y_{02} - element konstantne faze pora u sloju 2
n_2- empirijska konstanta za određivanje ponašanja Q_2
R_2 - otpor pora u drugo sloju
C_{dl} - pseudokapacitet dvosloja međufazne granice elektroda/elektrolit
R_{dl} - otpor dvosloja međufazne granice elektroda/elektrolit [8].

EIS mjerenjima ustanovljeno je da uzorak 1 ima skoro 5 puta veću vrijednost polarizacijskog otpora od uzorka 2 što upućuje da će uzorak 1 biti otporniji u ispitnom elektrolitu što je u skladu s rezutatima dobivenim DC tehnikama linearnom polarizacijom. Također, može se vidjeti da uzorak 2 ima male vrijednosti otpora pora u

slojevima što ukazuje da elektrolit penetrira između pora pojedinog sloja što pridonosi bržem otapanju površine uzorka 2.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog istraživanja može se zaključiti da veću otpornost koroziji pokazuje uzorak 1 (94 %WC, 6 %Co). Veća otpornost može se objasniti prisutnošću η-faze i manjim udjelom Co.

η-faza pospješuje stvaranje pasivnog sloja na površini čime se smanjuje tendencija otapanja uzorka 1 u odnosu na uzorak 2. Na temelju rezultata dobivenih određivanjem impedancije uzoraka i električnog modela može se zaključiti da se na površinama uzoraka stvaraju dva porozna sloja. Slojevi mogu biti na bazi WC-oksida, WC-Co oksida i Co oksida poput CoO/Co_2O_3. Zbog velikog broja pora u slojevima kod uzorka 2 oksidi nisu postojani u elektrolitu, dok kod uzorka 1 η-faza povećava postojanost oksida stvarajući sa istima pasivni sloj na površini.

Do korozije WC-Co tvrdih metala u neutralnom i kiselom mediju dolazi zbog otapanja Co. NaCl otopina pH vrijednosti 7 predstavlja neutralni medij i uzrokuje veće otapanje Co uzorka 2 sa 9 %Co u odnosu na uzorak 1 sa 6 %Co.

LITERATURA

[1] Hochstrasser (-Kurz) S., Mueller Y., Latkoczy C., Virtanen S., Schmutz P.; Analytical characterization of the corrosion mechanisms of WC-Co by electrochemical methods and inductively coupled plasma mass spectroscopy, Corrosion Science 49, (2007) 2002-2020, Elsevier Ltd, 2007.

[2] Azzura I., Corrosion Behaviour of WC-Co in High Sulphate Content, Advanced Materials Research, 911 (2014) 82-86.

[3] El-Naggar M.M., Effects of Cl-, NO3- and SO42-anions on the anodic behaviour of carbon steel in deaerated 0.50 M NaHCO3 solutions, Applied Surface Science, 2006. 252(18). M.H. Moayed, R.C. Newman, Deterioration in critical pitting temperature of 904L stainless steel by addition of sulphate ions, Corrosion Science, 2006, 48(11): 3513-3530

[4] Aristizabal M., Sanchez J.M., Rodriguez N., Ibarreta F., Martinez R., Comparison of the oxidation behaviour of WC-Co and WC-Ni-Co-Cr cemented carbides, Corrosion Science, 2011. 53(9) : 2754-2760

[5] Lekatou A., E.R., Karantzalis A.E., Corrosion behaviour of cermet-based coatings with a bond coat in 0.5 M H2SO4, Corrosion Science, 2008. 50(12): 3389-3400

[6] http://manuals.chudov.com/Carbide-Design-Handbook.pdf consulted on 26 May 2016.

[7] Aleksandrov Fabijanić T., Razvoj referentnih pločica tvrdoće po Vickersu postupkom metalurgije praha, Fakultet strojartsva i brodogradnje, Zagreb, Doktorski rad, 2014.

[8] V. Alar, I. Juraga, B. Runje and Ž. Alar, *Materials Science& Engineering Technology*, 40 (2009)

[9] V. Alar, B. Runje and Ž. Alar, SRX Engineering, 3 (2010) 261423-1-261423-5910-912

[10] Stojanović I., Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, Doktorski rad, 2011.

KLASIČNO I MULTICOLOUR OTISKIVANJE PANTONE ZELENIH I PANTONE NARANČASTIH NIJANSI

CONVENTIONAL AND MULTICOLOUR PRINTING PANTONE GREEN AND PANTONE ORANGE TONES

Igor Majnarić [1], **Marko Morić**[2] , **Blaž Sviličić**[2], **Damir Modrić** [1], **Nemanja Kašiković** [3]

[1] Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Croatia
[2] Agencija za komercijalnu djelatnost, Savska cesta 31, Zagreb, Hrvatska
[3] Univerzitet u Novom Sadu Fakultet tehničkih nauka, Trg Dositeja Obradovića 6, Novi Sad, Srbija

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

Da bi se omogućila bolja ponovljivost tiska prilikom proizvodnje ekskluzivne ambalaže otiskivaju se dodatne PANTONE boje. Tako će se sa dodatnom petom tiskarskom jedinicom ostvariti tisak specijalne (korporativne) nijanse. U grafičkoj industriji trenutno se koriste 7548 PANTONE nijansi. U ovom radu istražena je mogućnost realizacije šest karakterističnih PANTONE narančastih i zelenih nijansi (PANOTNE 137, PANOTNE 165, PANOTNE 1225, PANOTNE 354, PANOTNE 376, PANOTNE 396) otiskivanih standardnim četverobojnim rasterskim mješanjem (CMYK) te nestandardnim peterobojnim rasterskim mješanjem (CMYK+G i CMYK+O). Rezultati pokazuju da četverobojne nijanse značajnije odstupaju od referentnog PANTONE kataloga. Međutim, peterobojno otisnute nijanse minimalno odstupaju, pri čemu njihova razlika ne prelazi vrijednost $\Delta E=3,0$.

Ključne riječi: *Anicolor, AM rastriranje, FM rastriranje, Multicolour, PANTONE nijanse*

Abstract

In order to enables better reproducibility of printing, during printing production of exclusive packaging we use additional PANTONE colors. Thus, an additional (fifth) printing unit will accomplish printing special (corporate) colour shades. The printing industry currently use 7548 PANTONE color shades. This paper reaserced the possibility of realization of 6 characteristic PANTONE's orange and green color shades (PANOTNE 137, PANOTNE 165, PANOTNE 1225, PANOTNE 354, PANOTNE 376, PANOTNE 396), which produced with CMYK colour printing proccess (standard) and non standard printing proccess (CMYK + G; CMYK+O). The results show that standard printing proccess produced shades which significantly deviate from the reference PANTONE catalog. However, printing with five inks produced shades with sligtly differents (orange and green PANTONE shades does not exceed the value of $\Delta E = 3.0$).

Keywords*: Anicolor, AM screening, FM screening, Multicolour, PANTONE*

Corresponding author: Igor Majnarić, majnaric@grf.hr

1. TEORIJSKI DIO

1.1. Uvod

Mogućnost percepcije obojenja nije svojstvena svakom živom biću. Homocepiens ima prirođenu mogućnosti pecepcije obojenja bez kojeg ne bi mogli zamisliti današnji život. Samim time potreba za kolornim izražavanjem (označivanjem) postao je temelj komunikacije započevši s likovnim izražavanjem koje se s vemenom modificira i prenosi na tehničko-tehnološko područje (grafička industrija, kemiska industrija, proizvodnja obojenih materijala, automobilska industrija, građevna industrija ……).

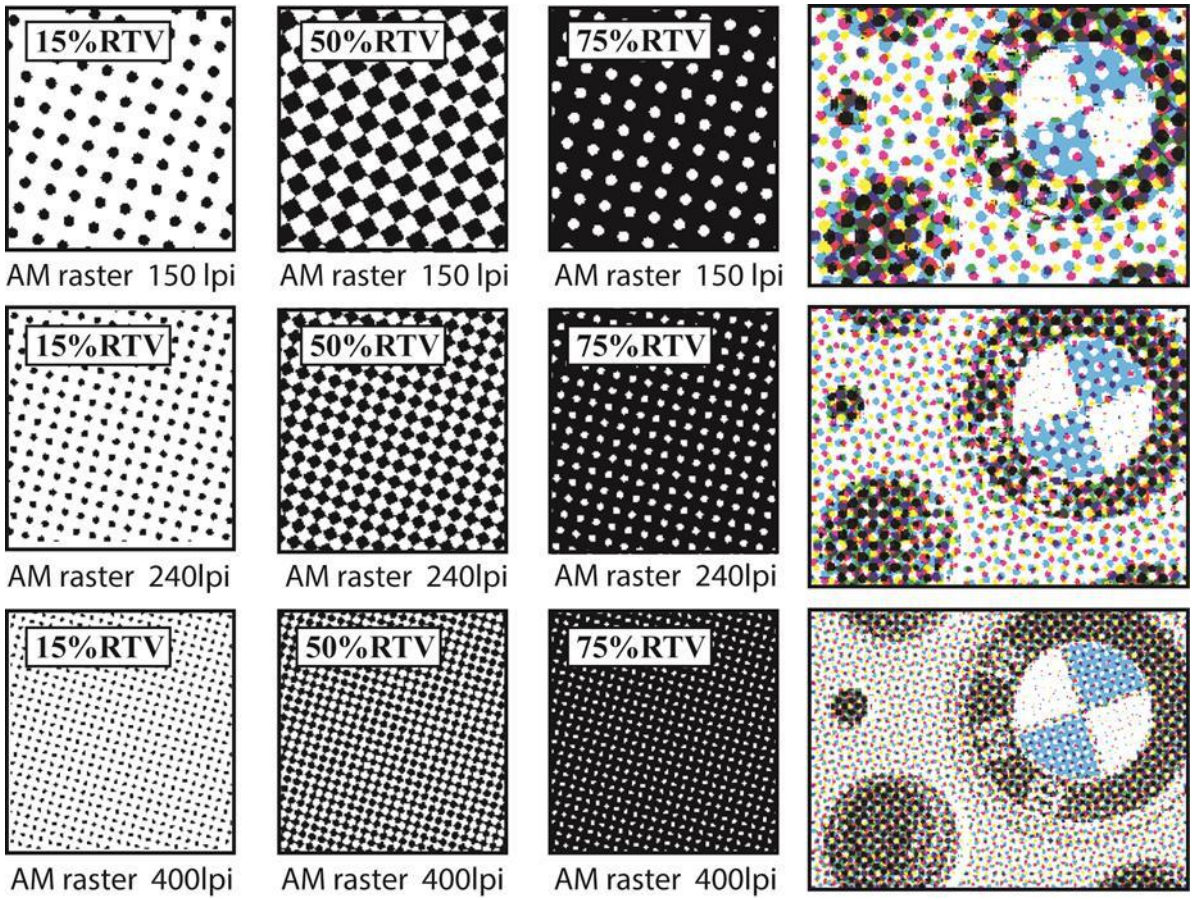
Paralelno sa razvojem novih bojila i pigmenata (kolorne komponente unutar boje) razvija se potrba sa opisivanjem njihovog obojenja. Kako je boja određena sa 3 parametra (ton, zasićenje i svjetlina) definirani su i trodimenzionalni sistemi za opisivanje obojenja: Mensel, CIE xyz, CIE Lab; CIE Lch. Međutim, radi vizualne predožbe i lakše komunikacije izgrađeni su vizualnih katalozi boja. Zbog upotrebe raznih komponenata te zbog njihovih različitih formulacija tvornički proces izrade nije u potpunosti standardiziran. Danas u proizvodnji nijansi primjenjujemo: HKS® (njemački grafički standard sa 84 nijansi), HKS® 3000+ (njemački grafički standard sa 3520 nijansi) RAL (industrijski europski standard sa 7035 neprozirnih nijansi). Osim toga u primjeni su još i NCS Natural Color System (standard primjen u Skandinavskim zemljama, Britanski Standard (Engleska) Federalni Standard (USA) Australski Standard (Australia) Toyo Ink System (Japan i Asia) DIC "Dai Nippon Ink and Chemical"s (Japanski i Azija).

Gore navedeni kolorni sistem na žalost nisu primjenjivi u grafičkoj industrije jer nisu ostvarili jedinstven sistem komuniciranja dizajnera i proizvođaća grafičkih proizvoda. Stoga je trebalo napraviti jedisntven (međunarodno priznati) sistem boja (nijansi) koji su definirani i u digitalnom obliku (integrirane u grafičke aplikacije) i kao realno otisnuti uzorci transparentnih boja. To je uspjela osmisliti američka tvrtka PANTONE® izradom PANTONE® Matching System. Sadašnji PANTONE definira 7548 nijansi, te radi lakšeg korištenja (izrade) mogu se pronaći u sljedećim katalozima: PANTONE plus, PANTONE preimium metalik, PANTONE pastel i PANTONE neon). U svakom katalogu definirane su osnovne PANTONE nijanse (žuta, topla crvena, rubin crvena, rodamin crvena, magenta, ljubičasta, refleksna plava, cijan, zelena, crna i transparentna bijela) koje u točno definiranim omjerima (mješanjem) ostvaruju dodatne nijanse. Stoga se u svakom PANTONE katalogu nalaze i gotove recapture kako postići određenu nijansu na premazanim papirima za umjetnički tisak i naravnim (ne premazanim) papirima. [1]

1.2. Rastersko mješanje tonova

Osim standardnog PANTONE mješanja koje se izvodi uz pomoću analitičkih vaga (labaratorijsko mješanje) neke nijanse je moguće ostvareni rasterskim miješanjem. To se izvodi u procesu grafičke pripreme gdje se višetonske slike pretvaraju u 4 jednotonske kolorne separacije (CMYK). Nanašanjem dodatnih boja ostvaruju se širi rasponi obojenja što nas dovodi do pojma multicolour tisak. Takva će slika biti sastavljena od niza sičušnih tiskovnih elemenata koji će ovisno o poziciji i dimenziji izazvati različitu tonsku percepciju (zbog tromosti ljudskog oka koje ne može registrirati sićušne tiskovne elemente). [2]

Metode rastriranja su se s vremenom modificirale. Tj. osnova razvoja tog segmenta grafičke pripreme leži u primjenjenoj matematičkih algoritama koja je povezana sa snagom primjenjenih računala (RIP-ovi za obradu slike). Ovisno o primjenjenom matematičkom algoritmu moguće je formirati sljedeće metode rastriranja: amplitudno modulirano rastriranje (AM), fekventno modulirano rastriranje (FM) i hibridna rastriranja. Na slikama 1, 2, 3, i 4 prikazani su primjeri rastriranja primjenjenih u grafičkoj industriji.

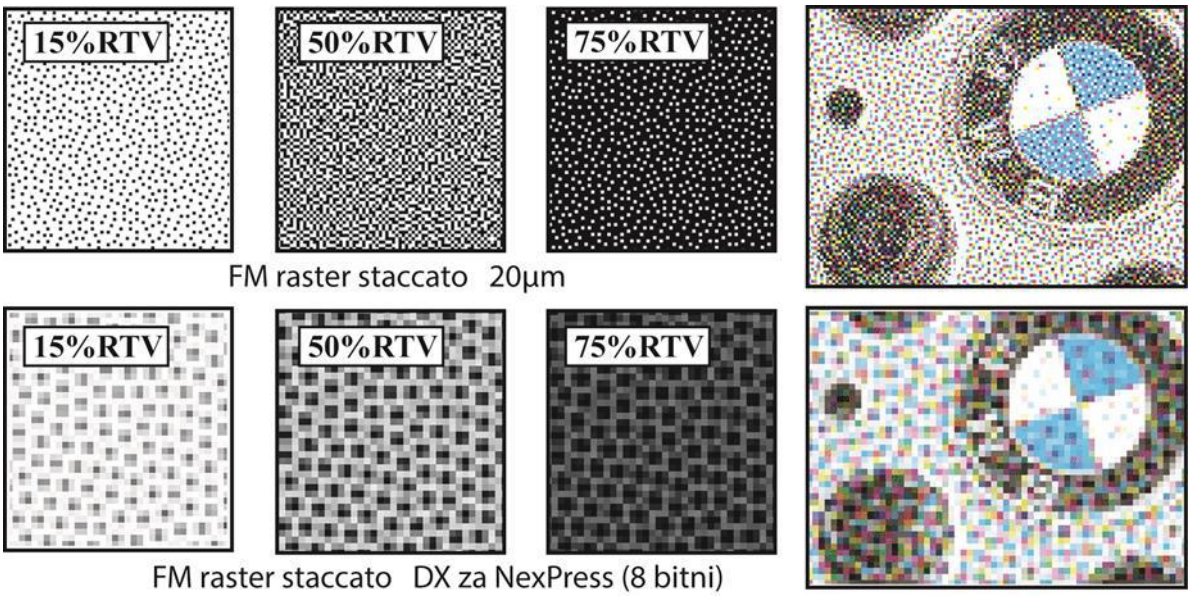


Sl. 1 Utjecaj 150 lpi, 240 lpi i 400 lpi AM rastriranja na realizaciju kolorne slike

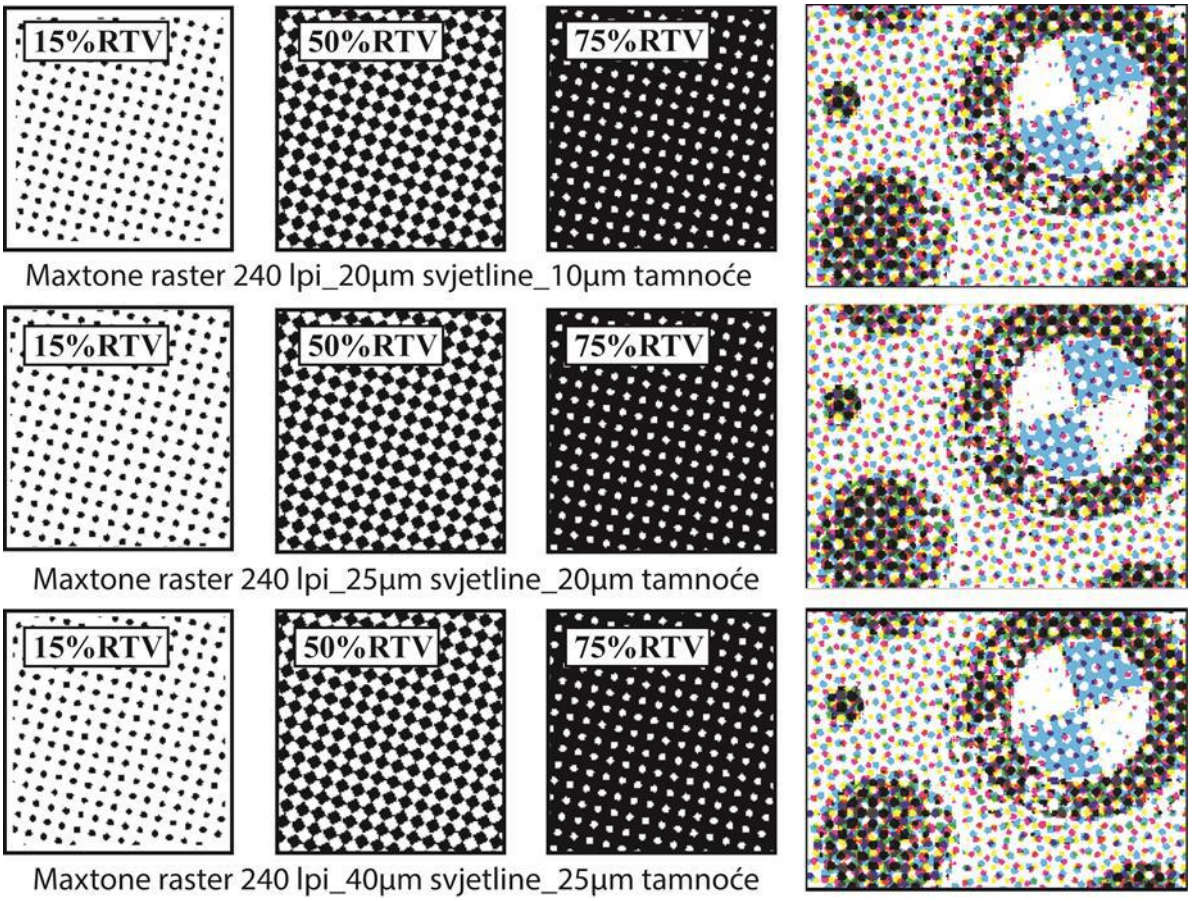
Amplitudno rasteriranje je najstariji princip generiranja polutonske slike koji se primjenjuje u grafičkoj industriji. Njega karakteriziraju točne pozicije rasterskih elemenata (točkica) čija velićina varira ovisno o tonskoj vrijednosti. Tako će svjetle tonske vrijednosti imati male dimenzije) rastersih elemenata (pokrivenost), dok će tamnije tonske vrijednosti imati veće dimenzije koje će se postepeno zatvarati. Kako bi se manjio efekat Moarea amplitudno-modulirano rastriranje zahtjeva otiskivanje kolornih separacija po točno definiranim kutevima. Tako će se na otisku ostvariti tiskarska rozeta koja je vidljiva pri većem povećanjem. [3]

Fekventno-modulirano rastriranje je moderan proces generiranja višetonske slike koji nije moguće provesti bez računala. U početku njegove primjene karakteristična je nasumična distribucija rasterskih elemenata čija je dimenzija uvijek jednaka. Obično se generiraju veličine u rasponu od 40 µm do 10 µm. Tako će svijetla tonska područja biti realizirana s manjom koncentracijom tiskovnih elemenata, dok će tamna tonska područje biti realizirana s većom koncentracijom. Za potrebe elektrofotografskog digitalnog tiska primjenjuje se specijalni princip frekventno-moduliranog rastriranja

gdje se svaki rasterski element generira unutar 8 bitne matrice. Tako će svi rasterski elementi imati istu dimenziju ali njihova tonska vrijednost varirati će o rastertonskoj vrijednosti (slikovnoj pokrivenosti). Ovim rastriranjem efekat Moarea je u potpunosti elimiriran. Međutim, kolorne slike karakterizira specifična zrnatost koja se vizualno zamjećuje u srednjim tonskim područjima. [4]

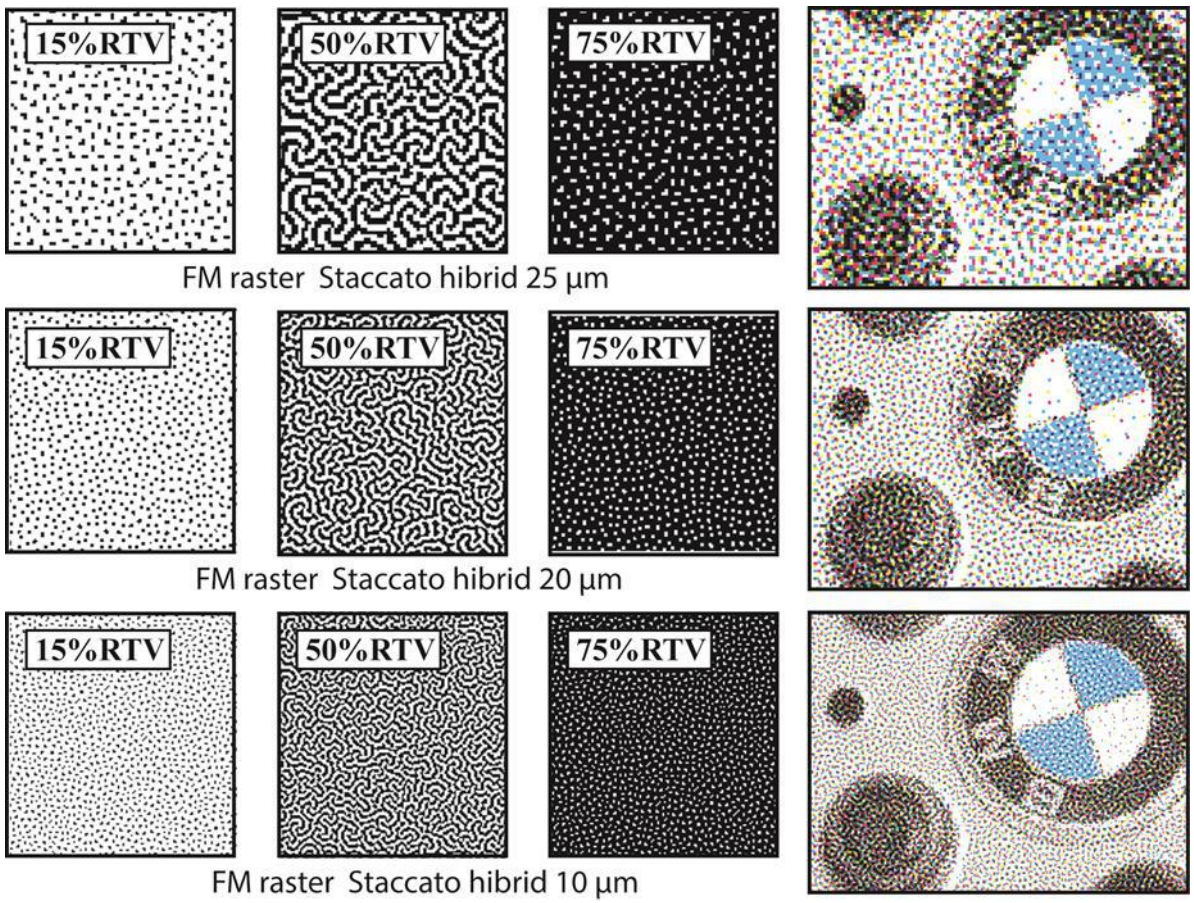


Sl. 2 Utjecaj 20 µm i 8 bitnog staccato FM rastriranja na realizaciju kolorne slike



Sl. 3 Utjecaj 250 lpi hibridnog Maxtone rastriranja na realizaciju kolorne slike

Pošto amplitudno i fekventno modulirano rastriranje imaju svoje nedostatke, za postizanje optimalnih kolornih rezultata, postavila se je potreba za njihovim korekcijama (kombiniranjem njihovih pozitivnih svojstava). Tako je nastalo hibridno rastriranje. U grafičkoj pripremi čest princip rastriranja je Maxtone. To je jedan amplitudno-modulirani raster u kojemu su svjetle i tamne tonske vrijednosti dodatno korigirane (rasterski elementi su samo u niskim tonskim vrijednostima i neznatno su povećani, dok su rasterski elementi u visokim tonskim vrijednostima neznatno smanjeni). Na taj način je omogućeno reproduciranje šireg raspona sive skale koja je problematična kod lošijih tiskovnih podloga (fleksografski tisak). [5]

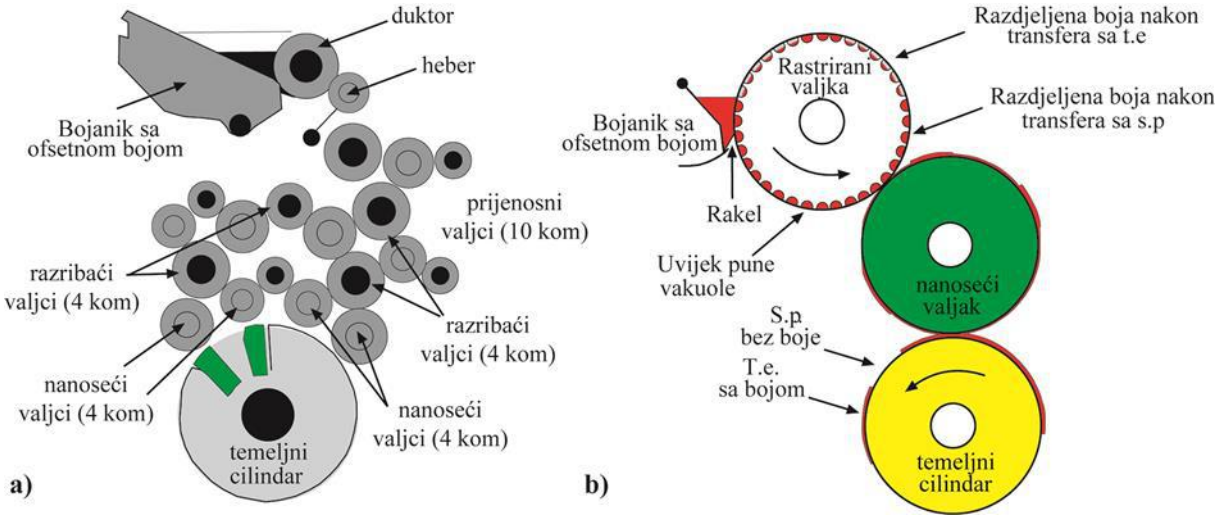


Sl. 4 Utjecaj 10 µm, 20 µm i 25 µm hibridnog Staccato rastriranja na realizaciju kolorne slike

Razvojem bržih i jačih računala ostvarena je mogućnost kombiniranja različitih frekventno moduliranih rastriranja. Predstavnik takvog rastera je Staccato pri čemu se u višetonskoj slici uz stohastičku distribuciju rasterskih elemenata pronalazi i različita dimenzija (od 25 do 10 µm). Time se reducira tradicionalna zrnatost (bolja je oštrina) uz reprodukciju većeg raspona sivog obojenja. Da bi se primjenilo ovakavo rastriranje tiskarske jedinice moraju biti idealno podešene. Pritom se misli na sustav cilindara (točno definiran promjer i tvrdoća ofsetne gumene navlaka), uređaj za vlaženje (nanašanje minimalne količine tekućine za vlaženje uz primjenu izopropilnog alkohola) i uređaj za obojenje (temperaturno kontrolirano hlađenje). Jedna od takvih tiskarskih jedinica je Heidelberg-ova Anicolor tiskovna jedinica. [6,7]

1.3. Anicolor tiskovna jedinica

Da bi se omogućilo klalitetno otiskivanje potrebno je osigurati ujednačen nanos svih tiskarskih boja (CMYK) na tiskovnu podlogu. Pritom se u litografskom ofsetu primjenjuju standardne tiskovne jedinice s 3 cilindra (temeljni cilindar, ofsetni cilindar i tiskovni cilindar). Razlike u konstrukciji Heidelberg-ovih strojeva mogu se pronaći u izvedbi uređaja za obojenje (slika 5). Tako će konvencionalno obojenje sadržavati veliki broj valjaka (4 mala valjka nanosača), dok će suvremena Anicolor tiskovna jedinica imati mali broj valjaka (1 nanosač istih dimenzija kao i temeljnji cilindar). Također značajna razlika napravljena je i u konstrukciji bojanika. Tako se kod anikolor tiskovne jedinice neće pronaći podesivi zonski vijci što znači da se distribucija boje (količinski profil) regulira u procesu grafičke pripreme. Kako više ne postoji ni valjak heber količina bojila na otisku regulira se primjenom specijalne Safira boje. Njenim zagrijavanjem mijenjati će se viskozitet što rezultira povećanjem gustoće obojenja. [8]

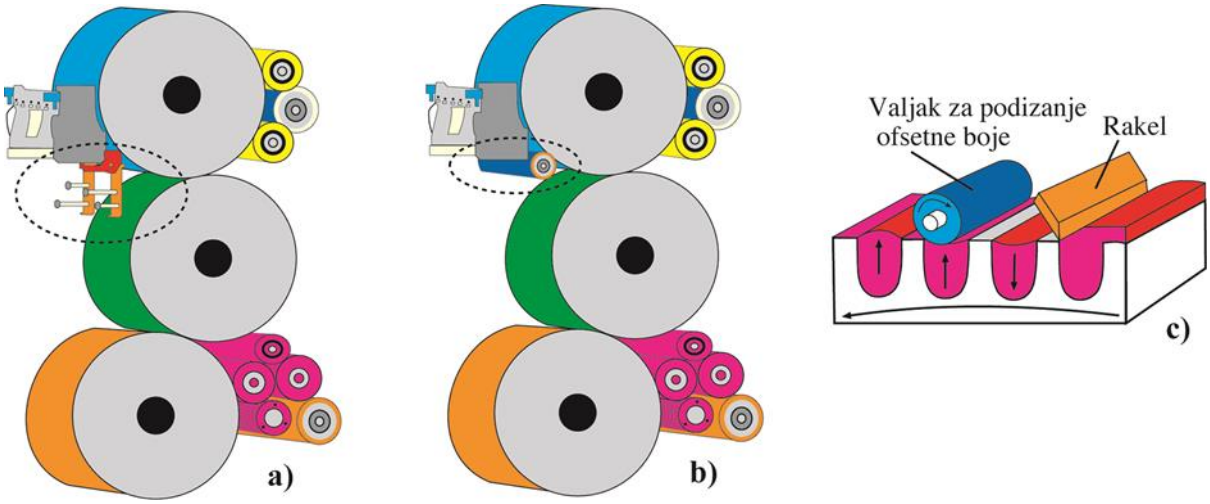


Sl. 5 Ofsetna jedinica za obojenje: a) klasična konstrikcija; b) anicolor konstrukcija

Da bi se ostvarila prepostavka multicolour otiskivanja efikasnost transfera bojila morati će biti što veća. Stoga se regulacija (čišćenje) na anilox valjku rapidno unaprijedila. Tako se kod druge generacije anicolor strojeva primjenjuje valjak za izvlačenje bojila iz vakuola anilox valjka (Boobster valjkom). Na slici 6. prikazana je razlika u konstrukciji I. i II. generacije Anicolor tiskarskog stroja.

Za Anicolor tiskovnu jedinicu primjenjuju se specijalne ofsetne boje čija optička gustoća obojenja varira od 1 do 2,7. Tako će serija S omogućiti otiske s manjom gustoćom obojenja (od D=1 do D=1,8), serija H od D=1,5 do D=2.1 i serija HD od D=1,9 do D=2,7. S valjkom za izvlačenje boje omogućeno je povećanje količina nanešene ofsetne boje na tiskovnu podlogu, što znači da će se u odnosu na prethodnu konstrukciju (temperaturi boje od 32°C) ostvariti optićka gustoća veća za vrijednost D=0,30.

Time je ostvaren preduvjet otiskivanja PANTONE nijansi principom multikolora, pri čemu će se procesne boje otiskivati standardnim amplitudnim rasterom (60 linijski raster s okruglim rasterskim elementima), dok će se spotne nijanse otiskivati fekventno-modulernim rastriranjem (20 μm rasterski elementi okruglog oblika). [9]

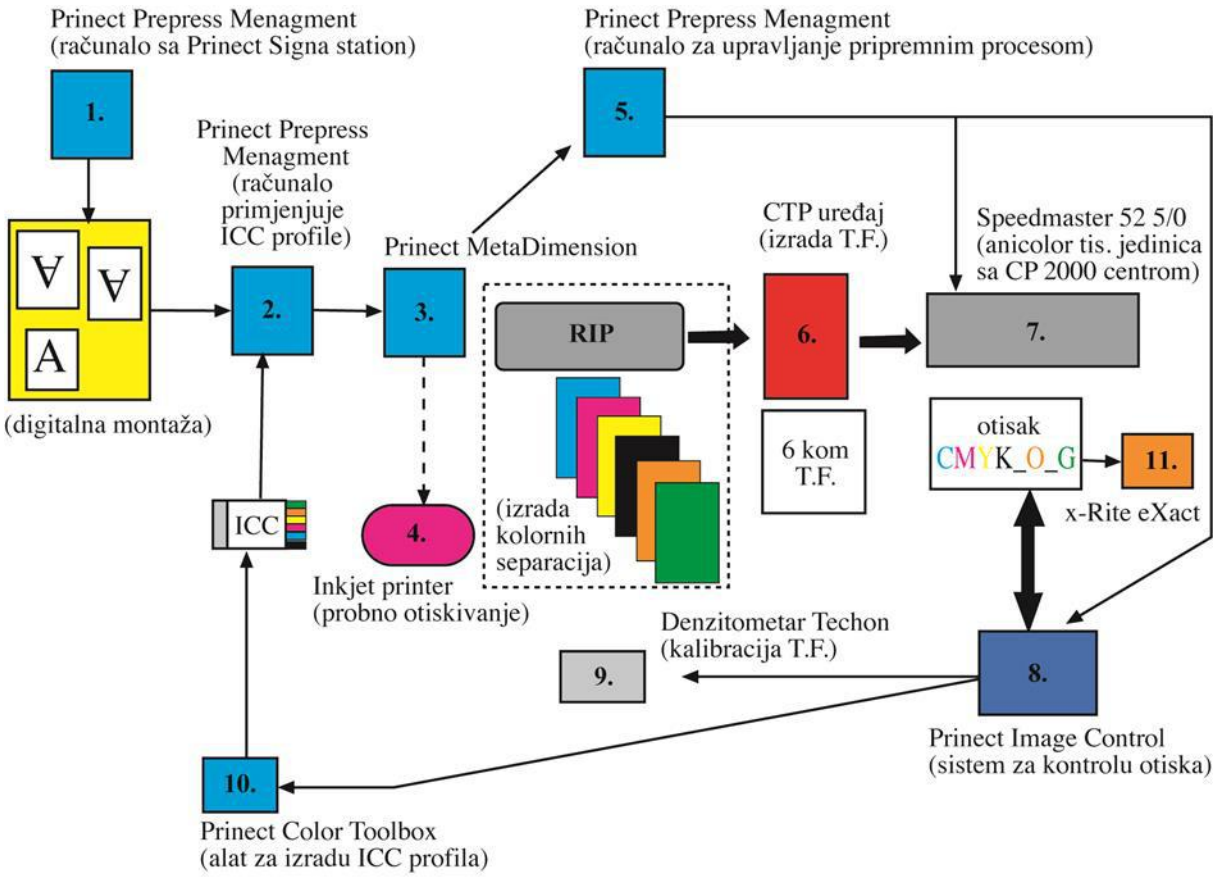


Sl. 6 Ofsetna jedinica za obojenje: a) klasična konstrikcija; b) anicolor konstrukcija c) razlika djelovanja valjka za podizanje i rakela

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Multicolour princip otiskivanja zamišljen je za otiskivanje kartonske ambalaže kod koje se često zahtjeva dodatatan tisak spotnih boja. Tako se uz procesne ofsetne boje najčešće otiskuju narančasta i zeleni tonovi (Safire boja serije S). U ovom radu analizirane su 3 karakteristične narančaste nijanse (PANOTNE 137, PANOTNE 165, PANOTNE 1225) i 3 zelene nijanse (PANOTNE 354, PANOTNE 376, PANOTNE 396) koji su otisnuti na jednostruko premazanom kartonu Kromopak gramature 350 g/m^2. Izbor ovih nijansi načinjen je tako da u naranđastim i zelenim tonovima imamo različit intezitet svjetline (25%, 50% 75%). Oba seta eksperimentalno su otisnuta u Heidelberg-ovom demo centru sa peterobojnim Anicolor Heidelberg Speedmasteru 52. Pritom se je otiskivalo na dva načina: četverobojno (samo s procesnim CMYK bojama) i peterobojno (otiskivanje procesnih boja uz dodatak osnovne PANTONE orange odnosno PANTONE green). Shematski prikaz otiskivanja dan je na slici 7.

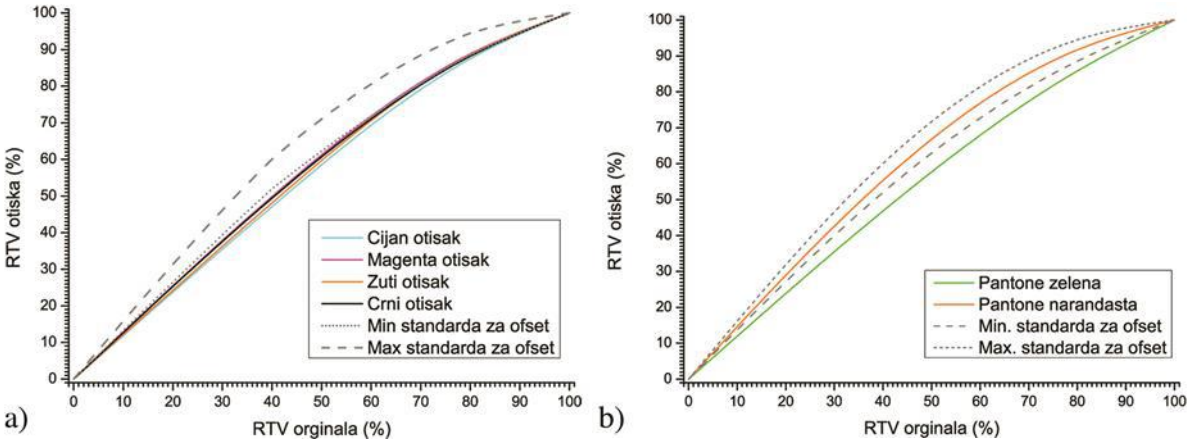
Dobiveni uzorci izmjereni su kolorimetrom x-rite eXact Premium verzija koji u sebi sadrži digitalizirani PANTONE katalog. Na temelju mjerenja (filter M0) konstruirane su krivulje reprodukcije, grafikoni promjene razlike u obojenju (CIE LAB ΔE2000) te graf varijacije kromatičnosti (CIE LAB a*b*). Pritom se je koristio program Origin verzije 8.2. Prilikom multikolor rastriranja rasterska pokrivenost nije prelazila 200%.



Sl. 7 Shematski prikaz kronologije izvršavanja tiska

3. REZULTATI I DISKUSIJA

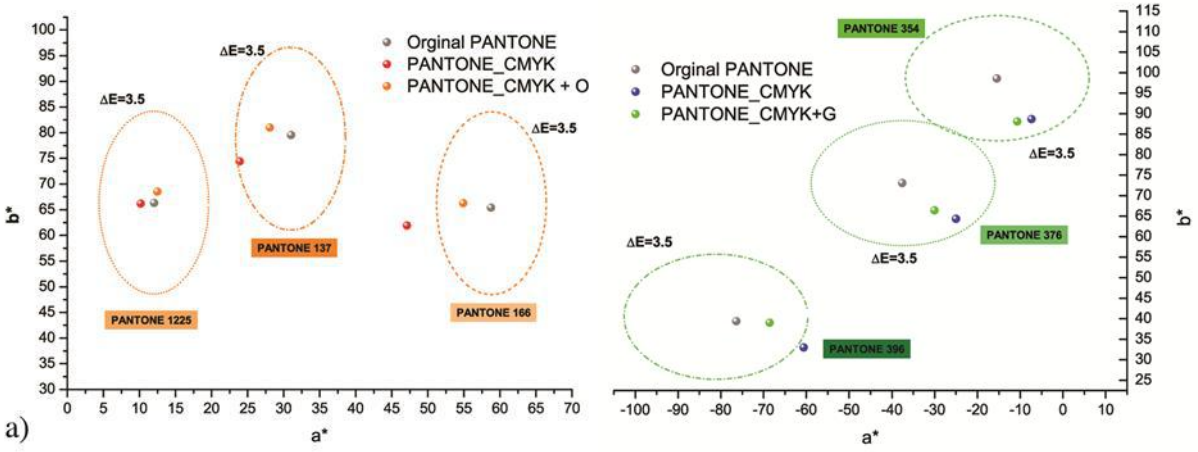
Da bi se ostvarila regulacija nanosa i ponovljivost tijekom produkcijskog otiskivanja, suvremeni ofsetni tiskarski strojevi povezani su s denzitometrijskim i kolorimetrijskim uređajima. Za kontrolu otiskivanja osnovnih boja (CMYK+0G) primjenjuje se denzitometrijska metoda koja mora biti u skladu sa standardom ISO 12647. Na slici 8. prikazane su karakterističke krivulje reprodukcije nastale tijekom eksperimentalnog otiskivanja.



Sl. 8 Krivulje reprodukcije: a) CMYK separacija; b) OG separacija

Konstruirane krivulje reprodukcije procesnih boja vrlo su ujednačene ili nižih vrijednosti prirasta rastertonskih vrijednosti u odnosu na predviđen standard. Nešto manje je to izraženo kod magenta i crne separacije, a više kod žute i cijan separacije. Razlog tome može se pronaći u ostvarenim nanosima boje koji će u punom tonu iznositi: $D_{C100\%}$=1,26; $D_{M100\%}$=1,30; $D_{Y100\%}$=1,18; $D_{K100\%}$=1,58. Dodatno otisnute PANTONE boje (narančasta i zelena) mnogo više odstupaju. Tako će se narančasta otiskivati optimalnije (unutar predviđenog standarda), a zelena ne. Također je za to zaslužan nanos bojila koji je nanesen ispod propisanog standarda $D_{O100\%}$=1,47; $D_{G100\%}$=1,35. To znači da bi se s povećanjem nanosa (temperature boje) ostvarilo veći prirast odnosno savršenija reprodukcija.

Za praćenja kvalitete obojenja kolorimetrijska metoda mnogo je preciznija od denzitometrijske. Zato su sve eksperimentalne PANTONE nijanse mjerene s kolorimetrom x-rite eXact koji u sebi sadržava izvorne vrijednosti PANTONE skale. Na slici 9. prikazani su a*b* ostvarene kolorne promjene otiskivanjem 4 odnosno 5 boja te njihovo odstupanje od ciljane PANTONE kataloške vrijednosti.



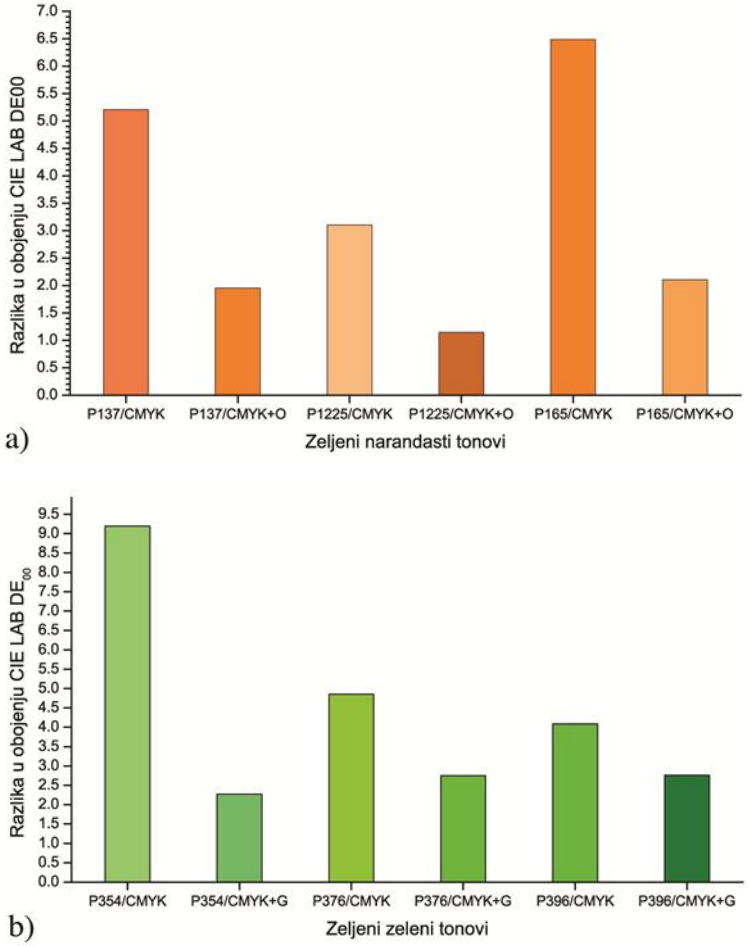
Sl. 9 CIE a* b* prikaz reproducirane otisaka: a) narančaste PANTONE nijanse;

b) zelene PANTONE nijanse

Intezitet narančaste nijanse varirati će ovisno o udjelu žute i crvene (I. kvadrant CIE LAB a*b* 2D dijagrama) Tako PANTONE 165 ima veći udio magenta, dok PANTONE 1225 najmanji. Ciljane kataloške kolorne vrijednosti neće se moći postići niti sa CMYK, ali ni sa CMYK+0 otiskivanjem. Otiskivanje s dodatkom narančaste mnogo je bliže ciljanoj vrijednosti te ne prelazi graničnu razliku u obojenju ΔE=3,5 (max. odstupanje prilikom mješanja vaganjem). Ovu granicu neće se prijeći niti sa rasterskim otiskivanjem iz CMYK-a. Međutim održavanje stabilnosti takvog otiska je komplicirano i bilo kakva neželjena promjena u tisku rezultirati će greškom. Posebno je to vidljivo kod PANTONE 166 gdje se otiskivanjem standardnog CMYK-a ne može ni približno postići tu nijansu.

Da bi se ostvarile zelene nijanse porebno je izmješati žutu i cijan ofsetnu boju (II. Kvadrant CIE LAB a*b* 2D dijagrama). Tako PANTONE 354 sadržava najveći udio žute, dok PANTONE 396 najmanji udio žute. U odnosu na narančastu, zelene nijanse mnogo su preciznije otisnute rasterskim mješanjem. Drugim riječima ukoliko u zelenoj ima veći udio žutog pigmenta potpuno je svejedno da li se otiskuje četverobojno (CMYK) ili peterobojno (CMYK+G). Veće odstupanje vidljivo je kod PANTONE 396 gdje se četverobojnim otiskivanjem ne može postići željena nijansa te se preporučuje dodatno otiskivanje osnovne PANTONE zelene.

Da bi se precizno utvrdilo kolorno odstupanje iz L*a*b* vrijednosti potrebno je izračunati razliku u obojenju CIE LAB ΔE. Na slici 10. prikazane su kolorne razlike između idealnih PANTONE nijansi i onih ostvarenih rasterskim četverobojnim i peterobojnim mješanjem.



Sl.10 Razlike u obojenju CIE LAB ΔE2000 u odnosu na PANTONE katalog:

a) naranđastih PANTONE nijansi; b) zelenih PANTONE nijanse

Na bazi izračuna razlika u obojenju zamjećeno je da sistem rasterskog mješanja različito utječe na reprodukciju zelenih i narančastih nijansi. Tako će se ostvariti najpreciznija reprodukcija samo onih nijansi koje su obojenjem najsličniji otisnutoj dodatnoj spotnoj boji (PANTONE 1225 i PANTONE 354). U ostalim slučajevima različitim metodama otiskivanja (peterobojni i četverobojni tisak) ostvariti će se sljedeće razlike: $\Delta E_{PANTONE_137} = 3{,}23$; $\Delta E_{PANTONE_1225} = 1{,}95$; $\Delta E_{PANTONE_165} = 4{,}40$; $\Delta E_{PANTONE_354} = 6{,}94$; $\Delta E_{PANTONE_376} = 2{,}10$; $\Delta E_{PANTONE_396} = 1{,}35$.

Iz ovoga je vidljivo da bolju kontrolu postižemo otiskivanjem narančaste nijanse (magenta + žuta). Zelene tiskarske boje u sebi sadrže problematičan ftalocijanidni cijan pigment kojeg ne možemo pronaći u prirodnom obliku (organskog porijekla). Tako se problem proizvodnje cijan pigmenata i njegovo ponašanje tijekom ofsetnog tiska direktno manifestira u obojenju plavih, ljubičasto-plavih i zelenih nijansi.

4. ZAKLJUČAK

Otiskivanje željenih PANTONE nijansi nije moguće uspješno provesti sa standardnim otiskivanjem (CMYK). Stoga je dodatnim otiskivanjem 5 boje (temeljne PANTONE nijanse) ostvaren preduvjet visokokvalitetnog otiskivanja kartonske ambalže. Mogućnost multicolur otiskivanja PANTONE zelenih i narančastih nijansi je moguć i potvrđen je eksperimentom. Međutim, bez obzira na isti način rastriranja rezultati neće biti isti. Razlog tomu je sastav i veličina pigmenata koji se nanašaju na tiskovnu podlogu.

U odnosu na referentni PANTONE katalog eksperimentalno otisnuti narančasti tonovi (CMYK+O) neće preći razliku u obojenju $\Delta E=2$. Kod zelenih nijansi to nije slučaj jer u odnosu na referentni PANTONE katalog peterobojno otisnute zelene nijanse ne prelaze razliku u obojenju od $\Delta E=3{,}00$. Tako se ovom metodom ostvaruju preduvjeti boljeg otiskivanja nego metodom izvorno namješane PANTONE nijanse (otiskivanje zasebne separacije). Da bi Multicolour otiskivanje PANTONE nijansi u potpunosti zaživjelo morati će se otkloniti mnogi nedostataci. Tako je potrebno osmisliti jednostavniji i jeftiniji proizvodni proces koji se ne bi izvodio na korisnički zatvorenom računalnom PRINECT workflow, šesterobojnim i sedmerobojnim tiskarskim strojevima, anicolor tiskarskim jedinicama i anicolor bojama. Međutim, bez obzira na sve, Multicolur otiskivanje namjenjeno je svim onima koji teže visokoj kvaliteti reprodukcije (ekskluzivna kartonska ambalaža) ali i redukciji proizvodnih troškova (ne korištenje 7548 mješanih PANTONE nijansi). Ovaj sistem pruža mogućnost boljeg poslovanja.

Zahvale:
Pri izradi ovog rada veliku pomoć dala je tvrtka HEIDELBERG Hrvatska koja je osigurala mogućnost Multicolour otiskivanja u Heidelberg demo centru (u sklopu Heidelberg Print Academie).

LITERATURA

[1] http://www.pantone.com/pages/ Pantone.aspx?pg=21141&ca=1&from=hpsilo -About PANTONE, pristup: 04.09.2014

[2] https://www.heidelberg.com/global/media/en/global_media/products___prinect_modules/pdf/color_and_quality/guideline_for_multicolor_workflow.pdf, pristup 10 05. 2016.

[3] Rousu S., Gane P., Eklund D., Distribution of offset ink con-stituents in paper coating and implications for print quality, TAPPI Advanced Coating Fundamentals Symposium, Chicago, USA, (2003).

[4] Kiphan H., Hand Book of Print Media, Springer, Berlin pp. 484–555 (2001).

[5] Bartolić T., Majnarić I., Bracić M., Golubović K., Dot Gain Evaluation by Changing Dot Shapes and Screen Ruling on Prints Defined Outside of OffsetStandard,17th International Conference on Printing, Design and Graphic Communications Blaž Baromić. Senj, Croatia: Croatian Society of Graphic Artists, Croatia, pp. 205–221 (2013

[6] Zjakić I., Upravljanje kvalitetom ofsetnog tiska, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb (2007),

[7] Majnarić I., Osnove digitalnog tiska, Grafički fakultet Zagreb, Zagreb pp. 178-182 (2015)

[8] Bolanča S., Glavne tehnike tiska, Acta Graphica, Zagreb, pp, 69-71 (1997).

[9] http://www.heidelberg.com/www/html/en/binaries/images/image_library/products/sheetfed/speedmaster_sm_52/071115_anicolor2 - Heidelberg Speedmaster SM 52 with Anicolor, pristup: 04.09.2014

STRUKTURALNA FORENZIČKA ANALIZA JPEG ZAPISA FOTOGRAFSKE SLIKE

COMPARISON OF JPEG FORMAT OUTPUT HISTOGRAMS OBTAINED BY RAW FORMAT TONE MAPING

Marko Maričević, Teo Žeželj, Miroslav Mikota, Ivana Žiljak Stanimirović

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

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

Fotografija je danas najčešći medij prenošenja pojedinačnih slikovnih informacija. Pri tome se, kada fotografija ima dokumentarni karakter, inzistira na njenoj točnosti te se smatra da je takva fotografija krivotvorina, prvenstveno, ako su iz nje izbacivani pojedini elementi, odnosno ubacivani elementi druge fotografske slike. Mogućnosti takvih krivotvorenja postoje od početaka fotografije, no danas su one bitno šire u doba dominacije digitalnog fotografskog sustava. Osim što je početkom 21. stoljeća došlo do dominacije digitalnog fotografskog sustava, pogotovo u području primijenjene fotografije koja se ostvaruje kroz druge medije, danas je većina fotografija dokumentarnog zapisa realizirana kroz digitalne medije, prvenstveno web. Pri tome kao zapis dominira JPEG zapis fotografske slike. U ovom se radu postavlja i analizira model jednostavne forenzičke strukturalne analize JPEG zapisa fotografske slike temeljem analize stupnja intenziteta svjetla, analize tona, svjetline i zasićenja, analize JPEG blokova i analize JPEG duhova.

Ključne riječi: *JPEG, forenzika fotografske slike, strukturalna analiza*

Abstract

Portret je jedan od najčešćih i najzastupljenijih fotografskih motiva. Pri tome se kod kolor portreta, uz pretpostavku tehničkih i sintakičkih konstanti, ovisnost doživljaja prvenstveno veže uz reprodukciju boja kože. Sama reprodukcija boja se u digitalnom fotografskom sustavu ostvaruje bilježenjem slike u RGB kanalima pri čemu je osjetljivost oka i preciznost zapisa boja potencijalno najveća u G kanalu. Međutim, prethodna su ispitivanja pokazala da se pri manipulaciji s portretnom fotografskom slikom manipulacija doživljaja prvenstveno postiže manipulacijom R kanalu što i odgovara kolorimetrijskim karakteristikama standardnih boja kože. U radu se analiziraju promjene u doživljaju portretne fotografije promjenama R kanala u granicama zadržavanja ikoničkog karaktera portretne slike te se analiziraju promjene samih izlaznih karakteristika R kanala kao posljedice promjena vrijednosti R kanala u cilju objektivizacije procjene manipulacije doživljaja.

Keywords*: JPEG, RAW, HDR, ton mapping, software for compare histograms*

Corresponding author: Marko Maričević, marko.maricevic@grf.hr

1. UVOD

Dominacija digitalnog fotografskog sustava i realizacija fotografske slike kroz elektronske medije, posebno web, promijenili su i načine manipuliranja i krivotvorenja fotografskih slike odnosno njihovih digitalnih zapisa među kojima danas dominira JPEG zapis. Krivotvorenje fotografija u tehničkom smislu nikada nije bilo jednostavnije što podrazumijeva i razvoj metoda i sustava otkrivanja krivotvorina što je posebno bitno u području fotografija dokumentarnog karaktera. [1]

Forenzika digitalnog zapisa fotografske slike se jednim dijelom temelji na analizi strukture digitalne datoteke, a drugim dijelom na analizi strukture fotografske slike. Analiza strukture fotografske slike podrazumijeva niz različitih pristupa analiziranju elemenata slike kako bi se, prije svega, prepoznalo ubacivanje elemenata jedne slike u drugu (*copy paste*) što se može smatrati za najizraženiju manipulaciju, tj. krivotvorenje, digitalnim zapisima fotografija dokumentarnog karaktera. Iako svaka fotografska slika predstavlja jedinstveno djelo te i forenzika digitalnog zapisa ovisi o samoj fotografskoj slici, postoji potreba za definiranje postupka što jednostavnije, brže i univerzalnije strukturalne analize. . [1]

2. TEORETSKI DIO

Ako su dvije fotografije zabilježene s dva različita fotografska aparata pod različitim svjetlosnim uvjetima, u slučaju razmjene elemanata tehnikom *copy paste* nastaje razlika koja možda nije vidljiva golim okom. Analizom stupnja luminacije se traže područja koja na istim optičkim udaljenostima imaju različiti stupanj osvjetljenja. Digitalni zapis fotografske slike je moguće pretvoriti u binarni slikovni zapis temeljen na zadanim vrijednostima praga. Binarni zapis fotografije može imati piksel zabilježen u crnoj ili bijeloj boji [2]. Određivanje gdje pripada koji piksel se temelji na zadanom pragu, koji u ovom slučaju može biti intenzitet svjetla. Prag intenziteta svjetla može predstavljati decimalna znamenka vrijednosti od 0,00 do 1,00 [3]. Ako je vrijednost praga 0,75, a piksel ima vrijednost manju ili jednaku 0,75, uzima vrijednost crne boje. U slučajevima kada bi se za prag uzela vrijednost 1,00 cijeli binarni zapis fotografije bi bio crna boja, a ako bi se za prag uzela vrijednost 0,00 fotografija bi bila potpuno bijela. Određivanje ispravnog praga ovisno je o vrsti fotografske slike koja se analizira. Za početnu vrijednost se najčešće uzima 0,50, a onda, ovisno o dobivenim rezultatima, prag se povećava ili smanjuje. Generalno, cilj je prikazati sumnjiva područja koja mogu svjedočiti nenormalnim intenzitetima svjetla.

Standardni zapis fotografske slike kao što je JPEG koristi RGB prostor boja. U RGB zapisu boja, svaki piksel ima vrijednost koja se sastoji od crvene, plave i zelene komponente . [3]. Takav način prikaza se smatra standardom za stvaranje slike na računalima. U prostoru boja HSV (*Hue, Saturation, Value),* boje su opisane pomoću tona boje, zasićenja boje i intenziteta svjetla . [3]

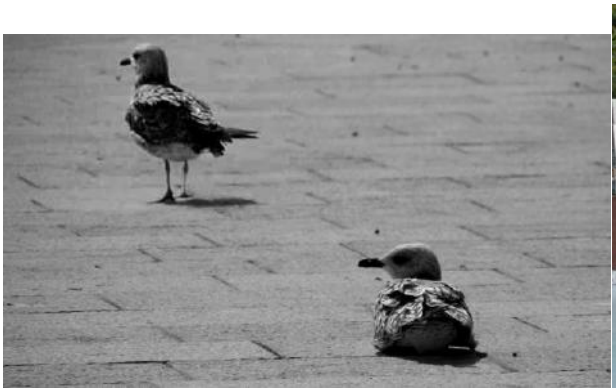
Prostor boja i svjetlina fotografije omogućuju jedinstvene metode analize fotografije. Odstupanja i anomalije u prikazu iniciraju mogućnosti manipulacije fotografijom. Ovim metodama se pokušavaju analizirati fotografije u različitim prostorima boja pri različitim intenzitetima svjetla u potrazi za znakovima manipuliranja. Kada je neko područje s jedne fotografije spojeno s drugom fotografijom, takva se fotografija smatra

manipuliranom. U tom slučaju pridodani elementi imaju različiti ton, intenzitet svjetla i zasićenje boja zbog nastanka fotografije pod drugačijim svjetlosnim uvjetima i zbog drugačijeg izvora fotografije [3].

Rubovi elemenata fotografske slike su vrlo bitni jer prikazuju položaj objekta, njegovu teksturu, veličinu i oblik. U analizi manipulacije, detekcijom rubova se mogu otkriti dupli rubovi koji nastaju pri dodavanju elemenata u postojeću fotografiju. Do tog fenomena dolazi zbog zamućivanja prostora oko ukopiranih elemenata koji zajedno s postojećim elementima tvore dvostruki rub. Kod analize rubova elemenata pomoću operatori prvog reda se u fotografskoj slici traže točke prekida funkcijom koja za računanje koristi derivacije prvoga reda. Postoje razne maske za detekciju rubova koje se koriste pri ovoj analizi među kojima su poznatije *Roberts, Sobel i Prewitt*. Mogućnosti detekcije rubova omogućavaju otkrivanje diskontinuiteta na fotografiji, a time i otkrivanje prvih znakova manipulacije nad fotografijom [4]. Tehnike detekcije rubova pomoću operatora prvog i drugog reda se uglavnom temelje na Sobel i Prewitt maskama. Drugo zanimljivo područje analize rubova se temelji na primjena visoko prolaznih i nisko prolaznih filtera [3]. Ove metode filtriranja omogućuju drugačiji pristup analizi fotografske slike te mogu otkriti sitne anomalije koje mogu biti trag krivotvorenju. Korištenje filtera u prostornoj domeni se temelji na analiziranju piksela i svojstva okolnih piksela [5].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom su dijelu rada definirane četiri fotografije (jedna crno-bijela i tri kolor) kod kojih je na tri provedena manipulacija *copy paste* tehnikom, a na jednoj nije (slika 1). Fotografije su ostvarene u JPEG zapisu te je provedena strukturalna analiza temeljem analize stupnja intenziteta svjetla, analize tona, svjetline i zasićenja, analize JPEG blokova i analize JPEG duhova.

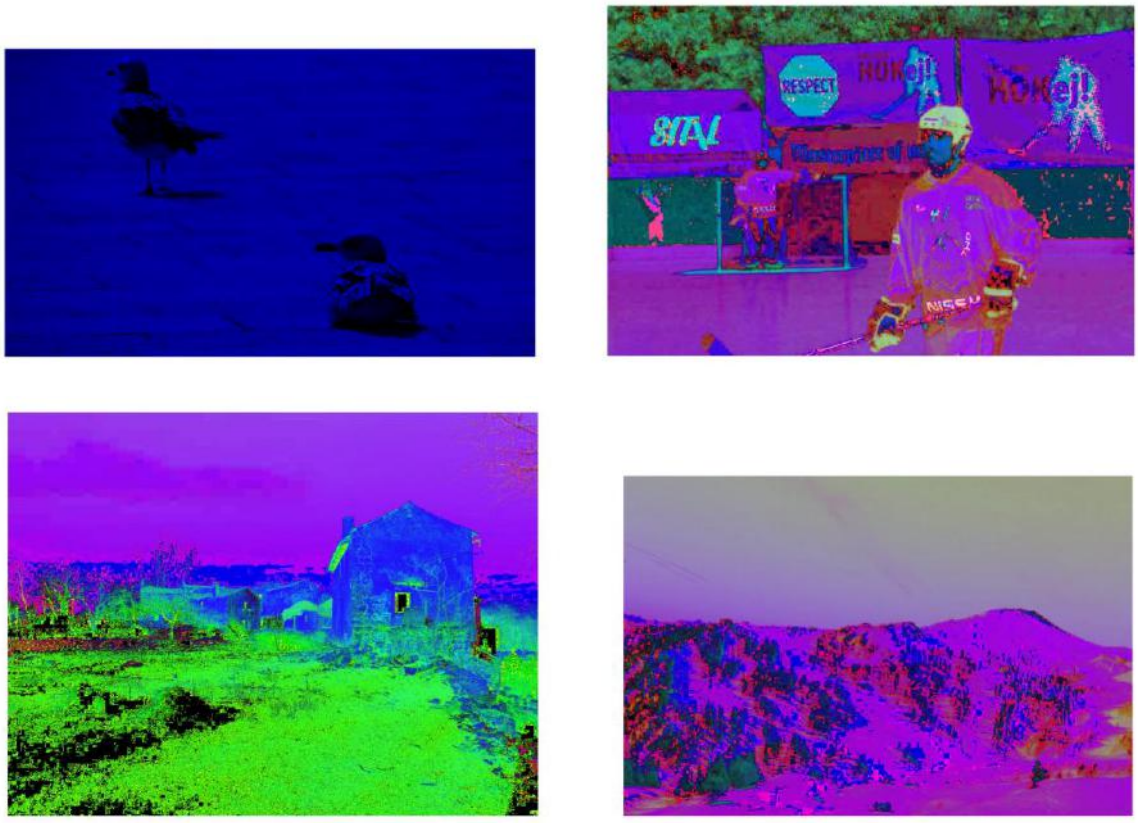


Slika 1. Testne fotografije

4. REZULTATI I RASPRAVA

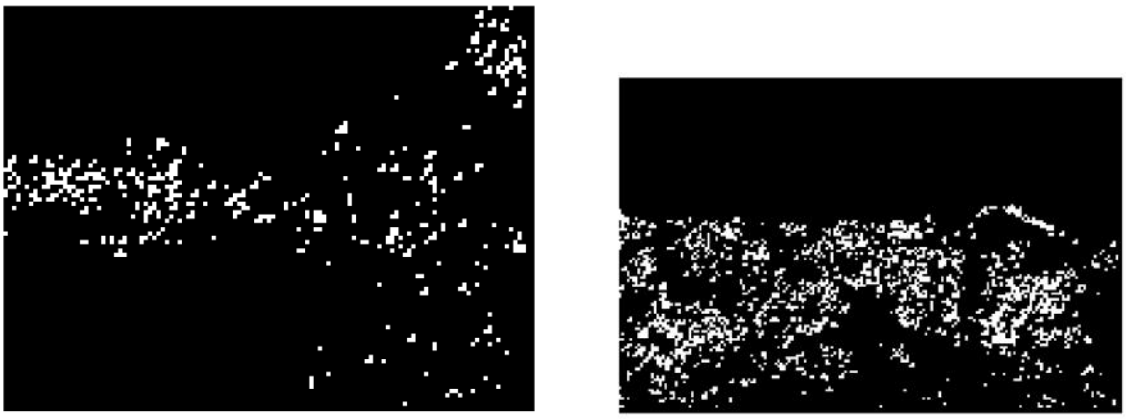
Slika 2. Analiza stupnja luminacije

Analizom stupnja luminacije (slika 2) u prvom, drugom i četvrtom slučaju ne postoji dovoljno znakova za detekciju manipulacije jer niti jedno područje nema veliko odstupanje od svoje okoline. U trećem slučaju oblak ima dosta različiti intenzitet svjetla u odnosu na okolinu i zbog toga postoji sumnja da je nastao u različitim svjetlosnim uvjetima što upućuje na znakove manipulacije *copy paste* tehnikom.



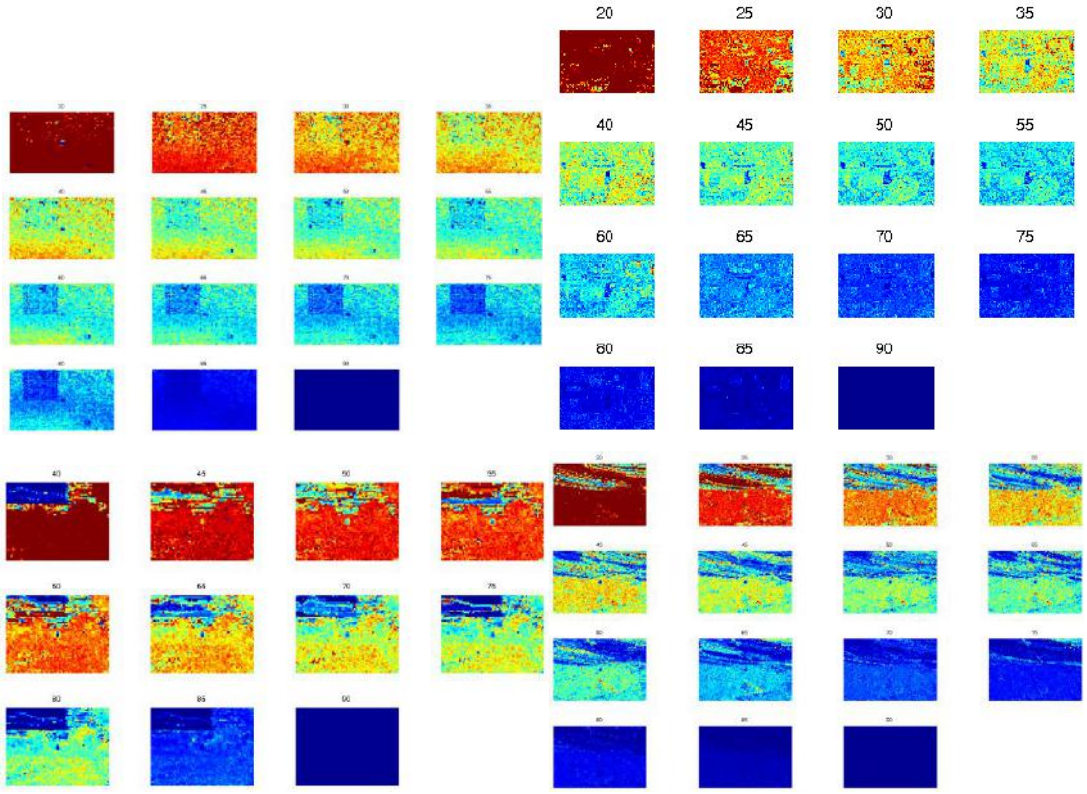
Slika 3. HSV analiza

HSV analiza (slika 3) nije moguća za prvi slučaj jer se radi o crno-bijeloj fotografiji. U dugom se slučaju velika razlika u odnosu na okolinu primjećuje u lijevom kutu fotografije , a to označava mogućnost manipulacije *copy paste* tehnikom. U trećem i četvrtom slučaju ne postoji niti jedno područje koje se ističe od okoline pa samim time nema dovoljno znakova koji bi prikazivali znakove manipulacije.

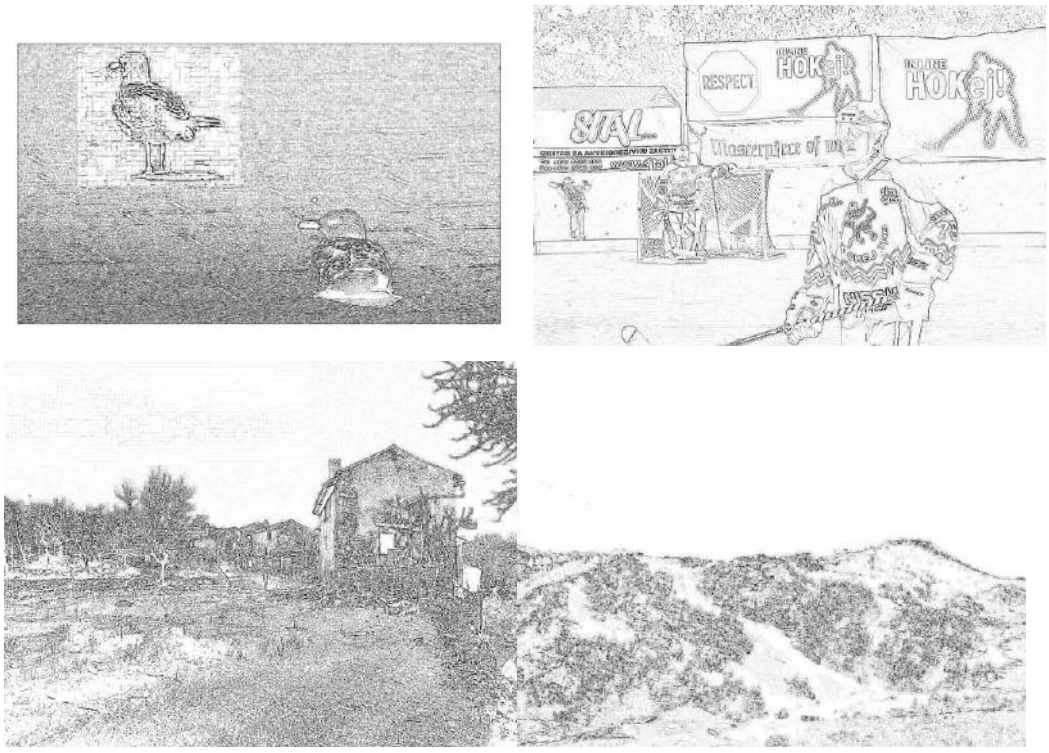


Slika 4. Analiza JPEG blokova

Analizom JPEG blokova (slika 4) u prvom slučaju nije utvrđena vjerojatnost da je fotografija krivotvorena dok je u drugom slučaju utvrđeno postajanje manipuliranog područja u lijevom dijelu slike. U trećem i četvrtom slučaju ne postoji područje koje se bitno ističe od okolne te analizom JPEG blokova nije moguće zaključiti da postoji područje manipulacije.



Slika 5. Analiza dvostrukih rubova



Slika 6. Analiza dvostrukih rubova pomoću visokopropusnih filtera

Analizom dvostrukih rubova (JPEG duhova – slika 5) u prvom se slučaju, na kvaliteti kompresije 50, počinju uočavati prvi znakovi manipuliranog područja, a najjasnije područje manipulacije se vide kod kvalitete kompresije 75. U drugom slučaju tragovi JPEG duhova se primjećuju kod faktora kvalitete 40, 45, 50 i 55 te ukazuju na sumnjivo područje na lijevoj strani fotografske slike, a u trećem je slučaju JPEG duh uočen u gornjem lijevom kutu što ukazuje na sumnju da je u originalnu fotografiju naknadno zalijepljen oblak. U četvrtom slučaju, kao i prethodnim analizama nisu zabilježeni znakovi manipulacije. Dodatnom analizom dvostrukih rubova pomoću visokopropusnih filtera (slika 6) je sigurno detektirana manipulacija u slučaju 1 i 3 dok je za slučaj 2 uočena mogućnost manipulacije.

Provedenim analizama se može ustanoviti da je na slučajevima 1, 2 i 3 sigurno došlo do manipulacije originalnim JPEG zapisom fotografske slike ubacivanjem pojedinih elemenata slike (*copy paste*) dok u slučaju 4 ne postoji navedena manipulacija što odgovara činjeničnom stanju (tablica 1).

Tablica 1. Ukupni rezultati detekcije copy paste manipulacije

SLUČAJ	**NEDOVOLJNO ZNAKOVA ZA MANIPULACIJOM**	**MOGUĆI ZNAKOVI MANIPULACIJE**	**SIGURNI ZNAKOVI MANIPULACIJE**
Slučaj 1			**X**
Slučaj 2			**X**
Slučaj 3			**X**
Slučaj 4	**X**		

5. ZAKLJUČAK

Kroz predloženi je model strukturalne forenzičke analize JPEG zapisa fotografske ispitana mogućnost detekcije naknadno zalijepljenih elemenata fotografske slike (*copy paste*) kao temeljnog načina krivotvorenja fotografija dokumentarnog karaktera u digitalnom fotografsko sustavu. Primijenjene su se tehnike forenzičke strukturalne analize digitalnog zapisa fotografske slike pokazale kao vrlo uspješne u potrazi za tako manipuliranim područjima. Najuspješnija tehnika u potrazi za manipuliranim područjima na digitalnoj fotografiji je analiza JPEG duhova koja je u sva tri manipulirana slučaja prepoznala sumnjivo područje dok su ostale tehnike dale naslutiti moguće postojanje manipulacije. Ipak, u pojedinim slučajevima i primjena ostalih metoda može detektirati manipulaciju što može pojednostaviti i ubrzati postupak, a ovako postavljeni model detektira *copy paste* manipulaciju s izrazito velikom sugurnošću. Ovaj je model moguće proširiti kako bi analiza bila još detaljnija uz primjenu drugih tehnika, no pri tome treba voditi računa i o vremenu potrebnom za ispitivanje.

LITERATURA

[1] Maričević, M. Pavlović, I., Mikota, M., Divjak, A., Analiza metoda forenzike digitalnog zapisa fotografije, www.tiskarstvo.net/printing&design2013, Pristupljeno: 3. 5. 2016.

[2] Sachs, J., Digital Image Basics, http://www.dl-c.com/basics.pdf, Pristupljeno: 3. 5. 2016.

[3] Sturak, J. B., Forensic Analysis of digital image tampering. Master Thesis, Air force Institute of technology, (2011).

[4] Lukas, J., Digital Image Authentication Using Image Filtering Techniques, http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.26.3997, Pristupljeno: 3. 5. 2016.

[5] Baxes, G. A., Digital Image Processing. John Wiley & Sons, New York, (1994).

PRIMJENA TERMOPLASTIKA VISOKIH MEHANIČKIH PERFORMANSI U POTROŠAČKIM FDM 3D PRINTERIMA

USE OF HIGH PERFORMANCE THERMOPLASTICS IN CONSUMER FDM 3D PRINTERS

Mile Matijević[1], Marko Maričević[1], Alan Divjak[1], Marko Čačić[2]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Hrvatska
[2] Sveučilište Sjever, Varaždin, Hrvatska

Sažetak

Princip 3D tiska temeljenog na FDM (Fused Deposition Modeling) tehnologiji predstavljaju najzastupljeniji segment aditivne proizvodnje, pogotovo u potrošačkom segmentu tržista 3D printera. Svojom niskom cijenom, jednostavnosti korištenja, kvalitetom izrade, pouzdanosti, radnim volumenom, korisničkom podrškom, troškovima održavanja, programskom podrškom, standardiziranim dijelovima i sve većim izborom termoplastika FDM tehnologija pokazuje brojne prednosti u odnosnu na ostale tehnologije 3D tiska. Kao najveća prednost FDM tehnologije ističe se brzina 3D tiska, cijena i izbor termoplastika. U zadnjih nekoliko godina razvoj materijala rezultirao je termoplastikama nevjerojatno širokih raspona vizualnih, haptičkih i visokih mehaničkih karakteristika. U ovom radu analizirane su i prikazane mogućnosti praktične upotrebe novih termoplastika u FDM 3D tisku te prikazana usporedba svojstava sa najraširenijim termoplastikama.

Ključne riječi: *FDM, 3d tisak, termoplastika*

Abstract

Abstract should be up to 200 words, and on one page only. The conference proceedings will be Principle of 3D printing based on FDM (Fused Deposition Modeling) technology represent the largest segment of additive production especially in consumer market. FDM technology shows numerous advantages in regard to other technologies of 3D printing. It's low price, simplicity of operation, quality of production, reliability, maintenance cost, software support, standardised parts and increasing choice of thermoplastics is the main attribute of this technology. The materials of incredible varieties of visual, haptic and mechanical characteristics were developed in the last few years. This paper analyses possibilities of practical usage of thermoplastics in FDM 3D printing and to compare the characteristics of most used thermoplastics.

Keywords*: FDM, 3D print, thermoplastic*

Corresponding author: Alan Divjak, alan.divjak@gmail.com

1. UVOD

Aditivna tehnologija proizvodnjepoznata je i pod nazivom 3D tisak. Najraširenija i primjenjenija tehnologija aditivine proizvodnje je FDM (Fused deposition modeling). Tu se tehnologiju svrstava u kategoriju potrošačkih 3D printera i po broju prodanih uređaja predstavlja najraširenuju tehnologiju 3D tiska. Uspjeh FDM tehnologije odlikuje kvaliteta 3D tiska, jednostavnost korištenja uređaja, pouzdanost, radni volumen, korisnička podrška, troškovi održavanja i cijena samog 3D tiska. Razvojem tehnologije 3D tiska počeo se povećavati izbor materijala za FDM 3D tisak. Danas dostupne materijale možemo podijeliti u tri osnovne kategorije. U prvu kategoriju spadaju najdostupnije i raširenije termoplastike kao što su ABS i PLA. Drugu kategoriju čine materijali koji svojim svojstvima stvaraju dojam drveta, kamena, metala, itd.. U trećoj kategoriji nalaze se materijali koji imaju visoke mehaničke performanse [1]. Danas više nismo organičeni izborom materijala te ovisno o potrebi možemo izabrati optimalni materijal za stvaranje 3D objekta.

2. STANDARDNE TERMOPLASTIKE

Standardne termoplastike najzastupljeniji su materijali u FDM 3D tisku. Odlikuju se niskom cijenom, lakoćom 3D tiska, kompatibilnošću sa svim dostupnim 3D printerima, izborom boja te dostupnošću na tržištu. Primjereni su za korištenje na svim FDM 3D printerima [2].

PLA (Polylactic Acid) - jedan od najzastupljenijih materijala u 3D tisku. U većini kućnih printera se koristi kao preporučeni materijal zbog jednostavnosti korištenja. Ekološki je vrlo prihvatljiv materijal jer je u prirodi potpuno razgradiv. Radna temperatura mi je niža nego kod materijala ABS. Temperatura ekstrudera kod rada sa PLA materijalom iznosi 180 C - 220 C, a temperatura podloge 20 C do 55 C.

ABS (Acrylonitrile Budadiene Styrene) je termoplastika koja je uz PLA najzastupljenija na području FDM 3D tiska. Odlikuje je velika čvrstoća, fleksibilnost i mogućnost visokog sjaja završnom obradom [2]. ABS je zahtjevniji materijal za 3D tisak, a radna temperatura je 220 C - 235 C dok je platformu potrebno zagrijavati 80 C - 135 C.

PET (Polyethylene Terephthalate) je termoplastika čija je karakteristika prozirnost i bezbojnost. Svojom čvrstoćom i težinom, te jednostavnošću ekstrudiranja stvara dobru zamjenu za PLA i ABS termoplastike. Temperatura ekstudiranja je 230 C - 255 C, a temperatura podloge 55 C - 70 C.

TPU (Thermoplastic Polyurethane) je materijal koji ima svojstvo velike elastičnosti. Materijal koji se koristi u izradi objekata koji moraju biti vrlo fleksibilni. Vrlo težak materijal za korištenje koji zahtjeva strogo definirane parametre za 3D tisak. Temperatura ekstrudiranja je od 240 C - 260 C, a temperatura podloge 40C - 60C.

3. TERMOPLASTIKE POSEBNIH SVOJSTAVA

U kategoriju termoplastika posebnih svojstava uglavnom spadaju materijali nastali miješanjem PLA ili ABS plastike sa određenim granularnim materijalom kako bi se postigao određeni vizualni efekt. Čvrstoća materijala uglavnom je jednaka ili lošija od čiste termoplastike, ali zbog povećane gustoće, posebne teksture i vizualnog efekta ova kategorija materijala postala je jako popularna [2,3,4,5].

LAYBRICK - daje materijalu izgled i teksturu kamena, sivkaste je boje i radna temperatura je u rasponu 160-190 C. Pogodan je za brušenje i bojanje.

LAYWOOD - materijal vizualno izgleda kao drvo. Radna temperatura je 170 do 250 C, ovisno o temperaturi ekstruzije mijenja se boja tiskanog dijela. Izrađeni dijelovi naknadno se mogu brusiti, bojati i rezati.

VODLJIVI ABS - ovaj kompozit ABS plastike vodljivi je materijal koji se može koristiti u elektroničkim projektima vezanim uz 3D tisak. Moguće je izrađivati tiskane pločice iako je vodljivost materijala daleko od bakrenih vodova. Radna temperatura je 220 do 260 C

LAY CERAMIC - izgledom i teksturom sličan glini, ovaj krhki materijal postao je vrlo popularan u posljednje vrijeme. Za korištenje je potrebno imati potpuno metalni ekstruder radne temperature u rasponu od 260-280 C.

Steel PLA - modeli napravljeni od ovog materijala mogu se polirati, što napravljenim dijelovima daje iznimno autentičan izgled. Ovaj kompozit PLA plastike i čelika daje veću masu printanim predmetima. Printa se na temperaturi od 190 do 220 C. Dodatna prednost je što se printa jednako lako kao i obična PLA plastika

BRONZEFILL, BRASSFILL, COPPERFILL - ovi materijali sastavljeni su od 80% PLA plastike i 20% metala. Modeli napravljeni od ovih materijala mogu se polirati kako bi se postigao dojam metala različite razine sjaja. Printaju se na temperaturi od 190 do 210 C.

4. TERMOPLASTIKE VISOKIH MEHANIČKIH PERFORMANSI

Zahtjevno i brzo rastuće tržište osim standardnih termoplastika stvorilo je potražnju i za materijalima visokih mehaničkih performansi. To su materijali koji se svojim karakteristikama nameću kao dobar izbor pri izradi prototipova i male serijske proizvodnje [4,5,6,7].

BLUEPRINT - kopolimer vrlo dobrih mehaničkih karakteristika, pogodan za izradu industrijskih dijelova. Posjeduje nešto višu temperaturu staklastog prijelaza od ABS-a - 110 C. Pogodanje za tisak velikim brzinama uz temperaturu ekstruzije od 280 do 290 C.Čvrstoća materijala iznosi 5000 PSI uz elongaciju od 8%

PLA POJAČAN UGLJIČNIM VLAKNIMA - materijal koji zbog miješanja s ugljičnim vlaknima pruža iznimnu čvrstoću dok i dalje zaržava jednostavnost 3D tiska kao obični PLA. Čvrstoća iznosi 8400 PSI uz elongaciju od 1.2%.

POLYCARBONATE - glavna karakteristika ovog materijala je čvrstoća i prozirnost. Polikarbonat je materijal namijenjen višoj i visokoj klasi 3D printerima jer materijal zahtjeva visoku temperaturu ekstrudera od 270 - 310 C sa grijanom platformom od 90 C do 105 C.

ACRYLONITRILE STYRENE ACRYLATE (ASA) je materijal koji svojom velikom čvrstoćom i otpornosti na vremenske uvjete vrlo praktičan za stvaranje predmeta koji će biti u vanjskoj upotrebi. Zahtjeva precizno definiranja parametara 3D printera te se printa na temperaturi od 240 C - 260 C uz grijanu platformu od 100 C do 120 C.

POLYMETHYL METHACRYLATE (PMMA) - je visoko transparentni i krut materijal. Najviše se koristi kod izrade transparentnih objekata. Printa se na temperaturi od 260 C do 280 C uz grijanu podlogu od 100 C do 120 C.

PETT POLYETHYLENE coTRIMETHYLENE TEREPHTALATE odlikuje se velikom čvrstoćom, prozirnosti, težinom i izdržljivosti. Elastičniji je od ABS i PLA plastike. Printa se na temperaturi od 235 C do 240C i nije potrebna imati grijanu platformu.

T.GLASE - ovaj matrijeal odlična je zamjena za ABS. Lak je za korištenje uz temperaturu printa od 230 do 240 C. Optički je vrlo čist i uz dobro podešene parametre printa moguće je postići efekt mutnog stakla. Uz čvrstoću od 4500PSI i elongaciju od 8% T-Glase je mehanički bolji od ABS-a, uz nedostatak niže temperature staklastog prijelaza od 76 C.

NYLON 680 (POLYAMIDE) - ima čvrstoću od 5188 PSI i elongaciju od 186%. Nylon najveću primjenu ima za izradu dijelova gdje se traži veća čvrstoća elastičnost i izdržljivost od ABS termoplastike. Zahtjevan materijal za printanje te zahtjeva precizno definiranje parametara 3D tiska. Printa se na temperaturi od 220 do 260 C uz grijanu podlogu od 50 - 100 C.

NYLON 910 (POLYAMIDE) ima čvrstoću od 8100 PSI i elongaciju od 32%.

4. ZAKLJUČAK

Izbor 3D printera i materijala za za 3D tisak proizvoda svakim danom raste. Ovisno o namjeni 3D tiska odabiru se optimalni materijali odnosno svojstva materijala. Od standardnih PLA i ABS termoplastika do vrlo specifičnih termoplastika visokih mehaničkih svojstava. Kompozitne termoplastike su materijali koji u sebi sadrže razne dodatke kao grafit, staklena vlakna i kevlar čime se postižu velike čvrstoće.

Samim razvojem tehnologije FDM 3D tiska nastajati će još više materijala visokih mehaničkih svojstava. 3D tisak je postala tehnologija primjenjena u raznim područjima rada.

Od popularizacije RepRap projekta 2008. godine svjedoci smo iznimnog rasta popularnosti potrošačkih FDM 3D printera. Otvorena priroda RepRap projekta, jednostavna konstrukcija uređaja i jasan princip rada omogućili su nastanak desetaka tvrtki koje proizvode ove uređaje, dok se na tržištu nalaze stotine modela koje zadovoljavaju potrebe širokog kruga korisnika. Od vrlo jeftinih plug&play printera cijene 200-300 dolara do gotovo profesionalnih uređaja velikog formata, FDM tehnologija oblikuje način na koji se danas brojne profesije odnose prema procesu dizajna i izrade prototipa, pa čak i manje serijske proizvodnje. Sa razvojem FDM 3D printera počeo je i razvoj materijala za print, polako u početku, zadnjih godina sve brže. Veliki izbor materijala i iznimno brza pojava novih danas je definirajuća osobina FDM tehnologije i jedna od njezinih najvećih prednosti. Korisnici na izbor imaju desetke materijala relativno niske cijene čija se mehanička svojstva kreću od mekih, gotovo gumenih materijala, preko plastika sa različitim efektima metala i prirodnih materijala, do visoko tehnoloških kompozita čije karakteristike dozvoljavaju izradu industrijskih dijelova. Jasno je kako dostupnost navedenih materijala predstavlja značajnu prednost koje koje korištenje FDM tehnologije donosi, što opet pridonosi rastu popularnosti ove metode 3D printa. Materijali i njihova cijena definiraju upotrebljivost pojedine tehnologije 3D printa podjednako kao i sami 3D printeri, a dostupnost kvalitetnih kompozitnih materijala čini FDM tehnologiju najzanimljivijom do sada.

LITERATURA

[1] Divjak A., Maričević M., Jerić J., Horvat L., Trendovi i daljni razvoj u potrošačkim FDM 3D printerima, međunarodni znansteni skup Tiskarstvo & Dizajn. 2016, Zagreb, Hrvatska.
[2] https://www.allthat3d.com/3d-printer-filament/ , preuzeto 15. lipnja 2016.
[3] https://3dprint.com/105567/sd3d-filament-review-2015/ , preuzeto 30. svibnja 2016.
[4] http://nicklievendag.com/filament-guide/, preuzeto 15 lipnja 2016.
[5] https://all3dp.com/best-3d-printer-filament-types-pla-abs-pet-exotic-wood-metal/, preuzeto 15 lipnja 2016.
[6] https://www.matterhackers.com/3d-printer-filament-compare,
preuzeto 15 lipnja 2016.
[7] http://www.3dxtech.com/firewire-carbon-fiber-peek-3d-printing-filament/ ,preuzeto 15 lipnja 2016.

MEHANIČKA SVOJSTVA DRVNO-PLASTIČNIH KOMPOZITA

MECHANICAL PROPERTIES OF WOOD-PLASTIC COMPOSITES

Robert Mićanović, Vera Rede

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, Hrvatska

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

U suvremenom životu čovjeka recikliranje je postalo važan čimbenik u rješavanju problema zbrinjavanja otpada. Zbrinjavanje otpada vrši se u svrhu njegove ponovne uporabe. Sastoji se od prikupljanja, izdvajanja, prerade i izrade novih proizvoda. Drvno-plastični kompoziti su primjer novih materijala koji se mogu dobiti iz recikliranih materijala. Drvo i plastika produkti su recikliranja i pogodni su za ponovnu upotrebu. Drvo se danas primjenjuje za izradu mnogobrojnih kompozitnih materijala. Prilikom njegove obrade ili prerade i uporabe ostaje otpadni materijal, najčešće u obliku piljevine – drvenih čestica različitih veličina. Polimerni materijali dobri su za recikliranje. Najčešće se primjenjuju u izradi ambalaže, a mogu se pronaći i u graditeljstvu, tekstilnoj industriji, medicini i sl. Pravilnim odvajanjem različitih vrsta plastične polimerne ambalaže takav materijal postaje pogodan za recikliranje. U radu su prikazani rezultati dobiveni pri izradi i ispitivanju drvno-plastičnih kompozita u kojima je kao ojačalo korišteno drvno brašno različitih vrsta drva. Na temelju dobivenih rezultata doneseni su zaključci o mehaničkim svojstvima drvno-plastičnih kompozita.

Ključne riječi: *drvno-plastični kompoziti, savojna čvrstoća, tvrdoća*

Abstract

In modern life recycling became a necessary act in order to take care of the garbage waste. The importance of recycling is in reusage of a wasted product. It consists of collecting, separating, processing and creating new products. Wooden-plastic composites are one of the new materials who are example of waste products. Both, wood and polymers are capable of recycling and they are good materials for reuse. Wood is used to build a lot of different types of products. The leftover parts of wood after processing are good materials for reuse in form of sawdust – wooden particles in different sizes. Also, polymer materials are good for recycling. It is mostly used in packaging, constructions, textile industry, medicine etc. With proper separation that kind of materials became good for recycling. The paper presents the results obtained through development and testing of wood-plastic composites reinforced with sawdust of different wood species. Conclusions were brought based on results of wooden-plastic composites mechanical properties.

Keywords*: wooden plastic composites, bending strengh, hardness*

Corresponding author: Vera Rede, vrede@fsb.hr

1. UVOD

Drvno-plastični kompoziti primjer su modernih materijala dobivenih spajanjem dviju supstanci: plastike i drva. Te supstance su najčešće produkti recikliranja. Drvo se danas primjenjuje za izradu različitih proizvoda, a nakon njegove uporabe i prerade ostaje otpadni materijal bez značajne tehničke svrhe. Taj otpadni materijal može se iskoristiti za izradu drvno plastičnih kompozita. Kao i drvo, plastični materijal je pogodan za recikliranje. Njegova najčešća primjena je u proizvodnji ambalaže, a koristi se i u graditeljstvu, tekstilnoj industriji, medicini i sl. Zbog masovne primjene javljaju se veliki problemi oko odlaganja iskorištenog materijala. Kako je pogodan za recikliranje, moguće ga je iskoristiti za izradu drvno-plastičnih kompozita [1].

Prvi izrađeni drvno-plastični kompoziti nisu imali dobra mehanička svojstva. Glavna primjena bila im je za izradu dekorativnih materijala koji nisu bili opterećeni većim mehaničkim opterećenjima. S godinama su se razvile nove vrste drvno-plastičnih kompozita bolje dimenzijske stabilnosti i mehaničkih svojstava, koje je bilo moguće preraditi i oblikovati u složene oblike te spajati s drugim materijalima [2].

U današnje doba drvno-plastični kompoziti izrađuju se miješanjem drvnog brašna i polimera. To je materijal koji se može obrađivati kao polimer, a posjeduje svojstva i polimera i drva. Drvno brašno se dobiva iz ostataka drva – piljevine. To znači da nije potrebno korištenje dodatnih izvora sirovina. Takav drvni ostatakt je jeftin i predstavlja vrijedan izvor sirovina. Polimeri se mogu dobiti recikliranjem različitih plastičnih vreća i drugih izvora, iako u posebnim zahtjevima postoji potreba za korištenjem novog materijala.

Drvno-plastični kompoziti najčešće se proizvode u gotov proizvod procesom ekstrudiranja. Ekstrudiranje povećava efikasnost i omogućuje fleksibilan dizajn. Takav postupak ne zahtjeva daljnju obradu i daje dobra mehanička svojstva.

Oba materijala imaju svoje nedostatke, a kombiniranjem tih dvaju materijala postoji mogućnost uklanjanja međusobnih nedostataka. Drvno-plastični kompoziti su otporni na vodu i atmosferska djelovanja te vlagu, a to je jedan od osnovnih nedostataka neobrađenog drva. Krutost i čvrstoća drvno-plastičnih kompozita su po vrijednostima između drva i polimernih materijala. Njihova svojstva proizlaze iz njihove strukture koju čine čestice drva povezane polimernom matricom. Svojstva se mogu prilagoditi zahtjevima na način da se variraju oblik, veličina i količina ojačala, vrsta drva, vrsta polimerne matrice te dodavanjem različitih pigmenata, UV stabilizatora i drugih dodataka.

U proizvodnji drvno-plastičnih kompozita za matricu se koriste isključivo plastomeri temperature prerade do 200°C. Temperatura ne smije biti viša zbog toplinskih svojstava drva, prije svega temperature razgradnje lignina i akcesornih tvari. Za izradu se najčešće koriste polietilen, polipropilen i u manjim količinama polistiren [1].

Kao ojačalo koristi se drvo u obliku drvnog brašna, piljevine i drvnih vlakana. Drvna vlakna dobivaju se različitim metodama koje najčešće obuhvaćaju neku vrstu mehaničkog ili kemijskog razdvajanja cjelovitog drva. Zbog tehnoloških problema oko izrade samih vlakana, rijetko se primjenjuju. Kao ojačalo najčešće se koristi drvno brašno koje predstavlja drvo svedeno na sitne čestice koje izgledom, veličinom i strukturom podsjećaju na čestice brašna. Relativno je jeftin materijal i omogućuje jednostavnu izradu kompozita. Važna karakteristika je da se drvno brašno može dobiti recikliranjem što je i ekološki prihvatljiv proces [1].

Za proizvodnju drvno-plastičnih kompozita upotrebljavaju se različite vrste drvnog brašna, a izbor drva ovisi najviše o geografskom položaju tvornica i dostupnosti materijala. Najčešće korištene vrste drva jesu bor, smreka, javor i hrast, ali može se koristiti bilo koja vrsta drva. Prednost se daje vrstama drva s manje tanina zbog podložnosti toplinskoj degradaciji.

Higroskopnost drva predstavlja problem pri proizvodnji drvno plastičnih kompozita. Drvno brašno upija vlagu prije miješanja s polimerom. Također i gotov kompozit može upiti vlagu iz okoline. Utezanje i bubrenje javljaju se kao posljedica djelovanja vlage, a uvjetovano je količinom drva u strukturi. Porastom postotka vlage postoji i veća mogućnost nastanka opasnih spojeva, poroznosti, smanjenja gustoće i daljnjeg upijanja vlage gotovog kompozita. Bubrenjem dolazi do stvaranja mikropukotina, a takvo negativno svojstvo može se regulirati reduciranjem udjela drvne tvari u samom kompozitu.

Drvno-plastični kompoziti imaju široku primjenu. Najviše se primjenjuju u graditeljstvu (oko 66% ukupne svjetske proizvodnje), infrastrukturi (18%) i u transportu (10%) [3].

2. MATERIJALI I METODE

U svrhu istraživanja napravljeni su različiti kompozitni materijali na kojima su provedena ispitivanja u svrhu njihove karakterizacije. Ukupno je izrađeno 5 različitih vrsta drvno-plastičnih kompozita. Za materijal matrice korištena je poliesterska smola, a kao ojačalo drvno brašno dobiveno iz piljevine pet različitih vrsta drva: hrasta, bukve, smreke, tikovine i oraha. Piljevina je dopremljena iz stolarske radionice u Puli. Omjer volumnih udjela matrice i ojačala iznosio je 50:50. Izrada drvno-plastičnog kompozita te sva provedena ispitivanja provedena su na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Izrada drvno-plastičnog kompozita nije izvršena konvencionalnim metodama, već su se svi postupci izrade odvijali ručno: mrvljenje drva, prosijavanje i razdvajanje sitnijih i krupnijih čestica, miješanje polimera i drvnog brašna te kalupljenje. Čestice drvnog brašna dobivene su prosijavanjem kroz sita s otvorima manjim od 2 mm. Gustoća poliesterske smole korištene za matricu drvno-plastičnog kompozita iznosila je 1,21 g/cm^3, dok je gustoća drva varirala u ovisnosti o vrsti drva.

U tablici 1 prikazane su vrijednosti gustoće za vrste drva korištene u izradi kompozita.

Tablica 1. Gustoća vrsta drva korištenih u izradi kompozita

vrste drva	hrast	bukva	smreka	tik	orah
gustoća, g/cm^3	0,8	0,65	0,45	0,6	0,57

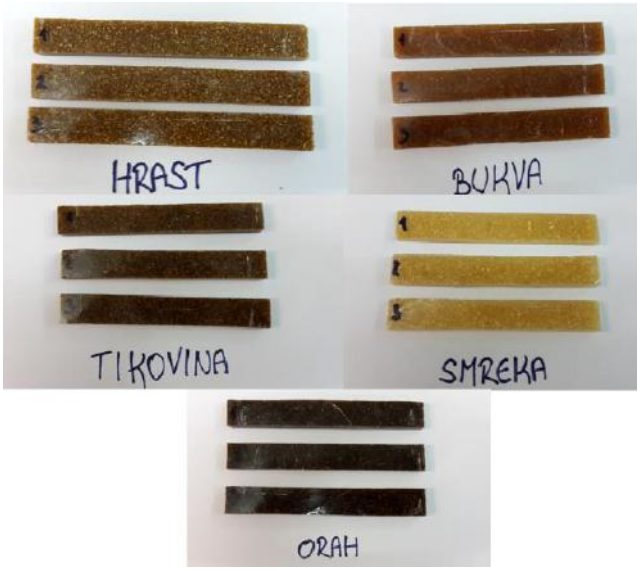
Kako bi se mogao pratiti utjecaj vrste drva na mehanička svojstva kompozita, omjer volumnih udjela matrice i ojačala je 50:50, a potrebna masa izračunata je prema izrazu:

$$m = \rho / V \quad (1)$$

gdje je ρ gustoća (kg/m^3), V volumen (m^3), a m masa (kg).

Odgovarajuća masa poliesterske smole, drvnog brašna i katalizatora dobro je izmiješana, ulivena u kalupe i ostavljena nekoliko dana u laboratoriju da se osuši i stvrdne.

Iz stvrdnutih ploča izrezani su uzorci za ispitivanje mehaničkih svojstava drvno-plastičnih kompozita (slika 1).



Slika 1. Uzorci drvno-plastičnih kompozita za ispitivanje mehaničkih svojstava

Na pripremljenim uzorcima izrezanim iz dobivenih drvno-plastičnih kompozita ispitana je savojna čvrstoća, savojni modul elastičnosti i tvrdoća. Ispitivanje savojne čvrstoće i savojnog modula elastičnosti provedeno je na univerzalnoj kidalici prema normi HRN EN ISO 178, metodom savijanja u tri točke. Proces se odvijao pri sobnoj temperaturi od 20°C. Kidalica je opremljena mjernim satom koji očitava progib epruvete pri zadanom opterećenju. Za svaki od pet kompozita ispitane su po tri epruvete. Prije samog ispitivanja izmjerena je širina i debljina svakog ispitnog uzorka. Tijekom ispitivanju zabilježena je maksimalna sila i progib epruvete na temelju kojih je izračunata savojna čvrstoća i savojni modul elastičnosti prema izrazima:

$$R_{max} = 3F_{max}l/2b^2h \quad (2)$$

$$E = l^3\Delta F/4b^3h\Delta f \quad (3)$$

gdje je R_{max} savojna čvrstoća (N/mm^2), F_{max} maksimalna očitana sila (N), l razmak između oslonaca (mm), b širina epruvete (mm), h visina epruvete (mm), E savojni modul elastičnosti (N/mm^2), ΔF prirast sile (N) i Δf progib (mm).

Ispitivanje tvrdoće provedeno je prema normi EN ISO 2039-1. Na svakom uzorku provedeno je deset mjerenja. Pri ispitivanju je očitana dubina prodiranja kuglice od kaljenog čelika promjera 5 mm, nakon 10 s, 30 s i 60 s.

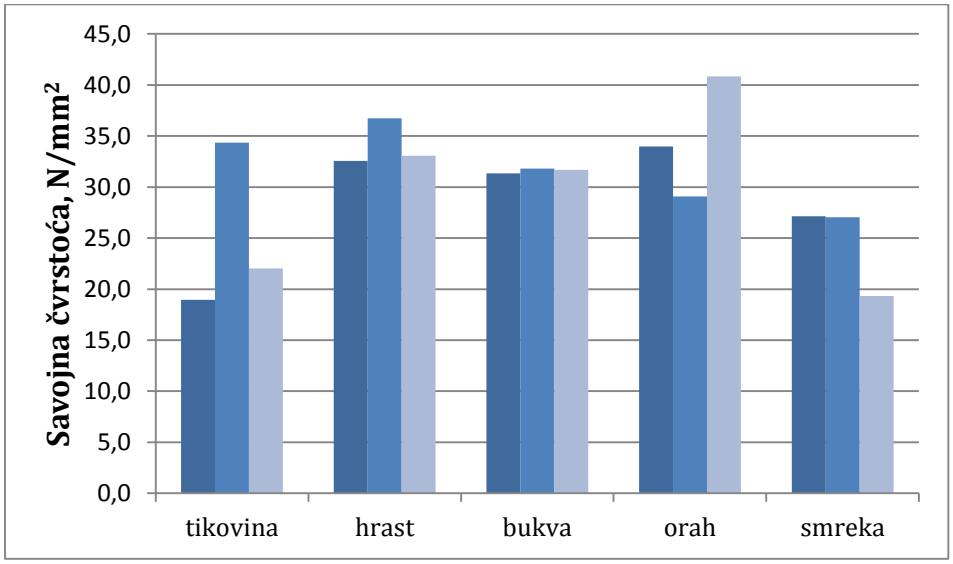
Tvrdoća je određena prema izrazu:

$$H = 0{,}064F/h \quad (4)$$

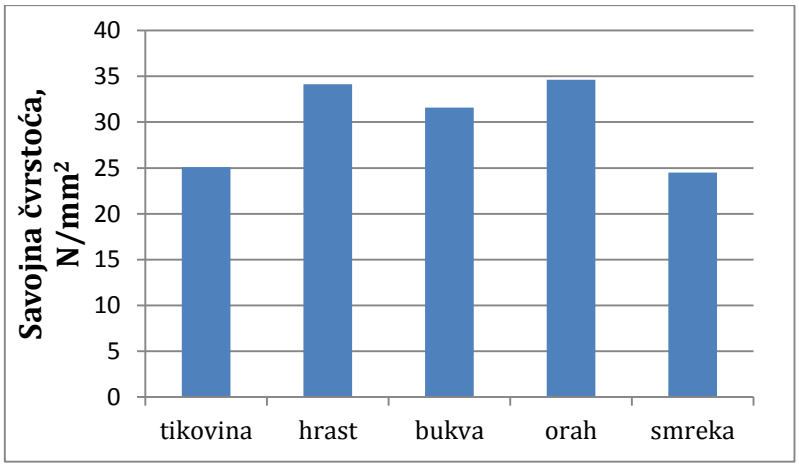
gdje je F sila kojom je opterećena kuglica (N), h izmjerena dubina prodiranja kuglice (mm), D promjer kuglice (mm) i konstanta 0,064 = $1/D\pi$.

3. REZULTATI

Iz dobivenih drvno-plastičnih kompozitima izrezan je određeni broj uzoraka na kojima je ispitana savojna čvrstoća, savojni modul elastičnosti i tvrdoća. Na slici 2 prikazani su dobiveni rezultati za savojnu čvrstoću svih ispitanih uzorka, a na slici 3 srednje vrijednosti savojne čvrstoće pojedinih kompozita. Najvišu srednju vrijednost savojne čvrstoće imaju kompoziti ojačani drvnim brašnom oraha i hasta, a najniže vrijednosti su kod kompozita s drvnim brašnom smreke i tika. Najveća rasipanja vrijednosti su uočena kod tika i oraha, a najmanje kod bukve i hrasta. Dobivene vrijednosti nisu u korelaciji s gustoćom pojedinih drvnih vrsta.



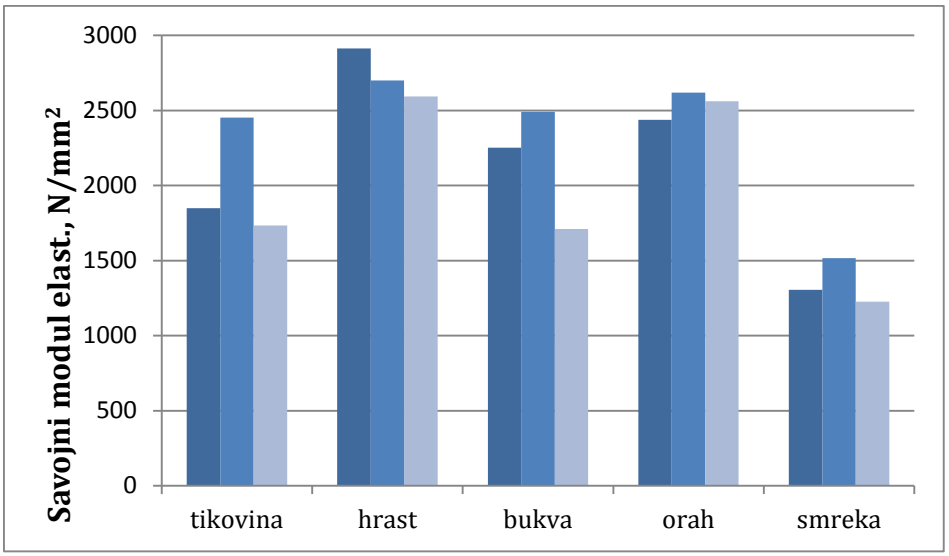
Slika 2. Vrijednosti savojne čvrstoće za sve uzorke



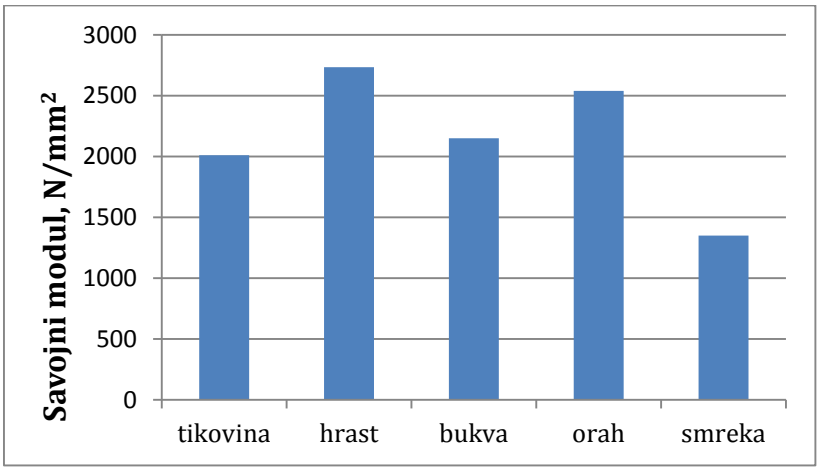
Slika 3. Srednje vrijednosti savojne čvrstoće

Na slici 4 predočene su vrijednosti savojnog modula elastičnosti svih ispitanih uzorka, a na slici 5 srednje vrijednosti za pojedine kompozite. Najvišu srednju vrijednost savojnog modula elastičnosti ima kompozit ojačan drvnim brašnom hrasta, a najnižu kompozit s drvnim brašnom smreke. Najveća rasipanja vrijednosti su kod kompozita s drvnim brašnom tika i bukve, a ostali kompoziti imaju podjednako rasipanje vrijednosti.

Dobivene vrijednosti za modul elastičnosti nisu u korelaciji s gustoćom pojedinih drvnih vrsta.

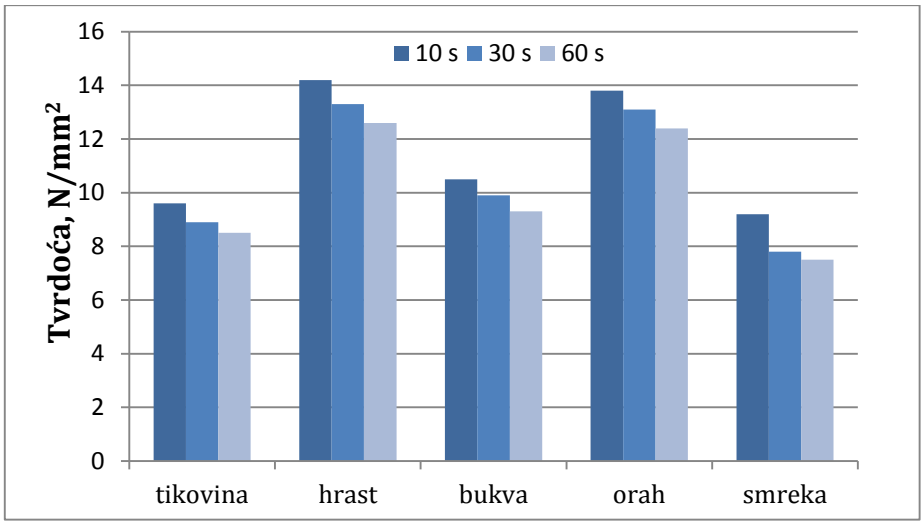


Slika 4. Vrijednosti savojnog modula elastičnosti za sve uzorke



Slika 5. Srednje vrijednosti savojnog modula elastičnosti

Srednje vrijednosti izmjerene tvrdoće za trajanje ispitivanja od 10, 30 i 60 sekundi prikazane su na slici 6. Kod svih uzoraka tvrdoća podjednako pada s produljenjem trajanja opterećenja. Najviša tvrdoća izmjerena je kod kompozita s drvnim brašnom hrasta i oraha, a najniža je vrijednost kod kompozita s drvnim brašnom smreke. Rasipanje rezultata je dosta veliko kod svih uzoraka.



Slika 6. Srednje vrijednosti tvrdoće

4. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata dobivenih pri ispitivanju mehaničkih svojstava drvno-plastičnih kompozita ojačanih drvnim brašnom može se zaključiti sljedeće:

- Savojna čvrstoća svih uzoraka je relativno niska, a rasipanja vrijednosti dosta velika kod većine uzoraka. Najviše vrijednosti čvrstoće dobivene su kod kompozita ojačanih česticama oraha i hrasta, a najniže kod kompozita ojačanih česticama smreke.
- Vrijednosti savojnog modula elastičnosti i tvrdoće najviše su kod kompozita ojačanih česticama hrasta i oraha, a najniže kod kompozita ojačanog česticama smreke. Rasipanja vrijednosti i ovdje su velika.
- Nema korelacije između vrijednosti ispitanih mehaničkih svojstava i gustoće drvnih vrsta od kojih je dobiveno drvno brašno za ojačanje drvno-plastičnog kompozita.

REFERENCE

[1] Španić N., Jambreković V., Antonović A., Basic Materials for Manufacturing Wood-Plastic Composites, Wood Industry, (2010).
[2] Tangram Technology Ltd., Wood-Plastic Composites, Accesible on Internet: http://www.tangram.co.uk/TI-Wood_Plastic_Composites_Review.pdf (2002).
[3] Gašparić K., Wood-Polymer Composite Properties, Master Thesis (Bologna), Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, (2011).

International Conference
MATRIB 2016
Vela Luka, Croatia, 23 - 25 June 2016
MATERIALS, TRIBOLOGY, RECYCLING

USPOREDBA IZLAZNIH HISTOGRAMA JPEG ZAPISA FOTOGRAFSKE SLIKE DOBIVENIH TONSKIM MAPIRANJEM RAW ZAPISA

COMPARISON OF JPEG FORMAT OUTPUT HISTOGRAMS OBTAINED BY RAW FORMAT TONE MAPING

Miroslav Mikota[1], **Iva Komesar**[1], **Matija Komesar**[2]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Hrvatska
[2] Tehničko veleučilište Zagreb, Vrbik 8, Zagreb, Hrvatska

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

JPEG zapis fotografske slike je standardni zapis dobiven snimanjem digitalnim fotografskim aparatom te omogućuje 8 bitni zapis za plavi, zeleni i crveni kanal koji je u daljnjoj fazi digitalnog fotografskog sustava obradiv i reproducibilan različitim tehnikama realizacije uz potencijalnu mogućnost razlučivanja 16,8 milijuna boja što, odgovara ljudskom viđenju. Potencijalna scena sadrži bitno veći raspon tonova i boja, tj. njezin je dinamički raspon višestruko veći, što je moguće zabilježiti korištenjem tehnika HDR fotografije. Međutim, snimanje HDR tehnikom nije moguće, a često niti potrebno, kod pojedinih fotografskih motiva, a kao alternativa se nameće korištenje punog dinamičkog raspona senzora fotografskog aparata što pretpostavlja snimanja u sirovom (RAW) formatu. U promatranom je slučaju snimanjem dobiven 14 bitni zapis po kanalu koji je tretiran kao pseudo HDR zapis tonskim mapiranjem tonova u 8 bitni ut različita softverskih rješenja. Kako bi se provela objektivna usporedba fotografija dobivenih različitim tonskim mapiranjima, razvijen je i razrađen softver za usporedbu izlaznih histograma koji će svojim daljnjim razvojem doprinijeti objektivizaciji procjene digitalnih zapisa fotografske slike.

Ključne riječi: *JPEG, RAW, HDR, tonsko mapiranje, softver za usporedbu histograma*

Abstract

JPEG photographic image format is a standard format obtained by recording with a digital photo camera and it enables 8-bit data for the blue, green and red channel which can be refined and is reproducible in later stages of the digital photographic system with a number of different realization techniques and the potential to differentiate 16.8 milion colors which, equates to human sight. Potential scene contains much wider span of tones and colors, respectively, its dynamic range is much bigger, which is possible to capture, by using HDR photography techniques. However, recording with a HDR technique isn't possible and frequently isn't even necessary with some photographic motives and so, imposed as an alternative, there is using of the full dynamic range of the sensor that presupposes recording in the RAW format. In the examined case, the recorded 14-bit per channel format was treated as a pseudo HDR format and convertred into 8-bit format by tone maping and a variety of different software solutions. To objectively compare photographs obtained by different tone mappings, software for comparing

Corresponding author: Miroslav Mikota, mmikota@grf.hr

output histograms is developed and elaborated, that will, with its further development, contribute to the defining of the digital photographic image assessment objectification system.

***Keywords**: JPEG, RAW, HDR, ton mapping, software for compare histograms*

1. UVOD

Standardni zapis fotografske slike dobivene snimanjem digitalnim fotografskim aparatom je JPEG (Joint Photographic Expert Group) koji omogućuje 8 bitni zapis za plavi, zeleni i crveni kanal te je u daljnjoj fazi digitalnog fotografskog sustava obradiv i reproducibilan različitim tehnikama realizacije. Ovakav zapis fotografske slike omogućuje razlučivanja 16,8 milijuna boja što, idejno, odgovara ljudskom viđenju čime podržava ikonički karakter fotografije kao medija i pojedinačne fotografske slike. [1] Međutim, scena koja se snima potencijalno sadrži bitno veći raspon tonova i boja, odnosno, njezin je dinamički raspon višestruko veći. Povećanje dinamičkog raspona fotografije je prvenstveno vezano uz tehnike HDR (High Dinamic Range) fotografije, tehnika kojima je moguće višestrukim snimanjem iste scene uz različite ekspozicije te stapanjem takvih fotografija u 32 bitni zapis s plutajućom referentnom točkom zabilježiti ukupni dinamički raspon scene. Kako takav dinamički raspon fotografske slike nije reproducibilan, tonskim se mapiranjem prevodi u 8 bitni zapis uz mogućnost odabira tonova (tonskih područja) koji će biti prikazani za što je razvijen veliki broj softvera – npr. PHOTOMATIX PRO, AURORA HDR PRO i HDR DARKROOM. [2, 3] Međutim, snimanje HDR tehnikom nije moguće (npr. objekt u pokretu), a često niti potrebno (npr. kada se ukupni dinamički raspon može zabilježiti u 10, 12 ili 14 bitnom zapisu), kod pojedinih fotografskih motiva i scena. [2, 3, 4] U takvim se slučajevima kao alternativa HDR fotografiji nameće korištenje punog dinamičkog raspona senzora digitalnog fotografskog aparata što pretpostavlja snimanja u sirovom (RAW) formatu koji se prije daljnje obrade ili realizacije treba predobraditi i redefinirati u 8 bitni zapis predobradom univerzalnim softverom (npr. Photoshop) ili specijaliziran softverom koji odgovara konkretnom sirovom zapisu (odnosno fotografskom aparatu s kojim je snimano). [1] Međutim, uz ovakvu standardnu predobradu, sirovi je digitalni zapis fotografske slike moguće tonski mapirati u 8 bitni zapis korištenjem softvera za tonsko mapiranje HDR zapisa što rezultira pseudo HDR fotografijom i autoru-fotografu daje veću slobodu u odabiru tonova koje želi prikazati na konačnoj fotografskoj slici. [2, 3] Fotografska praksa pokazuje da odabir softvera i konkretnog modela mapiranja tonova bitno utječe na kavalitativne i deskriptivne karakteristike fotografske slike. U radu se uz analizu sirovih i JPEG zapisa objektiviziraju te razlike usporedbom i kvantifikacijom razlika histograma zapisa temeljem primjene softvera razvijenog za kvantitativnu usporedbu histograma digitalnih zapisa fotografske slike. Softver je razvije s ciljem doprinosa objektivnih kvantitativnih usporedbi fotografskih slika te je, u tom smislu, i testiran u ovom radu.

2. TEORETSKI DIO

1.1. Formati digitalnog zapisa fotografske slike snimanjem

Snimanjem digitalnim fotografskim aparatom se na senzoru fotografskog aparata formira slika koja se pohranjuje u digitalnom obliku na odgovarajuću memorijsku jedinicu („memorijske kartice“). Karakteristike digitalnog zapisa su, prvenstveno, određene samim senzorom, tj. njegovim karakteristikama. Jedna od osnovnih karakteristika senzora je dubina zapisa boja, što je dubina zapisa, izražena u bitovima (po kanalu) veći je broj tonova i boja koji senzor može razlučiti. [1] Tako 10 bitni senzor razlučuje 2^{10} tonova po plavom, zelenom i crvenom kanalu što ukupno čini 1073741824 tonova (boja), 12 bitni 2^{12} tonova po kanalu što ukupno čini 68719476736 tonova (boja), 14 bitni 2^{14} tonova po kanalu što ukupno čini 4398046511104 tonova (boja).

Kako bi se ovako formirana slika u potpunosti zapisala, digitalni fotografski aparati koriste tzv. sirovi (RAW) format. Sirovi formati predstavljaju formate zapisa bez kompresije te omogućuju zapis svih informacija koje su nastale eksponiranjem senzora konkretnog fotografskog aparata. [1] To znači da RAW ne predstavlja jedinstveni format, već skupinu različitih formata zapisa (tablica 1).

Tablica 1 Sirovi zapisi fotografske slike

RAW ZAPIS	PROIZVOĐAČ FOTOGRAFSKOG APARATA
crw	Canon
nef	Nikon
mrw	Minolta
ptx	Pentax
raf	Fuji
orf	Oympus
dng	Adobe, Leica, Hasselblad

Iako sirovi zapis omogućuje zapis svih informacija koje nastaju eksponiranjem senzora digitalnog fotografskog aparata, u fotografskoj se praksi veći broj fotografija dobivenih snimanjem direktno pohranjuje u JPEG formatu koji je tipični predstavnik formata zapisa s kompresijom s gubitcima. Osnovni je razlog tome relativno velika datoteka dobivena snimanjem u RAW formatu (Tablica 2) te potreba predobrade i konverzije sirovog zapisa u 8 bitni zapis što je upravo i dubina boje po kanalu JPEG zapisa što znači da se JPEG zapisom razlučuje 2^8 tonova po plavom, zelenom i crvenom kanalu što ukupno čini 16777216 tonova (boja). [1] Ova je konverzija neophodna kako bi se dobio editabilan i fotografskim izlaznim jedinicama reproducibilan zapis uz razlučivanje zadovoljavajućeg broja boja, a da se fotografija prihvati kao medij ikoničkog karaktera.

Tablica 2 Usporedba JPEG I RAW zapisa fotografske slike

format zapisa i stupanj kompresije	rezolucija (MP)	maksimalni format ispisa	veličina datoteke (MB)	maksimalni broj snimaka u kontinuitetu
JPEG F	12,7	preko A3	4,6	101
JPEG N	12,7	preko A3	2,3	196
JPEG F	6,7	A4 - A3	2,7	168
JPEG N	6,7	A4 - A3	1,4	319
JPEG F	4,2	A4	2,0	233
JPEG N	4,2	A4	1,0	446
RAW	12,7	preko A3	12,9	29

Kao osnovne se karakteristike JPEG zapisa mogu navesti:

koristi kompresiju (s gubitkom) selektivnim odbacivanjem podataka,
ima mogućnost podešavanja omjera kvalitete i veličine kompresije,
omogućuje 8 bitnu dubinu boje (po kanalu),
ima mogućnost definicije prostora boja i zadavanja ICC profila te

ne podržava transparenciju (što nema značaja ako se promatra kao format zapisa snimanjem).

Sam se proces JPEG kompresije provodi kroz tri faze:

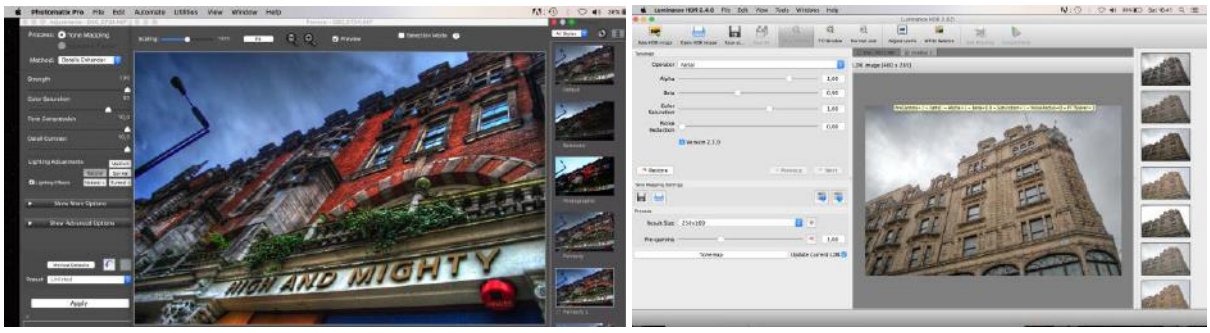
1. diskretna kosinusna transformacija (DCT) – formiraju se karakteristični blokovi 8x8 P (Slika 1) – u ovoj fazi kompresije nema gubitka detalja,
2. preslagivanje podataka (kvantizacija) – definiranje veličine datoteke i gubitka kvalitete slike i
3. sažimanje i kodiranje rezultata preslagivanje podataka.

Slika 1 JPEG zapis fotografske slike (povećanje)

1.2. Tonsko mapiranje

Osnovna ideja stvaranja HDR fotografije u digitalnom fotografskom sustavu je snimanje iste scene različitim ekspozicijama te spajanje različito eksponiranih digitalnih zapisa fotografske slike u jedan koji sadrži prikaz ukupnog raspona tonova scene. Temelj tome su postavili Gregory Ward 1985. godine definiranjem Radiance RGBE te Steve Mann i Rosalind Picard 1995. godine definiranjem Global HDR zapisa. Time je stvorena mogućnost stvaranja 32 bitnog zapisa s plutajućom referentnom točkom u kojem su pohranjene sve informacije svih zapisa (korektno eksponiranog, podeksponiranih i preeksponiranih). Međutim takav zapis nije reproducibilan izlaznim fotografskim jedinicama te ga je potrebno transformirati u, u pravilu, 8 bitni zapis. Temeljno rješenje toga je postavio Paul Debove 1997. godine od kada je moguće softversko spajanje različito eksponiranih digitalnih zapisa iste scene uz tonsko mapiranje. Tonskim mapiranjem se pri tome definira koji će tonovi (boje) biti prikazani u užem dinamičkom rasponu što znači da u 8 bitnom zapisu mogu biti prikazani i pojedini tonovi podeksponiranih i preeksponiranih zapisa (detalji u sjenama i izrazito svijetlim područjima) uz gubitak određenih tonova zapisanih u zapisu dobivenom korektnom ekspozicijom. [2, 3, 4]

Masovna pojava i upotreba HDR fotografije prati se od 2003. godine kada se pojavio softver PHOTOMATIX PRO koji omogućuje jednostavno spajanje digitalnih zapisa i jednostavno tonsko mapiranje, uz mogućnost različitih varijacija mapiranja – preddefiniranih i onih koje definira korisnik, što je karakteristika svih današnjih softvera za stvaranje HDR fotografije (slika 2).



Slika 2 Tonsko mapiranje u softveru FOTOMATRIX PRO I AURORA

Kako sirovi zapis fotografske slike sadrži širi dinamički raspon od JPEG zapisa, on, uz informacije o ispravno eksponiranoj fotografskoj slici, u određenoj mjeri sadrži i informacije i o podeksponiranoj i preeksponiranoj fotografskoj slici. Na taj se način RAW zapis može tretirati i kao pseudo HDR zapis i,, umjesto standardno, predobraditi u reproducibilan zapis mapiranjem tonova (slika 3).

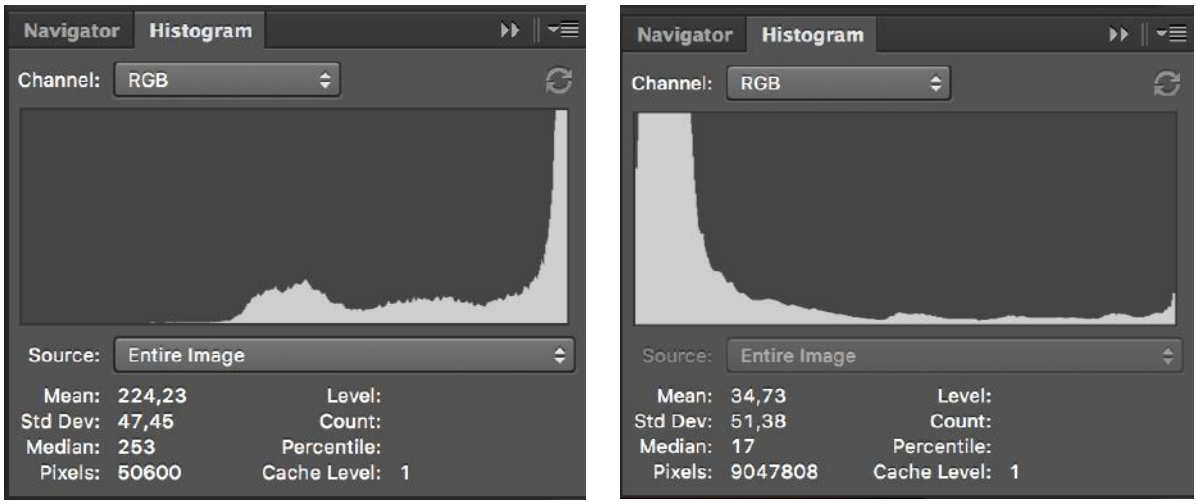
Slika 3 HDR i pseudo HDR fotografija iste scene

1.3. Histogram digitalnog zapisa fotografske slike

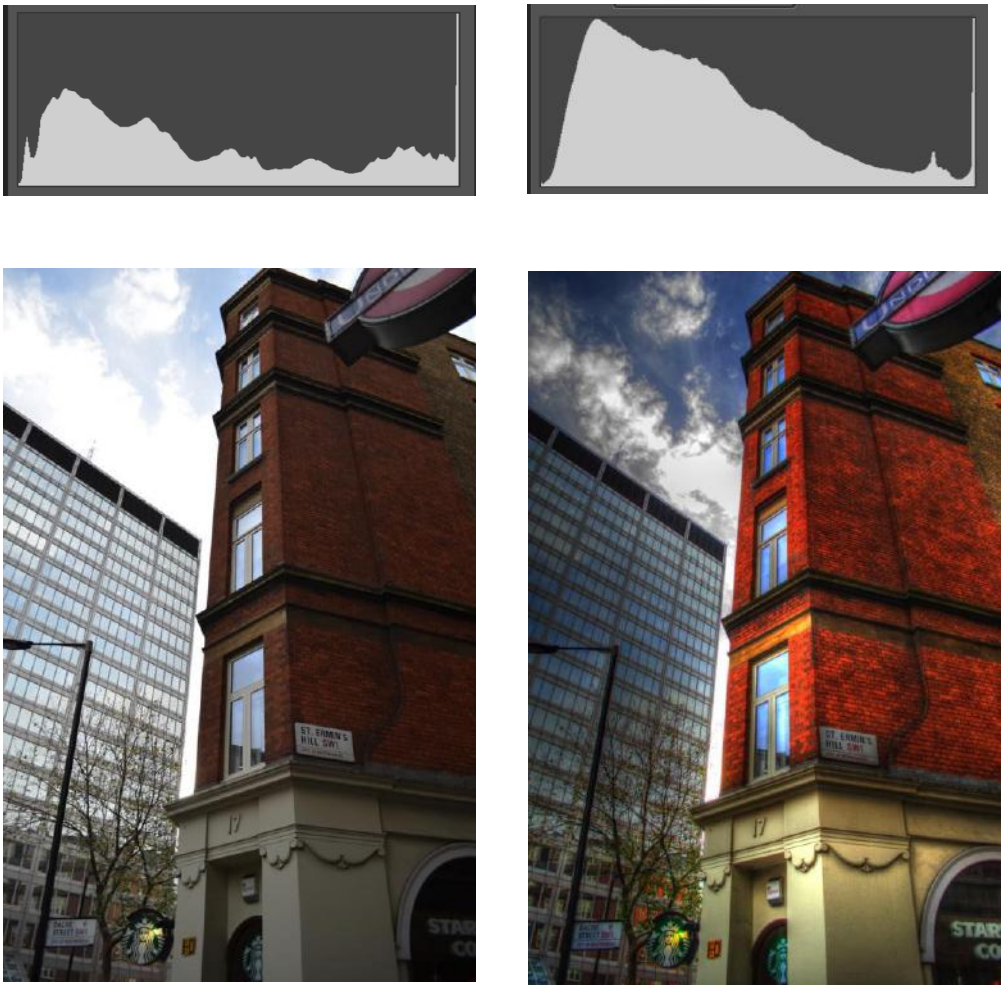
Histogram digitalnog zapisa fotografske slike predstavlja grafički prikaz distribucije tonova, tj. raspoređenost piksela po pojedinom tonu. U slučaju 8 bitnog RGB zapisa to znači da je u svakom kanalu moguće razlikovati 256 tonova (od 0, što predstavlja crnu, do 255, što predstavlja bijelu). Ukupno, to znači razlučivanje 256^3, odnosno 16777216 tonova (boja). [1, 3] Lijeva strana histograma prikazuje tamna, a desna, a desna svijetla područja što znači da će histogram preeksponirane fotografije većinu piksela prikazati u desnom, a podeksponirane u lijevom dijelu (Slika 4) dok će histogram korektno eksponirane fotografije biti uravnotežen kroz cijeli dijagram s manje naglašenim, nečešljastim, brjegovima i dolovima.

Histogram digitalnog zapisa fotografske slike se može smatrati jednim od osnovnih alata pri objektivnoj analizi promjena tonova i boja fotografske slike te jasno ukazuje na tonske razlike fotografske slike dobivene direktno snimanjem u JPEG zapisu i one dobivene tonskim mapiranjem RAW zapisa dobivenog snimanjem u 8 bitni JPEG zapis (Slika 5).

Međutim, za daljnju je objektivizaciju analize promjena digitalnog zapisa fotografske slike je potrebno i kvantificirati razlike u histogramima za što je u ovom radu razvijen i korišten odgovarajući softver.



Slika 4 Histogram preeksponirane i podeksponirane fotografije



Slika 5 Fotografska slika dobivena snimanjem u JPEG zapisu i tonskim mapiranjemm RAW zapisa

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Za potrebe su rada snimljene fotografije različitih scena digitalnim fotografskim aparatom senzora dubine zapisa boja 14 bita po kanalu. Fotografije su snimljene u JPEG zapisu najveće finoće (12) te RAW nef formatu. Fotografije snimljene u RAW formatu su učitane u različite softvere za HDR fotografiju kako bi se omogućilo tonsko mapiranje 14 bitnog u 8 bitni zapis po kanalu. Zbog veće su jasnoće u rezultatima prikazane fotografije tonski mapirane u softveru PHOTOMATIX PRO i AURORA. Pri tonskom mapiranju su korištene 3 standardne preddefinirane varijacije mapiranja za svaki softver.

Za sve su izvorne JPEG zapise i JPEG zapise dobivene tonskim mapiranjem određeni histogrami kako bi se usporedili tonovi pojedinih izvorno snimljenih i generiranih JPEG zapisa.

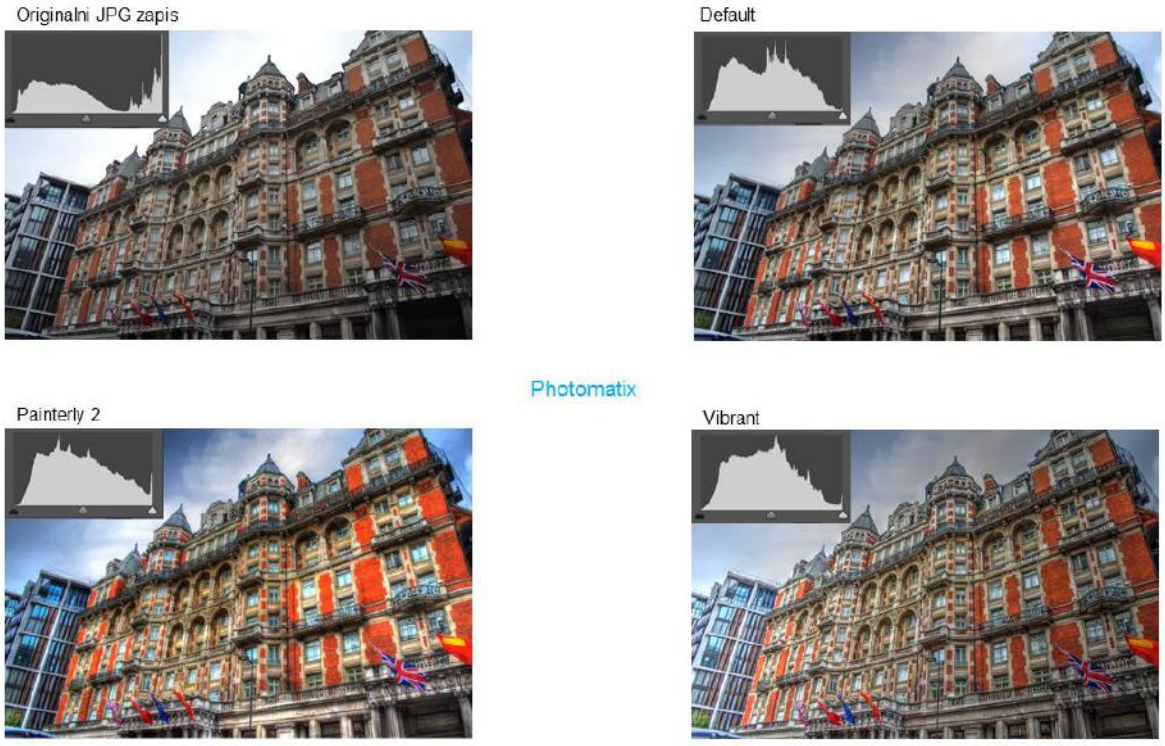
Kako bi se omogućila daljnja objektivizacija analize promjena digitalnog zapisa fotografske slike, tj. kvantifikacija razlika u histogramima, razvijen je i na promatranim fotografijama testiran softver.

3. REZULTATI

Na slikama 6 i 7 su prikazane fotografske slike dobivene tonskim mapiranjem RAW zapisa u softveru PHOTOMATIX PRO i AURORA te izvorne slike dobivene snimanjem u JPEG zapisu. Za sve su fotografske slike prikazani i njihovi histogrami.

Za kvantifikaciju razlika u histogramima, razvijen je softver čiji je kod prikazan na slici 8.

U tablici 3 je kao primjer prikazan dio izlazne tablice za kvantitativnu usporedbu histograma JPEG zapisa dobivenog snimanjem u JPEG zapisu i JPEG zapisa dobivenog tonskim mapiranjem RAW zapisa u softveru PHOTOMATIX PRO (Default).

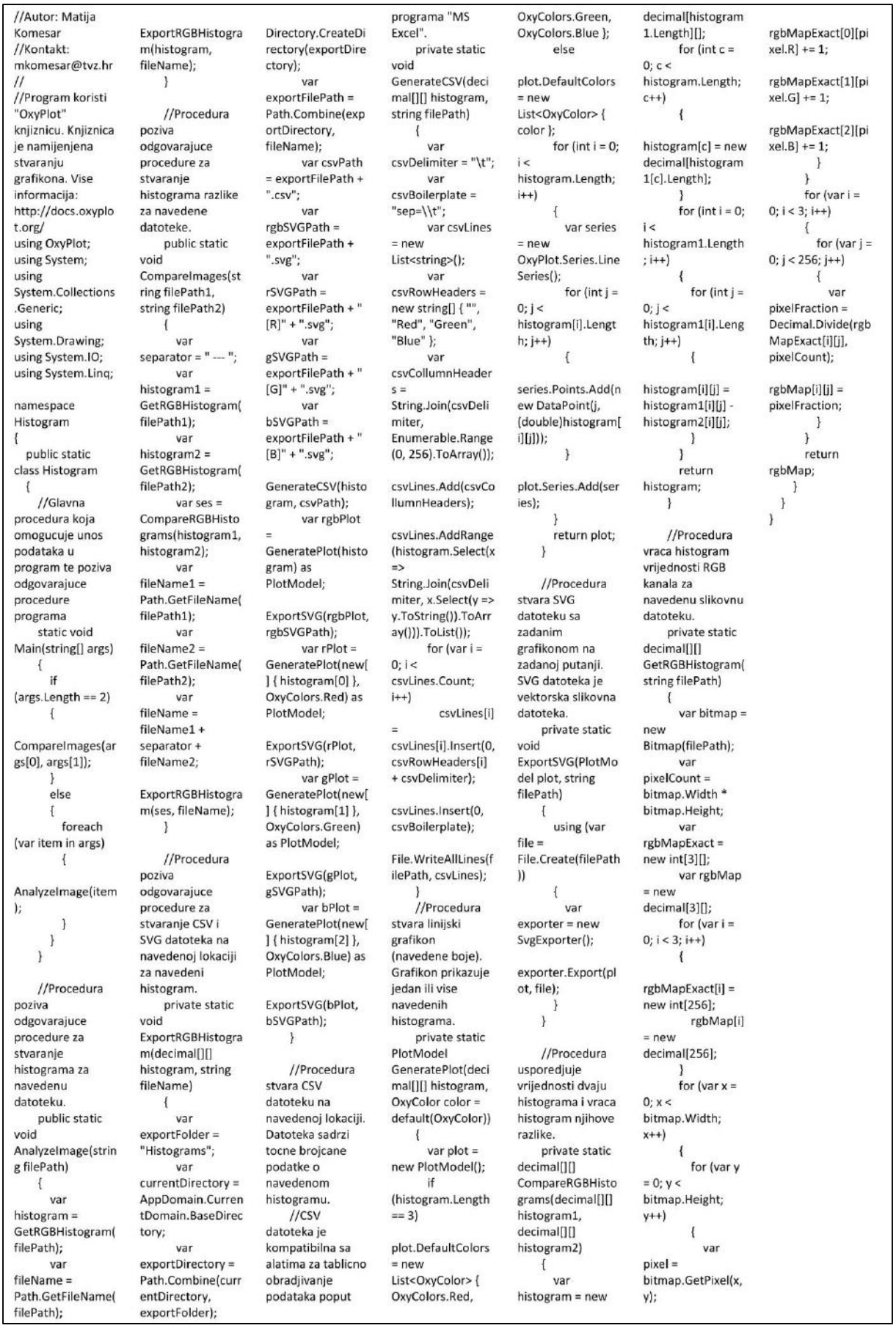


Slika 6 Fotografske slike dobivene tonskim mapiranjem RAW zapisa u softveru PHOTOMATIX PRO i slika dobivena snimanjem u JPEG zapisu

Slika 7 Fotografske slike dobivene tonskim mapiranjem RAW zapisa u softveru AURORA i slika dobivena snimanjem u JPEG zapisu

Tablica 2 Dio izlazne tablice za kvantitativnu usporedbu histograma

sep=\t								
	0	1	2	3	4	5	6	7
Red	4,89E-08	-2,5E-07	-3,2E-07	-3,4E-06	-4,8E-06	8,21E-05	0,000242	0,000411
Green	1,47E-06	4,94E-06	8,8E-06	1,66E-05	9,39E-05	0,000361	0,000585	0,000738
Blue	0,000612	0,000161	0,000193	0,000193	0,00021	0,000175	0,000177	0,000289
	44	45	46	47	48	49	50	51
	0,000315	0,000244	0,000116	6,59E-05	8,66E-05	3,73E-05	-3,1E-05	-7,1E-05
	0,001099	0,001195	0,00124	0,001362	0,001455	0,001612	0,001639	0,001691
	0,001148	0,000912	0,000675	0,000413	0,000151	-7,5E-05	-0,0003	-0,00054
	98	99	100	101	102	103	104	105
	0,001827	0,001759	0,00171	0,001678	0,0017	0,001627	0,001613	0,001469
	-0,00014	-8,4E-05	3,9E-05	0,00015	0,000296	0,000468	0,00055	0,000759
	0,000589	0,000672	0,000784	0,000742	0,000705	0,000749	0,000778	0,000774
	248	249	250	251	252	253	254	255
	0,004893	0,003048	0,008099	0,008746	0,006167	3,27E-05	0,013615	0,009893
	0,00419	0,005663	0,007055	0,006783	0,008069	0,006684	0,008323	0,038537
	0,008143	0,00736	0,00562	0,005931	0,006354	0,00641	0,006228	0,084773



```
//Autor: Matija Komesar
//Kontakt: mkomesar@tvz.hr
//
//Program koristi "OxyPlot" knjiznicu. Knjiznica je namijenjena stvaranju grafikona. Vise informacija: http://docs.oxyplot.org/
using OxyPlot;
using System;
using System.Collections.Generic;
using System.Drawing;
using System.IO;
using System.Linq;

namespace Histogram
{
  public static class Histogram
  {
    //Glavna procedura koja omogucuje unos podataka u program te poziva odgovarajuce procedure programa
    static void Main(string[] args)
    {
      if (args.Length == 2)
      {
        CompareImages(args[0], args[1]);
      }
      else
      {
        foreach (var item in args)
        {
          AnalyzeImage(item);
        }
      }
    }

    //Procedura poziva odgovarajuce procedure za stvaranje histograma za navedenu datoteku.
    public static void AnalyzeImage(string filePath)
    {
      var histogram = GetRGBHistogram(filePath);
      var fileName = Path.GetFileName(filePath);
      ExportRGBHistogram(histogram, fileName);
    }

    //Procedura poziva odgovarajuce procedure za stvaranje histograma razlike za navedene datoteke.
    public static void CompareImages(string filePath1, string filePath2)
    {
      var separator = " --- ";
      var histogram1 = GetRGBHistogram(filePath1);
      var histogram2 = GetRGBHistogram(filePath2);
      var ses = CompareRGBHistograms(histogram1, histogram2);
      var fileName1 = Path.GetFileName(filePath1);
      var fileName2 = Path.GetFileName(filePath2);
      var fileName = fileName1 + separator + fileName2;

      ExportRGBHistogram(ses, fileName);
    }

    //Procedura poziva odgovarajuce procedure za stvaranje CSV i SVG datoteka na navedenoj lokaciji za navedeni histogram.
    private static void ExportRGBHistogram(decimal[][] histogram, string fileName)
    {
      var exportFolder = "Histograms";
      var currentDirectory = AppDomain.CurrentDomain.BaseDirectory;
      var exportDirectory = Path.Combine(currentDirectory, exportFolder);
      Directory.CreateDirectory(exportDirectory);
      var exportFilePath = Path.Combine(exportDirectory, fileName);
      var csvPath = exportFilePath + ".csv";
      var rgbSVGPath = exportFilePath + ".svg";
      var rSVGPath = exportFilePath + "[R]" + ".svg";
      var gSVGPath = exportFilePath + "[G]" + ".svg";
      var bSVGPath = exportFilePath + "[B]" + ".svg";

      GenerateCSV(histogram, csvPath);
      var rgbPlot = GeneratePlot(histogram) as PlotModel;

      ExportSVG(rgbPlot, rgbSVGPath);
      var rPlot = GeneratePlot(new[] { histogram[0] }, OxyColors.Red) as PlotModel;

      ExportSVG(rPlot, rSVGPath);
      var gPlot = GeneratePlot(new[] { histogram[1] }, OxyColors.Green) as PlotModel;

      ExportSVG(gPlot, gSVGPath);
      var bPlot = GeneratePlot(new[] { histogram[2] }, OxyColors.Blue) as PlotModel;

      ExportSVG(bPlot, bSVGPath);
    }

    //Procedura stvara CSV datoteku na navedenoj lokaciji. Datoteka sadrzi tocne brojcane podatke o navedenom histogramu.
    //CSV datoteka je kompatibilna sa alatima za tablicno obradjivanje podataka poput programa "MS Excel".
    private static void GenerateCSV(decimal[][] histogram, string filePath)
    {
      var csvDelimiter = "\t";
      var csvBoilerplate = "sep=\\t";
      var csvLines = new List<string>();
      var csvRowHeaders = new string[] { "", "Red", "Green", "Blue" };
      var csvCollumnHeaders = String.Join(csvDelimiter, Enumerable.Range(0, 256).ToArray());

      csvLines.Add(csvCollumnHeaders);

      csvLines.AddRange(histogram.Select(x => String.Join(csvDelimiter, x.Select(y => y.ToString())).ToArray())).ToList());
      for (var i = 0; i < csvLines.Count; i++)
        csvLines[i] = csvLines[i].Insert(0, csvRowHeaders[i] + csvDelimiter);

      csvLines.Insert(0, csvBoilerplate);

      File.WriteAllLines(filePath, csvLines);
    }
    //Procedura stvara linijski grafikon (navedene boje). Grafikon prikazuje jedan ili vise navedenih histograma.
    private static PlotModel GeneratePlot(decimal[][] histogram, OxyColor color = default(OxyColor))
    {
      var plot = new PlotModel();
      if (histogram.Length == 3)

        plot.DefaultColors = new List<OxyColor> { OxyColors.Red, OxyColors.Green, OxyColors.Blue };
      else

        plot.DefaultColors = new List<OxyColor> { color };
      for (int i = 0; i < histogram.Length; i++)
      {
        var series = new OxyPlot.Series.LineSeries();
        for (int j = 0; j < histogram[i].Length; j++)
        {

          series.Points.Add(new DataPoint(j, (double)histogram[i][j]));
        }

        plot.Series.Add(series);
      }
      return plot;
    }

    //Procedura stvara SVG datoteku sa zadanim grafikonom na zadanoj putanji. SVG datoteka je vektorska slikovna datoteka.
    private static void ExportSVG(PlotModel plot, string filePath)
    {
      using (var file = File.Create(filePath))
      {
        var exporter = new SvgExporter();

        exporter.Export(plot, file);
      }
    }

    //Procedura usporedjuje vrijednosti dvaju histograma i vraca histogram njihove razlike.
    private static decimal[][] CompareRGBHistograms(decimal[][] histogram1, decimal[][] histogram2)
    {
      var histogram = new decimal[histogram1.Length][];
      for (int c = 0; c < histogram.Length; c++)
      {
        histogram[c] = new decimal[histogram1[c].Length];
      }
      for (int i = 0; i < histogram1.Length; i++)
      {
        for (int j = 0; j < histogram1[i].Length; j++)
        {

          histogram[i][j] = histogram1[i][j] - histogram2[i][j];
        }
      }
      return histogram;
    }

    //Procedura vraca histogram vrijednosti RGB kanala za navedenu slikovnu datoteku.
    private static decimal[][] GetRGBHistogram(string filePath)
    {
      var bitmap = new Bitmap(filePath);
      var pixelCount = bitmap.Width * bitmap.Height;
      var rgbMapExact = new int[3][];
      var rgbMap = new decimal[3][];
      for (var i = 0; i < 3; i++)
      {

        rgbMapExact[i] = new int[256];
        rgbMap[i] = new decimal[256];
      }
      for (var x = 0; x < bitmap.Width; x++)
      {
        for (var y = 0; y < bitmap.Height; y++)
        {
          var pixel = bitmap.GetPixel(x, y);

          rgbMapExact[0][pixel.R] += 1;

          rgbMapExact[1][pixel.G] += 1;

          rgbMapExact[2][pixel.B] += 1;
        }
      }
      for (var i = 0; i < 3; i++)
      {
        for (var j = 0; j < 256; j++)
        {
          var pixelFraction = Decimal.Divide(rgbMapExact[i][j], pixelCount);

          rgbMap[i][j] = pixelFraction;
        }
      }
      return rgbMap;
    }
  }
}
```

Slika 8 Kod softvera za kvatifikaciju razlika u histogramima

4. RASPRAVA I ZAKLJUČCI

Snimanje digitalnim fotografskim aparatom u JPEG formatu rezultira bitno užim dinamičkim rasponom fotografske slike od dinamičkog raspona scene. Iako je tehnikama HDR fotografije moguće zabilježiti ukupni dinamički raspon scene, kod pojedinih je motiva to nemoguće pa i nepotrebno. Dinamički raspon digitalnog fotografskog aparata je određen senzorom fotografskog aparata i bitno je veći od 8 bitnog zapisa po kanalu koji se dobiva snimanjem u JPEG formatu, a da bi se zabilježio, potrebno je snimati u sirovom formatu zapisa.

S obzirom da sirovi format može sadržavati i informacije o tonovima koji su izvan raspona tonova JPEG zapisa, može se definirati da, uz informacije o korektno snimljenoj, sadrži i informacije o podeksponiranoj i preeksponiranoj fotoggrafskoj slici te da se umjesto klašičnom predobradom i konverzijom u reproducibilni JPEG zapis, može biti konvertiran i tonskim mapiranjem u softveru za HDR fotografiju.

U eksperimentalnom su dijelu ovog rada snimljene fotografije fotografskim aparatom koji omogućuje 14 bitni zapis tonova po kanalu. Fotografije su snimljene u JPEG i RAW formatu što znači da je snimanjem u sirovom formatu dobiveno 262 puta više boja nego snimanjem u JPEG formatu.

Za konverziju tako dobivenih fotografija se koristilo tonsko mapiranje te su prikazani reprezentativni rezultati dobiveni s dva softvera uz tri različite varijante mapiranja za svaki program. Vizualna usporedba dobivenih fotografskih slika pokazuje da na rezultate tonskog mapiranja sirovog u JPEG zapis utječe i odabir softvera i varijante mapiranja. Općenito, fotografske slike dobivene mapiranjem tonova softverom MATRIX PRO karakteriziraju zasićene boje i bogatstvo srednjih tonova, a ovisno o varijanti mapiranja, dobivene slike djeluju više nadrealno ili realističnije što potvrđuje i vizualna usporedba odgovarajućih histograma (slika 6). Zasićenje boja je općenito nešto manje kod fotografskih slika dobivenih korištenjem programa AURORA, a na rezultat je bitno utjecao odabir varijante mapiranja, pogotovo u prikazu srednjih tonova (slika 7).

Kako bi se omogućila kvantitativna usporedba histograma, razvijen je softver koji analizira slikovne datoteke u RGB sustavu boja te na temelju dobivenih podataka JPEG datoteke generira histogram koji prikazuje odnos različitih vrijednosti RGB kanala. Tako dobiveni histogram je pohranjen u slikovnoj datoteci, a brojčane se vrijednosti histograma nalaze u tablici unutar tekstualne datoteke. Osim analize pojedinih datoteka, program podržava i usporednu analizu dvije slike, tj. njihovih histograma kojom se dobiva histogram i tablica razlike tonova (boja) između slika (tablica 3). Test softvera na promatranim generiranim fotografskim slikama u usporedbi s izvorno snimljenim JPEG zapisima potvrđuje mogućnost njegovog korištenja za usporedbu fotografskih slika sa ciljem traženja i kvantifikacije, sličnosti, razlika ili degradacije kvalitete prijenosa informacije kroz fotografsku sliku.

LITERATURA

[1] Mikota, M. Kulčar, R., Jecić, Z., Digitalno snimanje u području primijenjene i umjetničke fotografije, 9. Međunarodno savjetovanje tiskartstva, dizajna i grafičkih komunikacija Blaž Baromić – Zbornik radova. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, 79-86 (2005).

[2] Mikota, M., HDR fotografija – novi izazovi u realizaciji i reprodukciji fotografske slike. 15. međunarodna konferencija tiskarstva, dizajna i grafičkih komunikacija Blaž Baromić – Zbornik radova. Zagreb: Hrvatsko društvo grafičara, 88-98 (2011).

[3] Mikota, M., Matijević, M., Pavlović, I. Realizacija HDR fotografije bubble jet ispisom na optimalnoj podlozi za ispis, Tehnički glasnik 7 (2013), 3, 252-257

[4] Auto Exposure Bracketing by Camera Model, hdr-photography.com/aeb.html, Pristupljeno: 02.04.2016.

HIDROTERMALNA SINTEZA NANOČESTICA CERIJA PRIMJENOM TAGUCHIJEVE METODE DIZAJNIRANJA EKPERIMENTA

TAGUCHI DESIGN OF CERIA NANOPARTICLES HYDROTHERMAL SYNTHESIS

Iva Minga[1], Martina Guliš[1], Ivan Simčić[2], Vilko Mandić[3], Stanislav Kurajica[1]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska
[2] Pliva Hrvatska d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 25, Zagreb, Hrvatska
[3] Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

Nanočestice cerijeva dioksida (CeO_2) od iznimne su tehničke važnosti budući da imaju široku primjenu kao katalizator u ispušnim sustavima automobila, vodič oksidnih iona u gorivim ćelijama, u proizvodnji elektroda za plinske senzore, kao UV absorbensi te abrazivni materijal za poliranje staklenih površina. U ovom su radu hidrotermalnom metodom pripravljene nanočestice CeO_2 pri čemu su varirani procesni parametri: temperatura, vrijeme provođenja reakcije, koncentracija i molarni udio prekursora, a sve u cilju razjašnjenja korelacija procesnih uvjeta s veličinom kristalita. U cilju poboljšanja svojstava samog materijala, primjenjena je Taguchijeva metoda dizajniranja industrijskog eksperimenta. Pripravljeni uzorci karakterizirani su metodama rendgenske difrakcijske analize praha (XRD), infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama (FTIR) te skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM).

Ključne riječi: *Hidrotermalna sinteza, nanočestice cerija, Taguchi metoda.*

Abstract

Cerium oxide (CeO_2) nanoparticles plays a technologically important role due to its versatile applications as automobile exhaust catalysts, oxide ion conductor in solid oxide fuel cells, electrode materials for gas sensors, ultraviolet absorbents and glass-polishing materials. In this work CeO_2 nanoparticles were synthesized by hydrothermal method with aim to understand correlation between crystallite size and various experimental parameters, such as the reaction temperature, the reaction time, concentration and the molar ratios of precursors. In order to improve the quality of material, Taguchi industrial experimental design method has been applied. The as-synthesized products were characterized by powder X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM).

Keywords*: Hydrothermal synthesis, cerium nanoparticles, Taguchi method.*

Corresponding author: Iva Minga, iminga@fkit.hr

1. INTRODUCTION

Cerium oxide has wide applications in fields such as chemical–mechanical polishing (CMP)[1], UV/Vis absorption[2], solid oxide fuel cells[3] and catalytic materials for three-way catalysis (TWC) of exhaust gas from automobiles and fluid catalytic cracking (FCC)[4]. Crystalline ceria nanoparticles have been synthesized by means of a variety of methods, including room temperature solution precipitation[5], microwave-assisted hydrothermal route[6], hydrothermal crystallization[7], microemulsion synthesis[8], mechanochemical processing[9], thermal decomposition[10], aerosol pyrolysis[11], sol-gel method[12], thermal hydrolysis and solvothermal synthesis[13]. The basic studies in nanomaterials have been focused on the synthesis of size/shape-controlled nanostructures and the elucidation of their size/shape-dependent properties.

In this work, in order to control crystallite size of ceria nanoparticles, Taguchi method has been applied. Taguchi industrial experimental design method is introduced by Japanese scientist Genichi Taguchi. It presumes conducting well defined set of experiments in order to make processes more robust and less susceptible to variations in environment. The main idea is to minimize the influence of uncontrollable factors. With this method the quality of product could be improved. Taguchi method uses a set of arrays called orthogonal arrays that lead to minimal experiment plan. Reducing the number of experiments in industry is crucial both time and cost wise. The advantage of well designed experiment plan is receiving relevant information about what factors influence quality.

2. EXPERIMENTAL

Four factors for synthesis were selected in this experiment: c(NaOH), n($Ce(SO_4)_2 \times 3H_2O$), temperature and duration of experiment at two different levels, each set on the basis of literature data. The number of orthogonal arrays depends on the number of factors and levels these factors have[14]. A common experimental design with all possible combinations of all input factors, full factorial design, would be $2^4 = 16$ experiments. Table 1. shows L8 Taguchi orthogonal design that requires 8 experiments, half of full factorial design. Table was generated using JMP (JMP®, Version 11. SAS Institute Inc., Cary, NC, 1989-2013) computer program for statistical analysis. Columns in the table represent four factors, while rows represent combinations of levels for each factor.

Table 1. Process variables (factors) used and experimental layout defined on the basis of Taguchi L8 orthogonal array.

Number of experiment	c(NaOH) (mol L^{-1})	n($Ce(SO_4)_2 \times 3H_2O$) (mmol)	Temperature (°C)	Time (h)
Experiment No. 1	8	0.8	120	16
Experiment No. 2	12	1.2	180	16
Experiment No. 3	12	1.2	120	18
Experiment No. 4	12	0.8	120	16
Experiment No. 5	12	1.2	180	18
Experiment No. 6	8	0.8	120	18
Experiment No. 7	8	0.8	180	18

Experiment No. 8	8	1.2	180	16

3. SYNTHESIS

The typical synthesis procedure was as follows: $Ce(SO_4)_2 \times 3H_2O$ (Merck, Germany) has been dissolved in 56 cm^3 of NaOH (Kemika, Croatia) solution in a 70 cm^3 capacity Teflon-lined stainless-steel autoclave, sealed tightly and thermally treated in temperature-controlled oven. Eight samples were prepared; the synthesis conditions used are shown in Table 1. After autoclave cooling the solution was centrifuged and yellow precipitate was washed with demineralized water. Washing procedure has been repeated for three times. Finally, nanorods were dried at 60 °C for 24 h in static air.

4. MEASUREMENTS

The crystal phases in samples were identified by powder X-ray diffraction (XRD) analysis using Shimadzu XRD 6000 diffractometer with CuKα radiation operated at 40 kV and 30 mA. Data were collected between 5 and 70 °2θ in a step scan mode with steps of 0.02 ° and counting time of 0.6 s. The crystallite size was calculated from XRD peak broadening using Scherrer's formula:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \quad (1)$$

where D is crystallite size, k is shape factor, λ is CuKα radiation wavelength, β is peak full width at half maximum corrected for instrumental broadening and θ is Bragg angle.

IR spectra of the samples were recorded using the Fourier transform infrared spectrometer Bruker Vertex 70 in ATR (attenuated total reflectance) mode. The samples were pressed on a diamond and the absorbance data were collected between 400 cm^{-1} and 4000 cm^{-1} with spectral resolution of 1 cm^{-1} and average of 64 scans.

Microstructure of the samples was determined by a scanning electron microscope (SEM) using TescanVega3 SE Easy Probe. The samples were sputtered with gold by Quorum SC 7620 sputter coater.

ANOVA

Signal-to-noise SN ratio is a measurable value that Taguchi used to assess the quality of process characteristics. SN ratio can be expressed in three ways, as nominal, lower the better and larger the better. In order to choose optimal parameters "lower the better" formula was used:

$$SN = 10log\frac{1}{n}(\sum {y_i}^2) \quad (2)$$

where n is the number of observations and y_i is crystallite size calculated from measured parameters in this experiment.

In order to determine if the influence of any factor on crystallite size is statistically significant, the analysis of variance (ANOVA) has been performed. Generally, ANOVA is statistical technique for estimating the degree of difference or similarity between two or more groups of data. Here, Oneway ANOVA (JMP®, Version 11. SAS Institute Inc., Cary, NC, 1989-2013) providing calculation of the significance level of each process parameter on observed performance was used.

From the SN ratios, the overall SN ratio is expressed as:

$$\overline{SN} = \frac{1}{n}\sum_1^n SN_n \quad (3)$$

where n is the number of experiments according to orthogonal array, ($\overline{SN}$) is the overall mean of SN ratio and SN_n is the SN ratio for n-th experiment.

The total sum of squares of signal-to-noise ratio due to variation about overall mean is:

$$SS_t = \sum_{n=1}^{n}(SN_n - \overline{SN})^2 \quad (4)$$

The sum of squares for each factor due to variation about overall mean is:

$$SS_i = \frac{n}{i}\sum_{j=1}^{j}(SN_{ij} - \overline{SN})^2 \quad (5)$$

where i denotes factor and j denotes level so SN_{ij} is the average SN ratio of i-th parameter of j-th level. The sum of squares of the errors correlated to all factors is:

$$SS_e = SS_t - \sum_{i=1}^{n} SS_i \quad (6)$$

The mean square for each factor is obtained by dividing the sum of squares by the degrees of freedom. In similar manner, the mean square of the error is obtained by dividing the sum of squares of the residual error by the degrees of freedom.

Dividing the mean square for the each factor by the mean square error gives the F-ratio:

$$F = \frac{MeanSS_i}{MeanSS_e} \quad (7)$$

A very large F-ratio means that the effect variance exceeds the error variance by a substantial amount.

In order to determine whether any of the differences between the means are statistically significant, the p-values for each parameter have to be calculated and compared to significance level. Large p-value suggests that data do not significantly differ, but if p-value is small, it is likely the observed difference is practically significant. Usually, a significance level of α=0.05 is used as a boundary value indicating a 5% risk of identifying a difference when actually none exists.

5. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1. shows XRD patterns of the prepared cerium oxide particles synthesized at different conditions via hydrothermal route. The resolved peaks of diffraction pattern are ascribed as standard peaks of cubic CeO_2 according to (111), (200), (220), (311), (222) and (400) crystal planes of cerium oxide, respectively (ICDD PDF 34-394) No peak of any other phase has been detected, indicating the high purity of the product.

Based on the Scherrer formula it was observed that the crystallite size in samples prepared at higher synthesis temperature (CNR2, CNR5, CNR7 and CNR8) are larger than those prepared at lower synthesis temperature (CNR1, CNR3, CNR4 and CNR6), which indicates that the increase reaction temperature could increase the CeO_2 crystallite growth rate. Sample CNR6 has shown the widest diffraction peaks and the smallest crystallite size calculated by Scherrer formula (Table 2).

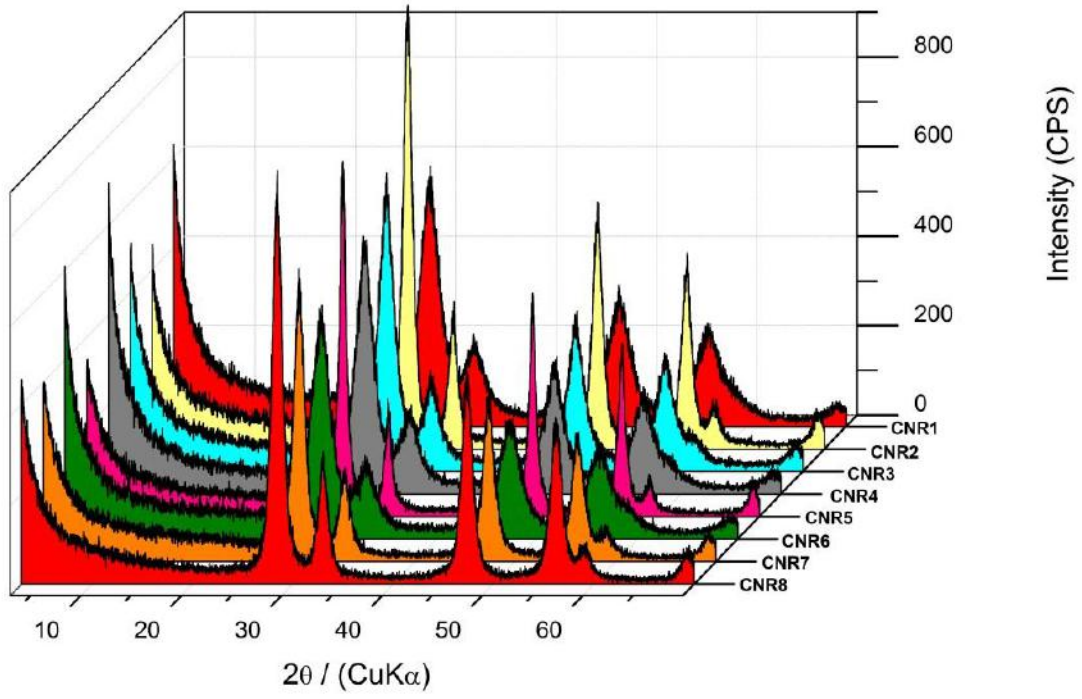


Figure 1. Powder XRD patterns of the prepared samples.

Table 2. Average crystallite size calculated from broadening of (220) XRD reflection using Scherrer's formula Signal-to-noise ratio according to Eq. 2 for each experiment.

Experiment	1	2	3	4	5	6	7	8
Crystallite size (nm)	5.9 ±0.3	14.3 ±1.0	7.5 ±0.5	6.5 ±0.4	21.4 ±1.5	6.2 ±0.4	12.3 ±0.9	12.5 ±0.8
SN ratio	15.4	23.1	17.5	16.3	26.6	15.8	21.8	21.9

For assessing the significance of each parameter, analysis of variance (ANOVA) was employed. With ANOVA it is possible to identify which parameters are of significant influence on crystallite size. Results of ANOVA are shown in Table 3.

Table 3. Summary of ANOVA for S/N ratio

Factor	DoF	SS_i	$MeanSS_i$	F-ratio	p-value
A, c(NaOH)	1	8,97463	8,9746	9,3676	0,0550
B, c($Ce(SO_4)_2 \times 3H_2O$)	1	2,47956	2,4896	2,5881	0,2060
C, temperature	1	101,01131	101,0113	105,4346	0,0020
D, duration	1	3,16917	3,1692	3,3079	0,1665
SS_e	3	2,87414	0,9580		
SS_t	7	118,50881			

The results of ANOVA shows that only the temperature has significant influence on crystallite size since the p-value is lower than 0.05. In order to achieve small crystallite size, the temperature of thermal treatment should be held at 120 °C. The influences of other three parameters are statistically irrelevant. Of course, these findings are based solely on the factor levels considered in this study and may vary if different factor levels are used.

FTIR

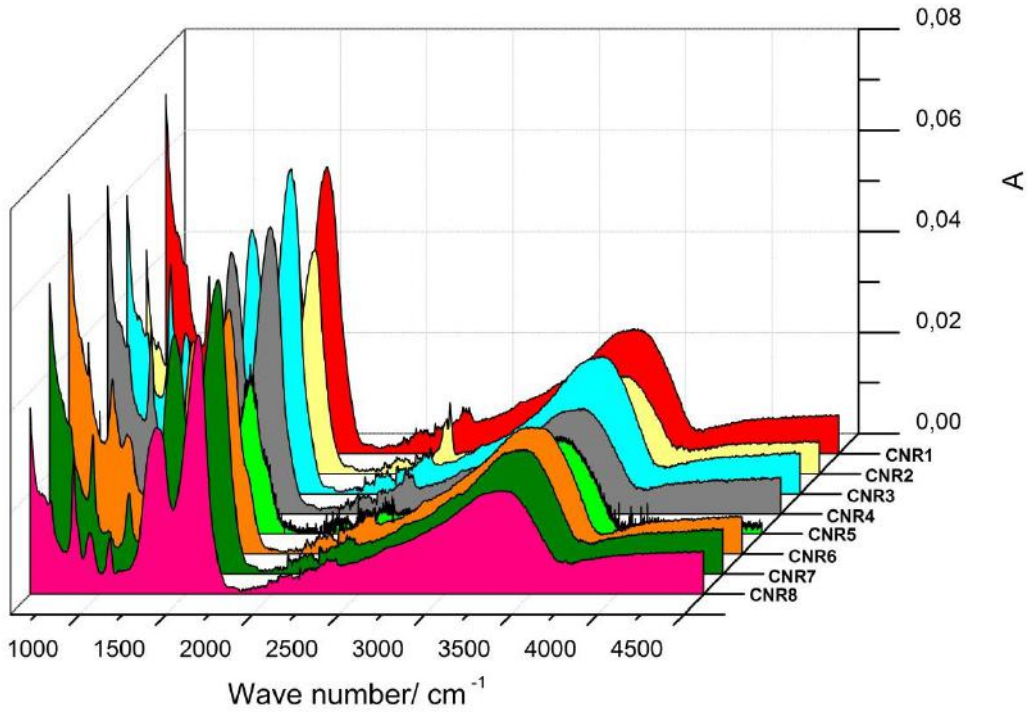
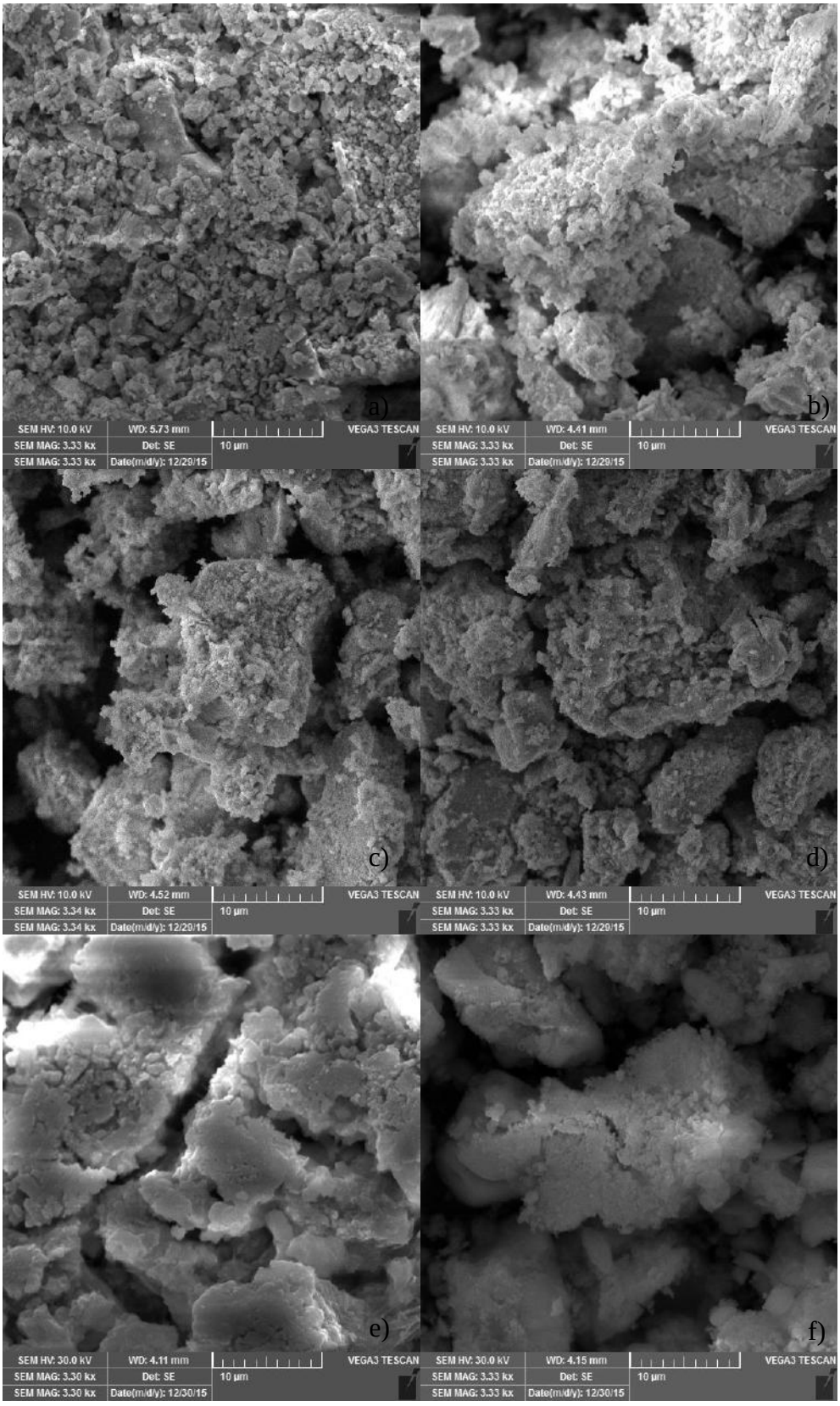


Figure 2. FTIR spectra of the prepared samples.

It is interesting to note that small crystallite size (probably accompanied with high specific surface area) yields with considerable adsorption capacity observable on FTIR spectra (Figure 2). Namely, only the strong band below 700 cm^{-1} could be attributed to δ (Ce–O–C) mode[15,16,17]. All other bands are due adsorbed species; bands centered at ~3300 and ~1620 cm^{-1} can be attributed to the adsorbed water on the sample surface: ν (O–H) mode of (H-bonded) water molecules and δ (O–H) mode, respectively[15,16,17]. Residual water and hydroxy group are usually detected in the as-prepared ceria samples regardless of synthesis method used[15]. CO_2 is also unavoidable atmospheric contaminant for ceria[18]. Therefore, bands at ~1540, ~1320, ~1060 and ~850 cm^{-1} could be attributed to carbonate[17,18]. The phenomenon of ceria prominent CO_2 adsorption has been noted before and high surface area ceria has been even proposed as a potential adsorbent for carbon dioxide capture[19].

SEM


a)
SEM HV: 10.0 kV
WD: 5.73 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 3.33 kx
Det: SE
10 µm
SEM MAG: 3.33 kx
Date(m/d/y): 12/29/15
b)
SEM HV: 10.0 kV
WD: 4.41 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 3.33 kx
Det: SE
10 µm
SEM MAG: 3.33 kx
Date(m/d/y): 12/29/15
c)
SEM HV: 10.0 kV
WD: 4.52 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 3.34 kx
Det: SE
10 µm
SEM MAG: 3.34 kx
Date(m/d/y): 12/29/15
d)
SEM HV: 10.0 kV
WD: 4.43 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 3.33 kx
Det: SE
10 µm
SEM MAG: 3.33 kx
Date(m/d/y): 12/29/15
e)
SEM HV: 30.0 kV
WD: 4.11 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 3.30 kx
Det: SE
10 µm
SEM MAG: 3.30 kx
Date(m/d/y): 12/30/15
f)
SEM HV: 30.0 kV
WD: 4.15 mm
VEGA3 TESCAN
SEM MAG: 3.33 kx
Det: SE
10 µm
SEM MAG: 3.33 kx
Date(m/d/y): 12/30/15

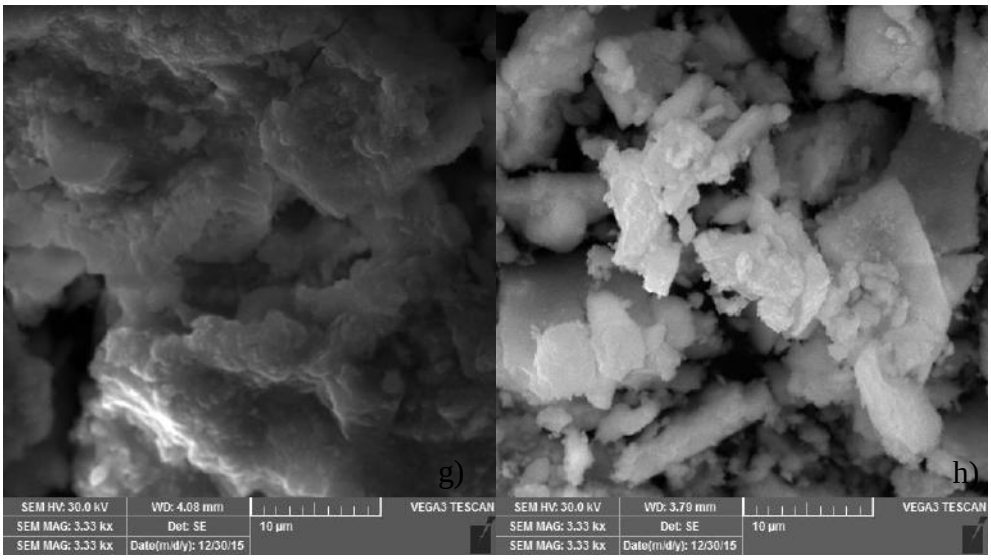


Figure 3. SEM micrographs of samples: a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 6, g) 7 and h) 8.

The size and micro-morphology of the CeO_2 products, synthesized under different reaction conditions were investigated by SEM, as shown in Figure 3. Images show irregular-shaped and heavily agglomerated CeO_2 nanoparticles. No notable differences between samples having greatest and smallest crystallite size have been observed.

5. CONCLUSIONS

A simple process to prepare CeO_2 nanoparticles via hydrothermal route under different reaction parameters was presented. In order to control and design the crystallite size of ceria nanoparticles, industrial experimental design method known as Taguchi method has been applied. Pure cubic CeO_2 could be obtained at all reaction conditions. The average crystallite size of the nanocrystallites increases with calcination temperature (120 °C –180 °C) ranging from 5,9 nm to 21,4 nm.

Acknowledgement:

The support of the University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology is gratefully acknowledged.

REFERENCES

[1] Hoshino T., Kurata Y., Teraskaki K., Susa K., Mechanisms of polishing of SiO_2films by CeO_2 particles. Journal of Non-Crystalline Solids, 283, pp. 129, (2001).

[2] Yabe S., Yamashita M., Momose S., Tahira K., Yoshida S., Li R., Yin S., Sato T., Synthesis, structural and morphological characterization of CeO_2—ZnO nanosized powder systems from Pechini's method. International Journal of Inorganic Materials, 3, pp. 1003, (2001).

[3] Park S., Vohs J.M., Gorte R.J., Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. Nature, 404, pp. 265, (2000).

[4] Trovarelli A., Leitenburg C. de Boaro M., Dolcetti G., The utilization of ceria in industrial catalysis. Catalysis Today, 50, pp. 353, (1999).

[5] Chen H., Chang H., Synthesis, characterization, and magnetic properties of monodisperse CeO_2 nanospheres prepared by PVP-assisted hydrothermal method. Ceramics International, 31, pp. 795, (2005).

[6] F. Bondioli et al., Synthesis and characterization of praseodymium-doped ceria powders by a microwave-assisted hydrothermal (MH) route. Journal of Materials Chemistry, 15, pp. 1061, (2005).

[7] Shuk P., Greenblatt M., Hydrothermal synthesis and properties of mixed conductors based on Ce1−xPrxO2−δ solid solutions. Solid State Ionics, Vol. 116, 3-4, pp. 217, (1999).

[8] Bumajdad A., Zaki M. I., Eastoe J., Pasupulety L., Microemulsion-based synthesis of CeO_2 powders with high surface area and high-temperature stabilities. Langmuir, 20, pp. 11223, (2004).

[9] Tsuzuki T., Robinson J. S., McCormick P. G. J., UV-shielding ceramic nanoparticles synthesised by mechanochemical processing. Journal of the Australasian Ceramic Society, 38, pp. 15, (2002).

[10] Wang Y., Mori T., Li J., Ikegami T., Low-temperature fabrication and electrical property of 10 mol% Sm_2O_3-doped CeO_2 ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 85, pp. 3105, (2002).

[11] Lopez-Navarrete E., Caballero A., Gonzalez-Elipe A. R., Ocana M., Low-temperature preparation and structural crystallization of Pr-doped ceria solid solutions. Journal of Materials Research, 17, pp. 797, (2002).

[12] Hartridge A., Ghanashyam Krishna M., Bhattacharya A. K., Structure and optical properties of nanocrystalline yttria doped ceria thin films. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 63, pp. 441, (2002).

[13] Hirano M., Fukuda Y., Iwata H., Hotta Y., Inagaki M., Preparation and spherical agglomeration of crystalline cerium (IV) oxide nanoparticles by thermal hydrolysis. Journal of the American Ceramic Society, 83, pp. 1287, (2000).

[14] Ranjit K. R., "Design of Experiments Using The Taguchi Approach: 16 Steps to Product and Process Improvement", 2001, John Wiley & Sons.

[15] Dos Santos M. L., Lima R. C., Riccardi C. S., Tranquilin R. L., Bueno P. R., Varela J. A., Longo E., Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method. Materials Letters, 62, pp. 4509, (2008).

[16] Wang G., Mu Q., Chen T., Wang Y., Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO_2 nanoparticles by facile method at room temperature. Journal of Alloys and Compounds, 493, pp. 202, (2010).

[17] Liu Y. H., Zuo J. C., Ren X. F., Yong L., Synthesis and character of cerium oxide (CeO_2) nanoparticles by the precipitation method. Metalurgija, 53, pp. 463, (2014).

[18] Binet C., Daturi M., Lavalley J.-C., IR study of polycrystalline ceria properties in oxidized and reduced states. Catalysis Today, 50, pp. 207, (1999).

[19] Kamimura Y., Shimomura M., Endo A., Simple template-free synthesis of high surface area mesoporous ceria and its new use as a potential adsorbent for carbon dioxide capture. Journal of Colloid and Interface Science, 436, pp. 52, (2014).

International Conference
MATRIB 2016
Vela Luka, Croatia, 23 - 25 June 2016
MATERIALS, TRIBOLOGY, RECYCLING

WEAR SCAR SIMULATION USING AXISYMMETRIC AND FINITE SLIDING METHODS, COMPARISON OF OUTPUT AND EASE OF APPLICABILITY

Simon J. Montgomery[1], David M. Kennedy[1], Noel O'Dowd[2]

[1]Dublin Institute of Technology, Mechanical Engineering Department, Dublin 1. Ireland
[2]Department of Mechanical and Aeronautical Engineering, Materials and Surface Science Institute, University of Limerick, Limerick, Ireland.

Review paper / Pregledni rad

Abstract:

FE analysis has contributed significantly to the application of material calculations to non-uniform and complex geometries. The range of phenomenon that can be modelled has grown significantly in recent years to include magnetism, fluid flow, erosion, wear, corrosion and other chemical reactions. The methodologies used can vary from the application of new element types, adaptive meshing, new mathematical solvers etc. Within each approach the engineer must select the most appropriate methodology for their application, material type, physical and/ or chemical mechanism occurring.

The current research undertaken by the authors, has focused on the application of adaptive meshing to represent the wear of material due to an abrasive mechanism. Two techniques have been used to represent the ablation of material: an axisymmetric wear simulation and a finite sliding approximation. Both methods use the commercial software Abaqus for the main solver, while the adaptive meshing is controlled by user code to define the motion of a wearing surface.

The two methods are both capable of predicting wear in a surface and each have particular strengths and weaknesses. The axisymmetric technique has been adapted for a pin on disc simulation and is based on an example used to calculate the wear of a tyre; it's limitations include: the need for a rigid body as the opposing surface, the relative motion can be in one direction only and loads/ boundary conditions are limited due to the type of opposing surface. These caveats were the motivation behind the development of a new simulation method whose aims were: to calculate wear irrespective of the opposing surface, to allow alternating direction of sliding and to calculate slip rates independently of solver (i.e. based on known conditions and the location of nodes). This second process has limitations due to the complexity of the subroutine required, the computational expense and therefore the duration of simulation.

These methods of wear simulation have been verified and validated for the particular application in question, a pin on disc wear test. The axisymmetric method was used as a datum for the development of the second process and close correlation has been observed between them. Research has continued with the development of an alternate wear equation to allow the inclusion of localised vibration of the opposing surface, this will be documented in a future publication.

Keywords: *wear, FEA, FORTRAN, ablation, adaptive meshing.*

Corresponding author: David Kennedy, david.kennedy@dit.ie

1. INTRODUCTION

The aim of the current research was to apply a wear calculation in conjunction with an FEA simulation of contact. This can be achieved through the use of adaptive re-meshing within the FEA environment[1, 2], formulation of a specific wearing element for commercial software or creating a new solver to provide additional flexibility. Employing a commercial FE solver allows the user to focus on developing wear equations and simulations that will suit their application, as has been applied in this case.

The software in use is the Abaqus FE solver which is augmented with a FORTRAN-based, user-coded, subroutine to calculate wear. The UMESHMOTION routine is used to control Abaqus' adaptive mesh functionality and is called once per wear-node, per meshsweep and per increment. The surface region, with potential for adaptation, must be defined in a nodeset during the model creation and will be connected to an adaptive underlying mesh. The subroutine receives the current deflection for a surface node, based on FE results, and the user is permitted to edit this variable based on any desired equation. The power of this method is evident in the direct control it offers and extreme care must be used to verify individual nodal calculations and the final surface evolution.

The user can extract surface, element and nodal variables using utility routines or from the results file, depending on their requirements. These variables are then employed to calculate the rate of movement for adaptive nodes, therefore altering the surface geometry. One interesting example of this has been developed by *Cruzado et al.*[3], who have focused on the crossed wires test apparatus for investigating the fretting wear in overhead lines. UMESHOMOTION has also been adapted for the prediction of wear in femoral heads by *Kruger et al.*[4]; this study focused on wear of a polymer coating, rather than a metal, demonstrating the flexibility of this system to modelling damage in a range of material types. The Abaqus documentation also features an erosion simulation where particulate matter will progressively damage a pipe wall.

There are two simulation methods employed during this research undertaken here: an axisymmetric wear simulation adapted from Abaqus documentation and a static slip approximation. The former method is streamline-based and averages the total slip about the circumference of the geometry; the latter method uses the FE calculated shear force and contact pressure while using the FORTRAN routine to calculate the local slip and wear, resulting in a more adaptable wear calculation i.e. the geometry is not required to be axisymmetric and a wide range of loads and amplitudes can be applied across the surface interface.

The pin on disc wear test is of interest for this research as it is repeatable, well controlled and commonly employed in industry to evaluate the performance of a material. TiN coated D2 tool steel samples were fabricated and tested to provide a quantifiable reference for simulated wear scars. Testing output is in the form of a worn surface, the total friction force and coefficient, experienced over the course of the test. The geometry and surface conditions experienced have been used to inform simulations and will afford direct comparison between testing and simulated results.

2. GEOMETRIC PROFILE & MESH GENERATION

The geometry used for these simulations must correlate directly to that occurring in the experimental work. Material samples of diameter 25mm and thickness of 5mm were clamped to a rotating platform that applied a constant velocity, irrespective of frictional

force. The pin is a solid sphere of 4mm diameter that is held in a radial arm, one end of which is fixed to an x-y stage and the other is free to rotate in the vertical and horizontal plane. The radial position of the pin can be adjusted using the stage as multiple tests will be performed on each sample.

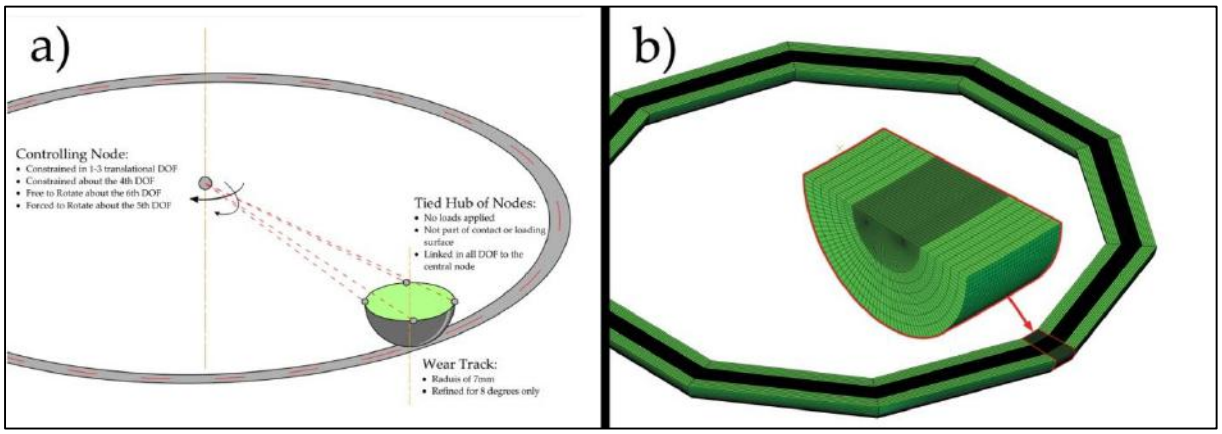


Figure 1. Generation of FE model, starting with a) conceptual schematic and b) mesh used for axisymmetric disc.

The pin was placed in contact with the disc and the radial arm positioned against a load cell. The point interface between the cell and arm is such that the pin is in a perfect line with the centre of rotation of both the disc and the radial arm. A normal load was then hung from the arm, and the value used to calculate the frictional coefficient occurring between the pin and the disc. Once in this configuration, the apparatus was operated at an angular velocity of 7rads/ sec for the duration of the test. These geometric definitions and the loading and sliding characteristics during the test are used to create the FE mesh, surface interaction, loading scenarios and rotational conditions for both the axisymmetric and static sliding approximation. There are differences in the geometrical requirements of both systems, originating from the simulation technique employed. In addition, the subroutine used also requires consideration when defining surfaces and wear regions.

2.1. Axisymmetric Profiles

This simulation method requires either an axisymmetric or periodic geometry definition. This can be created using the **Symmetric Model Generation* keyword to revolve a desired cross section. The section in this case will be used to represent a region of the disc, positioned directly under the path of the pin as it will traverse about the circumference of the disc. This allows for greater refinement in the region of contact which is the only location where deformation will occur (it should be noted that sub-modelling and parallel processing are not possible when using an adaptive domain). The pin has a diameter of 4mm but the width of the contact area will not exceed 0.5 mm, even with a fully evolved wear scar. Consequently a semi-circular section of material of 5mm diameter was created, with the flat top-surface forming one half of the contact pair to be used in the simulation.

The pin is formed as a rigid body and has been rotated to represent the spherical geometry that will be forced against the disc. During its definition, the pin was associated with a base node at the centre of revolution and a controlling node that has

been tied to the surface and positioned above the theoretical centre of the disc. This allows for the association of loads and deflections to be placed on the controlling node and transferred to the pin through the tied constraint.

The UMESHMOTION routine requires the definition of a wearing region in the form of an element set, the definition of the wearing surface in the form of a node set and a second node set to define the boundary between the wearing and non-wearing regions; the latter boundary, is required as the wearing zone is processed by an Euler-Lagrangian solution, while the remainder of the mesh will be processed through a Lagrangian solution. Care must be used to define these regions, their interfaces and boundaries, ensuring that there are no conflicting definitions and that there are no duplicates in any of the entities created. It is also important to note that no boundary conditions should be placed on the wearing surface or Lagrangian boundary as it will cause zero-pivot errors from the solver.

The axisymmetric version of the routine also has a number of requirements, some due on the fact that the geometry is revolved and that the slip will be calculated on the basis of averaging contact over the circumference of a streamline. The direction of rotation can be in one direction only and no amplitudes can be used to control angular velocity. In addition, the pin used must be of a rigid definition, which will limit the applicable loading scenarios. This is especially restrictive as amplitudes and variation of loads on rigid bodies will generate errors in most cases. In addition, it is challenging to control the pin as both boundary conditions and loads are required to represent the conditions occurring during testing. It is strictly inadvisable to simultaneously apply a load and boundary condition to the same degree of freedom (d.o.f.) for a rigid body. As a consequence, the pin was constrained in the 1 & 3-6 d.o.f.'s and a load of 4N was applied on the 2nd degree of freedom i.e. y-axis.

2.2. Static Slip Approximation Profiles

The same disc definition was used for the second simulation method to offer continuity of output and to allow comparison of techniques. The elements produced through the revolution of a section are C3D8 elements as would have been created during a standard mesh generation using Abaqus CAE. The streamlines mentioned are only used when a **Steady State Transport* simulation is run.

The second simulation method manually rotates the pin about the disc to calculate the normal and shear forces occurring between the surfaces. Amplitudes are required on both the loads and boundary conditions applied to the pin; consequently, the pin had to be a discretized object capable of accepting these loading scenarios. It is vital to maintain the same relative curvature between the pin and disc, as is the relative stiffness between the bodies. To represent a nominally undeformable pin, relative to the disc, an extreme value was selected for the modulus of elasticity i.e. 2.1 E16 which is 4 orders of magnitude higher than the disc modulus

The pin was created as a hollow hemisphere with an outer diameter of 4mm and an inner diameter of 2mm. A number of bias ratios were applied during meshing to create a significant level of refinement at the apex of the body, where contact with the disc will occur. The outer surface will interact with the disc and should not have any boundary conditions or additional loads applied to it. A distributed load was applied to the inner surface of the sphere to represent the normal force used during testing. An amplitude will remove it for the backward pass of the pin, as relative sliding should occur in one direction only.

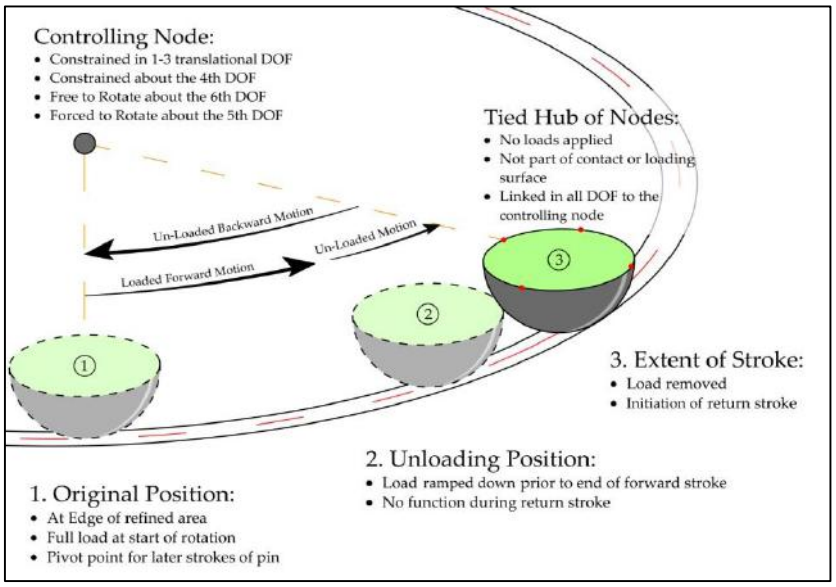


Figure 2. Schematic for rotation of pin about the disc

A controlling hub was created about the top circumference, using nodes that were not connected to either the inner or the outer surfaces. This hub was in turn attached to a controlling node using a tied constraint, allowing the controlling node to be positioned in the same location as used in the previous simulations. For both simulations, the pin will form the master surface of a contact pair whose interaction will be controlled by a **Surface Interaction* to define the frictional characteristics extracted from the testing results. The characteristic length of opposing element faces on these surfaces should be approximately equal to prevent aberrant penetration of one surface into another during the penalty stiffness calculation. Contact will be initiated in both simulations through a phased process: BC to move pin into position (if necessary), BC to push pin onto surface and once contact is occurring application of a load and removal of previous BC. This method is required to control free body motion of the components and also to ease the transition between the two states i.e. using a load when the two bodies are disconnected will cause considerable problems with free body motions.

The relative sliding speed between the surfaces was set to 7rads/ sec and was consistent throughout both simulations. In the case of the axisymmetric model this velocity is applied to the material of the body as it moves through the mesh (rather than the meshing moving itself) using the **Transport Velocity* keyword. For the slip approximation simulation the pin will be moved at the same conceptual velocity relative to the time of the simulation but has no real value or effect due to the static nature of the simulation used; rather it is the FORTRAN code which will calculate the speed of relative slip at varying locations in this case, which will then be saved to an output array and used for calculations of the wear at the end of each step.

3. FORTRAN SCHEMATIC AND EXECUTION

The interface between this routine and the kernel are supplied by the Abaqus documentation, as is the frequency at which it will be called. The user is given a variable that will be extracted from the results file for each node, ULOCAL (NDIM), which represents the deflection for the current node for this call of the routine, this

meshsweep and this increment. The user is then allowed to edit this value based on any calculation they desire, using variables extracted from the results file or their own user-defined parameters. It should be reiterated that there are two versions of this routine used in the research featured in this paper: one adapted from Abaqus documentation and one created independently to avoid the use of axisymmetric geometries and rigid opposing surfaces.

The first stage of most subroutines is the definition of parameters, variables, arrays and files that can be used throughout the course of the calculation. Once these have been established, it is common to extract the desired information from the result file, either using a utility routine or a user subroutine; the former is very straightforward and returns a single array of results, the latter can be used to retrieve and store a wide range of information to external databases or common storage for later use. Following the extraction of information is the calculation of ancillary parameters, such as the contact area or cumulative slip. The final stage is then the calculation of wear, the adaptation of ULOCAL and finally the calculation of the volume removed from the elements connected to the current node. These tasks are simple in definition but often very complex in their execution.

3.1. Adaptation of Axisymmetric wearing subroutine

This version of the UMESHMOTION routine is based on the axisymmetric concept using the streamlines rotated about the circumference of the disc. The wear calculated for each streamline is based on the conditions at the founding wearing-nodes defined as part of the axisymmetric section. These nodes are used to determine the contact pressure and area, while the slip rate is obtained from each segment of the streamline for the duration of the increment. The wear calculated uses a cumulative calculation of contact over the duration of the increment. Once the wear for all nodes has been calculated, the adaptation of the surface and underlying mesh can continue apace, as all variables have been obtained.

To adapt this process for the pin on disc geometry definition, a number of the variables and subroutine parameters had to be altered. The number of wearing nodes on the top surface of the disc must first be edited, the number of elements on the top surface are next to be entered, followed by the reflection and revolution offsets used during **Symmetric Model Generation*. This information is used in part to define the size of some common arrays and also as limits on do and for loops used in the code. The wearing-node numbers from the axisymmetric section are used to populate the first column of an array used to identify the wearing-streamlines; the second column of this array is used to indicate the direction of wear to be applied. In its standard operation, the subroutine applies wear normal to the local surface of the node (indicated by a zero in the array); this version of the code allows the user to specify a direction of wear in the form of a node whose position will define a wearing direction (the node number is therefore entered into the second column of the array discussed). This option is used at corner locations, where the wear could be applied in a direction lacking significant material to remove. Once the model definition adheres to the requirements of the UMESHMOTION process, the opposing surface is a rigid body and the changes above have been applied, the simulation can be run.

3.2. SSA Subroutine Coding

This process differs from the axisymmetric case in that the pin moves during the simulation and will therefore come into contact with a range of nodes. The nodal area of

contact cannot be extracted from the kernel and therefore the problem takes on a new difficulty. In the axisymmetric case, the wear was calculated for each streamline and is therefore based on one location on the surface of the disc; this method calculates the rate of wear at each node that experiences a non-zero contact pressure. The definition of motion used for the pin, which will dictate the frequency and load transmitted to the wearing nodes is shown in Figure 2.

In the static sliding case, each node must be considered in isolation and the nodal area of contact obtained followed by the calculation of wear. At the beginning of the routine the variables and parameters are defined, as will a number of common arrays to store information from one call of the subroutine to another. The latter is necessary to reduce the number of calls to the URDFIL user subroutine and also to allow for the calculation of cumulative wear values. There are three user subroutines employed for this simulation: UEXTERNALDB, URDFIL and UMESHMOTION. The first routine will be called once at the start of the simulation to create a file which will store user results and to open a file that contains node numbers connected to each element (as this is not available to the user from the results file). URDFIL is used to extract information directly from the results file, using keywords to identify the desired information. It is also used in this case to create common arrays and store retrieved information about wearing nodes on the top surface of the disc. The variables of interest are the contact pressure, the shear stress, the slip rate and the current deformed co-ordinates of each wearing node. The extraction of results is done once per increment and all results will be stored in common arrays for use in the calculation of wear. Some of this information is available using the GETVRMAVGATNODE or GETVRM utility routines or similar; however, this method will not return all the desired results (specifically nodal area) and it is more efficient to use the URDFIL routine.

The UMESHMOTION subroutine is controlled with a conditional statement to limit the number of iterations for each node i.e. it is only desirable to calculate the wear once per increment, and not to calculate each meshsweep. The common arrays have been populated with the contact information for each node on the top surface of the disc and this information is used to further limit the number of calculations. A second statement is used to determine if contact is occurring for the current node being examined by the subroutine; if the contact pressure is non-zero then wear will be calculated, if not the code will skip to the end of the routine and move to the next node on the surface of the disc.

The area of contact can then be calculated and is based on the geometry of element faces connected to each node experiencing contact. The first step is to determine what elements are connected to the node in question, using the GETNODETOELEMCONN utility routine. The node numbers associated with these elements are retrieved from an external file that was opened by UEXTERNALDB and are stored to a local array. The surface-nodes for these elements are identified from this array through comparison with the common array used to store surface results. The code must then identify the nodes positioned diagonally from the current wearing node and also their distance from it; these vertices can finally be used to determine the area about this node, which will then be stored in one of the common results arrays. The slip rate is calculated based on the nodes' radial distance to the centre of rotation (i.e. centre of the disc) and the angular velocity applied. This result is also stored in the common array.

The wear equation is a version of the Archard wear law, adapted for use on discretized surfaces and therefore calculates the deflection of the node based on the slip rate, local

contact pressure, material hardness, wear constant, and contact area. These variables are used directly from the common arrays and the output from this equation is subtracted from the ULOCAL(NDIM) to calculate the final position of the node for this increment. The penultimate step to the routine calculates the volume of the element worn during the simulation with the option to re-calculate the increment time, based on the results. The final stage of the routine outputs the relevant surface, element and node variables at the current location and the cumulative values if it is the last wearing node in the sequence.

4. FEA RESULTS AND COMPARISON WITH TESTED WEAR SCARS

The results from the two simulation methods are in close proximity to one another and are both suitable for the calculation of wear as observed during the pin on disc wear test. The final wear scars produced are of almost identical magnitude and curvature. However, there is a significant difference in their progression and evolution at any one given point. The differences originate from the means of relative motion between the opposing surfaces and the methods of wear calculations employed.

4.1. Axisymmetric Results

The axisymmetric simulation produce a very smooth and even progression of wear at all streamlines as contact, once initiated by either the normal loads or progressive wear of surrounding material, will be regular and uninterrupted i.e. there is no opening or closing of the contact conditions. The wear scar produced will be even and perfectly conform to the curvature of the pin at every section about the circumference of the disc. The effect of the axisymmetric revolution is that the wear depth is mirrored exactly at each corresponding node along a streamline as shown in Figure 3.

As shown, the area of contact has been extended significantly from a circular pattern to an elongated oval. This conforms to expected surface evolution and shows that the region has been worn and not indented from the load placed on the pin. The contact formulation now represents a partial pin-in-hole analogy, rather than a sphere in contact with a flat plane. The worn volume represents a perfect partial torus, whose magnitude can be calculated, based on the CSA and the radius of the scar directly below the pin. The stress and contact pressure experienced by the disc would be completely relieved when contact halts.

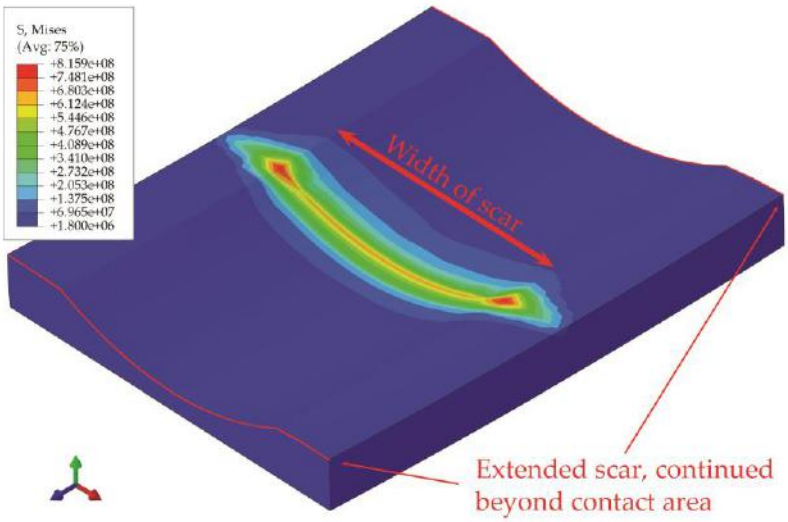


Figure 3. Detailed section showing elongated contact area across with of wear scar.

The predicted pattern of wear is best examined on a per-node basis, where the progression of wear can be mapped directly against the number of revolutions. Figure 4. shows the vertical deflection of a node positioned directly beneath the pin, which will experience contact throughout the simulation. The initial conditions experienced are representative of a Hertzian distribution of pressure for a sphere in contact with a flat plane, and the initial deflection of the node in question is due to these loads. The high initial concentration of load will result in an aggressive wear mechanism, in the form of a running in period for these simulations. The rate of wear, indicated by the line S1 in Figure 4, is 3.129nm/rev. These simulations currently are not equipped to model the phenomenon of running in more detail: this would require a finer scale simulation of the smoothing of asperities and the variable wear mechanisms that would be involved.

Returning to the model output, it can be seen that the initial rate of wear will last for approximately 200 revolutions, whereby the load will begin to distribute as surfaces begin to conform. A transitional period can be seen that will continue for 1500 revolutions before a truly steady state condition is attained. For steady state conditions to be achieved, the wear scar must essentially conform to the pin as indicated by the height to width ratio of 1:7, in this case reached at 2000 revolutions.

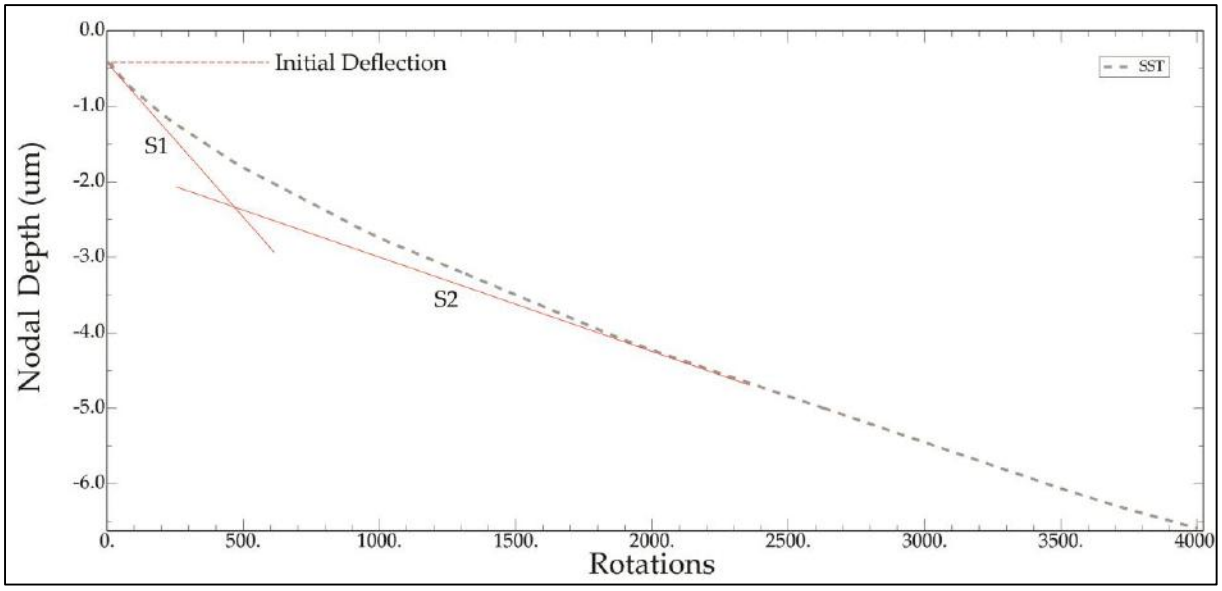


Figure 4. Progression of wear at the centre of contact for a spherical pin using Archard equations and an axisymmetric wear formulation.

The pattern of running in will be seen for all nodes included in the initial contact region. Nodes that are introduced to the wear region at later times will experience a reduced form of running in which will significantly decrease as the scar widens. The characteristics observed for this simulation will be observed in the static approximation simulation; however, the output for the next simulation method is complicated by the periodic nature of the contact mechanisms between the pin and the disc. This difference is simultaneously one of the strengths and weaknesses of the new method.

4.2. Static Slip Approximation

This method employs a periodic contact interaction controlled by regular amplitudes on both the load and deflection of the pin to represent the relative motion occurring during

testing. The surface of the pin will experience a loaded forward stroke followed by an unloaded backstroke, using a ramp at the beginning and end of each pass. This process will result in a smoothed transitional area at either end of a scar of regular width but truncated as compared to the axisymmetric model i.e. only a portion of the scar is modelled. The image below shows the formation of the scar created with the new simulation method.

The distribution of stress and contact pressure for this new method is significantly more complex than for the previous model. The progression of the pin across the disc will be manifest in the transient interaction of at any given node pair as contact is initiated, fully loaded and finally released. These phases of contact conditions will be linked to the position of the pin, relative to the contact area: initial contact-leading edge, fully loaded-directly under pin and release of load-trailing edge. These loaded positions and the difference between them are used to assess the progression of wear in the simulation.

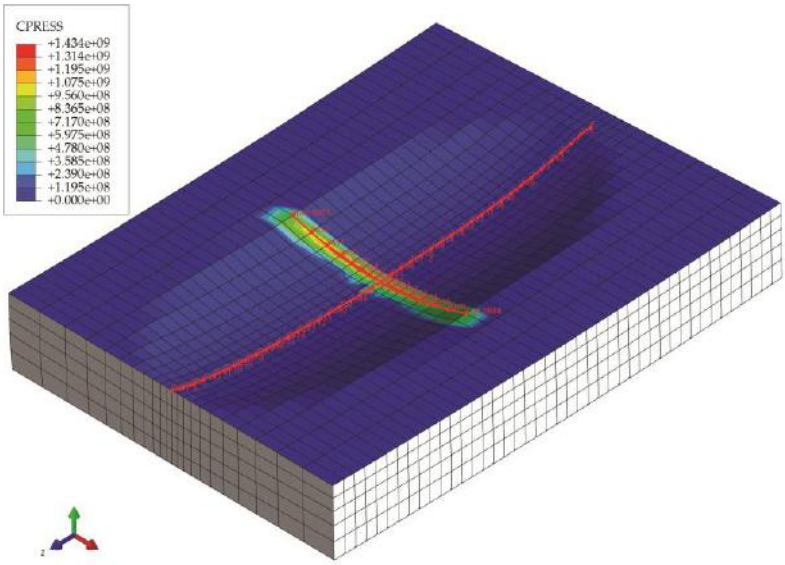


Figure 5. Worn scar for slip approximation method.

It is not possible to create contoured plots of nodal wear for the model as this would require the creation of a user variable to print to the results file. The complexity of the wear subroutines inhibited the preparation of this step and but it could be completed for future work on this research. The nodal position as extracted from the model is sufficient to monitor the progression of wear. The three phases of contact and the effect of the nodal position can be seen in Figure 6. Contact initiation is represented by a mild slope, followed by a steep depression representing the full extent of the applied load. This load is then released, causing the rise in position. As shown, it is the difference in position between successive interactions that represents the permanent deflection due to wear. The material models are based on a purely elastic definition, as micro-scale material plasticity is essentially represented by the Archard equation and macro scale plasticity is not a consideration, given the scale of loads applied. If the user subroutine was not affecting the nodes then they would return to their original position once the pin had passed on.

There is close correlation between the two simulations in terms of their phases, rates of progression and ablation of material. There is a slight discrepancy of approximately 0.4□m for the final depth of the node directly under the pin. The cause of this difference is attributed to a greater percentage of the load being distributed to outlying nodes on the wear scar. The nature of the static approximation results in a higher residual effect of the running in mechanism, causing higher loads at the outlying nodes. Nodes in these locations display between 5-10% higher contact pressure, compares to the axisymmetric simulations, resulting in lower share of pressure at the centre of contact and hence a lower wear depth.

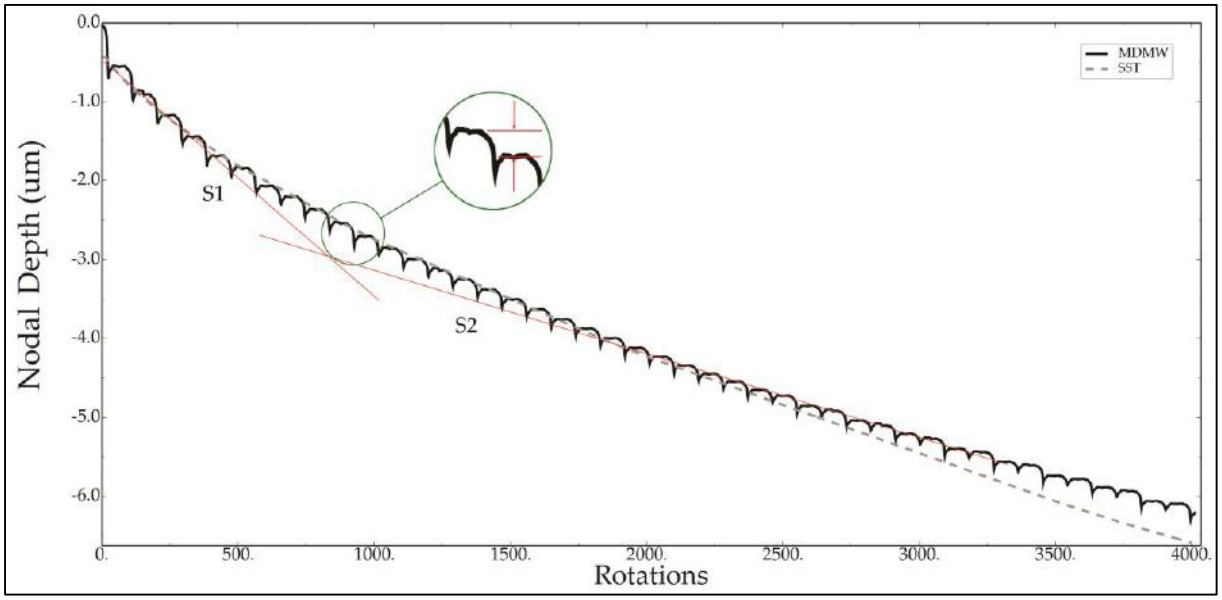


Figure 6. Nodal depth of pin with each pass of the pin causing permanent deformation.

Figure 7. shows two features of this simulation method regarding the activation of the wear subroutine and the effects of running in. The activation of the subroutine in this case is based on the presence of non-zero contact pressure occurring at the node in question. Taking the output for node 10203 in Figure 7. there are multiple deflections of this node, prior to wear calculation at approximately 2000 revolutions. These deflections are due to the passage of the pin in close proximity to the node but, as it is not a wear calculation, there will be no permanent deformation and it will return to its original position. This performance also indicates that elastic recovery would return the nodes to their original position if not for the wear calculation. The second point of note is that of the process of diminishing effect of running in, with increasing distance from the centre of contact. All ablation curves below (except for the centre) lie outside the original area of contact. The presence of running in phases is clearly evident in nodes 10205-7 with a gradual reduction showing that once the region of contact area reaches a plateau there will be minimal running in at outlying nodes. The time at which this occurs is of considerable interest as it coincides with the time at which steady state conditions are said to take effect i.e. when running in has stopped at outlying nodes, all locations will display steady state conditions.

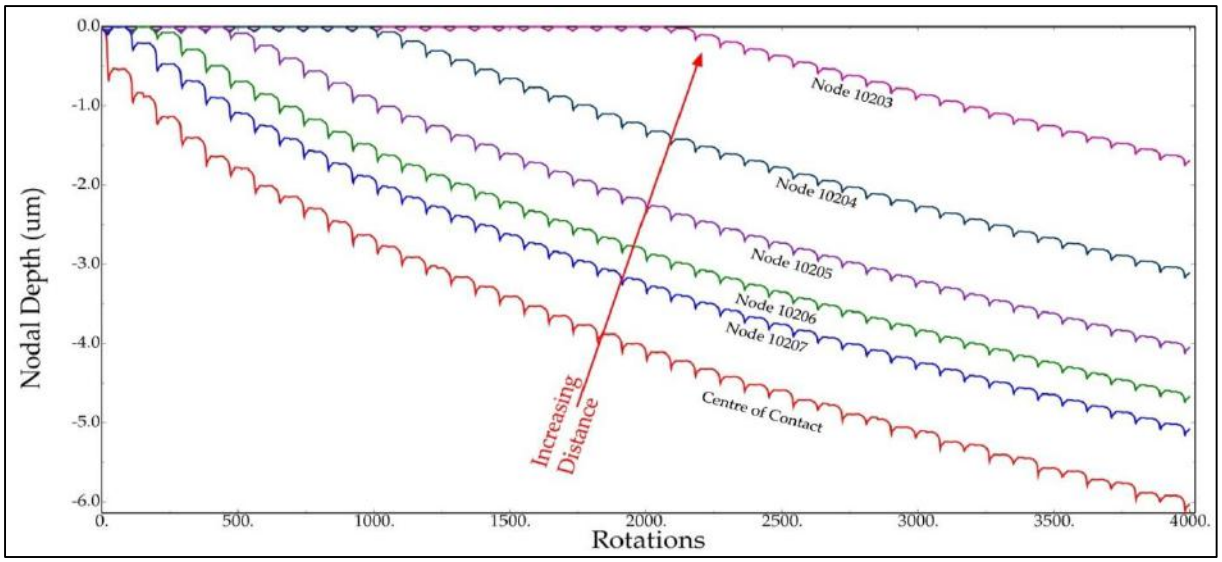


Figure 7. Nodal depth of ablation as a function of distance from the centre of contact.

5. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The simulation methods presented here are both capable of modelling the wear in a surface, based on the Archard wear equation. The wear scars produced from both methods are even, smooth, and will perfectly conform to the surface of the pin. The axisymmetric simulation is very efficient and even in the progression of wear, due to the consistent contact conditions experienced by nodes in the contact zone i.e. nodes are gradually introduced to the wear zone as the scar evolves and do not experience over-closure, chattering or zero pivot errors. The static approximation method represents relative motion between the surfaces in a different manner, resulting in periodic contact at nodes on the path of the pin. Nodes will only be worn when a non-zero contact pressure is registered. Even allowing for the difference in simulation methods, the similarities in cross-section and rates of ablation are in close correlation.

The axisymmetric simulation is somewhat restrictive in terms of the sliding direction, possible loads and opposing surfaces that are suitable; this is due in part to the axisymmetric definition of motion and in part to restrictions on surface output for contact with rigid bodies. The static slip simulation attempts to alleviate these issues, which is achieved at significant computational expense and also to the detriment of a smooth contact formulation. The use of automatic time incrementation is not possible in either method, as it will cause an uneven progression of wear; this causes an uneven slip-duration between increments for the axisymmetric simulation or nodes being skipped missed in the static calculation as the pin moves in an uneven pattern across the disc.

The success of these simulations is tempered by the fact that the predicted wear scars are not identical to tested scars; the tested scars are approximately 10% wider. The deviation is a product of the idealised nature of the pin position throughout the simulations discussed in this document. The axisymmetric simulation is the most idealised, with contestant contact and no macro-scale motion between the surfaces. The static approximation holds the pin at a fixed radius and does not allow any deviation in its path or progression. It is the view of the author, based on testing output signals, that the contact between the pin and disc cannot be perfectly stationary: micro-scale

deflection of the load cell and/or flex of the supporting arm are sources of error. The simulation of ancillary motion of the pin has been the subject for the next phase of research.

REFERENCES

[1] D. S. Simulia, "Steady-state transport analysis," *Abaqus theory manual*, 2009.

[2] D. S. Simulia, "Tread wear simulation using adaptive meshing in Abaqus/Standard," *Abaqus Example Problems Manual*, 2009.

[3] A. Cruzado, M. A. Urchegui, and X. Gómez, "Finite element modeling of fretting wear scars in the thin steel wires: Application in crossed cylinder arrangements," *Wear,* vol. 318, no. 1–2, pp. 98-105, 2014.

[4] K. M. Kruger *et al.*, "Modeling Polyethylene Wear Acceleration Due to Femoral Head Dislocation Damage," *The Journal of Arthroplasty,* vol. 29, no. 8, pp. 1653-1657.e1, 2014.

POJAVA MIKRO-PITTINGA NA PRIJENOSNIKU SNAGE VJETRO-ELEKTRANE

OCCURRENCE OF MICRO-PITTING ON WIND PLANT POWER TRANSMITTER

Tomislav Mrčela[1], Zvonimir Mrčela [2]

[1] Sveučilište u Osijeku, Trg Svetog Trojstva 3, 31000 Osijek, Hrvatska
[2] Strojarski fakultet Slavonski Brod, Trg Ivane Brlić Mažuranić 2, 35000 Slavonski Brod, Hrvatska

Expert paper / Stručni rad

Sažetak

Dodirne plohe cilindričnih zubčastih parova, koji se nalaze u prijenosniku snage vjetro-elektrane izloženi su različitim fizikalnim i kemijskim fenomenima. U dodirnim linijama – plohama nastaju promjene ispod dodirnih površina pored trošenja bokova zubčastih parova. Postoje bezopasne promjene koje se moraju kontrolirati u fazi uhodavanja i za siguran rad one ne predstavljaju problem. Kod trenja klizanja i kotrljanja koje je sastavni dio svakog gibanja, vrlo mala je granica od normalnog stanja trošenja do progresivnog i nekontroliranog stanja trošenja. Fenomen trošenja bokova zubčastog prijenosnika je kompleksan proces koji je moguće spoznati samo kao sustavni model trošenja površina u kontaktu. U radu je prikazan teoretski model trošenja bokova i pojava mikro-pittinga sa svim relevantnim čimbenicima koji utječu na opisani fenomen. Analizirana je pojava mikro – pittinga na havariju vjetro elektrane, preciznije njezinog prijenosnika snage. Prijenosnik snage vjetro elektrane lociran je u blizini mora, ima specifične uvjete rada; ne stacionarne promjene opterećenja, kemijske procese uvjetovane okolinom, te egzistira u električnom i magnetskom polju. U eksploatacijskim uvjetima prijenosnik snage ne možemo kontrolirati samo na pritisak i stupanj hrapavosti iako su oni i dalje dominanti elementi za stvaranje krhkog loma, plastičnih deformacija, zamora materijala i pojavu pittinga.

Ključne riječi: *zupčanici, trošenje, mikro-pitting.*

Abstract

Contact surfaces of cylindrical gear pairs, which are found in wind plant power transmitter, are exposed to different physical and chemical phenomena. There are changes occurring in contact lines - surfaces below contact surfaces in addition to wear of hip gear pairs. There are benign changes that need to be controlled at a starting phase, but they do not cause a problem for safe operation. In friction through sliding and rolling, which is an integral part of every movement, there is a thin line between the normal and progressive, i.e. uncontrolled state of wear. The phenomenon of wear of gear hips is a complex process that can be studied only as a systematic model of contact surface wear. This paper presents a theoretical model of wear of gear hips and occurrence of micro-pitting with all relevant factors that affect the described phenomenon. Influence of micro - pitting was analyzed in terms of affecting breakdown of wind plants, i.e. its power transmitters. Power transmitter of a wind plant is located near the sea, thus being exposed to specific working conditions: non-stationary load changes environmentally caused chemical processes and occurrences in electric and magnetic field. In service conditions, power

Corresponding author: Tomislav Mrčela, mrcela@unios.hr

transmitters cannot be controlled only for pressure and roughness, although they are still dominant elements in creation of brittle fractures, plastic deformation, material fatigue and gear pitting.

Keywords*: gears, wear, micro-pitting*

1. UVOD

Zupčanici u zahvatu su iznimno opterećeni strojni dijelovi uslijed visokog stupnja naprezanja, a sve kao posljedica kombinacije klizanja i kotrljanja bokova zubaca jedan o drugi. Uslijed visokih pritisaka koji oštećuju bokove zubaca najčešći oblik oštećenja je lom korijena zuba, tj. fraktura korijena zuba. Druga po veličini negativna pojava je pojava rupičastog oštečenja – pittinga, koji može biti makro-pitting i mikro-pitting. Današnje tehnologije izrade bokova zubaca znatno su smanjile utjecaj površinske obrade hrapavosti boka zuba na pojavu loma zubaca. Bokovi zubaca danas su termički otvrdnuti i brušeni, međutim opisane tehnologije nisu uspjele eliminirati druge važne faktore koji utječu na pojavu mikro-pittinga. Hrapavost površine nije više dominantan faktor jer nakon faze uhodavanja hrapavost površine boka zuba u potpunosti je zanemariv element kod suvremenih prijenosnika snage. U prvom redu to je utjecaj atmosfere uslijed visoke koncentracije soli (natrijeva klorida) u atmosferi, utjecaj elektromagnetskog polja kao i utjecaj visokih nepredviđenih cikličkih udarnih opterećenja u konkretnom slučaju promjena smjera i snage vjetra. U ovom radu prikazat će se utjecaj drugih važnih elemenata - u prvom redu utjecaj atmosfere na pouzdanost rada prijenosnika snage. Prvotno će se analizirati vjetroelektrana koja se nalazi se u neposrednoj blizini mora, kao i utjecaj električnog i magnetskog polja. Konstantna preopterećenja su posljedica ekstremnih promjena u atmosferi na lokaciji vjetroelektrane Ravne 1 na otoku Pagu koja se nalazi u blizini grada Paga, iznad paške solane. Ova opterećenja u konačnici dovode do inicijacije pukotine ispod termički obrađenog boka zuba. Tako nastala pukotina prilikom ponovljenog preopterećenja kreće prema površini boka zuba, a sve ima za posljedicu iznenadni lom korijena ili dijela zuba. Ovaj mehanizam je dobro poznat te je opisan u literaturi kao mehanizam nastajanja uslijed inicijacije pukotine, a sve detaljno opisano u mehanizmu zamora materijala. Ovim radom želi se prikazati potpuno drugačiji mehanizam oštećenja, a to je pojava mikro-pittinga u fazi nakon uhodavanja uz prisutnost mazivog sredstva – ulja i uz sve pretpostavke hidrodinamičkog trenja. Hrvatska tvrtka Adria Wind Power izgradila ju je u kolovozu 2004. godine. Vjetroelektrana instalirane snage 5.95 (MW) sastoji se od 7 Vestasovih vjetroagregata od 850 (kW). Srednja godišnja brzina vjetra iznosi oko 6,4 (m/s). Promjer lopatica je 52 (m).

2. TEORIJSKE OSNOVE

Hidrodinamičko podmazivanje prijenosnika snage teorijske osnove proizlazi iz 1886. godine kad je Reynolds [1] postavio diferencijalnu jednadžbu pritiska u fluidu kao i kritičnu debljinu uljnog filma.

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(h^3\frac{\partial p}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(h^3\frac{\partial p}{\partial y}\right)=6\eta\left\{(U_1+U_2)\frac{\partial h}{\partial x}+2\frac{\partial h}{\partial t}\right\} \qquad (1)$$

U definiranoj jednadžbi (1) η je dinamička viskoznost ulja, a rješenje diferencijalne jednadžbe daje pritisak p u funkciji položaja i vremena $p(x,z,t)$ kao i debljinu uljnog filma $h(z)$. U_1 i U_2 su vektori brzina klizanja.

Definirana jednakost egzistira samo ukoliko su ispunjeni svi uvjeti koji predstavljaju polazno stanje za tzv. „Newtonov fluid“. Iz definiranih parametara razvila se teorija realnog podmazivanja koja za osnovu ima jednadžbu Navier-Stokes. [2],[3]

Teorija Hetzovog kontakta definira stanje naprezanja ispod površine boka zuba - iako teorija datira iz 1881. godine, ona je apsolutno relevantna teorija koja opisuje stanje naprezanja unutar tijela zuba zupčanika te za točkasti dodir ima maksimalnu vrijednost:

$$p_0 = \frac{3}{2}\frac{F_N}{\pi a^2} \quad (2)$$

Ukoliko imamo linijski kontakt po boku zuba tada jednadžba (2) poprima izraz:

$$p_0 = \frac{4}{2}\frac{F_N}{\pi ab} \quad (3)$$

Jednadžba (2) i (3) daje maksimalni pritisak ispod ruba boka zupca ovisno o geometrijskim karakteristikama zakrivljenosti parametri (a, b) i normalnoj komponenti sile F_N.[4]

Nastavno na navedeno u ovom radu predočit će se uzroci nastanka mikro-rupičastog oštećenja na bočnim stijenama zupca zupčanika. Dodirne plohe međusobno se nalaze u relativnom gibanju, a u literaturi se često koristi generički naziv „trošenje“. Trošenje u sebi krije različite fizikalne i kemijske fenomene [5]. Da bi spoznali proces trošenja i pojavu mikro-rupičastih oštećenja mora se temeljito proučiti mehanizam nastanka same pojave jer neke štetne pojave u procesu uhodavanja prijenosnika su bezopasne, stoga uhodavanje zahtijeva posebnu pažnju prilikom puštanja u rad vjetro-elektrane.

Kompleksan fenomen očituje se na tribološkom mehanizmu oštećenja površina te kao takav zahtjeva pristup na znanstvenoj osnovi. Poprečne neravnine kao posljedica hrapavosti u početnoj fazi progresivno se uklanjaju s površine boka zuba. Da bi proces bio kontroliran nužno je u početnoj fazi imati kontrolirano opterećenje te kontrolirati sadržaj metalnih čestica u mazivu, a sve u svrhu povećanja životnog vijeka zupčastog para, uz minimalno blago trošenje.

Proces trošenja je neizbježna pojava, a sve kao posljedica međusobnog klizanja i kotrljanja bokova zupčanika. Mikročestice koje se otkidaju u procesu relativnog gibanja putuju u struji fluida – ulja i bivaju utiskivane u osnovnu kristaliničnu strukturu bokova zupčanika koji su termički obrađeni. U kontaktu pogonskog i gonjenog zupčanika vektori klizanja su suprotni, a njihova hrapavost je anizotropna.

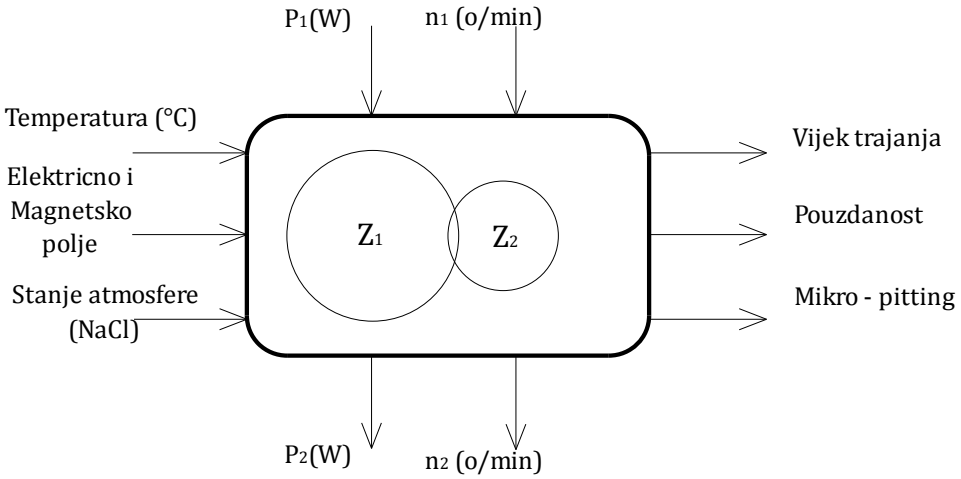
Ne postoji povezanost svojstava hrapavosti između bokova zubaca u kontaktu. Uslijed visokih kontaktnih pritisaka nastaje mikro-zavarivanje površina u kontaktu da bi u sljedećem položaju došlo do otkidanja mikročestica kontaktnih površina u fazi klizanja i kotrljanja bez obzira o kojim se temperaturama radi.

Nakon procesa otkidanja stvorena je idealna površina za djelovanje korozije. U konkretnom slučaju prijenosnik snage vjetroelektrane nalazi se iznad polja ubiranja soli tj. solane.

Prisutnost natrijevog klorida (NaCl) pojačava efekt korozije. Ukoliko se prijenosnik dodatno optereti, doći će do prekomjerne radne temperature što može uzrokovati dodatnu toplinsku obradu koja ima za posljedicu smanjenje površinske tvrdoće zupčanika. U nekim slučajevima pri visokim naizmjeničnim opterećenjima mazivo može izazvati eroziju površine, a sve kao posljedica kavitacije.

Uslijed visoke brzine kretanja mazivog sredstva u graničnom sloju površina u kontaktu javlja se kavitacija, opisana pojava ima trajne posljedice na površine u kontaktu. Kako je materijal osjetljiv na ovu pojavu nastaju mikro-krateri koji mogu izazvati progresivni krhki lom.

Zupčasti par svoju funkciju prijenosa snage obavlja u električnom i magnetskom polju stoga su otkinute čestice polarizirane te se slobodno gibaju u mazivu doprinoseći nastanku novih oštećenja na bokovima zuba. Stalne cikličke deformacije površine kod prekomjernog maksimalnog tlaka mogu dovesti do pojave Hetzovog smicanja ispod površine kontakta. Opisano smicanje stvara pukotinu ispod površine koja se razvija i prodire prema površini sve do trenutka kad pukotina poprima kritično stanje jer se u nju uvlači mazivo pod pritiskom, a time se smanjuje površina poprečnog presjeka. Treba napomenuti da je ova pojava isključivo posljedica maksimalnog pritiska, a ne hrapavosti.



Slika 1. Model zubčastog prijenosnika snage u realnom okruženju

Rupičasta oštećenja stvaraju se na površini boka zuba i imju progresiju prema unutrašnjosti sve do udaljenosti 100 (μm) od površine. Sve pojave rupičastih oštečenja do dubine od 20 (μm) mogu se smatrati referentnom vrijednosti pojave mikro-rupičastih oštečenja.

Mehanizam nastanka mikro-pittinga može se objasniti kroz kompleksan spoj fenomena mikro-zavarivanja, elektrostatskog i elektromagnetskog polja, utjecaja atmosfere – natrijevog klorida, kao i snažnih cikličkih promjena opterećenja. Svi navedeni parametri bili su prisutni na vjetroelektrani Ravne 1.

S visokom pouzdanošću može se zaključiti kako nije došlo do smičnog kritičnog naprezanja u dubini boka zuba zbog posljedice Hetzovog pritiska. Iz toga proizlazi da nije došlo do krhkog loma korijena zuba i do prijeloma zuba. Na fotografiji površine boka kosog zuba oštećenog prijenosnika vidi se ograničena površina koja je podudarna s linijom trenutnog kontakta. Završna tehnologija obrade boka zuba, kaljenje i brušenje nemaju dominantan utjecaj na pojavu mikro-pittinga, ali hidrodinamičko trenje, korozija i prisutnost električnog i magnetskog polja imaju dominantan utjecaj. Autori Bull, Cardis i Webster mišljenja su da je maksimalni Hetzov pritisak najvažniji čimbenik u procesu stvaranja mikro-rupičastog oštečenja. Kod analize stanja naprezanja polazimo od općeg izraza za stanje naprezanja koje de definirano tenzorom naprezanja.[6]

$$[\sigma] = \left[\sigma_{inicijalna}\right] + [\sigma_{elast.}] + [\rho] \qquad (4)$$

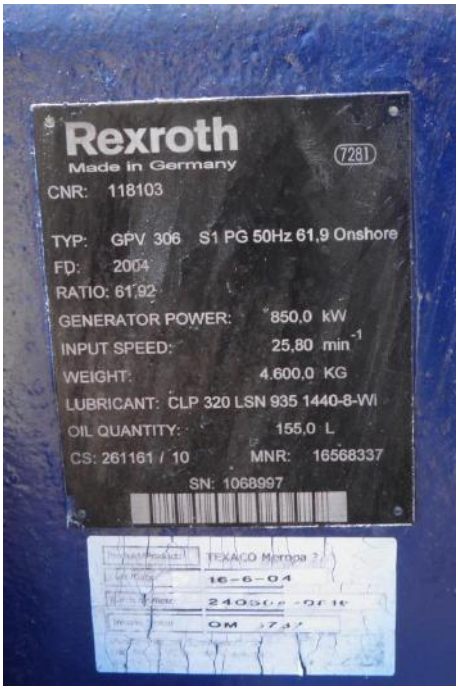
Ukupni tenzor naprezanja je suma inicijalnog zaostalog naprezanja u procesu izrade zupčanika nap. toplinska obrada, trenutnog naprezanja u fazi prijenosa okretnog momenta i dodatnog reziduanog naprezanja usljed plastičnih promjena na bokovima zubčastog para.

U konkretnom slučaju na vjetroelektrani Ravne 1 zaključuje se da su dominantan utjecaj na ukupni tenzor naprezanja $[\sigma]$ imali drugi parametri tenzora naprezanja $[\rho]$ koji su opisani u ovom radu.

3. PRIKAZ STANJA VJETRO-ELEKTRANE

Hrvatska tvrtka Adria Wind Power izgradila ju je u kolovozu 2004. godine. Vjetroelektrana instalirane snage 5.950,00 (kW) sastoji se od 7 Vestasovih vjetroagregata od 850 (kW). Srednja godišnja brzina vjetra iznosi oko 6,4 (m/s). Promjer lopatica je 52 (m). Ulazni broj okretaja je 25,8 (o/min), a masa sklopa je 4.600 (kg). Količina ulja za podmazivanje je 155 (l). Prikazani sustav vjetro elektrane radi s prenosnim odnosom ***i = 61,92***.

Slika 2. Demontaža prijenosnika snage na vjetro-elektrani RAVNE 1



Slika 3. Tehnički podaci prijenosnika snage

Nakon demontaže agregata i analize ulja nedvojbeno je utvrđeno da je došlo do oštećenja bokova zubčastog para gonjenog zupčanika kako je to prikazano na slici 6.

Slika 4. Nakupine metalnih čestica filtera ulja prijenosnika snage

Slika 5. Više stupanjski prijenosnik snage

Slika broj 6. Pojava mikro – rupičenja na boku zubca

4. ZAKLJUČAK

Mehanizam nastanka mikro-rupičastih oštečenja bokova kosih zubaca vjetro-elektrane Ravne 1, može se objasniti kroz kompleksan spoj fenomena mikro-zavarivanja, utjecaja elektrostatskog i elektromagnetskog polja, utjecaja atmosfere – natrijevog klorida (NaCl), kao i snažnih cikličkih promjena opterećenja. Prilikom projektiranja prenosnika snage koji su instalirani na posebnim lokacijama, a takova je vjetro-elektrana Ravne 1, posebnu pažnju nužno je posvetiti kompleksnim uvijetima eksplatacije koji su prisuti u radu spomenutih vjetro-elektrana.

LITERATURA

[1] O. Reynolds, On the theory of lubrication and its application to mr.Beauchamp Tower's experiments, including an experimental determination of the viscosity of olive oil, Philosophical Transactions of the Royal Society of London 177 (1886) 157.

[2] Newton, Philosophiae naturalis principia mathematica, sumptibus Societatis,1714.

[3] G. Stokes, On the theories of internal friction of uids in motion, Transactions of the Cambridge Philosophical Society 8 (1845) 287. Philosophical Society 8 (1845) 287.

[4] H. Hertz, Miscellaneous papers, Macmillan, 1896, Ch. On the contact ofelastic solids, pp. 146.

[5] K. Johnson, Contact mechanics, Cambridge university press, 1987.

[6] Moshkovich, V. Perlyev, I. Lapsker, D. Gorni, L. Rapoport, The ect of grain size on stribeck curve and microstructure of copper under friction in the steady friction state, Tribology Letters (2011) 1.

UTJECAJ DODATKA LEBDEĆEG PEPELA I PLASTIČNE DEFORMACIJE NA KOROZIJSKU OTPORNOST Al-LEGURE

INFLUENCE OF FLY ASH ADDITION AND PLASTIC DEFORMATION ON THE CORROSION RESISTANCE OF Al-ALLOY

Merima Muslić[1], **Vesna Maksimović**[2], **Vera Rede**[3], **Zrinka Šokčević**[3]

[1] Mašinsko-saobraćajna mješovita srednja škola, 77000 Bihać, Bosna i Hercegovina
[2] Institut za nuklearne nauke Vinča, 11000 Beograd, Srbija
[3] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 10000 Zagreb, Hrvatska

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

U ovom radu pripremljene su tri skupine uzoraka na bazi Al-legure. Prve dvije skupine uzoraka sadržavale su 4 % lebdećeg pepela. Prva skupina je bila u lijevanom, a druga u gnječenom stanju. Treća skupina uzoraka je aluminijska legura bez dodatka lebdećeg pepela. Svim uzorcima ispitana je korozijska postojanost u simuliranom morskom okolišu, tj. u 3,8 %-tnoj otopini NaCl. Proces korozije praćen je promjenom mase uzoraka tijekom 11 dana i analizom mikrostrukture. Kod svih uzoraka je zabilježen prirast mase. Najmanji prirast mase i debljina oksidnog sloja izmjereni su za Al-leguru bez dodatka lebdećeg pepela. Plastična deformacija uzoraka s lebdećim pepelom ne utječe značajno na prirast mase i debljinu oksidnog sloja.

Ključne riječi: *Al-legura, lebdeći pepeo, korozija, plastična deformacija.*

Abstract

In this paper, three groups of Al-alloy based samples were prepared. The first two groups contained 4 wt% fly ash. The first group was cast Al-alloy and the second was wrought Al-alloy. The third group was Al-alloy without fly ash addition. The corrosion resistance of all samples was investigated in a simulated marine environment, i.e. in 3.8 wt% NaCl solution. The corrosion process was monitored by mass changes during a period of 11 days and by microstructure analysis. The mass gain was recorded for all samples. The lowest mass gain and thickness of oxide layer were measured for Al-alloy without addition of fly ash. Plastic deformation of samples with fly ash has not significant influence on mass gain and thickness of oxide layer.

Keywords*: Al-alloy, fly ash, corrosion, plastic deformation.*

Corresponding author: Merima Muslić, dmuslic@bih.net.ba

1. UVOD

Kompoziti s metalnom matricom (*engl. Metal matrix composites - MMC*) su materijali koji se sastoje od kontinuirane faze (metala ili metalnih legura) i određene količine druge faze, najčešće keramičke, koja se uvodi u metal kako bi se poboljšala njegova svojstva [1]. Uz odgovarajuću obradu, ojačavanje metalne matrice različitim česticama ili vlaknima može doprinijeti poboljšanju svojstava ovih kompozita (npr. smanjenju gustoće, povećanju čvrstoće, otpornosti na trošenje, snižavanju koeficijenta toplinskog rastezanja, korozijskoj otpornosti i dr.) [2,3].

Sinteza i karakterizacija kompozita s aluminijskom matricom predmet je brojnih istraživanja u području inženjerstva materijala posljednjih 30 godina. Aluminij je izrazito atraktivan metal za primjenu u kompozitnim materijalima zbog niske gustoće, visoke toplinske i električne vodljivosti te tališta koje je dovoljno visoko da zadovolji zahtjevima primjene, a s druge strane dovoljno nisko za prihvatljivu proizvodnju kompozita [2,4]. Za dobivanje kompozita željenih svojstava važan je izbor materijala za ojačanje aluminijske matrice kao i odabir procesa obrade pri sintezi kompozita.

Različiti materijali koji se koriste kao ojačivala u razvoju kompozita s aluminijskom matricom mogu se svrstati u tri velike skupine, a to su sintetičke keramičke čestice (SiC, Al_2O_3), industrijski otpad (crveni mulj, lebdeći pepeo) te otpadni poljoprivredni produkti (pepeo ljuskica riže, pepeo bambusovog lista, otpad nastao pri preradi šećerne trske) [3,4,5]. Iako su kompoziti ojačani SiC i Al_2O_3 potencijalno primjenjivi u automobilskoj, zrakoplovnoj i vojnoj industriji, visoki troškovi njihove proizvodnje predstavljaju ograničenje za primjenu ove vrste kompozita. Stoga se sve više energije ulaže u pronalazak alternativnih ojačivala čijom bi se primjenom postiglo zadovoljavajuće poboljšanje svojstava kompozita s metalnim matricama.

Lebdeći pepeo (*engl. Fly ash - FA*) je jedan od najjeftinijih ojačivala vrlo niske gustoće. Nastaje kao kruti otpadni nusprodukt izgaranja ugljena u termoelektranama te je dostupan u velikim količinama. Postoje ekonomski i ekološki razlozi zbog kojih bi se lebdeći pepeo trebao iskoristiti umjesto njegova odlaganja u okoliš. Osim što se smanjuju troškovi zbrinjavanja lebdećeg pepela i ne zagađuje okoliš, važan je čimbenik i povećana ušteda energije zbog manje količine upotrijebljenog alumnija [6,7].

Zbog odlične kombinacije svojstava, jednostavne obrade, niske cijene proizvodnje te korištenja otpadnog materijala kao ojačivala, kompoziti s aluminijskom matricom mogu se primijeniti u automobilskoj, zrakoplovnoj i vojnoj industriji, brodogradnji te kao zamjena konvencijalnih materijala u kućanskim aparatima, računalima, sportskoj te audio i video opremi [2,3].

S obzirom da je korozijska otpornost ključan parametar pri razmatranju potencijalne primjene kompozita, važno je ispitati i razumjeti njegovo ponašanje u različitim korozivnim okruženjima. Aluminij ima odličnu korozijsku otpornost na zraku, u vodi i tlu zbog formiranja oksidnog sloja na površini. Ovaj je oksidni sloj kemijski vezan na površinu i stabilan je u rasponu pH vrijednosti od 4,5 do 8,5. Međutim, izloženost ekstremnim pH uvjetima (izrazito kiselim ili lužnatim) dovodi do oštećenja oksidnog sloja i pojave korozije zbog nedovoljno brzog obnavljanja zaštitnog sloja [8]. Primjenom kompozita s aluminijskom matricom kao strukturnih materijala za brodove, trupove čamaca, priobalne građevine i postrojenja za desalinizaciju, kompoziti su izloženi slanom okruženju s visokom koncentracijom kloridnih iona [6]. Stoga je vrlo važno proučavati, poznavati i predvidjeti ponašanje kompozita u takvom korozivnom okruženju.

U ovom je radu ispitano korozijsko ponašanje aluminjske legure te kompozita s aluminijskom matricom i lebdećim pepelom kao ojačivalom u 3,8 %-tnoj otopini NaCl koja odgovara prosječnom salinitetu Jadranskog mora.

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Materijali

Korozijska otpornost u 3,8 %-tnoj otopini NaCl ispitana je na tri skupine uzoraka. Svi su uzorci imali istu matricu, aluminijsku leguru 2024 T351. Kemijski sastav aluminijske legure prema deklaraciji proizvođača prikazan je u tablici 1.

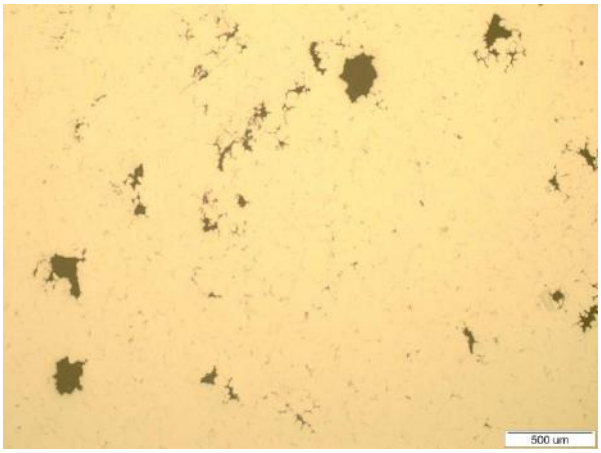
U prvoj i drugoj skupini bili su uzorci s 4% masenog udjela lebdećeg pepela u matrici od Al-legure. Uzorci iz skupine 1 bili su u odljevenom stanju dok su uzorci iz skupine 2 plastično deformirani u hladnom stanju (stupanj deformacije od 25 %). Uzorci treće skupine izrezani su iz aluminijske legure bez dodatka lebdećeg pepela.

Kompoziti s aluminijskom matricom i lebdećim pepelom dobiveni su lijevanjem u metalne kalupe pri temperaturi lijevanja od 680 °C. Temperatura kokile bila je 300 °C, a vrijeme miješanja 4 minute. Lebdeći pepeo, korišten u ispitivanju, je dobiven izgaranjem ugljena u termoelektrani Kolubara.

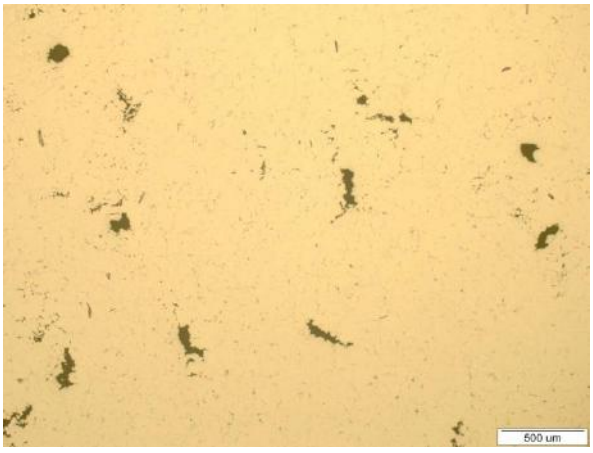
Tablica 1. Kemijski sastav aluminijske legure

	Cu	**Mg**	**Mn**	**Fe**	**Cr**	**Al**
maseni udio, %	4,3	1,6	0,6	< 0,5	< 0,1	ostatak

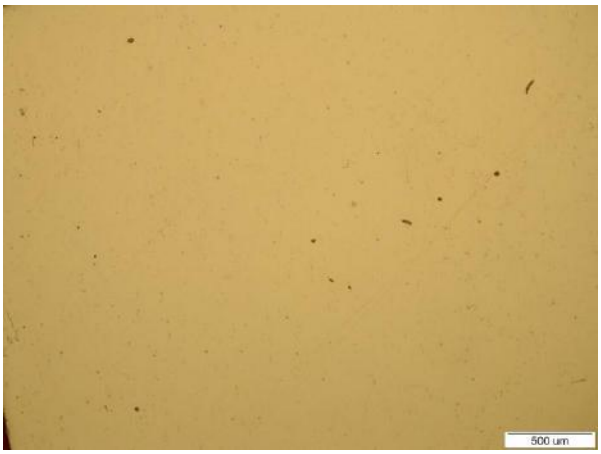
Na slikama 1 do 3 prikazane su mikrostrukture svih uzoraka u poliranom stanju, snimljene na svjetlosnom mikroskopu *Olympus GX51F-5.* Na uzorcima iz prve skupine (slika 1) vide se po cijelom presjeku pore u kojima su se nalazile čestice lebdećeg pepela, a koje su tijekom brušenja i poliranja iščupane iz materijala. Osim pora vide se i izlučeni intermetalni spojevi, homogeno raspoređeni po presjeku, oblika karakterističnog za lijevane legure. Sličnu mikrostrukturu imaju i uzorci iz druge skupine (slika 2). Zbog plastične deformacije, pore kod ovih uzoraka su manje i izduženije nego kod uzoraka iz skupine 1. Gnječenje nije utjecalo na promjenu oblika intermetalnih spojeva. Na uzorcima iz skupine 3 (slika 3) vide se intermetalni spojevi izlučeni u sitnim nakupinama, homogeno raspoređeni po cijelom presjeku. Oblik im je drugačiji nego kod prethodnih uzoraka i karakterističan je za gnječene legure.



Slika 1. Mikrostruktura Al-legure s 4 % lebdećeg pepela u lijevanom stanju (skupina 1)



Slika 2. Mikrostruktura Al-legure s 4 % lebdećeg pepela u gnječenom stanju (skupina 2)



Slika 3. Mikrostruktura Al-legure bez lebdećeg pepela u gnječenom stanju (skupina 3)

2.2. Korozijski test

Korozijsko ponašanje uzoraka ispitano je statičkim postupkom izlaganja uzoraka simuliranom morskom okolišu, mjerenjem promjene mase i računanjem brzine korozije. Korozijski test proveden je izlaganjem ispitnih uzoraka u 3,8 %-tnu otopinu NaCl (pH=7,55) koja je pripremljena prema standardnom postupku. Ispitni su uzorci izrezani na dimenzije 15×15×5 mm i zatim su brušeni i polirani, odmašćeni u acetonu, isprani u destiliranoj vodi te osušeni na zraku prije izlaganja u otopini NaCl. Ispitivanje je provedeno na sobnoj temperaturi (25 ± 2 °C) i atmosferskom tlaku. Promjena mase pratila se u intervalima od 24, 48, 86, 152 i 267 h. Prije svakog mjerenja uzorci su isprani u destiliranoj vodi i etanolu te sušeni u sušioniku na 110 °C do konstantne mase.

Slika 4. Postupak izlaganja uzoraka 3,8 %-tnoj otopini NaCl

Gubitak mase ($mgcm^{-2}$) za svaki uzorak određen je prema normi ASTM G31 iz relacije [4]:

$$m \cdot l = CW/A \quad (1)$$

gdje je *m.l* gubitak mase ($mgcm^{-2}$), *CW* kumulativni gubitak mase (mg) i *A* ukupna površina uzorka (cm^2).

Brzina korozije za svaki uzorak određena je iz mjerenja promjene mase prema izrazu [4]:

$$C \cdot R = KW/\rho At \quad (2)$$

gdje je *C.R* brzina korozije (mmy), *W* gubitak mase (g), ρ gustoća (gcm^{-3}), *A* površina (cm^2), *t* vrijeme (h) i *K* konstanta (87500).

Gubitak mase izračunat je iz relacije [4]:

$$W = W_i - W_f \quad (3)$$

gdje je *W* gubitak mase (g), W_i početna masa i W_f konačna masa (g).

Provedena su tri ispitivanja za svaku skupinu uzoraka zbog utvrđivanja ponovljivosti rezultata.

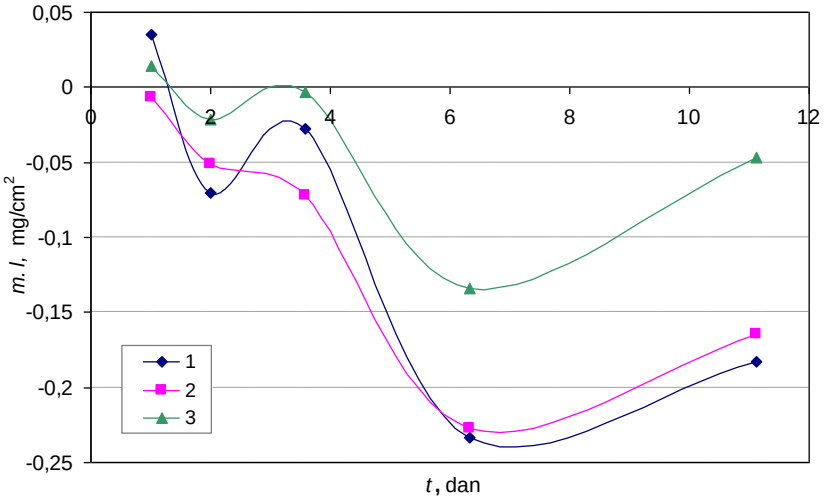
3. REZULTATI

U ovom radu ispitana je korozijska otpornost aluminijske legure 2024 T351 i kompozita s aluminijskom matricom istog sastava ojačanog s 4 % lebdećeg pepela. Ispitivanje je provedeno izlaganjem uzoraka u 3,8 %-tnu otopinu NaCl. Mjerenjem mase uzoraka prije ispitivanja te ponovnim mjerenjem u određenim vremenskim intervalima, prema ranije navedenim relacijama (jednadžbe 1, 2 i 3), izračunata je promjena mase i brzina korozije. Rezultati su prikazani na slikama 5 i 6. Promjena mase ispitnih uzoraka s vremenom izlaganja korozivnom mediju prikazana je na slici 5. Iz grafičkog prikaza vidi se da je gubitak mase kod svih uzoraka negativan za gotovo cijeli period izloženosti

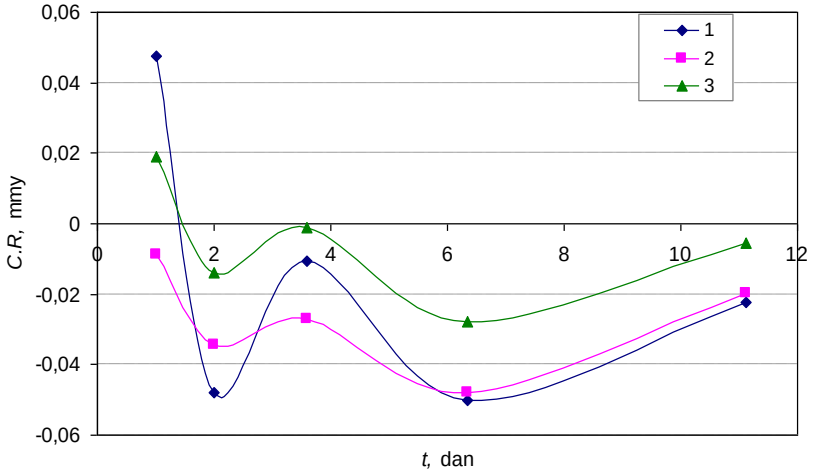
uzoraka. Negativna vrijednost gubitka mase, odnosno prirast mase uzoraka nakon određenog vremena izloženosti korozivnom mediju, ukazuje na formiranje zaštitnog oksidnog sloja na površini uzoraka. S obzirom na poroznost uzoraka iz skupine 1 i 2, prirast mase je jednim dijelom uzrokovan i formiranjem sloja oksida u šupljinama materijala.

Svi uzorci imaju sličan trend promjene mase tijekom vremena ispitivanja. Najmanji ukupni prirast mase izmjeren je kod uzoraka iz skupine 3. Ovi uzorci ne sadrže lebdeći pepeo, nisu porozni i oksidi su nastajali samo na vanjskoj površini uzoraka. Uzorci skupine 1 i 2 imaju podjednak prirast mase, dva do tri puta viši od uzoraka iz skupine 3.

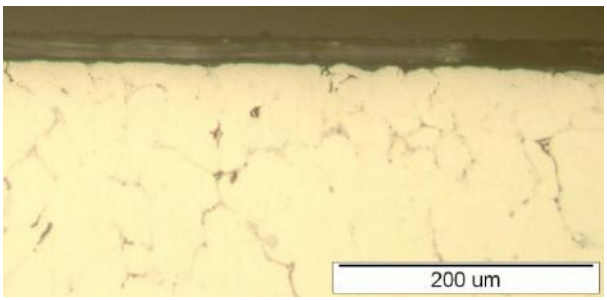
Na slici 6 vide se da je brzina korozije uzoraka iz prve i druge skupine podjednaka, a debljina oksidnog sloja veća nego kod uzoraka iz treće skupine. Na slikama 7 i 8 vide se oksidni slojevi na uzorcima skupine 2 i 3, snimljeni na optičkom mikroskopu. Debljina oksidnog sloja na uzorku iz druge skupine 1,5 puta je veća od debljine sloja na uzorku iz skupine 3.



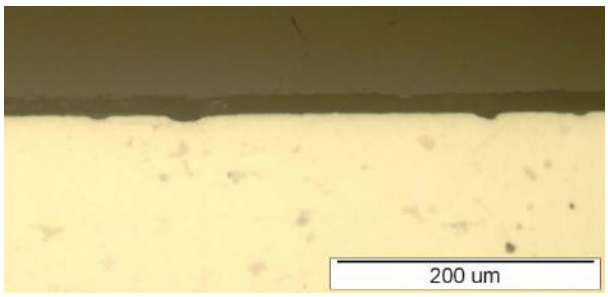
Slika 5. Promjena mase uzoraka tijekom ispitivanja



Slika 6. Brzina korozije uzoraka tijekom ispitivanja



Slika 7. Oksidni sloj na uzorku Al-legure s 4% lebdećeg pepela u gnječenom stanju



Slika 8. Oksidni sloj na uzorku Al-legure bez lebdećeg pepela u gnječenom stanju

4. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata dobivenih analizom mikrostrukture, mjerenjem promjene mase i brzine korozije uzoraka, može se zaključiti sljedeće:

- Tijekom izlaganja ispitnih uzoraka u 3,8 %-tnoj otopini NaCl zabilježen je prirast mase kod svih uzoraka.
- Najmanji prirast mase izmjeren je za Al-leguru bez dodatka lebdećeg pepela, dva do tri puta je manji od prirasta mase uzoraka s 4 % lebdećeg pepela.
- Prirast mase pripisuje se oksidaciji uzoraka. Oksidacija je veća za uzorke s dodatkom lebdećeg pepela zbog porozne strukture matrice (veća ukupna površina) i zbog veće debljine oksidnog sloja.
- Plastična deformacija uzoraka s lebdećim pepelom ne utječe značajno na promjenu mase, a time i na brzinu korozije.

REFERENCE

[1] Bobić B., Mitrović S., Babić M., Bobić I., Corrosion of Aluminium and Zinc-Aluminium Alloys Based Metal-Matrix Composites, Tribology in industry, 3-4, pp. 44-52, (2009).

[2] Bobić B., Mitrović S., Babić M., Bobić I., Corrosion of Metal-Matrix Composites with Aluminium Alloy Substrate, Tribology in industry, 1, pp. 3-11, (2010).

[3] Alaneme K.K., Adewale T.M., Olubambi P.A., Corrosion and wear behaviour of Al–Mg–Si alloy matrix hybrid composites reinforced with rice husk ash and silicon carbide, Journal of Materials Research and Technology, 1, pp. 9-16, (2014).

[4] Alaneme K.K., Ademilua B.O., Bodunrin M.O., Mechanical Properties and Corrosion Behaviour of Aluminium Hybrid Composites Reinforced with Silicon Carbide and Bamboo Leaf Ash, Tribology in industry, 1, pp. 25-35, (2013).

[5] Bodunrin M.O., Alaneme K.K., Chown L.H., Aluminium matrix hybrid composites: a review of reinforcement philosophies; mechanical, corrosion and tribological characteristics, Journal of Materials Research and Technology, 4, pp. 434–445, (2015).

[6] Obi E.R., Oguocha I.N.A., Evitts R.W., Effect of fly ash reinforcement on the corrosion behaviour of cast Al-Mg alloy A535 in 3.5 wt% NaCl solution, WIT Transactions on Engineering Sciences, 57, pp. 21-30, (2007).

[7] Boopathi M., Arulshri K.P., Iyandurai N., Evaluation of mechanical properties of Aluminium alloy 2024 reinforced with silicon carbide and fly ash hybrid metal matrix composites, American Journal of Applied Sciences, 3, pp. 219-229, (2013).

[8] Perryman J., Corrosion Resistance of Aluminum, Crane Materials International, Technical White Paper, USA, (2007).

ANALIZA MANIPULACIJE PORTRETNOM FOTOGRAFSKOM SLIKOM PROMJENA VRIJEDNOSTI R KANALA ZAPISA

ANALIZA MANIPULACIJE PORTRETNOM FOTOGRAFSKOM SLIKOM PROMJENA VRIJEDNOSTI R KANALA ZAPISA

Ivana Pavlović[1], Teo Žeželj[1], Miroslav Mikota[1], Jelena Vlašić[2]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Hrvatska
[2] Sveučilište Sjever, 104. Brigade 1, Varaždin, Hrvatska

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

Portret je jedan od najčešćih i najzastupljenijih fotografskih motiva. Pri tome se kod kolor portreta, uz pretpostavku tehničkih i sintakičkih konstanti, ovisnost doživljaja prvenstveno veže uz reprodukciju boja kože. Sama reprodukcija boja se u digitalnom fotografskom sustavu ostvaruje bilježenjem slike u RGB kanalima pri čemu je osjetljivost oka i preciznost zapisa boja potencijalno najveća u G kanalu. Međutim, prethodna su ispitivanja pokazala da se pri manipulaciji s portretnom fotografskom slikom manipulacija doživljaja prvenstveno postiže manipulacijom R kanalu što i odgovara kolorimetrijskim karakteristikama standardnih boja kože. U radu se analiziraju promjene u doživljaju portretne fotografije promjenama R kanala u granicama zadržavanja ikoničkog karaktera portretne slike te se analiziraju promjene samih izlaznih karakteristika R kanala kao posljedice promjena vrijednosti R kanala u cilju objektivizacije procjene manipulacije doživljaja.

Ključne riječi: *portretna fotografska slika, R kanal, boja kože*

Abstract

Portrait is one of the most common photographic motifs. When it comes to color portraits, presuming technical and syntactic constants, the dependence of experience is primarily associated with skin color reproduction. Very color reproduction in digital photographic systems is made by recording the image in RGB channels, having in mind that the sensitivity of human eye and the precision of color formats is highest in G channel. However previous research have shown that when handling the portrait photography manipulation experience is primarily achieved by manipulating the R channel which corresponds to the colorimetric properties of standard skin colors. This paper analyzes the changes in the perception of portrait photography to change the R channel while keeping the iconic character of portraits and analyzes the change of the output characteristics of the R channel as a result of changes in the value of R channel in order to objectivize the assessment of experience manipulation.

Keywords*: Portretna fotografska slika, R kanal, boja kože*

Corresponding author: Miroslav Mikota, mmikota@grf.hr

1. UVOD

Od svojih je početaka fotografija kao medij specifičan i po svom ikoničkom karakteru, tj. karakteru medija kojem se vjeruje, i po svojoj reproducibilnosti. U tom se smislu i početak ulaska u miksmedijsko, multimedijsko i krosmedijsko okruženje može pratiti od pojave rasterske reprodukcije fotografske slike u tiskanim medijima 1880. godine. Od tada je fotografija postala dominantni medij ilustriranja (slikovnog informiranja uz tekst ili samostalno) te se danas 2/3 slikovnih informacija (nepokretnom slikom), bez obzira na medij upravo prenosi fotografijom. Uzrok tome je podjedanko reproducibilnost fotografske slike i u tiskanim i u elektronskim medijima i ikonički karakter fotografije kao medija. [1, 2]

Manipulacija fotografskom slikom je bila moguća od prvih fotografskihrealno iskoristivih fotografskih sustava – dagerotipije i, posebno, kalotipije, a tehničkom je jednostavnošću postala sveprisutna pojavom i dominacijom digitalnog fotografskog sustava. Pri tome su danas posebno zanimljiva ispitivanja mogućnošću manipulacije fotografskom slikom uz zadržavanje pune ikoničnosti te slike. Iako na prvi pogled ovakav pristup može dovesti i do različitih etičkih rasprava, on omogućava i smanjenje komunikacijskog šuma, odnosno preciznije prenošenje informacija od fotografa do konzumenta, a ponekad ima i korektivne svrhe u smislu konzumiranja fotografske slike kroz različite medije i u različitim okruženjima. U tom je smislu ova problematika posebno zanimljiva u području primijenjene, posebno reklamne (u najširem smislu), fotografije. [1]

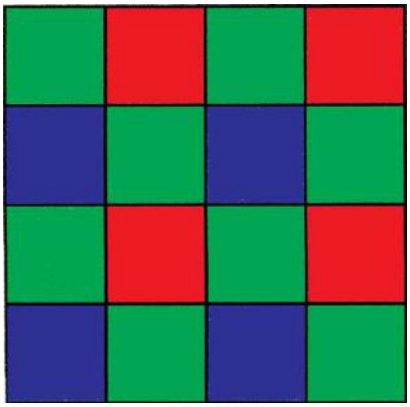
Portret je jedan od najzastupljenijih, a tehnički i sintaktički, i najzahtjevnijih fotografskih motiva. Veliki broj medijskih kampanja je upravo temeljen na prikazu zadovoljnog konzumenta (fotografija koja objašnjava) ili osobe kojoj se vjeruje (fotografija koja uvjerava). Različiti sintaktički pristupi (npr. položaj glave, pogled, rakurs i sl.) mogu bitno utjecati na poruku koja se pri tome prenosti što je poznato i razrađeno u području fotografske sintakse i semantike te pristupu portretnoj fotografiji. Ako se ovi parametri postave kao konstanta, tj. ne mijenjaju se u promatranom slučaju, digitalni fotografski sustav omogućuje tehnički jednostavnu manipulaciju bojom promjenama u plavom, zelenom i crvenom kanalu digitalnog zapisa fotografske slike. Prethodna su ispitivanja ukazala na granice tih promjena, u slučaju da se želi zadržati ikonički karakter fotografske slike, te ukazale da je te promjene oprimalno postići promjenaga u crvenom kanalu u granicama +/- 6%. [1, 2, 3, 4]

2. TEORETSKI DIO

1.1. RGB zapis fotografske slike

Kao fotoosjetljivi medij digitalni fotografski aparati koriste CCD (Charged Coupled Device) ili APS (Active Pixl Senzor), najčešće, CMOS (Complementary Metal Oxide Device) senzor tj. niz fotodioda koje na gotovoj fotografiji predstavljaju jedan pixel. Kada na fotodiodu u trenutku eksponiranja dođe svjetlo, na njoj se javlja određeni napon koji se očitava i time se dobiva zapis slike - kod CCD senzora serijski, jedan za drugim za svaku fotodiodu, tj. pixel, a kod APS (CMOS) senzora se signali sa svih elemenata očitavaju istovremeno što je i jedan od osnovnih razloga da danas kod digitalnih fotografskih aparata prevladavaju CMOS senzori. [3]

Kako su fotodiode CCD i CMOS (APS) senzora osjetljive na cijeli vidljvi dio spektra, za dobivanje kolor fotografije je određenu diodu potrebno "senzibilizirati" samo na plavi, zeleni ili crveni dio spektra što se danas najčešće postiže tako da se ispred svakog elementa (diode) postavlja plavi, zeleni ili crveni filter (alternativa je tzv. Foveon X 3 tehnologija koja se danas vrlo rijetko susreće), dok se vrijednosti za preostala dva kanala dobivaju interpolacijom vrijednosti susjednih pixela.. Kako je ljudsko oko najosjetljivije na promjene u zelenom dijelu spektra po, tzv. Bayerovom uzorku (slika 1), se ispred senzora nalazi dvostruko više zelenih, nego plavih, odnosno crvenih filtera po čemu se može zaključiti da je najpreciznija informacija o fotografskoj slici upravo u G kanalu. [3]



Slika 1. Bayerov uzorak filtera

Zbog toga se pri eventualnoj konverziji (preko RGB kanala) kolor digitalnog zapisa u crno-bijel (Grayscale) uzima upravo zeleni kanal, no kako kod portretne fotografije u dominiraju informacije utječu informacije o boji (i tonovima) kože, crveni se kanal u tom slučaju može smatrati kao dominantni što je potvrđeno prethodnim ispitivanjima. Ovo se može objasniti standardnim RGB vrijednosima za boju kože (tablica 1). [3]

Tablica 1. RGB vrijednosti standardnih boja kože

BOJA	R KANAL	G KANAL	B KANAL
tamna koža	115	82	68
svijetla koža	194	150	130

1.2. Utjecaj promjena RGB vrijednosti na percepciju portretne fotografije

Dosadašnja su ispitivanja na području promjena vrijednosti RGB kanala na portretnoj fotografiji pokazala da se promjenama plavog, zelenog i crvenog kanala digitalnog zapisa portretne fotografije, unutar granica zadržavanja ikoničnosti fotografske slike, može utjecati na percepciju i njezin subjektivni doživljaj. Pri tome je zadržavanje ikoničnosti kod portretne fotografije dovedeno u vezu s granicama ukupne promjene standardnih boja kože. Rezultati ispitivanja su ukazali kako se time potencijalno omogućuje manipulacija efektom što može biti iskorišteno u različitim područjima primijenjene fotografije, pogotovo one kojom se promovira proizvod, usluga, osoba ili ideja. Pokazano je kako se takve promjene mogu provesti kroz sve faze digitalnog fotografskog sustava, ali i da se maksimalna kontrola efekta postiže u fazi predobrade i obrade digitalnog zapisa fotografske slike što, kod portretne fotografije, omogućuje i ciljano djelovanje isključivo u području lica modela uz zadržavanje neizmijenjenih informacija o bojama preostalog dijela motiva. [1, 3, 5, 6] Ovakav je pristup zanimljiv i kod drugih fotografskih

motiva (npr. fotografija hrane). [7] Kao optimalni regulator percepcije portretne fotografske slike se pokazala regulacija pojačavanjem i oslabljivanjem crvenog kanala unutar granica +/- 6. [3, 5, 6]

Ispitivanja su pokazala potrebu daljnje objektivizacije i kvantifikacije promjena dobivenih promjenama kanala. Do sada je glavnina kvantitativnih mjernih analiza bila usmjerena određivanju ukupne promjene boja (ΔE00) – kod portretne fotografske slike za standardne boje kože i primarne i sekundarne boje aditivne sinteze, ali se uvodi i analiza faktora strukturalne promjene fotografske slike kao i analize promjena histograma (razvoj odgovarajućeg softvera je prezentiran u radu: M. Mikota, I. Komesar, M. Komesar, Usporedba izlaznih histograma JPEG zapisa fotografske slike dobivenih tonskim mapiranjem RAW zapisa). Također, definirana je potreba odvojene analize utjecaja promjena u pojedinim kanalima digitalnog zapisa, što u ovom slučaju može dati preciznije podatke s obzirom da se i promjene ciljano provode u pojedinom kanalu što se u ekesperimentalnom dijelu analizira i u ovom radu. Pri tome se navedeni pristupi dovode u korelaciju s ispitivanjima konzumenata i eksperata. [5]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom su dijelu rada analizirane portretne fotografske slike dobivene promjenama vrijednosti R kanala (slika 2) pomoću opcije Channel Mixer u program Adobe PhotoShop CS6 (izvorna fotografska slika RGB, R kanal pojačan 3% - R103, R kanal pojačan 6% - R106, R kanal oslabljen 3% - R97, R kanal oslabljen 6% - R94). Na isti su način obrađene definirane površine standardne boje svijetle kože (oznake LS – slika 3). Za portretne fotografske slike su određene prosječne vrijednosti piksela za R kanal za selektirano područje lica dok su za standardne boje kože napravljene usporedbe histograma boja uz promjene R kanala s histogramom standardne boje kože bez promjene R kanala.

Slika 2. Testne portretne fotografske slike (redom: R94, R97, RGB, R103, R106)

Slika 3. Površine standardne boje kože (redom: LS94, LS97, LS, LS103, LS106)

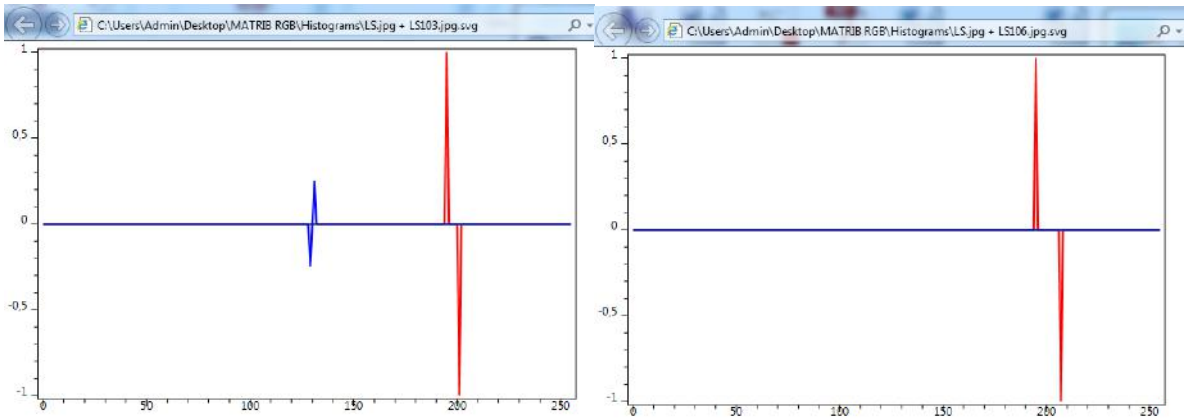
4. REZULTATI

U tablici 2 su prikazane prosječne vrijednosti piksela R kanala ispitivanih portretnih fotografskih slika.

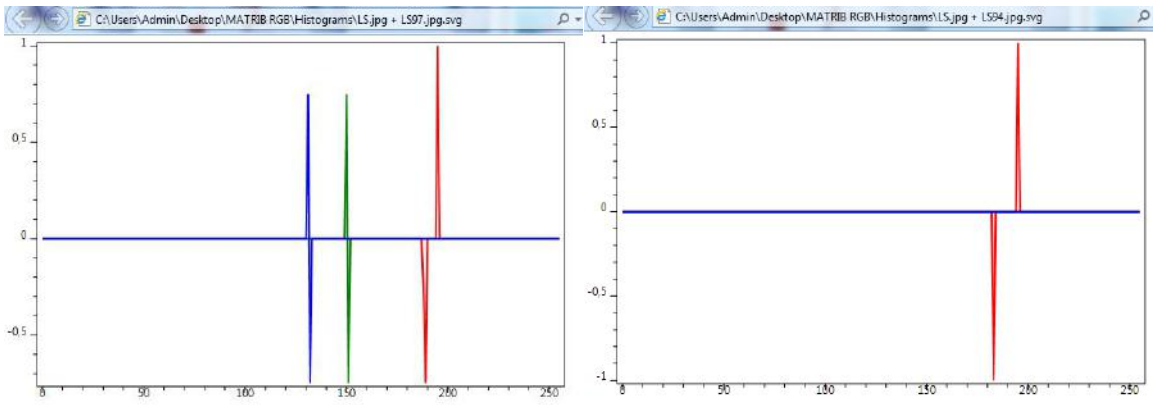
Tablica 2. Prosječne vrijednosti piksela R kanala ispitivanih portretnih fotografskih slika

FOTOGRAFSKA SLIKA	R94	R97	RGB	R103	R106
PROSJEČNA VRIJEDNOST PIKSELA R KANALA	148,17	152,17	156,83	162,60	166,72

Na slikama 4 i 5 su prikazani dijagrami razlika standardne svijetle boje kože uz promjene R kanala u odnosu na standardnu boju sijetle kože bez promjena kanala.



Slika 4. Razlika histograma L103 i L106 u odnosu na histogram L



Slika 5. Razlika histograma L97 i L94 u odnosu na histogram L

5. RASPRAVA I ZAKLJUČCI

Portret i s tehničkog i sa semantičko-sintaktičkog aspekta predstavlja jedan od najzastupljenijih i najzahtjevnijih fotografskih motiva. Manipulacija portretnom fotografskom slikom u smislu promjena boja moguće je u svim fotografskim sustavima i, praktički, svim fazama pojedinog fotografskog sustava. Ipak, danas najzastupljeniji, digitalni fotografski sustav u tehničkom smislu bitno olakšava i ubrzava takve manipulacije uz izrazito visoki stupanj mogućnosti preciznog definiranja promjena, posebno u fazi obrade digitalnog zapisa fotografske slike.

Niz prije provedenih ispitivanja je ukazalo na direktnu povezanost promjena boja kože i percepciju portretne fotografije [1, 3, 5, 6]. Pri tome se pokazalo da promjene boje kože promjenama vrijednosti plavog, zelenog i crvenog kanala zapisa fotografske slike unutar granica +/- 6% omogućavaju zadržavanje ikoničkog karaktera fotografske slike uz promjenu percepcije te slike, konkretno portretne fotografije. Kroz dosadašnja se ispitivanja također pokazalo da je takve manipulacije, u navedenim granicama, u slučaju portretne fotografije optimalno provoditi na crvenom kanalu. Ovo se može objasniti time što je u standardnim bojama kože upravo crveni kanal najzastupljeniji (tablica 1).

Očekivano, promjenom vrijednosti crvenog kanala dolazi do promjena prosječnih vrijednosti piksela tog kanala, povećanjem vrijednosti kanala povećava se i prosječna vrijednost piksela, a smanjenjem smanjuje (tablica 2). Ipak, analiza histograma upućuje da pri promjenama vrijednosti crvenog kanala za + 3% dolazi i do promjena plavog kanala, a kod promjena za - 3% i plavog i zelenog kanala dok te promjene praktički ne postoje kod promjena crvenog kanala za +/- 6% kada su uočene promjene samo na crvenom kanalu (slike 4, 5). Uočene promjene na plavom i zelenom kanalu bi mogle imati utjecaj na područja boje kože u sjeni što zahtijeva daljnja ispitivanja. Ovo također upućuje i na potrebu ispitivanja alternativnih metoda promjena vrijednosti kanala, ali i na potrebu objektivne analize utjecaja promjena plavog i zelenog kanala u području portretne fotografske slike.

Činjenica da odabir pojedinog kanala predstavlja i mogućnost konverzije kolor digitalnog zapisa fotografske slike u crno-bijeli otvara mogućnosti detaljne strukturne analize pojedinog kanala zapisa što će, također, u kombinaciji s promjenama vrijednosti kanala biti predmet daljnjih ispitivanja.

6. LITERATURA

[1] Mikota, M., Fotografija – tehnički i semantičko-sintaktički izazovi u novom okruženju, www.tiskarstvo.net/printing&design2016, Pristupljeno: 3. 5. 2016.

[2] Mikota, M., Pavlović, I., Analiza semantičkih svojstava fotografija objavljenih u tiskanim medijima i na Internetu - usporedba stanja u Hrvatskoj i svijetu. Međunarodni simpozij Učinkovito djelovanje put u vrijeme znanja – Zbornik radova. Varaždin: Elektrostrojarska škola, 68-70, (2008).

[3] Mikota, M., Pavlović, I., Matijević, M., Effect of the changes in the RGB digital image channel on the perception of fashion photography while retaining its iconicity, Tekstil. 64 (2015) 1, 2, 19-24

[4] Mikota. M., Pavlović, I., Brozović, M. Kvaliteta fotografske prezentacije modnih noviteta u medijima vanjskog oglašavanja, Tekstil. 57 (2008) 3, 457-464

[5] Pavlović, I., Žeželj, T., Mikota, M., Komesar, I., Objektivizacija definiranja ikoničnosti portretnih fotografija dobivenih promjenama vrijednosti R, G, B kanala, www.tiskarstvo.net/printing&design2016, Pristupljeno: 3. 5. 2016.

[6] Mikota, M. Pavlović, I., Kajganović, J., Utjecaj promjena na RGB kanalima na percepciju i prihvatljivost portretne fotografije. 15. međunarodna konferencija tiskarstva, dizajna i grafičkih komunikacija Blaž Baromić – Zbornik radova. Zagreb: Hrvatsko društvo grafičara, 412-419 (2011).

[7] Petrić, K., Mikota, M., Matijević, M., Pavlović, I., Utjecaj promjene vrijednosti RGB kanala na percepciju fotografije voća. 17. međunarodna konferencija tiskarstva, dizajna i grafičkih komunikacija Blaž Baromić – Zbornik radova. Zagreb: Hrvatsko društvo grafičara, 66-81 (2013).

EVALUACIJA FOTOGRAFSKE SLIKE U PROCESU GRAFIČKE KOMUNIKACIJE

EVALUATION OF PHOTOGRAPHIC IMAGES IN THE PROCESS OF GRAPHIC COMMUNICATIONS

Periša Mario[1], **Mikota Miroslav** [2], **Sanja Zlatić**[1], **Mrvac Nikola**[2]

[1] Sveučilište Sjever, Trg dr. Žarka Dolinara 1, 48000 Koprivnica, Hrvatska
[2] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb, Hrvatska

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

Digitalno doba je otvorilo nesagledive mogućnosti prijenosa informacije, utjecaja na percepciju i shvaćanje i interpretaciju informacije, poglavito u domeni slikovnih sadržaja. Korisnik poruke konvergentnih medijskih sadržaja, koristi različite uređaje koje imaju različita tehničko-tehnološka svojstva. Kroz ovaj se rad daju odgovori na pitanja koja su prisutna u suvremenom tumačenju i interpretaciji fotografske slike s aspekta kvalitete tehnologije prikaza, odnosno tehnologije izlazne jedinice digitalnog fotografskog sustava. Kako tehnologija zapisa i prezentacije sadržaja utječe na percepciju slike? Što uzrokuje određeni ishod procjene fotografske slike na nekom natječaju, te u kojoj mjeri koreliraju mišljenja stručnog žirija i ispitivanog uzorka?

Ključne riječi: *fotografska slika, razlučivost, konvergencija, percepcija, rangovi*

Abstract

Digital age has opened up immense possibilities for transferring information, impact on perception and understanding and interpretation of information, particularly in the field of image content. Users of convergent media messages use different devices which have different technical and technological properties. This work provides answers to questions that are present in the modern understanding and interpretation of the photographic image in terms of quality display technology, and technology output units of digital photography system. How does technology records and presentation of content affect the perception of the image? What causes particular outcome of evaluation of photographic images in a competition, and what is the amount of correlation between the opinion of the professional jury and the test sample?

***Keywords**: photographic image, resolution, convergence, perception, ranks*

Correspondina author: Mario Periša, Mario.perisa@unin.hr

1. UVOD

Pojam evaluacije u najširem smislu označava ocjenjivanje tj. procjenu vrijednosti, u ovom slučaju fotografske slike, prema određenim kriterijima ili standardima. U procesu grafičke komunikacije fotografska slika određena je i mnogim aspektima koji određuju njenu vrijednost u komunikološkom i semantičkom aspektu, kao i tehničko-tehnološkim obilježjima produkcije i prezentacije fotografske slike. Postavlja se pitanje, koliko sam kanal prezentacije, medij koji omogućuje transfer fotografskog sadržaja, njegovu komunikaciju s primateljem poruke, utječe na samo razumijevanje ili doživljaj fotografske slike. Odnosno u kojoj mjeri tehnologija prikaza fotografskog sadržaja može utjecati na percepciju istog sadržaja, pa ujedno i njegovo rangiranje, procjenjivanje i općenito analizu. (1) Ova problematika je izražena u različitim natjecateljskim formama u kojima od strane publike ili stručnih žirija se evaluira, rangira ili različitim kriterijima ocjenjuje fotografska slika. (14) Fotografski natječaji predstavljaju obrazac u kojem se reflektiraju dosezi autorskog stvaralaštva. Predstavljaju mogućnost afirmacije entuzijasta ili potvrde profesionalnih fotografa. Forme fotografskih natječaja mogu biti različite kao što mogu biti i različiti kriteriji procjene autorskog stvaralaštva, odnosno same kvalitete fotografske slike. Procjena fotografske slike ne događa se samo u klasičnim formama fotonatječaja koja imaju i svoju tradiciju, ona se događa i na društvenim mrežama, u procesu edukacije, ali i u svakodnevici kroz sve procese i tehnologije grafičke komunikacije. U ovom radu autori razmatraju kako tehnologija prezentacije sadržaja utječe na percepciju slike? Što uzrokuje određeni ishod procjene fotografske slike na nekom natječaju, te u kojoj mjeri koreliraju mišljenja stručnog žirija i ispitivanog uzorka?

2. TEORETSKI DIO

Od izuma trajno fiksirane fotografske slike do danas postoje različiti stručni i znanstveni diskursi u tumačenju fotografske slike. Jednako tako postoje različite zadaće i funkcije kojima se preispitivala uloga fotografije u komunikacijskom procesu. (9)(3)

Komunikacija je odašiljanje poruke iz jedne točke i njezino točno ili prilično točno reproduciranje u drugoj točki. Na temelju te spoznaje Shannon i Weaver su stvorili model komunikacije koji vrijedi još i danas. Njihov se model komunikacijskog procesa sastoji od pošiljatelja (izvora) informacije, medija i kanala (potpore komunikacije) te odredišta u formi primatelja poruke. (15)

Iz perspektive grafičke komunikacije primarno razmatramo medij kao nositelja poruke, njegove tehničko-tehnološke karakteristike i mogućnosti reprodukcije, kako bi smanjili proces šuma koji se javlja u komunikaciji. Ovisno o mediju prikaza u procesu grafičke komunikacije, prihvaćamo razlučivost fotografske slike, dinamički raspon, reprodukciju boja i sl. Istu kvalitetu reprodukcije slike, ne možemo postići na novinskom papiru, papiru za umjetnički tisak, na LCD monitoru, kao i različitim mobilnim uređajima. Istraživanja koja se su se bavila utjecajem tehnologije na procese u edukaciji kao i percepciji utvrđuju da je da je tehnologija važan element za učinkovito učenje, i utječe na percepciju. (5).

Vizualni sustav promatrača percipira predmete na način da ih odmah stavlja u jedinstveni sklop na temelju konteksta predmeta, prijašnjih sjećanja ili očekivanja. Stoga može se zaključiti da je doživljaj fotografije kompleksan psihološki fenomen, kao i doživljaj jednostavnih vizualnih podražaja npr doživljaj intenziteta svjetla.

Percepcija je proces u kojemu mozak organizira podatke dobivene iz raznih osjetila i interpretira ih stvarajući za nas smislenu cjelinu. Pri tome pruža čovjeku jedan poseban svijet koji svatko stvara svojim i istovremeno zajedničkim svijetom. Svaka osoba opaža svijet na sličan način, ali smo odavno shvatili kako je opažanje subjektivno i ovisi o mnogo faktora. (11)

Najvažnija osobina procesa opažanja je neprekidno povezivanja detalja informacija kako bi se stvorila percepcija cjeline. Opažanje je proces pri kojem se realizira stvarnost oko nas. Naš mozak neprestano traži veze i odnose objekata kako bi razlučio neku informaciju. Vizualne informacije percipiramo na tri nivoa.

Na fizičkom nivou osjetila percipiramo promjenu intenziteta svijetlosti i boja percipiranog objekta, te se putem sparivanja prethodni i sadašnji signali evaluiraju.
Na psihološkom nivou nastaje evaluacija osjetila percipirane slike sa slikama u našem sjećanju, koje se uspoređuju, te se traži smisao.
Na psihološkom nivou se uspostavlja usporedba viđenih slika i poznatih objekata, te se traži smisao i cilj toka događaja. (12)

U komunikaciji fotografskom slikom boja može imati ključnu ulogu u percepciji. Osjet boje predstavlja psihofizički doživljaj koji ovisi o izvoru svjetla, psihološkim i fiziološkim uvjetima promatrača i karakteristikama objekta koji se promatra. Boja je psihofizički doživljaj uzrokovan različitim podražajem(stimulusom). To odgovara činjenici da različiti ljudi iste boje doživljavaju različito. Doživljaj boje može se mijenjati kod slabe osvjetljenosti posebno izraženo kod crvene boje kao i pod različitim temperaturama boje svjetla(10). Kod normalne osvjetljenosti intenzitet vrste svjetlosti nema značajni utjecaj na izgled boje. (4) Nivo osvjetljenosti ima ulogu kod promatranja i ocjene otisaka i fotografija. Zato je bitno uzeti u obzir uvjete i tehnologije u kojima se evaluira fotografska slika.

Iz vlastitog iskustva jasno nam je da isti događaj različite osobe prepričavaju svaka na svoj način, pa čak ista osoba nakon različitog proteka vremena drugačije interpretira isti događaj. Sve to potvrđuje da predmet zanimanja nije jedinica informativnog procesa - nego prije jedinica njezine percepcije, uskladištenja u memoriji ili pamćenju.

Graham Clarke u knjizi "On photograph" objašnjava čitanje fotografije. Fotografiju možemo gledati, ali taj čin je pasivan te zbog toga on kaže da se fotografija (tekst u njoj) čita (Clarke, 1997:27). Čitanje fotografije je kompleksan i problematičan čin jer je često dvosmislena značenja teško otkriti. Iako povezuje fotografiju s jezikom (značenja dobiva kroz kodove koji uključuju gramatiku i sintaksu). (2)

Sposobnost razumijevanja filmskog jezika (možemo reći i vizualne pismenosti) stječe se postupno s iskustvom u opažanju, zapamćivanju, susretanju s drugim narativnim sredstvima (bajke), kao i s iskustvom obilježenim kulturnim kodovima, zatim stjecanjem tehničko-tehnoloških znanja živeći u normalnim sociopsihološkim uvjetima (7)

Fotografska slika u formi naracije, koja priča o nekim događajima, priopćava značenja koja se mogu, ali i ne moraju razotkriti potpuno ili djelomice. Koliko će tko od

primatelja/recipijenata filmske poruke imati u tome uspjeha ovisi o tome hoće li publika uvijek odabrati adekvatan kod ili potkod. (8)

Rezultati nekih eksperimentalnih istraživanja pokazuju da ne postoji adekvatna percepcija bez aktivnog angažiranja pažnje, dok rezultati drugih istraživanja pokazuju da određen tip podražaja može biti percipiran automatski, bez sudjelovanja vizualne pažnje. Analiza svih rezultata upućuje na zaključak da postoji utjecaj tipa podražaja na opažanje podražaja u uvjetima nepažnje, ali ne i na točnost identifikacije. (10) (12)

Na jasnoću interpretacije fotografske slike i uopće njen doživljaj utječu opća estetska načela. (6)

Kada govorimo o fotografskoj slici, govorimo o kadru koji je izabrao autor fotograf. Za razliku od mogućnosti kontinuiranog i neograničenog promatranja svijeta okruženja u svakodnevnici, fotografija ima svoje okvire. Određena je kadrom. Veličina, odnosno površina slike definirana je pomoću dimenzije širine i visine kadra. Kadar možemo organizirati na razne načine. Primarna analogija organizacije kadra jeste glavna točka interesa na slici, najčešće postavljena u omjeru zlatnog reza ali vodeći računa o smjer kretanje objekta na slici. Kada mijenjamo veličinu objekta i poziciju na površini slike mi sugeriramo njezinu važnost i stvaramo iluziju da je objekt bliži ili dalji od promatrača. U tom smislu bitna je uzajamnost elemenata glavnog motiva na slici i pozadine. Prazan prostor u likovnosti često se koristi kao element kompozicije pa stoga količina praznog prostora radi ravnoteže kompozicije sugerira ravnotežu omjera elemenata glavnog motiva i pozadine. O omjeru i proporcijama govorimo kao estetskom načelu u slučajevima kada su odnosi veličina pojedinih dijelova likovnih elemenata, ili više njih međusobno, u određenom skladu, ili odnosu koji doživljavamo kao oku ugodnu ljepotu. Proučavajući najznačajnija dijela kroz povijest, znanstvenici su dokazali da se razlog njihove ljepote krije u lakoći kojom naše oko percipira stvari nastale prema pravilu kompozicije u kojem se manji dio odnosi prema većem kao što se veći dio odnosi prema ukupnom, tj. prema pravilu zlatnog reza. (6)

3. EKSPERIMENT

3.1. Cilj istraživanja

Kroz rad se želi utvrditi postojanje utjecaja tehnologije prikaza (medijskog kanala) na percipiranje prezentacije sadržaja, kroz ocjene, rangiranje i u konačnici evaluacije fotografske slike. Namjera je utvrditi kad i u kojoj mjeri medij prezentacije fotografske slike utječe na rezultat ishoda fotografske slike na natječaju. Kao i u kojoj mjeri mogu korelirati ishodi procjene fotografske slike od strane ekspertne skupine, stručnog žirija i ciljane, odnosno studentske grupe ispitanika.

3.2. Uzorak istraživanja

Provedenim istraživanjem obuhvaćen je prigodni uzorak u kojem su sudjelovali studenti

Sveučilišta Sjever, Sveučilišni centar u Varaždinu. Uzorak čini 104 ispitanika od čega je bilo 48 muškaraca i 56 žena.

Od toga je 90% ispitanika u dobi između 18 i 25 godina dok su preostali između 25 i 35 godina. U anketiranoj skupini 33% ispitanika rijetko se bavi fotografijom (ponekad fotografira mobitelom ili „idiot“ aparatom, 51% ispitanika fotografijom se bavi amaterski (zna osnovna načela fotografije), 15% poluprofesionalno (služi se DSLR kamerama) dok ih se 2% fotografijom bavi profesionalno.

3.3. Metodologija istraživanja

Ispitanici su imali zadatak popuniti online anketu s pitanjima koja definiraju spol, dob i iskustvo bavljenja fotografijom, te ocijeniti fotografije dva natječaja koja je stručni žiri prethodno ocijenio na stranici mediapitch.net dizajniranoj za fotografske natječaje. Prvi natječaj pod naslovom Nebo, autori su imali zadatak prikazati nebo kao zanimljiv fotografski motiv, dok su ispitanici trebali ocijeniti vizualno upečatljive radove pod kriterijem onoga što im se sviđa. Drugi natječaj pod nazivom Sloboda fotografije, autori su mogli birati slobodno motive koji nisu tamatski niti žanrovski definirani, ali vodeći računa o tehničko-tehnološkim i sintaktičko-semantičkim aspektima fotografske slike. Ujedno su to bili kriteriji ocjenjivanja stručnom žiriju kao i ispitanicima.

Raspon ocjene koju su mogli ispitanici dodijeliti fotografijama kretao se od 0 za nisko rangirane fotografije do 3 boda za najuspješnije fotografije. Također, ispitanici su imali zadatak da tri prvoplasirane fotografije koje je izabrao žiri rangiraju po vlastitom mišljenju.

Pristup online anketi ispitanici su mogli pristupiti putem mobilnih uređaja ili računala. Ujedno kontrolna skupina ocjenjivala je upitnik na kalibriranom monitoru u definiranim uvjetima osvjetljenja, dok je kontrolna skupina za natječaj Nebo rangirala tri prvoplasirana rada ocjenjujući prikaz i na projektoru.

4. REZULTATI

4.1. Analiza rangova

Žiri je na natječaju Nebo, rangirao tri prvoplasirana rada s ishodom prvo mjesto sl.1 Bura, drugo mjesto,sl.2 , Nebeski dvoboj i treće mjesto sl.3 Jastučići.

Slika 1. Natječaj "Kao na nebu" – prvo rangirana fotografija prema mišljenju žirija - Bura

Slika 2. Natječaj "Kao na nebu" – drugo rangirana fotografija prema mišljenju žirija - Nebeski dvoboj

Slika 3. Natječaj "Kao na nebu" – treće rangirana fotografija prema mišljenju žirija - Jastučići

Ispitanici su neovisno o mediju prezentacije sadržaja rangirali sl.2 Nebeski dvoboj prvo mjesto, sl.3 Jastučići drugo mjesto dok sl.1 Bura treće mjesto.

	žiri	studenti	mobitel	laptop	Kontrolni monitor	prezentacija
bura	1	3	3	3	3	3
nebeski dvoboj	2	1	1	1	1	1
jastučići	3	2	2	2	2	2

Zanimljivo je istaknuti analizirajući rezultata kako je od ukupnog broja ispitanika koji su sliku Bura ocijenili sa 3 boda najviše je bilo onih koji su glasali preko laptopa (71%).

Dok su rezultati rangova za natječaj Sloboda fotografije jednaki kod stručnog žirija kao i kod ispitanika neovisno o mediju prezentacije.

Slika 4. Natječaj "Sloboda fotografije" – prvo rangirana fotografija prema mišljenju žirija

Slika 5. Natječaj "Sloboda fotografije" – drugo rangirana fotografija prema mišljenju žirija

Slika 6. Natječaj "Sloboda fotografije" – treće rangirana fotografija prema mišljenju žirija

Tabela 2. Natječaj "Sloboda fotografije"– rangovi prvih triju fotografija u ovisnosti o mediju prezentacije

	žiri	studenti	mobitel	laptop	Tablet
prva	1	1	1	2	1
druga	2	2	2	1	2
treća	3	3	3	3	3

Spearmanov koeficijent korelacije ρ se za dva ranga dobiva pomoću izraza:

$$\rho = 1 - 6\sum_{i=1}^{n} \frac{D_i^2}{n(n^2-1)}$$

gdje je N broj zadnje rangiranog rada a D_i razlika između rangova. Koeficijenti korelacije se uvijek kreću između -1 (potpuno neslaganje) i +1 (potpuno slaganje), a u literaturi se definira:

- do 0,20 je neznatna korelacija, povezanost gotovo ne postoji;
- od 0,20 do 0,40 je niska korelacija, povezanost je mala;
- od 0,40 do 0,70 je umjerena korelacija, povezanost je bitna;
- od 0,70 do 0,90 je visoka korelacija, povezanost je izrazita;
- preko 0,90 je vrlo visoka korelacija, vrlo uska povezanost.

Tabela 3. Natječaj "Kao na nebu" – rangovi prvih 10 fotografija u ovisnosti o mediju prezentacije

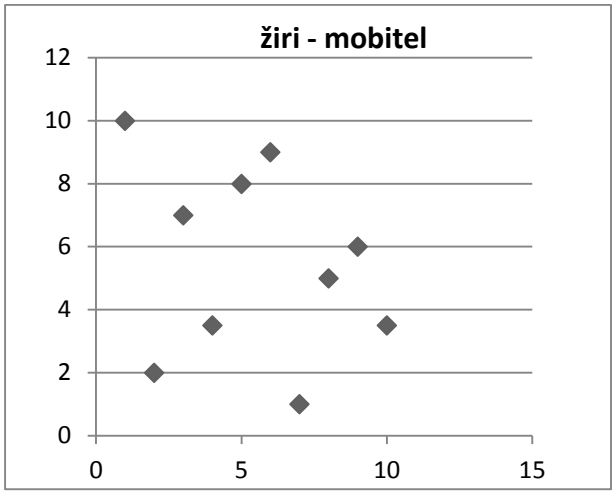
slika	žiri - rang	studenti			
		Ukupno	mobitel	laptop	tablet
Bura	1	10	10	10	10
Nebeski dvoboj	2	3	2	3	3
Jastučići	3	6	7	5	5
Zalaz na nebu	4	2	3,5	1,5	6,5
Nježno plove moji snovi	5	5	8	4	4
Nebo gori	6	9	9	8,5	6,5
Awakening	7	1	1	1,5	2
Klupa	8	7,5	5	8,5	9
Celje	9	7,5	6	7	8
Labudi i zalazak	10	4	3,5	6	1

Tabela 4. Natječaj "Kao na nebu" – Spearmanovi koeficijenti korelacije

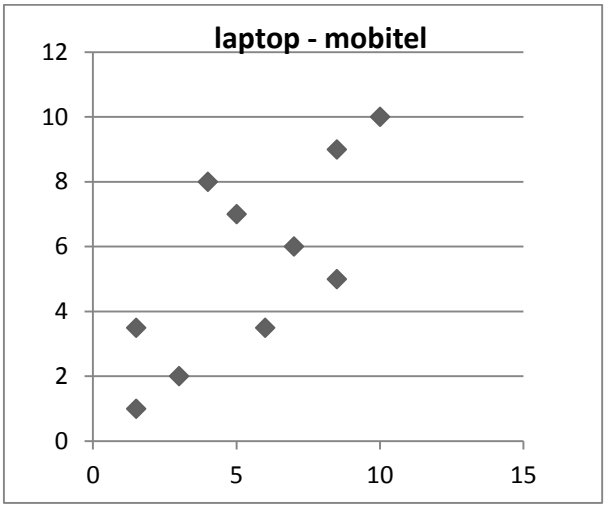
	žiri - rang	ukupno - studenti	mobitel	laptop	kontrolni monitor
žiri - rang	1	-0,085	-0,286	0,085	-0,225
ukupno - studenti	-0,085	1	0,866	0,951	0,75
mobitel	-0,286	0,866	1	0,725	0,613
laptop	0,085	0,951	0,725	1	0,661
tablet	-0,225	0,750	0,613	0,661	1

Prema dobivenim rezultatima možemo pretpostaviti da povezanost između rangova žirija i rangova studenta gotovo ne postoji. Korelacija između rangova studenata koji su glasali preko različitih medija je umjerena ili visoka.

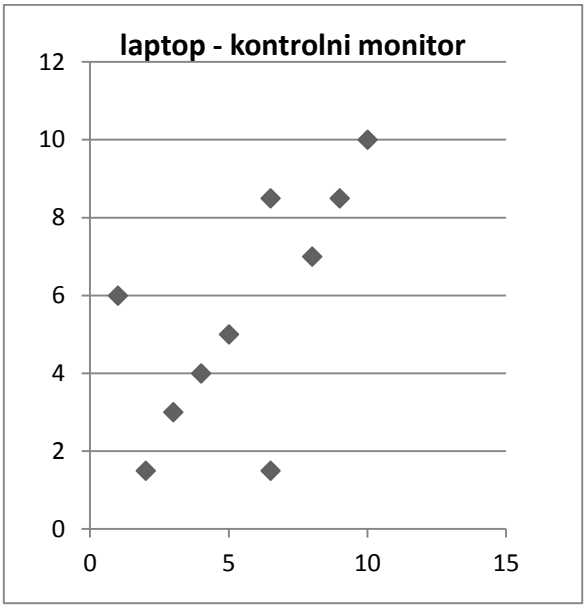
Rezultati istraživanja su vizualizirani pomoću grafova - dijagrama raspršenja ili rasipanja. Na grafovima se vidi rasipanje u odnosu na potpunu korelaciju dva ranga (savršeno poklapanje, kada je koeficijent korelacije $\rho = 1$). Kod usporedbe rangova dobivenih preko laptopa i mobitela te laptopa i kontrolnog monitora vidi se da radi o pozitivnoj korelaciji. Pozitivna korelacija je prisutna kada rast jedne varijable prati rast druge promatrane varijable, odnosno kada pad jedne prati pad druge varijable. U ovim slučajevima, dijagram rasipanja upućuje na postojanje pozitivne statističke veze između dviju varijabli. Dijagram raspršenosti rangova žirija i studenata koji su anketu popunjavali preko mobitela upućuje na nepostojanje korelacije.



Slika 7. Rasipanje u odnosu na potpunu korelaciju - natječaj "Kao na nebu"



Slika 8. Rasipanje u odnosu na potpunu korelaciju - natječaj "Kao na nebu"



Slika 9. Rasipanje u odnosu na potpunu korelaciju - natječaj "Kao na nebu"

4.2. Diskusija rezultata

Iz rezultata je vidljivo kako možemo tvrditi da definirani kriteriji ocjenjivanja mogu povećati faktor korelacije između stručnog žirija i kontrolne skupine ispitanika u izboru I rangiranju radova. Što je vidljivo na natječaju Sloboda fotografije. Ujedno, sadržajno je ta tema natječaja predstavljala radove konkretiziranih motiva, realistične i dokumentarne fotografije, na koja su se mogla primijeniti osnovna načela fotografske estetike. Dok na natječaju Nebo, nije bilo jasnih kriterija, a sadržajno na fotografijama nije bilo prostora za primjenu određenih tehnika kojima se promišlja fotografska umješnost od primjene polja dubinske oštrine, organizacije kompozicije i sl. Obzirom da na natječaju Nebo, dominiraju boje, moguće je dovesti u vezu tehnologiju prikaza s percepcijom i općim doživljajem slike s tehnologijom i vrstom prezentacije. Stručni žiri na natječaju Nebo izabrao je za pobjedničku fotografiju manje tipičnu, (manje "kičastu" fotografiju), dok su ispitanici ocijenili pak najboljim fotografijama one koje su pokazivale "romantičarske" zalaske sunca.

5. ZAKLJUČAK

Fotografska slika, priopćava značenja koja se mogu, ali i ne moraju razotkriti potpuno ili djelomice. Koliko će tko od primatelja/recipijenata fotografske poruke imati u tome uspjeha ovisi o tome hoće li publika uvijek odabrati adekvatan kod interpretacije, da li će tehnologija prikaza, medijski kanal, utjecati na stvaranje šuma u komunikaciji, kao I o samom sadržaju prezentirane informacije I njenoj namjeni.

Ono na što nas upućuju rezultati iz ovog istraživanja ukazuju na činjenicu da je moguće definirati skup kriterija koja pokrivaju tehničko-tehnološka I sintaktičko-semantička obilježja fotografske slike, kojima se može povećati stupanj korelacije u odabiru, rangiranju I vrednovanju fotografske slike na natječajima, kao I drugim vidovima grafičke komunikacije u kojoj se prezentira medij fotografije.

LITERATURA

[1] Matijević, M; Mikota, M; Čačić, M. Impact of JPEG-WebP conversion on the characteristics of the photographic image // Tehnički vjesnik:
znanstveno-stručni časopis tehničkih fakulteta Sveučilišta u Osijeku. 23 (2016) , 505-509. ISSN 13330-3651
[2] Clarke, G. (1997) On Photography. Oxford University Press: New York. ISBN 0-19-284200-5
[3] Sachs-Hombach, Klaus, ed. Bildwissenschaft: Disziplinen, Themen, Methoden. Frankfurt am Main: Suhrkamp, 2005.
[4] Pavlović, Ivana; Periša, Mario; Čut, Tomislav. Utjecaj osvjetljenja površine na kvalitetu reprodukcije boja u digitalnoj fotografiji // Proceedings 15th International Conference on Printing, Design and Graphic Communications Blaž Baromić 2011 / Mikota, Miroslav (ur.).Zagreb : HDG, 2011. 458-476
[5] Yanpar, T. (2008), Eğitim Teknolojinin Temelleri (Foundations of Educational Technology), Eğitim Bilimine Giriş Kitabı (Book of Introduction to Educational Sciences), s.188-208, Anı Publications, Ankara.
[6] Budimir, I; Mikota, M; Budimir, I. The aesthetic value of the golden ratio and rhythm of the photographs. // Acta graphica. 26 (2015) ,1-2; 46-52
[7] PIAGET, J. (1977), Psihologija inteligencije, Nolit, Beograd.
[8] PLAŽEVSKI, J. (1971), Jezik filma I, Institut za film, Beograd.
[9] Wells, L. (2007). Fotografija - kritički uvod. Beograd: Clio.
[10] Borojević,S; Gvozdenović, V; (2013): Je li pažnja neophodna u opažanju; Suvremena psihologija; Vol.16, No.2(str 171-183)
[11] Berendt, Bettina (2005): Kognitionswissenschaft, in: Klaus Sachs-Hombach (Ed.):Bildwissenschaft. Disziplinen, Themen, Methoden.
Frankfurt am Main, P. 17-21.
[12]Messaris, P. (1997.): „Visual Persuasion: The Role of Images in Advertising“, SAGE Publications, Inc; 1st edition, ISBN-13:
978-0803972469
[13]Korelacija; https://hr.wikipedia.org/wiki/Korelacija, pristup lipanj, 2016
[14]Periša M., Mrvac N., Mikota M.; The Visual Grammar" of Photographic Images Produced by Media Convergence; Communication Management Forum 2015 Proceedings Zagreb, ISBN 978-953-58317-1-6 (647-667)

MOGUĆNOSTI I PRIMJENA NANOINDENTACIJE

POSSIBILITIES AND APPLICATIONS OF NANOINDENTATION TECHNIQUE

Tihomir Polanović, **Željko Alar**

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

Review paper / Pregledni rad

Sažetak

Jedna od metoda ispitivanja mehaničkih svojstava materijala na nanonivou je i metoda nanoutiskivanja, koja je u zadnjoj dekadi postala često korištena metoda ispitivanja. Metoda nanoutiskivanja razvijena je početkom sedamdesetih godina proteklog stoljeća, no u komercijalnu upotrebu ušla je u posljednje vrijeme radi potrebe karakterizacije sve važnijih tankih prevlaka kao i uzoraka sa malim specifičnim volumenom. Nanoindentacija je prvenstveno razvijena metoda za ispitivanje tvrdoće materijala, no metoda je pokazala vrlo dobre rezultate i pri ispitivanju elastičnih svojstava iz razloga što se tom metodom mogu vrlo precizno determinirati dubine utiskivanja što dosad nije bilo moguće ostvariti.

Ključne riječi: *nanoindentacija, prevlake, biomaterijal, tvrdoća, modul elastičnosti*

Abstract

Because of development of nanostructured materials, there is a need to provide techniques for their characterization especially their mechanical properties. One of them is nanoindentation which became in last decade frequently used method for determination of mechanical properties. Nanoindentation method has been developed from seventies thill now, but true application of it has been started recently because of development new materials which demands that kind of characterization such as thin coatings and small volume specimens. Nanoindentation is primarly developed for hardness testing, but further improvement showed that can be used for testing elastic properties of materials.

Keywords*: Nanoindentation, coatings, biomaterials, hardness, elasticity modulus*

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

1. NANOINDENTACIJA

Kako bi bilo moguće provesti nanoindentacija, tj. odrediti površinu utiskivanja, potrebno je referencirati sam nanoindentor prema površini uzorka što se najčešće provodi na način da se indentor dovede u kontakt sa površinom uzorka sa vrlo malom inicijalnom silom koja će pak izazvati neizbježno oštećenje površine što je potrebno u daljnjem razmatranju potrebno uzeti u obzir. Uz samo referenciranje javljaju se i problemi oblika i geometrije samog indentora tj. njegovih nesavršenosti i odstupanja od idealnih mjera, također nezanemarivi su i problemi pri konstruiranju same platforme indentora jer zbog malih dimenzija tolerancije izrade su vrlo uske, kao i točno preciziran odabir materijala kao i mjeriteljski uvjeti. Problemi koji se još javljaju pri nanoutiskivanju su posljedica deformacije površine uslijed hladnog deformiranja pri čemu se javljaju plastične zone sa izmjenjenom mikrostrukturom čija svojstva ne pokazuju pravo stanje stvari. Također nezanemariv utjecaj na sam proces mjerenja ima i priprema uzorka koja u ovom slučaju mora biti izvedena gotovo do granica mogućeg u smislu kvalitete jer svaka brazda ili neravnina značajno utječu na rezultate.

1.1 Razvoj metode

Metoda ispitivanja mehaničkih svojstava putem nanoutiskivanja je od vrlo velike važnosti pri istraživanju mehaničkih svojstava. Prva ispitivanja i razradu metode su pokrenuli Fröhlich, Grau i Grellman još 1977. godine pri čemu su se bavili analizom krivulja opterećivanja i rasterećivanja indentora na temelju čega su počeli donositi zaključke vezane za svojstva površinskih slojeva uzoraka. No ovim istraživanjima su prethodili radovi Bulycheva, Alekhina, Shorshova i Ternovskia koji su još 1975. godine ustanovili da se kontaktna površina indentora može definirati posrednim putem preko krivulje opterećenja-dubine utiskivanja. Ovaj pristup su dodatno osnažili Doerner i Nix koji su uspjeli prilagoditi uređaje za utiskivanje na način da su ostvarili pomake sile u milinjutnima. Konačno rješenje svih aplikativnih problema su postavili Oliver i Pharr [2] u svojem radu iz 1992. godine u kojemu su unaprijedili Doernerov i Nixov pristup čime je metoda nanoutiskivanja doživjela pravu evoluciju u smislu nadgradnje na dotad poznate metode određivanja tvrdoće. [1]

Prvo mjerenje tvrdoće na nekom nanonivou je bilo izvedeno pomoću SEM uređaja (scanning electron microscope), na način da je kao indentor poslužila oštro „zašiljena“ žica načinjena od volframa. Dubina utiskivanja se određivala na način da se interferometrijskom metodom pratio pomak držača indentora. Kasnije verzije uređaja su uključivale uporabu elektromagnetskih opruga i senzora koji su uspostavili ravnotežu u mjerenju te omogućili razvoj novih ekstenziometara koji više nisu bili optički već u potpunosti elektronički uređaji čime se rizik povećane mjerne nesigurnosti smanjio, a time ujedno i povećala kvaliteta izlaznih podataka. Kao logičan nastavak razvoja uređaja za nanoutiskivanja, pojavilo se pitanje upotrebe AFM uređaja (atomic force microscope) kao i njegove prikladnosti za ovu metodu. AFM po svojoj ideji bi definitvno odgovarao zahtjevima koje ova metoda nameće no određena konstrukcijska rješenja predstavljaju problem. Naime nosač indentora na AFM-u je problematičan iz razloga što je on zbog svoje primarne namjene sklon savijanju uslijed djelovanja indentora o podlogu čime se dobiveni signal mora dodatno filtrirati čime se u stvarnosti gubi na rezoluciji uređaja. Također kada se ubroji i mjerna nesigurnost mjerenja zbog neadekvatnog indentora djelomično poznate geometrije ostvaruje se dosta limitirana mogućnost uporabe podataka dobivenih ovim putem.

1.2 Teoretski model

Teoretske temelje utiskivanja na makro, mikro i nanonivou postavio je Sneddon koji je razmatrajući probleme vezane uz utiskivanje (indentiranje) postavio određena ograničenja kako bi mogao postaviti matematički model iz kojega je izveo vezu između krivulje opterećenja-dubine utiskivanja, koji bi vrijedio za indentor poznate geometrije. Ograničenja koja je postavio su da je uzorak beskonačni poluprostor, da je indentor idealne geometrije sa poznatim parametrima i da je materijal linearno-elastičan i nestlačiv. Ove temelje su preuzeli već spomenuti Oliver i Pharr koji su pritom uspjeli izvesti elastična svojstva materijala iz običnog mjerenja tvrdoće na moderan način koristeći dotad poznate pristupe. Pritom je bilo potrebno uslijed ograničenja koristiti faktore korekcije koji bi bili zaslužni za dobivanje realnih podataka uslijed ograničenja. Tako su definirali dva pristupa faktorima korekcije. Jedan od njih je bio fenomenološkog karaktera koji je bio posljedica usporedbe klasičnog mjerenja tvrdoće i nanoutiskivanja, pri čemu ovaj korekcijski faktor uzima u obzir sve činitelje koji se kose sa postavljenim presumpcijama. Drugi pristup je bio sa gledišta mehanike kod kojega su izdvojili *Poissonov* omjer kao jedan od činitelja koji utječu na rezultate mjerenja, te koji bi se uslijed analize trebao uzeti u obzir. [1]

Međunarodna norma ISO 14577 propisuje tehnike, način provođenja i primjenjivost instrumentiranog utiskivanja i iskazivanja tvrdoće i ostalih parametara materijala, praktično govoreći ovaj standard se bavi nanoindentacijam.

Postupak iz kojeg se razvilo nanoindentacija je postupak mjerenja tvrdoće koju pak nije moguće jednoznačno definirati iz razloga što se tvrdoća sa različitih gledišta drugačije promatra, pa prema tome njihove vrijednosti dobivene po kojoj god tehnici nisu usporedljive. Najbitnije metode iskazivanja tvrdoće za inženjerski pristup su određene svojim autorima Vickers, Knoop, Brinell i Rockwell. Metoda iskazivanja tvrdoće po Rockwellu se razlikuje od preostalih metoda jer ne dovodi u direktnu vezu primijenjenu silu i površinu ostvarenu otiskivanjem. Također bitna razlika od metode do metode je i u primjeni različitih indentora pri čemu Vickers i Knoop imaju piramidalne indentore, Brinell sferni indentor, dok Rockwell može imati sferni i konusni indentor sa radijusom vrha konusa od 200 mikrometara. Klasično mjerenje površine nastale utiskivanjem nekih od navedenih indentora kao što je Vickersova piramida obavlja se optičkom mikroskopijom pri čemu se mjere duljine dijagonala kvadratnog otiska. Ovdje počinju problemi jer mjerenje sile je moguće ostvariti prilično točno elektronskim putem pomoću senzora sile, dok je iskazivanje utisnute površine kod malih opterećenja i malih uzoraka prilično diskutabilno jer nijee moguće točno pronaći područja u kojima su definirani krajevi dijagonala utisnute površine. To je bio još jedan razlog koji je potaknuo uvođenje promjena u sustav mjerenja tvrdoće. Daljnji razvoj novih tehnnologija omogućio je primjenu nanoustiskivanja. Kao prvi indentori za nanoindentacija korišteni su Vickers indentori u obliku četverostrane piramide, no pojavio se problem na koji znanstvenici nisu računali a to je kako proizvesti pravilnu Vickersovu piramidu, jer tehnologija proizvodnje je bila takva da je svaka piramida više manje završavala u obliku klina a ne na način da su se bridovi spajali u jednu točku, jer zadnje brušene nasuprotne plohe su bile veće površine od preostale dvije sa razlikom u duljini bridova do nekoliko mikrometara. Iz navedenih razloga pribjeglo se korištenju Berkovich indentora koji je definiran kao trostrana piramida sa istim omjerom površine i visine kao i Vickersov indentor što naprosto omogućava usporedbu rezultata. Pribjegavanje drugom pristupu definiranju površine potrebne za izračun tvrdoće

pojavili su se problemi kako iskazati stvarnu kontaktnu površinu koju je indentor ostvario jer otisak indentora nikad ne odgovara idealnoj geometriji indentora. Razlog tome leži što u dosadašnjem razmatranju nije uzeta i elastična deformacija već samo plastična, što naprosto nije zadovoljavajuće, već je za adekvatno iskazivanje površine potrebno prikazati površinu kakva bi bila pod elastičnom i plastičnom deformacijom. Do ovog zaključka je došao Martens na temelju rezultata istraživača Fischer-a. [1]

Praktične temelje nanoutiskivanja postavili su Oliver i Pharr [2] čiji su rezultati istraživanja pretočeni standard ISO 14577.

2. PRIMJENA NANOINDENTACIJE

Nanoindentacija ima vrlo široku primjenu jer je moguće raditi ispitivanja na materijalima koje klasičnim metodama ispitivanja nije moguće ispitivati ili pak klasične metode djeluju predestruktivno na uzorak. Tako je nanoindentacijom moguće ispitivati materijale kao što su tanki filmovi nastali PVD, CVD postupcima i njihovim varijacijama od kojih su najčešći titanov nitrid i titanov oksid, zatim je moguće ispitivati strukture koje su slične dijamantima poput DLC-a. Osim navednih moguće je ispitivati i polimerne materijale te ispitivati prionjivost tanih tvrdih prevlaka, no bitna upotreba koja uvelike doprinosi popularnosti ove metode je ispitivanje biomaterijala u smislu određivanja mehaničkih svojstava kostiju, gdje do izražaja dolazi nedestruktivnost metode uslijed primjene vrlo male inicijalne sile za provođenje pokusa. Također vrlo bitno je za naglasiti da je nanoindentacija ustvari jedna id metoda koja je stalno u napretku te se svakim danom otkrivaju mogućnosti koje su na znanstvenicima da ih istraže, a posebice se to odnosi na povezivanje indentacije sa određivanjem toplinskih svojstava materijala kao i triboloških što dovoljno govori o samim mogućnostima metode. Potrebno je nadasve i napomenuti da rezolucija pri svim navedenim primjenama ima vrlo veliku ulogu jer određeni materijali se u makrosvijetu ne ponašaju kao i na nanorazini što dovoljno govori kolika je jakost metode.

3. ZAKLJUČAK

Nanostrukturirani materijali imaju sve veći utjecaj u razvoju modernih tehnologija proizvodnje što čini smjernicu za daljnji razvoj istraživačkih metoda. Vidljivo je iz priloženog teksta koliko je ova tematika nanoindentacije složena te koliko će se tek novih stvari moći otkriti tek nakon što se tehnološke mogućnosti ostvare. Ispitivanje mehaničkih svojstava nanostrukturiranih materijala definitivno ima svjetlu budućnost jer metoda kao što je nanoindentacija predstavlja sinergijski učinak dosad poznatih znanja koja su inženjerima na raspolaganju, a čime se postupci analize mogu znatnije pojeftiniti i učiniti analize pristupačnije svim poljima znanosti kojima je to potrebno. Posebice je zanimljivo to što ova tehnologija djelomično zadire u smjeru atomskog i molekularnog nivoa, na kojem se pojavljuju dosad nepoznati fenomeni koji čine nanostrukturu posebice zanimljivom.

REFERENCES

[1] Cavaleiro, A.; De Hosson, J. T. M. : Nanostructured coatings; New York, Springer Science, 2006.

[2] Oliver, W.C., Pharr, G.M., Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, Materials research society, Vol.19, No1., January 2004.

OJAČANE ALUMINIJSKE PJENE

REINFORCED ALUMINIUM FOAMS

Ivan Primorac, Krešimir Grilec, Suzana Jakovljević

[1] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brogogradnje, Zagreb, Republika Hrvatska
[2] University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb,Croatia

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

Pjene općenito, kao i aluminijske pjene imaju mnoga povoljna svojstva zahvaljujući njihovoj poroznoj strukturi što ih čini pogodnima za mnoge primjene. Mogućnost apsorpcije energije je jedno od najznačajnijih uporabnih svojstava pjena. Aluminijske pjene se sve češće koriste kao različiti apsorberi kinetičke energije (odbojnici automobila, vlakova, tramvaja). Primjena aluminijskih pjena unutar ploča, cijevi ili drugih kompleksnijih oblika sve je zanimljivija kao konstrukcijski materijal male mase. Pjenaste ploče mogu se ojačati metalnim žicama ili mrežama, slično kao i kod betona. U tom se slučaju ojačala (najčešće čelična) stavljaju u kalup zajedno s prekursorom za upjenjavanje.

Ključne riječi: *ojačane aluminijske pjene, apsorpcija energije, tlačno ispitivanje*

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. Recently, foamed aluminium is frequently used in various absorbers of kinetic energy (buffers of automobiles, trains, trams). The use of aluminium foams together with dense materials, such as sheets, tubes or more complex hollow shaped structures, is interesting in the field of lightweight structural applications. The foamed panels can be reinforced by metallic wires or nets like a concrete. In this case the reinforcing components (made of steel) are inserted in the mould together with foamable PM-precursor before foaming.

Keywords*: aluminium foam, absorption of energy, compression test*

Corresponding author: Ivan Primorac, ivan.primorac@fsb.hr

1. UVOD

U svakodnevnom životu je široko rasprostranjena upotreba ćelijastih materijala i oni se koriste za izolaciju, konstruiranje, filtriranje i mnoge druge primjene. Za visoko porozne materijale je poznato da imaju visoku krutost kombiniranu s vrlo niskom specifičnom težinom. To je razlog što se često materijali koji se nalaze u prirodi (npr. drvo i kosti) koriste kao konstrukcijski materijali [1].

Tijekom proizvodnje metalnih pjena formiraju se slučajne raspodjele šupljina različitih oblika, a neizbježno je i nastajanje guste površinske kore, koja značajno poboljšava savojnu krutost i izgled pjene. S druge strane, ta kora sadrži često nevidljive napukline i praznine koje mogu inicirati prijevremeni lom pjene, naročito pri vlačnom opterećenju kada su povoljni uvjeti za stvaranje napuklina u visokoporoznom materijalu. Zbog toga je vlačna čvrstoća aluminijskih pjena nedovoljna za jače opterećene konstrukcijske dijelove, iako je omjer krutosti i mase odličan. Rast napuklina u stijenkama ćelija može se spriječiti ojačanjem pjena, slično kao kod ojačanja betona. Za ojačanje Al pjena rabe se različiti oblici mreža od nehrđajućih čelika. Ako materijal ojačanja ima viši modul elastičnosti i dovoljnu granicu razvlačenja, naprezanja se prenose s pjene na ojačavajući element i postojeća napuklina u ćeliji postaje neaktivna, [2].

2. APSORPCIJA ENERGIJE UDARA

Primjena lakih poroznih materijala visoke čvrstoće u transportnoj industriji je sve zanimljivija u pogledu povećanja sigurnosti, [3]. Aluminijske pjene se sve češće koriste kao različiti apsorberi kinetičke energije (odbojnici automobila, vlakova, tramvaja), [4].

Način na koji su ćelije oblikovane u metalnim pjenama omogućava apsorpciju energije udara u svim smjerovima. Oblik ćelije približno je definiran matematičkim modelom poliedra tetreakaidekahedrona i to je čini neosjetljivom na smjer naprezanja, tj. izotropnom. Ta geometrija omogućava metalnim pjenama da apsorbiraju udarnu energiju iz bilo kojeg smjera i omogućava prijenos topline, toplinsku otpornost i protjecanje fluida također u svim smjerovima. Važno je naglasiti da se pjene s jednakom veličinom i periodičnom raspodjelom ćelija i porozitetom mogu idealizirano smatrati izotropnim; doduše prilikom obrade i proizvodnje, uvijek se javljaju nepravilnosti u raspodjeli ćelija kada se one same orijentiraju u određenom smjeru (obično je to smjer agensa za pjenjenje), povećava im se volumen i to rezultira nejednakim veličinama ćelija, [5].

Apsorpcija energije udara po jedinici volumena (W) može se prikazati sljedećom relacijom:

$$W = \int_0^{\varepsilon} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \tag{1}$$

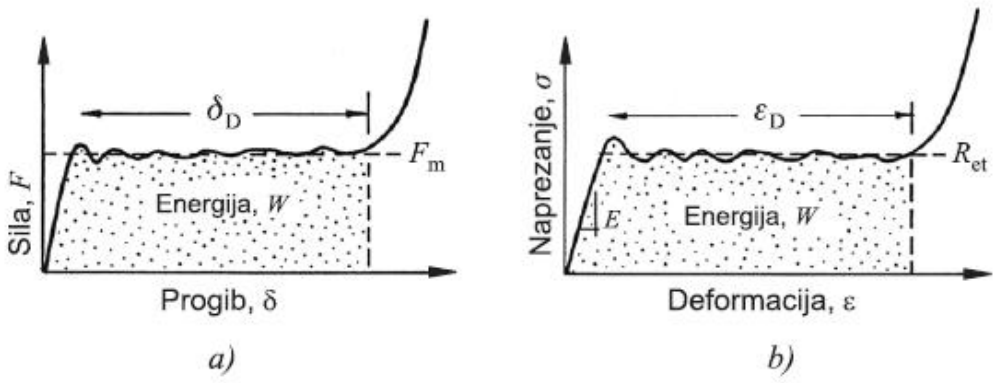
gdje je:

W – apsorbirana energija udara po jedinici volumena (MJ/mm^3)

σ – tlačno naprezanje (N/mm^2)

ε – deformacija (%)

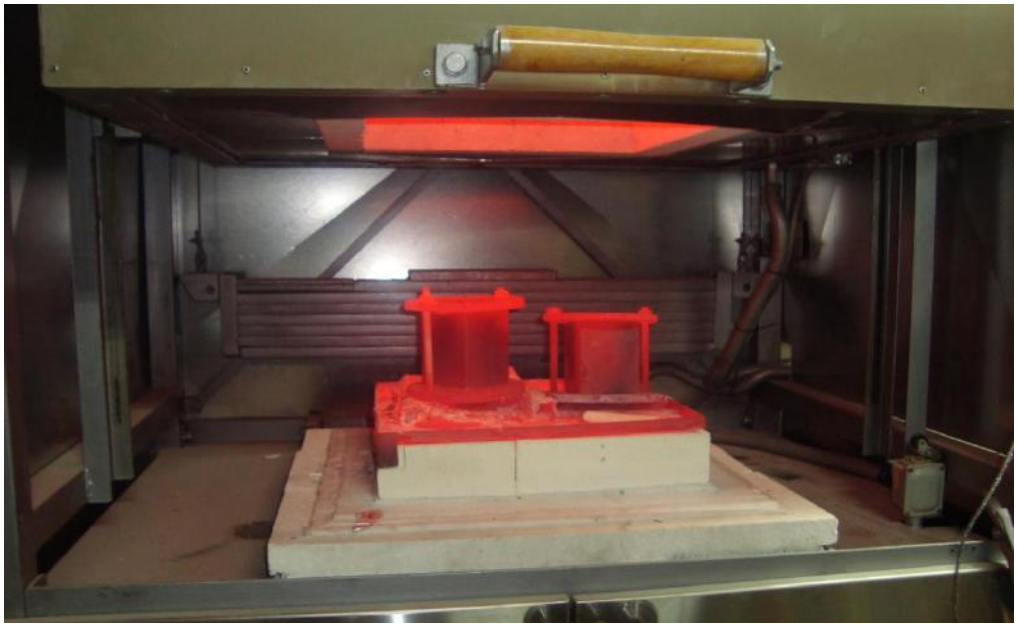
Granica stlačivanja (R_{et}) mora biti tek nešto manja od naprezanja pri kojem dolazi do loma materijala, odnosno do dostizanja kritične deformacije zgušnjavanja (ε_D). Površina ispod krivulje $R_{et} - \varepsilon_D$ pokazuje kolika se količina energije udara može apsorbirati (slika 1).



Slika 1. Krivulje apsorpcije energije pri savojnom a) i tlačnom opterećenju b), [2]

3. TLAČNO ISPITIVANJE OJAČANIH ALUMINIJSKIH PJENA

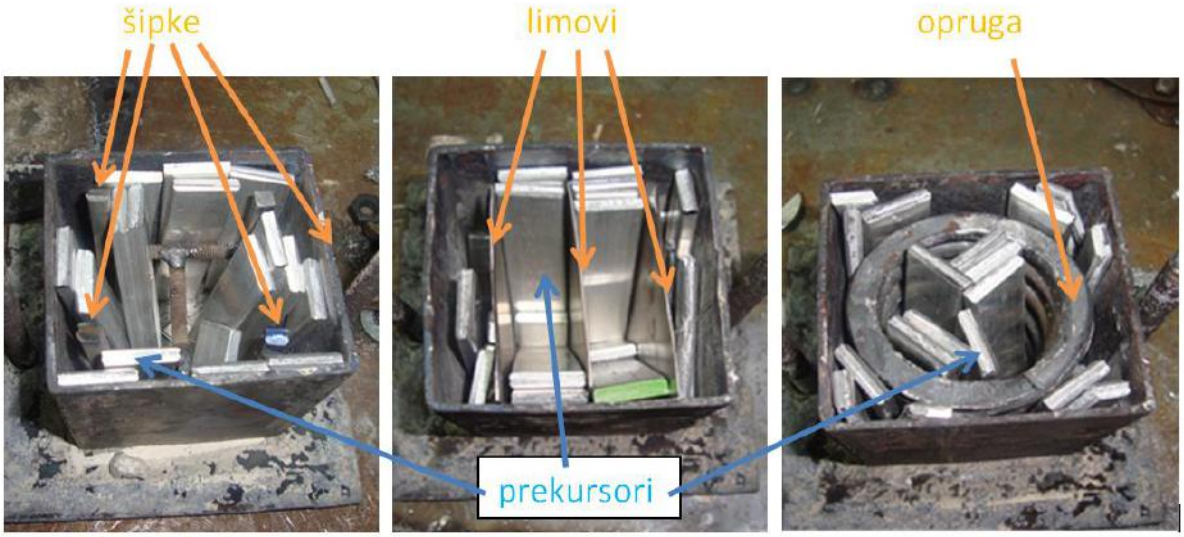
U nastavku su dani rezultati ispitivanja uzoraka aluminijskih pjena dobivenih iz prekursora oznake Alulight. Prekursor je poluproizvod koji se proizvodi na način da se prah metalne legure, pomiješan s agensom za upjenjavanje, ekstrudira u profile pravokutnog presjeka. Materijal od kojeg je prekursor izrađen sastoji se od praha AlMgSi 0,6 legure pomiješanog sa 0,4% titan hidrida (TiH_2). Za izradu uzoraka korištena je elektrootporna zvonasta peć bez zaštitne atmosfere snage 7,5 kW (slika 2).



Slika 2. Komora elektro-peći s kalupima za upjenjavanje

Aluminijske pjene mogu se ojačati metalnim žicama, mrežama, šipkama, limovima i dr. oblicima. U tom se slučaju ojačala (najčešće čelična) stavljaju u kalup zajedno s prekursorom za upjenjavanje.

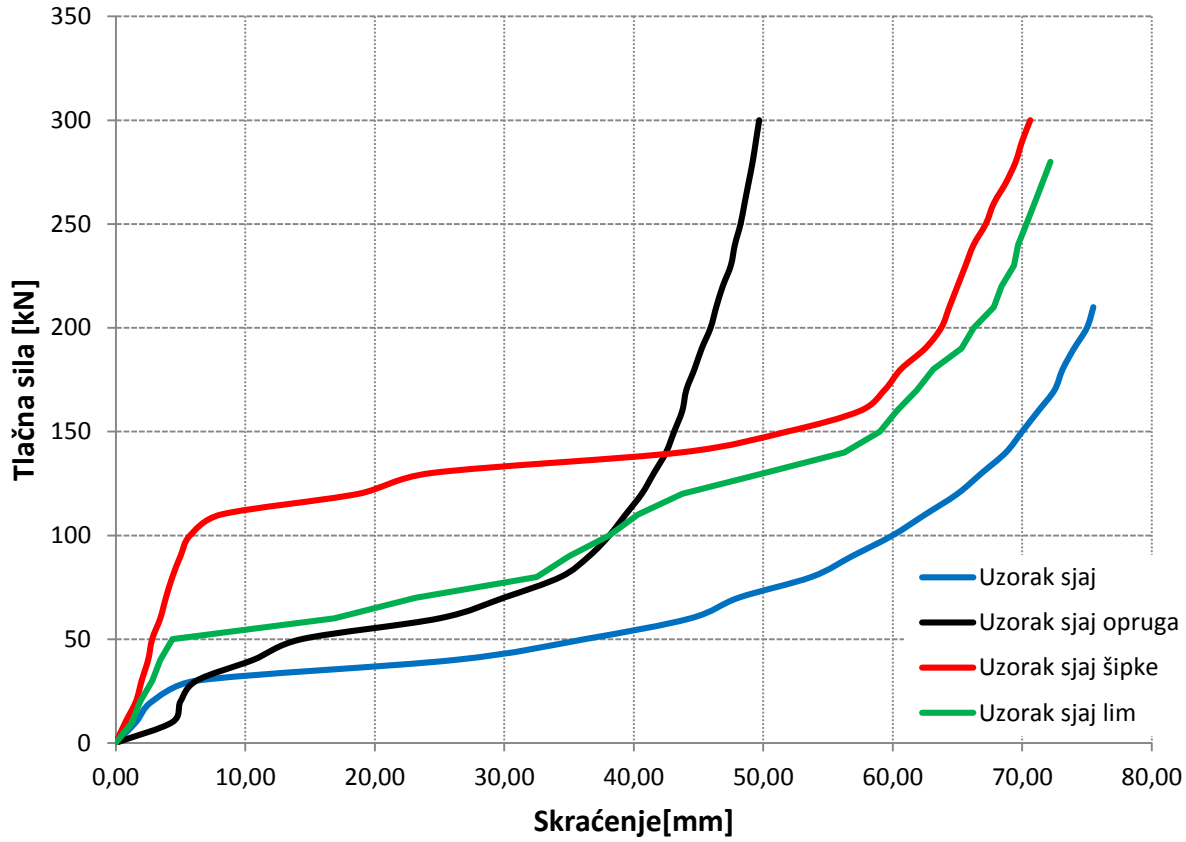
Na slici 3 prikazana su različita ojačanja koja su ispitivana u ovom radu [6]. Izrađeno je 12 uzoraka aluminijskih pjena kvadratnog presjeka dimenzija 74 × 74 mm i dužine 100 mm, od kojih su tri ojačane čeličnim šipkama (4 čelične šipke kvadratnog presjeka 6 × 6 mm, dužine 95 mm, međusobno zavarene kako bi stajale okomito u kalupu), tri čeličnim limovima (svaki sa po 3 lima dimenzija 62 × 95 mm, debljine 0,75 mm) i tri s čeličnom oprugom (opruga dimenzija ϕ66 mm, dužine 95 mm i promjera žice 9 mm). Relativna gustoća metalne pjene bila je 0,27 (apsolutna gustoća 729 kg/m^3).



Slika 3. Kalupi s prekursorom i različitim ojačanjima

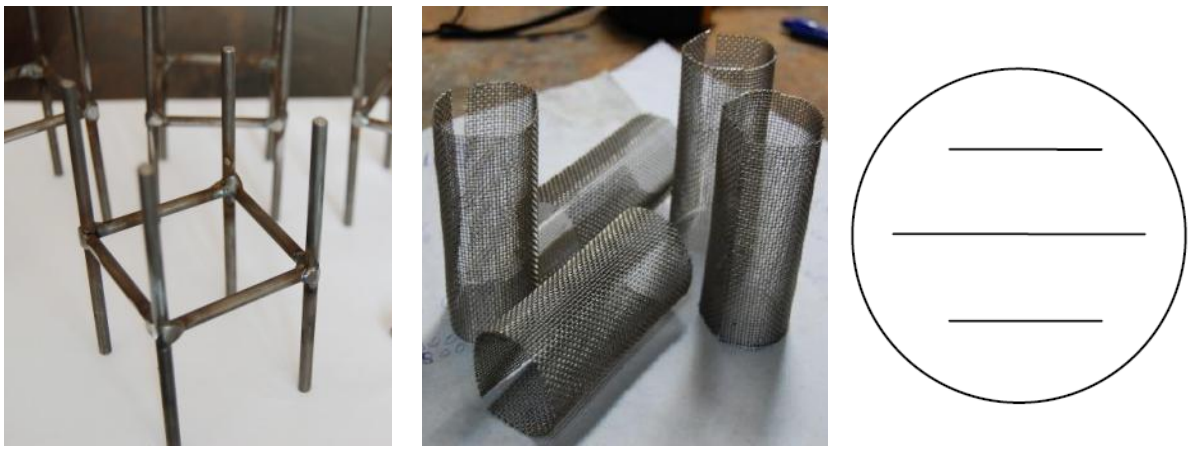
Ispitivanja su provedena na kidalici nazivne sile 400 kN, proizvođač: WPM, Njemačka; vrsta EU40mod. Brzina ispitivanja iznosila je 60 mm/min. Rezultati tlačnog ispitivanja uzoraka prikazani su na slici 4.

Iz slike 4 vidljivo je da uzorci ojačani šipkama zadržavaju oblik krivulje pogodan za apsorpciju energije uz izraženu konstantnu tlačnu silu koju obilježava značajna deformacija čime se postiže velika apsorpcija energije. Jednako tako ta sila se pomiče u područje viših vrijednosti te se na taj način povećava apsorbirana energiju. Dodavanje opruge smanjilo je mogućnost tlačenja uzoraka. Dodatak lima u uzorak aluminijske pjene također povećava ukupnu apsorbiranu energiju, ali oblik krivulje nije tako povoljan kao u slučaju ojačanja šipkama.



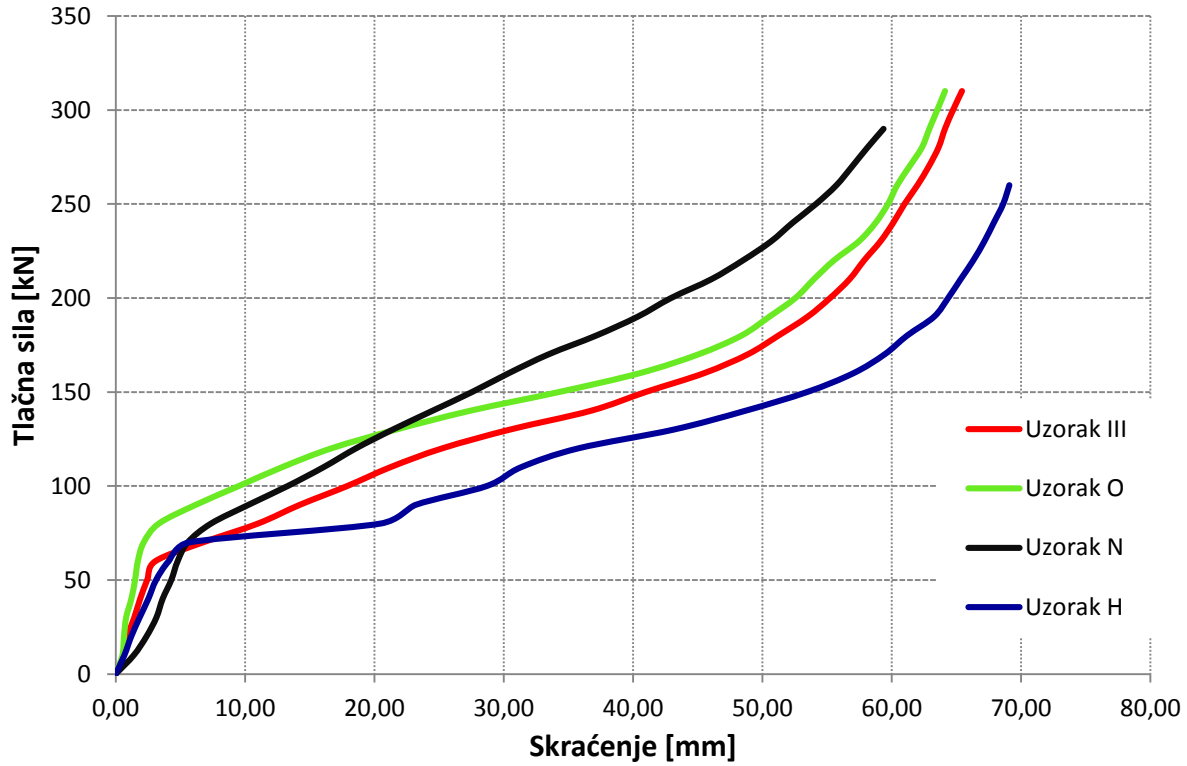
Slika 4. Aproksimirani dijagrami "tlačna sila – skraćenje" (sjaj – neojačani uzorci, sjaj lim – uzorci ojačani limom, sjaj opuga – uzorci ojačani oprugom, sjaj šipke – uzorci ojačani šipkama)

U radu [7] izrađeni su od istog materijala uzorci okruglog presjeka, promjera ϕ85 mm i visine 100 mm. Osim tri uzorka neojačanih aluminijskih pjena, izrađena su i po tri uzorka ojačana čeličnim šipkama (promjera 4 mm i spojenih na način prikazan na slici 5, te tankim čeličnim mrežama postavljenima u kalup na dva različita načina (valjak odnosno tri odvojene čelične mreže).



a) uzorci H b) uzorci O c) uzorci III

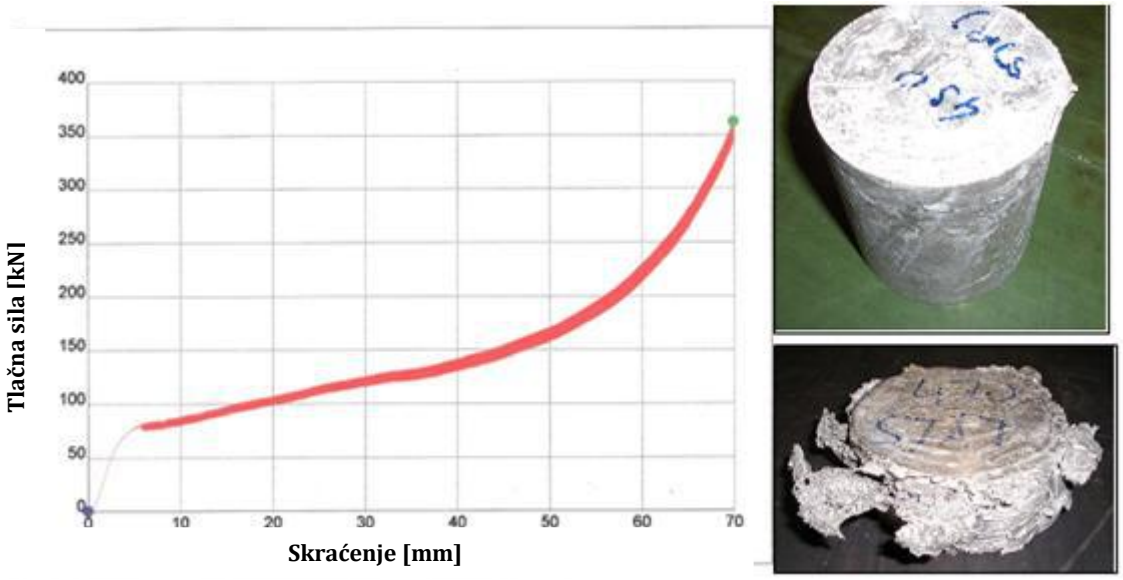
Slika 5. Različita ojačanja ispitivanih aluminijskih pjena



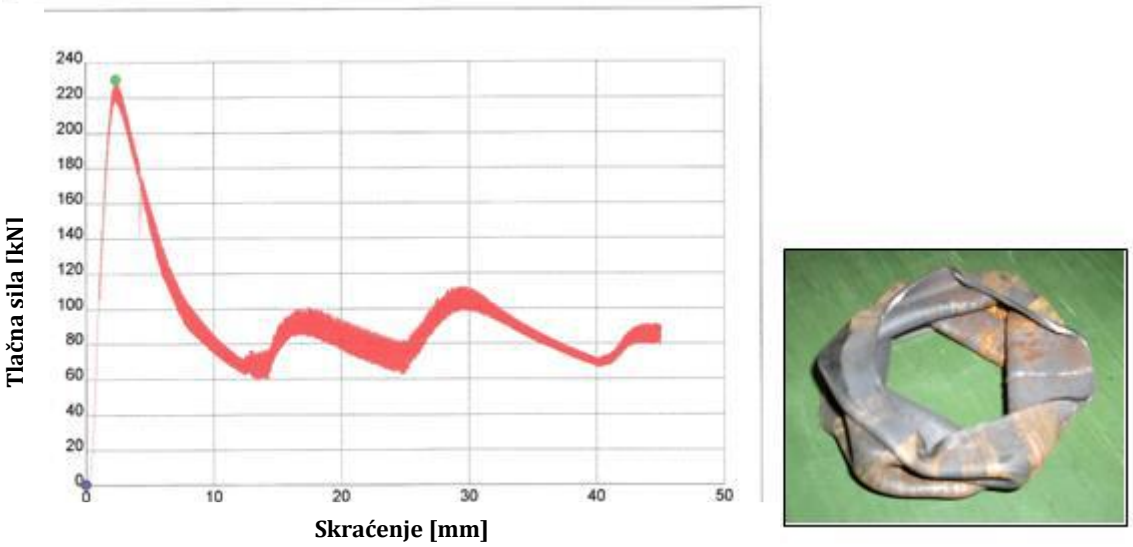
Slika 6. Aproksimirani dijagrami "tlačna sila – skraćenje" (N – neojačani uzorci, H – uzorci ojačani šipkama, O – uzorci ojačani mrežom u obliku valjka, III – uzorci ojačani s 3 odvojene mreže)

Na slici 6 vidljivo je da dodavanjem šipki krivulja u dijagramu zadržava oblik pogodan za apsorpciju energije (čak i nešto povoljniji) odnosno izraženije je postojanje konstantne sile tlačenja koja aktivira značajno skraćenje pri čemu se postiže velika apsorpcija energije. Jednako tako ova sila se primjenom različitih mrežastih ojačanja može pomicati u područje viših vrijednosti pri čemu se povećava sposobnost apsorpcije energije.

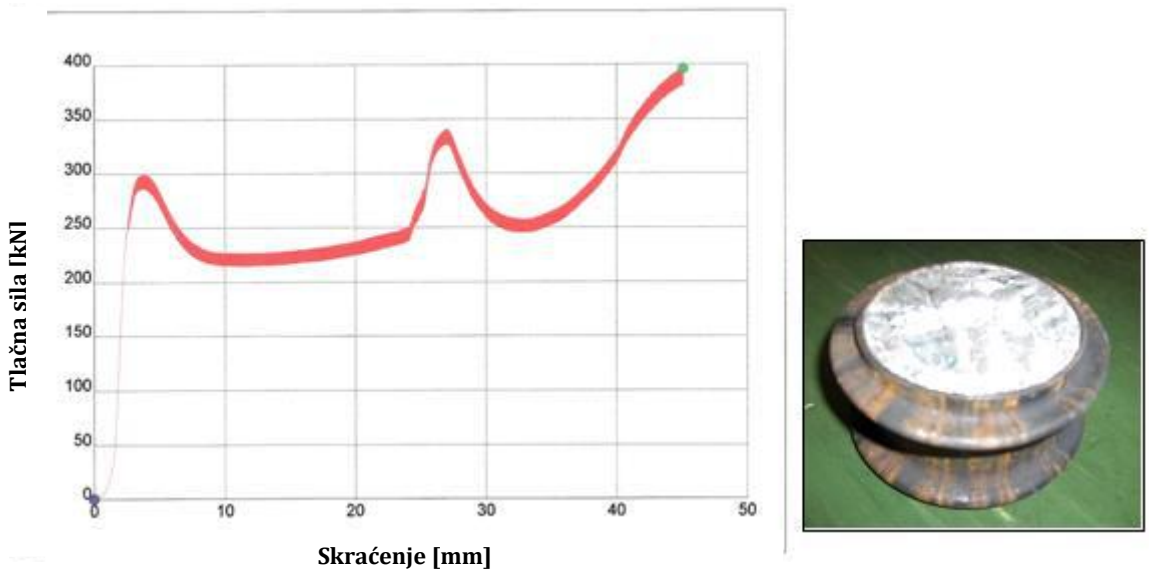
Za razliku od prethodno navedenih ispitivanja, u radu [8] ojačanje aluminijske pjene izvedeno je s vanjske strane odnosno njenim umetanjem u čeličnu cijev. Na slikama 7, 8 i 9 prikazani su uzorci nakon tlačnog ispitivanja te pripadajući dijagrami "tlačna sila – skraćenje" iz kojih je vidljivo da se primjenom čelične cijevi mijenja oblik dijagrama u manje povoljan, odnosno sama apsorpcija se aktivira kod velike sile koja se deformiranjem cijevi ciklički mijenja.



Slika 7. Dijagram "tlačna sila – skraćenje" Al pjene



Slika 8. Dijagram "tlačna sila – skraćenje" čelične cijevi



Slika 9. Dijagram "tlačna sila – skraćenje" čelične cijevi s Al pjenom

4. ZAKLJUČAK

Dodavanjem čeličnih ojačala u kalup zajedno s prekursorom za upjenjavanje može se proizvesti ojačana aluminijska pjena. Time pjena prestaje biti izotropna, ali može preuzeti veća opterećenja u kritičnom smjeru.

Provedena ispitivanja pokazala su da se prikladnim izborom vrste, oblika, dimenzija i rasporeda ojačanja u aluminijskoj pjeni može povećati apsorbirana energija u smjeru ojačanja. Pri tome krivulja "tlačna sila – skraćenje" može zadržati povoljni oblik s izraženom granicom stlačivanja.

LITERATURA

[1] http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/364/1838/5.full.pdf+html

[2] Filetin T., Kramer I., Marić G., "Metalne pjene", Hrvatsko Društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2003.

[3] Kim S.Y., Hur B.Y., Kwon K.C., Cho S.H. , Lim C.Y., Yoo Y.M., Lee M.H., "Mechanical and sound absorption properties of closed cell Al foam by pot furnace method", International Conference on Cellular Metals and Metal Foaming Technology METFOAM 2003, Berlin

[4] Lebedev V.I., Komov V.I., Andreev D.A., "Ability of constructions from foamed aluminium to absorb different konds of energy", International Conference on Cellular Metals and Metal Foaming Technology METFOAM 2003, Berlin

[5] http://www.lib.ncsu.edu/theses/available/etd-11282004-014635/unrestricted/etd.pdf

[6] Hrabrić I., "Apsorpcija energije ojačanih aluminijskih pjena", diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.

[7] Keser M., "Tlačno ispitivanje ojačanih aluminijskih pjena", završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.

[8] Grilec K.; Marić G., Jakovljević S., Brkić S.; Prusac D., "Ponašanje aluminijskih pjena i različitih čeličnih cijevi pri tlačnom opterećenju", Zbornik radova = Proceedings. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, MATRIB 2009, pp. 86-91, (2009).

TRODIMENZIONALNI ISPIS ELEKTROAKTIVNIH POLIMERA

THREE-DIMENSIONAL PRINTING OF ELECTROACTIVE POLYMERS

Denis Prusac

Tehnička škola, Nikole Tesle 9C, 23000 Zadar, Hrvatska

Review paper / Pregledni rad

Sažetak

U radu su prikazana svojstva elektroaktivnih polimera koji su pogodni za trodimenzionalni ispis. Poznavanje mogućnosti i svojstava elektroaktivnih polimera pogodnih za trodimenzionalni ispis je neophodno za razvoj nove tehnologije. Na praktičnim primjerima izrađenih kompozita pokazane su mogućnosti izrade s obzirom na tipove elektroaktivnih polimera. Razvijanjem metoda i pristupa tehnologiji, otvara se mogućnost komercijalnog uključivanja i pojednostavljena implementacije novih materijala i proizvoda u granama robotike i medicine, kako bi ostvario i pospješio razvoj novih tehnologija.

Ključne riječi: *Elektroaktivni polimeri, 3D tiskanje, elastomeri, umjetni mišići, robotika, elektro aktuatori*

Abstract

This study deals with the properties of electroactive polimers suitable for 3-D printing. To know the possibilities and properties of electroactive polimers suitable for 3-D printing is indispensable for the development of new technology. Through the examples of these composites one can see the possibilities of making ones depending on the electroactive polimer types. By developing methods and technology approaches, a possibility of commercial involvement as well as simplified implementation of new materials and products in the field of robotics and medicine is being offered in order to realize and improve the development of new technologies.

Key words: *electroactive polimers, 3-D printing, elastomers, artificial muscles, robotics, electroactuators*

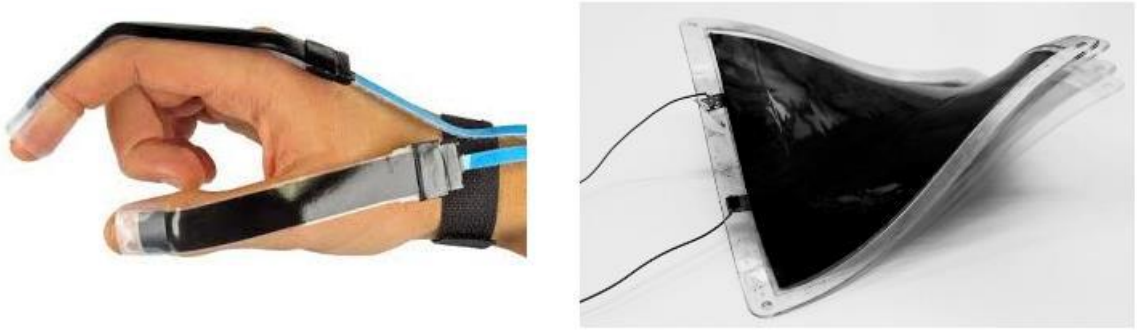
Corresponding author: Denis Prusac, dprusac1@gmail.com

1. UVOD

Razvoj tehnoloških grana u sektorima strojarstva i elektrotehnike stvara mogućnosti razvoja kombiniranih postupaka u svrhu pojednostavljenja izrade i komercijalizacije primjene pametnih – umjetnih materijala. Dosadašnjim dijelovanjem je bio obuhvaćen razvoj polimernih pametnih materijala u vidu razvoja fundamentalnih svojstava i karakteristika bez pristupa jednostavnoj tehnologičnosti izrade istih. Hiperprodukcija polimernih materijala i razvoj industrije recikliranja stvarat će višak sekundarne sirovine. Primjenom trodimenzionalnih višekomponentnih pisača, CAD/CAM tehnologija i programskom 3D strukturnom analizom potrebno je omogućiti proizvođaču da svoje proizvode prilagodi tehnološki, ekonomski i vremenski prihvatljivim postupcima. Kako bi se izbjegli povećani troškovi izrade kao izrada prototipa na obradnom stroju, izrade kalupa, izrade nultog komada, konstruktoru/proizvođaču se pruža mogućnost već u početnoj fazi konstruiranja/ideje izraditi složeni kompozitni materijal prema konceptu *aditivne proizvodnje (e. -additive manufacturing)*. Rad se bavi istraživanjem koje će utvrditi koji tipovi elektroaktivnih polimera su pogodni za ovakav vid trodimenzionalnog ispisa.

2. IZBOR PREMA KARAKTERISTIKAMA I SVOJSTVIMA

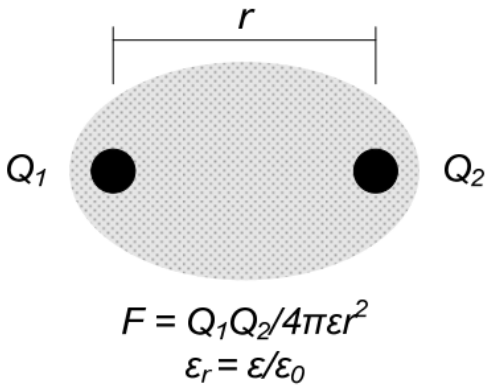
Postavljeni cilj je izraditi pouzdani i kompaktni proizvod od pametnih – umjetnih materijala, elektroaktivnih polimera, s kojim se može dinamički upravljati. U ovisnosti o konstrukcijskim zahtjevima definirati će se i specifična svojstva koja će predmetni materijal imati s obzirom na svoju funkciju. Elektroaktivni polimeri su polimeri koji iskazuju promjene svojstava pri djelovanju električnog polja. Najčešće primjene ovih materijala su u području aktuatora i senzorike. Rad se bavi područjem aktuatorske tehnike koja bi pronašla primjenu primarno u robotici i medicini. Slična istraživanja u ovom području započeta su kasnih 1990-tih. Analitičkim modelima trebalo bi utvrditi koji od vrsta elektroaktivnih polimera i tipa baznog polimera će biti optimalan u izradi proizvoda. Općenito, prema dosadašnjim iskustvima, naročito je zanimljivo područje elastomera i to onih koji su pogodni za višekratno oblikovanje, te kao takvi mogu komercijalizirati razvoj i primjenu „pametnih“ materijala (slika 1).



Slika 1. Primjeri aplikacije [1]

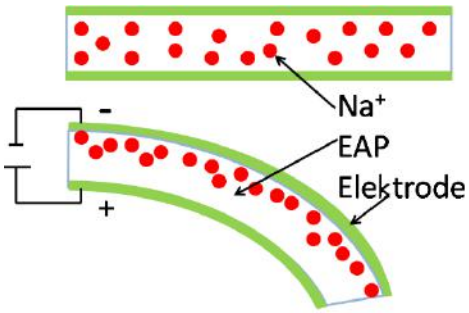
3. TRODIMENZIONALNI ISPIS DIELEKTRIČKIH ELEKTROAKTIVNIH POLIMERA

Ovaj tip polimera dijelimo na dvije osnovne skupine. Primjer prve skupine je dielektrični elastomerski aktuatori (DEA, slika 2), koji pretvaraju električnu energiju u mehanički rad koristeći izrazito visoke napone aktivacije (> 10 V / μm). Krajnja ideja je ispitivanje mogućnosti kvalitetne primjene izrade specifičnih biometrija u medicini, te alata i pomagala u robotici.



Slika 2. DEA polimeri [2]

Drugu skupinu elektroaktivnih polimera čini ionski elektroaktivni polimeri čije je aktiviranje uzrokovano pomicanjem iona unutar polimera. Kao ogledni primjer uzet je ionski metalno kompozitni polimer (IPMC, slika 3). Pri relativno niskom ulaznom naponu (1-3V) mogu stvoriti izrazito velik raspon pokreta savijanja. Pod naponom ovaj se polimer elastično deformira uz uvjet održanja vlažnosti u suhim uvjetima. Upravo ova svojstva pobude niskim naponom definiraju ovaj materijal kao izrazito pogodan za koncept umjetnog mišića u grani robotike i medicinske implantacije, [3].



Slika 3. IPMC polimeri [3]

Također, ovi materijali imaju i mogućnost djelovanja kao senzor, što je za ovaj rad od sekundarnog značaja.

4. PRIMJENA IPMC

Proizvodnja i nastajanje jednog IPMC polimera počinje odabirom odgovarajućeg ionskog materijala. Najčešće se ovakvi polimerni materijali kemijski sastoje od fiksne kovalentne ionske skupine, [4].

Trenutno najviše dostupni materijali za proizvodnju IPMC polimera su:

- Perforirani alkeni s kratkim lancima, koji su prekinuti s ionskim skupinama, najčešće SO3- ili COO-
- Polimeri temeljeni na stirenu (divinilbenzenu) u kojima su ionske skupine zamijenjene s fenilnim prstenovima, s učvršćenim dušikovim atomom u ionskoj skupini. Ovakvi polimeri su visoko umreženi i vrlo kruti.

Pripreme za proizvodnju ovakvih polimer-metalnih kompozita zahtjevaju opsežne laboratorijske zahvate.

Na slici 4 prikazane su neke primjene IPMC u industriji i medicini, [5].

a) biometrička robotska riba b) dijafragma mikropumpe c) glazbeni instrument

Slika 4. Primjeri primjene IPMC polimera [5]

Na slici 5 prikazani su neki proizvodi koji će se i dalje razvijati u bliskoj budućnosti.

a) rukavica s podatcima b) IPMC srce c) krila napravljena od IPMC

Slika 5. Proizvodi u razvoju od IPMC polimera [5]

5. ZAKLJUČAK

Trodimenzionalni ispis postaje sveprisutna tehnologija u komercijalnim, znanstvenim, obrazovnim i amaterskim sektorima. Upravo benefit aditivnih postupaka bez uključivanja dodatnih sudionika u proizvodnji omogućava hiperrazvoj proizvoda i područja primjena, te potiče daljnji razvoj znanosti. Uvidom u analitičke metode i smjernice izbora materijala i tehnologija, kod pojedinca se šire vidici potencijalnih područja primjena, njihovih mogućnosti, ali i ukazuje na potrebe i potencijalne ključne probleme u početnoj fazi konstruiranja proizvoda. U ovom su radu naznačena svojstva materijala koje su od utjecaja na izbor. S obzirom na veliki broj utjecajnih veličina i njihovo međudjelovanje, a koristeći računalom podržane alate s velikom točnošću se mogu simulirati dinamička svojstva. Na taj način u najkraćem mogućem roku i uz minimalna financijska ulaganja u eksperimentalnoj ili prototipskoj fazi bit će omogućena izrada pouzdanih integralnih funkcionalnih proizvoda u pojedinačoj proizvodnji.

LITERATURA

[1] http://www.iaacblog.com/programs/sound-to-polymer/

[2] Yoseph Bar-Cohen, *Artificial Muscles using Electroactive Polymers (EAP): Capabilities, Challenges and Potential,* Materials Research Society, 1999 Fall Symposium on Electroactive Polymers USA.

[3] Soon-Gie Lee, Hoon-Cheol Park, Surya D. Pandita, and Youngtai Yoo, *Performance Improvement of IPMC (Ionic Polymer Metal Composites) for a Flapping Actuator,*International Journal of Control, Automation, and Systems, vol. 4, no. 6, pp. 748-755, December 2006.

[4] Kim, K. J. and M. Shahinpoor, (2002). A Novel Method of Manufacturing Three- Dimensional Ionic Polymer-Metal Composites (IPMC's) Biomimetic Sensors, Actuators and Artificial Muscle, Polymer, Vol. 43/3, pp.797-802.

[5] Shahinpoor, M., and K. J. Kim, (2004). Ionic Polymer-Metal Composites – III. Modeling and Simulation As Biomimetic Sensors, Actuators, Transducers and Artificial Muscles (Review Paper), *Smart Materials and Structures Int. J*., Institute of Physics (IOP) Publication, Philadelphia, PA., USA, vol 13, No. 4, pp. 1362-1388.

UPORABA MEĐUSPREMNIKA ZA PRIJENOS SLIKOVNIH INFORMACIJA I PROMJENE U VRIJEDNOSTIMA BOJA

USING CLIPBOARD FOR IMAGE TRANSFER AND CHANGES IN COLOUR VALUES

Ivan Pučić, Nikola Mrvac, Mile Matijević

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

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

Interpretacija slikovne informacije u računalnim sustavima izravno ovisi o građi operativnog sustava, korištenim programima i međusobnom usklađenošću svih alata. Upotreba međuspremnika za prijenos slikovnih informacija između grafičkih programa dovodi do prilagodbe vrijednosti boja iz okoline početnog programa u okolinu odredišnog. Ovaj rad bavi se vizualnim istraživanjem koliko su nastale promjene informacija uočljive prosječnom promatraču. Za istraživanje su korištene fotografije specifičnih motiva naglašenih kolorita, sa namjerom utvrđivanja u kojem tonskom području su promjene najuočljivije za različite kombinacije grafičkih programa. Samo istraživanje izvršeno je na Microsoft Windows operativnom sustavu i korišteni su grafički programi Adobe Photoshop, Adobe Illustrator, Adobe Indesign, Corel Draw te Corel Photopaint. Zbog nekompatibilnosti pojedinih alata nije bilo moguće istražiti sve smjerove prijenosa podataka. Ustanovljeno je da su promjene najuočljivije u motivima ljudskog lica i motivima sa puno detalja poput šume i mora sa jačim bojama nego kod npr. zimskih motiva koji sadrže manje informacija o boji. Razlike je nateže uočiti kod uzoraka sa dominantnom crvenom bojom.

Ključne riječi: *međuspremnik, promjene boja, operativni sustav, grafički alati*

Abstract

Interpretation of image data in computer systems directly depends on the build of operative system, used software and the compatibility of all the parts. Use of clipboard for image transfer between graphic programs leads to the adjustment of colour values from home colour system into destination colour system. This paper researches the visual changes in colour information as viewed by average viewer. Photographs with specific motifs and accented colours were used for this research. Purpose is to determine in which tonal area the changes are most noticable and for which graphic software combination. The research was conducted on Microsoft Windows operative system and prepress software Adobe Photoshop, Adobe Illustrator, Adobe Indesign, Corel Draw and Corel Photopaint. It wasn't possible to test all conversion possibilities due to the incompatibility of certain tools. It was determined that the changes are most noticable in motifs of human face and high detail motifs such as forests and sea with stronger colours. It is

Corresponding author: Ivan Pučić, ivan.pucic@grf.hr

harder to detect changes in winter motifs that posess less colour information. It was hardest to view the differences in samples with dominant red colour.

***Keywords**: Keywords, Beneath Abstract, Cambria, Italic 11 Pt.*

1. UVOD

Slika kao medij, važan je način prenošenja informacija. Slikovna informacija može predati željenu poruku puno brže i učinkovitije od tekstualne poruke. Stoga je bitno da pri izradi znamo kako će se naša poruka prenijeti kroz naš operativni sustav i grafičke alate i kako će ta ista informacija izgledati kada je predamo dalje ili obliku otiska ili kao elektronički zapis. Danas je tendencija da se informacije pripremaju u općenitom obliku, a tek na kraju formiraju za određeni medij[1]. Indirektni prijenos podataka između raznih sustava i grafičkih alata ne mijenja vrijednosti unutar same slikovne informacije. Direktni prijenos informacija iz jednog grafičkog alata u drugi uključuje upotrebu međuspremnika operativnog sustava kao poveznice dva grafička alata. To znači da polazni grafički alat u međuspremnik stavlja podatke koje završni program preuzima iz međuspremnika. U idealnim uvjetima prenešeni oblik informacije bio bi potpuno identičan, zato jer bi standardi po kojima grafički alati bili potpuno isti te bi svaka informacija bila prenešena potpuno ista kao i originalna. U realnim uvjetima informacija se prilikom preuzimanja iz međuspremnika prilagođava završnom grafičkom alatu, te dolazi do promjena u obliku informacije. Tekstualni podaci mogu izgubiti formatiranja[2], vektorski podaci mogu promjeniti oblik, a slikovni podaci mijenjaju boju. U ovom radu proučava se razina promjene slikovne informacije na slikama različitih motiva prenešenim između različitih grafičkih alata pomoću međuspremnika. Ovisno o zahtjevnosti informacije koju želimo predati promjena vrijednosti boje može biti odlučujuća o kvaliteti predane informacije.

1.1 Međuspremnik

Kao dio operativnog sustava koristi se za privremeno spremanje podataka u virtualni prostor i za prijenos podataka između jednog ili više programa. dokument može biti u bilo kojem tzv. clipboard formatu [3], navedenim u tablici 1. Postoji više grupa zapisa poput standardnih (definiranih u samom operativnom sustavu), registriranih (zapisi proizvođača programa napravljeni za kvalitetniji prijenos podataka) i privatnih (samo za upotrebu unutar samog programa).

Tablica 1: Prikaz dijela formata za prijenos slikovnih informacija u operativnom sustavu Microsoft Windows

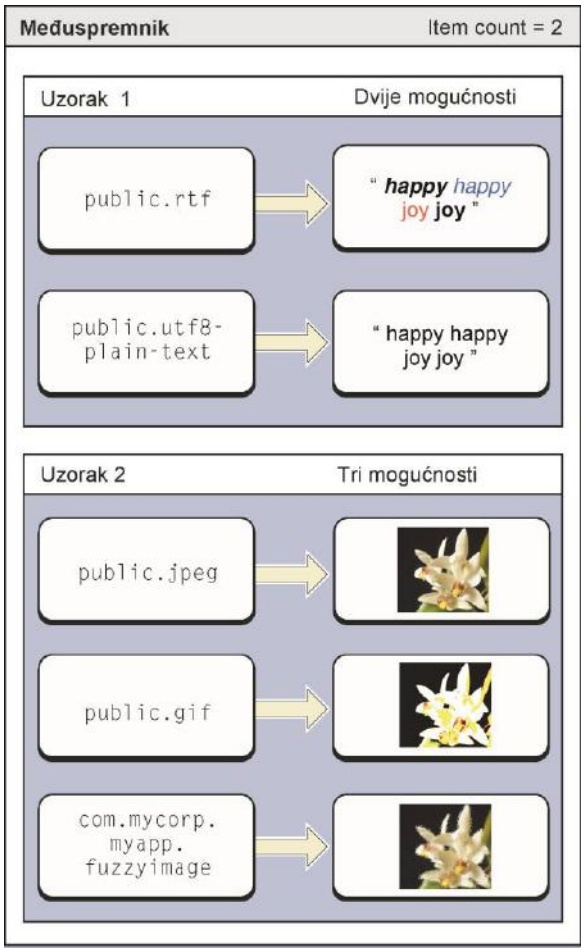
Konstanta/vrijednost	Opis
CF_DIB 8	Memorijski objekt koji sadrži BITMAPINFO strukturu, nakon koje slijede bitovi slike.
CF_DIBV5 17	Memorijski objekt koji sadrži BITMAPV5HEADER nakon koje slijede podaci o modelu boja slike i bitovi slike.
CF_DSPBITMAP 0x0082	Format zapisa slike povezan s privatnim formatom.
CF_DSPENHMETAFILE 0x008E	Unaprijeđeni metafile format povezan s privatnim formatima.
CF_DSPMETAFILEPICT 0x0083	Metafile slikovni format povezan s privatnim formatom.
CF_METAFILEPICT 3	Veza s metafile slikovnim formatom po definiciji METAFILEPICT strukture.
CF_PALETTE 9	Veza s paletama boja. Svaki puta kad program u međuspremnik smjesti podatke koji ovise ili sadrže paletu boja, trebao bi staviti i tu paletu u međuspremnik. Ako međuspremnik koristi podatke u CF_PALETTE (logičkoj paleti boja), program bi trebao usporediti podatke u međuspremniku s logičkom paletom.
CF_TIFF 6	Tagged-image file format. TIFF slikovni zapis.

Međuspremnik ima više uloga[2]:

- najuočljivija je kopiraj-zalijepi, kod koje se podaci odaberu u jednom programu i prenose u isti ili drugi program

- opcija "drag and drop". Odabirom podataka i njihovim vučenjem podaci se automatski prebacuju u međuspremnik. Ako operacija završi s ispuštanjem u odgovarajućem programu koji ih može preuzeti, program uzima podatke iz međuspremnika

- ako se koristi usluga prijevoda, program uzima podatke koje treba obraditi i obrađuje ih u međuspremniku. Obrađeni podaci spremaju se u međuspremnik.



Slika 2 Slika predstavlja mogućnost različite interpretacije istih podataka

2. EKPERIMENTALNI DIO

Za eksperiment su odabrano 6 motiva sa jednom dominantnom bojom i jedan motiv ljudskog lica. S uzorcima je otisnut i kalibracijski klin koji je upotrebljen za odabir uzoraka. Sa namjerom pojednostavljenja ispitivanja svi uzorci sa izmjerenom ΔE manjom od 0,4 spojeni su u pojedninačne grupe. U tablici 1 to su grupe 2 i 4. Sve postavke operativnog sustava i korištenih alata ostavljene su na tvorničkim postavkama, što podrazumijeva da nisu mijenjane postavke boja i kao zapis je korišten tif (tagged image format) bez profila za definiciju boja.

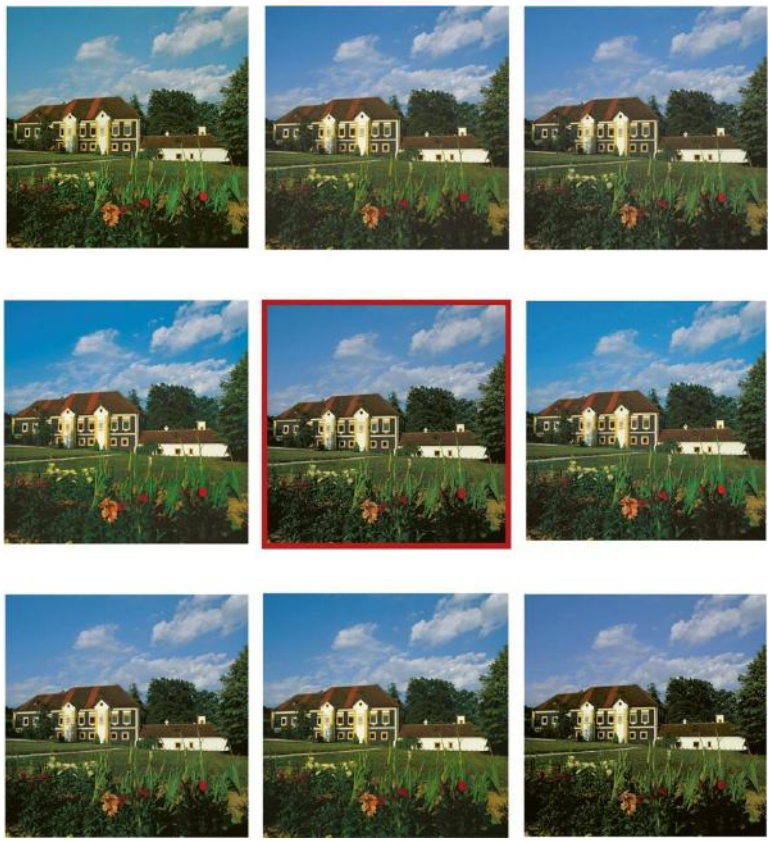
Tablica 2: Prikaz grupa odabranih za vizualno ispitivanje na osnovi srednje ΔE2000 vrijednosti izmjerene za svaki uzorak

Redni broj uzorka	Smjer prijenosa	ΔE2000

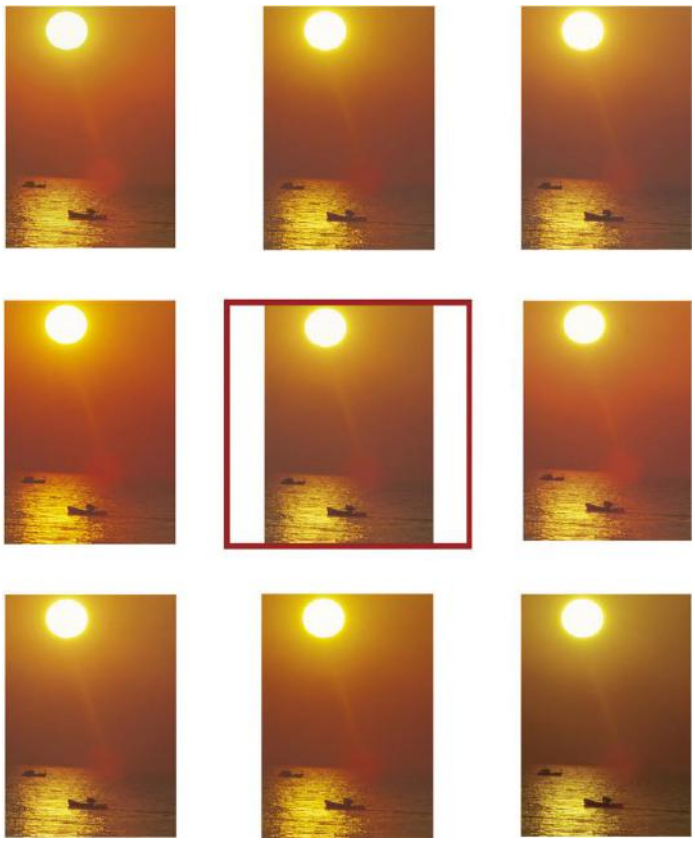
1	Photoshop u Illustrator	2,8129631316
2	Photoshop u Indesign	5,5137308077
	Illustrator u Corel Draw	5,4927144588
	Photoshop u Corel Draw	5,4941775513
3	Photopaint u Photoshop	5,0413339848
4	Photopaint u Indesign	1,3076295800
	Illustrator u Photoshop	1,5758191581
	Illustrator u Indesign	1,2610539971
5	Corel Draw u Photoshop	4,2235323054
6	Corel Draw u Indesign	5,7794304514
7	Corel Draw u Illustrator	5,9392373658
8	Photoshop u Photopaint	5,2327743585

Vizualno ispitivanje rađeno je na bazi 8 grupa uzoraka i skupinom od 18 ispitanika. Ispitanici su prošli Ishihara test vida. Ispitivanje će se provesti u standardnim uvjetima osvjetljenja.

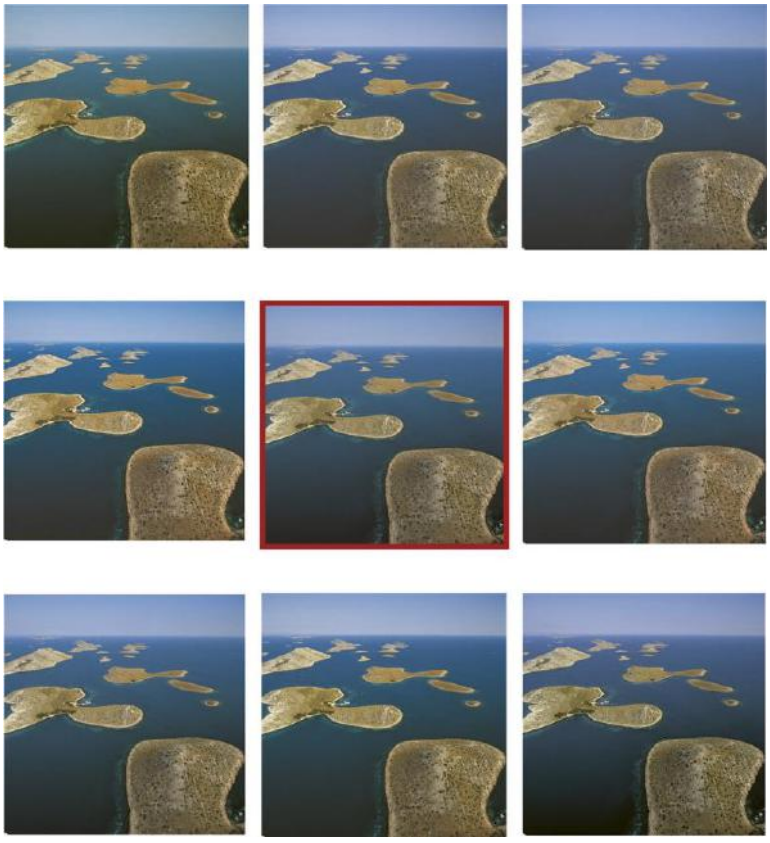
Za otiskivanje uzoraka korišten je 250 g/m^2 papir za umjetnički tisak Magno Satin proizvođača Sappi. Papir je prije provedbe procesa tiska bio u istoj prostoriji 48 sati, uz propisane standardne uvjete (23°C temperatura i relativna vlaga od 55%).



Slika 2 Motiv broj 1 i njegove reprodukcije. Original se nalazi u sredini, okružen crvenim rubom.



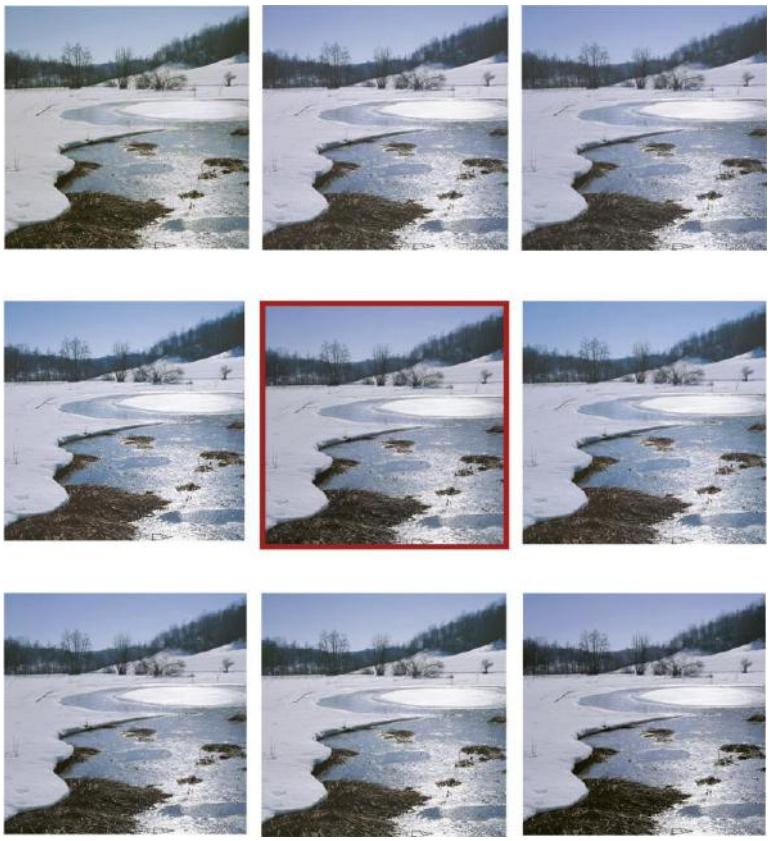
Slika 3 Motiv broj 2 i njegove reprodukcije. Original se nalazi u sredini, okružen crvenim rubom.



Slika 4 Motiv broj 3 i njegove reprodukcije. Original se nalazi u sredini, okružen crvenim rubom.

Slika 5 Motiv broj 4 i njegove reprodukcije. Original se nalazi u sredini, okružen crvenim rubom.

Slika 6 Motiv broj 5 i njegove reprodukcije. Original se nalazi u sredini, okružen crvenim rubom.



Slika 7 Motiv broj 6 i njegove reprodukcije. Original se nalazi u sredini, okružen crvenim rubom.

Slika 8 Motiv broj 7 i njegove reprodukcije.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Iz dostupnih uzoraka vidljivo je da se reprodukcije mogu podijeliti u dvije grupe. Prva je smanjenog kontrasta i manje zasićenosti boja, a druga je zasićenija od originala.

Tablica 2 Prikaz uzorka koji je određen kao najbliži originalu

MOTIV	Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3	Uzorak 4	Uzorak 5	Uzorak 6	Uzorak 7	Uzorak 8
Motiv 1	5	1		9				1
Motiv 2	6			12				
Motiv 3	7	3		1	8			
Motiv 4	6	1		2	5			3
Motiv 5	5			3	6	3		
Motiv 6	4	2		7				4
Motiv 7	10			6				2
UKUPNO	**44**	**7**		**40**	**19**	**3**		**10**

Najsličniji originalu bili su Uzorak 1 (Adobe Photoshop u Adobe Illustrator) i Uzorak 4 (Corel Photopaint u Adobe Indesign; Adobe Illustrator u AdobePhotoshop; Adobe Illustrator u Adobe Indesign). Problem sa ocjenjivanjem fotografije je što ih možemo ocijeniti kao plavije, crvenije, žuće, tamnije, svjetlije i sl. Isto tako svaka fotografija uspješno vrši svoju namjenu. Ona prenosi informaciju o događaju.

Dok je kod vizualne ocjene testnih klinova situacija jasna, vizualna procjena fotografije mnogo je složenija. Fotografije se naočigled mogu ocijeniti kao tamnije, svjetlije, plavije, zelenije, žuće, crvenije, ali vizualno sve ispunjavaju svoju svrhu. One prenose informaciju o nekom mjestu, događaju, osobi i sl.

Tablica 3 Prikaz uzorka koji je određen kao najrazličitiji od originala

MOTIV	Uzorak 1	Uzorak 2	Uzorak 3	Uzorak 4	Uzorak 5	Uzorak 6	Uzorak 7	Uzorak 8
Motiv 1		3	4				6	
Motiv 2		5					10	
Motiv 3			7			3		
Motiv 4			13				3	1
Motiv 5			9			1		4
Motiv 6			10				4	3
Motiv 7		4	12		2			
UKUPNO		**12**	**55**		**2**	**4**	**23**	**8**

Kao najrazličitiji od originala je odabran uzorak 4 (Photopaint u Photoshop),

Ispitanici su uzorke bliske originalu odredili najbrže. Najteže je bilo poredati uzorke najrazličitije od originala. Kvalitetu same reprodukcije teško je odrediti zbog međusobnog utjecaja svih elemanata slike na percepciju.

4. Zaključak

Upotreba međuspremnika za prijenos podataka između različitih alata je uobičajeni postupak. Uz sve prilagodbe koje se mogu desiti pri prijenosu to je najbrži način. Prilagodbe vektorskih i tekstualnih podataka relativno su lako uočljive, pa je moguće odlučiti o kvaliteti informacija i priladogiti je potrebama. Slikovni elementi prilikom prijenosa doživljavaju skrivenije promjene koje je teško uočiti. Za većinu namjena gdje kvaliteta same reprodukcije nije jako bitna te je promjene moguće zanemariti. Grafička industrija se oslanja na profile boja sa definiranim prostorima boja što se korištenjem međuspremnika zanemaruje te nije moguće utjecati na promjene boje.

Ovo ispitivanje pokazalo je da promjene u vrijednostima boje postoje i da se lakše uočavaju na motivima poput ljudskog lica, morskih i šumskih motiva. To su motivi gdje postoji više detalja sa upotrebljenim širim rasponom boja. Najteže je uočena razlika kod motiva sa dominantnom crvenom bojom i zimskih motiva sa manjim rasponom boja.

Iako uobičajen u svakodnevnom i profesionalnom životu, upotreba međuspremnika za prijenos slikovnih informacija u profesionalnom radu nije preporučljiva zbog nemogućnosti kontrole prijenosa informacija o boji.

REFERENCES

[1] H. Kipphan, Handbook of print media : technologies and production methods. Berlin ;;New York: Springer, 2001.

[2] 'Pasteboard Programming Guide: Introduction', MAc OS X Developer library. [Online]. Available: http://developer.apple.com/library/mac/#documentation/cocoa/Conceptual/PasteboardGuide106/Introduction/Introduction.html#//apple_ref/doc/uid/TP40008100-SW1. [Accessed: 11-Nov-2011].

[3] B. E. Schefrin and J. S. Werner, 'Age-related changes in the color appearance of broadband surfaces', Color Res. Appl., vol. 18, no. 6, pp. 380–389, 1993.

AKTIVNA I INTELIGENTNA AMBALAŽA ZA PAKIRANJE HRANE

ACTIVE AND INTELLIGENT FOOD PACKAGING

Daniel Pugar, **Tatjana Haramina**

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

Review paper / Pregledni rad

Sažetak

Razvoj ambalaže za pakiranje hrane usmjeren je na poboljšanje kvalitete i sigurnosti. Bakterije, plijesni i gljivice organizmi su koji se razvijaju u hrani, a štetni su za zdravlje krajnjeg korisnika. Kako bi se spriječio razvoj mikroba tijekom transporta i skladištenja hrane, i osigurala kvaliteta proizvoda, zadnjh godina razvijaju se novi materijali za pakiranje hrane. Posebna pažnja usmjerena je na ugradnju nanočestica sa antimikrobnim djelovanjem u ambalažu načinjenu od polimernih materijala. Takva aktivna ambalaža predstavlja novi oblik pakiranja, čiji je osnovni cilj produljenje roka valjanosti hrane, pri čemu se zadržavaju nutricionističke vrijednosti i osigurava mikrobiološka sigurnost. Aktivna ambalaža reagira na promjene u proizvodu i samostalno utječe na njih. S druge strane, inteligentna ambalaža posjeduje indikatore na svojoj površini koji mogu osjetiti promjene unutar pakiranja, te informirati korisnika o tim promjenama, ali ne smije mijenjati osobine ambalaže. I aktivna i inteligentna ambalaža imaju mnoge prednosti u odnosu na tradicionalna pakiranja, stoga se očekuje njihov daljnji razvoj i sve veća primjena. U ovom radu opisane su aktivna i inteligentna ambalaža, njihova svojstva i područja primjene, te su dani odgovori na neka od najvažnijih pitanja vezanih uz nanočestice u polimernoj ambalaži za pakiranje hrane.

Ključne riječi: *aktivna ambalaža, inteligentna ambalaža, nanočestice, antimikrobno djelovanje.*

Abstract

Advances in food packaging are oriented to improve quality and safety. Bacteria, mold and fungus are organisms occurring in food, that are harmful to the health of the end user. Recently, new polymeric materials for food packaging are developed, to prevent microbial growth during food transport and storage, and to ensure product quality. Considerable attention is directed to the incorporation of nanoparticles with antimicrobial activity into polymer based food packaging materials. This is a new form of active packaging, whose main objective is extension of food life, while maintaining nutritional value and ensuring microbiological safety. Active packaging responds to changes in the product and independently affects them. On the other hand, intelligent packaging has indicators on its surface that can sense changes inside the packaging and inform users about these changes, but may not modify properties of packaging. Both the active and the intelligent packaging have many advantages compared to traditional packaging; therefore, the further development and wider application are expected. This paper describes active and intelligent packaging, their properties and application areas, and gives answers to some of the major issues related to nanoparticles in a polymer based food packaging.

Keywords*: active packaging, intelligent packaging, nanoparticles, antimicrobial activity.*

Corresponding author: Daniel Pugar, daniel.pugar@fsb.hr

1. UVOD

Snažan razvoj nanotehnologije rezultirao je velikom primjenom nanočestica, kako u znanstvenoj zajednici, tako i u svakodnevnom društvu. Nanočestice imaju veoma široku primjenu u različitim granama znanosti i tehnologije, od elektronike do modernih medicinskih tretmana [1]. U prehrambenoj industriji, trenutno najvažniju primjenu imaju upravo polimerni materijali s dodatkom čestica, čije su dimenzije 100 nanometara (nm) ili manje [2]. Naglasak je stavljen na materijale koji su u direktnom kontaktu s hranom, i koji poboljšavaju svojstva ambalaže (elastičnost polimerne matrice, barijerna svojstva, postojanost na vlagu i temperaturu), na aktivne materijale, na inteligentne nanosenzore koji prate i izvještavaju stanje hrane, te na biorazgradive polimerne nanokompozite [1]. Takvi materijali se često koriste zbog svojih odličnih antimikrobnih i antibakterijskih svojstava, a najčešće se mogu naći u različitim proizvodima za pakiranje hrane, koji svojim djelovanjem produljuju rok trajanja hrane, te poboljšavaju njenu kvalitetu i sigurnost.

Rok trajanja nekog proizvoda ovisi o prirodi samog proizvoda i o vanjskim čimbenicima. Osnovna svrha ambalaže je zaštititi proizvod od kisika, vodene pare, UV zračenja, te kemijske i mikrobiološke kontaminacije. Upotreba aktivne i inteligentne ambalaže može produljiti rok trajanja i kvalitetu proizvoda. Aktivni sustavi pakiranja se uspješno koriste kako bi se povećao rok trajanja hrane i zadovoljila potreba potrošača u pogledu pružanja visoko kvalitetnog proizvoda koji je svjež i siguran. Nadalje, potrošači u industrijaliziranim zemljama žele se osigurati sa sezonskim proizvodima cijele godine, za što im je potrebno dugotrajno skladištenje. Za razliku od tradicionalnih ambalaža, koje moraju biti potpuno inertne, aktivna ambalaža je u interakciji sa sadržajem i okolinom. Inteligentna ambalaža predstavlja još napredniju vrsta ambalaže. Takva ambalaža ima sposobnost praćenja stanja pakirane hrane ili njenog okoliša, pružajući informacije o različitim čimbenicima tijekom prijevoza i skladištenja [3]. I aktivna, i inteligentna ambalaža rezultat su razvoja polimerne nanotehnologije.

2. POLIMERNA NANOTEHNOLOGIJA

Istraživanje i razvoj polimera s dodatkom punila u obliku nanočestica ili čak nano-uređaja kod kojih barem jedna dimenzija ne prelazi 100 nm zahtijeva interdisciplinarni pristup. Zadnjih desetljeća polimernom nanotehnologijom bave se mnogi znanstvenici, uglavnom fizičari, kemičari, strojari i biolozi. Veliki potencijal ove nove tehnologije pokrenuo je snažnu industrijsku aktivnost u području konstrukcije, proizvodnje, prerade i primjene nanostrukturiranih materijala visoke kvalitete [4,5,6]. Razvoj polimernih materijala poboljšao je svojstva poput čvrstoće, krutosti, i fleksibilnost [4]. Pored mehaničkih i toplinskih svojstava, razvoj je također usmjeren na poboljšavanje barijernih svojstava na kisik i ugljikov dioksid, UV zračenje, ali i antimikrobno djelovanje.

Općenito, napredak je postignut u tri područja:

- poboljšana pakiranja, gdje nanočestice u polimernoj matrici poboljšavaju fleksibilnost polimerne matrice, barijerna svojstva, te postojanost na vlagu i temperaturu;
- aktivna pakiranja, gdje postoji interakcija pakiranja s hranom (npr. antimikrobne čestice)

- inteligentna pakiranja, gdje nanouređaji implementirani u polimernu matricu mogu pratiti stanje hrane, a okolina zapakirane hrane može zaštititi proizvođača i potrošača od zlonamjerne imitacije [4].

3. POLIMERNI NANOKOMPOZITI

Polimerni nanokompoziti materijali su koji kombiniraju prednosti različitih materijala, metalnih oksida i polimera. To nisu jednostavne fizičke smjese, već su to kompleksni materijali koji se sastoje od organske i anorganske komponente blisko izmiješane. Stupanj homogenosti (obično na nanometarskoj skali) i disperziranosti čestica definiraju svojstva čvrstih nanokompozita [7].

3.1. Polimerna matrica

Dodaci polimerima mogu uvelike utjecati na njihovu strukturu i svojstva. Neki dodaci koji se dodaju u ambalažu su punila, sredstva protiv magljenja, antistatici, stabilizatori, lubrikanati, omekšavala i dr., a u primjeni su već više desetljeća. Međutim dodavanje nanočestica može oslabiti mehanička, barijerna, optička svojstva, zavarljivost, adhezijska svojstva, kao i mogućnost tiskanja slika i teksta na površinu materijala. Istovremeno, uobičajeni dodaci mogu izmijeniti konformaciju makromolekula, čime mogu utjecati na difuziju nanočestica kroz polimernu matricu, i time oslabiti njihov učinak [1].

Struktura polimera u polimernoj matrici ima snažan utjecaj na efikasnost aktivne i inteligentne ambalaže. Poznato je da starenje polimera i UV zračenje utječe na strukturu polimera, čime obično dolazi ili do umrežavanja ili do skraćivanja lanaca i oksidacije. Ove promjene značajno utječu na mehanička svojstva, ali i na difuziju kroz materijal [1]. Polimeri koji se najčešće koriste za izradu fleksibilne ambalaže su poliolefini (polipropilen i različite vrste polietilena), poli(etilen-tereftalat), polistiren i poli(vinl-klorid), kopolimer etilena i vinil alkohola, a nekima od njih već su uspješno dodavane nanočestice [1].

3.2. Nanočestice u polimernoj matrici

Većina novih polimernih materijala za pakiranje hrane sadrži nanočestice. Nanočestice su izrazito malih dimenzija, od 2-100 nm promjera. Imaju široku primjenu u različitim granama industrije i zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava (veličina, oblik, sastav, struktura) imaju veliku važnost.

Postoji veliki izbor nanočestica koje se danas dodaju u polimernu matricu (tablica 1), no međutim, nisu sve dopuštene u prehrambenoj industriji. Na primjer, kod polimerne ambalaže s antimikrobnim djelovanjem najčešće korištene nanočestice su metalne nanočestice (srebra, zlata i cinka), nanomaterijali metalnih oksida (titan dioksid (TiO_2), cink oksid (ZnO), silicij oksida (SiO_2) i magnezijev oksid (MgO)), te ugljikove nanocjevčice. Ove čestice djeluju pri izravnom kontaktu, ali isto tako mogu polako migrirati i reagirati sa hranom [4]. Postoji veliki broj različitih metoda za proizvodnju nanočestica različitog kemijskog sastava, veličine i oblika.

Tablica 1. Popis najčešće korištenih nanočestica u polimernim materijalima [1]

Nanoparticles	Diameter	Nanoparticles	Diameter	Nanoparticles	Diameter
Ag	1.5-350 um	**Eu_2O_3**	30-58 nm	**Pr_6O_{11}**	15-30 nm
Al	18 or 80 nm	**Fe**	25-250 nm	**Si**	30-70 nm
Au	50-150 nm	**Gd_2O_3**	15-80 nm	**SiO_2**	15-80 nm
B_2O_3	40-80 nm	**In_2O_3**	30-50 nm	**Sm_2O_3**	15-55 nm
$BaSO_4$	1-5 um	**$In(OH)_3$**	20-70 nm	**SnO_2**	45-60 nm
C	3-400 nm	**La_2O_3**	15-30 nm	**$SrTiO_3$**	100 nm
CeO_2	15-105 nm	**$Li_4Ti_5O_{12}$**	20-60 nm	**Ti**	30-50 nm
Co	28 nm	**MgO**	20-100 nm	**W**	50 nm
Cr	50 nm	**$Mg(OH)_2$**	15 nm	**Y_2O_3**	20-40 nm
Cu	25-500 nm	**Mn_2O_3**	30-60 nm	**YbF_3**	40-80 nm
Dy_2O_3	30 or 55 nm	**Mo**	70 nm	**Zn**	80-130 nm
Er_2O_3	20-53 nm	**Ni**	20-50 nm	**ZrC**	30-60 nm

Procjenjuje se da su nanočestice srebra najviše komercijalizirane od svih vrsta. Osim toga, najčešće korišteni nanokompoziti za pakiranje hrane, sadrže upravo nanočestice srebra, zbog svojstava ionskog srebra (jake toksičnosti i antimikrobnog djelovanja) i svojstava metalnog srebra (visoke temperaturne postojanosti i niske isparljivosti) [1].

Tržište ambalaže je veoma rašireno stoga predstavlja jedno od glavnih područja primjene nanočestica. Poznato je da nanočestice dodane u ambalažu omogućuju fleksibilnost i funkcionalnost proizvoda, te dulji životni vijek proizvoda zbog poboljšanih barijernih svojstava, apsorpcije neželjenih spojeva i UV zračenja. Općenito, nanotehnologija je unijela mnoge promjene u ambalažnu industriju zbog dobrih barijernih svojstava, funkcionalnih svojstava ugrađenih aktivnih spojeva, te informacija dobivenih od nanosenzora.

Materijali dobrih barijernih svojstava moraju ispunjavati neke određene uvjete. Takvi materijali trebaju štititi hranu od prljavštine, prašine, kisika, svijetla, patogenih organizama (bakterije, plijesni, gljivice), vlage i mnogih drugih opasnih tvari [8]. Osim toga, svi ti materijali moraju biti sigurni u uvjetima uporabe za koje su predviđeni. Također moraju biti jeftini, lagani, pogodni za višekratnu upotrebu, inertni tijekom prijevoza i skladištenja, otporni na mehanička opterećenja, te u stanju izdržati uvjete za proizvodnju hrane i punjenje [8].

Kritični parametri za razvoj i korištenje materijala za pakiranje hrane su migracije i propusnost. Propusnost ovisi o mnogim parametrima koji su u međusobnoj povezanosti, kao što su: polarnost, struktura polimernih bočnih lanaca, prisutnost vodikove veze, molekularna masa, polidisperznost, umreženost, stupanj kristaličnosti, postupci

proizvodnje [1]. Potpunu propusnost ne može postići ni jedan postojeći materijal, no to nije uvijek nedostatak - na primjer, kod pakiranja voća i povrća potpuna nepropusnost je prednost. Isto tako, polimerni materijali za gazirana pića moraju imati visoku nepropusnost za kisik i ugljični dioksid, u cilju očuvanja pića. Prisutnost mikroorganizama može utjecati na propusnost materijala ambalaže. Propusnost se može postići korištenjem višeslojnih folija kojima se mogu osigurati prihvatljiva svojstva plinske nepropusnosti. Međutim, takvi materijali zahtijevaju visoke troškove proizvodnje, te upotrebu dodatnih aditiva i ljepila što narušava njihovu sigurnost i kasnije recikliranje [8]. Iz tog razloga moguće je zaključiti da će jednoslojni materijali imati puno veću važnost u razvoju ambalaže za pakiranje hrane. Upravo su polimerni nanokompoziti najnoviji materijali koji su razvijeni kao rješenje gore navedenih problema vezanih uz propusnost.

4. POLIMERNA AMBALAŽA SA DODATKOM NANOČESTICA

Najrasprostranjenija primjena polimernih nanokompozita je upravo u području pakiranja. Općenito, ambalaža za pakiranje hrane može se podijeliti u tri osnovne skupine:

- Pasivna ambalaža (tradicionalan način pakiranja hrane)
- Aktivna ambalaža (ambalaža aktivno reagira na unutarnje i vanjske promjene okoline; na primjer, materijal može apsorbirati kisik i na taj način povećati vijek trajanja ambalaže)
- Inteligentna ambalaža (inovativni materijali prilagođeni korisnicima)

Tradicionalni sustavi pakiranja se polako istiskuju iz upotrebe jer ne daju potrošačima, ni proizvođačima nikakve informacije o kvaliteti prehrambenih proizvoda [9].

Zadnjih godina sve više se spominju termini aktivna i inteligentna ambalaža. Ti pojmovi se odnose na nove oblike pakiranja kojima je primarni cilj poboljšanje kvalitete upakiranih proizvoda. Takva ambalaža omogućuje bolju komunikaciju s kupcem, produljuje rok trajanja proizvoda, te ukazuje na promjene kod proizvoda [10].

4.1. Aktivna ambalaža

Aktivna ambalaža je ambalaža koja aktivno uništava bakterije, plijesni i gljivice, a primjenjuje se za produljenje roka valjanosti proizvoda, pri čemu se zadržavaju nutricionističke vrijednosti i osigurava mikrobiološka sigurnost. Kvaliteta hrane osigurava se i usporavanjem procesa oksidacije što se može postići sprječavanjem permeacije kisika kroz ambalažu.

Termin aktivna ambalaža se prvenstveno odnosi na ambalažu koja sadrži ciljane aktivne komponente koje oslobađaju ili apsorbiraju tvari u ili iz upakiranog proizvoda, te iz okoline [3,11,12]. Aktivna ambalaža "osjeti" promjene u okolini te samostalno utječe na njih. Aktivne tvari (nanočestice) djeluju na različitim principima, na primjer, mogu apsorbirati kisik, ugljični dioksid, vlagu, etilen, mirise, okuse, itd. Također mogu ispuštati ugljični dioksid, etanol, antioksidanse ili konzervanse, te kontrolirati temperaturu [3]. Isto tako, nanočestice mogu djelovati antimikrobno i na taj način usporavati kvarenje hrane [13]. Aktivne tvari se mogu unijeti u materijal kroz pripravu dvoslojnih filmova gdje je komercijalni film presvučen tankim premazom filma koji sadrži aktivne tvari [11]. Aktivna ambalaža produljuje rok trajanja proizvoda, pruža visoko kvalitetan

proizvod, te smanjuje ekonomske gubitke [14]. Na slici 1. prikazan je primjer aktivne ambalaže koja ima funkciju apsorpcije kisika.

Slika 1. Aktivna ambalaža s dodatkom za apsorpciju kisika [15]

Aktivna pakiranja se koriste za mnoge prehrambene proizvode, te su prethodno testirana na velikom broju različitih vrsta hrane. Primjeri aktivnih pakiranja, zajedno sa njihovim područjima primjene, prikazani su u tablici 2. Važno je napomenuti da svaki prehrambeni proizvod ima jedinstveni mehanizam kvarenja, koji se mora dobro razumjeti prije primjene ove tehnologije i prilikom odabira odgovarajuće aktivne ambalaže. Životni vijek proizvoda ovisi o faktorima samog proizvoda i o vanjskim faktorima. Faktori kod proizvoda uključuju pH vrijednost, sadržaj hranjivih tvari, prisutnost antimikrobnih spojeva, redoks potencijal i biološku strukturu, dok vanjske čimbenike čine temperatura skladištenja, relativna vlažnost i sastav okolne atmosfere [16]. Svi navedeni faktori direktno utječu na kemijske, biokemijske, fizičke i mikrobiološke mehanizme kvarenja pojedine namirnice. Pravilnim odabirom prikladne ambalaže može se produljiti rok trajanja namirnice, te utjecati na miris, okus ili boju namirnice.

Tablica 2. Primjeri aktivne ambalaže [16]

Mehanizam djelovanja aktivne ambalaže	**Namirnice za koje se takva ambalaža koristi**
Apsorpcija kisika	Kruh, torte, kuhana riža, keksi, pizza, tjestenina, meso, riba, kava, grickalice, pića
Apsorpcija/otpuštanje ugljičnog dioksida	Kava, svježe meso i riba, orašasti plodovi
Apsorpcija etilena	Voće, povrće
Otpuštanje zaštitnih komponenta	Žitne pahuljice, meso, riba, kruh, sir, grickalice, voće i povrće
Isparavanje etanola	Torta, keksi, pizza, kruh i pekarski proizvodi
Apsorpcija vlage	Riba, meso, grickalice, sendviči, suha hrana, voće i povrće
Sakupljanje mirisa/okusa	Voćni sokovi, brza hrana, riba, žitne pahuljice, mliječni proizvodi
Regulacija temperature	Gotova hrana, meso, riba, pića

Filmovi za kompenzaciju temperature	Voće, povrće

4.2. Inteligentna ambalaža

Inteligentna ambalaža je ambalaža koja „osjeća i informira“. Njene funkcije se uključuju i isključuju kao odgovor na vanjske ili unutarnje uvjete, te informiraju kupca ili krajnjeg korisnika o valjanosti prehrambenog proizvoda.

Inteligentna ambalaža predstavlja novu tehnologiju pakiranja koja nadzire stanje proizvoda, te pruža informacije o kvaliteti zapakirane hrane tijekom transporta i skladištenja [11,13,17]. Ona omogućava praćenje, nadziranje i očitavanje informacija o kvaliteti hrane unutar pakiranja, uz pomoć različitih pokazatelja (indikatora), kao što su vremensko-temperaturni indikatori, indikatori rasta mikroorganizma, indikatori kemijskih promjena, indikatori plina, indikatori zrelosti, itd. [17]. Primjer inteligentne ambalaže s indikatorom zrelosti prikazan je na slici 2. To je „ripeSense“, prva u svijetu tehnologija koja kupcima omogućuje da biraju voće koje najbolje odgovara njihovom ukusu. Indikator djeluje tako što otkriva aromatske spojeve koji nastaju dozrijevanjem voća. Na taj način kupci mogu birati voće koje se može odmah pojesti ili koje će biti pogodno za jelo nakon nekoliko dana.

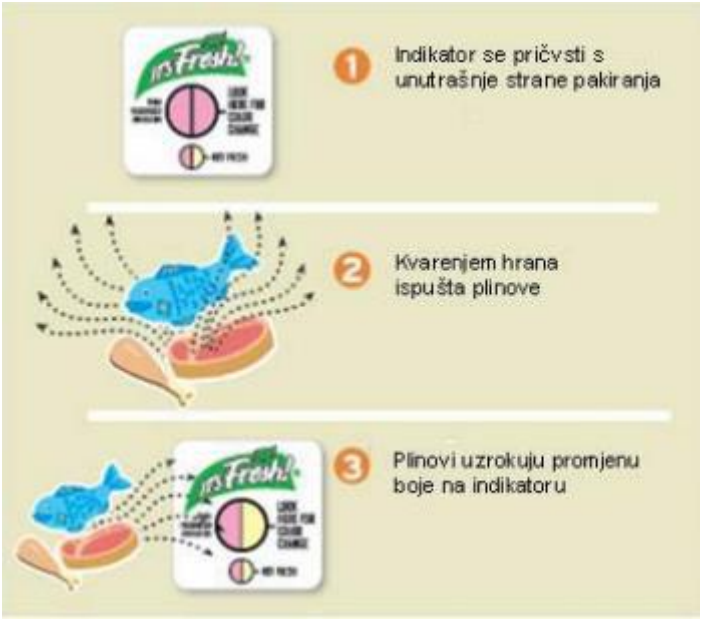
Indikator se može definirati kao tvar koja ukazuje na prisutnost ili odsutnost druge tvari, ili ukazuje na reakciju između dvije ili više tvari, na karakterističan način, promjenom boje. Za razliku od senzora, indikatori ne sadrže nikakve dijelove, već odašilju informacije kroz izravne vizualne promjene [18]. Takvi nano-indikatori mogu se ugraditi izravno u materijale od kojih je ambalaža izrađena ili se mogu staviti s unutrašnje ili vanjske strane ambalaže.

Slika 2. Inteligentna ambalaža sa indikatorom zrelosti [19]

Mnogi indikatori su patentirani, no zbog strogih zahtjeva samo su rijetki komercijalizirani. Indikatori se moraju lako aktivirati, promjene moraju biti lako mjerljive i čitljive, te moraju idealno odgovarati ili jednostavno biti u vezi s kvalitetom

hrane. Komercijalno dostupni indikatori koji se najčešće koriste za nadzor kvalitete hrane su vremensko-temperaturni indikatori, i indikatori svježine [18].

Općenito kod inteligentne ambalaže indikatori mogu biti direktni ili indirektni. Indirektni pokazatelji nam ukazuju na promjene unutar pakiranja koje mogu dovesti do kvarenja hrane. Na primjer, oni ukazuju na promjenu koncentracije kisika u ambalaži što može značiti da je došlo do opadanja kvalitete proizvoda. S druge strane, direktni pokazatelji se oslanjaju na dobivanje informacija o samom proizvodu, koje su rezultat mikrobiološkog rasta ili kemijskih promjena unutar proizvoda (slika 3). Najveća skupina ovakvih direktnih indikatora su indikatori svježine. Takvi indikatori se baziraju na tehnologiji otkrivanja ciljanih tvari koje su povezane s mikrobiološki induciranim propadanjem. Za različite vrste hrane koriste se različiti indikatori, pa tako postoje indikatori koji otkrivaju kiseline, plinove i sl. [18].



Slika 3. Način djelovanja direktnog indikatora svježine [20]

4.2.1. Vremensko temperaturni indikatori

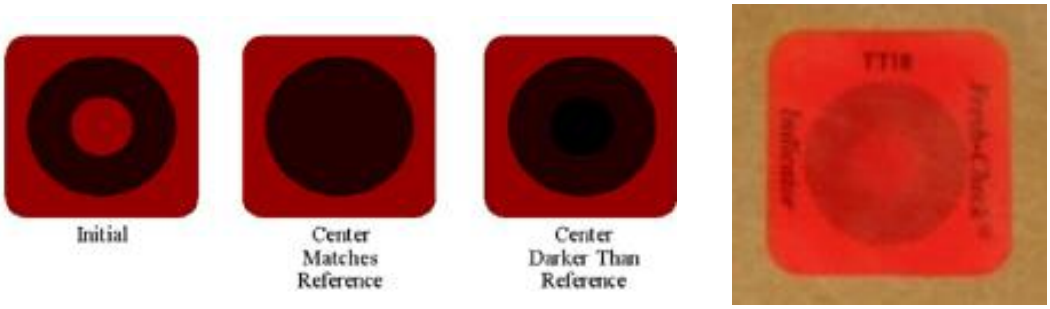
Vremensko-temperaturni indikator pokazuje potpunu ili djelomičnu temperaturnu povijest prehrambenog proizvoda [18]. Vremensko-temperaturni indikatori koji omogućavaju očitavanje djelomične temperaturne povijesti reagiraju tek onda kad temperatura prođe dozvoljenu granicu koja je dovoljna da prouzroči promjenu u kvaliteti proizvoda ili njegovoj sigurnosti. S druge strane, vremensko-temperaturni indikatori koji omogućavaju očitavanje potpune temperaturne povijesti djeluju konstantno tijekom cijelog vijeka proizvoda i veoma su važni za istraživanje i komercijalnu eksploataciju [16].

Vremensko-temperaturni indikatori su najčešće etikete ili naljepnice koje prate vremensko-temperaturne uvjete u kojima se proizvod nalazio na putu od proizvođača, pa sve do kupca tj. krajnjeg korisnika. Osnovni zahtjev učinkovitog vremenski-temperaturnog indikatora je pokazati promjene u temperaturi. Također, mora biti jeftin, malen, pouzdan, mora se lako integrirati u pakiranje, te na njega ne smiju utjecati drugi

uvjeti iz okoline, osim temperature. Isto tako mora biti fleksibilan u širokom rasponu temperatura, ne smije predstavljati opasnost ili biti otrovan, te mora prenijeti informacije na jasan način [16].

Aktivacija vremensko-temperaturnih indikatora mora biti jednostavna, a prema načinu aktivacije razlikujemo dvije skupine. Prvu skupinu čine indikatori koji su aktivni odmah nakon proizvodnje, tj. aktivira ih sam proizvođač. Takvi indikatori se moraju dopremiti i čuvati na točno određenoj temperaturi kako ne bi došlo do neke promjene prije njegove primjene. Drugu skupinu indikatora čine oni koji se naknadno aktiviraju, uglavnom prilikom stavljanja na samu ambalažu. Komercijalno dostupni vremensko-temperaturni indikatori temelje se na različitim sustavima koji pružaju veliki potencijal za korištenje kod mesnih proizvoda. Najveća primjena ovakvih indikatora je upravo u transportu hrane u hladnom lancu [16].

Na slici 4. prikazan je jedan vremensko temperaturni indikator koji se koristi na pakiranjima gotove hrane, te pomaže inspektorima da lakše odrede da li je proizvod još uvijek dobar. Indikator se sastoji od dva kruga, vanjskog tamnijeg i unutarnjeg svjetlijeg. Sve dok je unutarnji krug svjetliji od vanjskog proizvod se smatra ispravnim za konzumaciju.



Slika 4. Primjer vremensko-temperaturnog indikatora [21]

Na slici 5. također je prikazan jedan primjer vremenski temperaturnog indikatora na pakiranju mesa.

Slika 5. Vremensko temperaturni indikator na ambalaži za pakiranje mesa [22]

4.2.2. Indikatori svježine

Indikatori svježine pružaju informacije o proizvodu na temelju rasta mikroorganizama ili na temelju kemijskih promjena u samom proizvodu. Takvi indikatori najčešće se izvode tako da reagiraju na različite pH vrijednosti. Tijekom kvarenja hrane dolazi do specifičnih promjena pH vrijednosti i to u ograničenom rasponu. To znači da je potreban točno određeni kemijski indikator za svaku primjenu. Ograničavajući faktor kod ovakvih indikatora može biti to što su kemikalije koje su odgovorne za promjenu u boji, ovisne o temperaturi i prisutnosti ostalih ionskih vrsti [16].

Prilikom kvarenja hrane, kao nusproizvod, pojavljuje se i plin. Postoje indikatori svježine koji reagiraju na plin, odnosno na njegovu prisutnost unutar pakiranja. Osim sustava koji reagiraju na plinove kao produkte kvarenja hrane, postoje i indikatori koji se aktiviraju u prisustvu kisika, ugljičnog dioksida i drugih plinova [23]. Upravo su indikatori kisika najčešći indikatori svježine koji se primjenjuju na ambalaži lako kvarljivih prehrambenih proizvoda, zbog toga što zrak najčešće uzrokuje promjenu boje i kvarenje osobito svježih prehrambenih proizvoda. Zrak prolazi kroz ambalažu, ili zbog oštećenja ambalaže ili zbog propusnosti samog materijala od kojeg je ambalaža izrađena. Sastav zraka unutar ambalaže mijenja se zbog promjena u hrani, zbog sastava same ambalaže i zbog vanjskih utjecaja [23]. Indikatori svježine u obliku etiketa pričvršćuju se s unutrašnje strane ambalaže. Moraju biti jeftini i njihova implementacija na proizvod isplativa, te bi ga svatko trebao moći bez poteškoća očitati. Indikatori svježine moraju biti netoksični, netopivi u vodi i zdravstveno sigurni za direktni kontakt s hranom [23].

Na slici 6. prikazan je jedan primjer indikatora svježine. To je naljepnica sa indikatorom koji reagira na plin amonijak koji nastaje prilikom kvarenja mesa. Tijekom reakcije s amonijakom jedan dio indikatora mijenja boju i na taj način daje informaciju da je došlo do kvarenja proizvoda unutar pakiranja. Pomoću ovog indikatora kupac može unaprijed zaključiti kakvo je stanje mesa u ambalaži.

Slika 6. Inteligentna ambalaža sa indikatorom svježine [24]

5. ZAKLJUČAK

Razvojem nanotehnologije porastao je interes za primjenom polimernih nanokompozita u prehrambenoj industriji. Implementacija nanočestica u materijale za pakiranje hrane nudi brojna inovativna rješenja za produljenje roka trajanja, održavanja kvalitete, te sigurnosti hrane. Ogroman potencijal nanotehnologije u prehrambenoj industriji predstavlja snažnu pokretačku snagu za industriju ambalaže, odnosno za razvoj nove i poboljšane ambalaže za pakiranje hrane. Rezultat su nove vrste materijala za pakiranje hrane (aktivna i inteligentna ambalaža) razvijene na konceptu primjene nanočestica u raznim ambalažnim materijalima za prehrambene proizvode. I aktivna i inteligentna ambalaža nude brojne prednosti pred tradicionalnim "pasivnim" oblicima pakiranja (utjecaj na procese koji se odvijaju unutar pakiranja, pružanje više informacija), te se zbog toga očekuje njihov daljnji razvoj, posebice u kombinaciji s polimernim materijalima.

Isto tako, potrebna su daljnja istraživanja nanokompozita koji dolaze u kontakt s hranom kako bi se poboljšala kvaliteta ambalaže i hrane, a da se pri tome ne ugrožava zdravlje korisnika i prerađivača. Iako je dokazano da nanotehnologija nudi kvalitetna rješenja u području pakiranja hrane, njezina primjena prije svega ovisi o zakonskoj regulativi. Važeća regulativa navodi da svaki materijal koji dolazi u dodir s hranom mora izbjeći mogućnost štetnih migracija tvari u hranu, te smanjiti količine svih dopuštenih migranata. U skladu s tim, tijekom daljnjih istraživanja potrebno je pratiti europske i svjetske legislative vezane uz primjenu ovih materijala.

LITERATURA

[1] Rezić I., Haramina T., Rezić T., "Metal nanoparticles and carbon nanotubes - perfect antimicrobial nano-fillers in polymer based food packaging materials", Multi-Volume SET "Nanotechnology in the Agri-Food Industry, Volume VII: Food Packaging", Alexandru Grumezescu (Ed.), Elsevier Academic Press (accepted for publishing).

[2] Silvestre C., Duraccio D., Cimmino S., Food packaging based on polymer nanomaterials, Progress in Polymer Science, 36(12), pp. 1766-1782, (2011).

[3] Pereira de Abreu D.A., Cruz J.M., Losada P.P., Active and intelligent packaging for the food industry, Food Reviews International, 28(2), pp. 146-187, (2012).

[4] Silvestre C., Duraccio D., Cimmino S., Food packaging based on polymer nanomaterials. Prog. Polym. Sci., 36, pp. 1766-1782, (2011).

[5] Lagaron J. et al., Novel nanocomposites to enhance quality and safety of packaged foods. Shawbury, Smithers Rapra Ltd. (2007).

[6] De Azeredo H. M. C., Nanocomposites for food packaging applications. Food Res. Int., 42, pp. 1240–1253, (2009).

[7] Kubacka A. et al., Plasmonic nanoparticle/polymer nanocomposites with enhanced photocatalytic antimicrobial properties. J. Phys. Chem., 113(21), pp. 9182-9190, (2009).

[8] Duncan T. V., Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier. J. Colloid Interface Sci., 363, pp. 1-24, (2011).

[9] Mohebi E., Marquez L., Intelligent packaging in meat industry: An overview of existing solutions, Journal of Food Science and Technology-Mysore, 52(7), pp. 3947-3964, (2015).

[10] Biji K.B., Ravishankar C.N., Mohan C.O., Gopal T.K.S., Smart packaging systems for food applications: a review, Journal of Food Science and Technology-Mysore, 52(10), pp. 6125-6135, (2015).

[11] Dobrucka R., Cierpiszewski R., Active and intelligent packaging foog – research and development – A review, Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 64(1), pp. 7-15, (2014).

[12] Johansson C., Functional barriers against migration for food packaging, Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging, pp. 316-344, (2011).

[13] Realini C.E., Marcos B., Active and intelligent packaging systems for a modern society, Meat Science, 60th International Congress of Meat Science and Technology (ICoMST)98(3), pp. 404-419, (2014).

[14] Lee S.Y., Lee S.J., Choi D.S., Hur S.J., Current topics in active and intelligent food packaging for preservation of fresh foods, Journal of the Science of Food and Agriculture, 95(14), pp. 2799-2810, (2015).

[15] http://www.foodingredientsonline.com/doc/new-freshmax-oxygen-absorber-extends-freshnes-0001 – pristupljeno 13.06.2016.

[16] Day B., Active packaging of food, Smart Packaging Technologies for Fast Moving Consumers Goods; John Wiley & Sons: Chichester, pp. 1-18, (2008).

[17] De Kruijf N., Van Beest M., Rijk R., Sipiläinen-Malm T., Paseiro Losada P., De Meulenaer B., Active and intelligent packaging: applications and regulatory aspects, Food Additives and Contaminants, 19:S1, pp. 144-162, (2002).

[18] Kerry J.P., O'Grady M.N., Hogan S.A., Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products, Meat Science 74, pp. 113-130, (2006).

[19] https://www.interempresas.net/Alimentaria/Articulos/30555-Envases-inteligentes-envases-que-comunican.html – pristupljeno 13.06.2016.

[20]http://www.ptfos.unios.hr/pdf/dkt/AKTIVNO%20I%20INTELIGENTNO%20PAKIRANJE.pdf – pristupljeno 14.06.2016.

[21] http://www.mreinfo.com/mres/mre-shelf-life/ - pristupljeno 14.06.2016.

[22] http://eatpack.ru/en/view/normal/4846 – pristupljeno 14.06.2016.

[23] Rayman A., Demirdoven A., Baysal T., Use of indicators in intelligent packaging, Food engineering, Faculty of Engineering and Natural Science, (2008).

[24] http://www.packagingoftheworld.com/2010/06/fresh-label.html – pristupljeno 14.06.2016.

MODIFICIRANJE STRUKTURE I SVOJSTAVA ALUMINIJSKE LEGURE ECAP METODOM

ALUMINIUM ALLOY STRUCTURE AND PROPERTIES MODIFICATION BY UTILIZING ECAP METHOD

Danijel Pustički, Mateja Šnajdar Musa, Zdravko Schauperl

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brogogradnje, 10000 Zagreb, Hrvatska
University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb, Croatia

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

Utjecaj veličine zrna na svojstva metala i legura vrlo je istraženo područje. Mnoga istraživanja bavila su se upravo poboljšavanjem mehaničkih svojstava metala modifikacijom njihove mikrostrukture u smjeru redukcije veličine zrna. Stoga, pronalazak nove metode kojom je moguće postići sitnozrnatu strukturu metala i legura predstavlja vrlo zanimljivo polje istraživanja. Ekstruzija kroz jednoliki kanal pod kutom (eng. Equal Channel Angular Pressing, ECAP) relativno je nova metoda značajne plastične deformacije s velikim potencijalom redukciju zrna i postizanja sitnozrnatih, često, čak i nano-strukturiranih materijala. Ovaj rad predstavlja rezultate dobivene praćenjem promjena mehaničkih svojstava aluminijske legure 1100 u ovisnosti o broju provlačenja metodom ECAP. Metalografskom analizom praćena je evolucija strukture nakon svakog ECAP prolaza te je omogućeno povezivanje strukturalnih promjena s promjenama svojstava koja su pritom mjerena, Vickers tvrdoća i udarni rad loma. Dobiveni rezultati korišteni su u svrhu potvrde mogućnosti modifikacije svojstava Al 1100 legure navedenom metodom plastične deformacije pri sobnoj temperaturi.

Ključne riječi: *aluminijska legura, usitnjavanje zrna, ECAP*

Abstract

Influence of grain size on mechanical properties of metals and alloys is well known. Many studies aimed at finding correlation between structure and properties of different alloy systems such as aluminium alloys, showed increase in mechanical properties values with reduction of grain size. Therefore, finding and improving new methods of acquiring ultra-fine grain structures presents very important field of research. Equal Channel Angular Pressing, ECAP is relatively new sever plastic deformation method with great potential for intense grain refeinment, sometimes even to nano-scale.. This paper presents data on mechanical properties changes od aluminum alloy grade 1100 obtained by ECAP. Structure evolution was followed by metallographic characterization after each ECAP pass and correlated with changes of mechanical properties determined by Vickers hardness and Charpy impact test. Obtained results were used in order to confirm possibilty of Al 1100 alloy properties improvment by means of sever plastic deformation at room temperature.

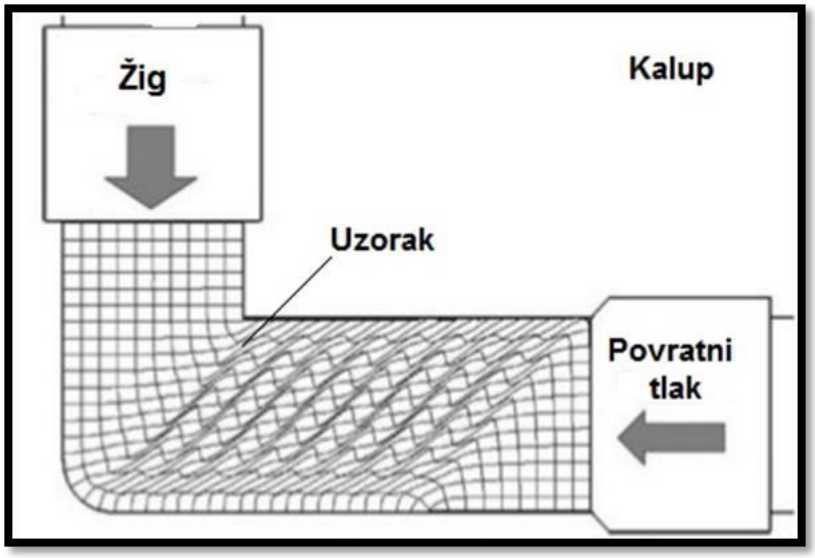
Keywords*: aluminium alloy, grain refeinment, ECAP*

Corresponding author: Mateja Šnajdar Musa, email: mateja.snajdar@fsb.hr

1. UVOD

Dobro je poznato da se mikrostrukturom i veličinom zrna može intenzivno utjecati na svojstva metalnih materijala. Tim principom se vode i mnogi postupci iz skupine postupaka deformiranja materijala značajnom plastičnom deformacijom (*eng. plastic deformation*, SPD). Konvencionalni načini deformiranja sveprisutni su u industriji i opsežno istraženi, ipak novi SPD postupci poput ECAP-a otvaraju čitavo jedno novo područje proširenih mogućnosti modificiranja strukture metala čak i pri sobnim temperaturama. Komercijalizacija materijala dobivenih SPD postupcima trenutno privlači dosta pažnje te posjeduje veliki potencijal primjene u industriji gdje se na materijale nameću visoki zahtjevi poput: biomedicine, zrakoplovne, svemirske industrije te energetike [1, 2]. Tijekom ovo rada opisana je evolucija mikrostrukture i svojstava komercijalno čistog aluminija 1100 pri različitom broju provlačenja navedenom metodom. Navedena ispitivanja dio su proizvodnje prvih kompaktnih uzoraka na novom alatu za ECAP implementiranog na postojeću prešu u Laboratoriju za deformiranje materijala pri Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Analiza postojeće literature vezane za ECAP-iranje aluminijskih legura ukazuje na mogućnost znatnog usitnjenja zrna i unapređenja mehaničkih svojstava materijala poput dinamičke izdržljivosti, tvrdoće i čvrstoće materijala. Intenzitet ovih promjena ovisan je o broju provlačenja koji se pritom provodi u kalupu čiji se kanali sijeku pod kute od 90°, Slika 1.



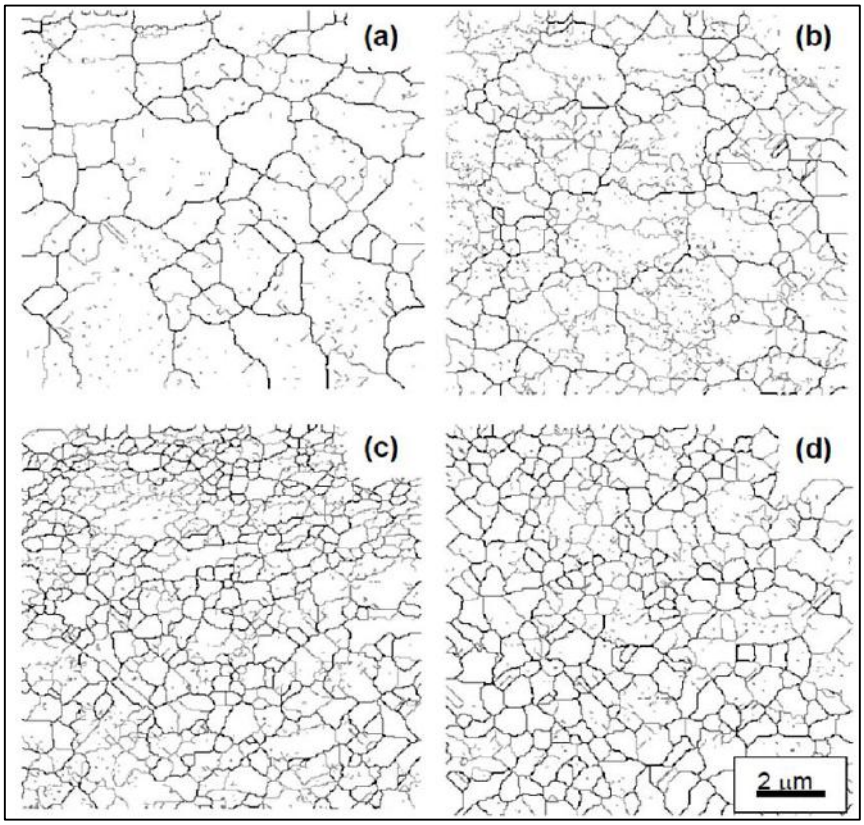
Slika 1. Protiskivanje materijala kroz kanal kalupa za ECAP

Pritom se u samom kutu generiraju snažna smična naprezanja koja su ključna u usitnjavanju strukture. Postupak se najčešće ponavlja na istom uzorku pri čemu se uzorci između pojedinih prolaza zakreću uz već poznate kombinacije rotacije koje su navedene u Tablici 1.

Tablica 1. Načini rotacije uzorka ovisno o broju prolaza pri ECAP-u [2]

RUTA	BROJ PROLAZA						
	2	3	4	5	6	7	8
A	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°
B_A	90° ↖	90° ↘	90° ↖	90° ↘	90° ↖	90° ↘	90° ↖
B_C	90° ↖	90° ↖	90° ↖	90° ↖	90° ↖	90° ↖	90° ↖
C	180°	180°	180°	180°	180°	180°	180°
B_A-A	90° ↖	0°	90° ↘	0°	90° ↖	0°	90° ↘
B_C-A	90° ↖	0°	90° ↖	0°	90° ↖	0°	90° ↖

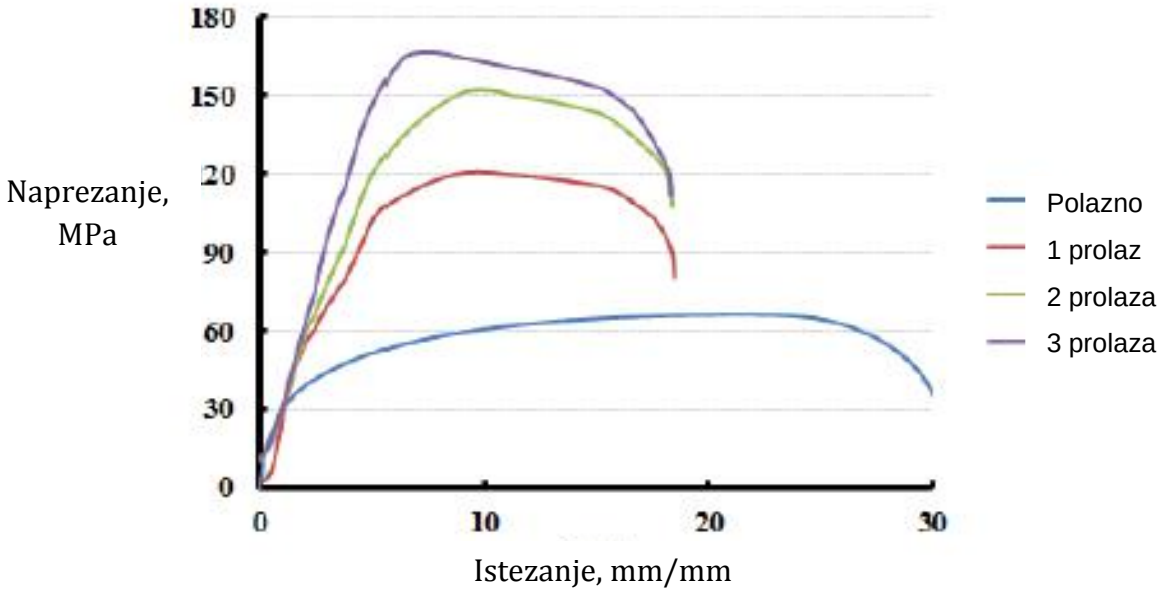
Dovoljno visok stupanj deformacije rezultirati strukturama na mikrometarskoj skali, te se čak približava i nanometarskom nivo. Mikrostruktura metala i legura značajno utječe na čvrstoću materijala. Konačna veličina zrna materijala ovisi o materijalu i parametrima obrade, Slika 2 [3].



Slika 2. Rezltati praćenja usitnjavanja structure tijekom ECAP-iranja Al-7034 legure [4]: a) polazno stanje, b) nakon 1 prolaza, c) nakon 3 prolaza, d) nakon 5 prolaza

Primijećeno je da materijali s ultra-finim zrnima pokazuju visoku tvrdoću i visoku čvrstoću, Slika 3. Također je uočeno da kako se veličina zrna snižava na nano razinu, tvrdoća obično povećava. ECAP-om obrađeni materijali također imaju visoku otpornost na trošenje i umor materijala. Sitnozrnati materijali podvrgnuti ECAP postupkom pokazuju superplastično ponašanje.

Kao što se veličina zrna pri ECAP-u smanjuje, temperaturu na kojoj se javlja superplastičnost se također smanjuje, a tlak potreban za pojavu superplastičnosti se povećava. Ovakvo ponašanje često se pronalazi u sitnozrnatim i nano-kristalnim metalima i legurama kada su temperature niske i naprezanja velika [5]. Istraživanja pokazuju da je superplastičnost dobivena ECAP-om u nekoliko komercijalnih legura, kao što su Al-Cu-Zr (AA2004) i Al-Mg-Li legura, Al-Mg-Si i legure metalnog praha Al-3Fe (AA2024). [3,5,6]



Slika 3. Dijagram naprezanje-istezanje čistog aluminija s obzirom na broj prolaza [7]

Ključne prednosti ECAP metode uključuju: mogućnost postizanja ravnomjerne strukture i superiornih mehaničkih svojstava materijala, postizanje visoke vrijednosti efektivne deformacije nakon jednog prolaza i veoma visok stupanj ukupne deformacije nakon više prolaza, bez promjene oblika poprečnog presjeka obratka, formiranje specijalnih struktura i tekstura prilikom obrade uslijed precizne kontrole pravca smicanja i mogućnosti da se izmjeni ravnina smicanja za vrijeme obrade u više prolaza, izvedivost na standardnoj opremi za obradu deformiranjem poput preša [5,6,7].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

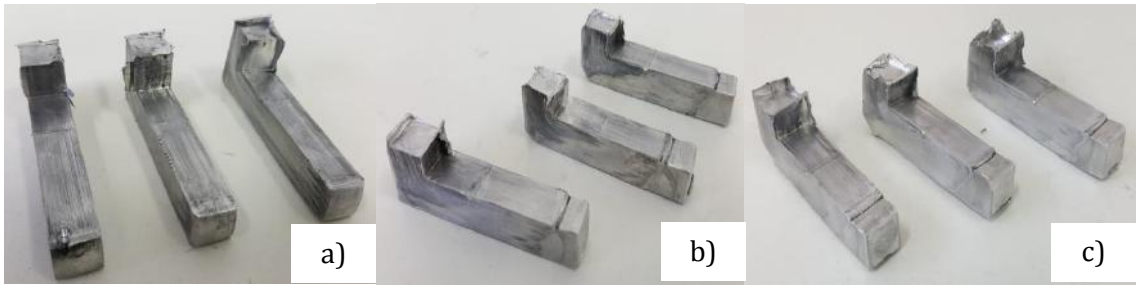
U eksperimentalnom dijelu rada ECAP postupak se primjenjivao na čistom aluminiju razreda 1100 u 3 prolaza. Između svakog prolaza pratila se promjena mehaničkih svojstava i mikrostrukture. Prevlačenje se provodilo redom na svim pripravcima, te se nakon svakog od tri provlačenja na provodila manja korekcija dimenzija uzoraka u svrhu uklanjanja srha i nepravilnosti. Prilikom drugog i trećeg provlačenja pripravak se zakretao za +90° (po ruti Bc). Povlačenje se izvodilo na preši pri sili od 400 kN i brzinom posmaka od 8mm/s što je ujedno i minimalna brzina ostvariva na korištenoj hidrauličkoj preši. Za potrebe ispitivanja provlačenja ECAP postupkom koristili smo čisti komercijalni aluminij 1100 od kojeg su bili izrađeni uzorci jednakih dimenzija (11,9 x 11,9 x 100 mm) u 9 primjeraka, Slika 4. Uzorci su podijeljeni u 3 grupe pri čemu su uzorci u grupi 1 provučeni jednom dok su u grupi 3 provučeni 3 puta uzastopno uz navedenu rotaciju [8].

Slika 4. Neprovučeni uzorci [8]

Nakon svakog provlačenja kalup (Slika 5) se otvara, vadi se provučeni uzorak na kojem je ostao mali neprovučeni dio, kao i vidljivo utiskivanje žiga u uzorak zbog geometrije alata i kalupa.

Slika 5. Uzorak u ECAP kalupu nakon provlačenja [8]

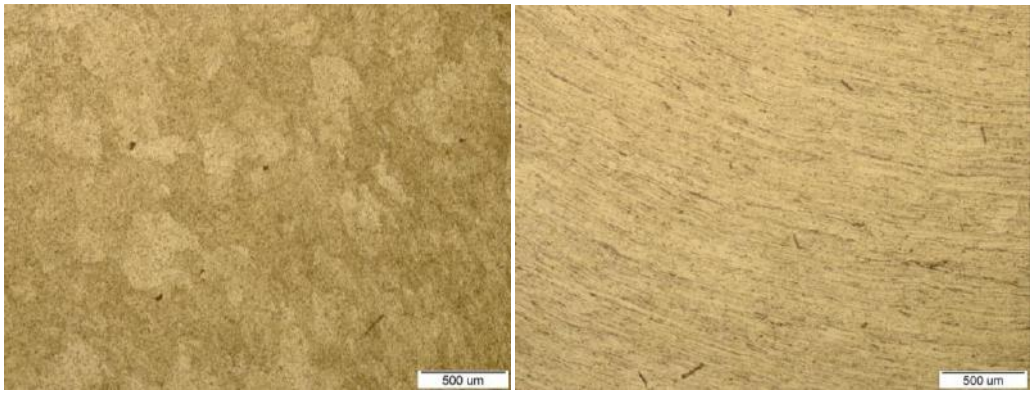
Tri od ukupno devet provučenih uzoraka se ostavljaju za analizu svojstava i mikrostrukture, dok se ostali pripremaju za drugo prevlačenje. Izgled svake grupe uzoraka prikazan je na Slici 6.



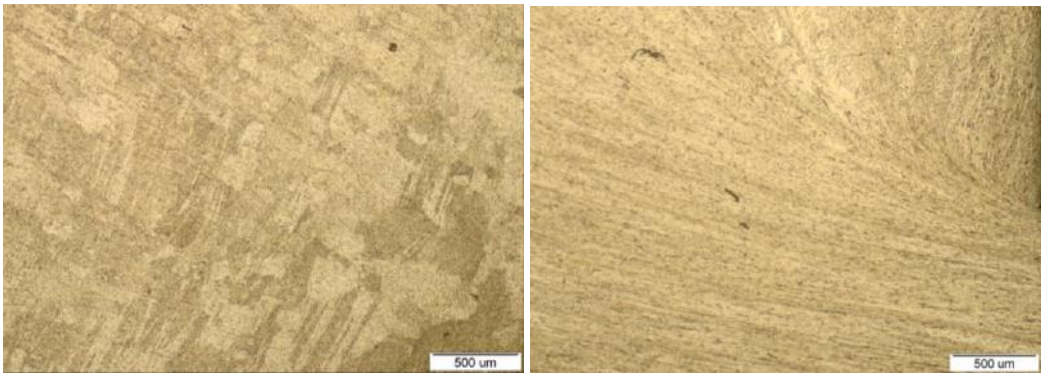
Slika 6. Uzroci nakon provlačenja: a) 1 provlačenje, b) 2 provlačenja, c) 3 provlačenja [8]

Metalografska analiza

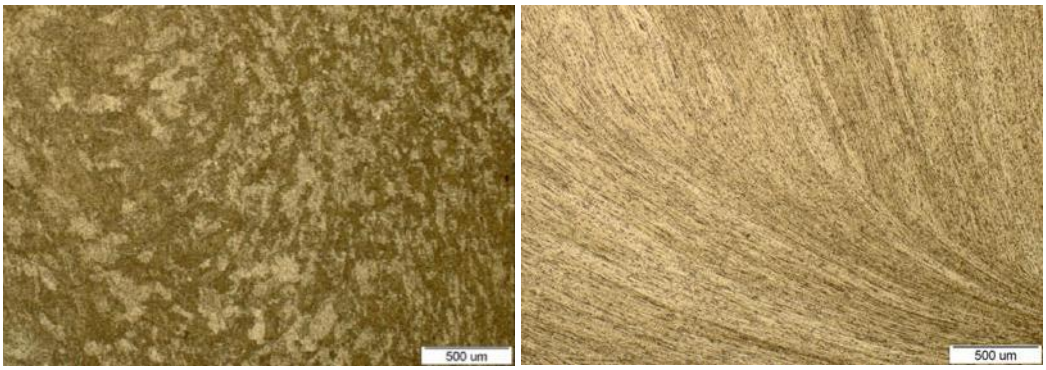
Iz svake skupine uzoraka izrezani su uzorci za metalografsku analizu prema standardnoj proceduri za skupinu aluminijskih legura koja se sastojala od brušenja, poliranja te nagrizanja. Mikrostruktura uzoraka analizirana je na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX-51, Slike 7-9.



Slika 7. Poprečni i uzdužni presjek jednom provučenog uzorka [8]



Slika 8. Poprečni i uzdužni presjek dva puta provučenog uzorka [8]



Slika 9. Uzdužni i poprečni presjek tri puta provučenog uzorka [8]

Analizom mikrostrukture utvrđena je očekivana evolucija mikrostrukture s obzirom na primijenjenu tehnologiju ECAP. Iako nije moguće vidjeti granice zrna a time i utvrditi konkretni intenzitet usitnjenja strukture vidljivo je njeno usmjeravanje koje u potpunosti odgovara smjeru smične deformacije. Također nisu uočene bilo kakve pogreške u relativno homogenoj strukturi, poput pukotina ili pora što potvrđuje kvalitetu odabranih parametara provlačenja. Analiza strukture u poprečnom presjeku također je u skladu s očekivanjima s obzirom da nisu uočljivi nikakvi defekti u strukturi a usmjerenost strukture nije prisutno s obzirom da se strukturu analizira u ravnini okomitoj na provlačenje.

Ispitivanje mehaničkih svojstava

U vidu praćenja promjene mehaničkih svojstava ovisno o stupnju deformacije ispitana je tvrdoća HV0,2 i udarni rad loma, KV.

Tvrdoća se ispitivala metodom po Vickersu HV0,2 na tvrdomjeru PMT u Laboratoriju za materijalografiju, Fakultet strojarstva i brodogradnje na ispitnim uzorcima sa po šest mjerenja po uzorku čije vrijednosti su prikazane u Tablici 2.

Tablica 2. Rezultati tvrdoće po Vickersu [8]

GRUPA UZORAKA	**1 (jednom provučeni)**	**2 (dva puta provučeni)**	**3 (tri puta provučeni)**
Tvrdoća 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**

Rezultati ispitivanja tvrdoće prema Vickersu pokazuju određeni porast tvrdoće s povećanjem broja prolaza tijekom ECAP-iranja. Kako bi se dodatno provjerio trend promjene tvrdoće s brojem prolaza, tvrdoća se dodatno ispitala alternativnom metodom, prema Brinellu. Ispitivanje tvrdoće provodilo se na šest uzoraka, po 2 uzorka iz skupine s obzirom na broj provlačenja, te se djelovalo silom pritiska F = 2500N, promjerom kuglice D = 5mm i očitavala se vrijednost promjera otiska d. Vrijednosti dobivene tvrdoće prema Brinellu prikazane su u Tablici 3.

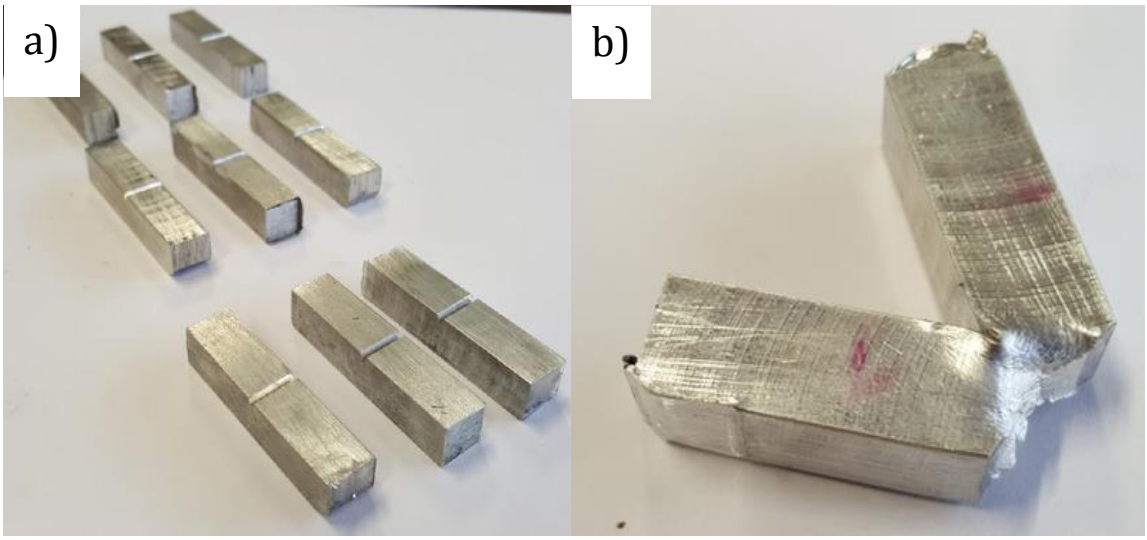
Tablica 3. Rezultati tvrdoće po Brinellu [8]

GRUPA UZORAKA	1 (jednom provučeni)	2 (dva puta provučeni)	3 (tri puta provučeni)
Tvrdoća (HB)	55,79	58,32	74,01
	59,14	63,01	71,14
Σ	**57,47**	**60,67**	**72,58**

Kao i kod ispitivanja tvrdoće prema Vickersu, i nakon ove metode ispitivanja vidljiv je trend rasta tvrdoće s obzirom na povećanje broja prolaza.

Ispitivanje udarnog rada loma provedeno je na 9 uzoraka, 3 uzorka po svakom broju provlačenja sa V zarezom od 45° (KV) kvadratnog poprečnog presjeka: (h x b x l) = (10 x 10 x 55) mm.

Vrijednosti dobivene nakon ispitivanja prikazane su u Tablici 4, a izgled uzoraka prije i nakon ispitivanja prikazan je na Slici 10.



Slika 10. Uzorci na kojima je provedeno ispitivanje metodom Charpy: a) uzorci pripremljeni za ispitivanje, b) uzorci nakon ispitivanja [8]

Tablica 4. Vrijednosti ispitivanja udarnog rada loma [8]

GRUPA UZORAKA	**1 (jednom provučeni)**	**2 (dva puta provučeni)**	**3 (tri puta provučeni)**
KV (J)	103	74	68
	94	74	62
	76	76	70
Σ	**91**	**74,67**	**66,67**

Nakon ispitivanja vidljiv je pad vrijednosti žilavosti s obzirom na broj provlačenja; najniža vrijednost zabilježena je za uzorak provučen tri puta, a najveća za uzorak provučen jednom.

3. ZAKLJUČAK

U navedenom radu pokazano je da se primjenom ECAP tehnologije mogu dobiti uzorci čistog aluminija provučeni tri puta po rutama zakretanja B_c bez oštećenja uzorka ili alata pri tako intenzivnom opterećenju. Metalografskom analizom je dokazano postignuće jednolike mikrostrukture bez defekata, poroziteta i pukotina u materijalu koja je izdužena u smjeru djelovanja smičnih naprezanja. Promjena veličine zrna nije analizirana u ovom radu. Mehanička svojstva su također bila u skladu s očekivanim. Kod ispitivanja udarnog rada loma zabilježen je pad vrijednosti udarnog rada loma i to za ~ 30%, što ukazuje na pojavu očvrsnuća materijala uslijed visokih smičnih naprezanja nastalih uslijed intenzivne deformacije. Dodana potvrda očvrsnuća također je zabilježen porast tvrdoće. Naime, tvrdoća materijala raste s povećanjem broja provlačenja, čime se ponovo dokazuje očvrsnuće materijala, te slijedno tome i poboljšanje njegovih mehaničkih svojstava. U daljnjim istraživanjima pažnju bi se trebalo posvetiti promjeni veličine zrna materijala primjenom ECAP postupka koja također bitno utječe na njegova svojstva. Nadalje, istraživanja se mogu provoditi i na nekim drugim vrstama aluminija i njegovih

legura, kao i na toplinski obrađenim materijalima u sklopu razvoja ove obećavajuće tehnike primjenjive u raznim granama industrije.

LITERATURA

[1] H.J. Roven, H. Nesboe, J.C. Werenskiold, T. Seibert: *Mechanical properties of aluminium alloys processed by SPD: Comparison of different alloy systems and possible product areas*, Materials Science and Engineering: A, Vol. 411, 426-429, 2005

[2] J. C. Werenskiold: - *Equal Channel Angular Pressing (ECAP) of AA6082: Mechanical Properties, Texture and Microstructural Development*, doktorski rad, Trodenhaim, Norveška, 2004.

[3] K. O. Sanusi, O.D. Makinde, G.J. Oliver: *Equal channel angular pressing tehnique for the formation of ultra-fine grained structures*, S Afr J Sci., 2012

[4]] Nong Gao, Marco J. Starink, Minoru Furukawa, Zenji Horita, Cheng Xu, Terence G. Langdon: *Microstructural evolution in a spray-cast aluminum alloy during equal-channel angular pressing*, Materials Science and Engineering A, Vol. 410, 303-307, 2005

[5] R. Z. Valiev: *Developing SPD Methods for Processing Bulk Nanostructured Materials with Enhanced Properties,* Metals and Materials International, Vol. 7, 413-420, 2001.

[6] Mateja Šnajdar Musa, Zdravko Schauperl: *ECAP – New consolidation method for production of aluminium matrix composites with ceramic reinforcement,* Processing and Application of Ceramics, Vol. 7, 63-68, 2013.

[7] *F. Al-Mufadi, F. Djavanroodi: Finite Element Modeling and Mechanical Properties of Aluminum Proceed by Equal Channel Angular Pressing Process,* International Journal of Mechanical, Aerospace, Industrial, Mechatronic and Manufacturing Engineering, Vol 8., 2014.

[8] D. Pustički: *Utjecaj ECAP postupka na mikrostrukturu Al legura*, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.

MEHANIČKA SVOJSTVA LANOM OJAČANOG ZELENOG KOMPOZITA

MECHANICAL PROPERTIES OF FLAX REINFORCED GREEN COMPOSITE

Karlo Repar, Irena Žmak

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana lučića 5, Zagreb, Hrvatska

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

Danas se na svjetskom tržištu pored već dobro znanih sintetskih vlakana javlja sve više biokompozita ojačanih najčešće vlaknima od lana, konoplje i jute. Sukladno tome osnivaju se novi istraživački programi čiji je zadatak prvenstveno konstantno poboljšanje svojstava biokompozita, te općenito povećanje funkcionalnosti i kompetitivnosti. Glavna prednost kompozita ojačanih prirodnim vlaknima u odnosu na sintetske kompozite vezana je uz održivi razvoj, pogotovo kad je i matrica kompozitnog materijala prirodnog podrijetla. Uporabom bioloških i biorazgradivih komponenata za izradu kompozitnih materijala dobivaju se tzv. zeleni kompoziti. Njihovom se upotrebom smanjuje potrošnja energije vezana uz proizvodnju sintetskih vlakana i smola, smanjuje se nagomilavanje nerazgradivog kompozitnog otpada, potiče se razvoj poljoprivrede i općenito realizacija novih, alternativnih ideja. Uz navedene prednosti, kompozite ojačane prirodnim vlaknima karakterizira manja masa u odnosu na sintetske kompozite. U ovom radu izrađen je kompozitni materijal ojačan lanenim vlaknima u bioepoksidnoj smoli s ubrzivačem na bazi ulja iz ljuske indijskog oraščića. Izrađene su epruvete, te su ispitana mehanička svojstva kompozitnog materijala.

Ključne riječi: *Biokompozit, zeleni kompozit, mehanička svojstva, lan, indijski oraščić.*

Abstract

Nowadays, besides the well-known synthetic fibers, biocomposites reinforced with fibers from flax, hemp and jute occur more and more commonly on the world market. Accordingly, new research programs are being established, with the primary task of constant improvement of the properties of biocomposites, and generally of an increase in functionality and competitiveness. The main advantage of composites reinforced with natural fibers compared to synthetic composites is related to sustainable development. This is especially the case when the composite material matrix is also of natural origin. Green composites are made of biological and biodegradable components. Their application reduces energy consumption related to the production of synthetic fibers and resin, reduces the accumulation of non-degradable composite waste, and encourages the development of agriculture in general and the implementation of new, alternative ideas. In addition to these advantages, the composites reinforced with natural fibers are characterized by smaller weight compared to synthetic composites. This paper presents the preparation of the composite material reinforced with flax fibers in toughened bio-epoxy with bio-hardener from CNSL (Cashew nut shell liquid). Test samples have been made, and the mechanical properties of the green composite material have been tested.

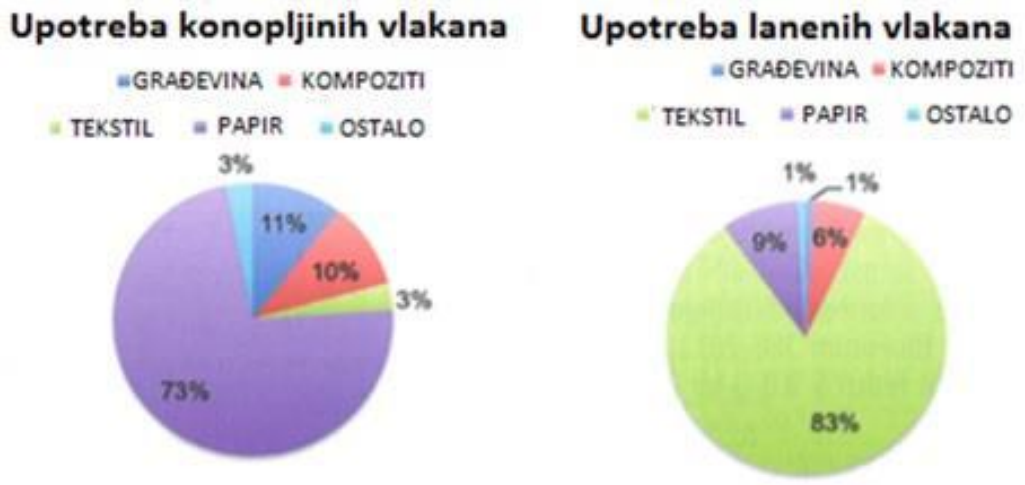
Keywords: Biocomposite, green composite, mechanical properties, flax, cashew nut.

Corresponding author: Irena Žmak, irena.zmak@fsb.hr

1. UVOD

Izazov primjene bioloških kompozitnih materijala je može se reći ne samo tehnološkog, nego i društvenog karaktera zato što je glavni zadatak uz poboljšanje mehaničkih, fizikalnih, kemijskih i ostalih svojstava isto tako i buđenje svijesti kod ljudi u smjeru održivog razvoja. Primjerice, mehanička svojstva kompozita ojačanog ugljičnim vlaknima u kombinaciji s epoksidnom smolom daleko su superiornija nad bilo kojim biokompozitom. S druge strane za njihovu proizvodnju (stabilizacija, karbonizacija, grafitizacija) troši se gotovo 25 puta više energije u usporedbi s obradom biovlakana. Isto tako nakon što vlakna odsluže svoj vijek trajanja iznimno ih je teško reciklirati. Iz tih razloga, danas se više razvijaju alternativni biokompoziti. Zadnjih je godina na tržištu zabilježen značajan rast udjela biokompozita. Od 2010. godine kada ih je bilo 20.000 t do današnjih 45.000 tona količina se i više nego udvostručila.

U proizvodnji prirodnih vlakana najviše su zastupljena vlakna od pamuka, no ona se gotovo i ne koriste kao ojačalo u kompozitima. Između prirodnih vlakana koja se koriste za ojačanje konstrukcije najzastupljenija su vlakna od jute, nakon čega slijede kokosova vlakna i lan. Što se kompozitne industrije tiče, tek 6 % svih lanenih i 10 % svih konopljinih vlakana na tržištu u toj grani proizvodnje nalazi svoju primjenu, slika 1. Iz tog podatka direktno se vidi kako postoji značajan prostor za napredak. [1]



Sl. 1: Udjeli različitih upotreba konopljinih i lanenih vlakana [1]

Razlog sve veće uporabe biokompozita može se naći u nekim osnovnim prednostima u usporedbi s klasičnim sintetskim kompozitima. U pogledu recikliranja slijede prednosti poput: manje mase, niže cijene, nižih troškova proizvodnje, biorazgradivosti, kao i estetski izgled (nalik drvu) koji je prihvatljiviji, te se iz tog razloga sve češće nalaze uporabu u automobilskoj industriji, zrakoplovnoj industriji, vojnoj industriji, medicini, sportskoj industriji, glazbenoj industriji, za ambalažu i sl. U pogledu mehaničkih svojstava karakterizira ih vrlo dobra specifična čvrstoća i specifična krutost. Razlog tome je bitno manja gustoća prirodnih vlakana u odnosu na sintetska vlakna. [2]

Bitan doprinos u pogledu mehaničkih svojstava kompozita daju takozvana likova vlakna kao što su lan, konoplja i juta. Ta vlakna se nalaze u vanjskom dijelu, točnije kori dvosupnih biljaka i osiguravaju čvrstoću i dimenzijsku stabilnost stabljike. Iz tog su razloga najbolji izbor prilikom izrade biokompozita i od posebnog su značaja. [3]

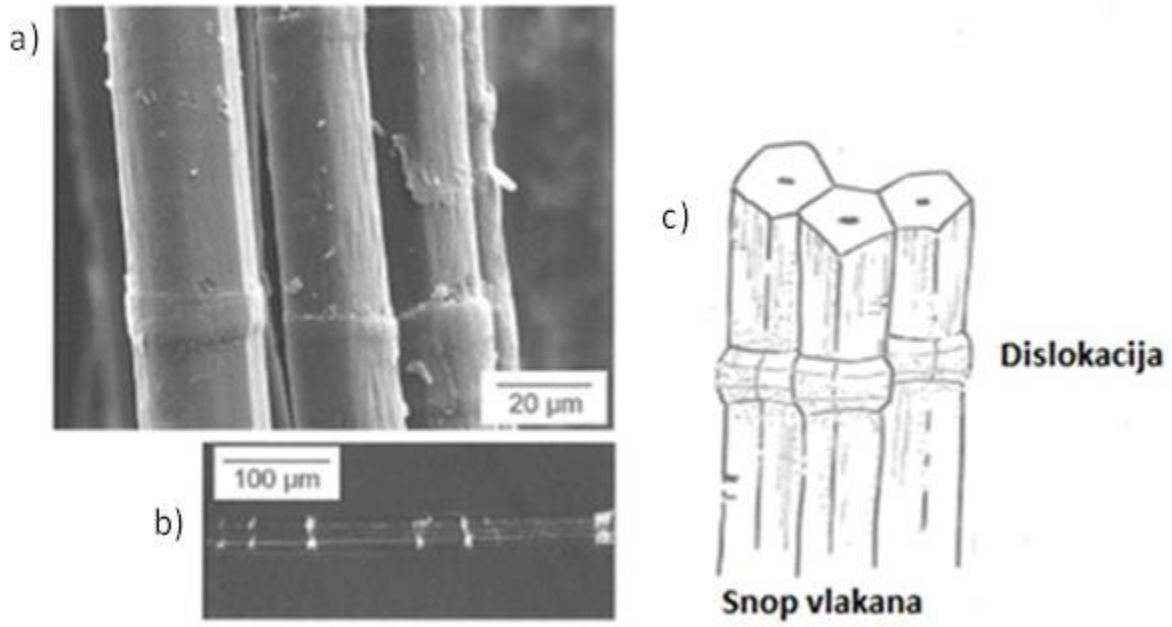
Što se kemijskog sastava tiče, prirodna vlakna se sastoje od molekula celuloze visoke čvrstoće i krutosti povezanih matricom lignina uz dodatak polisaharida, hemiceluloze i

pektina. Uz prisutne komponente prisutan je bitno manji udio prirodnog ljepila (voska), anorganskih soli i dušikovih spojeva koji ne doprinose ojačanju strukture. Modul elastičnosti celuloze u vlaknima iznosi približno 135.000 MPa te je evidentno kako je celuloza najvažnija komponenta u osiguravanju traženih mehaničkih svojstava prirodnih vlakana. [4] U tablici 1. prikazana je usporedba mehaničkih svojstava vlakana ovisno o pojedinoj sorti.

Tab. 1: Usporedba mehaničkih svojstava vlakana pojedinih sorti [2]

Svojstva	Lan	Konoplja	Juta	Ramija	Sisal	Abaka	Kokos	Pamuk
Vlačna čvrstoća [MPa]	700	800	500	800	600	600	200	450
Modul elastičnosti [GPa]	70	65	30	65	12	50	5	8
Istezljivost, %	3	3	1,8	3	3	4	30	8
Kut mikrofibrila, °	5-10	2-6	7-10	7-10	10-25	10-12	30-49	20-30
Gustoća [g/cm³]	1,4-1,5	1,4-1,6	1,3-1,5	1,5-1,6	1-1,5	1,4-1,5	1,1-1,5	1,5-1,6

Udarni rad loma biokompozita ojačanih sisalom iznosi primjerice 98,7 kJ/m², ananasa 79,5 kJ/m², banane 51,6 kJ/m², te kokosa 43,5 kJ/m². [5]
Važno je za naglasiti da se vrlo dobar teoretski početni potencijal prirodnih vlakana u pogledu mehaničkih svojstava u praksi gotovo nikada ne realizira. Vlakna se vrlo često oštete prilikom mehaničke obrade nakon berbe te se iz tog razloga zbog nastalih dislokacija u strukturi vrijednosti mehaničkih svojstva snižavaju. Nastale se dislokacije mogu dobro vidjeti na slici 2. Mikroskopskim prikazom vidljivo je da prisutne dislokacije mogu bitno smanjiti vlačnu čvrstoću i krutost vlakana. U kompozitu s polimernom matricom prisutne dislokacije na vlaknima postaju potencijalni koncentratori naprezanja, koja naknadno mogu propagirati preko dodirnog područja vlakna i smole (sučelja) do rubnog područja te tako uzrokovati smanjenje prvenstveno čvrstoće i krutosti, te na koncu i lom kompozita. [6]



Sl. 2: Dislokacije na lanenim vlaknima: a) SEM-snimak,
b) u polariziranom svjetlu, c) shematski prikaz [6]

Drugi vrlo važan utjecajni faktor pored dislokacija je vlaga. Smanjenje udjela vlage unutar vlakana rezultirat će skupljanjem, dok će povećanje rezultirati bubrenjem vlakana. Upravo je iz tog razloga problematično kada dolazi do povećanja relativne vlažnosti zraka jer vlakno unutar kompozita mijenja svoju početnu dimenziju te tako uzrokuje pojavu naprezanja međufaze vlakno-matrica. Takva pojava može dovesti do odvajanja vlakna od matrice ako adhezijske sile između vlakna i matrice nisu dovoljno jake. Drugi vrlo nepovoljan utjecaj vlage jest taj što uzrokuje biodegradaciju vlakana pod utjecajem gljivica ili bakterija. Uslijed biološke degradacije mehanička svojstva bitno se pogoršavaju. Kako bi se smanjio nepovoljan utjecaj vlage u pogledu dimenzijske stabilnosti, smanjene biološke degradacije i bolje adhezije vlakno-matrica, danas se vlakna često puta kemijski ili fizikalno modificiraju. Modificirana vlakna prikladnije su ojačanje kompozitnih konstrukcija. [6]
Za mehanička svojstva kompozitnog materijala od iznimne je važnosti i kvaliteta veze između vlakna Primjerice, kod izrade kompozita ojačanog jutenim vlaknima u kombinaciji s polipropilenom (PP) u ulozi plastomerne matrice, nužno je koristiti takozvane kompatibilizatore faze s ciljem što boljeg nastanka kemijskih veza između polarnog vlakna i nepolarne PP-smole. Kod lanenih vlakana u kombinaciji s PP-matricom zabilježeno je također znatno poboljšanje adhezivnosti vlakno-matrica dodatkom cijepljenog anhidrid polipropilena (MAHgPP) kao kompatibilizatora. [7]

2. MATERIJALI I METODE

U eksperimentalnom dijelu rada razmatrane su mogućnosti i način izrade kompozitnog materijala od lanenog preprega. Prepreg je naručen od londonske tvrtke Elmira koja se bavi proizvodnjom biokompozitnih poluproizvoda. Laneni prepreg je gustoće vlakana 275 g/m2 s 45 % udjela biorazgradive CNSL-smole (engl. *Cashew Nut Shell Liquid*). U prehrambenoj industriji se naime preradom indijskih oraščića dobiva i tekući nusproizvod tamno smeđe boje iz ljuski oraščića, koji se može upotrijebiti u kompozitnoj industriji kao polimerna matrica. Obrati li se pozornost na strukturu indijskog oraha, jasno se može vidjeti kako se unutar 3 mm debele ljuske nalazi saćasta struktura koja sadržava spomenutu smolu u obliku sjemenog omotača. Kako je danas potraga za isplativim i obnovljivim materijalima sve učestalija, uloga CNSL-smole od posebnog je značaja. Upravo iz razloga što je obnovljiva, često se dobiva prednost u odnosu na sintetičke prerađevine. [8] Biorazgradive CNSL-smole imaju široko područje primjene, kao što su npr. za tarne materijale, u automobilima, za zaštitne površinske slojeve, ljepila, laminate itd. [9]
Od kupljenog su preprega skrojeni listovi koji su složeni u četiri sloja i složeni su na čvrstu podlogu. Princip slaganja slojeva određen je usmjerenjem vlakana te su naizmjence slagani slojevi s uzdužno i poprečno orijentiranim vlaknima. Na njih je stavljen PA-pokrov te su spojeni postupkom vakuumskog spajanja. Temperatura u peći je postavljena sukladno specifikacijama proizvođača lanenog preprega: za potpuno umrežavanje smole i otvrdnjavanje proizvođač preporučuje temperaturu od 120 °C u vremenskom intervalu od 90 minuta. Nakon što se peć zagrijala na traženu temperaturu, uključena je vakuumska pumpa i postavljen je tlak u PA-vreći na 0,6 bar.
Od pripremljenog materijala izrezana su po tri ispitna tijela prema normama za ispitivanje polimernih kompozita: HRN EN ISO 3167 za vlačnu čvrstoću, HRN EN ISO 14125/2005 za savojna mehanička svojstva, HRN EN ISO 179 – 1 za žilavost po Charpyju i EN ISO 14130/1997 za međuslojnu čvrstoću (slika 3.).

Sl. 3: ispitna tijela (epruvete) izrađena prema normama

S obzirom na mali broj ispitnih tijela po pojedinom ispitivanom svojstvu, nakon ispitivanja je izračunato intervalno procijenjeno očekivanje osnovnog skupa, uz interval povjerenja 1 - α = 0,95 prema:

$$\bar{x} - t_{\left(k;\frac{\alpha}{2}\right)} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + t_{\left(k;\frac{\alpha}{2}\right)} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \qquad (1)$$

gdje su:

$\bar{x}$ - aritmetička sredina uzorka
t - varijabla studentove t-razdiobe
$k = (n - 1)$ - broj stupnjeva slobode uzorka od n podataka
α - stupanj značajnosti
s - procijenjena standardna devijacija
n - veličina uzorka
μ - procijenjeno očekivanje osnovnog skupa

3. REZULTATI

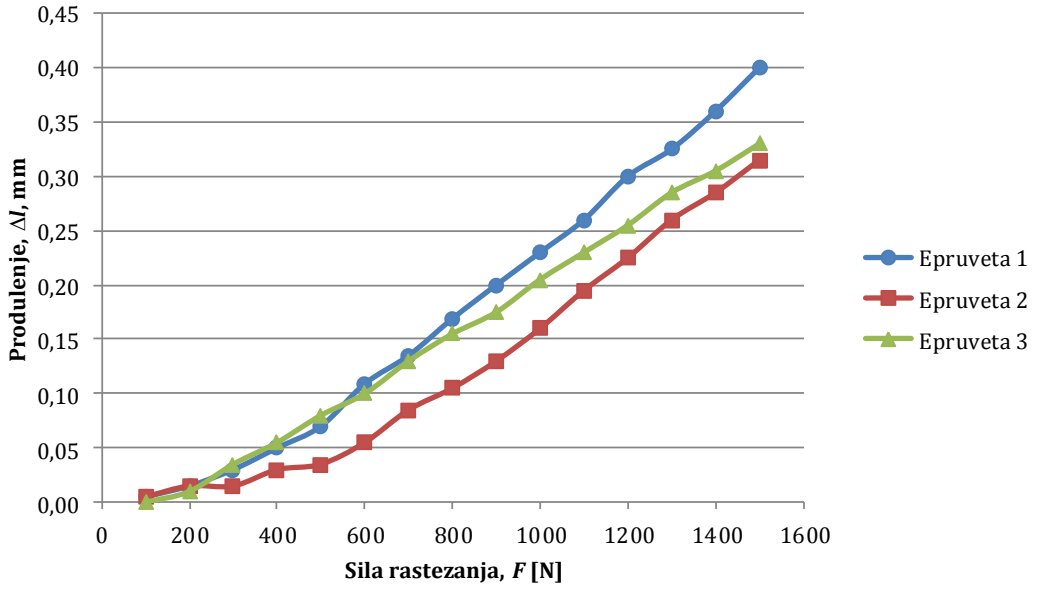
Rezultati ispitivanja vlačne i savojne čvrstoće i modula elastičnosti na trima ispitnim tijelima (epruvetama) dani su u tablicama 2. i 3. Ispitivanja na temelju kojih su izračunati vlačni i savojni moduli elastičnosti grafički su prikazani na slikama 4. i 5. Početni, nelinearni dio krivulja nije uzet u obzir pri proračunu, već samo linearni dio, prema normi. Produljenje i progib nije praćen do loma ispitnih tijela kako bi se izbjeglo oštećivanje mjerne opreme. Tablice 4. i 5. prikazuju izmjerene vrijednosti udarnog rada loma i međuslojne smične čvrstoće kompozitnog materijala. [10]
Za sva je izmjerena mehanička svojstva izračunato intervalno procijenjeno očekivanje osnovnog skupa uz interval povjerenja 1 –α = 0,95.

Tab. 2: Vlačna svojstva zelenog kompozita

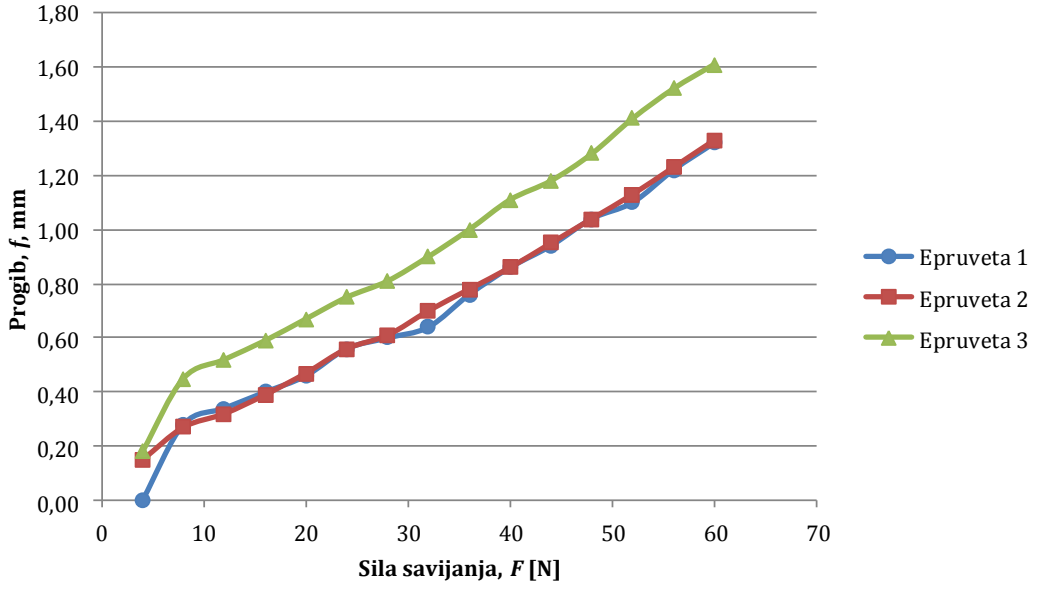
Vlačna svojstva:	Epr. 1	Epr. 2	Epr. 3	Int. procjena očekivanja osnovnog skupa
R_m [MPa]	102	115	113	92,61 < μ < 127,39
E [GPa]	7,27	8,86	8,65	6,11 < μ < 10,41

Tab. 3: Savojna svojstva zelenog kompozita

Savojna svojstva:	Epr. 1	Epr. 2	Epr. 3	Int. procjena očekivanja osnovnog skupa
$R_{m,s}$ [MPa]	66	87	96	44,76 < μ < 121,24
E_s [GPa]	3,51	4,13	4,76	2,58 < μ < 5,69



Sl. 4: Dijagram sila rastezanja – produljenje za tri ispitna tijela



Sl. 5: Dijagram sila savijanja – progib za tri ispitna tijela

Tab. 4: Udarni rad loma zelenog kompozita

Udarni rad loma:	Epr. 1	Epr. 2	Epr. 3	Int. procjena očekivanja osnovnog skupa
A_{cu} [kJ/m²]	36,61	28,89	45,44	16,41 < μ < 57,55

Tab. 5: Međuslojna čvrstoća zelenog kompozita

Međuslojna čvrstoća:	Epr. 1	Epr. 2	Epr. 3	Int. procjena očekivanja osnovnog skupa
τ [MPa]	3,76	3,06	3,2	$2{,}42 < \mu < 4{,}26$

4. ZAKLJUČAK

Ispitivana mehanička svojstva zelenog kompozita pokazala su da su vlačna svojstva pripremljenog kompozita znatno niža od istih svojstava čistih lanenih vlakana. Uzrok tome je vjerojatno izrada kompozita iz lanenog platna (preprega), a ne samo unidirekcionalnih vlakana jer na mehanička svojstva kompozita utjecaj ima i vrsta matrice preprega, kao i njen udio.
Također, zbog niske postignute međuslojne smične čvrstoće došlo je do razdvajanja pojedinih slojeva kompozita što je dodatno snizilo čvrstoću i krutost kompozita.
Vrijednosti udarnog rada loma pripremljenog biokompozita s lanenim vlaknima visoke su i usporedive sa sličnim biokompozitima iz literature.

REFERENCES

[1] Natural-fibre composites – problems and solutions _ JEC Composites.htm, dostupno na: http://www.jeccomposites.com/news/composites-news/natural-fibre-composites-problems-and-solutions (datum pristupa 7.5.2016.)

[2] Faruk O., Sain M, Biofiber Reinforcements in Composite Materials, 1st Edition, 2014, Woodhead Publishing.

[3] Eder M., Burgert I., Natural fibres –Function in Nature. In: Müssig, J. 2010, pp. 22 – 39.

[4] Müssig J., Fischer H., Graupner N., Drieling A., Testing Methods for Measuring Physical and Mechanical Fibre Properties (Plant and Animal Fibres). Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications Edited by Jörg Müssig, 2010, John Wiley & Sons Ltd.

[5] Chand N., Fahim M, Tribology of natural fiber polymer composites, 2008, Woodhead Publishing, Cambridge, England

[6] Davies G., Bruce D, Effect of Environmental Relative Humidity and Damage on the Tensile Properties of Flax and Nettle Fibers. Textile Research Journal, 68, pp. 623-629, (1998).

[7] Bos H., The Potential of Flax Fibres as Reinforcement for Composite Materials, https://pure.tue.nl/ws/files/2427491/200411364.pdf (datum pristupa 11.5.2016.)

[8] The Cashew Export Promotion Council of India.htm, http://cashewindia.org/cashew-nut-shell-liquid (datum pristupa 10.5.2016.)

[9] Lubi MC, Thachil ET, Cashew nut shell liquid (CNSL) - a versatile monomer for polymer synthesis. Designed Monomers and Polymers, 3(2), pp. 123-153, (2000).

[10] Repar K., Izrada glazbenog instrumenta bubnja od zelenog kompozita, diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.

RAZVOJ NAKLADNIČKE INDUSTRIJE U (POST)RECESIJSKOM OKRUŽENJU 21. STOLJEĆA

DEVELOPMENT OF PUBLISHING INDUSTRY IN (POST) RECESSION ENVIRONMENT OF 21ST CENTURY

Ante Rončević, Krunoslav Hajdek, Marin Milković, Robert Geček

Sveučilište Sjever, Sveučilišni centar Varaždin, 104. brigade 3, 42000 Varaždin, Hrvarska

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

U globaliziranom društvu na početku 21. st., s impresivnim rastom životnog standarda, sve se više razvija tržište usluga. U tranzicijskim zemljama gospodarski je rast oblikovao značajan srednji sloj, čiji se životni standard upotpunjuje i većom potražnjom u grafičkom sektoru. Grafička industrija u tranzicijskim zemljama raste zbog nižih troškova rada i rastuće produktivnosti, nadmašujući tržišne udjele najrazvijenijih zemalje (SAD, Japan, EU). Nove tehnologije brišu stare slike i kreiraju nove društvene i gospodarske paradigme. U tome sve moćnija grafička industrija igra značajniju ulogu, zbog sve intenzivnije primjene novih tehnoloških dostignuća u IKT sektoru. U ovom je radu prikazan razvoj nakladničke industrije u (post)recesijskom periodu. Poseban fokus stavljen je na trendove i aktualne probleme u nakladničkoj industriji nakon globalne gospodarske krize, započete 2008. godine u SAD-u. Fragmentiranje nakladničke industrije, uzrokovane najvećom gospodarskom krizom u posljednjih šezdeset godina, te primjena novih tehnologija u uvjetima svekolike globalne gospodarske povezanosti determinirale su nove šampione u grafičkoj industriji, te promjene u navikama potrošača.

Ključne riječi: *nakladništvo, recesija, tranzicija, konvergencija*

Abstract

In a globalized society with impressive growth of living standards, more and more developing services markets. In transition countries, economic growth has formed a significant middle class, whose living standards are complemented by greater demand in the graphics sector. In transition countries printing industry is growing due to lower labor costs and increasing productivity. They assumed a leading market share and also surpassed the most developed countries (US, Japan, EU). New technologies erase the old image and create new social and economic paradigm. In so doing, the more powerful graphic industry plays an important role, due to greater use of new technological developments in the ICT sector. This paper presents the development of the publishing industry in the (post) the recessionary period. A special focus is placed on trends and current issues in the publishing industry after the global economic crisis started in 2008 in the United States. Fragmentation of the publishing industry, caused by the biggest economic crisis in the last sixty years, and the application of new technologies in terms of overall global economic integration, marked the new champions in the entire printing industry, but also changes in consumer habits.

Keywords: publishing, recession, transition, convergence

Corresponding author: Ante Rončević, aroncevic@unin.hr

1. UVOD

Nakladništvo kao značajan dio grafičke industrije na početku trećeg milenija obilježavaju brzorastuće znanstvene, gospodarske, kulturološke i političke promjene. U tom i takvom okruženju tehnološke su promjene odigrale značajnu ulogu u rušenju starih i kreiranju novih paradigmi. Digitalizacija poslovnih procesa dovela je do konvergencije tehnoloških rješenja unutar svih starih kao i u narastanju novih industrija. To se posebno odnosi na promjenu proizvodne i prodajne paradigme, kao i skladištenje i distribuciju, koja je obilježila medijsku, a time i nakladničku industriju.

Proizvodi tradicionalnoga nakladništva tiskane su knjige, brošure, serijske publikacije (novine, novinsko i revijalno nakladništvo), zemljovidi i muzikalije. Od 1970-ih pojavljuje se audiovizualna građa, koja se koristi s pomoću elektroničkih pomagala, a od 1990-ih razvija se elektroničko nakladništvo. Elektronički časopisi, a poslije i knjige, objavljuju se prvo u materijalnom obliku na disketama, CD-ROM-u, a ubrzo zatim i na Internetu (mrežna izdanja). Elektronička je knjiga jedna ili više računalnih datoteka omeđena sadržaja, koje su dostupne javnosti na mreži (mrežna knjiga) ili u materijalnom obliku (CD-ROM, DVD i sl.). Uz tekst može donositi sliku i zvuk kao i veze sa srodnim mrežnim stranicama te program za izmjene i dopune. [1]

Nakladnička industrija s razvojem (post)industrijskog društva, posebno industrija novina i časopisa, osim prihoda od prodaje ostvaruje i prihode od oglašavanja. No uslijed nastalih promjena na početku novog stoljeća značajno se smanjuju prihodi od oglašavanja na tradicionalni način, što izravno utječe na prihode i profitabilnost unutar nakladničke industrije širom svijeta. Digitalizacijom i konvergencijom tehnoloških rješenja i poslovnih procesa, stvorene su pretpostavke za distribuiranje istoga sadržaja na različitim platformama. Klasična nakladnička tehnologija, polako se počela povlačiti pred drugim oblicima tehnoloških rješenja [2]. Međutim, jednima je smrklo a drugima svanulo. Tako navedene promjene osim što su prijetnja, mogu biti i prilika ako su poduzeća spremna na promjene u ponašanju prema potrošača i novim mogućnosti što se otvaraju primjenom novih tehnologija. To se u prvom redu odnosi na redizajn poslovnih procesa i pomak prema webu i drugim e-solucijama koje smanjuju potražnju za klasičnim tiskarskim uslugama [3]. Uz to nova tehnologija, kroz porast produktivnosti omogućuje i prodor na nova tržišta.

2. NAKLADNIČKA INDUSTRIJA NAKON RECESIJE

Prema procjenama Global Print Market [4] svjetsko tržište grafičke industrije vrijedilo je oko 724 bilijuna dolara u 2014. godini. Sjeverna je Amerika u 2009. godini bila najveće tržište s 31,2 posto tržišnog udjela. Azija je 2011. godine preuzela primat i procjena je da će uskoro steći preko 35 posto ukupnog svjetskog tržišta grafičke industrije. Dok je svjetsko tržište u promatranom razdoblju poraslo za oko 1,3 posto zemlje Europske unije su izgubile oko 3,4 posto tržišta. Najveće su europske gubitnice Njemačka sa padom od 18,0 posto, Velika Britanija sa 15,5 posto i Italija sa padom od 10,2 posto, koje prati Španjolska sa gubitkom od 7,4 posto i Francuska sa padom od 5,2 posto tržišnog udjela.

U isto vrijeme, prema podacima Bussines Source Complete [5], ukupno globalno nakladničko tržište ostvarilo je 2014. godine 308,2 milijarde dolara prihoda. Najveći prihod ostvaren je u Europi 116,6 milijardi dolara, a slijedi Azija i Pacifik sa 99,7 milijardi dolara. SAD, kao najrazvijenije medijsko tržište svijeta, prema prihodima

ostvarenim u nakladništvu tek su na trećem mjestu sa 68,9 milijardi dolara. U Europi se ostvaruje 37,8 posto od ukupnog svjetskog prihoda u nakladničkoj industriji. Azija i Pacifik ostvaruju 32,3 posto, dok SAD ostvaruje 22,4 posto od ukupnog svjetskog prihoda u nakladništvu. Bliski istok ostvaruje 5,5 milijardi dolara, odnosno 1,8 posto od ukupnog svjetskog tržišta, dok ostatak globalnog tržišta od 17,5 milijardi dolara čini 5,7 posto globalnog tržišta.

Globalno nakladničko tržište u promatranom razdoblju bilježi stalni pad ukupnih prihoda. Od 2010. do 2014. godine, taj pad je iznosio prosječno 0,3 posto godišnje. Blagi oporavak tržišta ostvaren je na prijelazu iz 2010. u 2011. godinu, kada je tržište naraslo za 0,3 posto, da bi nakon toga slijedio kontinuirani pad prihoda. Za razdoblje od 2010. do 2014. godine, ukupno globalno nakladničko tržište palo je sa 312,5 milijardi dolara na 308,2 milijarde dolara odnosno 1,4 posto. Uspoređujući najznačajnije tržišne segmente u nakladničkoj industriji razvidno je da je najveći pad prihoda u novinstvu od osam posto u 2014. godini u odnosu na 2010. godinu. Pad prihoda su ostvarili i nakladnici časopisa, koji iznosi ukupno 3,1 posto u promatranom razdoblju. Za razliku od njih, nakladnici knjiga povećali su ukupan prihod za 6,7 posto. No porast ukupnih prihoda nakladničke industrije bio je stabilan, te je pokazivao slične trendove iz godine u godinu.

Prema udjelu u globalnoj nakladničkoj industriji, za razdoblje od 2010. do 2014. godine, knjige su povećale udio u tiskanju sa 37,8 posto, na 40,9 posto. Istovremeno, novine su smanjile udjel sa 40,3 posto na 37,6 posto. Časopisi su ostvarili neznatan pad sa 21,9 posto na 21,5 posto. Prema prognozama trenda nakladničkog tržišta na globalnoj razini, stručnjaci za ovo područje očekivali su porast prihoda u 2015. godini u odnosu na 2014. godinu od 1,1 posto, a nakon toga stalni rast prihoda iz godine u godinu. Prema danim projekcijama, prosječan rast prihoda u budućem petogodišnjem razdoblju bio bi 1,4 posto na globalnoj razini industrije.

3. KOMPARATIVNA ANALIZA NAKLADNIČKIH TRŽIŠTA

Prema podacima za 2014. godinu Bussines Source Complete [5] Europa je zadržala primat na globalnom tržištu prema prihodima ostvarenim u nakladništvu, koji su iznosili 116,5 milijardi dolara, premda su od 2010. do 2014. godine padali po prosječnoj stopi od 2,1 posto. Prema ostvarenim rezultatima tržišnih segmenata unutar nakladničke djelatnosti u Europi, najveći pad je ostvarila novinska industrija sa 14,3 posto, a časopisi 10,5 posto te knjige samo 1, 5 posto u analiziranom razdoblju.

Međutim, nakladnici knjiga su povećali ukupni udio u prodaji sa 37,2 na 39,9 posto u analiziranom razdoblju. Ukupni udio u prihodu od prodaje novina pao je sa 38,1 posto u 2010. godini na 35,6 posto u 2014. godini. Prihodi od prodaje časopisa u ukupnim prihodima ostali su gotovo nepromijenjeni, odnosno sa 24,7 posto pali su na 24,5 posto.

Najveće europsko nakladničko tržište je njemačko sa prihodima od 26,3 milijarde dolara, odnosno 22,6 posto od ukupnog europskog tržišta. Francuska i Velika Britanija ostvaruju približno iste prihode od oko 16 milijardi dolara, te zauzimaju oko 14 posto ukupnog europskog tržišta. Italija ostvaruje 10 milijardi prometa i zauzima 8,6 posto ukupnog europskog tržišta, a Španjolska 5,1 milijardu ili 4,4 posto europskog tržišta. Ostatak europskog tržišta ostvaruje prihode od 42,4 milijarde dolara što čini 36,4 posto ukupnog tržišta.

Dok se trendovi u Europi i SAD negativni i prihodi od nakladničke djelatnosti su u kontinuiranom padu, prihodi od nakladničke djelatnosti u azijsko-pacifičkoj regiji kontinuirano rastu. Kina je ključna država u tom procesu te razvoj nakladništva prati cjelokupan gospodarski razvoj Kine [6]. Ukupno nakladničko tržište Azije i Pacifika, u prosjeku je raslo 3,3 posto godišnje, odnosno sa 87,6 milijardi dolara u 2010. godini na 99,7 milijardi dolara u 2014. godini [5].

Analiza trenda kretanja segmenata nakladničke djelatnosti azijsko-pacifičke regije pokazuje neke sličnosti trendova kao i kod europske nakladničke industrije. U azijsko-pacifičkoj regiji najveći porast prihoda, u analiziranom razdoblju, zabilježen je u segmentu naklade knjiga. Porast iznosi čak 25,3 posto za razdoblje od pet godina. Prihodi od prodaje novina povećali su se za 6,8 posto, a prihodi od prodaje časopisa za 3,7 posto.

Za razliku od europskog tržišta, kod kojeg su evidentni negativne trendove u sva tri segmenta nakladničke industriju, u azijsko-pacifičkoj regiji je sasvim suprotan trend. Sva tri segmenta imaju pozitivne trendove, a ukupan rast prometa u promatranom periodu iznosi 13,6 posto.[7] Sličnost sa europskim trendovima primjetan je u segmentu knjižarske naklade. Prihodi od prodaje knjiga su najmanje padali na europskom tržištu (1,5 posto za razdoblje od pet godina), dok je to segment koji je u azijsko-pacifičkoj regiji najviše porastao u analiziranom razdoblju, tj. 25,3 posto u promatranom razdoblju.

Usporedbom ostvarenih prihoda u azijsko-pacifičkoj regiji udio knjiga u nakladničkom tržišnom segmentu povećao se sa 40,1 posto 2010. godine na 44,3 posto u 2014. U istom razdoblju, udio časopisa se smanjio sa 21,6 posto na 19,7 posto. Najveći pad udjela, u ukupnom segmentu, ostvario je novinski segment nakladničke industrije te je sa 38,3 posto 2010. godine pao na 36 posto u 2014 godini.

Kina je postala najveće nakladničko tržište azijsko-pacifičke regije. U 2014. godini, nakladnička industrija je ostvarila prihode od 36,1 milijardu dolara, te je prestigla Japan na vrhu ljestvice sa 36,2 posto ukupnog azijsko-pacifičkog udjela. Na drugom mjestu je Japan sa ostvarenim prihodima od 32,9 milijardi dolara odnosno 33 posto od ukupnog regionalnog tržišta. Južna Koreja sa 5,9 milijardi dolara zauzima 5,9 posto, a Indija sa 4,4 milijarde 4,4 posto ukupnog tržišta. Ostatak tržišta regija ostvaruje petinu prihoda, odnosno 20,5 milijardi dolara.
Izračunom pearsonovog koeficijenta korelacije [8] analizirana su kretanja prihoda u nakladničkoj industriji promatranih regija odnosno država, i globalnog kretanja prihoda na nakladničkom tržištu. U analiziranom razdoblju globalno nakladničko tržište, prema ostvarenim prihodima u razdoblju od 2010. do 2014. godine, ostvarilo je pad od 1,4 posto prihoda, tj. prihodi u iznosu od 312,5 milijardi dolara u 2010. godini, pali su na 308,2 milijarde u 2014. godini.

Najveću korelaciju sa globalnim trendom ostvarila je Europa kao regija, te sa koeficijentom korelacije od 0,9754 pokazuje izuzetno snažnu korelaciju sa globalnim trendovima. Europa je i najveće nakladničko tržište pa se pad prihoda na europskom tržištu snažno odrazio i na kretanja na globalnom tržištu. Sve europske zemlje imaju koeficijent korelacije veći od 0,9 što predstavlja gotovo identičnu korelaciju. Dvije države, Japan i SAD, imaju tek neznatno slabiju korelaciju sa 0,89 odnosno 0,83, što je još uvijek u zoni izuzetno jake korelacije. Sve države, koje ostvaruju jake korelacijske veze sa globalnim trendovima, ostvaruju i veliki pad prihoda od nakladničke djelatnosti u analiziranom razdoblju. Ako se uzme u obzir da globalno tržište, u promatranom

razdoblju, bilježi pad od 1,4 posto lako se primjećuje kako sve analizirane zemlje iz zapadnog dijela globalnog tržišta uz Japan iz Azije i Pacifika, u prihodima iz nakladničke djelatnosti padaju puno brže od globalnog tržišta.

U izračunu koeficijenta korelacije za Kinu, kao i azijsko-pacifičku regiju, evidentan je obrnuti smjer. Kod Azije i Pacifika je to -0,88 dok je kod Kine -0,9. Dakle, dok na svim drugim tržištima prihodi od nakladništva prate globalne trendove pada, na tržištima Azije i Pacifika, odnosno Kine trend je upravo suprotan i prihodi rastu iz godine u godinu. Prosječan rast prihoda u promatranom razdoblju iznosi 9,9 posto. [8]

4. ZAKLJUČAK

Nakon najveće recesije u posljednjih osamdeset godina svjetsko gospodarstvo se restruktura. Usljed brojnih promjena u okruženju promjenila se i grafička industrija. U ukupnoj grafičkoj industriji gledano SAD i Europa prepustile su primat azisko-pacifičkim zemljama. Došlo je do promjena na karti pružatelja različitih grafičkih usluga pa tako i u nakladništvu. Europa je najveće nakladničko tržište pa se pad prihoda na europskom tržištu snažno odrazilo i na kretanja na globalnom tržištu. U analiziranom postrecesijskom razdoblju dok se trendovi u Europi i SAD bili negativni i prihodi od nakladničke djelatnosti u kontinuiranom padu, prihodi od nakladničke djelatnosti u azijsko-pacifičkoj regiji kontinuirano su rasli. No Europa je zadržala primat na globalnom tržištu prema prihodima ostvarenim u nakladništvu. Za razliku od europskog tržišta, kod kojeg su evidentni negativni trendovi u sva tri segmenta nakladničke industriju, u azijsko-pacifičkoj regiji je sasvim suprotan trend. Sva tri segmenta imaju pozitivne trendove. Prihodi od prodaje knjiga su najmanje padali na europskom tržištu, dok je to segment koji je u azijsko-pacifičkoj regiji najviše porastao u analiziranom razdoblju. Prema ostvarenim rezultatima tržišnih segmenata unutar nakladničke djelatnosti u Europi, najveći pad je ostvarila novinska industrija. Zbog rasta produktivnosti i nižih troškova poslovanja, s jedne strane i rasta životnog standarda u tranzicijskim zemljama Istoka, s druge strane, bilo je moguće ostvariti opisane rezultate.

LITERATURA

[1] http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=42840 *Pristupljeno:* 21.02.2016.
[2] https://www.wto.org/english/res_e/booksp_e/aid4tradeglobalvalue13_e.pdf *Pristupljeno:* 21.02.2016.
[3] V. Žiljak V. (2002) Elementi koji određuju stanje i budućnost tiskarstva. *Acta Graphica,* 14(2002)1-4, 25-39, ISSN 1848-3828 *Pristupljeno:* 24.06.2014.
[4] Global Print Market, *Dostupno na:* http://www.global-print.org/gpmarket/ *Pristupljeno:* 30.07.2014.
[5] https://www.ebscohost.com/academic/business-source-complete *Pristupljeno:* 21.02.2016.
[6] IMF World Economic Outlook Database October 2015, https://www.imf.org *Pristupljeno:* 21.01.2016.
[7] http://www.investopedia.com/financial-edge/0112/technology-and-the-death-of-print-media.aspx?o=40186&l=dir&qsrc=999&qo=investopediaSiteSearch *Pristupljeno:* 21.01.2016.
[8] https://hr.wikipedia.org/wiki/Korelacija
[9] The Future of European Printing Industry – In our Hands / What Industry Says, *Dostupno na:* http://www.intergraf.eu/images/SociallyResponsible_Study_ENG.pdf *Pristupljeno:* 22.07.2014.

POTENTIAL FOR PACVD COATING ON HARDMETALS

Matija Sakoman, Danko Ćorić, Tamara Aleksandrov Fabijanić, Saša Kovačić

University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, Zagreb, Hrvatska

Scientific paper / Znanstveni članak

Abstract

With daily growth of the world's industry scientists are faced with rapid and continues changes, visible on product's diversity, lifetime and high quality demands. As a material for cutting tools hardmetals (WC-Co) stand out as an optimal material comparing the price and tool lifetime. Coating technology is the main way to improve the cutting tools performance. The area of application for these types of coated materials is expanding with the development and application of ultra fine powder grain sizes, as well as the advancements in technology. One method of coating hardmetals is plasma assisted chemical vapour deposition (PACVD), rarely used for coating hardmetals with ultrafine grain size. In this paper the potential of using multilayer gradient PACVD coating on the ultrafine grained WC-Co hardmetal samples is explored. The samples were consoldated by two different powder metallurgy processes; sinter-HIP and convetional liquid phase sintering in hydrogen atmosphere. Multilayer gradient coating system consists of TiN layer, gradient layer of TiN + TiCN and layer of TiCN. Coating thickness measurements and Rockwell adhesion tests were conducted.

***Keywords**: WC-Co hardmetals, PACVD, TiN-TiCN coating*

.

Corresponding author: Matija Sakoman, matija.sakoman@fsb.hr

1. INTRODUCTION

From total costs of manufacturing up to 32% is caused by delays in tool change, or tool damage [1]. Extending the tool life by reducing friction and wear nowadays is achieved by applying thin hard coatings on the surface of the tool.

Hardmetals, which stood out as an optimal material for cutting processes, owe their good properties to their constituents, hard and brittle WC, and softer and tougher matrix, commonly Co. These materials, consolidated by powder metallurgy processes, expand their scope of application on a daily basis, mainly on cutting tools with specifically designed properties. Modern hardmetals are manufactured by consolidating powders of very small grain size and large specific surface areas, are due to the large transition surface between the WC grains and Co highly reactive in liquid phase [2]. Because of that reason eta carbides and other microstructural defects tend to occure during the sintering process for various reasons [3].

Due to the relatively high temperatures developed in a cutting processes, requirements placed on hardmetals are high abrasion resistance, high tensile and compressive strength, high modulus of elasticity, adhesion wear resistance at elevated temperatures and high hardness. This specific requirements are the reason why about 90 % of hardmetals used for cutting ferrous and non-ferrous materials are coated with various types of coatings. Of these coatings, 60% to 65% are produced by chemical vapour deposition (CVD) while others are produced by physical vapour deposition (PVD).

CVD process takes place in the temperature range 700-1050 ° C which can cause microstructural irregularities in the diffusion zone between the coating and the substrate, causing a reduction in coating adhesion [4]. Because of relatively high temeratures of CVD process the posibility of forming eta carbides, during coating is also possible. The result of such formation would be low mechanical properties of the surface layers in hardmetals, as well as unsatisfactory coating adhesion [5]. PVD hard coatings had shown to be very effective in cutting tool protection for those tools exposed to high stresess during machining. Hard PVD coatings, because of their fine grained microstructure and high internal compressive stresess, are much more resistant to crack formation and propagtion. Despite that PVD coating process results in thicker coatings, with lower adhesivity, and the process itself is more complex and expensive. From the need for harvesting the advantages of CVD and PVD technology nowadays the application of PACVD thehnology, that occures at relativly low temperatures (arround 500°C) and ensures the absence of microstructural changes of coated material, is exploited [4].

2. MATERIALS AND METHODS

The potential of PACVD coatings on fine grained hardmetal samples is tested through two segments and their iteration. First is the selection of hardmetal with a certain chemical composition and grain size as well as the procedure and parameters of consolidation. Second is the application of one of the innovative surface engineering technologies; plasma assisted chemical vapour deposition PACVD on hardmetals.

In this paper three different groups of hardmetal samples were produced:

- A - sample with 9 wt. % Co, produced by sinter HIP process
- B - sample with 6 wt. % Co, produced by sinter-HIP process

- C - sample with 9 wt. % Co, produced by sintering in a hydrogen atmosphere

Sinter-HIP processes enables the production of complex shapes with theoretical density (pore free) by combination of technological operations: sintering in liquid phase, usually in a vacuum, and hot isostatic pressing process [6]. The sinter-HIP procedure is an upgrade to the classic HIP process which ensures better properties WC-Co hardmetals compared to other consolidation procedures. The entire process takes place in a furnace.

Sintering in a hydrogen atmosphere is a sintering process in the liquid phase, where hydrogen is used to create an atmosphere in the furnace. Green body is heated in an oven at temperatures above pseudobinary WC-Co eutectic. During the sintering process three sub processes are taking place at the same time: densification, grain growth and pore reduction [7]. Hydrogen at atmospheric pressure creates a reducing atmosphere and so allows the correct potential for oxidation and cementation in order to maintain the thermodynamic equilibrium of a hardmetal and avoid the formation of undesirable eta carbide.

For the production of samples the following powders were used: WC powder (size of 150 nm), with the addition of grain growth inhibitor (VC, Cr_2C_3) and Co powder (grain size of 0.640 nm). The content of Co for samples A, and C is 9 wt.%, and for sample B is 6 wt.%.

Sinter-HIP process consisted of sintering in vacuum and hot isostatic pressing in a single cycle. Samples were sintered in vacuum for 30 minutes at temperatures above the eutectic, where the formation of the liquid phase occurred. After that the samples were hot isostatically pressed at a pressure of 80 bar and a temperature of 1360 °C. The flow chart of the manufacturing process of sample A and B is shown in Figure 1.

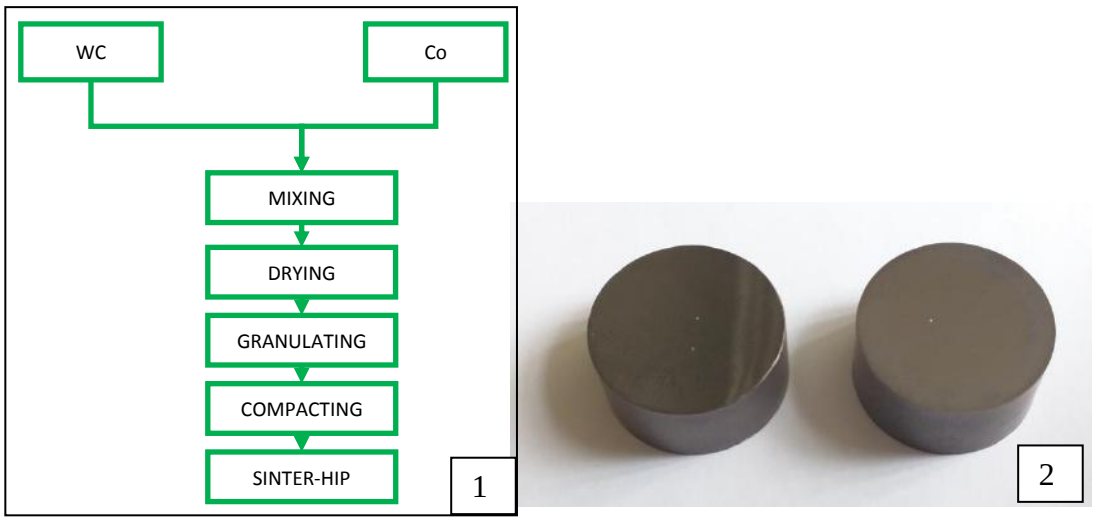


Figure 1. Flowchart of production process for sample A and B (1), produced samples (2) [8]

The procedure for manufacturing sample C consisted of separate, unbreakable technological operations, as shown in Figure 2. Consolidation of samples by sintering in a hydrogen atmosphere included milling (72h), drying, waxing, granulating, compacting (180 MPa), presintering (800 °C) and sintering of samples in a hydrogen atmosphere (1360 °C).

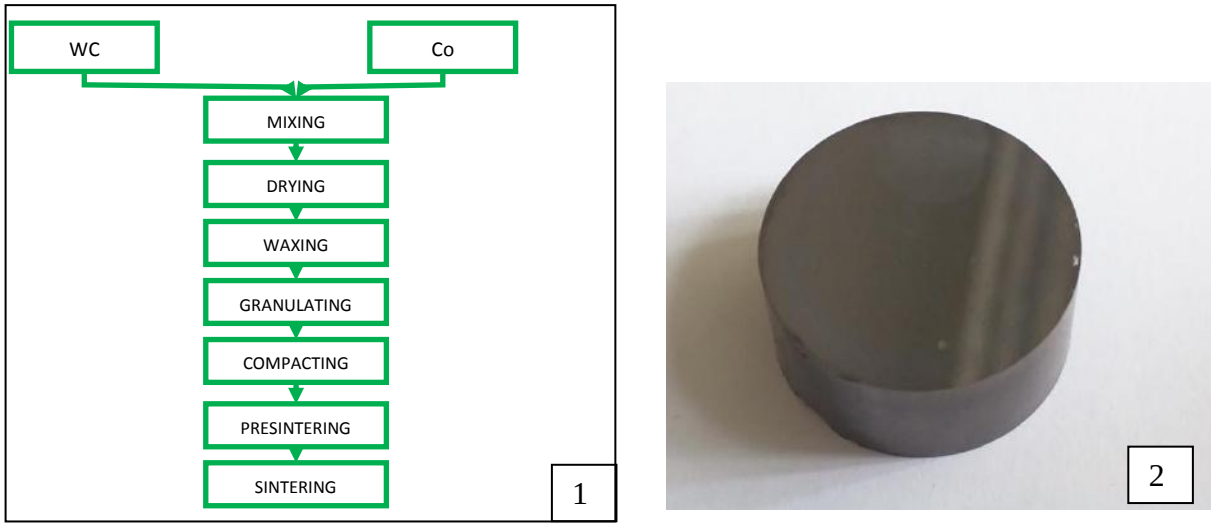


Figure2. Flowchart of production process for sample C (1), produced sample (2) [8]

In the PACVD process the usage of plasma decreases the coating temperature compared to classical CVD process. The plasma in these procedures is used for [9]:

- ionization and dissociation of gas,
- heating of the base material and
- activation of chemical coating processes.

Improving the CVD process in the direction of lowering the operating temperature at 450 to 600 °C is accomplished by ionization gas (N_2, Ar, H_2) in a vacuum retort and by speeding up chemical reactions using plasma [10]. Figure 3 gives a shematic representation of a PACVD furnace manufactured by RÜBIG GmbH & Co KG.

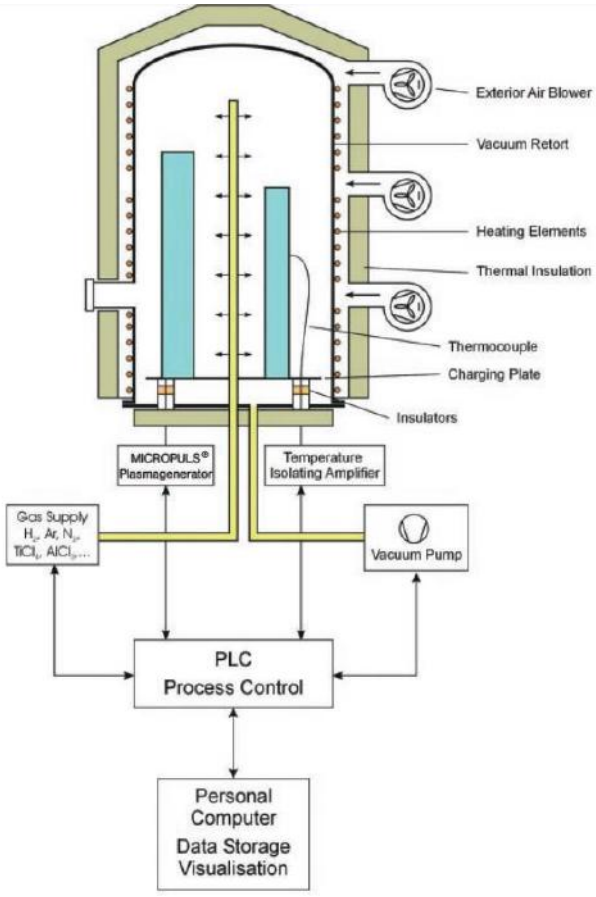


Figure 3. Schematic representation of used PACVD furnace [10]

With the parameters given in Table 1 gradient multilayer coating is produced as shown in Figure 4. Coating of cutting tools by multi-layer coating with a well defined boundary between the layers it not desirable because it reduces the thermal conductivity and increases the tool wear [11].

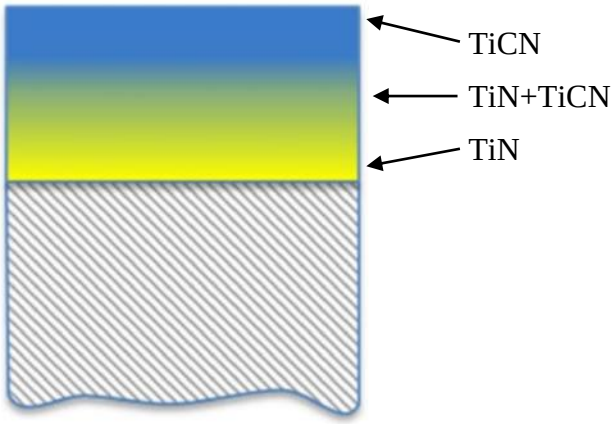


Figure 4. Schematic representation of the coating on samples of hardmetals

Table 1. The parameters of coating process resulting in gradient TiCN coating

Step number	1	2	3	4	5	6
Step description	Heating	Cleaning	TiN	TiCN transition	TiCN	Cooling
Duration [h]	1	2	1,5	0,5	5,5	1
Pressure [mbar]	2	2	2	2	2	2
Temperature [°C]	20 - 400	420-500	500	500	500	500-20
H_2 flow [l/h]	140	140	140	140	140	100
Ar flow [l/h]	0	10	10	10	10	0
CH_4 flow [l/h]	0	0	0	4,5	4,5	0
$TiCl_4$ flow [l/h]	0	0	3	3	3	0
N_2 flow [l/h]	0	23	15	15	15	0
Voltage [V]	0	520-540	490	490	490	0
Plasma power [W]	0	900-1800	1650	1400	1400	0

3. RESULTS AND DISCUSSION

Before conducting any tests the achieving of a pore free samples and absence of microstructural irregularities was confirmed on samples A and C [8]. The formation of eta carbides occurred on sample B, with 6 wt.% Co, as a consequence of carbon loss. However the B sample was analysed in order to examine how the eta carbides effect the test results.

3.1. Coating thickness testing

In cutting tools coating thickness has a significant impact on the properties of the coating [12]. The aim is to achieve a thin coating because the thickness is reversly proportional to the stability (adhesion) of a coating.

Testing of the coating thickness was performed according to ISO EN 1071, in a way that a ball of hardened steel was pressed by a certain force to the surface of the sample. The force is determined by the mass of the ball (diameter and density of the material). The ball rotated at a certain speed on the axis on which it rested and the presence of abrasives (diamond paste) penetrated the coating and base material [13].

The measurements were carried out on the TRIBO TehnicCalotester. The parameters of the test are as follows:

- speed: 500 rpm,
- duration of the test: 45 s,
- diameter of the ball: 25 mm.

Schematic presentation of the test is shown in Figure 5:

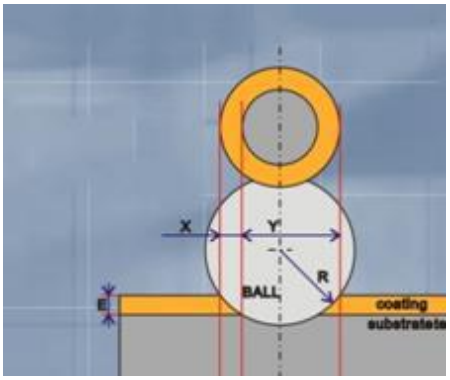


Figure5. Schematic representation of the coating thickness determination

Coating thickness (E) is determined by the equation:

$$E = \frac{X \cdot Y}{D}, \mu m \qquad (1)$$

where is: X [μm] - stands for outer ring thickness, Y [μm] - stands for outer and inner ring distance, and D [μm] - stands for ball diameter.

Figure 6 shows the crater that occurred whille testing the samples.

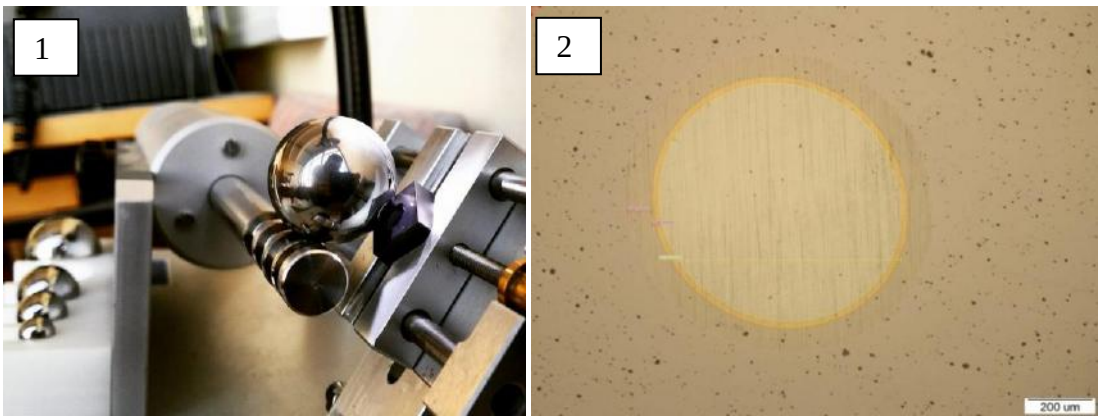


Figure 6. Coating thickness testing (1); characteristic crater created by testing (2)

Results of coating thickness are summarized in Table 2.

Table 2. Results of coating thickness testing

SAMPLE	Average coating value, µm
A	3,73
B	3,93
C	3,80

3.2. Testing of Rockwell adhesion

The adhesion of the coating was tested by Rockwell's diamond cone indentation method according to VDI 3198. Due to the speed and simplicity this method is applicable to preliminary investigations on coating adhesion.The test procedure consists of standard Rockwell hardness measurement (HRC) and classifying the resulting cracks and delamination in one of the six classes depending on the texture and the number of cracks formed in the area around the indentation [14].

Classes HF1 and HF2 indicate good adhesion of coating, while classes HF3 and HF4 are considered a satisfactory adhesion (acceptable as a small amount of delamination is present). The classes HF5 and HF6 where delamination of coating is very large and thus adhesion coating is not found acceptable, shown in Figure 7 [10].

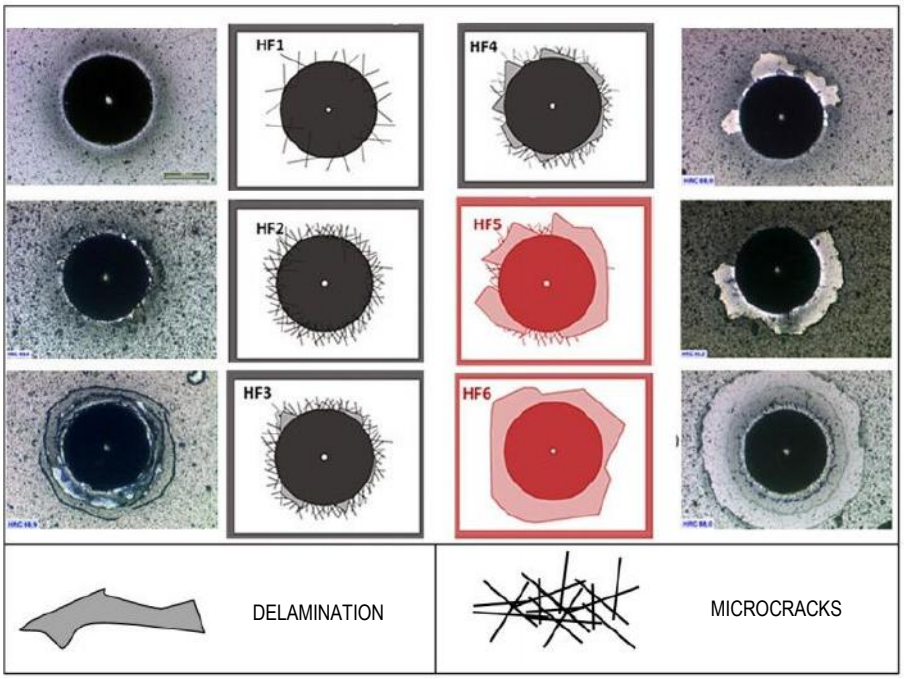


Figure 7. Six grades of classification when measuring coating adhesion by Rockwell method [15]

Results of adhesion tests on coated samples are presented in Figure 8.

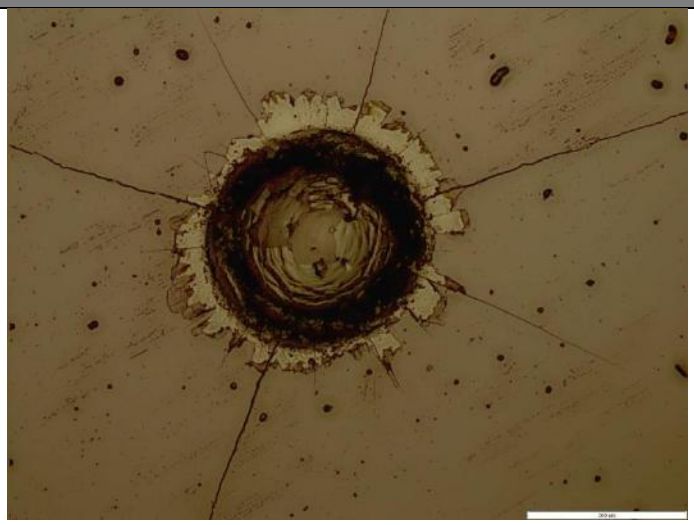
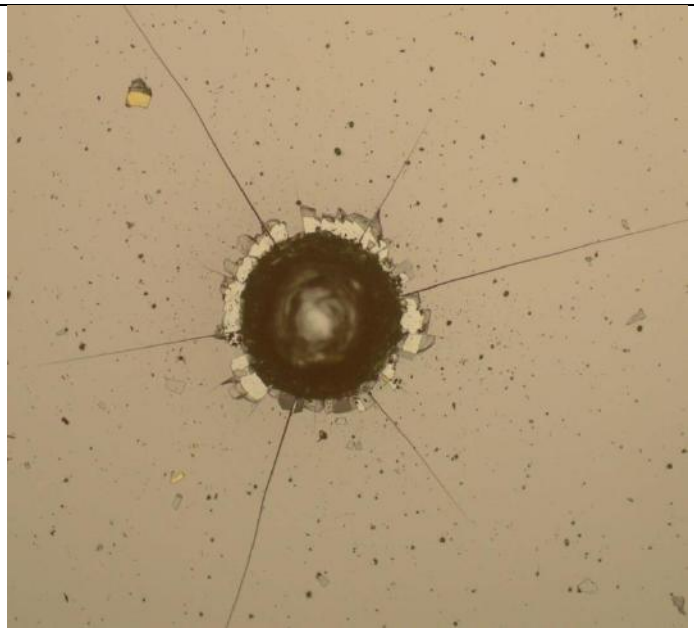
Sample label	Surface look	Grade
A		HF4
B		HF6
C		HF3

Figure 8. Results of adhesion tests on coatings by Rockwell indentation tests

4. CONCLUSION

Conducted tests represent the earliest phase of research which confirms the hypothesis about the possibilities of one of the modern surface engineering technologies, PACVD, on the WC-Co hardmetals in laboratory conditions. From the obtained test results the following can be concluded:

- selected parameters of PACVD process result in coating thickness around 3,82 μm,
- multilayer gradient coating on a hardmetal can be satisfactorily adhesive according to VIDI 3198,
- eta carbides significantly reduce the coating adhesion.

The adhesion of the coating can further be improved by optimizing the parameters of the PACVD process and by varying the chemical composition of hardmetal, size of initial powders, sintering processes and the roughness of the surface, for quality evaluation it is necessary to perform other laboratory tests such as "Scratch" test, but also the exploitation tests in real conditions that would give the most credible results.

LITERATURE

[1] http://www.titex.com, katalog reznih alata, Titex, 2008.

[2] Ken Brooks: Different ways to bind the very hard with the ultra small, January 2006, Elsevier Ltd

[3] Fernandes, C.M.; Senos, A.M.R.: Cemented carbide phase diagrams: A review INTERNATIONAL JOURNAL OF REFRACTORY METALS & HARD MATERIALS Volume: 29 Issue: 4, 2011

[4] Dragomir Krumes: Toplinska obrada, Slavonski brod 2000.

[5] Jakob Kübarsepp: Technology of full density powder materials and products, Institute of Materials Engineering, Tallinn University of Technology

[6] ASM Handbook Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications, ASM International, 1998.

[7] Gopal S. Upadhyaya: Cemented Tungsten Carbide: Production, Properties and Testing, Noyes Publications, 1998.

[8] T. A. Fabijanić: DEVELOPMENT OF REFERENCE VICKERS HARDNESS BLOCKS BY POWDER METALLURGY PROCESS, FSB, Zagreb 2014.

[9] P. Martin: Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology, vol. 3rd. 2009.

[10] S. Kovačić: INFLUENCE OF NITRIDING AND COATINGS ON PROPERTIES OF HOT WORK TOOL STEELS, DOCTORAL THESIS, FSB, Zagreb 2015.

[11] Yan, P.; Rong, Y.M.; Wang, G.: The effect of cutting fluids applied in metal cutting process, PROCEEDINGS OF THE INSTITUTION OF MECHANICAL ENGINEERS PART B-JOURNAL OF ENGINEERING MANUFACTURE Volume: 230 Issue: 1 Pages: 19-37, 2016

[12] H. Kenneth, M. Allan: Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering. Elsevier Science, 2009.

[13] Advanced technical ceramics -- Methods of test for ceramic coatings -- Part 2: Determination of coating thickness by the crater grinding method (EN 1071-2:2002)

[14] Verein Deutscher Ingenieure Normen, VDI 3198, VDI-Verlag, Dusseldorf, 1991.

[15] S. Kuiry, Advanced Scratch Testing for Evaluation of Coatings, Bruker, 2012.

International Conference
MATRIB 2016
Vela Luka, Croatia, 23 - 25 June 2016
MATERIALS, TRIBOLOGY, RECYCLING

LOAD DEPENDENCE OF HARDNESS AND FRACTURE TOUGHNESS VALUES ON HARDMETALS

Matija Sakoman, Danko Ćorić, Dario Vuić

University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Croatia

Scientific paper / Znanstveni članak

Abstract

Fracture toughness is one of the most important parametars for tool aplications and preformance assesment of WC-Co hardmetals. In this paper the effect of applied load on the hardness and fracture toughness of hardmetal is investigated. The tested sample contained 9 wt. % of Co and was manufactured by sinter-HIP process. Hardness measurements were carried out by Vickers method with four different loads: 29,42 N (HV3) 49,03 N (HV5) 196,13 N (HV20) and 294,20 N (HV30). Thirty measurements were conducted with each value of the applied load. At all measurements the sample surface showed cracks that spread from the vertices of the indentation. Dimensional characteristics of generated indentation and the resulting length of the cracks were measured by using an optical microscope, immediately after unloading. Fracture toughness was determined by Palmqvist method according to ISO 28079: 2009.

***Keywords**: Hardmetal, Fracture toughness, Hardness, Indentation load*

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

1. INTRODUCTION

Hardmetals (WC-Co system), known by its commercial name Widia, are the most successful representatives of sintered materials produced by powder metallurgy. The area of application for hardmetals is expanding on a daily basis because of their superior mechanical and tribological properties. With the use of nano-sized powders for sintering, hardmetals show high hardness levels and at the same time good fracture toughness values [1]. That is the reason why they are used in metal cutting processes and machining of stone, ceramics and other hard materials [2]. Designing tools with advanced properties, achieving satisfactory fracture toughness at high hardness values is nowadays one of the main directions in development of hardmetals. With the introduction of fracture mechanics in assessment of tool life, great emphasis is placed on fracture toughness of materials. Unlike determininig hardness values, the fracture toughness determinaton is highly complex, particularly in brittle materials [3]. Today, a great number of different test methods for the evaluation of fracture toughness are being developed, but most of them have theoretically disputed setup of experiments. Especially in the case of indentation techniques that require expensive and sophisticated equipment for precise experimental measurement of crack propagation [4, 5]. However Palmqvist indentation method (ISO 28079: 2009) has so far proven to be very successful, but there are no adequate informations about the influence of indentation load on the fracture toughness values for hardmetal products [6, 7].

2. MATERIALS AND METHODS

All tests were carried out on the sample of hardmetal consolidated by sinter-HIP technology. The sinter-HIP process was preceded by mixing of tungsten carbide (WC) and cobalt (Co) powders, drying, granulating and compacting of the obtained mixture. The compacted sample was then sintered in the vacuum furnace and subsequently hot isostatic pressesed (HIP) in one cycle at high pressures and temperatures, Figure 1.

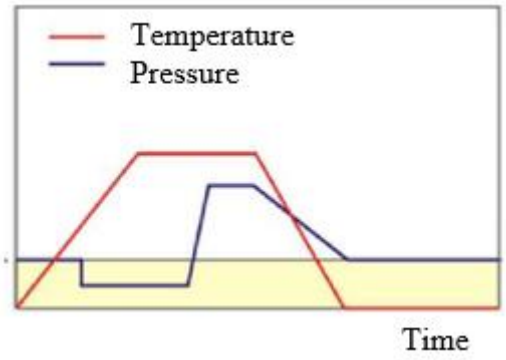


Figure 1. Sinter-HIP process [1]

The mentioned process represents the very top in powder metallurgy consolidation, which gives a theoretical density product without pores. That kind of process ensures the mentioned superior mechanical properties. The sample contained 9 wt. % Co and was compacted at a pressure of 300 MPa. Sintering was performed at a temperature of 1350 °C with the subsequent introduction of argon gas with 80 bars of pressure [1]. Surface preparation (grinding and polishing) prior to hardness measurements affects the hardness and fracture toughness values. Therefore, it is important to adequately prepare a sample surface. Prior to examination, the sample was polished with a series of

diamond pastes up to 1 μm finish. The polished specimen surface is then penetrated by a Vickers pyramidal indenter to create a deformed region beneath and in the vicinity of the indentation which generate the cracks emanating from the vertices of the square Vickers indentation. The length of cracks is inversely proportional to the values of fracture toughness. Fracture toughness determination and hardness measurement were performed under following loads: 29,42 N (HV3), 49,03 N (HV5), 196,13 N (HV20), 294,20 N (HV30). Thirty indentations were made under ambient laboratory conditions on the reference hardness tester Indentec, UK; type: 5030 TKV while the diagonal and crack were measured on the optical microscope, immediately after unloading. Vickers indentation with characteristic values measured after removal of the load is presented in Fig. 2.

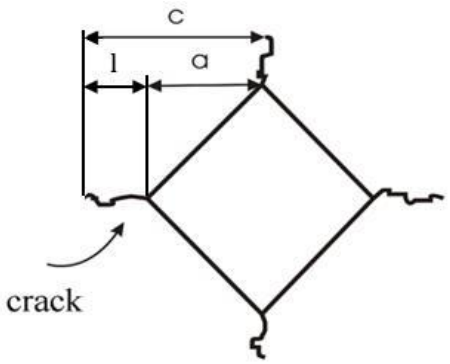


Figure 2. Vickers indentation with characteristic values

The length of cracks, the indentation load, the diagonal of indentation, the hardness and an empirical calibration constant are used to calculate fracture toughness according to Palmqvist. The model is presented with equation [8]:

$$W_K = A\sqrt{HV} \cdot \sqrt{W_G} \tag{1}$$

where is:

W_K – fracture toughness (MPa·√m),

A – empirical constant with a value 0,0028,

W_G– ratio of indent load to crack length obtained by equation[8]:

$$W_G = \frac{F}{T} \text{ (N/mm)}, \tag{2}$$

T – total crack length ($T=l_1+l_2+l_3+l_4$)

HV – Vickers hardness defined by formula[8]:

$$HV = \frac{1{,}8544 \cdot F}{d^2} \tag{3}$$

where is:

F –applied load (N),

d – mean value of the indentation diagonals (mm).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Statistical analysis results of Vickers hardness (*HV*) obtained from thirty measurements, including the minimum, the maximum, the arithmetic average value and its standard deviation are summarized in Table 1.

Table 1. Statistical analysis of the hardness values

Hardness	Average	Standard deviation	Minimum	Maximum
***HV*3**	**1973,8**	**63,6**	**1886,8**	**2061,3**
***HV*5**	**1933,1**	**27,5**	**1873,4**	**1984,7**
***HV*20**	**1864,9**	**24,6**	**1817,5**	**1919,5**
***HV*30**	**1841,5**	**30,8**	**1786,8**	**1910,3**

Vickers indentations made by various indentation loads are presented in Fig. 3.

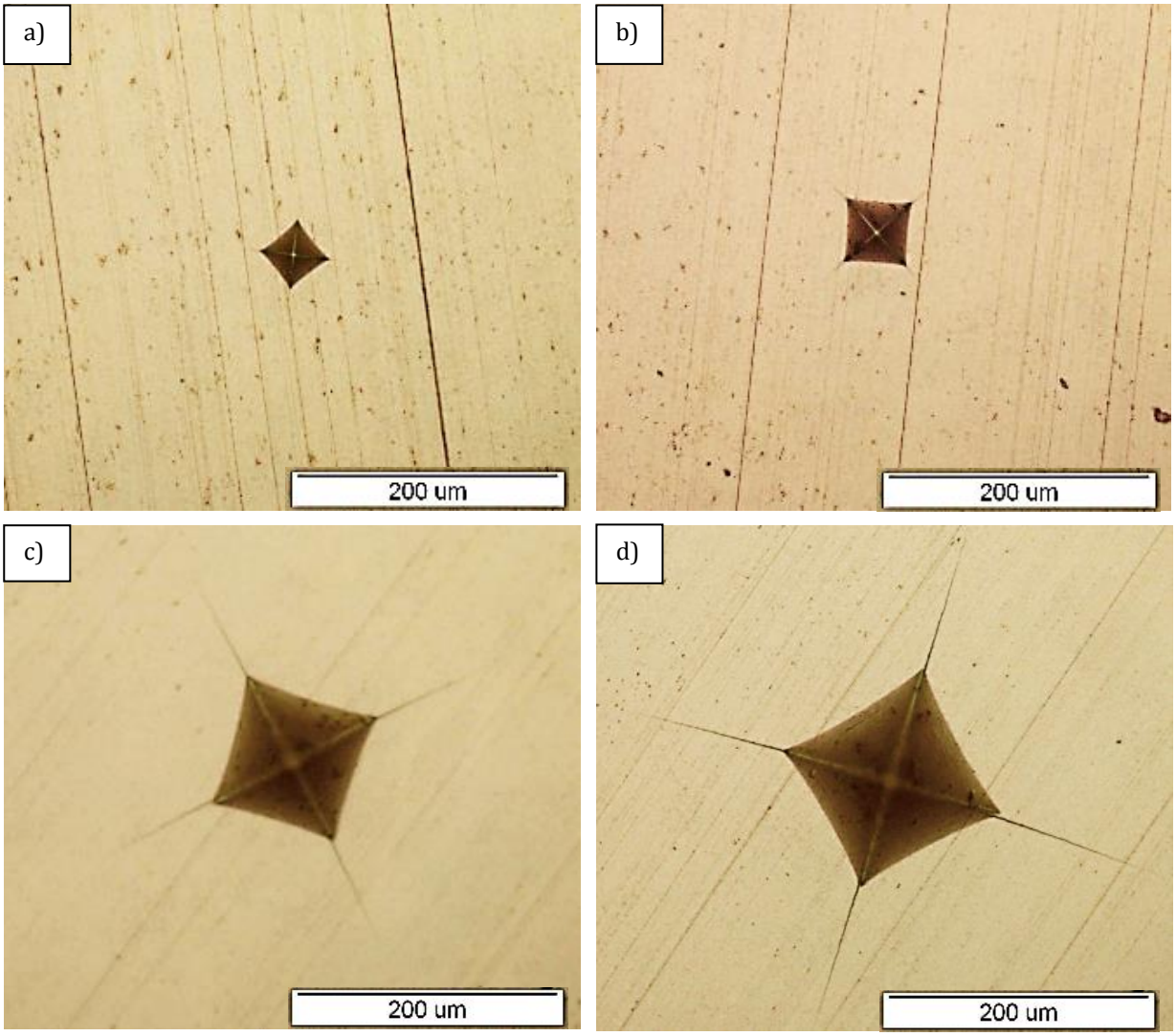


Figure 3. Optical micrographs of Vickers indentations and cracks by different indentation load (a) 29,42 N, (b) 49,03 N, (c) 196,13 N, (d) 294,20 N

At all indentation loads is created a deformed region beneath and in the vicinity of the indentation, which leads to the generation of four cracks emanating from the vertices of the square indentation. As can be seen from the figure 3 the crack length could be easily measured.

Figure 4 shows the dependence of hardness and applied indentation load.

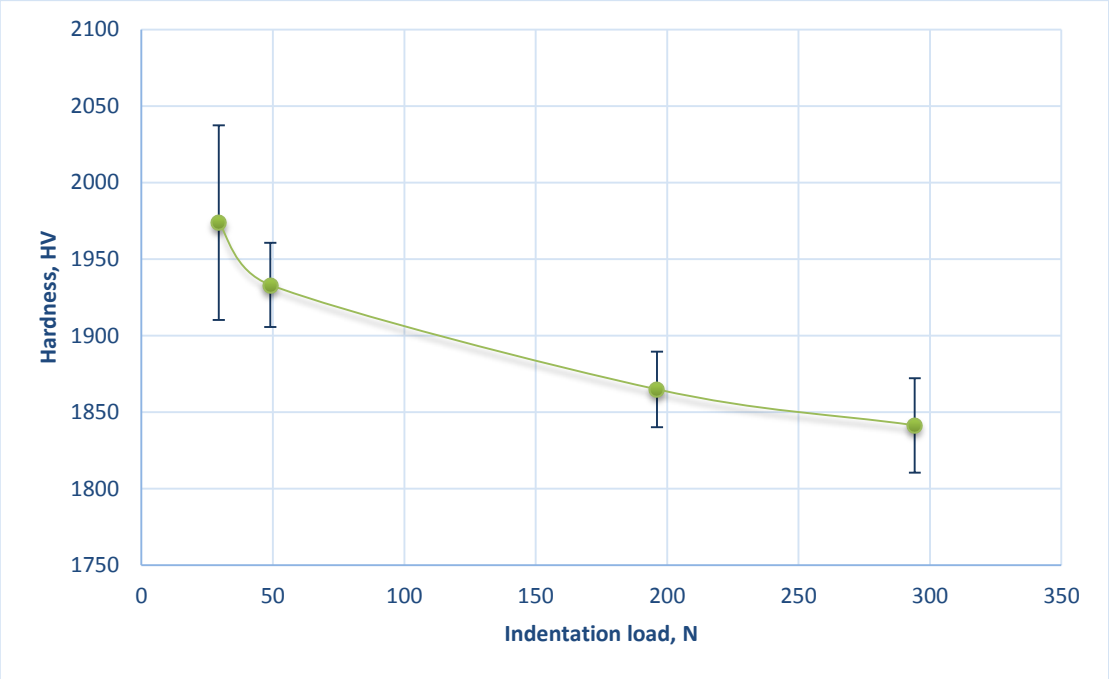


Figure 4: Dependence of hardness values on indentation load

The cracks that originated from the vertices of the Vickers indentation were used to compute the fracture toughness (K_{Ic}) according to Palmqvist [9]. The results are summarized in Table 2.

Table 2. Statistical analysis of fracture toughness values

Load **1.** **N**	**Average** **2.** **MPa·m$^{1/2}$**	**Standard deviation** **MPa·m$^{1/2}$**	**Minimum** **3.** **MPa·m$^{1/2}$**	**Maximum** **4.** **MPa·m$^{1/2}$**
29,42	10,94	0,53	9,80	12,34
49,03	10,20	0,50	9,57	11,42
196,13	9,62	0,27	9,12	10,19
294,20	9,76	0,37	9,43	11,38

The results indicate that the change of the indentation load, also varies the amount of calculated fracture toughness, as shown in Fig. 5.

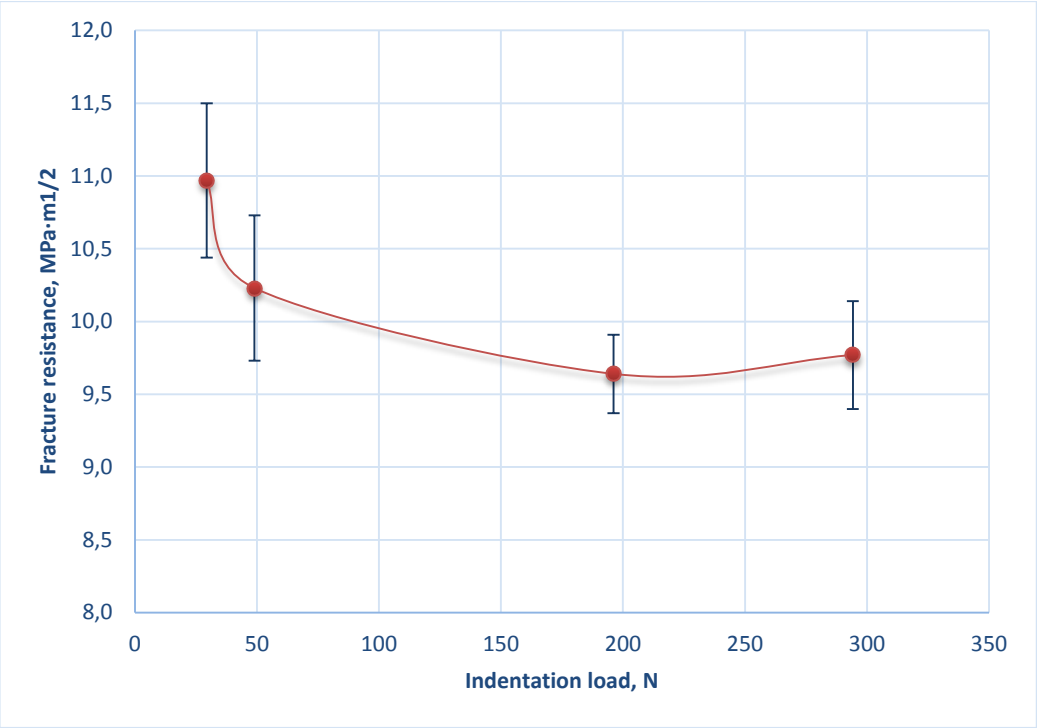


Figure 5. Dependence of fracture toughness values on the indentation load

4. CONCLUSION

The results presented in this paper can be summarized as follows:

- Hardness values of the investigated hardmetal depend on the applied indentation load. The investigated material shows a normal indentation size effect because the hardness values reduce with increasing of test force. The hardness value at minimum load of 29,42 N (HV3) is 1973,8 HV. The hardness value at maximum load of 294,20N (HV30) is 1841,5 HV.
- The cracks occur from the vertices of indentation for all applied loads.
- The fracture toughness values of the investigated hardmetal depend on the applied indentation load and the resulting crack length. When different loads are applied to calculate fracture toughness which depends on the crack length, then different fracture toughness values are obtained for the same material. For applied model differences in the calculated fracture toughness values can be up to ≈12 %. Therefore, it is important to choose an appropriate indentation load which will result reliable fracture toughness value. The Palmqvist crack model is very suitable for the analysis of the fracture resistance of the investigated hardmetal, but only when high indentation loads are applied.

LITERATURE

[1] T. A. Fabijanić: Development of reference Vickers hardness blocks by powder metallurgy process, Doctoral Thesis, FSB, Zagreb 2014.
[2] Berger S, Porat R, Rosen R. Nanocrystalline materials: a study of WC-based hard metals.Prog Mater Sci. 1997;42(1–4):311–20
[3] Saad Sheikha, Rachid M'Saoubia, Petr Flasarc, Martin Schwinda, Tomas Perssona, Jing Yangd, LuisLlanesd: Fracture toughness of cemented carbides: Testing method and

microstructural effects. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials Volume 49, March 2015, Pages 153–160
[4] Y. Torres, D. Casellas, M. Anglada, L. Llanes, Fracture toughness evaluation of hardmetals: influence of testing procedure, Int J Refract Met Hard Mater 19 (2001) 27–34.
[5] B. Roebuck, M.G. Gee, R. Morrell, Developments in testing and mechanical proper-ties of hard materials, Powder Metall 39 (1996) 213–218.
[6] L.S. Sigl, H.F. Fischmeister, On the fracture toughness of cemented carbides, ActaMetall 36 (1988) 887–897.
[7] D.K. Shetty, I.G. Wright, P.N. Mincer, A.H. Clauer, Indentation fracture of WC–Co cermets, J Mater Sci 20 (1985) 1873–1882.
[8] ISO 28079:2009: Hardmetals - Palmqvist toughness test
[9] EN ISO 6507-1:2005: Metallic materials - Vickers hardness test - Part 1: Test method

STUDY OF MICROSTRUCTURE OF TITANIUM ALLOY LASER WELDED JOINTS

Ljerka Slokar[1], **Vedrana Erdec**[2], **Andreja Carek**[2]

[1]University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Department of Physical Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia
[2]University of Zagreb School of Dental Medicine, Department of Fixed Prosthodontics, Ivana Gundulića 5, 10000 Zagreb, Croatia

Scientific paper / Znanstveni članak

Abstract

Titanium and its alloys are often cited in dentistry as 'metals of the future'. The aim of this research is to determine the structure and microhardness of three laser-welded specimens of titanium-chromium-niobium alloy ($Ti_{80}Cr_{10}Nb_{10}$) and to relate them with the use in dental prosthetics. Specimens are casted according to ISO standard and then cut in two equal parts. They were welded by Nd:YAG laser with different voltage (270 V, 300 V, 330 V) at a pulse duration of 10 ms without filler. Macro- and microstructure of all samples were analysed by light and scanning electron microscope. Macroscopically are visible high-quality welded joints without porosity and fractures. The results of the microstructural analysis indicate that substrates of all specimens contain two-phase structure, while the joints reveal more homogenic β-phase structure. Microhardness was determined in substrate, joint and heat affected zone for each sample. According to the obtained results, the relation between microhardness measurements and amount of α-phase in the microstructure of the material has been perceived which is likewise correlated with the laser beam intensity. The results demonstrate a high quality of all three welded specimens, meaning that used parameters can be practically applicable in dental medicine.

***Keywords**: titanium alloys, casting, laser welding, microstructure.*

Corresponding author: Ljerka Slokar, e-mail: slokar@simet.h

1. INTRODUCTION

Titanium and its alloys are often cited in dentistry as 'metals of the future'. A large number and different groups of titanium alloys are constantly being designed [1].
Titanium alloys have found a wide range of indications in prosthodontics due to its optimal mechanical properties. The surface of titanium alloys tends to passivate which leads to extraordinary biocompatibility and ressistance towards active and corrosive media of oral cavity. The needed precondition for the functional superficial layer in question is properly processed surface. According to the microstructure, there are three basic types of titanium alloys: α-type promoted by α-phase stabilizers, β-type promoted by β-phase stabilizers and two-phases (α+β)-type [1-4].
Welding is a method for joining alloyed pieces after the construction failure, so it is important to know all about incurred microstructural and biomechanical changes during the process. In clinical treatment or in the laboratory procedures for the purpose of welding Nd:YAG laser is used [5,6]. Specifically, the procedure of welding is preformed by concentrated laser pulses. The heat generated by laser is strictly limited to the area right around welding spot itself. The welding spot must cover at least 50% of the previous one, ideally 80%, in a straight line [7,8]. Pulse duration, power and workpiece surface can be justified depending on the type of material and the surface of a joint. Proper laser welding insures homogenous joint without porosity or bending of the material [2,5,6].
The purpose of this investigation is to determine the structure and microhardness of three laser-welded specimens of titanium alloy $Ti_{80}Cr_{10}Nb_{10}$ and to relate them with the use in dental prosthetics.

2. MATERIALS AND METHODS

As a material in this research, three castings of titanium-chromium-niobium alloy with chemical composition $Ti_{80}Cr_{10}Nb_{10}$ were used. In previous research, listed alloy showed good microstructural and mechanical properties that can be of use in dentistry [9]. The alloy was made by melting pure elements (Ti, Cr, Nb) in the electric arc furnace in the water coold copper mold under the protective argon atmosphere. It was remelted for four times with purpose of homogenization of chemical composition [10]. Then, it was casted into three previously made wax molds that were plate shaped with dimensions of 10 x 32 x 1 mm according to BS EN ISO standard 9693:2000 [11].
Each plate was cut in two equal parts using a diamond blade saw followed by water cooling. Then pairs were welded by Nd:YAG laser. Different peak power was applied for each sample. Sample 1 was welded with a voltage of 270 V, sample 2 with a voltage of 300 V and sample 3 with a voltage of 330 V, all at pulse duration of 10 ms without additional joining material.
After the joining, the samples were prepared for the metallographical analysis, which includes macrostructural and microstructural characterization and microhardness tests. For that purpose the samples were mounted in epoxy resin and grinded by using the SiC paper with grit size from 240 to 1200, followed by water cooling. Then, samples surface were finished by polishing with Al_2O_3 water suspension.
Macrostructure of samples was recorded by Nikon D7100 camera. Microstructure was observed by light microscope Olympus GX51 with digital camera DP70 and scanning electron microscope Tescan Vega TS 5130 LS. The microhardness was determinated by the Vickers method and measured with Leica vmht device. Specifically for dental materials applied force is 1.96 N (HV0.2) during the 10 s. Impressions were taken in

basic material, heat affected zone and welded joint and measured by microscope under the magnification of 500 x.

3. RESULTS

Macro-analysis (Figures 1-3) shows neat weld without visible cracks and macroporosities with recommended overlapping. Technologically, samples were made correctly without differences between them. Dimensions and appearance of welds were uniformed.

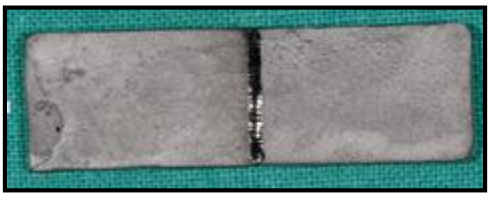
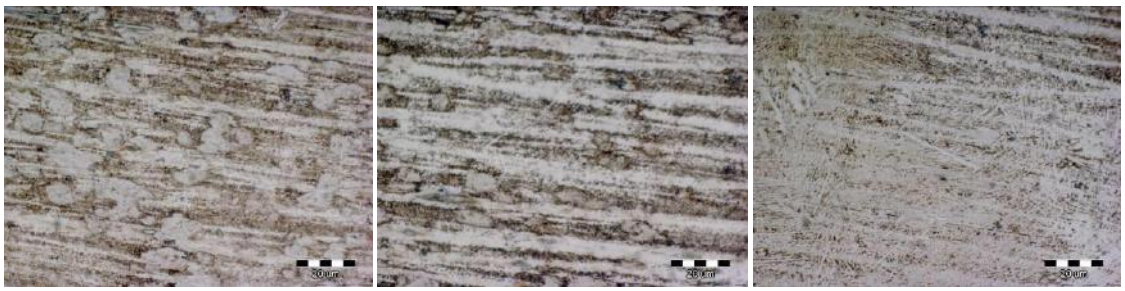


Fig. 1. Face of weld of laser welded casting; Sample 1

Fig. 2. Face of weld of laser welded casting; Sample 2

Fig. 3. Face of weld of laser welded casting; Sample 3

Figure 4 shows the microstructure of sample 1, welded with a voltage of 270 V. Two phases (α and β) have been noticed in microstructure of basic material and in heat affected zone (Figure 4 a,b). Figure 4c shows classical structure of β-phase after heat processing [12].

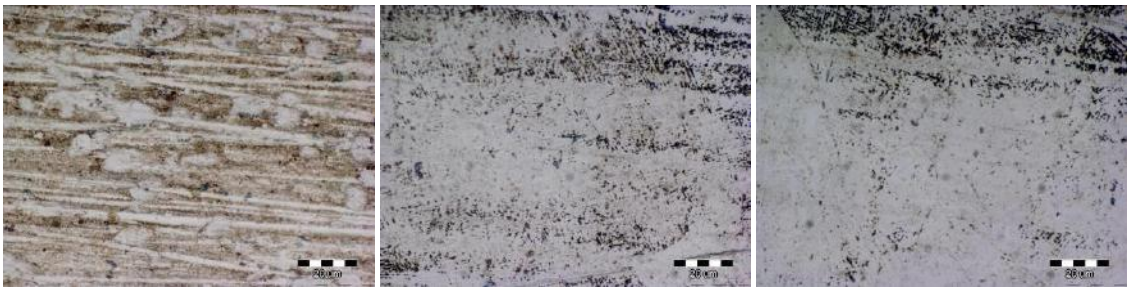


a) basic material b) heat affected zone c) weld

Fig. 4. Microstructure of sample 1 (270 V)

Microstructure of basic material in sample 2 (Figure 5a) also shows two phases, α and β. Figure 5c shows a little difference in the microstructure of the welded zone comparing to sample 1. Microstructure of β-phase is completely homogenous because of the higher

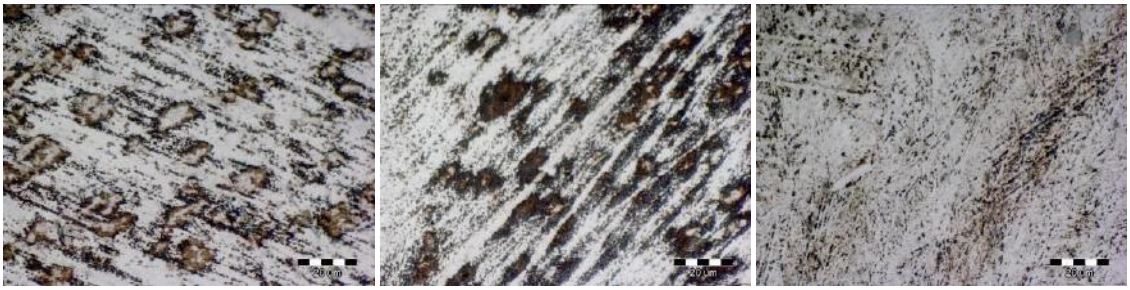
heat generated by high voltage that had been used during welding. Higher temperature has expanded the heat affected zone (Figure 5b) and it made microstructure very similar to the welded one.



a) basic material b) heat affected zone c) weld

Fig. 5. Microstructure of sample 2 (300 V)

Microanalysis of sample 3 (Figure 6) does not show any significant deviatons in the microstructure that could be caused by increasing the voltage. It remains two-phases, while in the microstructure of weld β-phase prevails.



a) basic material b) heat affected zone c) weld

Fig. 6. Microstructure of sample 3 (330 V)

Metallographic analysis of samples 1, 2 and 3 shows that their microstructure does not contains abnormal inclusions or intermetal compounds that could affect the quality of a welded zone or a whole sample.

Microscopic investigation by scanning electron microscope (SEM) confirmed a good overlapping of welding spots, more than 50%, and in the straight line (Figure 7).

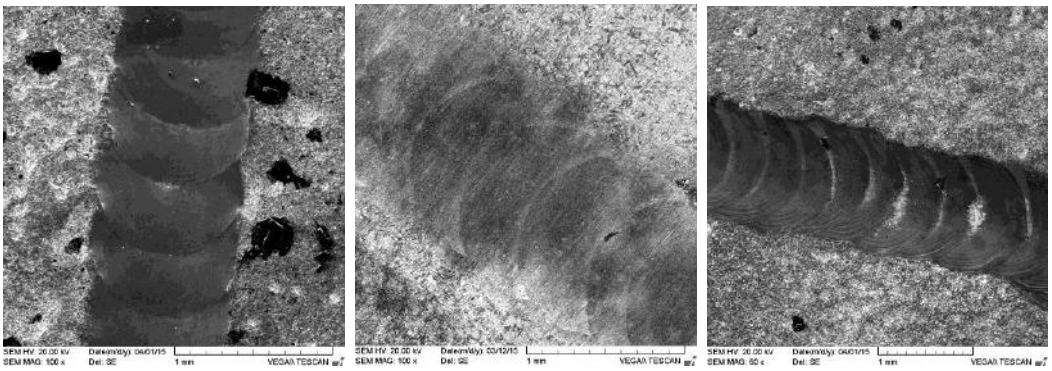


Fig . 7. SEM micrographs of welds (270 V, 300 V, 330 V)

Regarding to this, applied joining conditions may be considered as satisfying.

Microhardness measurements were taken in defined parts of each sample (basic material BM, heat affected zone HAZ, weld W) in three spots. These values are shown in Table 1.

Tab. 1. Microhardness of studied samples

Sample No.	Voltage, V	HV0.2		
		BM	HAZ	W
1	270	428 442 335	363 301 304	472 467 415
2	300	346 405 320	234 230 244	320 408 437
3	330	188 181 176	181 170 166	245 214 216

Average microhardnes values for each sample in all three parts are shown graphically.

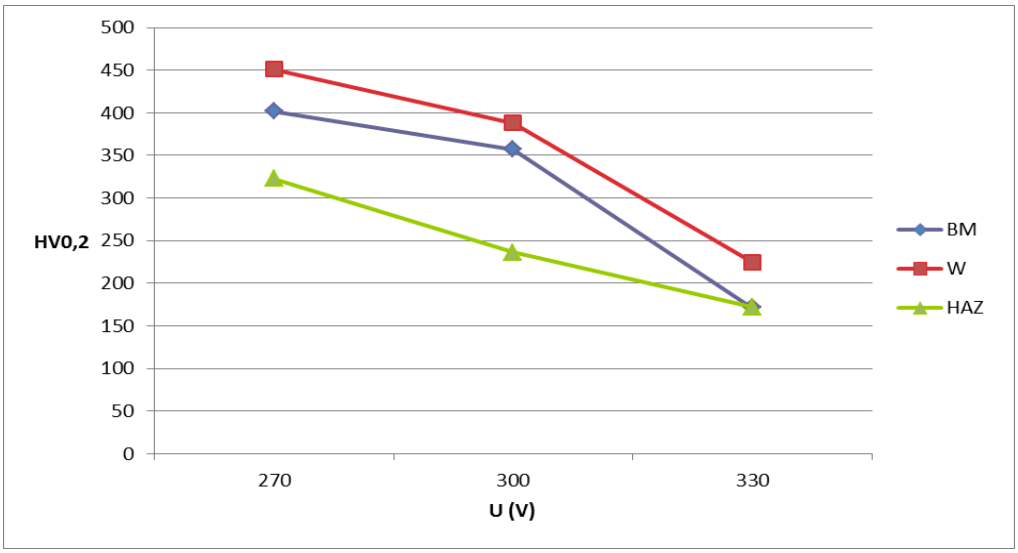


Fig. 8. Vickers microhardness dependence on laser voltage

Figure 8 presents graphic display of the microhardness results regarding to laser voltage for each sample in the field of basic material, heat affected zone and weld.

4. DISCUSSION

It is important to understand methods of cast alloys bonding, whether it is purposeful welding or fixing the breakages of casts, in order to get reusable high quality material. Titanium alloys have representative mechanical properties, biocompatibility and sustainability in oral cavity. That has led to many studies in order to improve and even more raise the quality of prosthodontic appliances. Wavelength of laser beam (nm), leak power (V), duration of laser pulse (ms), pulse power (J), pulse rate (Hz), spot weld diametar, spot welds overlapping and chemical composition of alloy and many other factors have effect on quality of laser welding [5,6]. This research shows the connection between microstructure and microhardness of welded samples and power of laser welding.

According to macrostructural results, the welded joints of the samples were

technologically and laboratory correctly done. The welds are flawless and without porosity with prescribed overlapping (50-80 %) of the weld [7,8].
Analysis of microstructure shows some important structural changes between weld and basic material (substrate) after one kind of heat treatment by laser. The former research demonstrates the existence of α-phase and β-phase in substrate before welding the material [9]. In this research in each sample domination of β-phase can be seen in the weld of titanium alloy. β -phase is very desirable in the material because of its beneficial mechanical properties for dental alloys [13,14].
Two phases, α and β, have been noticed in microstructure of the substrate and heat affected zone in sample 1 (Figure 4 a,b). Figure 4c shows that the impact of heat during laser welding of the material and transformation between α - to β -phase started. Therefore, weld joint of sample 1 shows classical microstructure of β-phase after heat processing (Figure 4c) [12].
Microstructure of the substrate in sample 2 (Figure 5a) also consists of both α and β phases. Higher temperature caused by higher voltage (300 V) led to the expanded the heat affected zone with micorstructure very similar to that of weld (Figure 5 b,c). Now, microstructure of β-phase is completely homogenous (Figure 5c).
In sample 3 the microstructure of the substrate has not changed by increasing the voltage (330 V), so it remained two-phases (Figure 6a). On the other hand, weld is single-phase, with only β-phase visible (Figure 6c) and heat affected zone is extended again (Figure 6b) indicating a sharp border between one-phase and two-phases areas. Therefore, the results of metallographic analysis of the microstructure indicate significant connection between peak power and $\beta \rightarrow \alpha$ transformation.
SEM analysis for all samples shows good and recommended overlapping of welding spots which are in the straight line indicating the satisfying welding conditions.
Microhardness results show the correlation with the content of α-phase in microstructure of samples represented in figures 4, 5 and 6. The lowest value of the microhardness (Table 1) showed the sample 3 and at the same time it has in its microstructure the smallest part of α-phase. On the contrary, the highest value of microhardness and part of α-phase has sample 1. The results are pointing on high measurement accuracy because it is known that α-phase possesses higher microhardness than β-phase [15].
Graphic display in figure 7 demonstrates the correlation between microhardness of all three samples and peak power used during laser welding. Namely, figure 7 shows that values of HV0.2 for each substrate are higher than those in welds and heat affected zones. Reason for this could be found in increased α-phase content which is in direct correlation with peak power. By increasing the voltage, values of microhardness are decreasing. Obviously, with proportional temperature rise along peak power, portion of β-phase microstructure, possessing the lower hardness, increases. In their researches, Sandu and associates [16] implicate the importance of optimal parameter adjustement of laser welding in order to achieve better properties of welded material. Considering the results, these values of microhardness of studied material are convenient for use in dental practice [17,18]. However, the most appropriate values of microhardness for dental use showed sample 2 welded by voltage of 300 V. From all of the above the welded joint can be considered as high quality area with no weak spots.

5. CONCLUSIONS

Dental alloys are being joining by welding, wether it is done because of purposeful merging or fixing the breakage. The advantage of laser welding in prostodontics is in limited heat input which enables reparation or supplementation of metal casts that are covered with any aesthetic material. The hypothesis of this research was to prove that peak power of the laser beam affects the microstructural characteristics and microhardness of the welded material. Obtained results show that, during the welding process, structural changes are being ocurred. Two-phase basic material is being transformed into single-phase material of joint welded by all three apllied voltage. Furthermore, welding by 300V resulted in β single-phase affected zone as well resulting in the most adequate HV0.2 values. Then, the highest microhardness values were measured in sample 1, welded with a voltage of 270 V, and the lowest values ocurred in sample 3, welded with a voltage of 330 V. That leads to conclusion that peak power of the laser beam positively affects on the microstructure of laser welded titanium alloy and so on its microhardness. That correlation is inversely proportional, so that microhardness values along with the part of α-phase in weld decrease as the peak power rises. Finally, this research gave valid results that have justified the hypothesis. Additionally, it will surely contribute to the other modern methods that are just getting to be practically used in dental medicine.

REFERENCES

[1] Živko Babić J, Stamenković D. Neplemenite (alternativne) legure, Titan i legure titana - metali budućnosti u stomatologiji. In: Živko Babić J, Jerolimov V. Metali u stomatološkoj protetici. 1st Edition, 2005, Zagreb: Školska knjiga

[2] Carek A. Utjecaj tehnologije spajanja neplemenitih legura na kvalitetu spoja [magistarski rad]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2005.

[3] Carek A, Živko-Babić J, Schauperl Z, Badel T. Mechanical properties of Co-Cr alloys for metal base framework. Int J Periodontics Restorative Dent., 1(1), pp. 13-19 (2011)

[4] Bišćan V, Luetić V. Svojstva titana i njegovih legura. Zbornik Veleučilišta u Karlovcu., 2(1), pp. 9-19 (2012)

[5] Carek A. Istraživanje povezanosti strukturnih nepravilnosti spoja i svojstava Co-Cr legura [disertacija]. Zagreb: Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, (2009)

[6] Carek A, Živko Babić J, Schauperl Z, Jakovac M. Macroscopic analysis of Co-Cr base alloys joint. Acta Stomatol Croat., 41(3), pp. 216-224 (2007)

[7] Sabbaghzadeh J, Hamedi MJ, Malek Ghaini F, Torkamanya MJ. Effect of process parameters on the melting ratio in overlap pulsed laser welding. Metallurgical and Materials Transactions B. 39(2), pp. 340-347 (2008)

[8] Unitek Miyachi Corporation. Nd:YAG Laser Welding Guide [Internet]. c2003 http://www.amadamiyachieurope.com/cmdata/documents/Laser-Welding-fundamentals. PDF , consulted on 27 Apr 2015.

[9] Slokar Lj, Matković T, Matković P. Alloy design and property evaluation of new Ti-Cr-Nb alloys. Mater Des. 33, pp. 26-30 (2012)

[10] Slokar Lj, Matković T, Matković P. Microstructural characterization of Ti-based alloys, Proceedings. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, MATRIB 2012, pp. 282-289, (2012)

[11] Slokar Lj. Živko-Babić J., Matković P., Evaluation of mechanical properties of titanium-based alloy for use in dentistry, Proceedings of METAL 2014, Amos, Brno, pp. 85-86, (2014)

[12] Lutjerling G, Williams J.C. Titanium. 1st Edition, 2003, Springer.

[13] Geetha M, Singh AK, Asokamani R, Gogia AK. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. Progress in material science. 54, pp. 397-425, (2009)

[14] Song Y, Xu DS, Yang R, Li D, Wu WT, Guo ZX. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strenght and modulus of β-type bio-titanium alloys, Mater Sci Eng A Struct Mater. 260, pp. 269-274, (1990)

[15] Weiss I, Semiatin SL. Thermomechanical processesing of beta titanium, Mater Sci Eng A Struct Mater. 243, pp. 46-65, (1998)

[16] Sandu L, Birdeanu V, Bortun C, Topala F, Porojan S. Laser welding optimizations for practical use in dental technology. Timisoara Medical Journal [Internet]. 2008 58(3-4): http://www.tmj.ro/article.php?art=2431044578124466 consulted on 24 Apr 2015.

[17] G. He, J. Eckert, Q.L. Dai, M.L. Sui, W. Löser, M. Hagiwara, E. Ma, Nanostructured Ti-based multi-component alloys with potential for biomedical applications, Biomaterials, 24, pp. 5115-5120, (2003)

[18] M. Koike, M. Itoh, O. Okuno, K. Kimura, O. Takeda, T.H. Okabe, T. Okabe, Evaluation of Ti-Cr-Cu alloys for dental applications, Journal of Materials Engineering and Performance 14 (6), pp. 778-783, (2005)

UTJECAJ BRZINE VRTNJE SBT MIJEŠALA NA KINETIKU IZMJENE BAKRA NA ZEOLITU

IMPACT OF SBT IMPELLER SPEED ON COPPER EXCHANGE KINETICS ON ZEOLITE

Sandra Svilović, Ivan Smajo, Renato Stipišić, Davor Rušić, Nenad Kuzmanić

Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Ruđera Boškovića 35, 21000 Split, Hrvatska
University of Split, Faculty of Chemistry and Technology, Ruđera Boškovića 35, 21000 Split, Croatia

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

U ovom radu ispitivan je utjecaj brzine turbinskog SBT miješala na kinetiku ionske izmjene bakra iz vodene otopine bakrova (II) nitrata na sintetskom zeolitu NaX u neprotočnom kotlastom reaktoru. Različite brzine vrtnje miješala uzrokuju i različita stanja suspenzije zeolita u reaktorskom sustavu što se reflektira na kinetiku izmjene.
Kinetička ispitivanja su provedena praćenjem količine izmijenjenih iona bakra s vremenom pri različitim brzinama vrtnje SBT miješala uz konstantnu početnu koncentraciju, temperaturu i veličinu čestica. Analizom eksperimentalnih rezultata utvrđeno je da je proces izmjene iona najbrži u početnom periodu nakon čega usporava do uspostave ravnoteže te da je brzina izmjene veća u stanju potpune i intermedijalne suspenzije zeolita u odnosu na stanje nepotpune suspenzije te stanja pri kojem dolazi do pojave površinske aeracije.
Lagergrenova jednadžba pseudo-prvog reda i Blanchardov model korišteni su za obradu eksperimentalnih kinetičkih podataka. Kinetičkom analizom je utvrđeno najbolje slaganje sa Blanchardovim modelom.

Ključne riječi: *bakar, zeolit NaX, SBT miješalo*

Abstract

In this study the impact of SBT impeller speed on ion exchange kinetics of copper ions from copper nitrate solution using synthetic zeolite X has been studied by a batch technique. Different impeller rotation speed causes the different states of suspension of zeolite which has an impact on ion exchange kinetics.
Kinetics experiments were carried out as a function of SBT impeller speed while temperature, initial concentration and particle diameter were constant.
The obtained results indicated that amount of copper ion sorbed sharply increases with the time in the initial stage and then gradually increases until the equilibrium is reached. Also sorption process is faster in the state of complete and intermediate suspension compared to state of incomplete suspension and situation when surface aeration is present in the system.
Lagergren pseudo-first order and Blanchard model were fitted to experimental kinetic data. Kinetic study has shown that the best fit is achieved when Blanchard model was applied.

Ključne riječi: *copper, zeolite NaX, SBT impeller*

1.

Corresponding author: Renato Stipišić, stipisic@ktf-split.hr

UVOD

Interes za istraživanje ionske izmjene teških metala, pa tako i bakra na zeolitima, može se sagledati sa dva aspekta: prvi je zaštita okoliša odnosno uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, a drugi poboljšavanje katalitičkih svojstava zeolita. U dosadašnjim istraživanjima navedenog procesa naglasak je bio stavljen na ispitivanje utjecaja koncentracije, temperature, veličine čestica i vrijednosti pH.[1]

U ovim sustavima suspendiranje zeolita se većinom provodilo upotrebom tresilica odnosno bez navođenja vrste miješala.[1,2] Stoga utjecaj parametara miješanja nije detaljno ispitivan.

S obzirom na mogućnost učinkovitosti kod ionske izmjene, operaciji miješanja potrebno je posvetiti više pažnje u cilju postizanja optimalnih uvjeta za izvođenje ispitivanog procesa.

U industrijskoj praksi operacija miješanja provodi se kako u jednofaznim tako i u višefaznim sustavima.[3] Ionska izmjena teških metala iz vodenih otopina na zeolitu je primjer primjene miješanja u dvofaznim sustavima tj. u sustavima čvrsto - kapljevito (suspendiranje). Kada se sagledavaju osnovne karakteristike stanja u kojima se mogu nalaziti suspendirane čestice obično se razlikuju: stanje nepotpune suspenzije, stanje potpune suspenzije, stanje intermedijalne suspenzije te stanje homogene suspenzije.[4,5]

Cilj ovog rada bio je: a) odrediti minimalnu brzinu vrtnje SBT miješala potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije čestica zeolita u vodenoj otopini bakra (N=N_{JS}) b) odrediti brzinu izmjene pri četiri različite brzine vrtnje SBT miješala koje uvjetuju različita stanja suspenzije (N/N_{JS}= 0.8; 1; 1.2; 1.4) c) analizirati eksperimentalne podatke korištenjem Lagergrenove jednadžbe pseudo-prvog reda i Blanchardovog modela.

2. MATERIJAL I METODE

Otopina bakra, pripremljena je otapanjem 40.77 g $Cu(NO_3)_2 X 3H_2O$ u 22.5 dm^3 destilirane vode. Točna početna koncentracija (C_0=7.521 mmol/dm^3) određena je korištenjem UV Vis Spektrofotometra Perkin Elmer Lambda 25.

Zeolit NaX je pripremljen usitnjavanjem u laboratorijskom mlinu te prosijavanjem kako bi se dobila potrebna veličina čestice od 0.071-0.09 mm.

Kinetička ispitivanja su provedena na sustavu bakar-zeolit NaX u staklenom reaktoru promjera T=14.13 cm. Visina stupca kapljevine, otopine bakrovog II nitrata, iznosila je H=14.13 cm (H=T) Korišteni reaktor bio je opremljen sa četiri razbijala virova standardnih dimenzija (b=0.1 T) postavljenih pod kutem od 90° u odnosu na stjenku. Razbijala virova u neposrednoj blizini dna posude izvedena su pod kutem od 45°, čime se nastojalo pospješiti cirkulaciju kapljevine u posudi tj. spriječiti nakupljanje čestica zeolita odnosno stvaranje „mrtvih zona“.

Suspendiranje zeolita u otopini bakrovog (II) nitrata se provodilo uz uporabu turbinskog miješala sa četiri ravne lopatice (SBT tip miješala). Promjer miješala iznosio je D=6.5 cm (D/T=0.46), a njegova udaljenost od dna reaktora bila je c=4.7 cm (c/H=0.33). Uslijed svoje geometrije SBT miješalo usmjerava tok suspenzije radijalno prema stjenkama reaktora. Miješanje kao i podešavanje brzine vrtnje miješala provodilo se uporabom miješalice tipa Lightnin LabMaster.

Stakleni reaktor se nalazio u termostatskoj kupelji izrađenoj od pleksiglasa, što je omogućavalo vizualno praćenje stanja ispitivane suspenzije. Temperatura u reaktoru je iznosila 25°C i održavana je korištenjem termostata – Variostat Huber CC serijski povezanog s računalom.

Za određivanje stanja potpune suspenzije u radu je korišten vizualni Zweiteringov kriterij. Po tom kriteriju stanje potpune suspenzije postiže se pri brzini vrtnje miješala pri kojoj su sve čestice u stanju gibanja i ni jedna čestica ne ostaje na dnu reaktorske posude duže od 1 sekunde (tzv. kriterij "1s"). Ta brzina u daljnjem tekstu označava se kao $N_{JS.}$ [6]

Ispitivanja ionske izmjene su se provodila na način da se u reaktor prvo uvodila otopina bakarovog (II) nitrata (V=2.1 dm^3). Nakon uspostave željene temperature, 25^{0}C, u otopinu se dodavao zeolit NaX (m=10.5 g) te se započinjalo s praćenjem procesa ionske izmjene. Proces se pratio uzorkovanjem suspenzije u točno određenim vremenskim intervalima. Uzorci volumena 0.008 dm^3 podvrgnuti su centrifugiranju i filtriraciji kako bi se koncentracija bakrovih iona u filtratu mogla odrediti UV/Vis spektrofotometrom.

Količina bakra vezana po gramu zeolita računa se prema izrazu [7]

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \qquad (1)$$

gdje je: C_t – koncentracija u trenutku t, mmol/dm^3; C_0 – početna koncentracija, mmol dm^{-3}; V – volumen otopine, dm^3; m – masa uzorka zeolita, g.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1 Ispitivanje utjecaja brzine miješanja na izmjenu bakra na zeolitu NaX

Na Slici 1. prikazan je utjecaj vremena kontakta na izmjenu bakra na zeolitu NaX za različite brzine vrtnje primijenjenog miješala. Iz dobivenih podataka može se uvidjeti da je za sve ispitivane brzine miješanja izmjena bakra u početnom periodu najbrža, a potom se usporava do uspostave ravnoteže.

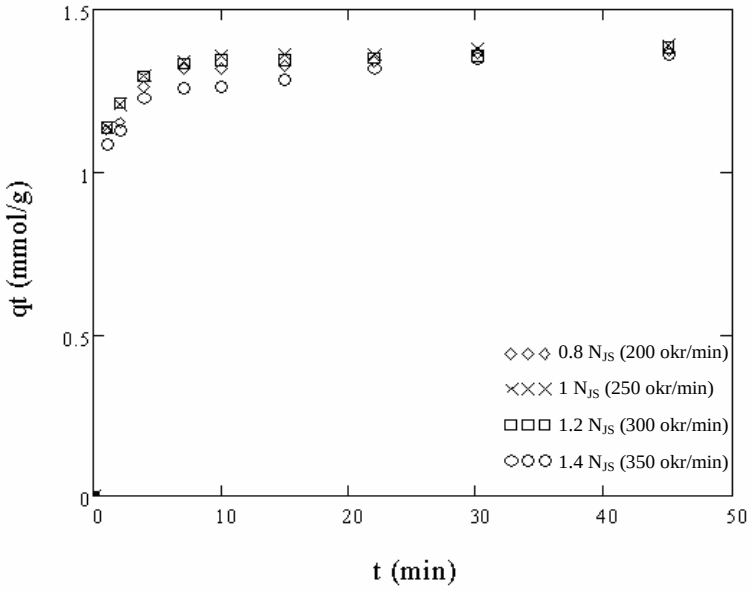
Pri N = 200 okr/min (N/N_{JS}=0.8) turbulencija u sustavu nije takvog intenziteta da turbulentni vrtlozi uspijevaju podignuti sve čestice sa dna reaktora i održavati ih suspendiranim u kapljevini. Uočljivo je stvaranje nakupina na dnu reaktorske posude te se takvo stanje može okarakterizirati kao stanje nepotpune suspenzije. Ono uvjetuje blokiranje dijela površine čestica na kojoj se provodi ionska izmjena, pa je, kao što se može vidjeti sa Slike 1., i sam proces izmjene u početnom periodu sporiji nego kod N = 250 okr/min i N = 300 okr/min.

Pri brzini vrtnje miješala N = 250 okr/min (N/N_{JS}=1) u sustavu je postignuto stanje potpune suspenzije čestica zeolita. Sve čestice se nalaze u stanju gibanja što uvjetuje maksimalnu dodirnu površinu između čvrstih čestica i kapljevite faze. U tom slučaju iz Slike 1. uočava se da je brzina izmjene veća u odnosu na stanje nepotpune suspenzije.

Daljnjim povećavanjem brzine miješanja (N = 300 okr/min; N/N_{JS}=1.2) ulazi se u stanje tzv. intermedijalne suspenzije. Dobiveni rezultati ukazuju da je količina izmijenjenog

bakra i brzina izmjene skoro identična onoj koja je dobivena pri stanju potpune suspenzije.

Suprotno očekivanjima, rezultati dobiveni daljnjim povećanjem brzine vrtnje miješala (N = 350 okr/min; N/N_{JS}=1.4) ukazuju da u sustavu dolazi do smanjenja i brzine izmjene i količine bakra koji se veže na zeolit. Razlog tome je pojava površinske aeracije tj. uvođenja zraka u sustav uslijed preintenzivnog miješanja. Iako su u reaktorsku posudu ugrađena razbijala virova ona nisu uspjela spriječiti tu nepoželjnu pojavu. Naime, uvođenjem zraka blokira se vanjska površina čestica zeolita čime se utječe na veličinu dodirne površine zeolit - kapljevina, a samim time i na brzinu izmjene.



Slika 1. Ovisnost količine uklonjenog metala o vremenu pri različitim brzinama miješanja (Uvjeti: T = 298 K, d = 0.071-0.09 mm, C_0= 7.521 mmol/dm^3)

Sve navedeno upućuje na zaključak da je povećanje brzine vrtnje miješala iznad vrijednosti N=N_{JS} nepotrebno. Povećanje brzine vrtnje miješala iznad vrijednosti N_{JS} ne utječe na brzinu izmjene iona, ali definitivno povećava energetske troškove. Ova činjenica naročito bi došla do izražaja kod uvećanja reaktorskog sustava s miješanjem.

3.2 Analiza kinetičkih podataka

Kinetička analiza se svodi na pronalaženje kinetičkog modela koji će s najvećom točnošću zadovoljiti eksperimentalne podatke.

Analiza kinetičkih podataka, dobivenih u eksperimentalnom dijelu rada, provedena je metodom nelinearne regresije korištenjem Mathcad 15 za dva različita kinetička modela:

- Lagergrenova jednadžba pseudo-prvog reda [8] i
- Blanchardov model [9]

Kako bi se što bolje prikazala podudaranost pretpostavljenih modela s eksperimentalno dobivenim rezultatima izračunat je i korelacijski faktor (r^2) te s parametrima modela prikazan u Tablici 1.

S obzirom na koeficijent korelacije prikazan u Tablici 1. vidljivo je da se eksperimentalni rezultati slabije podudaraju s Lagergrenovom jednadžbom pseudo-prvog reda. Stoga se može pretpostaviti da reakcije izmjene iona bakra na zeolitu NaX ne možemo svrstati u reakcije prvog reda.

Kod Blanchardova modela uočena je bolja podudaranost modela i eksperimentalnih podataka. Ovaj model pretpostavlja da je reakcija izmjene bakra na zeolitu NaX reakcija drugog reda, znači da se dva iona natrija zamjenjuju s jednim ionom bakra.

Također usporedbom q_e dobivenog eksperimentalnim putem i q_e dobivenih iz modela (Tablica 1.) uočava se bolje slaganje rezultata dobivenih Blanchardovim modelom, nego onih koji su dobiveni korištenjem Lagergrenove jednadžbe pseudo-prvog reda.

Tablica 1. Rezultati testiranja modela nelinearnom regresijom

Model	**Parametar**	**Brzina miješanja**			
		200 okr/min	250 okr/min	300 okr/min	350 okr/min
Eksperimentalni rezultati	qe (mmol/g)	1.375	1.388	1.385	1.361
Lagergenova jednadžba preudo-prvog reda	qe (mmol/ g)	1.319	1.347	1.338	1.285
	k (1/min)	1.719	1.687	1.747	1.669
	r^2	0.983	0.99	0.992	0.98
Blanchardov model	qe (mmol/g)	1.359	1.384	1.372	1.326
	k	2.973	3.011	3.263	2.842
	r^2	0.996	0.999	0.999	0.994

4. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata možemo doći do slijedećih zaključaka:

- Vrijeme potrebno za uspostavu ravnoteže i kapacitet izmjene pokazuju najbolje rezultate pri brzini vrtnje SBT miješala koje u sustavu osigurava stanje potpune suspenzije,
- Izmjena bakra u početnom periodu je najbrža, a nakon naglog porasta brzina izmjene usporava sve do uspostave ravnoteže,
- Optimalna brzina miješanja za korišteno miješalo je $N=N_{JS}=250$ okr/min. Naime, pri brzinama miješanja od $N=250$ okr/min i $N=300$ okr/min postiže se najveća brzina izmjene. S obzirom da povećanjem brzine vrtnje raste utrošak snage tj. raste utrošak energije, a da pri tome ne dolazi do značajnije promjene u brzini izmjene nije potrebno koristiti brzinu miješanja veću od vrijednosti N_{JS}.
- Na temelju dobivenih rezultata te njihovom usporedbom s modelima, može se zaključiti da je bolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazao Blanchardov model. To navodi na zaključak da se izmjena iona ponaša kao reakcija drugog reda.

Zahvala

Prikazani rezultati dobiveni su u sklopu projekt HETMIX kojeg financira Hrvatska zaklada za znanost.

LITERATURA

[1] Ćurković, L., Cerjan-Stefanović, Š., Filipan, T., Metal ion exchange by natural and modified zeolites, Water Research, 31, pp. 1379-1382, (1997).

[2] Stylianou, M. A., Inglezakis, V. J., Moustakas, K. G., Malamis, S. Ph., Loizidou, M. D., Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents, Desalination, 215, pp133-142., (2007).

[3] Ulbrecht, J. J., Patterson, G. K., "Mixing of Liquids by Agitation", 1985, Gordon Breach Science Publishers.

[4] Bohnet, M., Niesmak, G., Distribution of Solids in Stirred Suspensions, German Chemical Engineering, 3, pp 57-65,(1980).

[5] Oldshue, J. Y., "Fluid Mixing Technology", 1983, McGraw-Hill Publications Co.

[6] Zweitering, N., Suspending of Solid Particles in Liquid By Agitators, Chemical Engineering Science, 8, pp244-253, (1958).

[7] Svilović, S., Rušić, D., Žanetić, R. Thermodynamics and Adsorption Isotherms of Copper Ions Removal from Solutions Using Synthetic Zeolite X, Chemical and Biochemical Engineering. Quarterly, 22, pp 299-305, (2008).

[8] Svilović, S., Rušić, D., Stipišić, R., Modeling batch kinetics of copper ions sorption using synthetic zeolite NaX, Journal of Hazardous Materials, 170, pp 941-947, (2009).

[9] Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, Water Research, 18, pp1501-1507, (1984).

RAZVOJ BAINITNIH MIKROSTRUKTURNIH OBLIKA U OVISNOSTI O UDJELU MANGANA I BRZINI OHLAĐIVANJA KONTINUIRANO HLAĐENIH VISOKO-ČVRSTIH ČELIKA

EVOLUION OF BAINITIC MICROSTRUCTURAL FORMS DEPENDING ON Mn AND COOLING RATE OF AIR COOLED HIGH STRENGTH STEELS

Sanja Šolić, Bojan Podgornik, Jaka Burja, Matjaž Godec

Institute for Metals and Technology, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenia

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

U radu su prikazani rezultati ispitivanja utjecaja kemijskog sastava, s naglaskom na udio mangana, na razvoj mikrostrukture i mehanička svojstva čelika koji se koristi za visoko opterećene dijelove motora, kao što su ojnice, bregaste osovine, injektori, te ostali dijelovi koji se izrađuju od visoko-čvrstih čelika za posebne namjene. To su čelici koji svoja svojstva postižu mješovitom bainitno-martenzitnom strukturom dobivenom kontinuiranim hlađenjem s temperature kovanja bez dodatnih toplinskih obrada. Obzirom na utjecaj brzine hlađenja na mikrostrukturu i svojstva ispitivana su tri različita kemijska sastava kontinuirano hlađena s tri različite brzine ohlađivanja. Rezultati su pokazali da su najbolja svojstva postignuta pri srednjim brzinama ohlađivanja pri čemu je došlo do nastanka mješovite mikrostrukture martenzita i donjeg bainita morfološkog oblika letvica u optimalnim omjerima.

Ključne riječi: *Gornji bainit, donji bainit, visoko čvrsti čelici, kontinuirano hlađenje, mehanička svojstva*

Abstract

The paper presents the results of the study on the influence of the chemical composition on microstructure and mechanical properties of the steel used for highly stressed automotive engine parts (e.g. connecting rods, camshafts, injection rails etc.) that are made of high strength steel for special applications. These steels achieve their properties with mixed bainitic-martensitic structure obtained by continuous cooling from the forging temperatures without additional heat treatment. Given the influence of the cooling rate, the microstructure and mechanical properties were investigated for three different chemical compositions continuously cooled with three different cooling speeds. The results showed that the best properties were achieved at medium cooling speeds where a mixed microstructure of martensite and lower bainite formed in their optimal ratios.

Key words: *Upper bainite, Lower baintie, High-strength steel, Air cooling, Mechanical properties*

Corresponding author: Sanja Šolić, sanja.solic@imt.si

1. UVOD

Mehanički opterećeni dijelovi za automobilsku industriju i industriju teške mehanizacije (npr. bregaste osovine, klipnjače, brizgalice goriva itd.) najčešće se izrađuju kovanjem od specijalnih čelika koji moraju osigurati izvrsna mehanička svojstva i njihovu optimalnu kombinaciju. Visoke vrijednosti čvrstoća uvijek se mogu osigurati klasičnom toplinskom obradom kaljenja i popuštanja kojom se postiže fina martenzitna mikrostruktura kojoj se razina duktilnosti oblikuje odabirom temperature popuštanja. Ta dodatna toplinska obrada u procesu proizvodnje predstavlja veliki ekonomski trošak i vrlo je ne-ekološki korak. Austenitizacija cjelovitog volumena velikih šarži zahtjeva vrlo veliku količinu energije, a kod samog kaljenja/gašenja moguća je deformacija dijelova čija se korekcija naknadno mora odraditi ili mehaničkom ili strojnom obradom. Iz navedenih razloga bainitni čelici dobiveni kontinuiranim hlađenjem postali su alternativa kaljenim i popuštenim čelicima, posebno za dijelove koji se oblikuju kovanjima i raznim oblicima deformiranja u toplom stanju. Pod pojmom bainitni čelici podrazumijeva se niz različitih klasa ili vrsta čelika s posebno prilagođenim kemijskim sastavom koji osigurava pojavu bainita u različitim udjelima pri kontinuiranom hlađenju s temperature vrućeg kovanja ili valjanja. Posljednjih godina razvijen je čitav niz različitih vrsta bainitnih čelika koji imaju granicu razvlačenja u rasponu 650-950 MPa uz vlačnu čvrstoću do 1300 MPa, a koji su bili predmet istraživanja niza autora [1-9]. Većina istraživanja uglavnom se koncentrirala na samu konstrukciju čelika i na istraživanje utjecaja pojedinih kemijskih elemenata na konačna svojstva, ali vrlo malo pažnje je posvećeno uvjetima u kojima će ti čelici raditi tj. morati ostvariti svoja svojstva. Postoji velik broj kompanija koje proizvode jednake dijelove za istu namjenu, ali parametri proizvodnje i oprema koju koriste nisu jednaki. Brzine hlađenja mogu ostvarivati hlađenjem pri transportu na trakastom transporteru određenom brzinom ili uporabom ventilatora različitih brzina hlađenja, te su moguće varijacije i unutar jednog proizvodnog sustava uzrokovane čitavim nizom raznih faktora kao što su npr. zastoj proizvodnje. Stoga je normalno očekivati varijaciju brzina hlađenja kao sastavni dio svakog proizvodnog procesa te je potrebno pronaći okvir odnosno raspon brzina hlađenja unutar kojeg će se ostvariti zahtijevana mehanička svojstva, jer bainitni čelici svoja konačna mehanička svojstva postižu upravo tijekom hlađenja bez naknadnih toplinskih obrada. Za razliku od vrsta bainitnih čelika konstruiranih za proizvodni postupak u jednom koraku (čelici za cjevovode, tračnice itd.), bainitni čelici za kovanje moraju biti konstruirani kako bi bili minimalno osjetljivi na promjene brzine hlađenja te je za takve čelike potrebno proširiti raspon brzina hlađenja koje će osigurati tražena mehanička svojstva usprkos varijaciji parametara proizvodnog procesa.

S tom svrhom istražen je utjecaj udjela mangana na mikrostrukturu hlađenu s tri različite brzine kako bi se utvrdilo do koje brzine ohlađivanja će se za pojedini udio mangana dobiti traženi udio bainita u strukturi te koji morfološki oblici bainita će se pojaviti, kao i da li će doći do izlučivanja mikrostrukturnih faza koje su nepoželjne kao što su ferit i perlit. Mehanička svojstva ispitana su za one uzorke koji su pokazali stvaranje mješovite martenzitno-bainitne strukture s udjelom bainita 10 – 30 %, morfologije donjeg bainita preferiranog oblika letvice. Cilj ispitivanja je odrediti kojim kemijskim sastavom i brzinom kontinuiranog hlađenja će se dobiti najbolja kombinacija visoke čvrstoće uz što višu žilavost i istezljivost, preferirajući brzine koje su najsličnije realnim brzinama hlađenja na zraku koje se preferiraju u proizvodnji.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Za potrebe ispitivanja napravljene su tri laboratorijske šarže čelika kemijskog sastava prikazanog u tablici 1.

Tablica 1. Kemijski sastav čelika

oznaka	%C	%Si	**%Mn**	%S	%Cr	%Ni	%Cu	%Mo	%V	%Fe
UA	0,45	1,11	0,58	0,009	1,39	0,21	0,23	0,21	0,28	ostatak
UB	0,47	1,14	0,92	0,009	1,30	0,19	0,24	0,21	0,29	ostatak
UC	0,43	1,07	1,31	0,009	1,37	0,21	0,23	0,21	0,28	ostatak

Čelik je taljen u laboratorijskoj 50 kW indukcijskoj peći u kojoj je pretaljeno ukupno 27 kg čelika. Čelik je umiren aluminijem (Al killed) te uliven u tri ingota od 9 kg. Ingoti dimenzija 60x60 mm valjani su u vrućem stanju (u području 1150 do 1050 °C) do dimenzija 20x70 mm. Za svaku šaržu izrezano je šest uzoraka za statičko vlačno ispitivanje te šest uzoraka za udarni rad loma za jednu temperaturu hlađenja. Toplinska obrada uzoraka sastojala se od ugrijavanja na temperaturu od 1000 °C brzinom 0,33 °C/s, progrijavanja na temperaturi u trajanju od 15 min, te hlađenja na zraku brzinama 0,5 °C/s, 1,5 °C/s i 2,5 °C/s. Toplinska obrada pojedinih grupa uzoraka prikazana je u tablici 2. Brzine ugrijavanja i hlađenja praćene su računalno pomoću termo-elementa smještenog u jezgri pomoćnog uzorka oblika CVN.

Tablica 2. Oznake uzoraka u ovisnosti o brzini hlađenja

v_{hl}, °C/s	Oznaka uzorka		
0,5	UA-1	UB-1	UC-1
1,5	UA-2	UB-2	UC-2
2,5	UA-3	UB-3	UC-3

Mehanička svojstva ispitana su prema ISO 6892-1 na kidalici Instron 8820. Ispitivanje je provedeno na normalnim kratkim epruvetama, a mjerenje je uključilo ispitivanje konvencionalne granice razvlačenja, Rp0.2, vlačne čvrstoće, Rm i istezljivosti, A5. Udarni rad loma proveden je na Charpy-jevom batu s njihalom od 300 J, na uzrocima s V zarezom prema BS EN 10045-1. Ispitivanje je provedeno na temperaturi 21 °C ± 0,5 °C. Za svako stanje ispitane su tri epruvete te iskazani rezultat predstavlja srednju vrijednost tri ispitivanja.

Za ispitivanje mikrostrukture uzorci su pripremljeni standardnim metalografskim postupkom pripreme uzorka. Mikrostruktura i prijelomne površine uzoraka udarnog rada loma ispitani na field-emission skenirajućem elektronskom mikroskopu FE SEM JEOL JSM6500F. Za ispitivanje mikrostrukture uzorci su nagrizeni 3 % otopinom Nital. Kvantitativna analiza udjela faza napravljena je na temelju analize cijele površine poprečnog presjeka uzorka na FE SEM mikroskopu. Tvrdoća uzoraka izmjerena je Vickers metodom HV 1 na uređaju Instron, Tukon 2100 B. Na svakom uzorku napravljeno je deset mjerenja te rezultat predstavlja srednju vrijednost dobivenih rezultata.

Vrijednosti temperatura početka banitne pretvorbe (B_S) izračunate su pomoću Steven & Haynes formule [10], a martenzit start temperatura (M_S) pomoću izraza Andrews [11]. Rezultati su prikazani u tablici 3. Vidljivo je da su temperature B_S i M_S najviše za prvu šaržu oznake UA te da se s porastom udjela mangana snižavaju, stoga je moguće očekivati pojavu većeg udjela bainita i

razvoj kompleksnih mješovitih mikrostruktura kod šarži UA i UB već pri većim brzinama ohlađivanja.

Tablica 3. Temperature početka bainitne i martenzitne pretvorbe

Šarža	B_S, °C	M_S, °C
UA	533,8	308,9
UB	504,8	291,5
UC	474,9	295,4

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Nakon provedene toplinske obrade na uzorcima je ispitana tvrdoća HV 1. Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Vrijednosti tvrdoće HV1 ispitnih uzoraka

v_{hl}, °C/s	HV 1		
	UA	**UB**	**UC**
0,5	492	610	667
1,5	668	694	701
2,5	676	710	707

Iz rezultata je vidljivo da vrijednosti tvrdoće padaju sa smanjenjem brzine što ukazuje na pojavu mješovitih mikrostruktura s povećanim udjelom faza manje tvrdoće od tvrdoće martenzita.

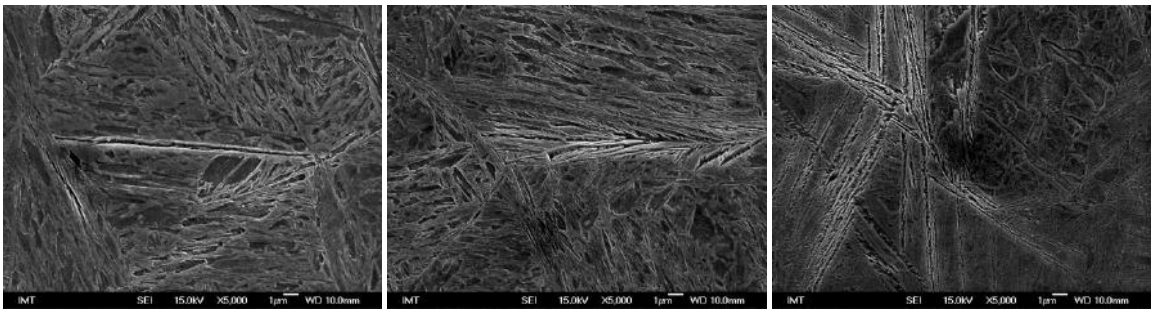
Na slici 1 prikazane su mikrostrukture uzorka UA s najmanjim udjelom mangana, a koji je teoretski imao najviše izračunate temperature pretvorbe. Vidljivo je da je pri hlađenju brzinom 2,5 °C/s dobivena mješovita martenzitno-bainitna struktura pri čemu je došlo do izlučivanja manjih udjela donjeg bainita, u udjelu oko 10 %, i to većinom pločastog oblika, a u manjem udjelu oblika letvice. Pločasti (eng. plate-like) bainit se naziva još i srasli (eng. coalesced) bainit. Pločasti ili srasli bainit nastaje kada dolazi do srastanja individualno nastalih pločica tj letvica bainitnog ferita koji imaju identičnu kristalografsku orijentaciju[12]. Prisutnost pločastog bainita u većim udjelima uglavnom se negativno odražava na žilavost čelika [13]. Karakterizacija bainitnih oblika rađena je na temelju najnovijeg sustava klasifikacije bainita prema Zajac et al. [14] koji se temelji na morfologiji ferita, a podrazumijeva da ferit može biti nekog nepravilnog tipa uz oblik letvice, koji je predviđen općenitom podjelom na gonji i donji, te nekog drugog mikrostrukturnog konstituenta, ne nužno karbida. Ovaj sustav opisuje pet morfoloških oblika bainita za srednje i nisko ugljične čelike, a to su granularni bainit (GB), gornji bainit (UB), degenerirani gornji bainit (DUP), donji bainit (LB) i degenerirani donji bainit (DLB).

Na slikama 1 b i c vidljivo je da je smanjenjem brzine hlađenja došlo do daljnjeg izlučivanja bainita u većim udjelima, kod uzorka UA-2 bainitna faza sastoji se od mješavine degeneriranog gornjeg bainita u manjem udjelu i donjeg bainita mjestimično pločastog oblika te oblika letvice. Udio bainitne faze je iznosio do 30 %. Mikrostruktura uzorka UA-1 sastoji se od mješavine martenzita, u manjem udjelu, do 40 %, te u ostatku od bainitne faze. U mikrostrukturi su prisutni oblici gornjeg bainita s jasno vidljivim zaostalim austenitom između bainitnog ferita bez prisutne karbidne faze, degenerirani gornji bainit, te u manjem udjelu donji bainit lamelarnog

oblika. Udjeli mikrostrukturnih konstituenata u skladu su također i s dobivenim vrijednostima tvrdoće.

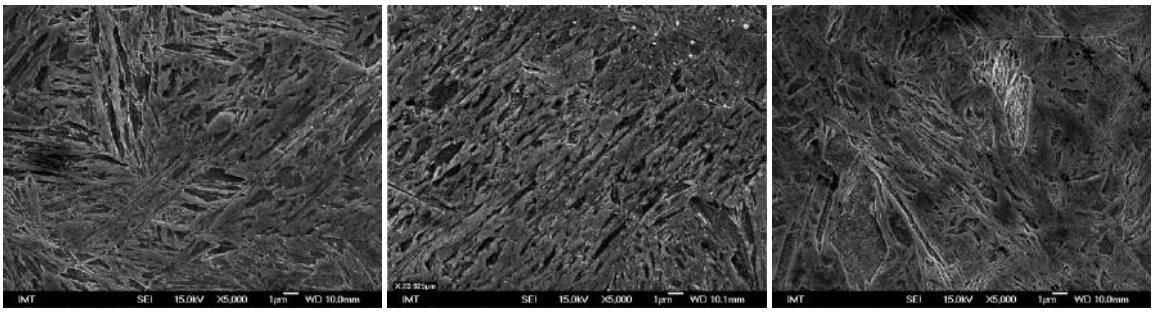
a) b) c)

Slika 1. Uzorci šarže UA s najmanjim udjelom Mn hlađeni brzinama: a) 2,5 °C/s, b) 1,5 °C/s, c) 0,5 °C/s



a) b) c)

Slika 2. Uzorci šarže UB sa srednjim udjelom Mn hlađeni brzinama: a) 2,5 °C/s, b) 1,5 °C/s, c) 0,5 °C/s



a) b) c)

Slika 3. Uzorci šarže UC s najvišim udjelom Mn hlađeni brzinama: a) 2,5 °C/s, b) 1,5 °C/s, c) 0,5 °C/s

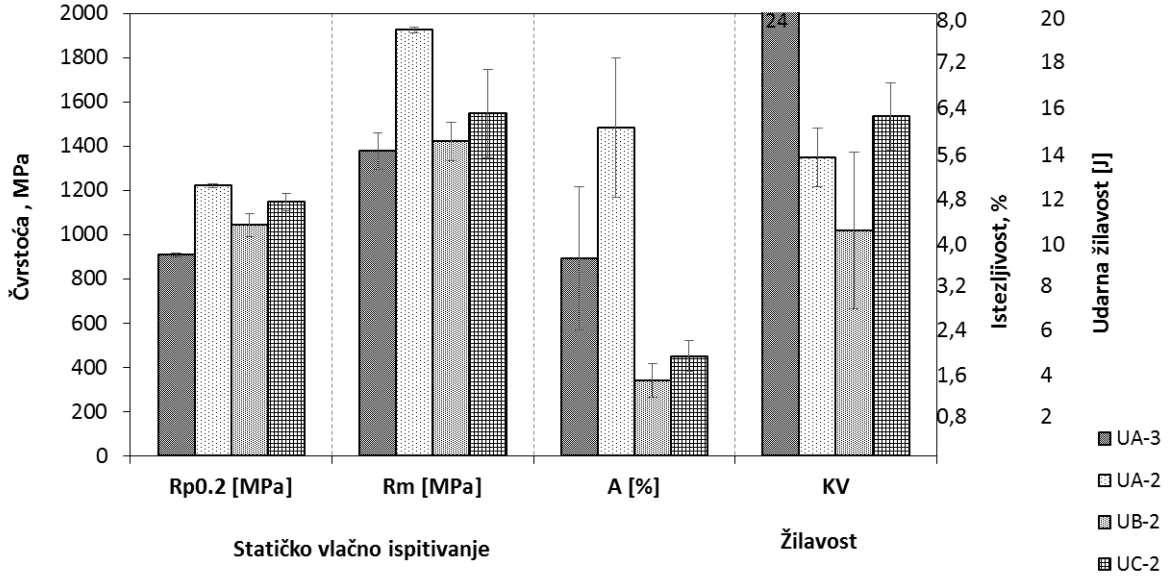
Na slici 2a vidljiva je mikrostruktura uzorka UB koji je imao niže vrijednosti izračunatih temperatura bainitne i martenzitne pretvorbe. Vidljivo je da je pri najvećoj ispitivanoj brzini hlađenja također došlo do izlučivanja donjeg bainita, ali u značajno manjem udjelu nego kod uzorka UA. Procijenjeni udio donjeg bainita u ovom uzorku na temelju analize cijelog poprečnog presjeka je do 5 %, ostatak mikrostrukture je martenzit. Na slikama 2b i2c vidljivo je povećanje udjela bainita na račun martenzita. Kod uzorka UB-2 izlučilo se 10-15% bainita uglavnom

mješavine različitih oblika donjeg bainita, pločastog, lamelarnog i degeneriranog. Kod brzine ohlađivanja 0,5 °C/s udio martenzita u strukturi smanjio se na 50 % dok je preostala struktura bainitna i to mješovite morfologije gornjeg degeneriranog bainita, u većoj mjeri mješavine bainitnog ferita sa zaostalim austenitom bez prisutnosti karbidne faze, te donjeg bainita acikularne/igličaste morfologije. Zaostalog austenita nalazi se do 10 %.

Uzorci s najvećim udjelom mangana te najnižim teoretskim temperaturama pretvorbe očekivano su pri brzini ohlađivanja 2,5 °C/s ostvarili potpuno martenzitnu strukturu. Uzorak hlađen brzinom 1,5 °C/s u strukturi ima 10 % donjeg bainita. Kod najsporije hlađenog uzorka struktura se sastoji od mješavine martenzita te 20 % donjeg bainita, pločastog i lamelarnog.

Za visoko opterećene dijelove motora tražena kombinacija visoke čvrstoće uz visoku žilavost postiže se okvirno u mješovitim strukturama martenzita s udjelom 10 – 30 % bainita. Preferirana morfologija bainita je donji bainit oblika letvice koji u odnosu na gornji ima višu granicu razvlačenja [15]. Na povećanje granice razvlačenja donjeg bainita u odnosu na gornji utječu: (1) otežana difuzija ugljika na veće udaljenosti zbog niske temperature transformacije što za posljedicu ima malu dimenziju pločica/letvica donjeg bainita, a direktna povezanost debljine letvice tj zrna sa granicom razvlačenja u skladu je s Hall-Petch jednadžbom [16, 17]; (2) donji bainit ima veću gustoću dislokacija te je stoga veća mogućnost gomilanja dislokacija; (3) kod donjeg bainita karbidi su manjih dimenzija pravilnijeg rasporeda te je potrebno veće naprezanje kako bi dislokacije zaobišle karbide [18].

Na temelju navedenog za ispitivanje mehaničkih svojstava određeni su uzorci UA2, UA3, UB2 i UC2 obzirom na udjele izlučenog bainita te na brzinu ohlađivanja koja je jednaka brzini koja se ostvaruje u realnoj proizvodnji nakon kovanja bez dodatnih utjecaja na povećanje ili smanjenje brzine. Rezultati ispitivanja prikazani su u dijagramu na slici 4.



Slika 4. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava

Rezultati su pokazali da je najviša žilavost očekivano dobivena kod uzoraka koji su imali najnižu čvrstoću, to je uzorak UA-3 hlađen najvećom ispitivanom brzinom. Smanjenjem brzine hlađenja kod istog kemijskog sastava te izlučivanjem većeg udjela donjeg bainita došlo je do značajnog rasta granice razvlačenja i vlačne čvrstoće, očekivano žilavost je pala za 40 %, ali uz povećanje istezljivosti. Najslabiju kombinaciju svojstava imao je uzorak UB sa srednjim udjelom mangana koji je ostvario samo malo više vrijednosti čvrstoća, ali uz značajan pad žilavosti i istezljivosti.

4. ZAKLJUČAK

U radu je ispitan utjecaj udjela mangana na mikrostrukturu srednje ugljičnog samopopustivog čelika kontinuirano hlađenog s tri različite brzine kako bi se utvrdilo do koje brzine ohlađivanja će se za pojedini udio mangana dobiti udio bainita u strukturi koji može dati optimalnu kombinaciju visoke granice tečenja i vlačne čvrstoće uz što višu žilavost i istezljivost. Također ispitano je koji morfološki oblici bainita će se pojaviti pri svakoj brzini kao da li će za najsporiju brzinu hlađenja doći do izlučivanja nepoželjnih faza kao što su ferit ili perlit. Mehanička svojstva ispitana su za one uzorke koji su pokazali stvaranje mješovite martenzitno-bainitne strukture s udjelom bainita 10 – 30 %, morfologije donjeg bainita preferiranog oblika letvice po mogućnosti uz realno ostvarivu brzinu hlađenja nakon kovanja. Ispitivanja su pokazala da je najbolja svojstva ostvario uzorak s najmanjim udjelom mangana koji je imao najviše izračunate vrijednosti temperatura pretvorbe što mu je omogućilo da pri relativno višoj temperaturi dođe do izlučivanja donjeg bainita ostavljajući time više vremena za bainitnu pretvorbu uz još uvijek dovoljni udio martenzita. Uzorci s najvećim udjelom mangana i najnižim temperaturama početka pretvorbe očekivano su imali najveći udio martenzita te su ostvarili dobru kombinaciju čvrstoća i žilavosti. Iz svega navedenog može se zaključiti da se optimiranjem kemijskog sastava i brzina kontinuiranog hlađenja mogu dobiti svojstva čelika koja će uz značajno niže troškove proizvodnje imati bolju kombinaciju mehaničkih svojstava, prvenstveno visoke granice razvlačenja i vlačne čvrstoće uz visoku žilavost i istezljivost, od klasičnih kaljenih i popuštenih čelika. Iz tog razloga posljednjih desetljeća intenzivno se radi na istraživanju bainitnih čelika te su razvijene čitave grupacije visoko-čvrstih i ultra-čvrstih čelika bainitnih ili mješovitih struktura koji se upotrebljavaju u automobilskoj i željezničkoj industriji.

LITERATURA

[1] H.S. Yang, H.K.D.H. Bhadeshia, Uncertainties in dilatometric determination of martensite start temperature, Materials Science and Technology, 23 (2007) 556–560.

[2] J. Bellus, P. Joly, C. Pichard, V. Jacot, C. Tomme, D. Robat, European patent ep 0787 812 b1, 1997.

[3] G. Gomez, T. Pérez, H.K.D.H. Bhadeshia, Materials Science and Technology, 25 (2009) 1502–1507.

[4] G. Gomez, T. Pérez, H.K.D.H. Bhadeshia, Materials Science and Technology, 25 (2009) 1508–1512.

[5] T. Sourmail, H. Michaud, E. d'Eramo, G. Baudry, in: Super High Strength Steels, Verona, 2010.

[6] S. Engineer, H. Justinger, P. Janssen, M. Härtel, C. Hampel, F. Randelhoff, in: International conference on Steel in Cars and Trucks, Salzburg, Austria.

[7] K. Sugimoto, in: International Conference on Steel in Cars and Trucks, Salzburg, Austria.

[8] H. Roelofs, S. Hasler, M. Lembke, F. Caballero, in: International Conference on Steel in Cars and Trucks, Salzburg, Austria.

[9] T. Sourmail, V. Smanio: Optimisation of the mechanical properties of air cooled bainitic steel components through tailoring of the transformation kinetics, Materials Science and Engineering A, 582 (2013) 257–261

[10] W. Steven, A.G. Haynes, The temperature of formation of martensite and bainite in low alloy steels. J. Iron Steel Inst. 183, 349–359 (1956)

[11] K.W. Andrews, Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures. J. Iron Steel Inst. 203, (1965) pp. 721–727

[12] H.K.D.H. Bhadeshia, E. Keenan, L. Karlsson, H.O. Andren, Coalesced Bainite, Transaction of the Indian Intstitute of Metals 59, (2006), pp. 689 – 694

[13] H.K.D.H. Bhadeshia, Bainite in Steel, The Institute of Materials, London, (1992)

[14] S. Zajac, V. Schwinn, KH. Tacke, Characterization and Quantification of Complex Bainitic Microstructures in High and Ultra-High Strength Linepipe Steels. Proceedings of the International Conference on Microalloying for New Steel Processes and Applications, Donostia-San Sebastian, Spain, 7–9 September, (2005) Trans Tech Publications Ltd, Zurich, Switzerland pp. 387–394.

[15] K. Abbaszadeh, H. Saghafian, S. Kheirandish: Effect of Bainite Morphology on Mechanical Properties of the Mixed Bainite-martensite Microstructure in D6AC Steel, J. Mater. Sci. Technol., 2012, 28(4), 336-342.

[16] J. Chakraborty, D. Bhattacharjee and I. Manna: Scripta Mater., 2009, 61, 604.

[17] J. Chakraborty, D. Bhattacharjee and I. Manna: Scripta Mater., 2008, 59, 247.

[18] C.A.N. Lanzillotto and F.B. Pickering: Met. Sci., 1982, 16, 371.

ULTRA ČVRSTI BAINITNI ČELICI ZA AUTOMOBILSKU INDUSTRIJU

ADVANCED HIGH STRENGTH BAINITIC STEELS FOR AUTOMOTIVE INDUSTRY

Sanja Šolić, Bojan Podgornik, Matjaž Godec

Institute for Metals and Technology, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenia

Sažetak

Sve veći zahtjevi za boljom sigurnosti i smanjenjem potrošnje goriva u automobilskoj industriji kontinuirano potiču razvoj novih materijala kojima bi se omogućilo udovoljavanje postavljenim standardima. Napredni visoko čvrsti čelici (AHSS) omogućuju kombiniranje svojstava visoke sigurnosti, dobre obradivosti, izdržljivosti uz smanjenje mase te posljedično i smanjenja količine ispušnih plinova i izvrsne kvalitete uz relativno niske troškove proizvodnje. Grupa ultra čvrstih čelika spada u novu generaciju čelika koji posjeduju vrlo visoku čvrstoću uz dobra ostala mehanička svojstva, zadržavajući pri tom dobru obradivost koja se zahtijeva od proizvođača gotovih dijelova. Ultra čvrsti čelici imaju zanimljivu kombinaciju mikrostrukture i mehaničkih svojstava koja je postignuta preciznim optimiranjem kemijskog sastava koji uz kontrolirane uvjete ugrijavanja i ohlađivanja daje većinom mješovite multifazne mikrostrukture pri čemu korištenje više različitih mehanizama očvrsnuća rezultira velikim rasponom čvrstoća uz visoku duktilnost, žilavost i dinamičku izdržljivost. Za razliku od standardnih srednje do visoko čvrstih čelika koji su u uporabi dulji niz godina (HSLA, IF – interstitial free, BH – bake hardenable) koji imaju jednostavne mikrostrukture, ultra čvrsti čelici uključuju dvofazne i mješovite bainitne, feritno-bainitne, feritno-martenzitne, mješovite bainitno-martenzitne čelike, TRIP čelike, TWIP čelike itd. Ti čelici imaju vrlo specifična mikrostrukturna svojstva, specifične legirne elemente i posebne zahtjeve i u proizvodnji samog čelika i u proizvodnji gotovog proizvoda te velike prednosti i izazove u uporabi. U predavanju će se dati pregled nove generacije ultra čvrstih čelika, njihovih karakterističnih svojstava, načina proizvodnje, prednosti i područja uporabe.

Ključne riječi: *AHSS, ultra čvrsti čelici, mehanička svojstva, automobilska industrija*

Abstract

As automakers are challenged to improve safety and fuel economy, they search for new materials to meet higher standards. Advanced high-strength steels (AHSS) help engineers meet requirements for safety, efficiency, emissions, manufacturability, durability, and quality at a low cost. AHSS are a newer generation of steel grades that provide extremely high-strength and other advantageous properties, while maintaining the high formability required for manufacturing. AHSS grades have unique combinations of material and mechanical properties. Most have carefully selected chemical compositions and multiphase microstructures resulting from precisely controlled heating and cooling processes. Various strengthening mechanisms are employed to achieve a range of strength, ductility, toughness, and fatigue properties. Improved manufacturing processes have, in many cases, been key contributors to the implementation of these technologies. Conventional low- to high-strength steels include mild, interstitial-free, bake-hardenable, and high-strength low-alloy steels. They have simpler structures and have been widely used for many years. AHSS include dual- and complex- phase structures, bainitic, ferritic-bainitic, martensitic, transformation-induced plasticity, hot-formed, and twinning-induced plasticity steels. Each has unique microstructural features, alloying additions, processing requirements, advantages and challenges associated with its use. Each type has unique applications where it might be best employed to meet performance demands of the part.

Key words: *Advanced High Strength Steels, Mechanical properties, automotive industry*

Corresponding author: Sanja Šolić, sanja.solic@imt.si

NUMERICAL INVESTIGATION OF LOW-CYCLE FATIGUE OF LOTUS-TYPE POROUS STRUCTURE SUBJECTED TO UNIAXIAL/BIAXIAL LOADING

Matjaž Šraml[1], **Janez Kramberger**[2] **and Srečko Glodež**[2]

[1] University of Maribor, Faculty of Civil Eng., Transportation Eng. and Architecture, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenia
[2] University of Maribor, Faculty of Mech. Engineering, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenia

Scientific paper / Znanstveni članak

Abstract

The objective of this paper is to investigate a low-cycle fatigue behaviour of lotus-type porous structures subjected to uniaxial/biaxial tension and compressive loading cycles. Observed material structures have different pore topology, which were modeled in the frame of the finite element method (FEM). The direct cyclic analysis is used to obtain the stabilized response of a model subjected to periodic loading. The present study investigates the influences of pore topology on the low-cycle fatigue behaviour under different type of transversal loading conditions with respect to the pore orientations.
The actual paper is prolongation of the work, presented at the last two MATRIB conferences in 2014 and 2015 [1, 2].

Keywords*: Lotus-type porous structures, Low-cycle fatigue, Numerical analysis (FEM).*

Corresponding author: Matjaž Šraml, matjaz.sraml@um.si

1. INTRODUCTION

Main factor which affects mechanical properties of porous material is pore structure. For example, porosity of conventional metal foam is high, while mechanical strength is low [3]. On the other hand, the lotus-type manufacturing method is capable to produce lotus-type material which is a new type of porous material with unidirectional pores. This makes the lotus-type materials very useful for application in lightweight structures, medicine, automotive engineering etc. [4]. The porosity of lotus metals is usually lower than 70 %, which is lower if compared to some conventional porous metals where porosity is often higher than 70 % [5]. Moreover, pores of lotus-type metals are cylindrical where the length of pores is usually large if compared to pore diameter.

Since the stress field around the pores depends on the loading direction, the relatively high level of anisotropy is typical for lotus-type materials. While uniform stress distribution appears when loading is acting along longitudinal direction of pores, the relatively high stress concentration around the pores is typical for the transversal loading direction. When porous material is used for a structural component, the fatigue behaviour should be known. Some investigations regarding fatigue behaviour of aluminium porous structures have been reported in Refs [6-8]. However, these results cannot always be used for lotus-type porous materials due to different pore shapes and orientations. Seki et al [5, 9, 10] have studied the fatigue behaviour of copper and magnesium lotus-type porous structures where the effect of porosity, anisotropic pore structure, and pore size distribution have been taken into account. Their experimental research has shown that, for the fatigue loading parallel to the longitudinal axis of pores, the stress field in the matrix is homogeneous, and slip bands appear all over the specimen surface. This is not the case for transverse loading, where stress field is inhomogeneous, and slip bands are formed only around pores due to high stress concentration in this region.

Some existing research works refer that the most common method to determine structural properties of porous materials is the experimental investigation [11–17]. Measured mechanical property is usually the compressive yield strength or plateau strength. Other mechanical properties, like elastic modulus, ultimate tensile strength, densification strain and fatigue properties have less frequently been published [18-19]. In structural applications of porous materials, it is necessary to take into account the degradation of strength with cycling loading.
However, the fatigue properties of lotus-type porous materials have not been clarified in detail, compared with those of other types of metal foams.

Present paper discusses the low-cycle fatigue behaviour of lotus-type porous material, and evaluates the fatigue damage initiation and propagation through computational simulations. Porous structures have been exposed to three types of loading: tensile, compressive, and tensile biaxial load, respectively. A two-dimensional finite element model for computational analysis is used. The employed computational models of the lotus-type porous material have different pore topology patterns: both a regular and an irregular pores distribution in transversal direction have been taken into account. The pulsating load under displacement rate control is applied, and deformation response is examined. Furthermore, the damage initiation and evolution are analysed using the direct cyclic analysis procedure in the framework of Abaqus/Standard software to compute the stabilized response of the modelled structure under low-cycle fatigue [20-22].

2. METHODOLOGY

Computational simulations clearified the behaviour of analysed structure and can provide information which is sometimes very difficult or even impossible to determine with experimental measurements only. The traditional approach for determining the fatigue limit for a structure is to conduct a transient finite element analysis in which the load cycle is repetitively applied until a stabilized hysteresis state is obtained [23-24]. This method is time consuming since it may require application of a large number of loading cycles to obtain the steady response. To overcome this problem, the direct cyclic analysis procedure from Abaqus/Standard [25] is used in this work to compute the stabilized response of the structure directly, without having to compute a number of sequential cycles that would lead to such a stabilized cycle.

Abaqus/Standard offers a general capability for modelling the progressive damage and failure of ductile materials due to stress reversals and the accumulation of inelastic strain energy when the material is subjected to sub-critical cyclic loadings. Damage initiation and evolution criteria are adopted to determine the low-cycle fatigue damage. These two criteria are based on the stabilized accumulated inelastic hysteresis strain energy per cycle, Δw, as is illustrated in Fig. 1.

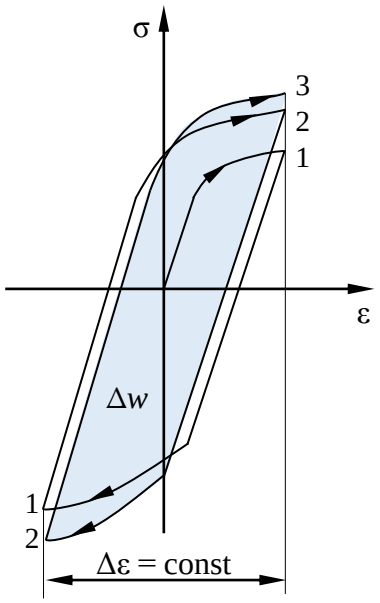


Figure 1. Inelastic hysteresis energy for the stabilized stress cycle

The damage initiation criterion is a phenomenological model for predicting the onset of damage due to stress reversals and the accumulation of inelastic strain in a low-cycle fatigue analysis. It is characterized by the accumulated inelastic hysteresis energy per cycle, Δw, in a material point when the structure response is stabilized in the cycle. The number of stress cycles N_0, corresponding to the damage initiation, is given by [25]:

$$N_0 = c_1 \Delta w^{c_2} \tag{1}$$

where c_1 and c_2 are material constants. The damage evolution law describes the rate of the material stiffness degradation per cycle once the corresponding damage initiation condition has been reached. For damage in ductile materials, Abaqus/Standard assumes

that the degradation of the stiffness can be modelled using a scalar damage variable D where the stress tensor at any given loading cycle during the numerical analysis can be expressed as follows [26]:

$$\sigma = (1 - D)\overline{\sigma} \tag{2}$$

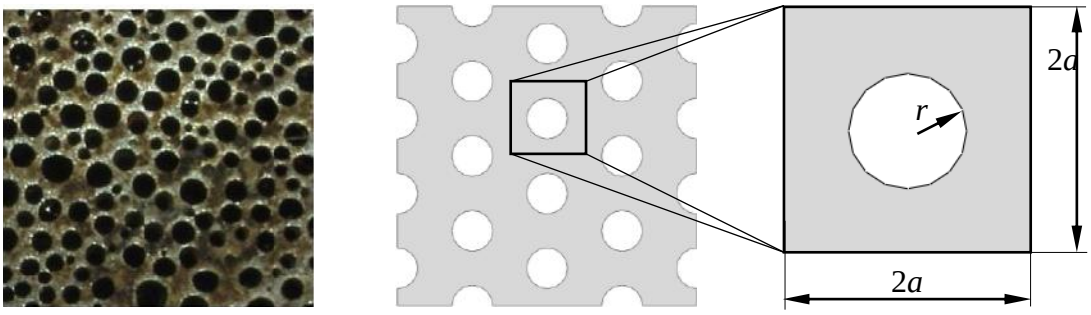
where $\overline{\sigma}$ is the effective (or undamaged) stress tensor that would exist in the material in the absence of damage computed in the current increment. Once the damage criterion is satisfied at the material integration point, the damage state is calculated and updated based on the inelastic hysteresis energy for the stabilized cycle. The rate of damage per cycle is given by:

$$\frac{dD}{dN} = \frac{c_3 \Delta w^{c_4}}{L} \tag{3}$$

where c_3 and c_4 are material constants, and L is the characteristic length referred to the material point and based on the finite element geometry. Material looses its load capacity when D = 1. When this condition is satisfied in a certain finite element, such an element can be removed from the mesh. In such a way, the damage (crack) propagation can be monitored applying the proposed computational model.

3. NUMERICAL MODELS

The behaviour of the lotus-type porous material in the computational models is controlled by the pore size and distribution in the present study. The reasonably homogeneous pore structure of lotus-type porous material was simplified and represented by the computational models built of multiple representative volume elements (RVEs), as is shown in Fig. 2. Each RVE is a square block with central cylindrical hole. The length of RVE's edge of $2a$ = 0.825 mm was determined in the previous works on the lotus-type porous material, and represents an average RVE size for different porosities of manufactured specimens investigated in [4].



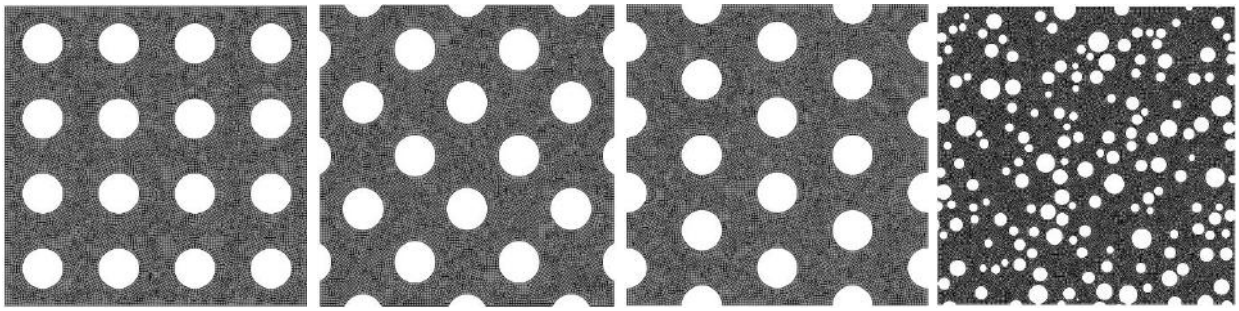
(a) (b) (c)

Figure 2. (a) Lotus-type porous iron specimen cross-section [4]; (b) geometry of the model with shifted pores; (c) geometry of a single RVE with its characteristic parameters: (i) edge length $2a$ and (ii) pore diameter $2r$.

Four computational models with different pore topologies of the lotus-type porous material are examined, as is shown in Fig. 3:

(i) Regular model with aligned pores shown in Fig. 4a, where RVEs are aligned in both vertical and horizontal direction.

(ii) Regular model with 45° rotated aligned pores, whereby the aligned pore topology is rotated by 45° around the vector parallel to the pore direction (Fig. 3b).
(iii) Regular model with shifted pores, with every horizontal line shifted for half of the RVE width in horizontal direction (Fig. 3c).
(iv) Reconstructed irregular model, generated by reconstructing the real pore distribution of lotus-type porous specimens, as is shown in (Fig. 3d) [4].



(a) (b) (c) (d)

Figure 3. Cross section of lotus-type porous material: (a) aligned, (b) 45° rotated, (c) shifted regular and (d) reconstructed irregular model with the porosity equal to 0.234

The linear kinematic hardening model with linearized stress-plastic strain behaviour presented in Table 1 has been used. Furthermore, the Young's modulus E = 200 GPa and the Poisson's ratio ν = 0.33 have been assumed.

Table 1. Linearized stress-plastic behaviour of the base material [24]

Stress σ [MPa]	Plastic deformation ε_{pl} [-]
400	0
800	24

The mechanical properties considered in the damage analysis of the studied cellular structure have been obtained from the literature [24 and 26]. It should be noted that the values of material parameters c_1 and c_3 in Table 2 depend on the system of units in which the model is applied.

Table 2. Parameters for damage initiation and evolution [1, 14]

$c_1\left(\frac{\text{cycle}}{\text{N}^{c_2}\text{mm}^{-2c_2}}\right)$	c_2	$c_3\left(\frac{\text{mm}}{\text{cycle}\left(N^{c_4}\text{mm}^{-2c_4}\right)}\right)$	c_4
100	24	$2.7 \cdot 10^{-5}$	1.27

Fig. 4 shows the applied boundary conditions. On the left and bottom edge, symmetric boundary conditions are assumed. The load is applied to the top and right edge under displacement rate control dependent on the type of load case, as is shown in Table 3. The displacement controlled tensile or compressive load vary sinusoidally between absolute value of 0.01 mm and 0.001 mm (load ratio R=0.1). The load is applied in the

low-cycle fatigue steep with a time period of 0.1 second. Selected absolute maximum value of displacement results in a global deformation ε=0.3 %.

Table 3. Displacement controlled tensile or compressive load

Considered loading case	Displacement variation in *x*-direction	Displacement variation in *y*-direction
Tensile load	between 0.01 and 0.001 mm	-
Compressive load	between –0.01 and –0.001 mm	-
Biaxial tensile load	between 0.01 and 0.001 mm	between 0.01 and 0.001 mm

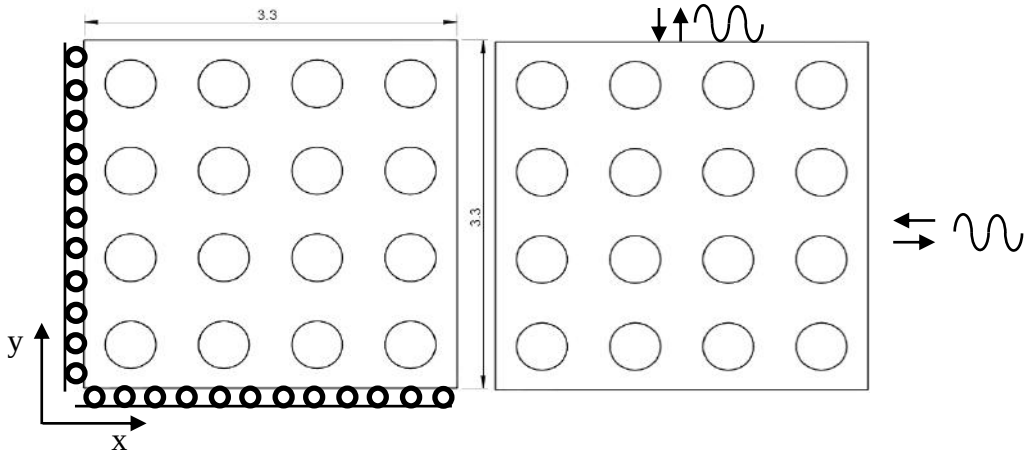


Figure 4.Boundary conditions adopted for the finite element analysis

4. NUMERICAL ANALYSIS AND RESULTS

Once damage initiates, the damage parameter *D* for damage evolution is quantified. The small pores link to each other and wider local areas are cracked. In order to further quantify the damage evolution during fatigue of porous structure, the damage evolution can be monitored.

(i) Tensile cyclic load

Figs. 5a to 5d show the damage evolution until approximate prior final fracture. The models with regular aligned (Fig. 5a) and irregular (Fig. 5d) pore topology show the lower cycle fatigue behaviour if compared to the model with regular rotated (Fig. 5b) and shifted pores (Fig. 5c). Different patterns (crack paths) of damage propagation are also observed. As was expected, the cyclic damage evolves gradually, beginning at pore corners and then propagates through the shortest distance between pores. Therefore, porous material exhibits the highest resistance for 45° rotated pore topology (Fig. 5b). Some qualitative modelling results of damage evolution are confirmed by experimental data, available in the literature [14].

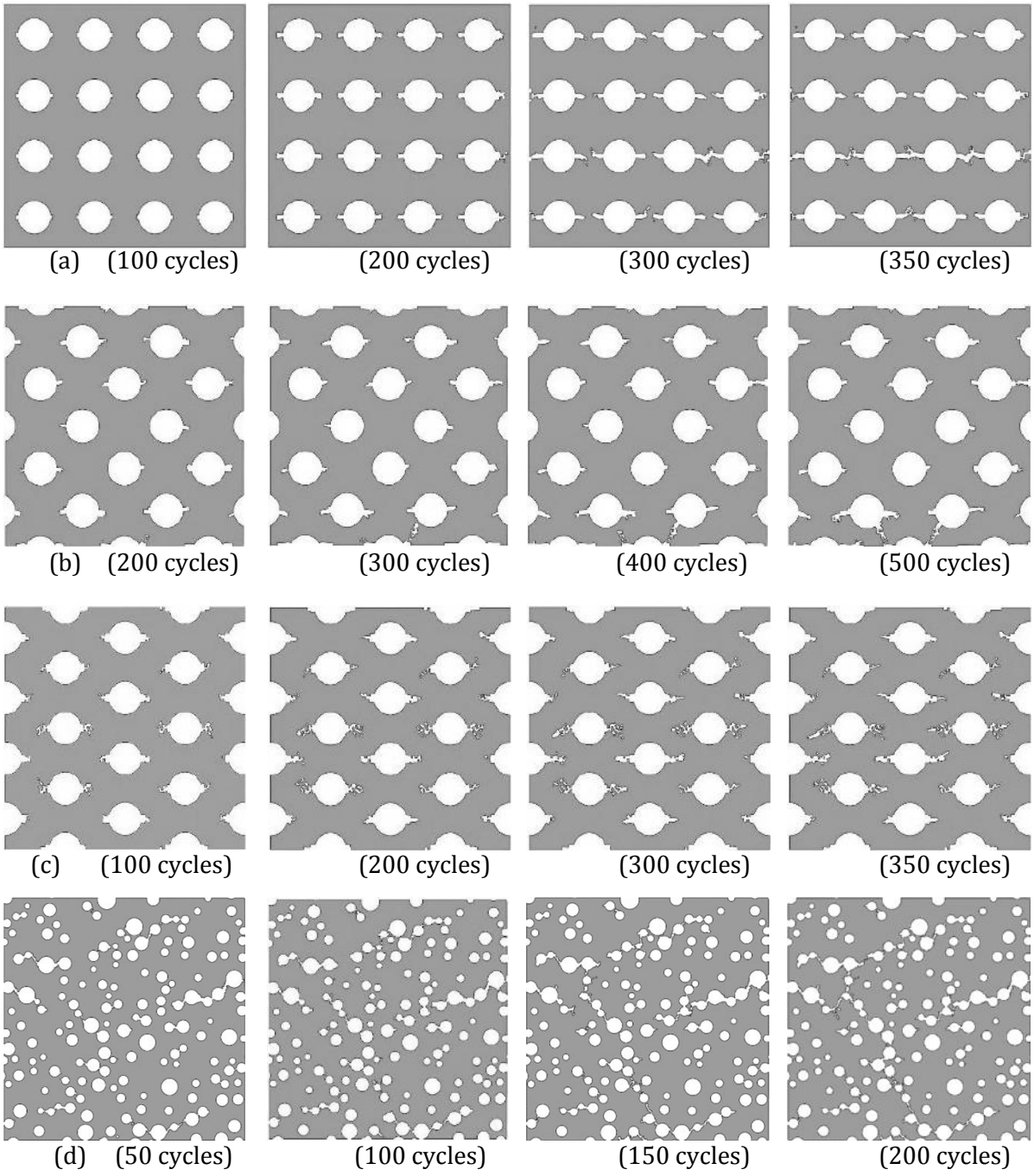


Figure 5. Damage evolution in model under tensile load: (a) with regular aligned pore structure; (b) with regular 45° rotated pore structure; (c) with regular shifted pore structure; (d) with irregular pore structure

(ii) Compressive cyclic loading

In order to study the compressive low-cycle fatigue behaviour in qualitative manner, damage evolution for all models (Fig. 3) subjected to the compressive cyclic load is evaluated. Damage evolution is monitored approximately up to the collapse of the examined model occurs. The model with regular aligned pore structure (Fig. 6a) demonstrates the lowest fatigue life in comparison with the other three models, under the same compressive load. Models with shifted and rotated pores (Figs. 6b and 6c) are not totally damaged up to the observed 500 loading cycles, while the damage pattern in model with irregular pore topology (Fig. 6d) shows approximately two times higher

low-cycle fatigue strength in comparison with the model under tensile load. It can be seen that, before the final collapse, slightly inclined deformation band through the complete model's width is developed.

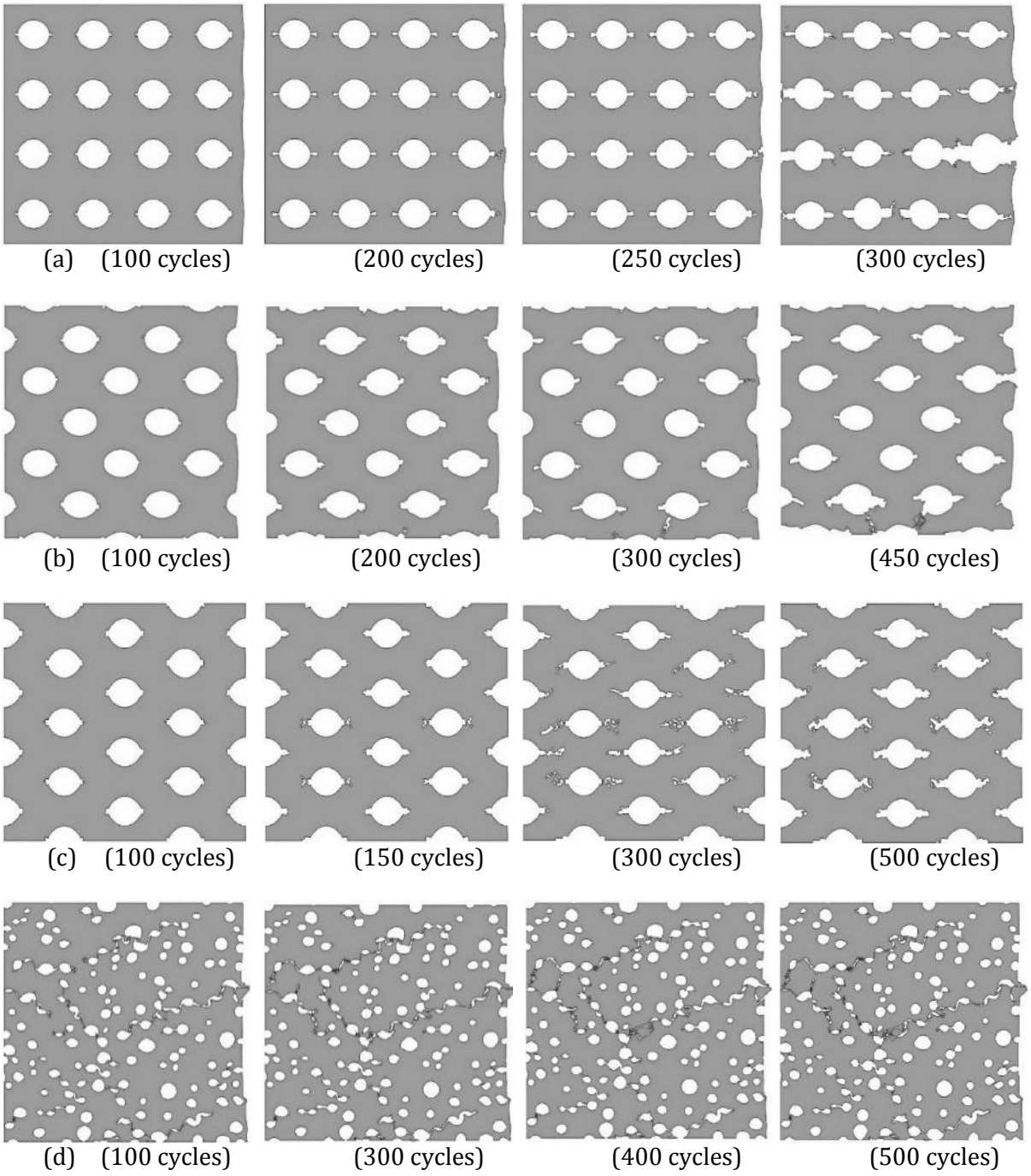


Figure 6. Damage evolution in model under compressive load: (a) with regular aligned pore structure; (b) with regular 45° rotated pore structure; (c) with regular shifted pore structure; (d) with irregular pore structure

(iii) Biaxial tensile cyclic loading

Damage evolution in models subjected to biaxial tensile cyclic loading is further evaluated. For all four models (Fig. 3), the lowest fatigue life in comparison with the uniaxial tensile and compressive cyclic loading can be observed. Damage evolution is

distributed symmetrically and perpendicular around pores for models with aligned (Fig. 7a) and rotated pores (Fig. 7b). A noticeable damage evolution is found in the vertical direction in the model with regular shifted pores, where the influence of the weakest cross-section can be observed (Fig. 7c). The low-cycle fatigue resistance further decreases in the model with irregular pore topology (Fig. 7d). The damage starts in the weakest points and then propagates in vertical and horizontal directions. The model with irregular pore topology subjected to the biaxial tensile cyclic loading demonstrates the lowest low-cycle fatigue resistance.

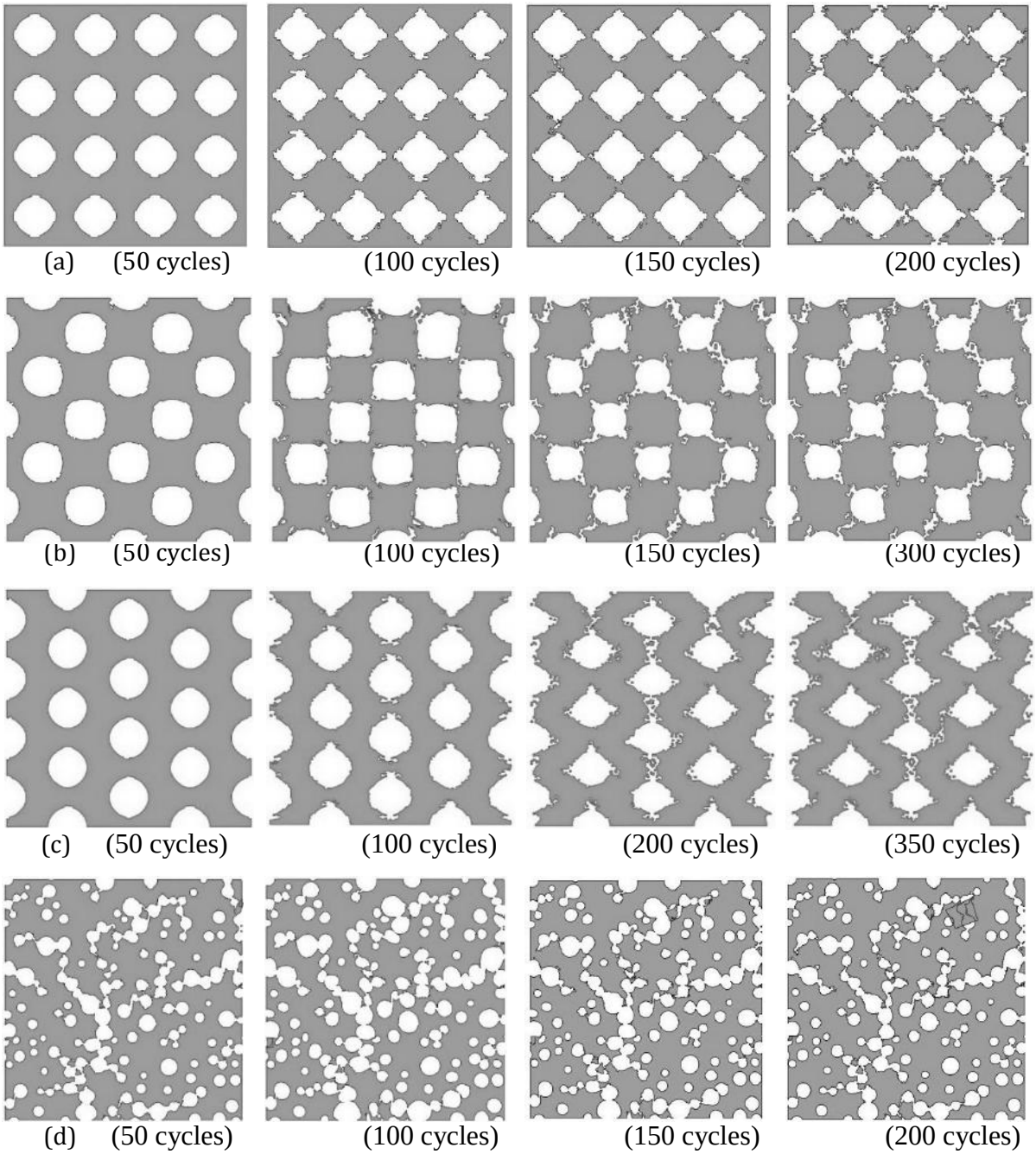


Figure 7. Damage evolution in model under biaxial load: (a) with regular aligned pore structure; (b) with regular 45° rotated pore structure; (c) with regular shifted pore structure; (d) with irregular pore structure

5. CONCLUSION

The present paper investigates the computational modelling to study the fatigue behaviour of the lotus-type porous material in low-cycle fatigue regime under different dynamic loading conditions (uniaxial/biaxial tension and compressive loading). Computational simulations through simplified 2D computational models with regular (aligned, rotated and shifted) and more realistic irregular pore topologies have been examined using the Abaqus/Standard code. Since the classical computational approach simulating the whole load history is computationally heavy, we obtain the stabilized response of the structure subjected to the low-cyclic fatigue mechanical loading using a faster direct cyclic algorithm. The damage patterns have been identified using computational simulation. Computational simulations show that the heterogeneous distribution of pores has a significant influence on the low-cycle fatigue behaviour of the lotus-type porous material. With different cyclic loading conditions, fatigue damage forms around the pores, and damage further propagates between pores, around which the stresses highly concentrate. The computational results show a qualitative understanding of pores topology influence on low-cycle fatigue under different type of transversal loading conditions in relation to the pore orientation. It is shown that the computational simulations can efficiently be used to study the fatigue behaviour of lotus-type porous materials. However, the proposed damage modelling technique discussed in this study can also be used for general porous structures. Using this technique, the effect of complex pore topology and type of loading on the low cycle fatigue life can be assessed in an efficient way if required material parameters are known.

Acknowledgement: Present research work is financed by the Slovenian Research Agency "ARRS" in the framework of the Research Programme: "Design of porous structures **P2-0063 (B)**".

REFERENCES

[1] Kramberger J., Glodež S., Šraml M., Porous material: A Review of fatigue behaviour of metal foams. *Zbornik radova = Proceedings*. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, MATRIB 2014, pp. 245-254, (2014).

[2] Šraml M., Kramberger J., Dervarič S., Glodež S., Fatigue behaviour of lotus-type porous structure: numerical approach. *Zbornik radova = Proceedings*. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, MATRIB 2015, pp. 308-317, (2015).

[3] Patrick JV. Investigation of the behaviour of open cell aluminium foam, MSc. thesis, University of Massachusetts – Amherst; 2010.

[4] Vesenjak M, Kovačič A, Masakazu T, Borovinšek M, Nakajima H, Ren Z. Compressive properties of lotus-type porous iron, Computational material science 2012; 65: 37–43.

[5] Seki H, Tane M, Nakajima H. Fatigue crack initiation and propagation in lotus-type porous copper, Materials transactions 2008; 49: 144–150.

[6] Amsterdam E, De Hosson JM, Onck PR. Failure mechanisms of closed-cell aluminium foam under monotonic and cyclic loading, Acta Mater. 2006; 54: 4465–4472.

[7] Olurin OB, McCullough KYG, Fleck NA, Ashby MF. Fatigue crack propagation in aluminium's alloy foams, International Journal of Fatigue 2001; 23: 375–382.

[8] Zhou J, Soboyejo WO. An investigation of deformation mechanisms in open cell aluminium foams, Materials Science and Engineering A 2004; 386: 118–128.

[9] Seki H, Tane M, Nakajima H. Effects of Anisotropic Pore Structure and Fiber Texture on Fatigue Properties of Lotus-type Porous Magnesium, J. Mater. Res. 2007; 22/11: 3120–3129.

[10] Seki H, Tane M, Otsuka M, Nakajima H. Effects of Pore Morphology on Fatigue Strength and Fracture Surface of Lotus-type Porous Copper, J. Mater. Res. 2007; 22/7: 1331–1338.

[11] Vesenjak M, Borovinšek M, Fiedler T, Higa Y, Ren Z. Structural characterization of advanced pore morphology (APM) foam elements. Materials letters 2013; 110: 201–203.

[12] Vesenjak M, Krstulović-Opara L, Ren Z. Characterization of irregular open-cell cellular structure with silicone pore filler, Polymer testing 2013; 32: 1538–1544.

[13] Vesenjak M, Ren Z, Öchsner A. Dynamic behaviour of regular closed-cell porous metals - computational study, International journal of materials engineering innovation 2009; 1: 175–196.

[14] Ide T, Tane M, Ikeda T, HyunSK, Nakajima H. Compressive properties of lotus-type porous stainless steel, J. Mater. Res. 2006; 21: 185–193.

[15] Kramberger J, Glodež S, Šraml M. Porous material: A Review of fatigue behaviour of metal foams, Proceedings, Croatian society for materials and tribology 2014; 245 –254.

[16] Ingraham MD, DeMaria CJ, Issen KA, Morrison DJ. Low cycle fatigue of aluminium foam, Materials Science and Engineering A 2009; 504: 150–156.

[17] Alison PG, Hammi Y, Jordon JB, Horstemeyer MF. Modelling and experimental study of fatigue of powder metal steel (FC-0205), Powder Metallurgy, 2013; 56(5): 388-396.

[18] Sulong MA, Vesenjak M, Belova IV, Murch GE, Fiedler T. Compressive properties of advanced pore morphology (APM) foam elements, Material Science & Engineering A 2014, 607: 498-504.

[19] Ince A, Glinka G. Innovative computational modelling of multiaxial fatigue analysis for notched components, International Journal of Fatigue 2016; 82: 134-145.

[20] Dasault Systemes, SIMULIA, ABAQUS, Online Documentation: Version 6.12.

[21] Nguyen-Tajan TML, Pommier B, Maitournam H, Houari M, Verger L, Du ZZ, Snyman M. Determination of the stabilized response of a structure undergoing cyclic thermalmechanical loads by a direct cyclic method, ABAQUS Users' Conference, 2003.

[22] Kramberger J., Šraml M., Glodež S. Computational study of low-cycle fatigue behaviour of lotus-type porous material. *International journal of fatigue*, ISSN 0142-1123. [Print ed.], Available online 27 February 2016, pp. 1-10.
http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142112316000864,
doi: 10.1016/j.ijfatigue.2016.02.037.

[23] Chawla N, Deng X. Microstructure and mechanical behaviour of porous sintered steels, Materials Science and Engineering A 2005; 390: 98–112.

[24] Andrade Pires FM, De Souza Neto EA, Owen DRJ. On the finite element prediction of damage growth and fracture initiation in finitely deforming ductile materials, Comput. Methods Appl. Mech. Eng. 2004; 193:5223–5256.

[25] Dasault Systemes, SIMULIA, ABAQUS, Online Documentation: Version 6.12.

[26] Ruzicka J, Spaniel M, Prantl A, Dzugan J, Kuzelka J, Moravec M. Identification of Ductile Damage Parameters in the Abaqus, Bullletin of Applied Mechanics 2012; 8: 89-92.

ISPITIVANJE KVALITETE ADHEZIJE GRADBENIH KOMPONENTI U POLIMERNIM KOMPOZITIMA OJAČANIM CELULOZNIM VLAKNIMA

QUALITY TESTING OF INTERFACIAL ADHESION OF COMPONENTS IN CELLULOSIC FIBER REINFORCED POLYMER COMPOSITES

Antoneta Tomljenović, Jelena Vidoš , Ivana Kukić

Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

Kvaliteta granične površine/međusloja kod primjene celuloznih vlakana (sa svojstvom visoke apsorpcije vlage te s tim u vezi i nekompatibilnosti s hidrofobnom matricom) najčešće se ispituje utvrđivanjem međuslojne smične čvrstoće kompozita ili čvrstoće površinskog prijanjanja polimera na pojedinačnim vlaknima. U svrhu ispitivanja kvalitete adhezije matrice i ojačala također se utvrđuje kontaktni kut skrutnute mikrokapljice polimera na pojedinačnim vlaknima. Kako se za ojačanje polimernih kompozita veće čvrstoće uglavnom koriste ojačala tkana iz pređa, u radu je prikazan razvoj metode temeljene na računalnoj analizi mikroskopske slike, a zasnovanoj na analizi oblika, mjerenju dimenzija i kontaktnog kuta skrutnute kapi nezasićene poliesterske smole (različitih viskoznosti) definiranog volumena aplicirane na uzorke visoko orijentiranih pređa iz lana i konoplje. Utvrđeno je da adsorpcija polimera i oblik skrutnute kapi ovise o konstrukciji pređe, vrsti vlakana od kojih je izrađena i viskoznosti primijenjene smole.

Ključne riječi: *lan i konoplja, roving pređa, nezasićena poliesterska smola, biokompoziti, kvaliteta adhezije.*

Abstract

Quality of the fiber-matrix interface/interphase when using cellulose fibers (with the high moisture absorption properties and in this regard the incompatibility with the hydrophobic matrix) frequently are tested by determining interlaminar shear strength of the composite and the interfacial adhesion of single fibers. Interfacial bonding of polymer matrix and reinforcement can be determined also by measuring of contact angle of cured resin microdroplets on individual fibers. As for the reinforcing of polymer composites of higher strength are mainly used reinforcements woven of yarns, this paper presents the development of method based on computer analysis of microscopic images - analysis of shape, measuring of size and contact angle of cured droplets of unsaturated polyester resin (of different viscosities) applied on samples of flax and hemp highly oriented roving yarns. It was found that adsorption of the polymer and shape of cured droplets depends on yarn construction, type of fiber from which it is made and viscosity of resin applied.

Keywords*: flax and hemp, roving yarn, unsaturated polyester resin, biocomposites, interfacial adhesion.*

Corresponding author: Antoneta Tomljenović, antoneta.tomljenovic@ttf.hr

1. UVOD

Primjena biokompozita, ojačanih prirodnim celuloznim vlaknima, kao alternative općeprihvaćenim polimernim kompozitnim materijalima ojačanim anorganskim vlaknima - staklenim, metalnim ili ugljikovim, predstavlja značajan doprinos brizi za okoliš. Implementacijom smjernica održivog razvoja u eko-dizajniranje i ulaganjem u istraživanje novih mogućnosti primjene biorazgradljivih i oporabljivih celuloznih vlakana iz domaćih izvora za izradu biokompozitnih materijala, osiguravaju se preduvjeti za razvoj novih proizvoda dodane vrijednosti. S obzirom na činjenicu da su lan i konoplja biljke koje tradicionalno dobro uspijevaju na području Europe, valja istaknuti i nastojanja za revitalizacijom uzgoja lana i konoplje u Hrvatskoj i zemljama okruženja. Pritom se, osim u uzgoj predivog lana, dosta ulaže i u uzgoj sjemenskog lana i konoplje, veoma cijenjenih sirovina za dobivanje ulja visokih nutritivnih vrijednosti. Smjernice istraživanja ukazuju na to da će u budućnosti uzgoj lana kao i konoplje većma biti orijentiran proizvodnji ulja, pri čemu će odabir kultivara biljke biti predodređen čim većem prinosu sjemena. Kako se zbog iznimne otpornosti na vlačna opterećenja i relativno male specifične gustoće, za ojačanje polimernih kompozita najčešće koriste tehnička vlakna iz stabljike predivog lana i konoplje, postavlja se pitanje primjenjivosti vlakana dobivenih iz stabljika sjemenskog lana koje se u Hrvatskoj u pravilu neiskorištene odbacuju odn. zbrinjavaju zaoravanjem ili spaljivanjem. Zbog ograničenja vezanih uz važeću zakonsku legislativu, neiskorištene stabljike industrijske konoplje se u Hrvatskoj nažalost zbrinjavaju na jednak način.

Mehanička svojstva vlaknima ojačanih kompozita se mijenjaju ovisno o vrsti i svojstvima gradbenih komponenti, o usmjerenosti vlakana, načinu ojačanja matrice te kvaliteti adhezije između matrice i ojačala. Kvaliteta granične površine/međusloja kod primjene celuloznih vlakana (sa svojstvom visoke apsorpcije vlage te s tim u vezi i nekompatibilnosti s hidrofobnom matricom) najčešće se ispituje utvrđivanjem međuslojne smične čvrstoće kompozita ili čvrstoće površinskog prijanjanja polimera na pojedinačnim vlaknima. U svrhu ocjene adhezije i kompatibilnosti komponenti u polimernim kompozitima (matrice i ojačala) također se utvrđuje kontakni kut skrutnute mikrokapljice smole na pojedinačnim vlaknima.

Uz činjenice da se za ojačanje polimernih kompozita veće čvrstoće uglavnom koriste celulozna ojačala tkana iz roving pređe (visokoorijentirane pređe iz paraleliziranih vlakna) te da je pregledom literature utvrđena nedostatnost metoda za ispitivanje kvalitete granične površine međusloja polimerne matrice i celuloznih supstrata u obliku pređe, kao i potreba razvoja metodike nedestruktivnog ispitivanja na čim manjim uzorcima prije izrade kompozitnih materijala, u radu je provedeno ispitivanje kompatibilnosti komponenti za izradu polimernih biokompozitnih materijala ojačanih celuloznim vlaknima kroz razvoj metodike za ocjenu kvalitete adhezije između matrice i visokoorijentiranih pređa za izradu tkanih ojačala. Na odabranim uzorcima laboratorijski priređenih visokoorijentiranih pređa iz vlakana predivog i sjemenskog lana te konoplje iz domaćih izvora izrađenih po uzoru na roving pređu iz staklenih vlakana ispitana je kvaliteta adhezije između matrice i odabranih celuloznih ojačala kroz razvoj metode temeljene na računalnoj analizi mikroskopske slike, a zasnovanoj na analizi oblika, mjerenju dimenzija i kontaktnog kuta skrutnute kapi nezasićene poliesterske smole (različitih viskoznosti) definiranog volumena aplicirane na uzorke visoko orijentiranih pređa. Kako se kao razlog nedostatne kvalitete granične površine uglavnom navodi neodgovarajuća polarnost i napetost površine dvije komponente (polimera i vlakana) u radu je analiziran utjecaj konstrukcije pređe, vrste i duljine

vlakana od kojih je izrađena te vrste i viskoznosti primijenjene smole na adsorpciju polimera i oblik skrutnute kapi.

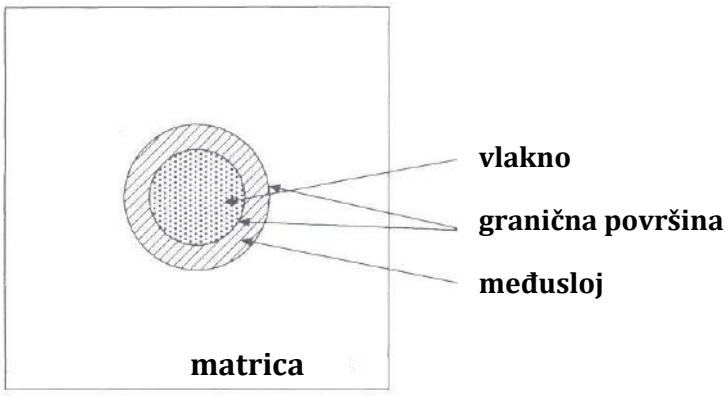
1.1. Kvaliteta adhezije između polimerne matrice i ojačala

Spojno područje između matrice i ojačala (dva različita materijala) ima važnu zadaću u prijenosu opterećenja s matrice na vlaknato ojačalo. Nepravilna impregnacija vlakana polimernom matricom uzrokuje smanjenje čvrstoće novonastalog kompozita, a manjak adsorbiranog monomera na površini vlakana prije polimerizacije uzrokuje nastanak šupljina unutar kompozita. ***Granična površina*** (eng. *interface*) između vlakana i matrice nastaje kao rezultat povezivanja vlakana i polimerne matrice, a od njih se razlikuje morfologijom i kemizmom te predstavlja kritično područje kod vlaknima ojačanih kompozita. Neovisno o prirodi i vrsti veza na graničnoj površini između vlakana i polimerne matrice, prijenos opterećenja preko nje je isključivo mehanički. Najbitnija karakteristika granične površine je prijenos opterećenja s polimerne matrice na vlakna za ojačanje. Poznato je da reakcije koje nastaju između polimerne matrice i površine vlakana nisu određene vezom samo u jednoj plohi, nego se područje međusobnog djelovanja širi u obliku ***prijelaznog područja –*** *jednog* ***međusloja*** (eng. *interphase*) čija debljina može varirati od 5 do 100 nm (slika 1). Pretpostavlja se da je međusloj trodimenzionalno područje koje okružuje cijelo vlakno i čija su svojstva drugačija od svojstava matrice, ali se postupno približavaju njezinim svojstvima s porastom udaljenosti od vlakana.

Na pojavu i učestalost mikropukotina u graničnom području utječu karakteristike polimerne matrice, kao primjerice njezin kemijski sastav, sposobnost vlaženja (kvašenja) vlakana, nus produkti koji nastaju tijekom polimerizacije i sl. te karakteristike vlakana i postupak izradbe vlaknima ojačanih kompozita. Za celuloznim vlaknima ojačane kompozite, sposobnost tekućeg polimera da vlaži površinu vlakna ovisi o površinskoj napetosti oba materijala. Opći zahtjev koji mora biti ispunjen za zadovoljavajuće vlaženje je da površinska napetost tekućeg polimera mora biti manja od površinske napetosti vlakana. Dodatno, optimalni uvjeti vlaženja postoje kada su polarnosti dvije faze međusobno kompatibilne. Stabljična vlakna sadrže (zbog visokog udjela celuloze) visok udio hidroksilnih skupina, što ih čini iznimno polarnim; a ove skupine su zadužene za tvorbu vodikovih veza na graničnoj provršini u kompozitima. No, celulozna stabljična vlakna su uobičajeno prekrivena slojem pektina i voska koji ometaju izravnu reakciju hidroksilnih skupina s polarnom matricom te na taj način utječu i na adheziju. Dodatno, zahvaljujući unutarnjim hidrofilnim karakteristikama vlakana (visoko ovisnim o kemijskom sastavu vlakana i udjelu kristaliničnosti celuloze) ova vlakna veoma bubre i apsorbiraju značajan udio vode.

Mehanizam adhezije u vlaknima ojačanim kompozitima može se tumačiti kroz:

- Kemijsku adheziju koja nastaje zbog kemijskih veza između površine vlakana i matrice. Takve veze mogu se postići u izravnoj reakciji između aktivnih skupina vlakana i polimerne matrice ili pak uporabom *veznih posrednika* koji stvaraju kemijski most između vlakana i matrice (primjerice silana);
- Fizikalnu adheziju koja nastaje zbog smanjenja slobodne energije sustava u slučaju kada se spoje dvije površine različitih površinskih napetosti i čine sloj s međuslojnom napetosti;
- Mehaničku adheziju koja nastaje zbog hrapavosti površine vlakana i sposobnosti vlaženja polimerne matrice. Poveća li se površinska hrapavost vlakana za ojačanje, povećat će se i njezina sposobnost vlaženja [1, 2].

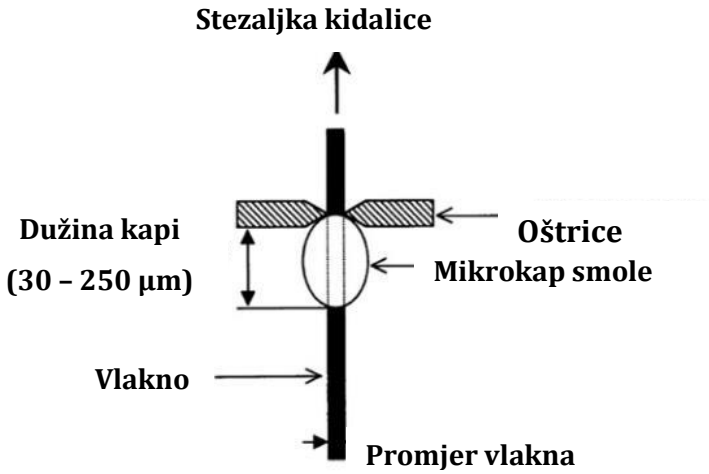


Slika 1. Shematski prikaz međusloja/granične površine u vlaknima ojačanom polimernom kompozitu [2]

1.2. Metode za karakterizaciju

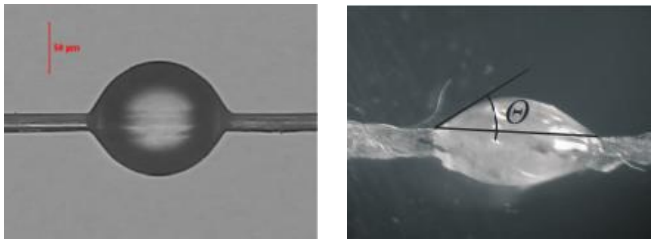
Metode za vrednovanje kvalitete adhezije vlakno-polimer koje se najčešće primjenjuju dijele se u dvije skupine:

- Ispitivanje savojne čvrstoće i međuslojne smične čvrstoće ploča kompozitnih materijala kojima se mogu se i procijeniti svojstva gotovog proizvoda. Pritom se najčešće primjenjuju normirane metode kao npr. za savojnu čvrstoću HRN EN ISO 14125:2005/A1:2011 [3] te međuslojnu smičnu čvrstoću HRN EN ISO 14130:2005 [4]. Nedostatak ovih metoda je što je za njihovu provedbu potrebno pripremiti uzorke kompozitnih ploča, uz primjenu veće količine potrebnih materijala.
- Ispitivanje čvrstoće površinskog prijanjanja polimera na pojedinačnim vlaknima. Jedan od najpoznatijih je mikrobond test ili pull-out metoda kod koje se na pojedinačno vlakno nanese kapljica polimera ili se vlakno uloži u mikro-oblik polimera te mjeri sila potrebna za izvlačenje vlakna (slika 2).



Slika 2. Shematski prikaz ispitivanja čvrstoće površinskog prijanjanja polimera na pojedinačnim vlaknima [5]

U svrhu ocjene adhezije i kompatibilnosti komponenti u polimernim kompozitima (matrice i ojačala) također se utvrđuje kontaktni kut skrutnute mikrokapljice smole na pojedinačnim vlaknima (slika 3a.). Kut je moguće mjeriti izravno na mikroskopskoj slici ili primjenom odgovarajućeg računalnog algoritma koji omogućava njegovo izračunavanje. Valja naglasiti da manji kontaktni kut ukazuje na bolju adsorpciju i veću sposobnost vlaženja polimerne matrice. Priprema uzoraka za ispitivanje na pojedinačnim vlaknima je relativno jednostavna uz malu potrošnju materijala, no na taj način je teško predvidjeti svojstva kompozitnog materijala [2, 5- 8].



a. **b.**

Slika 3. Izgled skrutnute kapljice smole na vlaknu (a); mjerenje kontaktnog kuta na pređi (b) [6, 9]

Autori [9] su u svrhu vrednovanja kvalitete adhezije polimera i predenih pređa iz celuloznih vlakana utvrđivali kontaktni kut kapljice različitih smola skrutnutih na njihovoj površini (slika 3b.) uspoređujući ga s kontaktnim kutom smole na staklenoj roving pređi. Pritom su ispitivanje proveli analizom četiri mikroskopske slike primjenjujući odgovarajući računalni program za analizu slike, a rezultat iskazali u obliku prosječne vrijednosti i utvrđena odstupanja. Valja naglasiti da su za usporedbu korištene različite smole – talina PLA polimera i tekuća nezasićena poliesterska smola, a uvjeti ispitivanja nisu precizno definirani.

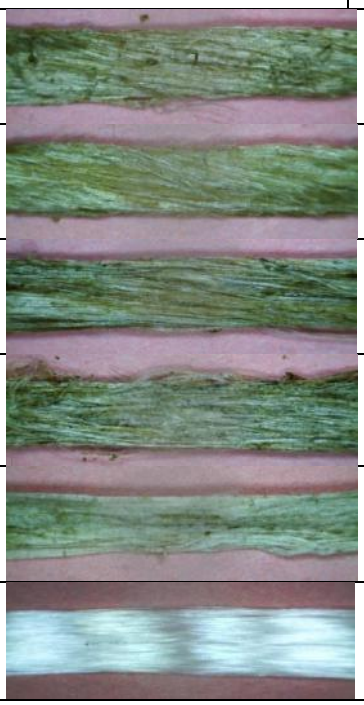
2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Primijenjeni materijali

Ispitivanje je provedeno na uzorcima visokoorijentirane (roving) pređe iz predivog i sjemenskog lana, izrađenih u laboratorijskim uvjetima [10] iz duljih i kraćih vlakana te vlakana konoplje, a kao referentni uzorak odabrana je visokoorijentirana pređa iz staklenih vlakana iste finoće. Karakteristike uzoraka pređe prikazane su u tablici 1.

Primijenjene su dvije različite nezasićene poliesterske smole s niskim udjelom stirena, proizvođača Ashland Pefromance Materials: AROPOL™ M105 TB i AROPOL™ G105 E. Obje smole ulaze u skupinu duromera i u primjeni pri izradi kompozita polimeriziraju pri sobnoj temperaturi uz dodatak otvrdnjivača. U radu je primijenjen Butanox® M-50 proizvođača AkzoNobel Functional Chemicals, metil etil keton peroksid, u koncentraciji od 1%. Smola 1, AROPOL™ M105 TB, je više viskoznosti (1400 mPas, pri temp. 23°C, Brookfield RVT sp2 10 rpm, ISO 2555) i namijenjena je za izradu vlaknima ojačanih polimernih kompozita tehnikom prskanja i ručnog laminiranja – konstrukcijskih materijala za tržište pomorstva, građevine te transporta. Smola 2, AROPOL™ G105 E, je niže viskoznosti (180 mPas, pri temp. 23°C, Brookfield RVT sp2 10 rpm, ISO 2555) i preporuča se za postupke injekcijskog prešanja i kompresijskog prešanja primjenom vakuuma.

Tablica 1. Karakteristike primijenjenih uzoraka visokoorijentiranih pređa

Uzorak	Opis	Mikroskopska slika	Finoća [tex]	Promjer [mm]
RPL1	roving pređa iz vlakana predivog lana prosječne duljine 330 mm		600 ± 20	2,5 ± 0,5
RPL2	roving pređa iz vlakana predivog lana prosječne duljine 200 mm		600 ± 20	2,5 ± 0,5
RSL1	roving pređa iz vlakana sjemenskog lana prosječne duljine 250 mm		600 ± 20	2,5 ± 0,5
RSL2	roving pređa iz vlakana sjemenskog lana prosječne duljine 130 mm		600 ± 20	2,5 ± 0,5
RK	roving pređa iz vlakana konoplje prosječne duljine 500 mm		600 ± 20	2,5 ± 0,5
RS	roving pređa iz filamenata staklenih vlakana		600	2,5

2.2. Metodika ispitivanja

Uzorci pređa su postavljeni na nosač te učvršćeni između dva uporišta kako bi se olakšalo nanošenje kapljica smole. Za eksperiment su priređivane manje količine smole u jednokratnim kartonskim čašama (slika 4a.), a kapljice smole su zbog viskoznosti nanesene na vlaknati supstrat primjenom drvenog štapića s zašiljenim vrhom. Pritom je mikropipetom definiran volumen kapi od cca. 20 µl (slika 4b.).

a. **b.**

Slika 4. Priprava smole (a); nanošenje kapljica smole na vlaknati supstrat (b)

Nakon nanošenja kapljica smole na uzorke pređa učvršćene na nosačima, uzorci su ostavljeni u digestoru (bez mehaničkog pokretanja) na sobnoj temperaturi 24 sata. Isti su nakon skrutnjavanja kapi bili pripremljeni za daljnji postupak ispitivanja.

Mikroskopska analiza skrutnutih kapi nezasićene poliesterske smole provedena je primjenom prijenosnog optičkog mikroskopa Dino-lite, model AM413T. Mikroskop je

postavljen na pokretni stalak, koji osigurava stabilnost mikroskopa i olakšava pristup uzorcima (slika 5).

Slika 5. Provedba mikroskopiranja primjenom prijenosnog USB optičkog mikroskopa

Mikroskopske slike su načinjene uz povećanje od 50x i to s gornje strane te s bočne strane skrutnute kapi smole na vlaknatom supstratu. Za analizu mikroskopskih slika i mjerenje željenih dimenzija kapljica smole primijenjene su mogućnosti DinoCapture računalne podrške:

- Dužina i širina skrutnute kapi smole te promjer pređe izmjereni su s gornje strane uzorka pomoću opcije *line measurements,* koja ima mogućnost mjerenja udaljenosti između dvije točke, gdje se na analiziranoj slici uz ucrtan pravac omeđen dvjema točkama automatski prikazuje izmjerena vrijednost (slika 6a.);
- Kontaktni kut između pređe i skrutnute kapi smole je mjeren s bočne strane uzoraka uz pomoć opcije *angle measurements.* Ova opcija daje automatski izračun kuta iskazanog u stupnjevima (slika 6b.).

a. **b.**

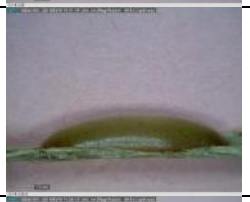
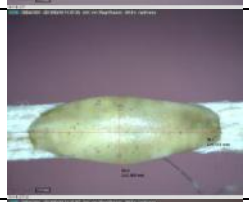
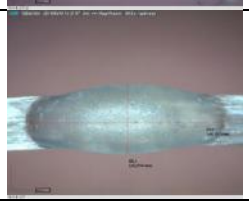
Slika 6. Mikroskopska analiza: gornje (a.) i bočne strane skrutnute kapi smole na vlaknatom supstratu (b)

3. REZULTATI I RASPRAVA

U tablici 2 prikazane su reprezentativne slike skrutnutih kapi smola 1 (AROPOL™ M105 TB) i 2 (AROPOL™ G105 E) iz serije od 5 ponavljanja, nanesene na uzorke visokoorijentiranih pređa - iz predivog lana (RPL1, RPL2), sjemenskog lana (RSL1, RSL2), vlakana konoplje (RK) i staklenih vlakana (RS), načinjene s gornje i bočne strane.

Vrijednosti izmjera skrutnutih kapi smole 1 i 2 uz odstupanja utvrđena mjerenjem na pet istovrsnih proba prikazane su u tablici 3.

Tablica 2. Usporedna analiza izgleda skrutnutih kapi smole 1 i 2 na uzorcima visokoorijentiranih pređa

Uzorak pređe	Smola 1		Smola 2	
	Gornja strana	Bočna strana	Gornja strana	Bočna strana
RPL1				
RPL2				
RSL1				
RSL2				
RK				
RS				

Iz mikroskopskih slika skrutnutih kapljica smola 1 i 2 priređenih uz koncentraciju katalizatora 1% prikazanih u tablici 2 je vidljivo da su oblici kapi na svim uzorcima visokoorijentiranih pređa ovalna oblika i razlijevaju se po duljini pređe u smjeru paralelnih vlakana u njihovoj strukturi.

Primjenom smole 1 u odnosu na referentnu pređu iz staklenih vlakana, zaostali oblici kapljice na uzorcima visokoorijentirane pređe iz celuloznih vlakana (RPL1, RPL2, RSL1, RSL2 i RK) su pravilnijeg oblika i pokazuju veći kontaktni kut te u pravilu manje razlijevanje u smjeru duljine pređe (manja dužina kapi) – što ukazuje na slabiju adsorpciju i manju sposobnost vlaženja polimerne matrice. Valja istaknuti da se oblici skrutnutih kapi smole na uzorcima visokoorijentirane pređe iz celuloznih vlakana međusobno razlikuju. Kontaktni kut kapljice na roving pređi priređenoj iz duljih lanenih

vlakana predivog lana (RPL1), kao i sjemenskog lana (RSL1) je veći u odnosu na kontaktni kut kapi na pređi iz kraćih vlakana predivog i sjemenskog lana (RPL2 i RSL2). Pritom su razlike kontaktnih kutova kapi (tablica 3) utvrđenih na roving pređi izrađenoj od duljih vlakana predivog i sjemenskog lana (RPL1 i RSL1) minimalne (44° i 42°). Isto je utvrđeno i na uzorcima roving pređe priređenim iz kraćih lanenih vlakana predivog i sjemenskog lana (RPL2 i RSL2). To potvrđuje opravdanost istraživanja vezanih uz primjenu vlakana sjemenskog lana za izradu celuloznih ojačala biokompozitnih materijala. Primjenjivost kraćih vlakana predivog i sjemenskog lana za navedenu namjenu potvrđuju utvrđene minimalne razlike kontaktnih kutova kapljica smole na uzorcima iz lanenih vlakana (RPL2 = 37° i RSL2 = 39°) u usporedbi s kontaktnim kutom kapljice smole na staklenom rovingu (35°). Izmjeren kontaktni kut kapi smole 1 na roving pređi iz duljih vlakana konoplje (RK) od 45°, ukazuje na činjenicu da na kontaktni kut osim vrste celuloznih vlakana utječe i duljina vlakana primijenjenih za izradu visokoorijentirane pređe.

Tablica 3. Usporedna analiza izmjera skrutnutih kapi smole 1 i 2 na uzorcima visokoorijentiranih pređa

Uzorak pređe	Smola 1			Smola 2		
	Kontaktni kut [°]	Dužina kapi [mm]	Širina kapi [mm]	Kontaktni kut [°]	Dužina kapi [mm]	Širina kapi [mm]
RPL1	44,2±3	7,6 ± 0,5	2,7± 0,5	22,9± 3	8,7± 0,5	2,0± 0,5
RPL2	36,6 ±3	7,5 ± 0,5	3,1 ± 0,5	20,0± 3	8,5± 0,5	2,2± 0,5
RSL1	42,3 ± 3	8,6± 0,5	3,2± 0,5	31,7± 3	8,2± 0,5	2,2± 0,5
RSL2	38,7 ±3	7,8± 0,5	2,8± 0,5	31,3± 3	7,2± 0,5	2,4± 0,5
RK	45,0 ±3	8,1± 0,5	2,8± 0,5	30,4± 3	8,6± 0,5	2,4± 0,5
RS	35,4±1	8,2± 0,5	2,9± 0,5	17,6 ± 1	8,8± 0,5	2,3± 0,5

Analizom mikroskopskih slika skrutnutih kapljica smole 2 na ispitivanim uzrocima pređe priređenih uz koncentraciju katalizatora 1%, a prikazanih u tablici 2 i usporedbom s mikroskopskim slikama i pripadajućim dimenzijama kapi smole 1 ustanovljena je slična slijednost rezultata. Tijekom rada je utvrđeno da smola 2 manje viskoznosti ima bolju sposobnost vlaženja pređa za izradu ojačala kompozitnih materijala. To je potvrđeno i dobivenim rezultatima. Oblici kapi na svim uzorcima visokoorijentiranih pređa su također ovalna oblika i razlijevaju se po duljini (gornjoj strani) pređe u smjeru paralelnih vlakana u njihovoj strukturi, no analizom kontaktnih kutova skrutnutih kapljica smole 2 (tablica 3) su gotovo kod svih uzoraka roving pređe utvrđene niže vrijednosti. To je posebice vidljivo kod staklenog rovinga (17°), te roving pređe izrađene iz predivog lana (RPL1 = 23° i RPL2 = 20°) i vlakana konoplje (RK = 30°).

Iz rezultata prikazanih u tablici 3 je vidljivo da su utvrđena odstupanja unutar serije mjerenja za roving pređu iz staklenih vlakana (RS) manja u odnosu na odstupanja utvrđena za izmjere celuloznih roving pređa (RPL1, RPL2, RSL1, RSL2 i RK). Usporedbom izmjerenih vrijednosti kontaktnog kuta skrutnute kapljice smole, koji kod roving pređa ukazuje na bolju adsorpciju i veću sposobnost vlaženja polimerne matrice, uz primjenu smole 2 manje viskoznosti, kod svih uzoraka pređe su utvrđene manje vrijednosti. Kod svih uzoraka roving pređe iz celuloznih vlakana primjenom obje smole izmjereni kontaktni kut je veći u odnosu na kut utvrđen kod staklenog rovinga.

Može se pretpostaviti da kvaliteta adhezije između matrice i ojačala kod ispitivanih uzoraka ovisi o kombiniranom učinku mehaničke i kemijske adhezije odn. da je došlo do kemijskog vezanja smole na cijeloj graničnoj površini te mehaničkog povezivanja uslijed

površinskih i strukturnih neravnomjernosti pređe. Veća odstupanja izmjerenih dimenzija unutar serije mjerenja utvrđena kod pređa iz prirodnih celuloznih vlakana, osim činjenicom da se radi o diskontinuiranim vlaknima različitih duljina, možemo obrazložiti nejednolikošću i površinskom neravnomjernosti celuloznih vlakana, što u konačnici utječe na veću hrapavost površine pređe. Sve navedeno pogoduje mehanizmu mehaničke adhezije između polimerne matrice i ojačala, ali i boljim vlaženjem supstrata.

4. ZAKLJUČAK

Temeljem provedene analize, a u skladu s postavljenim ciljevima rada, doneseni su sljedeći zaključci:

- Ispitivanje adhezije između matrice i odabranih celuloznih ojačala moguće je provesti primjenom razvijene nedestruktivne metode temeljene na računalnoj analizi mikroskopske slike, a zasnovanoj na analizi oblika, mjerenju dimenzija i kontaktnog kuta skrutnute kapi nezasićene poliesterske smole definiranog volumena aplicirane na uzorke visoko orijentiranih pređa iz lana i konoplje;
- Pomnom analizom i preciznim definiranjem uvjeta ispitivanja primjenom razvijene metode ispitivanja moguće je donijeti zaključak o kompatibilnosti komponenti u polimernim kompozitima ojačanim celuloznim vlaknima odn. vrednovati kvalitetu adhezije matrice i ojačala prije izrade kompozitnih materijala;
- Utvrđeno je da adsorpcija polimera i oblik skrutnute kapi ovise o konstrukciji pređe, vrsti vlakana od kojih je izrađena i viskoznosti primijenjene smole;

Dodatno je ukazano na opravdanost istraživanja primjenjivosti vlakana iz stabljike predivog lana, ali i vlakana sjemenskog lana i konoplje za ojačanje biokompozitnih materijala, koje se u Hrvatskoj uglavnom neiskorištene zbrinjavaju zaoravanjem ili spaljivanjem.

Zahvala:
Istraživanje je provedeno u okviru znanstvenog rada za Rektorovu nagradu u akad.god. 2014./2015. dodijeljenu Jeleni Vidoš, a izrađenu pod mentorstvom izv.prof.dr.sc. Antonete Tomljenović. Istraživanje je financirano stredstvima Sveučilišta u Zagrebu u okviru potpore istraživanju *Razvoj visokovrijednih biokompozita s ojačalom od celuloznih vlakana iz domaćih izvora*, voditelja izv.prof.dr.sc. Antonete Tomljenović za 2013./2014. te potpore istraživanju *Poboljšanje adhezije između matrice i celuloznih ojačala u biokompozitnim materijalima primjenom hladne plazme*, voditelja doc.dr.sc. Sanje Ercegović Ražić za 2014. god.

LITERATURA

[1] Lončar A., Vojvodič D., Komar D., Vlaknima ojačani polimeri – Prvi dio: osnove i problematika izgradnje, Acta Stomatologica Croatica, 40, pp. 72-82, (2006).

[2] Arbelaiz A., Mondeagon I., Testing the effect of processing and surface treatment on the interfacial adhesion of single fibres in natural fibre composites, In "Interface engineering of natural fibre composites for maximum performance", Edited by Zafeiropoulos N. E., 1st Edition, 2011, Woodhead Publishing.

[3] HRN EN ISO 14125:2005/A1:2011 Plastični kompoziti ojačani vlaknima- Određivanje savojnih svojstava

[4] HRN EN ISO 14130:2005 Plastični kompoziti ojačani vlaknima – Određivanje prividne međuslojne smične čvrstoće metodom kratke grede

[5] Monteiro S.N. at al, Interfacial shear strength in lignocellulosic fibers incorporated polymeric composites, In "Cellulose Fibers: Bio- and Nano- Polymer Composites, Green Chemistry and Technology", Edited by Kalia, B.S. and Kaith, I. Kaur, 1st Edition, 2011, Springer.

[6] Deigou A. L., Davies P., Baley C., Interfacial bonding of Flax fibre/Poly(L-lactide) bio-composites, Composites Science and Technology, 70, pp. 231-239, (2010).

[7] Song B., Bismarck A., Tahhan R., Springer J., A generalized drop length – height method for deremination of contact angle in drop-on-fibre systems, Journal of colloid and interface science, 197, pp. 68-77, (1998).

[8] Baley C., Grohens Y., Busnel F., Davies P., Application of interlaminar tests to marine composites, Relation between glass fibre/ polymer interfaces and interlaminar properties of marine composites, Applied Composite Materials, 11, pp. 77-98,(2004).

[9] Širvaitiene A., Jankauskaite V., Bekampiene P., Kondratas A., Influence of natural fibre treatment on interfacial adhesion in biocomposites, Fibres & Textiles in Eastern Europe, 21, pp. 123-129, (2013).

[10] Tomljenović A., Knezić Ž., Brunšek R., Rusak K., Krstić M., Razvoj i optimiranje postupka izrade ojačala od lanenih vlakana za biokompozitne materijale, Zbornik radova. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, MATRIB 2014, pp. 597-608 (2014).

EFFECT OF CARBON THERMODYNAMIC ACTIVITY IN STEELS ON BORIDE LAYER GROWTH

Tejaswi Vijinigiri[1], Kamal Kishore Kumawat[1] , Božidar Matijević[2]

[1]Department of Metallurgical and Materials Engineering, National Institute of Technology Karnataka, Mangalore, India
[2]University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, I. Lučića 5, Zagreb, Croatia

Scientific paper / Znanstveni članak

Abstract

Case hardening by boriding entails the treatment of steels in a boriding atmosphere at a high temperature. This heat treatment is one of the most important technique to improve the mechanical properties such as load carrying capacity, abrasion, hardness, wear, impact strength of the steels. In this paper, kinetic studies of Boride layer growth on five steel samples namely W. Nr. 1.1141 (0.15% C), W. Nr. 1.0503 (0.45% C), W. Nr. 1.7131 (0.16% C, 1.1% Mn, 0.9% Cr), W.Nr. 1.0904 (0.55% C, 1.7% Si) and W.Nr. 1.5919 (0.15% C, 1.5% Cr, 1.5% Ni) were established. All the samples are placed in a retort such that each sample is well exposed to the boriding medium DURBORID G and heat treated at a temperature of 900° C for 6 hours after preheating the muffle furnace for 50 minutes. The morphology and depth of borides formed were confirmed by optical microscopy. This experiment enabled the study of boron diffusion mechanism with respect to the activity of carbon. Results confirmed that the activity of carbon of each sample varied because of difference in the alloy composition of the steel and this affected the growth of the boride layer. Attempts were made to draw a relation between activity of carbon and the boride layer growth. The experimental results are compared and verified with the algorithm of sophisticated computer program.

Keywords: *boriding, thermodynamic activity, boride layer growth, diffusion, case hardening*

Corresponding author: Kamal Kishore Kumawat, kumawatk72@gmail.com

1. INTRODUCTION

Case hardening is an ideal heat treatment for parts which require a wear resistant surface and a tough core, such as gears, cams, cylinder sleeves, and so forth. The most common case hardening processes are carburizing, nitriding, boriding and carbo-nitriding. The present paper deals with boriding [1-5]. Boriding is case hardening treatment which involves thermochemical diffusion of boron atoms into the steel components. Boron is an element of small size and this allows the diffusion of boron into various metals like ferrous alloys, nickel alloys, cobalt alloys and most refractory alloys. The diffused boron atoms form iron borides (FeB or Fe_2B) at periphery and makes the case harder than the core. The formation of the FeB Fe_2B layers depends on the boron potential at the outer surface of the steel samples [6]. Out of the two main phases of the borides formed, FeB is a hard phase which grows in Fe_2B matrix. This FeB phase also shows poor adherence between the surface layer and substrates with great thickness which makes it undesirable. Boronized steels consistently outperforms nitride and carburized steels essentially because the iron boride formed on steel surface exhibits substantially higher hardness (1600-2000 HV) as compared to carburized and nitride steels (650-900 HV) [7-13]. In borided low carbon steels morphology is saw toothed. In this steels boride may rapidly grow through the band of impurities and result in saw-toothed interface. High alloy borided steels have flat front morphology at the growth interfaces [14,15]. Alloying elements such as chromium, nickel, tungsten, vanadium, molybdenum are dissolved in the borided layer and inhibit the growth of the boride layer. They reduce the growth rate of FeB/ Fe_2B layer due to the formation of diffusion barriers. Also boronized steel exhibits excellent resistance to a variety of tribological wear mechanisms (adhesion, abrasion and surface fatigue) and corrosion resistance against being attacked by nonoxidizing dilute acids, alkalis and molten metals [16,17]. The parameters which influence the thickness of the boride layer, growth rate, morphology, phase composition are exposure time, boron potential that surrounds the surface of the sample, boriding temperature, chemical composition of the steels. This paper is much concerned about the effect of alloying elements present in the steels on the kinetics, depth and morphologies of the boride layer.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURES

In the present work, the pack borizing is done in powder DURBORID-G on different steel composition. The chemical composition of steels is given in table 1.

Table 1 Chemical composition (%, by weight) of the steel substrates

Steel	*Carbon*	*Chromium*	*Nickel*	*silicon*	*Manganese*
W.Nr. 1.1141	0.15	0	0	0	0
W.Nr. 1.0503	0.45	0	0	0	0
W.Nr. 1.0904	0.55	0	0	1.7	0
W.Nr. 1.7131	0.16	0.9	0	0	1.1
W.Nr. 1.5919	0.15	1.5	1.5	0	0

Different shaped test pieces (circle, semi-circle, rod, cylinder, square) were used. The samples were polished progressively with 600-grit abrasive paper, cleaned in alcohol and dried. Boronizing was performed at a temperature of 900^0C for 7 hours which includes the preheating time. Boronizing was carried out in electrical resistance furnace under atmospheric pressure, followed by cooling in air. After boriding, borided samples were sectioned normal to the surface and prepared metallographically up to 4000 grit emery paper and then polished using 3 μm and finally 1 μm diamond paste. Polished samples were etched by Nital before testing.
Thickness of coating and their morphology were examined using optical microscope OLIMPUS GX 51 on the cross section of the borided samples. The composition of the surface layer was also examined by GDOS spectroscopy. The surface micro hardness of boride layer is usually measured by techniques like Knoop (HK) and Vickers (HV) micro hardness. In this study the hardness of the borided layer was performed on Vickers micro hardness tester Wilson-Wolpert Tukon 2100B with a constant load of 0.1 Kg.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Coating characterization

Optical microscopy cross-sectional examination of the borided steel surfaces revealed that borides formed on the substrates have saw-tooth morphology. Also the thickness of boride layers and their morphology were examined using optical microscopy. On the figures 1 to 5 microstructure of examinated samples are shown.

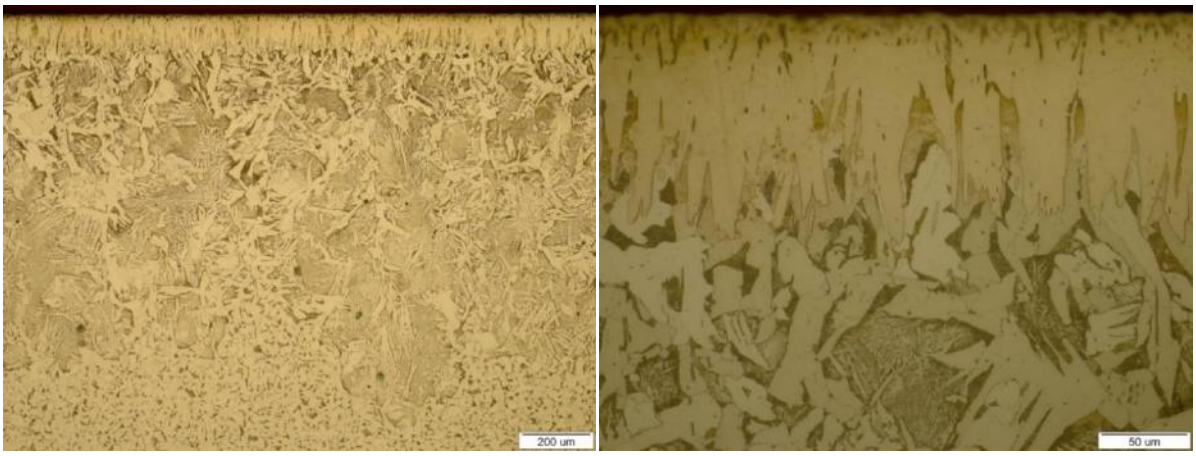


Fig. 1. Optical micrograph of borided W.Nr1.1141 with different magnification, etched by 4% Nital

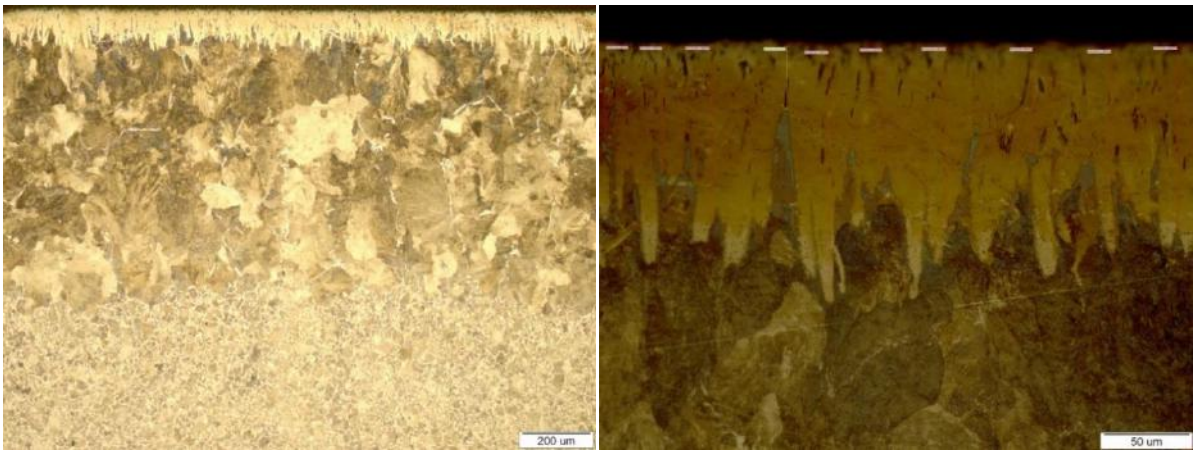


Fig. 2. Optical micrograph of borided W.Nr1.0503with different magnification, etched by 4% Nital

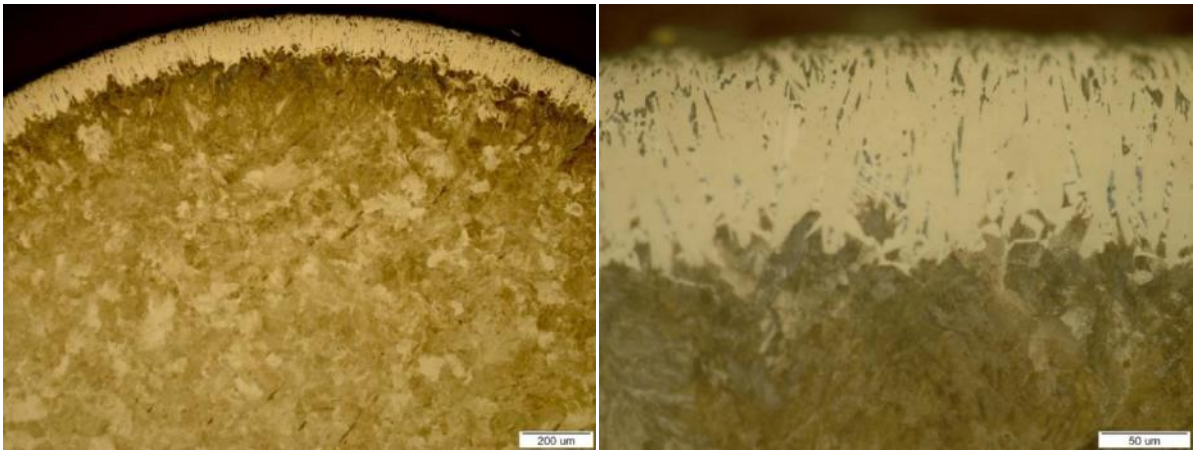


Fig. 3. Optical micrograph of borided W.Nr1.0904 with different magnification, etched by 4% Nital

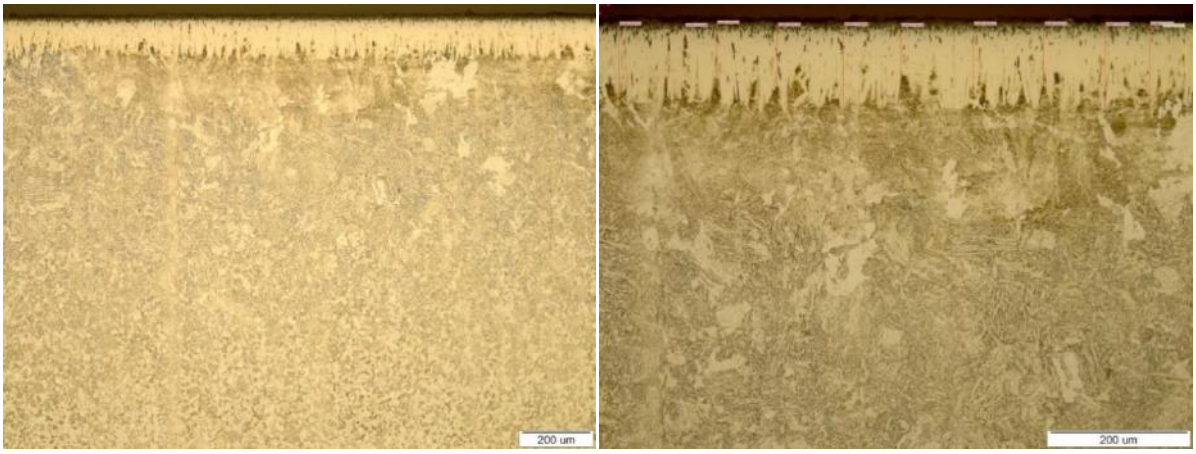


Fig. 4. Optical micrograph of borided W.Nr1.7131 with different magnification, etched by 4% Nital

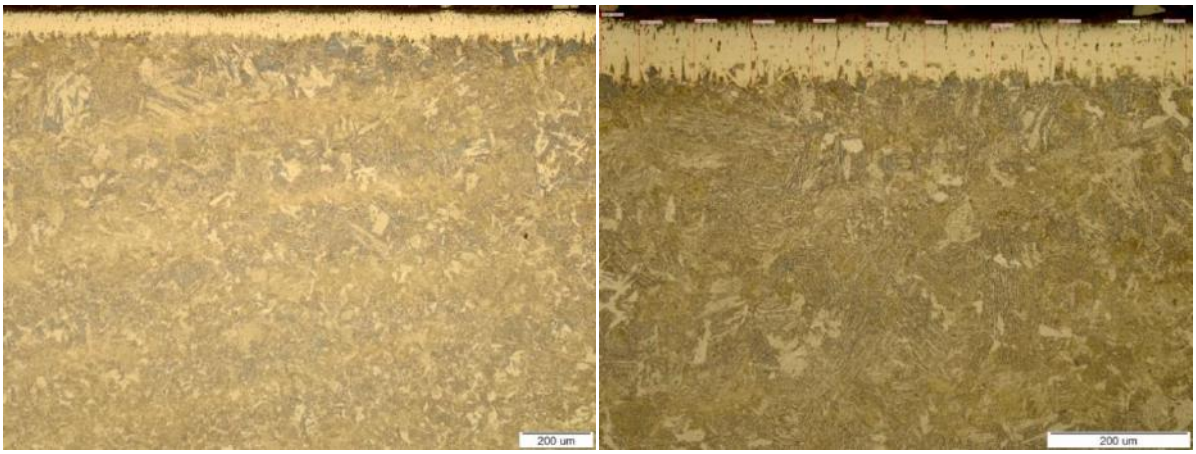


Fig. 5. Optical micrograph of borided W.Nr1.5919 with different magnification, etched by 4% Nital

On one of the samples GDOS spectroscopy was conducted and results are shown on the figure 6.

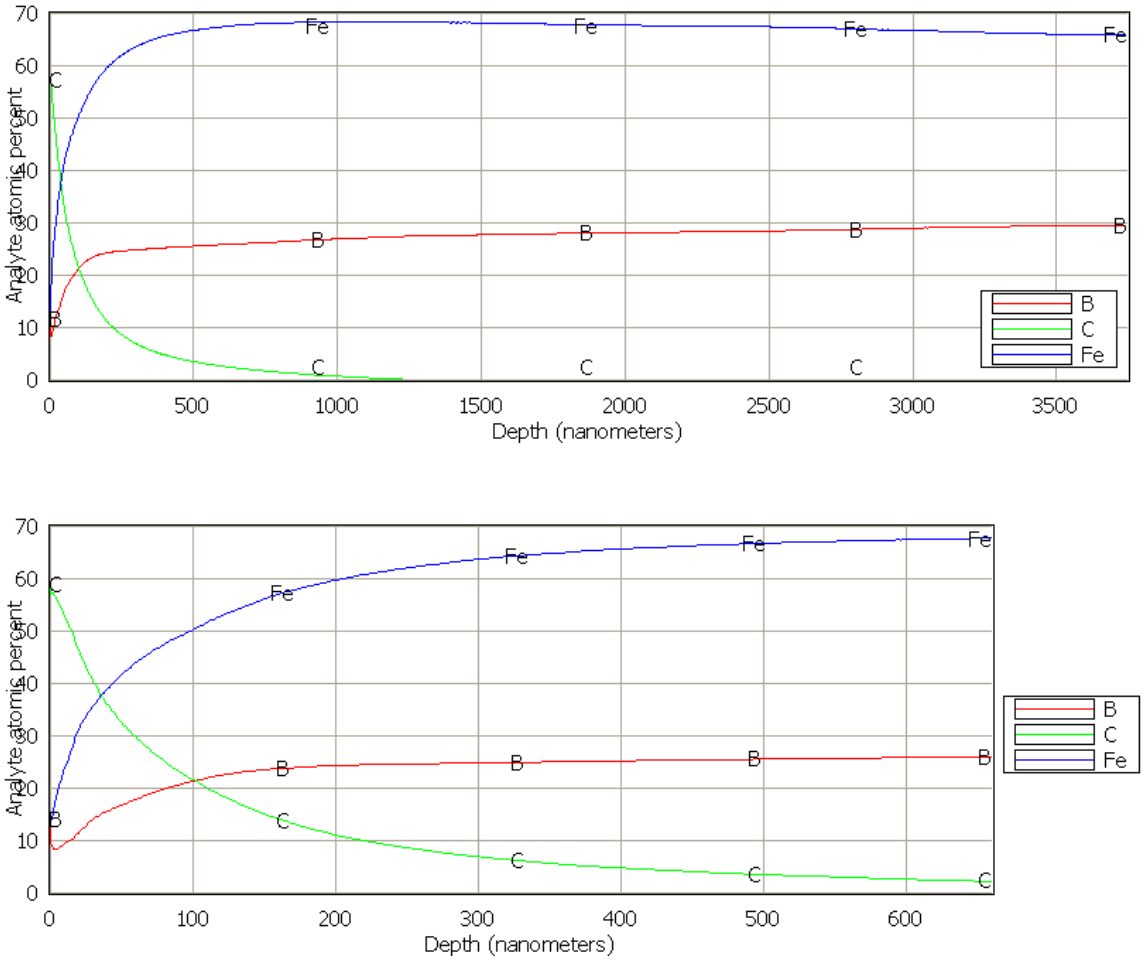


Fig. 6. GDOS spectroscopy of borided W.Nr1.5919 steel

3.2. Coating thickness

The thickness of boride layers were measured and calculated by using the BORCOAT® [18] and the results of thickness are tabulated in table 2.

Table 2: ***Thickenss of the boride layer, µm***

Borided steel	Thickenss of the boride layer, µm	
	Experimentally measured	Calculated by **BORCOAT®**
W.Nr. 1.1141	87	122
W.Nr. 1.0503	107	115
W.Nr. 1.0904	118	119
W.Nr. 1.7131	88	121
W.Nr. 1.5919	75	122

3.3. Coating hardness

Hardness of boride layer is measured using Vickers micro hardness tester and obtained values are tabulated in table 3.

Table 3: ***Micko hardness of the boride layer, HV0.1***

Borided steel	*Hardness at the surface of the borided steel, HV0.1*
W.Nr. 1.1141	1670 HV
W.Nr. 1.0503	1608 HV
W.Nr. 1.0904	1509 HV
W.Nr. 1.7131	1826 HV
W.Nr. 1.5919	1777 HV

Conclusions

The boride layers formed on borided steels are compact, porosity-free and of good adhesion to substrates. Depending on steel composition, the thickness of boride layers on borided samples are in range of 73 to 121 µm, respectively. The increases in carbon content and amount of alloying elements in the steel resulted in the morphology of boride layer changing from saw-tooth to smooth structure.

Surface hardness was improved after boriding. This is due to the formation of hard boride phases formed at the surface of the steel samples. Depending on steel composition, we achieved micro hardness in the range of 1500 to 1830 HV0.1.

REFERENCES

[1]. G. Wahl, Durferrit-Technical Information. Reprint from VDIZ 117, 1975, p. 785-789.
[2]. Grafen W., Edenhofer B., Acetylene low-pressure carburizing – a novel and superior carburizing technology, Heat Treat. Met. (4), (1999) p. 81.
[3]. Grafen, W., Irretier, O., Rink, M., HTM - Haerterei-Technische Mitteilungen, 62 (2007), p. 71-76.
[4]. B. Matijević, M., Stupnišek, Proceedings of the 17th IFHTSE Congress, 27-30 October 2008. Kobe, Japan, Special Issue, vol. 49(2009), p. 381-384.
[5]. A.G. Von Matuschka, Boronizing, Heyden and Son Inc., Philadelphia, 1980.
[6]. I. Campos- Silva, Proceedings of International Iron&Steel Symposium, 02-04 April 2012., Karabük, Türiye, 27-35.
[7]. H. Kunst, O. Schaaber, Harterei-Tech. Mitt. 22 (1967) 1 , 1-25.
[8]. A.K. Sinha, Heat Treating: Boriding (Boronizing) of Steels, ASM Handbook, 1991.
[9]. G. Kartal, O. Kahvecioglu, S. Timur, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 3590.
[10]. Sen S, Sen U, Bindal C., Surface and Coating Technology, 191 (2005),p. 278–285.
[11]. Jain V, Sundararajan G., Surface and Coating Technology,149 (2002), p. 21–26.
[12]. E. Melendez, I. Campos, E. Rocha, M.A. Barron, Materials Science and Engineering, A 234–236 (1997) 900–903.
[13]. N. Ueda, T. Mizukoshi, K. Demizu, T. Sone, A. Ikenaga, M. Kawamoto, Surface and Coating Technology, 126 (2000), p. 25–30.
[14]. L. Ming- Jiong, HTM - Haerterei-Technische Mitteilungen, 38 (1983), p156-169.
[15]. C. Bindal, A. Erdemir, App. Phys. Lett. 68 (7) (1996), p. 923–925.
[16]. R. Chatterjee-Fisher, in: T.S. Sundarshan (Ed.), Surface Modification abn Technologies, Chap. 8, Marcel Dekker Inc, USA, 1989., p. 567.
[17]. R.A. Cutler, Ceramics and Glasses, ASM International, 1991, p. 787–803.
[18]. B. Matijević, Master thesiss, Zagreb, 1992.

CHARACTERIZATION OF CEMENT MATERIALS PREPARED WITH ADDITION OF ACCELERATOR FOR SHOTCRETE

Nevenka Vrbos, Danijel Žagar, Juraj Šipušić

Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb, Croatia

Scientific paper / Znanstveni članak

Abstract

Shotcrete are composite materials used for rock stabilization at steep slopes and in tunnels due to its setting time of only a few minutes. A further peculiarity of this material is its application to the surface by jet spraying, so-called concrete-gunning. In this work, hydration of Portland cement (PC) and Portland cement with various mass fraction additions of commercial product Kedobet AS 301 as an additive for the preparation of materials (shotcrete) with very short setting times has been investigated. The effect of additives on hydration kinetics was investigated *in situ* by calorimetry and powder X-ray diffraction of extracted material. The prepared materials do not show affinity towards cracking and expansive reactions, attain very short setting times and thus satisfies the requirements for composite placement by jet spraying.

Keywords: *portland cement, accelerators, shotcrete, setting, compressive strength*.

Corresponding author: NevenkaVrbos, nvrbos@fkit.hr

1. INTRODUCTION

Shotcrete or gunite is cement composite with special properties and it is applied by spraying, using compressed air. Shotcrete is used mostly in the construction of the tunnels when it's needed to quickly consolidate and reinforce the rock, immediately after drilling, in order to prevent collapse and to prepare surface for further construction work [1]. In addition, there are a number of specific requirements of a practical nature to be met, during the application of shotcrete, which are: setting within few minutes (Portland cement for general use usually sets in 2-4 h), smaller rebound (loss of the material due to rebound from the wall, mostly caused by the rheological properties of the material), quick setting of cement even at low temperatures (temperature in the tunnel can be only 2 °C), and at last as small as possible amounts of dust and asphyxiating and harmful gases that are released during the setting and hardening, e.g. organic amines, ammonia, etc. [2] In addition to the above, it is also of great importance to attain long-term physical and chemical stability of already built in and hardened material. For example, changes of volume consequently lead to the appearance of small cracks that distort the mechanical properties of material and significantly increase the cost of maintenance of such buildings [3, 4]. The research shows that chemical additives for Portland cement, used for the preparation of shotcrete, in many cases, are based on aluminum sulphate or aluminum oxysulphate. Also, large amounts of superplasticizers are added to reduce the water-cement ratio of the material and therefore to achieve satisfactory mechanical properties [5]. It should be noted that a very short setting time of shotcrete prevents the use of standard procedures for measuring the setting time and compressive strength, so properties of built in material are controlled by drilling of cylindrical samples. Large amounts of aluminum and sulphate, that are added to cement material, lead to possible so-called delayed ettringite formation (as shown by equation 1) and unacceptably large increase in the volume of material that violates its mechanical properties [1]:

$$2\ Ca(OH)_2 + 3\ CaSO_4 + Ca^{2+}(aq) + 2\ Al(OH)_4^-(aq) \rightarrow Ca_6Al_2(SO_4)_3{\cdot}32H_2O\ (s) \quad (1)$$

This problem could be largely solved by using additives that do not contain aluminium and/or sulphate, as this prevents subsequent undesirable occurrence of ettringite or other mineral phases that contain sulphate and lead to a local increase in the volume which causes mechanical stress of material [6]. Therefore, in this paper commercial product used as additive in preparation of shotcrete (Kedobet AS 301, manufactured by Kutrilin-TPV, d.o.o.) which acts as accelerator, was investigated. This additive, in presence of water, forms a gel that contributes to the adhesion of cement material to the surface.

2. SHOTCRETE

Shotcrete or gunite is cement composite with properties tied for the installation with special equipment, on the walls and slopes by jet spraying. It's mostly used for making the following types of concrete structures and works [2]:

- lining of the tunnel
- surface coating of large slopes
- protection of surface of vertical or inclined rocks (Figure 1)
- lining of canals and reservoirs
- concrete shells in a one-sided formwork
- surface repairs of all types of concrete structures

Figure 1. Protection of surface of vertical or inclined rocks. Source: http://www.belpacific.com/services/shoring-foundation-services/wet-dry-shotcrete; accessed 15.04.2016.

There are two main methods of making shotcrete, dry and wet process. Dry process is traditional method which is known worldwide. It's preformed as follows: the mixture of cement and aggregate is placed into the mixer, from where it is transported by the compressed air through delivery hose and to the nozzle for spraying. The dry mixture is prepared in the mixer for plain concrete in the traditional manner, transported and then injected into the container. From the container, by using special device, by gravity or under pressure, the mixture enters the delivery tubes, which are connected to a compressed air, and it's supplied to the nozzle. The water in this process is added right before the mixture is jetted from the nozzle. Velocity of deposition and quality of shotcrete, in this process, can be adjusted by changing the nozzle opening through which the mixture is applied to the surface. As the opening of the nozzle is smaller, the velocity and energy for deposition is higher. The velocity of deposition can be up to 120 m/s (Figure 2). Some advantages of dry process are: better quality of concrete (lower water-cement ratio and higher energy), easier and safer work (simpler and safer equipment).

Also, some other advantages of this process compared to the wet process is an unlimited storage time of dry mixture and creating less waste during work. The main disadvantages are: large amounts of waste material and dust (due to rebound).

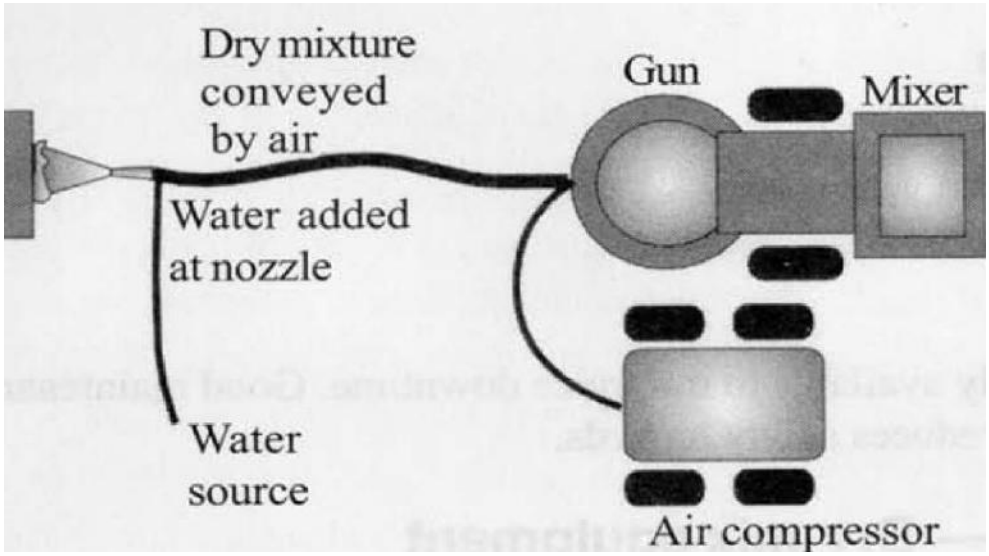


Figure 2. Scheme of dry process. Source: www.concretesdc.org/meetings/Past_Meeting/Sessions/Session28/6.pdf, accessed 15.04.2016.

Wet process – concrete prepared in the factory is fed into the device and then the spraying of shotcrete on to a substrate is performed. It's possible to put cement, aggregates, water and additives into a device and then mix the components and spray them on the surface. In the wet process, whole mixture is prepared and homogenized in the conventional regular cement mixer and then transfered into a container under high pressure. By using the compressed air, mixture is transported from container into the pipes and then applied to the surface. The shotcrete made by wet process has, due to higher water-cement ratio and smaller application energy, lower but more uniform quality/strength compared to material made by dry process. Such installation system has a lower rebound and avoids dusting, so in recent times its use is increasing in relation to the dry process. The lower quality of basic mixture can be successfully improved by applying chemical additives such as plasticizers and superplasticizers, and the latest products developed just for shotcrete. This process also has many advantages such as high productivity/capacity (about 25 m^3/h), smaller rebound loses compared to the dry process, favorable working conditions due to less dust, lower costs of equipment, it requires lower air pressure and quality of concrete is very high. However, the placed material needs more cure to achieve high strength and the amount of waste after applying of shotcrete is bigger.

The use of various additives today is unavoidable [5, 7]. Accelerators and hardeners are added to shotcrete for its use for: plugging of water leaks, secondary lining of the tunnels and stabilization of underground construction. Lately, micro-reinforcing of shotcrete by plastic and steel fibers is intensively used. Such concrete has a higher fracture toughness, the appearance of cracks is reduced (because of its own/autogenous expansion or contraction), and tensile strength is increased. The quality control in the production of shotcrete is similar to the quality control in the production of conventional concrete. The frequency of concrete properties testing depends on its intended use in construction. Previous characterization of composition of shotcrete and

also of the technology used, is required in all cases where the contractor is not able to prove he has several years of experience. The control during production and application of shotcrete is prescribed similar to constructions with conventional concrete, based on required design, depending on the nature and sensitivity of the structure.

3. MATERIALS AND METHODS

In the experimental investigation the following materials were used:

- Portland cement (PC), CEM II, company „Nexe“ d.d., Našice, Croatia
- Commercial accelerator Kedobet® AS 301 (viscous suspension), company Kutrilin-TPV d.o.o., Zagreb, Croatia. In further text, it will be designed simply by AS 301

Cement paste preparation

- water-cement ratio (1) – *w/c*=0.30 (400 g of cement and 120 g of water)
- water-cement ratio (2) – *w/c*=0.40 (400 g of cement and 160 g water)

Samples were prepared from a mix of cement and water (*w/c*= 0.30 and 0.40) with addition of accelerator AS301 in mass percent of 1, 2, 3, 4, 5, 6 and 7 %.

Setting time (Vicat)

- cement paste (*v/c*=0.30 and 0.40) with addition of AS 301 in mass percent of 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 and 7 %.

Calorimetry

The change in temperature of cement paste ((w/c = 0.40) samples with the addition of 0, 1, 4 and 7% of AS301 suspension) was measured. The semi-adiabatic calorimeter consist of polystyrene isolation, temperature sensor and a thermostatic bath (temperature is 22 ± 0.05 °C). The calorimeter is filled up to 1/3 of total height, with cement paste of the defined w/c ratio and with the addition of different additives such as accelerators, retarders, polymer additives and plasticizers. A temperature sensor (K-type thermocouple) is located in the centre of the sample and also by the inner wall of calorimeter. The calorimeter is closed with a lid and positioned vertically in a thermostatic bath. The temperature of samples was measured during the hydration by using device PICO Logger (20 bits, 8 channels) which is connected to a computer using PicoLog for Windows with the form of graphical and tabular display/user interface.

XRD

For X-ray diffraction two sets of powder samples of cement paste were used (the hydration was terminated and water was removed by grinding of the samples with addition of acetone):

- w/c = 0.30, hydrated for 1 day and with addition of AS301 in weight percent of 0, 1, 4 and 7 %.

- the samples prepared with an additional boiling in water for 3 hours at 100°C

The samples were analyzed on Shimadzu XRD-6000 with angle range from 5 to 60 2θ ($CuK\alpha_{1,2}$), scan step was 0.02° and integration time per step of 0.6 s.

Volume stability

Volume stability of cement materials is determined by the test according to a standard method of Le Chatelier rings. On the ends of the ring, two needles are connected and the spacing between them is enhancing as the volume of sample is changing (Figure 3).

Three rings are filled with cement paste of standard consistency and left in the water for 24 hours at temperature of 20 ±1 C°. After that, they are boiled for three hours in water and then the change of spacing between two needles is measured. The permissible volume change (expansion) is less than 10 mm. Cement paste (w/c = 0.30) samples with addition of 0, 1, 4 and 7 % by mass of AS301 additive were analyzed.

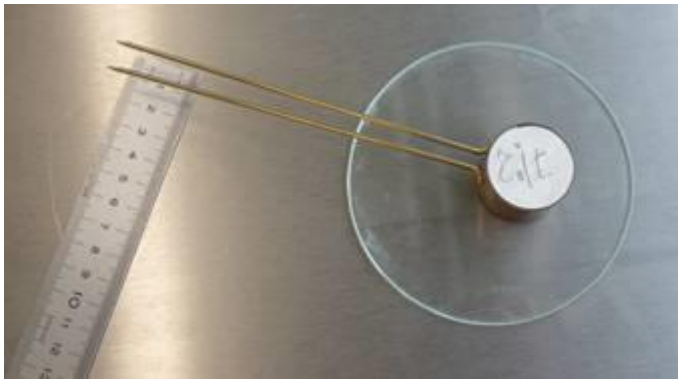


Figure 3. Le Chatelier ring for measurement of volume stability (HR EN 196-1)

4. RESULTS AND DISCUSSION

When choosing the additive it is important to bear in mind the price of the used additive with the goal of finding the right price-quality ratio i.e. properties of the prepared material. The most important applicative property of the prepared material is short setting time i.e. short time period in which material can be used before it transforms in to a plastic state. Also, it's important for a material to have good mechanical properties (compression and flexural strength), volume stability (not prone to cracks or excessive expansion) and small water permeabiltiy.

Measurement of setting time of PC

- for PC (w/c = 0.30) setting time is 3 hours and 25 minutes
- for PC (w/c = 0.40) setting time is 5 hours and 10 minutes

Measured setting time of PC with addition of AS301

The measured setting times of prepared samples are shown in Figure 4. It follows that additive AS301 accelerates setting of cement. Setting time is shorter for cement paste

samples prepared with less water, in other words with smaller water to cement ratio. It should be noted that formation of gel contributes to the cohesion of cement materials and adhesion of cement paste to the surface.

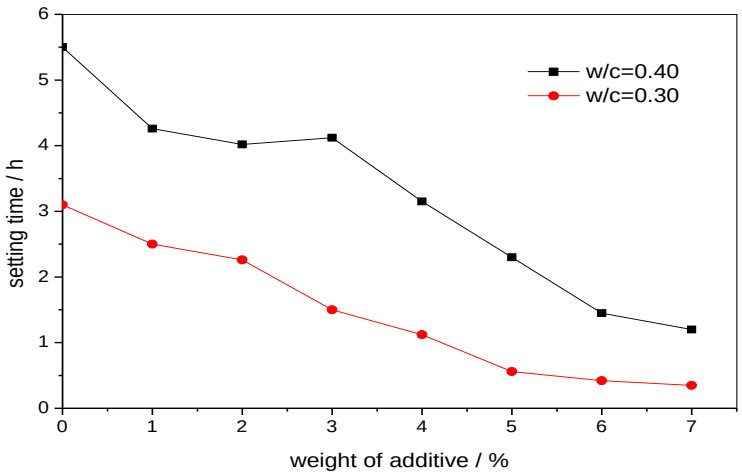


Figure 4. Change of setting time with the increase of weight percent of additive, two series of measurements (w/c = 0.30 and 0.40)

Measurement of temperature and hydration heat

Figures 5 and 6 show the hydration heat development for the Portland cement sample and samples made with the addition of accelerator AS301 in the weight percent of 1, 4 and 7%. Addition of AS301 mostly affects the initial temperature rise (Fig. 5 and I, Fig. 6). Sample with 1% by mass of added AS301 rapidly produces maximal temperature of 29 °C, sample with 4% produces temperature of 33 °C, while sample with 7% produces temperature of 39 °C (Fig. 5). These results show increased initial chemical activity of samples made with the addition of accelerator AS301. Also, additive changes the course of second main hydration maximum (II, Fig. 6), whose intensity decreases and it occurs 30-60 minutes earlier than is the case with reference sample of Portland cement (Fig. 6). Furthermore, the addition of AS301 increases the exothermic effect of the third process (III, Fig. 6) which substantially overlaps with the previous/second process. Second process is a consequence of reaction of calcium silicate cement minerals (Ca_3SiO_5 and Ca_2SiO_4) while the third process is a consequence of aluminate phase reaction ($Ca_3Al_2O_6$). $Ca_3Al_2O_6$ hydration creates ettringite and monosulphate phase [8]. The additive used probably contains sulphate salt, so consequently with its usage, reactivity of $Ca_3Al_2O_6$ phase is increased and also reactivity of silicate mineral phases Ca_3SiO_5 and Ca_2SiO_4 is slightly reduced.

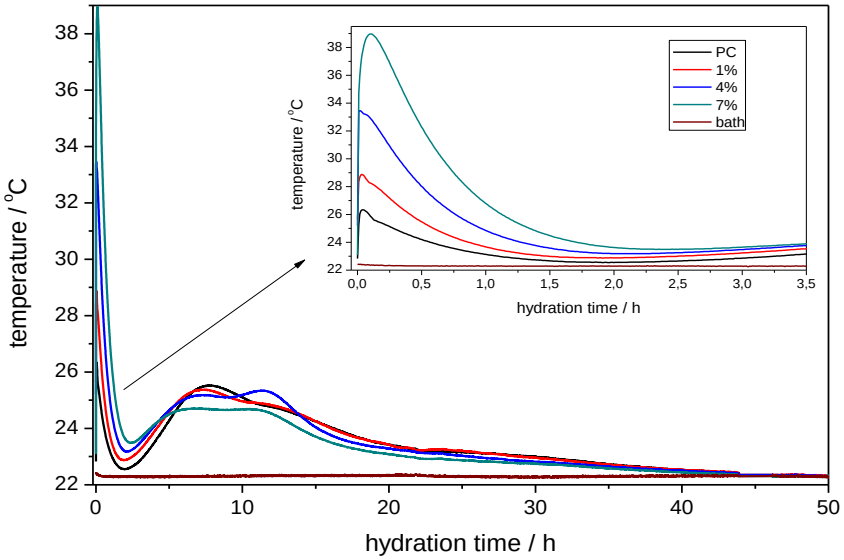


Figure 5. Measured temperatures of prepared sample of PC (w/c = 0.30) and PC with addition of AS301 (1, 4, 7 %) during hydration. Inset Figure shows first 3 and half hours of hydration

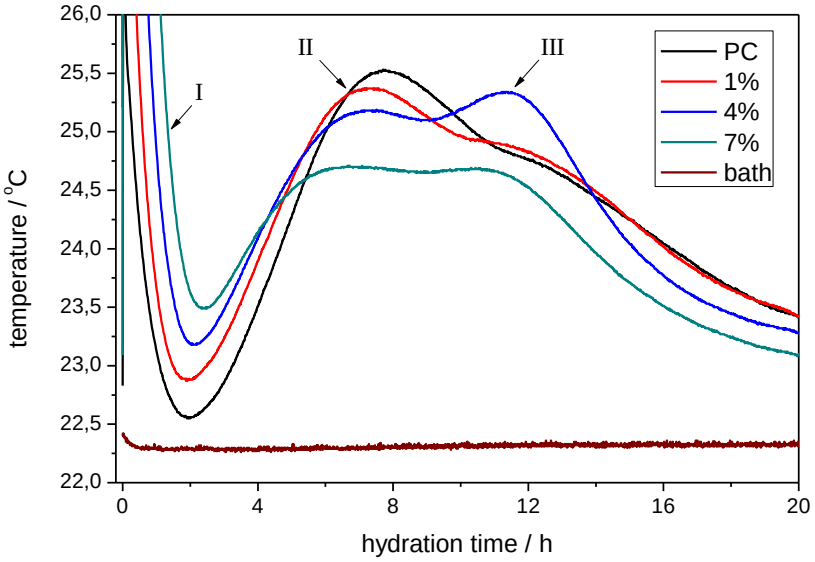


Figure 6. Detail of main exothermic reactions during first 20 h of hydration of prepared samples

X-Ray diffraction

Differences in the hydration of prepared materials were examined with X-ray diffraction of samples, aged 24 h (crushed in a mortar with the addition of acetone). Figures 7 and 8 show results of X-ray diffraction analysis of prepared samples with marked main mineral phases in hydrated cement composite (reactive silicate phases, alite and belite, and hydration products: portlandite $Ca(OH)_2$, ettringite, monosulfate, and gypsum). Figure 7 shows results of X-ray diffraction analysis of hydrated PC and samples of

cement with addition of AS301 in weight percent of 4 i 7 % (w/c = 0.30). Hydrated PC contains calcium hydroxide, even more with the addition of additive AS301. Also, with increased weight percent of additive AS301, the amount of formed ettringite is bigger. It's interesting to mention, that the sample prepared with 4 % of accelerator in addition to ettringite phase, also contains gypsum and probably $Ca_4Al_2O_7 \cdot 19H_2O$, but it was not further investigated. Figure 8 shows the influence of boiling on mineral composition of sample with addition of 7% of AS301 by mass. By boiling the sample, the amount of $Ca(OH)_2$ is increased due to grater hydration reaction progress. Also, it is visible that the part of ettringite is transformed into a calcium monosulphate aluminate hydrate, $Ca_6Al_2SO_4 \cdot 19H_2O$.

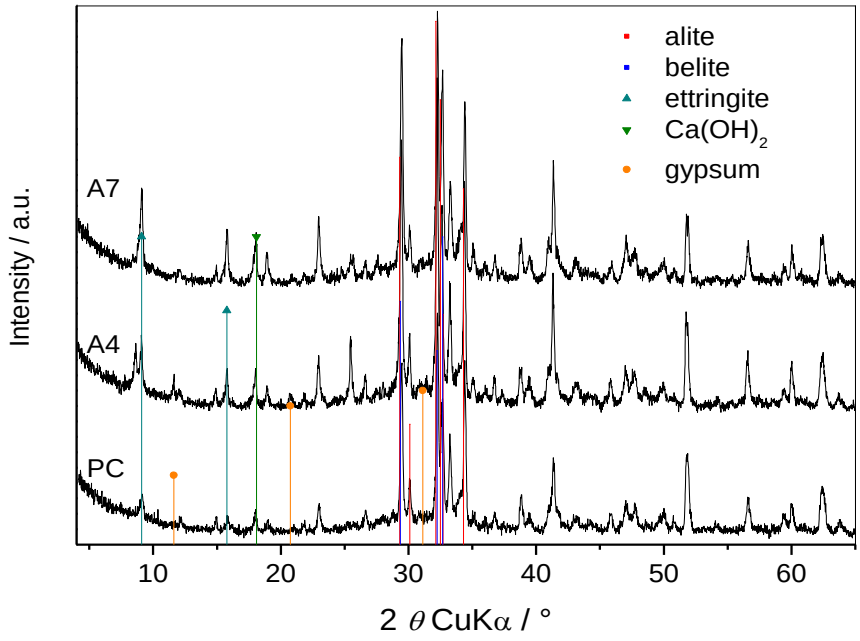


Figure 7. Results of X-ray diffraction analysis of hydrated Portland cement (PC), and samples with addition of AS301 in weight percent of 4 and 7 % (A4 and A7), hydrated for 24 h, w/c = 0.30. Only selected strong diffraction peaks of mineral phases are labelled.

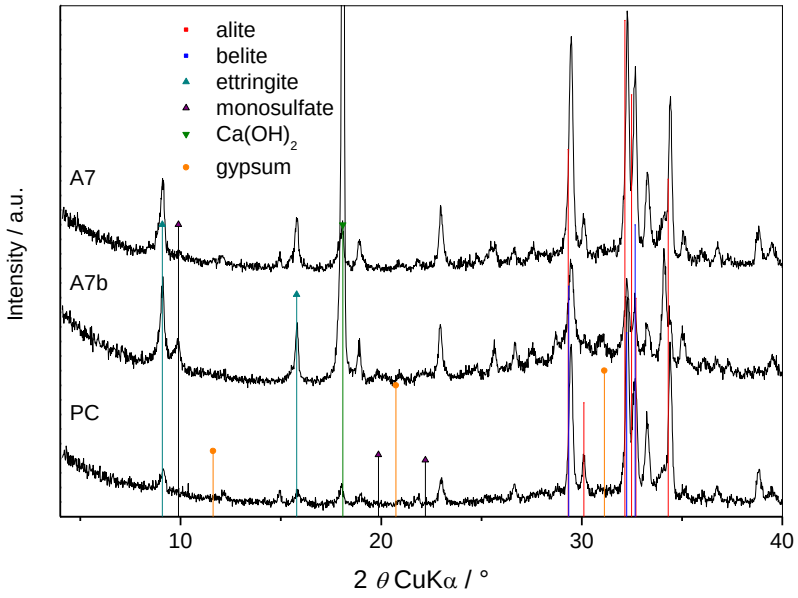


Figure 8. Comparison of samples: hydrated Portland cement (24 h at 20°C, PC), Portland cement with addition of accelerator AS301 (weight percent of 7 %, A7) and boiled sample of Portland cement with addition of AS301 (weight percent of 7 %, boiled for 3h at 100°C, A7b). Only selected strong diffraction peaks of mineral phases are labelled.

Measurement of volume stability

- AS301 (w/c=0.30); 1, 4 and 7% ;
- dimensions of the Le Chatelier ring: H=30 mm, D = 30 mm

Table 1. Measurements of volume stability of prepared samples (boiled for 24 h at 100°C)

Weight percent of AS301 / %	Initial distance/ mm	Change of distance / mm
0	8	1
1	7	0
	8	0.5
4	9.5	0
	10	0
7	6.0	0
	6.5	0

Results of measurements of volume stability are shown in Table 1. (Le Chatelier rings) and they show that all samples are stable and do not show significant changes in volume.

Comparing to the reference sample (PC), it's visible that samples with added accelerator AS301 (1, 4 and 7 %) do not expand, while reference sample has changed (1 mm). All samples are considered as stable because change of distance between needles of Le Chatelier ring is less than 10 mm.

Measured strength of shotcrete

Strength of prepared shotcrete is most important property of already built in material. Material prepared with addition of AS301, achieves exceptionally high strengths, and meets the conditions of the most stringent class for strength of shotcrete, class J3 according to ÖVBB Richtlinie Spritzbeton 2009 [9].

Table 2. Compressive strength of prepared samples [9]

Time of hydration / h	Compressive strength / MPa
00:06	0.54
00:10	0.67
00:20	0.80
00:30	1.00
01:00	1.28
02:00	3.58
04:00	6.88
06:00	10.06
09:00	11.49
12:00	12.55

5. CONCLUSION

Based on experiments conducted, it can be concluded that the commercial additive Kedobet AS 301 acts as an accelerator for cement, used in all proportions. The Kedobet AS 301 additive likely contains sulphates, so its addition increases the reactivity of aluminate phase ($Ca_3Al_2O_6$) and relatively reduces hydrate activity of silicate minerals, alite and belite (Ca_3SiO_5 i Ca_2SiO_4).

A large amount of sulphate ions in additive Kedobet AS 301 increases the amount of formed ettringite (after 28 days) and with larger dosage of additive, the ettringite is the only mineral (sulphate) phase.

All samples have great volume stability (not prone to appearance of cracks and excessive expansion) and a very short setting time of samples satisfies conditions for application of cement composite by jet spraying.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge Igor Šustić, Ph.D. (Kutrilin-TPV d.o.o.) for help and assistance in material preparation and field data performance.

REFERENCES

[1] Đureković A., "Cement, cement composite and concrete admixtures" (in Croatian), 1st Edition, Institut Građevinarstva Hrvatske and Školska knjiga, Zagreb, pp. 324-327, (1996).

[2] Bijelić, M., "Durability of shotcrete" (in Croatian) Master Thesis, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb, (2014).

[3] Gagg C.R., Cement and concrete as an engineering material: An historic appraisal and case study analysis, Engineering Failure Analysis, 40, pp. 114-140, (2014).

[4] Morgan D.R., Compatibility of concrete repair materials and systems, Construction and Building Materials, 10, pp. 57-67, (1996).

[5] Hu C., de Larrard F., The rheology of fresh high-performance concrete, Cement and Concrete Research, 26, pp. 283-294, (1996).

[6] Romer M., Holzer L., Pfiffner M., Swiss tunnel structures: concrete damage by formation of thaumasite, Cement & Concrete Composites, 25, pp. 1111–1117, (2003).

[7] Plank J., Sakai E., Miao C.W., Yu C., Hong J.X., Chemical admixtures - Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability, Cement and Concrete Research, 78, pp. 81-99, (2015).

[8] Weritz F., Taffe A., Schaurich D., Wilsch G., Detailed depth profiles of sulfate ingress into concrete measured with laser induced breakdown spectroscopy, Construction and Building Materials, 23, pp. 275-283, (2009).

[9] Prüfbericht, Erstprüfung gemäß ÖNORM B 4710-1, Ausgabe 10:2007 und der ÖVBB-Richtlinie spritzbeton, Ausgabe 12:2009. VBE Verein für Baustoffprüfung und-entwicklung

MASS TRANSFER ANALYSIS IN THE MULTI-REGENERATED FIXED BED OF NATURAL ZEOLITE

Nediljka Vukojević Medvidović, Ivona Nuić, Jelena Perić, Marina Trgo, Marin Ugrina

Faculty of Chemistry and Technology, Department of Environmental Engineering, University of Split, Ruđera Boškovića 35, 21 000 Split, Croatia

Scientific paper / Znanstveni članak

Abstract

In order to determine the rate controlling mechanism in multi-regenerated fixed bed of natural zeolite, two different approaches have been applied. The first approach includes qualitative determination of the rate controlling step based on the evaluation of the c/c_o value at the stoichiometric point. The second approach includes quantitative determination of the controlling mechanism by calculation of the overall mass transfer coefficient K_a, for different experimental conditions. The reusability of the fixed zeolite bed has been evaluated by repeating the sorption/elution processes in nine successive cycles using the column method.

***Keywords**: Column method, Zinc, Overall mass transfer coefficient, Natural zeolite reusability*

Corresponding author: Ivona Nuić, ivona@ktf-split.hr

1. INTRODUCTION

The column fixed bed is one of the most effective designs for successive sorption/elution cycles, allowing for recovery and reuse of the sorbent and bound metals. The overall mass transfer process in a column filled with a zeolite fixed bed depends on mass transfer from the liquid phase to the diffusion boundary layer of the zeolite particle, mass transfer through the boundary layer, mass transfer within the zeolite particles through macro and micro pores and binding of ions into active sites within the structure of zeolite particles. The binding of ions takes place by ion exchange and/or adsorption [1,2]. The present work examines the mass transfer controlling mechanism in the column by applying of two approaches: qualitative and quantitative. The first one is approximative and the second one includes calculation of the overall mass transfer coefficient in the zeolite fixed bed. The recovery of zeolite for its possible reuse in successive sorption/elution cycles, in a packed-bed column has also been evaluated.

2. MATERIALS AND METHODS

Zeolite sample

The natural zeolite originates from the Vranjska Banja deposit in Serbia. The main mineral component is clinoptilolite; whose content in the sample is up to 80%. The sample was milled, sieved to the particle size of 0.6-0.8 mm, and treated with 2 mol/l NaCl solution at the solid/liquid ratio of 1g/100 mL for 3 days at 37 ± 1 °C in a thermostated shaker. The obtained Na-form zeolite was dried at 60 °C.

Column experiments

The experiments have been performed at ambient temperature (23 ± 2 °C) in glass columns with the inner diameter of 12 mm and a height of 500 mm. Service cycles were performed by passing the zinc solution through the fixed zeolite bed H, at the flow rate Q, using the down-flow mode. A total of nine service cycles were performed on the same zeolite bed. The zeolite bed density and fixed bed porosity were 0.699 g/cm^3 and 0.693, respectively. The experimental conditions during service cycles are shown in Table 1. After each service cycle, the regeneration of zeolite bed was performed at the same experimental conditions using the Na_2SO_4 solution, c = 105.60 mmol/L at the flow rate of 1 mL/min. Zinc solutions and the regeneration solution were prepared by dissolving the $Zn(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ and Na_2SO_4 salts in ultrapure water, without adjusting the initial pH value. At selected time intervals the Zn concentration in the effluent was determined by complexometric titration [3] in an acid medium, using the highly selective indicator 3,3 dimethyldinaftidin, and checked by ion chromatography (Methrom IC 761).

3. THEORETICAL BACKGROUND

Qualitative evaluation of the rate controlling step

For qualitative evaluation of the controlling mechanism in the fixed-bed column, the approximate method could be used [4-6]. It requires only the experimental fixed bed data, specifically the set of effluent concentrations and the corresponding service time. The graphical dependence of c/c_0 vs. $1+\ln(c/c_0)$ in Figure 1 is suggested, where c and c_0 are effluent and influent solute concentrations.

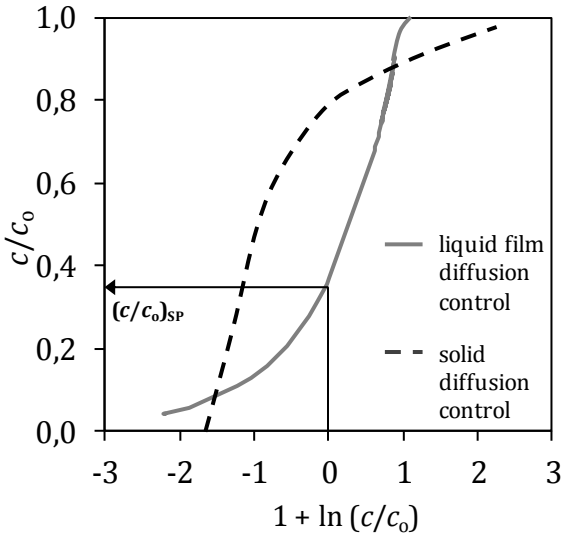


Fig. 1. Qualitative determination of the rate controlling step from the graphical plot c/c_o vs. $1+\ln(c/c_o)$.

From the point on the x-axis where $1+\ln(c/c_o)$ equals zero, the value of c/c_o on the y-axis can be determined, and is called the stoichiometric point $(c/c_o)_{SP}$. This is the point where the amount of the solute that has passed through the fixed bed equals exactly to the residual unfilled capacity of the solid contained before that point. The shape of the breakthrough curve gives the information about the rate controlling step. c/c_o values in the stoichiometric point for solid diffusion control systems are in the range of 0.51-0.70, and for liquid film diffusion control systems in the range of 0.31-0.50 [6].

Quantitative determination of the rate controlling step

To quantify the controlling mechanism, the overall mass transfer coefficient K_a has to be calculated using the following equation [5,7,8]:

$$K_a = (N \cdot G_W)/H \quad (1)$$

where N is the overall number of mass transfer units (-), G_W is the mass flux of the solution in the column (kg/min m^2) and H is the fixed zeolite bed in the column (m). The value of N is suggested to be determined from the graphical dependence of c/c_o vs. $1+\ln(c/c_o)$ in Figure 2, where $1+\ln(c/c_o) = N(\tau-1)$. At the breakthrough point, where $c/c_o \approx 0.05$, N can be calculated according to the equation:

$$N = [1+\ln(c/c_o)_{BP}]/(\tau-1) \quad (2)$$

where τ is the dimensionless time (-). The value of τ can be calculated as [7]:

$$\tau = t_B/t_E \quad (3)$$

where t_B is the time at the breakthrough point (min) and t_E is the time at the exhaustion point (min).

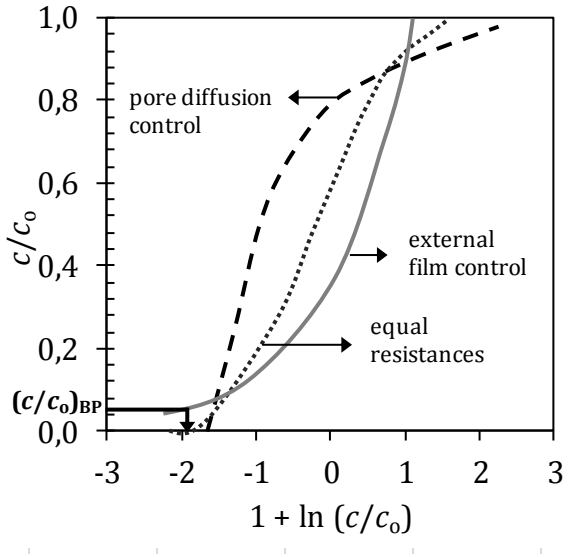


Fig. 2. Graphical dependence of c/c_o vs. 1+ln(c/c_o). [5].

The mass flux of the solution in the column can be calculated as follows:

$$G_W = (Q \cdot \rho)/(A \cdot \varepsilon) \quad (4)$$

where Q is the flow of the solution through the column (m^3/min), A is the cross-sectional area of the column (m^2), ρ is the density of water at 25 °C (ρ = 997.13 kg/m^3) and ε is the fixed bed porosity (-).

4. RESULTS AND DISCUSSION

Qualitative evaluation of the rate controlling step in the zeolite fixed bed

The experimental data obtained during nine successive service and regeneration cycles were plotted as graphical dependence of c/c_o vs. 1+ln(c/c_o) in Figure 3. The c/c_o values in the stoichiometric point have been estimated and they are in the range of 0.37-0.39, for all cycles. This indicates that the liquid film diffusion is the slowest step and controls the overall process rate. The reason for this is the performance of the column process which ensures a constant concentration gradient since the fresh solution is always entering the column. Mass transfer occurs in the part of the fixed bed called the mass transfer zone (MTZ). As the process progresses, the MTZ becomes saturated and moves downwards, forming a new MTZ. If the flow rate of the solution provides for satisfying contact time between the liquid and the solid phase, and if the axial dispersion is negligible, mass transfer is determined by the liquid film diffusion.

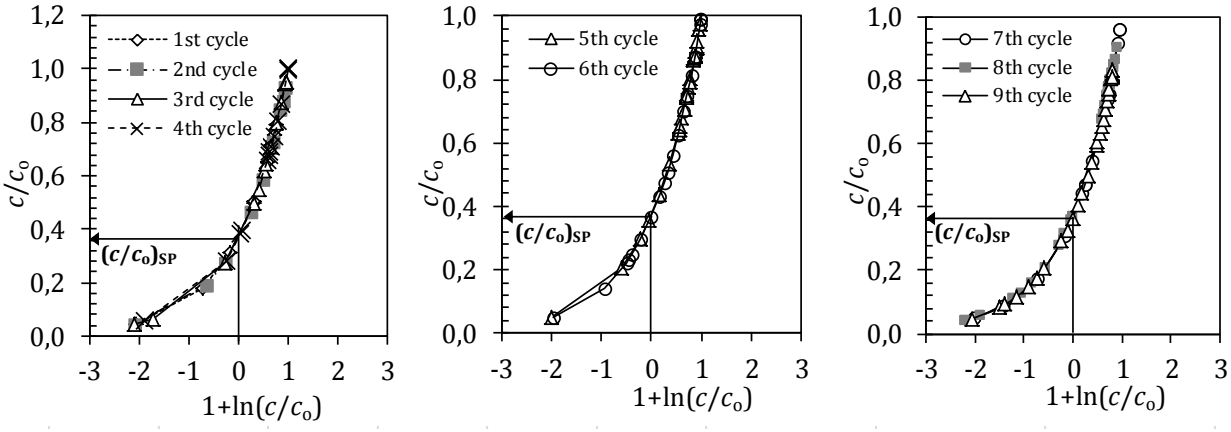


Fig. 3. The plots of c/c_o vs. 1+ln (c/c_o) for different operating conditions in nine successive cycles.

Quantitative determination of the rate controlling step in the zeolite fixed-bed

Assuming that N (τ-1) = 1+ ln(c/c_o), from curves in Figure 3, the values of N (τ-1) are evaluated in the breakthrough point. This makes it possible to calculate N using Equation (2) and thereafter the overall mass transfer coefficient K_a using Equation (1). All calculated values are presented in Table 1.

Tab. 1. Experimental conditions and mass transfer parameters for nine service cycles.

Experimental conditions				Mass transfer parameters			
Service cycles	**H mm**	**c_o(Zn) mmol/L**	**Q mL/min**	**τ -**	**N -**	**G_w kg/min m²**	**K_a kg/min m³**
1st	120	1.067	1.0	0.63	5.51	12.73	584.37
2nd	120	1.067	1.0	0.63	5.67	12.73	601.06
3rd	120	1.067	1.0	0.75	8.52	12.73	904.05
4th	120	1.787	1.0	0.78	8.84	12.73	938.17
5th	80	0.770	1.0	0.68	6.21	12.73	833.36
6th	80	1.083	1.0	0.74	7.38	12.73	1174.11
7th	40	1.083	1.0	0.67	6.07	12.73	1932.24
8th	40	1.051	2.0	0.43	3.83	25.46	2438.64
9th	40	1.017	3.0	0.42	3.52	38.19	3363.22

From obtained results it is obvious that the K_a values mostly depend on the bed depth (comparison of the 3rd, 6th and 7th cycles) and flow rates (comparison of the 7th, 8th and 9th cycles). The increase in K_a with the decrease in bed depth is due to shorter contact time between the liquid and the solid phase. At the bed depth of 120 mm, and for a constant initial concentration, a small difference in K_a values is due to trained active sites in the zeolite layer. The increase in the initial Zn concentration does not affect significantly K_a values (comparison of the 3rd with 4th and 5th with 6th cycles). A significant increase in K_a values is observed for the bed depth of 40 mm, indicating that the flow rate has the greatest impact on mass transfer. This can be explained by insufficient contact time and thus a decrease in resistances to the mass transfer. As evident from the results, the K_a value is most affected by the flow rate and the bed depth.

The parameter which includes both Q and H is the empty bed contact time ($EBCT$), which represents the contact time between the metal–ion solution and zeolite particles in the fixed bed. It is calculated by the following equation and shown in Table 2:

$$\text{EBCT} = H/v = H/(Q/A) \quad (5)$$

where v is the linear velocity of the fluid through the fixed bed (cm/min) and A is the cross sectional area of the column which equals A = (d^2 π)/4 (cm^2). The design of the column process requires maximising the overall mass transfer coefficient with achieving the highest removal efficiency η. Thus, Table 2 compares the values of K_a and η as a function of $EBCT$. The removal efficiency represents the ratio of breakthrough q_B and exhaustion q_E capacities of zeolite, which have been calculated using equations published previously [9].

Tab. 2. Comparison of K_a, $EBCT$ and η.

Service cycles	K_a kg/min m^3	$EBCT$ min	q_B mmol/g	q_E mmol/g	η %
1st	584.37	13.565	0.451	0.547	82.4
2nd	601.06	13.565	0.528	0.650	81.2
3rd	904.05	13.565	0.604	0.692	87.3
4th	938.17	13.565	0.564	0.632	**89.2**
5th	987.88	9.043	0.524	0.700	74.9
6th	1174.11	9.043	0.577	0.696	**82.9**
7th	1932.24	4.522	0.542	0.704	**77.0**
8th	2438.64	2.261	0.444	0.714	**62.2**
9th	3363.22	1.507	0.444	0.759	**58.5**

It can be seen that the overall mass transfer coefficient decreases with the increase in the contact time, while the column efficiency increases with increased EBCT. Figure 4 graphicaly compares the values of K_a and η as a function of EBCT for 3rd, 6th, 7th, 8th and 9th cycles. In order to achieve the highest possible mass transfer coefficient while maintaining the highest removal efficiency, the optimal conditions for the examined system have been estimated in Figure 4. To achieve the acceptable removal efficiency $\eta \geq$ 75%, the $EBCT$ has to be higher than 4 min, at which K_a equals ≈ 2000 kg/min m^3.

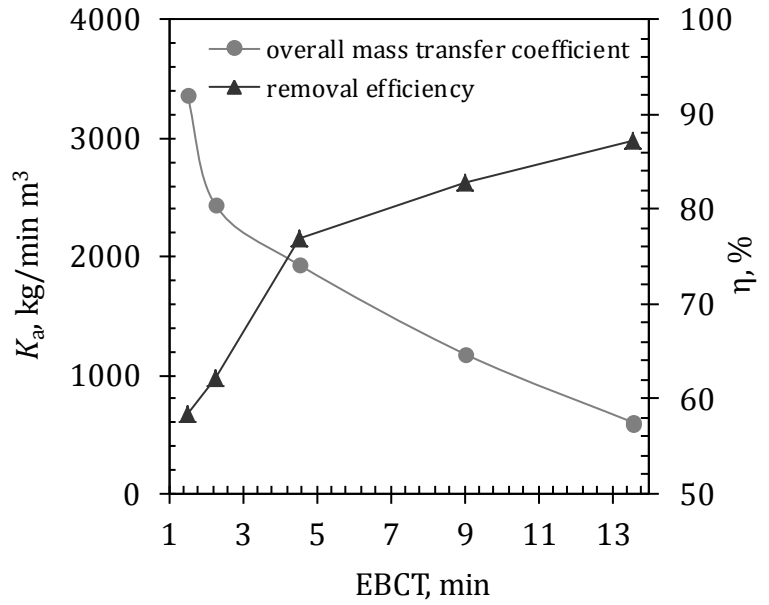


Fig 4. Comparison of the overall mass transfer coefficient and column efficiency as a function of EBCT.

Evaluation of the zeolite fixed bed reusability

In order to evaluate the reusability of the multi-regenerated zeolite fixed bed, the amount of zinc bound onto the zeolite bed up to breakthrough (q_B) and exhaustion (q_E), and eluted (q_R) from the zeolite bed during nine successive cycles has been compared in Figure 5. q_R values were calculated from regeneration curves obtained during nine cycles, using equations published previously [10].

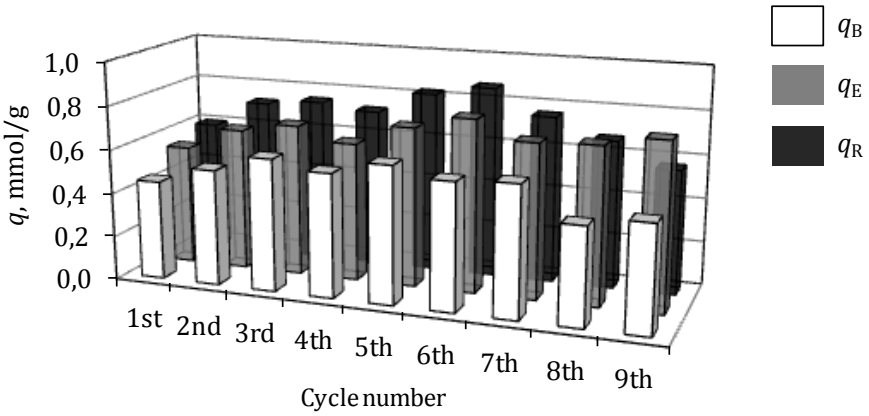


Fig 5: Comparison of q_B, q_E and q_R during nine successive cycles.

It is evident that the reduction in values of q_B, q_E and q_R did not occure confirming that there has been no degradation in the zeolite structure during nine successive service and regeneration cycles. Summing up the capacity up to the exhaustion point, the total of 6.208 mmol Zn (or 406 mg Zn) has been removed per gram of zeolite. Small changes in values of q_B and q_E are due to changes in experimental conditions in service cycles.

The advantages of column performance can be evaluated by comparison of volumes of zinc solutions treated during service cycles up to breakthrough (V_B) and exhaustion (V_E), and the volumes of the same solution eluted (V_R) from the zeolite bed during regeneration. This comparison for nine cycles is given in Figure 6.

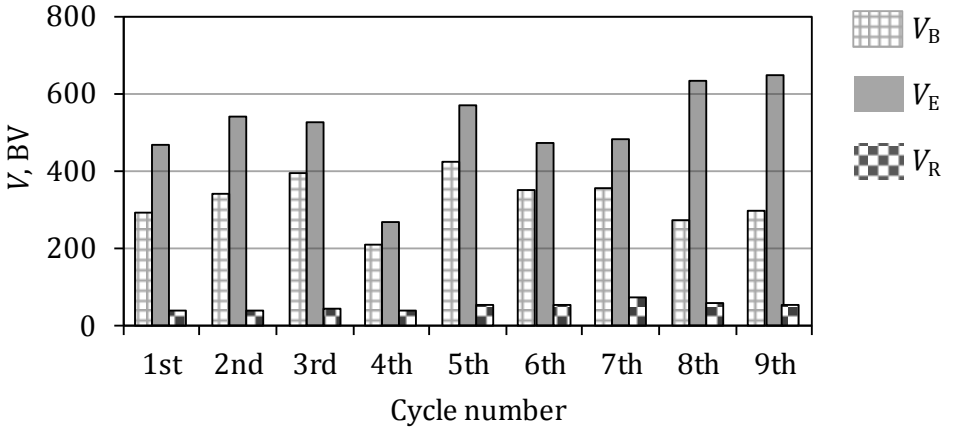


Figure 6. Comparison of volumes of Zn solution treated up to breakthrough and exhaustion and eluted from the zeolite bed for nine successive service and regeneration cycles.

Volumes of solutions eluted during regeneration are about 7-13 times smaller compared to volumes of zinc solutions treated up to exhaustion. Due to reduced volumes, the concentration of Zn is very high, which provides the opportunity for zinc to be reused from such concentrated solutions. The obtained results indicate the distinct advantage of the column method compared to the batch one, especially when large amounts of wastewaters need to be purified. Namely, the batch method would require a large capacity reactor, as well as additional separation by sedimentation and/or filtration, which makes the process very expensive and economically unfeasible.

5. CONCLUSION

The qualitative evaluation of the rate controlling step determined from values of c/c_o at the stehiometric point of the graphical plot of c/c_o vs. $1-\ln(c/c_o)$, has shown that diffusion through the liquid film is the slowest stage and thus the controlling step in the overall mass transfer. The quantitative determination of the rate controlling step was enabled by the calculation of the overall mass transfer coefficient K_a at different experimental conditions. Results show that K_a is most affected by decreasing bed depth and increasing flow rate. As both of these values affect the contact time expressed as the EBCT value, it was found that values of K_a decrease with increasing EBCT and thus affect the column removal efficiency. Therefore, optimal conditions for the design of the column process were evaluated with the acceptable removal efficiency ≥ 75 %, for which EBCT has to be higher than 4 min and the K_a value should be around 2000 kg/min m^3. Through evaluation of the value of capacities q_B, q_E and q_R, the reusability of multi-regenerated zeolite fixed bed during nine successive sorption/elution cycle has been confirmed. In addition, the comparison of V_B, V_E and V_R values has confirmed advantage of column performance in practical application.

Acknowledgement*:*

This study has been financially supported by the Croatian Science Foundation under NAZELLT **IP-11-2013-4981** project.

REFERENCES

[1] Hendricks D., Water treatment unit processes physical and chemical, CRC Press Taylor & Francis Group, New York, pp. 93-117, 767-863, 865-910, (2006).

[2] Robinson, S.M., Arnold W.D, Byers C.H., Mass-transfer mechanisms for zeolite ion exchange in wastewater treatment, AIChE Journal, 40, pp. 2045-2054, (1994).

[3] Complexometric Assay Methods with Triplex", E. Merck (ed.), Darmstadt, pp. 55-56, (1982).

[4] McCabe, W.L., Smith, C.J., Harriott, P., Unit Operations of Chemical Engineering, McGraw-Hill International Editions, 4th Edition, Singapore, pp. 692-702, (1985).

[5] Mantovaneli I.C.C., Ferretti E.C., Simoes M.R., Ferreira da Silva C., The effect of temperature and flow rate on the clarification of the aqueous stevia-extract in a fixed bed column with zeolites, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 21, pp. 449-458, (2004).

[6] Inglezakis J. Vassilis, Ion exchange and adsorption fixed bed operations for wastewater treatment - part I: Modeling fundamentals and hydraulics analysis, Journal of Engineering Studies and Research, 16, pp. 29-41, (2010).

[7] Barros M.A.S.D., Zola A.S., Arroyo P.A., Sousa-Aguiar E.F., Tavares C.R.G., Binary ion exchange of metal Ions in y and x zeolites, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 20, pp. 413-421, (2003).

[8] Vukojević Medvidović N., Perić J., Trgo M., Nuić I., Ugrina M., Design of fixed bed column for lead removal on natural zeolite based on batch studies, Chemical Biochemical Engineering Quaterly, 27 (1), pp. 21-28, (2013).

[9] Vukojević Medvidović N., Perić J., Trgo M., Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite-clinoptilolite, Separation and Purification Technology 49, pp. 237-244, (2006).

[10] Vukojević Medvidović N., The removal of Pb^{2+} on natural zeolite - modelling of the column process, Doctoral dissertation, University of Split, Faculty of Chemistry and Technology (2007).

TOWARD QUALITATIVE CHARACTERIZATION OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF THIN PLATES

Šejla Zukić, Tamara Grgić, Nevenka Vrbos, Juraj Šipušić

Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb, Croatia

Scientific paper / Znanstveni članak

Abstract

With the aim of materials' thermophysical properties characterization, transient heat conduction in thin solid plates had been studied in simple laboratory setup. Sample plate is placed between two Peltier elements enabling heat pulse excitations and convenient transient recording on the opposite side of the sample. Metal, ceramic, glass and polymer plates of 2-10 mm thickness had been investigated. At present state of development it is intended for educational use, but further model development of transient heat conduction in multilayered material should enable reliable materials' property determination.

Keywords: *transient heat conduction, thin plate, Peltier element, thermal diffusivity.*

Corresponding author: NevenkaVrbos, nvrbos@fkit.hr

1. INTRODUCTION

Thermal properties of materials and products are often needed in engineering practice and in scientific research. Measurement of thermal properties can be used as a tool to monitor the production process and to determine the quality of the product or as a supplement to other physical and chemical tests [1]. It is desirable that the measurement procedure is quick, accurate, and that does not damage the test material. There are two basic thermal properties of the material, its thermal conductivity (λ / $Wm^{-1}K^{-1}$) and the volume heat capacity (c / $Jm^{-3}K^{-1}$). Volumetric heat capacity is often expressed as a product of the specific heat capacity (c / $Jkg^{-1}K^{-1}$) and the density (ρ / kgm^{-3}), and the properties of thermal diffusivity and thermal effusivity are derived from the two known values. The density of the material should be determined in a separate experiment. Shorter duration of experimental determination of the thermal properties is desirable due to higher productivity of laboratory and possibility to characterize a larger number of samples. Measurement methods that use relatively short excitation of sample material are thus preferred and from the transient response thermal properties are determined [2, 3]. In order to obtain representative data, it is still necessary to invest a lot of knowledge, hard work and experience.

In a previous study on the possibility of measuring the thermal properties of materials [4], a Peltier element is used as a cheap, simple and robust sensor of temperature difference between the test sample and the heat sink, and also as a driving element. The advantage of the Peltier element as the excitation element is the possibility of heating and cooling the sample, which can be achieved by simply changing the direction of the DC current through the Peltier element [5, 6].

This paper examines the possibility of thermal properties determination of thin specimens placed between two Peltier elements (Fig. 1). In this stage it is intended for educational purposes and the basic idea draws analogy to Laser Flash method [7] where thermal diffusivity of the sample is determined from the known sample thickness and experimentally determined characteristic time, $t_{1/2}$, of the transient temperature increase on the opposite side of laser beam excitation pulse.

2. MATERIALS AND METHODS

Experimental apparatus is built from the common pieces of laboratory equipment, as follows:

- Two Peltier elements, the larger one (dimensions 40x40x4 mm) is in contact with the heat sink and is excited by constant DC pulse. The second plate (dimensions 23x23x4 mm) is located between the sample and the cooler, and serves as the temperature sensor of transient heat flow (Fig. 1).
- Heat sink: massive iron roller for which it is assumed to be at room temperature and that its temperature doesn't change during the experiment.

- Handyscope-HS3: digital USB oscilloscope, serves as measuring instrument of system response.
- Siglent SPD3303s: versatile DC source for Peltier element excitation.
- Laptop, for data acquisition and display.
- Sample materials: plate like solid samples of known thickness: window glass, ceramic (α-Al_2O_3, corundum), metal (iron), ABS and PS plastics, Teflon and cork (Fig. 1).
- Heat conductive paste: commercial zinc-oxide paste for efficient heat removal from electronic components (AG Termopasty, Poland).

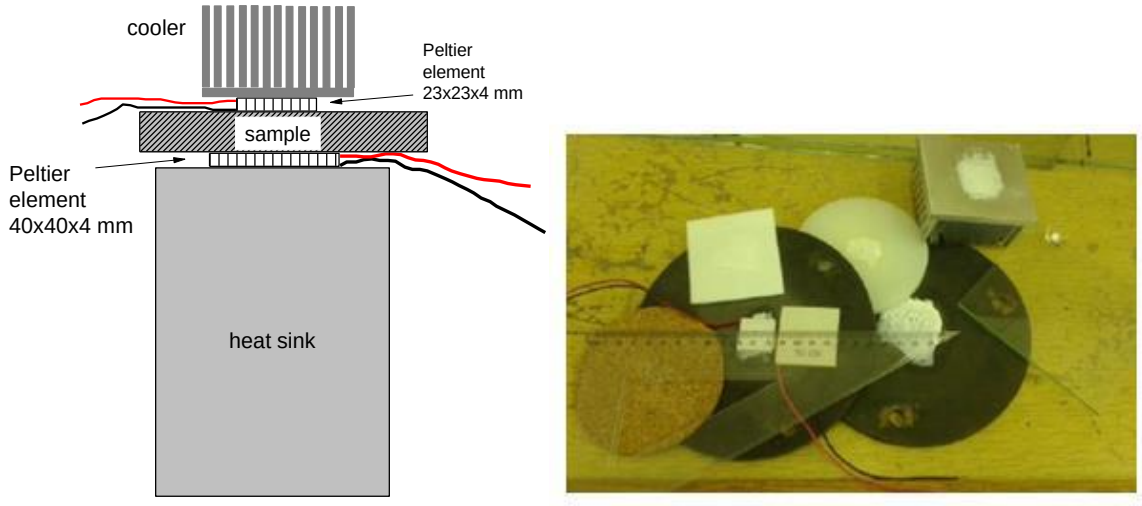


Figure 1. A schematic view of sample arrangement in the experiment (left) and samples used in investigation (right)

Measurement method

Basic experimental setup used is shown in Figure 1. It consists of a solid metal roller as a heat sink on which the Peltier element (40x40x4 mm) is glued by heat conductive paste. Peltier element is excited by DC pulses of constant strength. The sample is glued onto the Peltier element and onto the sample, a smaller Peltier element (23x23x4 mm) which serves as a temperature sensor is glued. On top of the smaller Peltier element an aluminium radiator is glued with the thermally conductive paste (Figure 1). In the experiment, it is possible to change the type of material used for the sample, the thickness of the test sample, excitation current pulse strength and duration.

Table 1. states the details of experimental conditions: the type of sample material, the thickness of the test sample, excitation current and pulse duration.

Table 1. The value of the sample thickness, current strength and duration of excitation pulse

Sample	L/mm	t/s	I/A
Window glass	3.0	5 10 15	1.0
	4.0		
	5.0		
	8.0		
	10.0		
α-Al_2O_3 ceramic	4.0	16	0.5
			0.85
			1.2
Metal (Fe)	5.1	2	0.5
		4	
		6	
	8.1	8	1.0
		10	
		15	
teflon	2.1	15	0.5
	9.4	15	0.5
plastics ABS	8.2	30	1.0
plastics PS	2.0	15	1.0
cork	3.0	15	0.5

3. RESULTS AND DISCUSSION

The larger Peltier element in contact with heat sink and investigated sample is excited with constant current pulses (Fig. 1). Due to the Peltier effect, the temperature difference across the Peltier element develops, and it opposes to the current flow. Thus the measured *voltage* on the larger Peltier element during constant current pulse excitation increases. Typical time-dependent voltage of larger Peltier element can be divided into five segments as shown in Fig 2. The first segment is the time between starting the measurement on oscilloscope HS3 and time of manual switching power source of SPD3303S. This time is variable and is used to determine the voltage offset characteristic in the measurement of an oscilloscope. It also indicates that thermal equilibria is attained, usually within 2-5 min. It is worth noting that 5th segment of the voltage curve (Fig. 2) steadily decays until it is flat (usually within two to five minutes) and it corresponds to the gradual thermal equilibrium attainment between the components in thermal contact (Fig. 1). The second segment corresponds to the time of turning DC on, when in a very short time, on the order of 0.01 s, voltage increases for amount $U = I * R_{\mathrm{Ohmic,Peltier}}$. In other words, the Peltier element and all the connected wires have a resistance of about 2 Ohms, and that requires voltage of about 2 V to cause DC output of 1 A (Figure 2). The third segment is duration of the constant strength DC

excitation that is programmed in the power source SPD3303S. During the 3rd segment, temperature difference develops across Peltier element causing monotonic voltage rise.

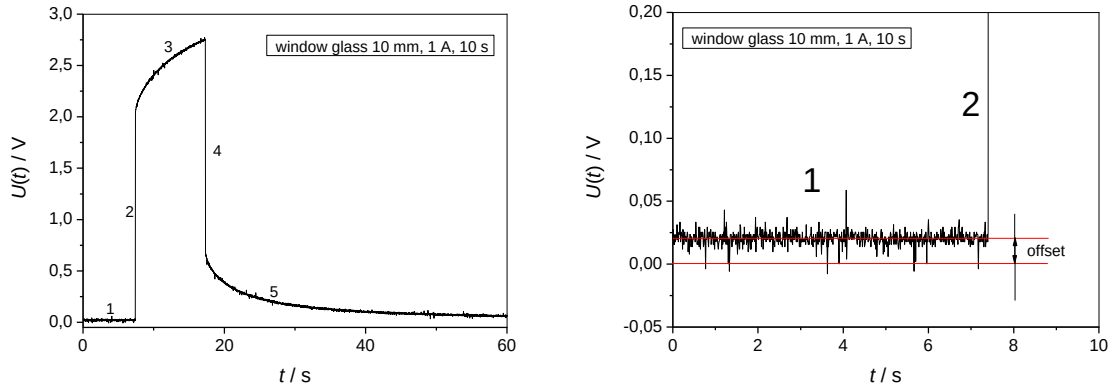


Figure 2. Voltage reading of excited Peltier element, before (1), during (2-3-4), and after (5) constant DC pulse excitation.

It should be mentioned that the voltage at some point in this segment, equals to the sum of voltage drop in the Peltier element as ohmic resistance and thermoelectric voltage due to the temperature difference of hot and cold side of the Peltier element. Therefore, after turning off the electric current in the fourth segment, the voltage curve immediately drops by the amount of resistive component. The fifth segment corresponds to the slow decay of any temperature differences in the studied system, as is evident from the transient response.

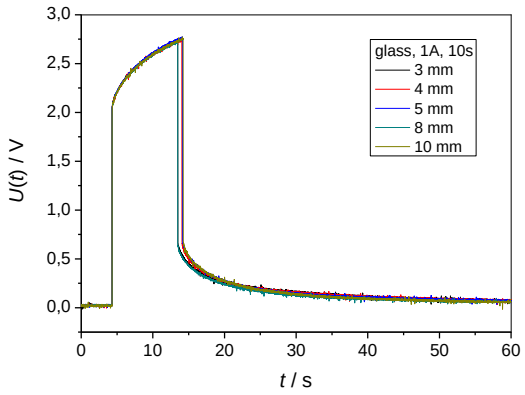


Figure 3. Repeatability of excitation current pulses for glass samples of 3, 4, 5, 8 and 10 mm thickness (the excitation current of 1 A for 10 s). The curves were shifted in order o facilitate analysis.

In a further experiment the repeatability of the excitation was tested. The time dependence of voltage of Peltier element is shown in Fig. 3, where the excitation curves are translated to coincide the onset time. It is found that all five voltage curves practically coincide, and they differ only in the duration of the excitation period. While working, it was established that the duration of programmed segment of constant DC

supplied by the SPD3303S source does not lasts exactly the default time but varies by about half a second of the given time which can not be corrected.

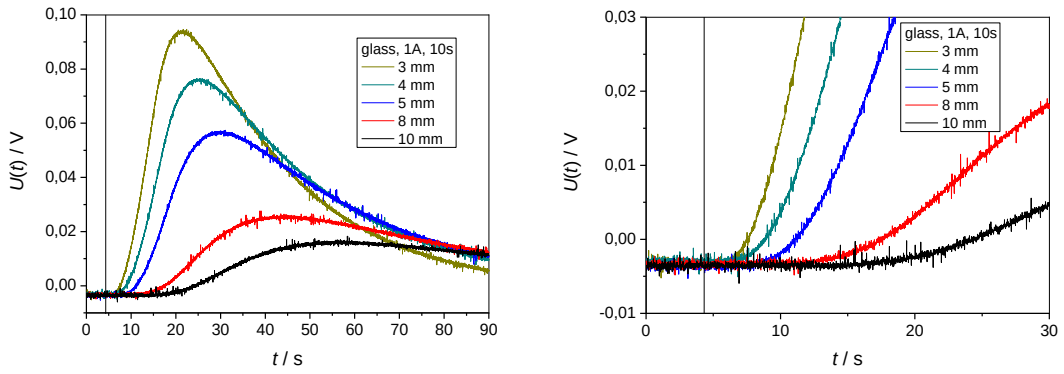


Figure 4. Showing time-dependent voltage of response after the excitation on Peltier element for glass samples thickness 3, 4, 5, 8 and 10 mm, with the excitation current of 1 A for 10 seconds.

The impact of thickness of the tested material on the response of the smaller Peltier element located on the opposite side of larger (excited) Peltier element is shown in Fig. 4. Increase of the window glass thickness increases the time delay of response because of the final speed of thermal wave propagation through the material. It is worth noting that the maximum of reached response voltage occurs after the end of the excitation.

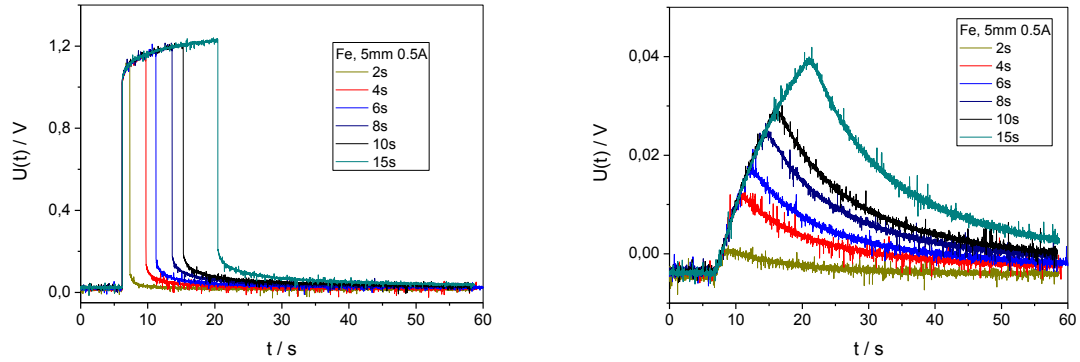


Figure 5. Time-dependent voltage excitation (left) and transient voltage response of Peltier element (right) for metal sample thickness 5 mm

The impact of different excitation pulse duration on the time dependence of Peltier elements voltage was tested for 5 mm thick metal plate, and the results (shifted in time) are shown in the Figure 5.

Good agreement among the measurement results is most easily described as belonging to the same family of curves. It can be noticed that in this case the response (voltage on a smaller Peltier element, (Fig. 4, right)) is different than during the testing of glass samples because now the bell-shaped response curve seems to consist of two segments. The maximum of response voltage is achieved soon after the end of the excitation.

The influence of metal thickness on the response time delay and the results are shown in Figures 6 and 7.

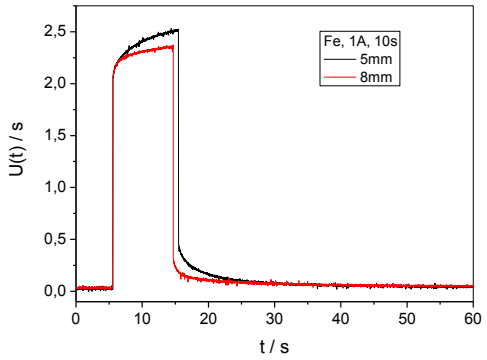


Figure 6. Showing time-dependent voltage excitation and transient voltage excitation on Peltier element for metal plates of 5 and 8 mm thickness, the excitation current of 1 A for 10 s

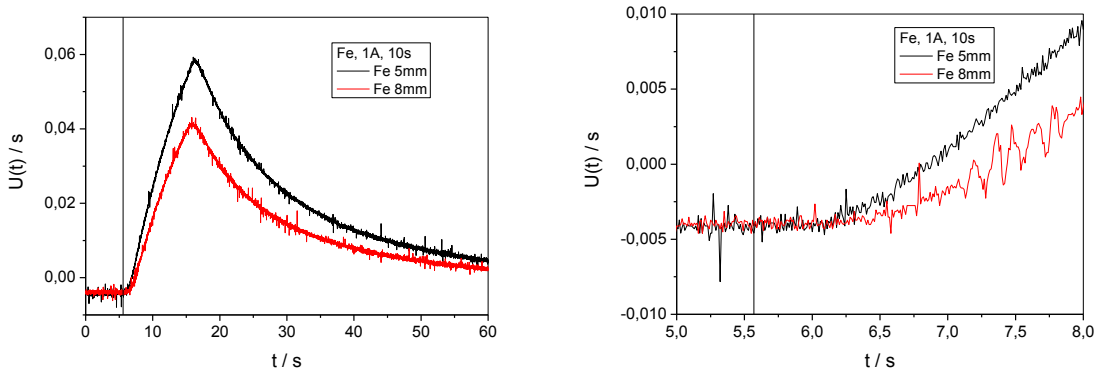


Figure 7. Showing time-dependent voltage of response after the excitation on Peltier element for metal plates of 5 and 8 mm thickness, with the excitation current of 1 A for 10 seconds.

It is worth noting that for the same excitation, thicker metal plate causes a smaller temperature increase between the hot and cold side of the Peltier element (Figure 6), i.e. thicker metal plate acts as a better heat sink than thinner metal plates. The maximum response of Peltier elements voltage (Fig. 7) is also lower than for the thinner metal plates. The time delay of response is very small compared with the glass sample of the same thickness (Figs. 4, right and 7, right).

In further experiments the impact of excitation current strength on the response had been investigated, wherein the sample tested was a ceramic plate with a thickness of 4 mm, made of α-Al_2O_3, corundum. Results are shown in Fig. 8.

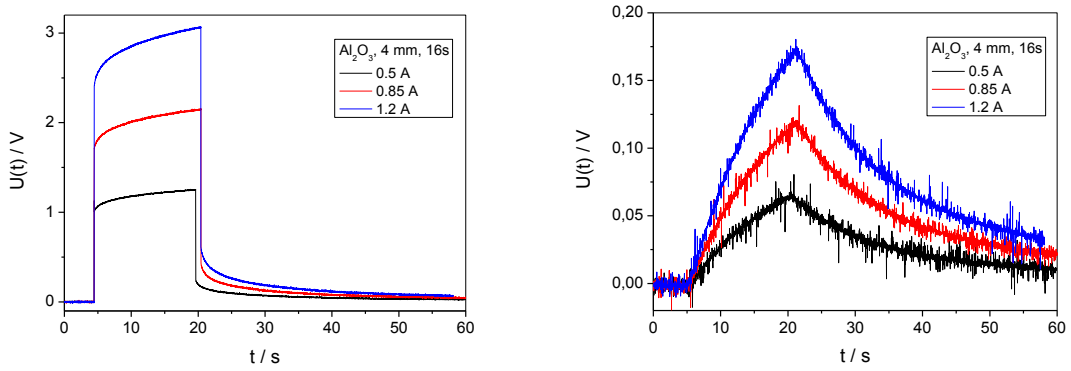


Figure 8. Time-dependent voltage excitation and transient voltage excitation of Peltier element for ceramic plate with a thickness of 4 mm

It is seen that the voltage increases with the increase of excitation current, and the response also almost linearly increases with increasing excitation current. It is interesting to note that the response of corundum ceramic (good thermal conductivity) qualitatively looks like response of a metal plate (Figs. 7, left, and 8, right).

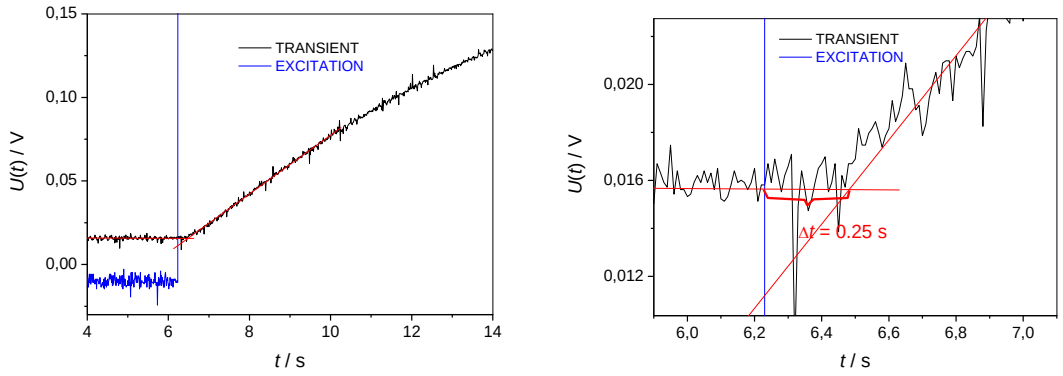


Figure 9. Time-dependent voltage excitation and transient voltage excitation of two Peltier elements glued one to another

During experiment, it is noted that materials of good thermal conductivity (and therefore high thermal diffusivity) provide a very short delay of response voltage, and therefore a certain response delay of the Peltier element itself should be accounted for. For this measurement a small Peltier element is directly glued to the large Peltier element, and the measurement results are shown in Fig. 9. It is roughly estimated that time delay of heat pulse propagation is this case is about 0.25 seconds.

In the event that further investigations determine a method of processing measurement results for the determination of the response delay time (depending on the thickness of the material sample), it is necessary to subtract t = 0.25 s.

In further experiments poor thermal conductors (plastic and cork), showed a bell shaped response, but equally so that there is a physical limit to the thickness of the test

sample if it is to perform reliable measurement without influence of edge effects (Figure 10).

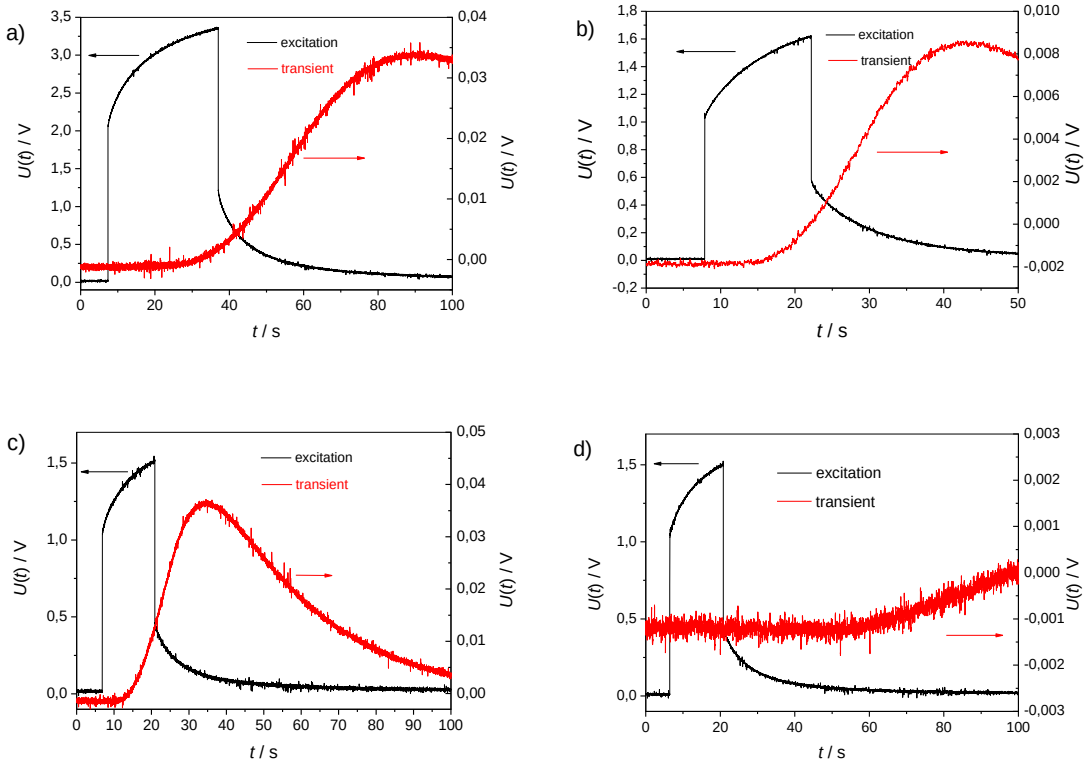


Figure 10. Time-dependent voltage excitation and transient voltage excitation of poorly conductive samples: a) plastics ASB, 8.2 mm; b) cork, 3 mm; c) teflon, 2 mm and d) teflon, 9.4 mm

With the same excitation, the following illustrations compared the responses of metal and glass plates of the same thickness (Fig. 11).

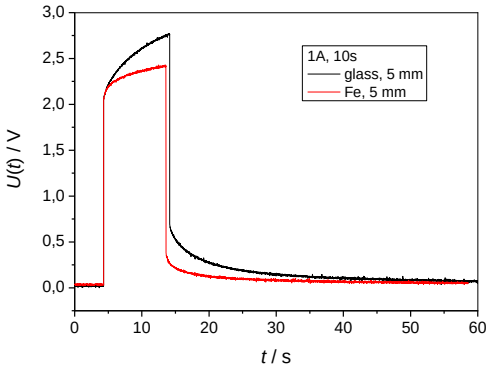


Figure 11. Showing time-dependent voltage excitation and transient voltage excitation on Peltier element for metal and glass sample same thickness, 5 mm.

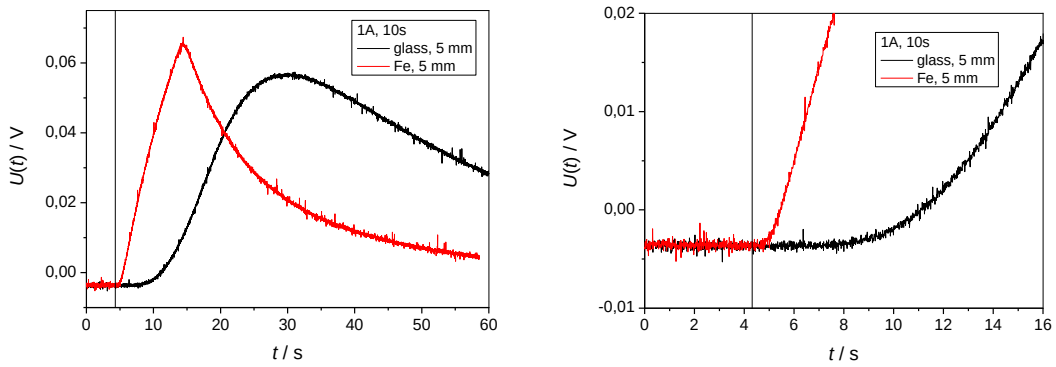


Figure 12. Showing time-dependent voltage of response after the excitation of Peltier element for metal and glass sample of the same thickness of 5 mm

In Figs. 11 and 12 it is evident that glass is weaker in drawing heat than the metal plate, and the increase in temperature difference between the hot and cold surfaces of Peltier element is greater in the case of the glass plate (because the higher monotonic voltage rise in the third segment of the curve, Fig. 11). Figure 12 shows the response of the metal and the glass plate, the glass plate has a bell shape response, while metal plate shows a well resolved (not smeared out) response from heating period and thermal equilibration period. Detail of the voltage response is shown in Fig. 12 (right). The qualitative similarity of the measurement setup and the Laser flash method [7] suggests that with this experimental setup it should be possible to determine the thermal diffusivity of thin solid material.

4. CONCLUSION

The aim of this study was to design an apparatus that will provide affordable and easy way to determine the thermal properties of materials. In this stage of development it is intended for educational purposes. Description and comment of the measurement results in this study is qualitative, because for quantitative description a mathematical model (and numerical solution of a mathematical model) of heat transfer for studied geometry is needed.

Using qualitative reasoning it is simple to compare the two materials and to determine which one is better heat conductor. This measurement setup enables a rapid way to *establish a difference* in the thermal conductivity of materials (by observing the voltage increase during 3rd stage, Fig. 11) or the difference in thermal diffusivity (time delay of thermal wave, Fig. 12, right). Further work should be focused on the development of appropriate mathematical models that would enable quantitative comparison with the experimental results. Those developments should rely on certified reference materials of suitable geometry and known thermal properties.

REFERENCES

[1] Ventura G., Perfetti M., “Thermal Properties of Solids at Room and Cryogenic Temperatures”, International Cryogenics Monograph Series, Springer Verlag, Berlin, pp. 169-193, (2014).

[2] http://ctherm.com/products/tci_thermal_conductivity/

[3]http://www.linseis.com/en/our-products/thermal-diffusivity-thermal-conductivity/thb-transient-hot-bridge/

[4] Rosković M., Žerjav J., Apparatus for measurement of thermal properties of solid materials, student work (in Croatian), Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb, (2015).

[5] Kraftmakher Y., Simple experiments with a thermoelectric module, Eur. J. Phys. 26, pp. 959–967, (2005).

[6] Gurevich Yu. G., Logvinov G.N., Physics of thermoelectric cooling, Semicond. Sci. Technol. 20, pp. R57–R64, (2005).

[7] Parker W. J., Jenkins R. J., Butler C. P., Abbott G. L., Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity, J. Appl. Phys. 32, pp. 1679 (1961).

International Conference
MATRIB 2016
Vela Luka, Croatia, 23 - 25 June 2016
MATERIALS, TRIBOLOGY, RECYCLING

DEGRADACIJA FOTOGRAFSKE SLIKE PROMJENOM KOMPRESIJE I FORMATA ZAPISA

THE DEGRADATION OF PHOTOGRAPHIC IMAGE BY CHANGING THE COMPRESSION AND FILE FORMAT

Teo Žeželj[1], Miroslav Mikota[1], Mario Tomiša[2], Marko Maričević[1]

[1] Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, Hrvatska
[2] Sveučilište Sjever, Trg dr. Žarka Dolinara, Koprivnica, Hrvatska

Scientific paper / Znanstveni članak

Sažetak

Digitalni zapisi fotografske imaju različite stupnjeve kompresije. Iako oni bez kompresije osiguravaju visoku kvalitetu zapisa, potreba za što bržom manipulacijom, pogotovo danas kada se fotografija kao medij realizira kroz različite multimedijske i miksmedijske sustave, te potreba za uštedom memorijskih prostora rezultira dominacijom digitalnih zapisa fotografske slike s kompresijom. Takvi formati pretpostavljaju i određeni gubitak informacija, tj. povećavaju komunikacijski šum, a među njima je najpoznatiji i najkorišteniji JPEG zapis. U web okruženju, svakako treba spomenuti i WebP zapis. I JPEG i WebP zapisi omogućuju odabir stupnja kompresije, a povećanjem se stupnja kompresije se gubi dio informacija i dolazi do degradacije poruke koju ta fotografija prenosi konzumentu. Kroz rad se ispituje stupanj degradacije poruke fotografske slike kroz određivanje indeksa strukturalne promjene slike i promjene boja fotografske slike te sposobnosti razdvajanja linija, odnosno procjene prihvatljivosti fotografske slike u ovisnosti o stupnju kompresije digitalnog zapisa. Za ovakvu se analizu uvodi metoda definiranja degradacije informacije po pojedinom kanalu zapisa.

Ključne riječi: *degradacija, fotografska slika, format zapisa*

Abstract

Digital image formats have various levels of compression. Although lossless image formats ensure high quality, the need for faster manipulation especially today when photographyis realized through different multimedia and mixmedia systems combined with the need for saving memory space, resulting in the domination of digital recording photographic images with compression. Such formats assume a certain information loss thus enlarging communication noise and among them the most known and the most widely used is JPEG. In web surroundings, WebP format should be mentioned. Both JPEG and WebP enable a definition of compression degree and rising it also rises a loss of information and message degradation is expected. The paper explores the level of message degradation in photographic image through defining structural change index, color change and ability of line separation, assessing the acceptability of the photographic image, depending on the degree of compression of digital images. This analysis presumes introducing a method for defining information degradation in each channel.

Keywords: *Degradation, photographic image, file format*

Corresponding author: Teo Žeželj, teo.zezelj@grf.hr

1. UVOD

Od same pojave fotografije te posebice kasnije, od njenog ulaska u prvi masivni medij, novine, fotografija se može smatrati prvim korakom prema multimediju jer je bila i jest u mogućnosti u okvirima grafičkih komunikacija oplemeniti tekst. U tom aspektu valja imati na umu i visokoikonični karakter fotografije koja se zbog svoje prirode smatra medijem kojem se vjeruje i medijem koji omogućuje da se jednostavno i jasno prenese poruka. Upravo zbog te svoje prirode fotografija i danas čini jedan od osnovnih elemenata svakog multimedijskog i miksmedijskog sustava i kao takva biva nositeljem više od 60% informacija koje se nastoje prenositi vizualnim putem.[1]

Iako su rane tehnike postizanja fotografske slike omogućavale dobivanje tek jedne reprodukcije (primjer toga je svojedobno vrlo raširena tehnika dagerotipije) vrlo brzo se razvijaja tehnika negativ-pozitiv postupka koji je omogućio reprodukciju fotografija u većem broju. Sljedeći korak je bio razvoj rasterske tehnike u tisku koji je omogućio prvu masovnu reprodukciju fotografije kao visokoikoničnog medija međutim do prave proliferacije fotografije dolazi pojavom digitalnog doba i pojavom svuda raširene digitalne fotografije. Ta je promjena posebno naglašena kasnijim razvojem *web* i mobilnih tehnologija kojima fotografija postaje u pravom smislu riječi sveprisutna. Upravo u tom vidu treba se pozabaviti tehničkim aspektima multimedijskih sustava u kojima se događa daljnji razvoj fotografije s naglaskom nadigitalnu fotografiju u kojoj je temeljni nositelj informacije bitno definiran formatom digitalnog zapisa fotografske slike. [2]

2. TEORETSKI DIO

S obzirom da je do najvećih promjena pojavom digitalne fotografije došlo u različitim fazama procesa izrade i dobivanja fotografske slike potrebno je naglasiti i istaknuti one koje su naizraženije. U klasičnim fotograskim sustavima prolaskom svjetla kroz objektiv fotografskog aparata dolazi do zapisa latentne slike na fotografskom mediju (u klasičnim sustavima to je film) koja se realizira i postaje vidljiva tek u kasnijim fazama fotografskog procesa koji uključuje kemijsku obradu fotografskih negativa i njihovu kasniju pohranu. Danas se u digitalnim fotografskim sustavima većina tog posla obavlja unutar digitalnog fotografskog aparata iako fotografi i svi oni koju fotografiju kasnije koriste kao dio multimedijskog sustava često posežu za kasnijom obradom digitalnih fotografskih slika na računalima. Jedna od bitnih tehničkih karakteristika digitalnih fotografskih slika je i format zapisa. On dakako može ostati stalno isti no njegove su promjene česte i postaju sve potrebnije prilikom reprodukcije fotografija u različitim okruženjima.

2.1. Digitalni zapisi digitalne fotografske slike

Kao što je već ranije spomenuto format zapisa digitalne fotografske slike definitivno spada u jedno od njenih temeljnih karakteristika. Razvojem računala, računarske grafike te slijedom toga i digitalne fotografije i digitalne obrade fotografija došlo je do nastanka velikog broja formata u kojima se fotografija može zapisati i pohraniti. Svaki od tih formata zapisa ima neku specifičnu namjenu i slijedom toga neka karakteristična obilježja koja uključuju prostor boja u kojima se vrši zapis fotografije, dubinu bita i svakako sam način strukturiranja i u konačnici kompresije podataka.

Svakako je najraširenij JPEG format zapisa koji omogućuje realizaciju fotografija u različitim sustavima. Konkretno govoreći upravo u tom formatu zapisa najčešće dolazi do pohrane i obrade fotografija na računalu, a činjenica da JPEG omogućuje ugradnju ICC profila osigurala je korištenje tako zapisanih digitalnih fotografija u tiskanim medijima. JPEG se dakako koristi, te je još uvijek

dominantan i u web okruženju kao dosada najsloženijem multimedijskom okruženju. U pravilu koristi 8-bitni zapis digitalne fotografske slike, ali i različite stupnjeve kompresije temeljene na odbacivanju sve veće količine informacija. [3]

U zadnje vrijeme na tom tržištu Google pokušava nametnuti svoj WebP format zapisa koji prema najavama omogućuje znatno smanjenje veličine datoteka do čak 40% što bi omogućavalo znatnu uštedu memorijskog prostora i prijenosa podataka prilikom učitavanja ili pohrane takvih fotografija. Pri tome najavljeno je kako će uštede biti učinjene prilikom restruktiriranja podataka te da neće dolaziti dododatnih degradacija zapisa odnosno promjena ili gubitaka. Isto tako najavljena je mogućnost ugradnje ICC profila što bi ovaj format zapisa učinilo konkuretnim JPEG formatu zapisa.[4]

2.2. Structural Similarity Index Measurement

SSIM metoda posljednji je pokušaj pronalaska objektivne metode procjene promjena u reprodukciji fotografije. Ta je metoda temeljena na ideji provjere i usporedbe strukture podataka. Metoda uzima blokove podataka definirane veličine te uspoređuje primarno strukturu podataka, ali i nakon konkretnom primjeru korištenja kod digitalnih fotografija i raspona kontrasta između pikselakoji tvore određen dio slike. Rezultat koji se dobiva ovom metodom kreće se od -1 kada sesmatra da su promjene tolike da ne postoji nikakva sličnost između uspoređivanih fotografija dok rezultat 1 kao druga krajnja vrijednost predstavlja identične fotografije po njihovoj strukturi (Slika 1). [5]

Slika 1. SSIM rezultati na primjeru različitih promjena

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Za eksperimentalni dio ovog rada korišten je niz standardiziranih testova i mjerenja kojima se ukazuje na moguće promjene tehničkih karakteristika digitalnog zapisa fotografske slike i njenih reprodukcija u različitim okruženjima. Tako je primjerice korištena tablica s 24 polja

karakterističnih boja koje se pojavljuju na najčešćim fotografskim motivima i dio je ISO 12233 standarda. Ta tablica boja omogućuje da se mjerenjem kolorimetrijskih vrijednosti pojedinih polja u L*a*b* prostoru boja kvantitativno definira korištenjem formule za promjenu boje, ΔE_{2000}. Jednako tako je iz istog standarda ISO 12233 korištena i tablica definiranih linija i uzoraka putem kojih se vizualnim putem procijenjuje, a kasnije dobiva i kvantitativna vrijednost koja određuje sposobnost razdvajanja linija.

Kao posljednja, za potrebe ovog rada, korištena je SSIM metoda na primjeru autorske fotografije (Slika 2), u konkretnom slučaju na primjeru HDR fotografije odnosno fotografije velikog dinamičkog raspona kod koje su se upravo zbog velikog raspona tonova koje reproducira očekivala ponajveća promjena u samoj strukturi podataka.

Slika 2. Autorska HDR fotografija

4. REZULTATI

Tablica 1 prikazuje rezultate analize originalne JPEG fotografije i one konvertirane u WebP format zapisa s različitim stupnjevima kompresije.

Tablica 1. Rezultati SSIM metode procjene sličnosti fotografija

	L	*u*	*v*	*SSIM*	*[KB]*	*%*
lossless	***0,99***	***0,99***	***0,99***	***0,99***	***14706***	***178,95 %***
lossy	***0,3902***	***0,283***	***0,2834***	***0,3822***	***4999***	***60,83%***

q100						
lossy q90	***0,3329***	***0,2431***	***0,2403***	***0,3285***	***1725***	***20,99%***
lossy q80	***0,2968***	***0,2131***	***0,2082***	***0,2934***	***842***	***10,25%***
lossy q70	***0,2807***	***0,2014***	***0,1956***	***0,278***	***596***	***7,25%***
lossy q60	***0,274***	***0,1956***	***0,1894***	***0,2713***	***498***	***6,06%***
lossy q50	***0,2674***	***0,1886***	***0,1826***	***0,2647***	***425***	***5,17%***
lossy q40	***0,26***	***0,1817***	***0,1757***	***0,2573***	***354***	***4,31%***
lossy q30	***0,2517***	***0,1731***	***0,1668***	***0,249***	***287***	***3,49%***
lossy q20	***0,2439***	***0,1635***	***0,1569***	***0,2408***	***230***	***2,80%***
lossy q10	***0,2345***	***0,1513***	***0,1449***	***0,2308***	***170***	***2,07%***
lossy q0	***0,2076***	***0,1055***	***0,0952***	***0,1932***	***82***	***1,00%***

5. RASPRAVA I ZAKLJUČCI

Obzirom da su u ovom radu potvrđeni rezultati ranijih istraživanja u području kolorimetrijskih vrijednosti standardnih boja primijećeno je kako dolazi do izvjesnih promjena koje su posebno naglašene kod reprodukcije akromatskih tonova te reprodukcije boje ljudske kože i nekih plavih tonova. Po pitanju reprodukcije linija i razlučivosti fotografija pokazalo se da porastom kvalitete zapisa fotografija u JPEG-u dolazi do povećanja datoteke međutim sukladno tome raste i razlučivost te sposobnost reproduciranja linija i njihovog razdvajanja. Kod WebP formata zapisadolazi do umjetnog rasta razlučivosti kod originala niže kvalitete no kod ogirinala veće kvalitete dolazi do opadanja razlučivosti prilikom konverzije u WebP.

Po pitanju SSIM metode uočeno je kako dolazi do znatnjih promjena u strukturi podataka u digitalnom zapisu fotografskih slika spremljenih u JPEG i konvertiranih u WebP format različitih stupnjeva kompresije te takvi rezultati potvrđuju ranije zaključke kako dolazi do značajnijih promjena u strukturi podataka koje u konačnici utječu i na sposobnost kompletnog sustava konverzije i WebP formata zapisa da zadrže sve bitne tehničke karakteristike fotografske slike.

LITERATURA

[1] *Mikota M. (2000). Kreacija fotografijom, V.D.T. Publishing, Zagreb*

[2] *Langford M., Bilissi E. (2011). Langford's advanced photography, Focal Press, London*

[3] Solomon C., Breckon T. (2012). Fundamentals of digital image processing, Wiley-Blackwell, West Sussex

[4] https://developers.google.com/speed/webp/docs/riff_container?csw=1 – WebP Container Specifications

[5] http://www.wseas.us/e-library/conferences/2010/Faro/VIS/VIS-08.pdf

INŽENJERSTVO MATERIJALA – TEMELJ INOVATIVNE EKONOMIJE

MATERIALS ENGINEERING – THE BASICS OF INNOVATIVE ECONOMY

Irena Žmak, Zdravko Schauperl, Krešimir Grilec

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, I. Lučića 5, 10000 Zagreb, Hrvatska

Sažetak

U radu je prikazana razrada i organizacija novog sveučilišnog studijskog programa Inženjerstva materijala. Sveučilišni program Inženjerstva materijala osposobit će studente preddiplomskog i diplomskog studija da rješavaju složene probleme vezane uz poboljšanje svojstava poznatih materijala i razvoj novih materijala, te primjenu naprednih materijala prema realnim potrebama tvrtki u cilju povišenja njihove tržišne konkurentnosti. Ovaj cilj ostvarit će se uz interdisciplinarnost programa i povezivanje prirodoslovnih i tehničkih disciplina. Također, prikazana je analiza usporedivih preddiplomskih i diplomskih studijskih programa inženjerstva materijala i znanosti o materijalima na nekoliko poznatih europskih sveučilišta, dani su osvrti na trajanje studija, organizaciju i strukturu ECTS-bodova i zapošljivost inženjera materijala.

Ključne riječi: *Inženjer materijala, inženjerstvo materijala, preddiplomski, diplomski, studij*

Abstract

The paper presents the development and organisation of the new study program of materials engineering. University study of materials engineering will enable the students of undergraduate and graduate study to solve complex problems related to improving the properties of known materials and the development of new materials, and the application of advanced materials to according to the real needs of companies in order to increase their market competitiveness. This goal will be achieved through the interdisciplinary character of the study program and through linking natural sciences with technical disciplines. Also, the analysis of comparable undergraduate and graduate studies of materials engineering and materials science at several well-known European universities is presented, with reference to the duration of the study, the organization and structure of the ECTS-points and employability of materials engineers.

Keywords*: Materials engineer, materials engineering, undergraduate, graduate, study*

Corresponding author: Irena Žmak, irena.zmak@fsb.hr

1. UVOD

Hrvatski kvalifikacijski okvir (HKO) je dokument kojim se definira sustav kvalifikacija za sve obrazovne razine u Republici Hrvatskoj. Okvir definira standarde kvalifikacija za sva zanimanja na temelju ishoda učenja. Kvalifikacije su usklađene s potrebama tržišta rada i usporedive su s kvalifikacijama zanimanja u drugim europskim zemljama. Osnovni ciljevi HKO-a su osiguravanje uvjeta za kvalitetno obrazovanje i učenje u skladu s potrebama gospodarskog razvoja, socijalne uključivosti i ravnomjernog razvoja, jačanja konkurentske prednosti hrvatskog gospodarstva zasnovanog na ljudskim potencijalima, osiguravanje uvjeta za jednaku dostupnost obrazovanju tijekom cijelog života te jednostavnost prepoznavanja i priznavanja inozemnih kvalifikacija u Republici Hrvatskoj i hrvatskih kvalifikacija u inozemstvu. [1]

Hrvatski kvalifikacijski okvir ima zadatak povezati ishode učenja koji se postižu u svim obrazovnim institucijama i usporediti ih s međusobno unutar i izvan Hrvatske. Okvirom se postavljaju jasni kriteriji kvalitete stjecanja kompetencija koje sudionici obrazovanja mogu očekivati nakon završetka obrazovanja. [2]

Predloženi Hrvatski kvalifikacijski okvir obuhvaćat će osam razina, s usporedbama svake razine prema odgovarajućoj razini Europskoga kvalifikacijskog okvira (EKO) – engl. *European Qualifications Framework*, EQF, što je prikazano na slici 1. [3]

Zahtjev za upis u Registar HKO-a podnosi se za standarde zanimanja i standarde kvalifikacija, za skupove kompetencija kao dio postojećeg standarda zanimanja, odnosno za skupove ishoda učenja koji se predlažu kao izborni dio postojećeg standarda kvalifikacije u Registru. Predlagatelj dokazuje utemeljenost novog standarda zanimanja odnosno skupova kompetencija obrazloženjem strateške, sektorske i analitičke utemeljenosti zahtjeva, koristeći se stručnim podlogama za izradu standarda zanimanja u skladu s propisanom metodologijom. [4]

Metodologija je definirana kako bi buduće strukovne kvalifikacije bile u skladu s potrebama hrvatskog gospodarstva i omogućile mladim ljudima stjecanje kvalifikacija koje će im omogućiti zadovoljavajuće karijere i napredovanje u njima ili nastavak obrazovanja te kako bi se strukovne kvalifikacije izrađivale u skladu s odredbama Zakona o strukovnom obrazovanju i načelima Hrvatskoga kvalifikacijskog okvira. [5]

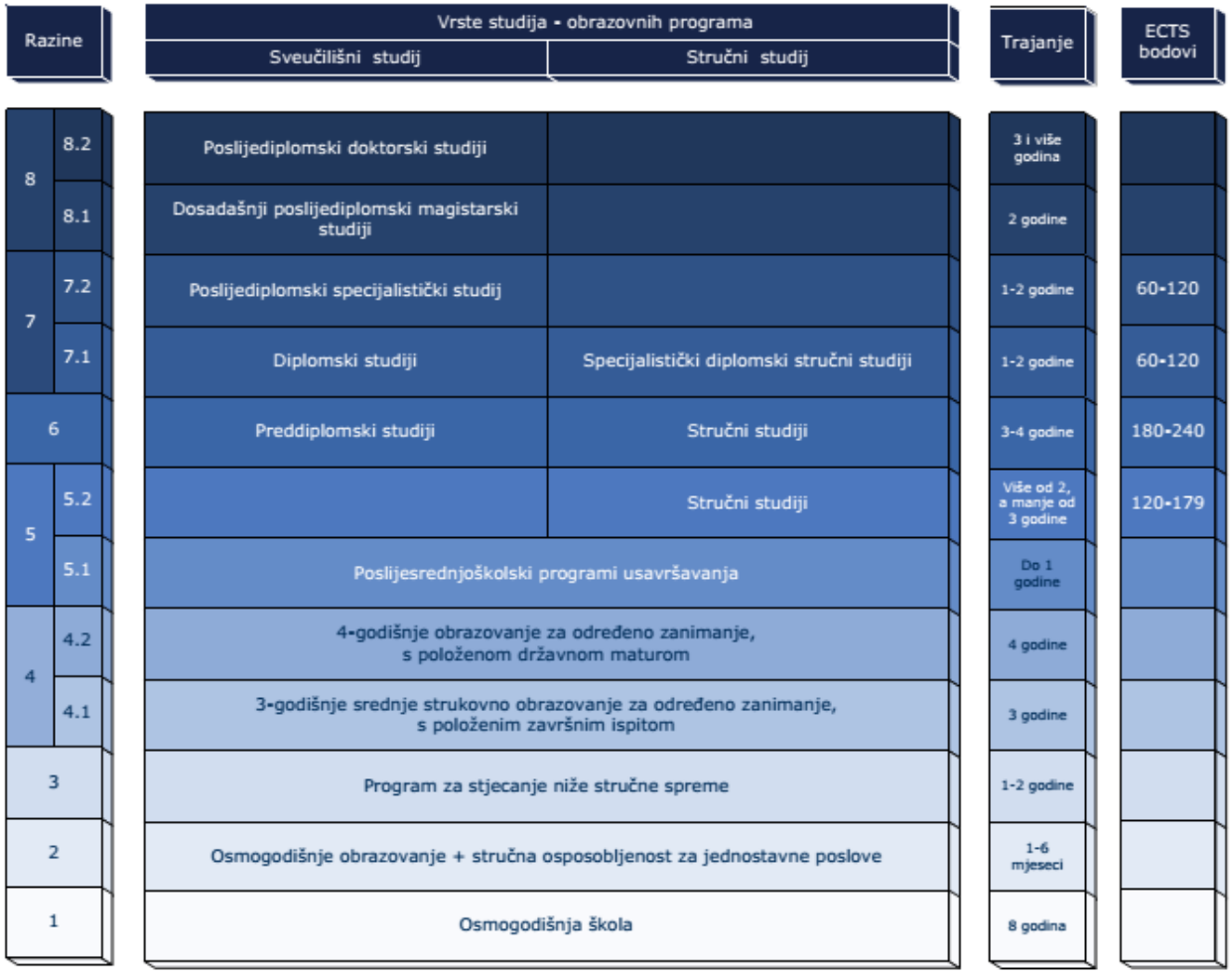
Metodologija se sastoji od 5 glavnih koraka:

1. Osnivanje radnih skupina
2. Osmišljavanje i razvoj standarda zanimanja
3. Izradba sažetka kvalifikacije
4. Izradba standarda kvalifikacije
5. Osmišljavanje i razvoj kurikuluma.

Ovisno o zanimanju koje se razmatra, standard zanimanja može biti vrlo složen. Standard zanimanja ne omogućava prepoznavanje onoga što se od polaznika zahtijeva prilikom ocjenjivanja njegovih vještina kao dijela strukovne kvalifikacije, kao što su brzina kojom bi trebao obaviti određeni posao, znanje koje bi polaznik prethodno trebao imati kao podlogu za obavljanje nekog posla i sl. Zbog tog se razloga osmišljavaju standardi kvalifikacije, a nadograđuju se na sadržaj standarda zanimanja čime im omogućavaju da posluže kao učinkovit alat za ocjenjivanje te izradbu kvalifikacije. [6]

Bolonjskim procesom (engl. *Bologna Process*) se nastoji uspostaviti i uskladiti kvalifikacije u sustavu visokog obrazovanja stečenih u Europi. EKO i Bolonjski proces imaju preklapanja i sličnosti u poticanju transparentnosti, osiguranja kvalitete, jasnoći prikaza razina kvalifikacija i poticanju zapošljavanja. Glavne razlike između njih su da Bolonjski proces nastoji uskladiti sustave visokog obrazovanja u različitim zemljama, dok kod EKO usklađivanje nije nužno, već je naglasak na povezivanju i olakšavanju

međusobnoga razumijevanja stečenih kvalifikacija na različitim razinama u različitim državama. Tri razine obrazovanja po Bolonjskom procesu (preddiplomska, diplomska i poslijediplomska razina) odgovaraju 6., 7. i 8. razini EKO-a. [7]
U ovom radu je prikazan dio rada na osmišljavanju i razvoju novih standarda zanimanja u području inženjerstva materijala. U prvoj fazi rada izrađena je lista usporedivih studijskih programa inženjerstva materijala ili znanosti o materijalima na različitim europskim sveučilištima.
Zatim, na razinama 6. i 7. HKO-a predložit će se nazivi novih standarda zanimanja inženjer materijala i magistar materijala. Također, za navedene standarde zanimanja izrađuju se sažeci i standardi sljedećih kvalifikacija:
1. Sveučilišni prvostupnik inženjer materijala
2. Magistar inženjer materijala
3. Magistar inženjer biomaterijala
4. Magistar inženjer tehnologije materijala



Sl. 1. Predložena struktura Hrvatskoga kvalifikacijskog okvira [3]

2. USPOREDIVI EUROPSKI STUDIJSKI PROGRAMI

Usporedivi programi studija inženjerstva materijala ili znanosti o materijalima na preddiplomskoj i diplomskoj razini dostupni su, između ostalih na sljedećih deset poznatih europskih sveučilišta ili visokih škola:

1. Sveučilište u Manchesteru, Ujedinjeno Kraljevstvo
2. ETH Zürich, Švicarska
3. Züriška visoka škola primijenjenih znanosti, Zürich, Švicarska
4. Tehničko sveučilište u Košicama, Slovačka
5. Kemijski fakultet, Sveučilište u Barceloni, Španjolska
6. Politehnika Marseille, Škola inženjerstva Sveučilišta u Marseilleu, i Sveučilište Aix-Marseille, Francuska
7. Fakultet inženjerskih znanosti, Sveučilište Friedrich Alexander u Erlangenu, Nürnberg, Njemačka
8. Sveučilište u Tartu i Tallinu, Estonija
9. Europska škola inženjerstva materija Sveučilišta Saarland, Njemačka
10. Sveučilište Montanuniversität, Austrija

U nastavku je dan kratki pregled strukture preddiplomskih i diplomskih studija inženjerstva materijala u Manchesteru i Zürichu.

2.1. Studij inženjerstva materijala na Sveučilištu u Manchesteru

Sveučilište u Manchesteru predvodnica je inovacija u znanosti i inženjerstvu od 1824. Grafen, dvodimenzionalni, najtanji materijal, vrlo visoke čvrstoće, visoke toplinske i izvrsne električne vodljivosti… su prvi put izolirali iz čvrstog grafita na Sveučilištu u Manchesteru, zbog čega se grad danas ponosi sloganom „From Cottonopolis to Graphene City“. Osim toga, ova je godina posebno značajna za Sveučilište s obzirom da je Manchester odabran za europski grad znanosti, European City of Science (ECOS), s mnoštvom događanja, edukativnih programa i radionica.

Preddiplomski i diplomski studij inženjerstva materijala postoje na Sveučilištu u Manchesteru od 2007. godine, a od 2015. godine studiji su redefinirani na temelju vlastitih stečenih iskustava. Razlike, prednosti i nedostaci novog i starog studija i uvid u početne pogreške, znatno su doprinijeli pri formiranju preddiplomskog i diplomskih studija inženjerstva materijala prikazanim u ovom radu.

Sveučilište u Manchesteru sastoji se od Faculty of Engineering & Physical Sciences, Faculty of Life Sciences, Faculty of Humanities i Faculty of Medical & Human Sciences, gdje ukupno radi 11.000 ljudi, imaju ukupno 38.000 studenata, 1000 studijskih programa, 880 milijuna GBP prihoda i 250 milijuna GBP prihoda od znanstvenog rada. Faculty of Engineering & Physical Sciences sastoji se od sljedećih organizacijskih jedinica: School of Chemical Engineering and Analytical Science, School of Chemistry, School of Computer Science, School of Earth, Atmospheric and Environmental Sciences, School of Electrical and Electronic Engineering, School of Materials, School of Mathematics, School of Mechanical, Aerospace and Civil Engineering te School of Physics and Astronomy. Sveučilište trenutno ulaže 350 milijuna GBP u izgradnju novog kampusa za inženjerske studije, čije se otvaranje planira 2020. godine. [8]

School of materials zapošljava oko 80 nastavnika, imaju oko 1500 studenata (oko 800 na preddiplomskom studiju, 470 na diplomskom podučavanom studiju i 270 na diplomskom istraživačkom studiju). Prihodi su približno 40 milijuna GBP, a prihodi od

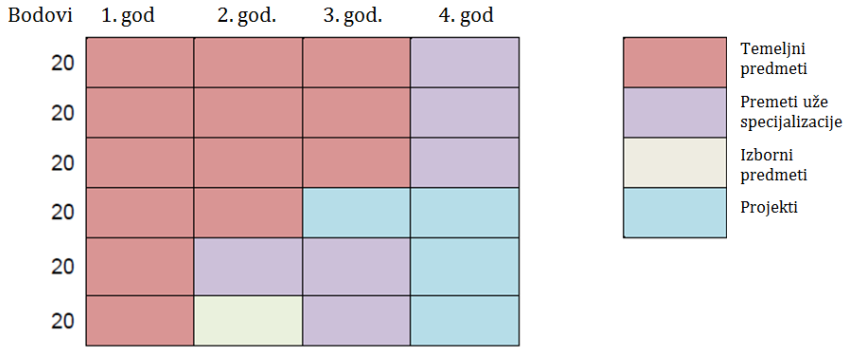
istraživačkog rada 16 milijuna GBP. Osim inženjerstva materijala, School of materials nudi i studij tekstilne tehnologije (BSc, MSc i PhD razine).

Postoje više mogućih putova za studiranje inženjerstva materijala na Sveučilištu u Manchesteru:

1. Znanost i inženjerstvo materijala (titula koje se dodjeljuje je BSc) – trogodišnji preddiplomski studij, nakon kojeg nema mogućnosti upisa diplomskog studija. Studenti ove razine su orijentirani prije svega na rad u industriji nakon studija.
2. Znanost i inženjerstvo materijala (MEng je titula koje se dodjeljuje na kraju studija) – četverogodišnji preddiplomski studij, nakon kojeg postoji mogućnost upisa jednogodišnjeg diplomskog studija za stjecanje titule MSc.
3. Napredni inženjerski materijali (titula dodijeljena je MSc) – jednogodišnji diplomski studij nakon završenog četverogodišnjeg preddiplomskog studija (MEng). Ovaj studij postoji u dvije varijante: podučavani (s više sati predavanja) i istraživački (s više mentorskog istraživačkog rada).

Svi su studiji akreditirani od britanskog Institute of Mining, Minerals and Materials, što je nužno završenim studentima za kasnije dobivanje statusa engl. *Chartered Engineer* (CEng) ili ovlaštenog inženjera.

Studenti koji upišu trogodišnji BSc studij i u tijeku prve godine se pokažu kao izvrsni studenti, imaju mogućnost prebacivanja nakon prve godine studija na studij MEng.



Sl. 2. Distribucija bodova po pojedinim studijskim godinama na studiju inženjerstva materijala u Manchesteru [9]

Slika 2. prikazuje distribuciju bodova po pojedinim studijskim godinama kroz obavezne predmete, predmete smjera, izborne predmete i projekte. Predmeti na Sveučilištu bodovani su britanskim sustavom bodovanja opterećenja, pa tako npr. 10 bodova u Manchesteru odgovara 5 ECTS-bodova. U pravilu se uzima da je za predmet koji nosi 10 UK-bodova potrebno uložiti 100 sati rada.

Smjerovi MEng razine koji se ostvaruju kroz izborne predmete na četvrtoj godini studija su sljedeći:

1. Znanost i inženjerstvo materijala,
2. Znanost i inženjerstvo materijala s biomaterijalima,
3. Znanost i inženjerstvo materijala s polimerima,
4. Znanost i inženjerstvo materijala s metalurgijom,
5. Znanost i inženjerstvo materijala s korozijom,
6. Znanost i inženjerstvo materijala s tekstilom tehnologijom.

Prilikom upisa, studentima se dodjeljuje mentor za informiranje i podršku, bilo kod osobnih, bilo kod nastavnih poteškoća. Mentori prate napredovanje studenta, savjetuju, upućuju na dodatnu stručnu ili medicinsku pomoć po potrebi ili savjetuju studente oko izgradnje karijere. Sastanci s mentorom su obavezni jednom tjedno tijekom prve godine. Od druge godine, mentori se studentima rotiraju svaka dva tjedana.

Postoji i nastavničko-studentski odbor za svaki predmet, u kojem sudjeluju nastavnici i studentski predstavnici i na kojem se nastavnicima daju povratne informacije, raspravljaju eventualni problemi i razmatraju mogućnosti unapređenja pojedinog predmeta za sljedeću akademsku godinu.

School of Materials obično za raspoloživih 80-90 upisnih mjesta na prvoj godini studija zaprimi oko 350 prijava za upis, od čega je približno 40 % prijava stranih studenata (izvan EU). Studenti iz UK i EU plaćaju godišnju školarinu u iznosu od 9000 GBP na godinu, dok strani studenti (izvan EU) plaćaju 20.000 GBP godišnje. Kriteriji upisa su srednjoškolske ocjene, koje moraju biti određene razine. U slučaju nedovoljnog broja dovoljno dobrih prijavljenih kandidata, obično se preuzimaju neupisani studenti sa studija kemijskog inženjerstva. Od kako postoji studij, konstantno se povećava kvaliteta prijavljenih studenata na studij inženjerstvo materijala, što je i prikazano u tablici 1. Studij potencijalnim kandidatima s vremenom postaje sve više poznat i sve je više završenih studenata koji grade svoje uspješne karijere prije svega u industriji.

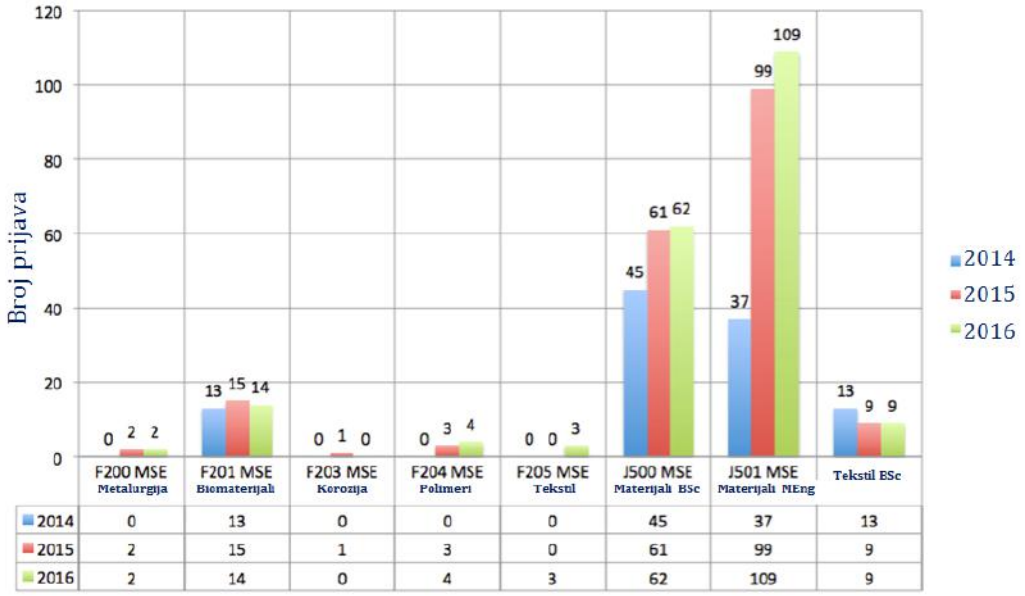
Tab. 1. Interes za studij inženjerstva materijala na Sveučilištu u Manchesteru [10]

Godina	Broj prijava	Broj upisanih	Min. ocjene (UK)*
2007.	44	10	CCD
2015.	328	70	ABB

* Ocjene iz britanskog srednjoškolskog sustava su:
A: najbolja ocjena, odličan (oko 70 % - 100 % postignuća na završnim testovima)
B: iznad prosjeka, vrlo dobar (oko 60 % - 70 %)
C: minimum za prolaz, dovoljan (oko 50 % - 60 %)
D: gotovo pad (između 40 % i 49 %)
N/A: pad, nedovoljan (0 % - 40 %)

Iako se studenti upisuju na fakultet samo na temelju ocjena iz srednje škole, ipak imaju obavezu polaganja određene razine znanja iz matematike (online test) te kemije i fizike (test na papiru) tijekom prve godine studija.

Broj prijavljenih domaćih studenata na preddiplomskom studiju inženjerstva materijala („MSE BSc“) i po pojedinim smjerovima diplomskog studija u posljednje tri godine prikazan je na slici 3. Vidi se da je daleko najveći interes za upis na temeljni studij inženjerstva materijala, za smjer Biomaterijali je interes zadovoljavajući, dok ostali smjerovi diplomskih studija inženjerstva materijala imaju mali interes studenata.



	F200 MSE Metalurgija	F201 MSE Biomaterijali	F203 MSE Korozija	F204 MSE Polimeri	F205 MSE Tekstil	J500 MSE Materijali BSc	J501 MSE Materijali MEng	Tekstil BSc
2014	0	13	0	0	0	45	37	13
2015	2	15	1	3	0	61	99	9
2016	2	14	0	4	3	62	109	9

Sl. 3. Broj prijavljenih studenata na pojedinim smjerovima [10]

Nakon završetak studija BSc razine studenti lako pronalaze posao u industriji, u odjelima proizvodnje, istraživanja i razvoja ili upravljanja, kako u velikim, tako i malim poduzećima. Neke od kompanija u kojima se inženjeri materijala iz zapošljavaju su: Rolls Royce, Airbus, Jaguar, 3M, Alcoa, Corus i Tata. Studente se informira i o tipičnim početničkim plaćama inženjera materijala koje iznose prosječno oko 25.000 GBP. Zanimljiv je i podatak da otprilike jedna trećina završenih MSc inženjera materijala upisuje doktorski studij (PhD).

Razlozi koji su doveli do ažuriranja studijskog programa 2015. godine su:
1. Postizanje jednostavnije i fleksibilnije strukture
2. Usklađivanje studijskih programa s nacionalnim kvalifikacijskim okvirom
3. Ponovno fokusiranje na temeljne principe inženjerstva materijala
4. Povećati mogućnosti izbora studentima kroz specijalizacije na kraju studija MEng i na različitim MSc programima i na taj način povećati efikasnost podučavanja
5. Jasnije određivanje kriterija vrednovanja postignutih ishoda učenja
6. Povećanje naglaska na numeričke metode, računalno modeliranje i vještine rada na računalu.

Smjerovi na preddiplomskom i diplomskom studiju prije revizije 2015. bili su:
1. BSc Znanost i inženjerstvo materijala
2. BSc Znanost biomaterijala i inženjerstvo tkiva
3. MEng Znanost i inženjerstvo materijala
4. MEng Znanost i inženjerstvo materijala s industrijskom praksom
5. MEng Znanost biomaterijala i inženjerstvo tkiva
6. MEng Znanost biomaterijala i inženjerstvo tkiva s industrijskom praksom

Iako su nedavno dotjerali svoje studijske programe, na School of Materials već imaju i nove ideje za preslagivanje nastavnog opterećenja po pojedinim predmetima i uvođenje novih, trenutno u znanosti aktualnih područja, kao što su npr.:

1. Nano/funkcionalni materijali
2. Materijali za održivi razvoj/materijali u energetici
3. Primijenjeni funkcionalni materijali i uređaji

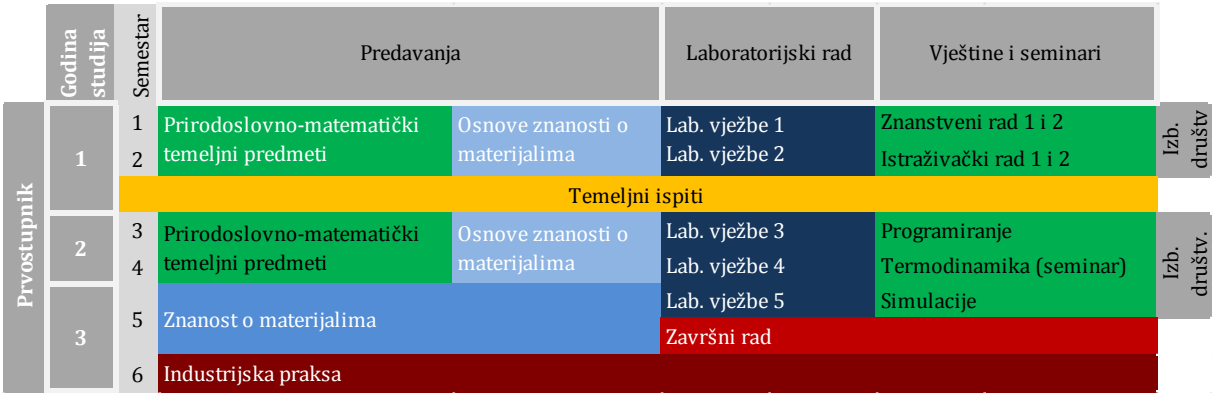
4. Grafeni i nanomaterijali
5. Inženjerstvo površina i tehnologije tankih filmova
6. Napredni kompozitni materijali…

2.2. Studij znanosti o materijalima na sveučilištu ETH u Zürichu

Die Eidgenössische Technische Hochschule Zürich ili skraćeno ETH Zürich (engl. *Swiss Federal Institute of Technology in Zurich*, ETHZ) jedno je od svjetski vodećih sveučilišta. Prema podacima QS World University Rankings za 2015./16. na 9. je mjestu svjetske rang-liste [11]. Studij znanosti o materijalima na četvrtom je mjestu u Europi, te je stoga napravljena detaljna analiza sustava preddiplomskog i diplomskog studija znanosti o materijalima.

Nastava na Department of Materials organizirana je na preddiplomskoj i diplomskoj razini. Preddiplomski (BSc) studij izvodi se isključivo na njemačkom jeziku, dok se diplomski studij provodi samo na engleskom jeziku.

Studij traje 6 semestara, tj. tri godine i provodi se kroz europski sustav ECTS-bodova, iako Švicarska nije članica Europske Unije. Za studij prvostupnika (Bachelor, BSc) potrebno je prikupiti 180 ECTS-bodova. Pohađanje nastave je obavezno i studij je redovan. Slika 4. ukratko prikazuje raspored predmeta po semestrima.



Sl. 4. Struktura preddiplomskog studija materijala na ETH [12]

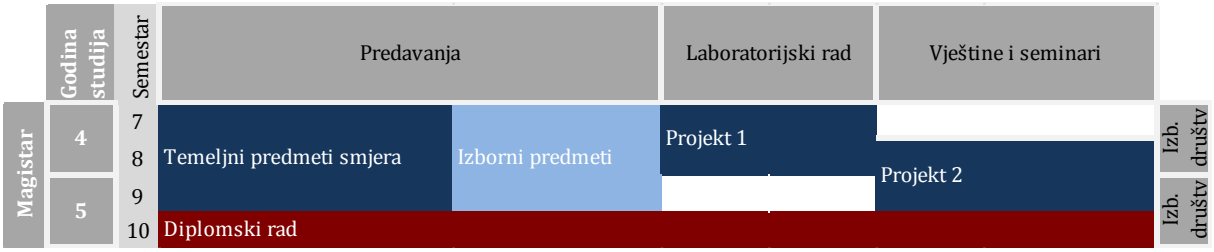
Prve dvije godine preddiplomskog studija znanosti o materijalima usmjerene su na savladavanja temeljnih znanja iz matematike, kemije, fizike, biologije, mehanike i znanosti o materijalima. Tek se od treće godine studenti usmjeravanju na detaljnije poznavanje materijala (pojedinih skupina metalnih materijala, polimernih materijala, keramike, kompozitnih materijala i biomaterijala) i na primjenu fizike materijala. Počevši od prvog semestra, laboratorijski rad je redovan dio nastavnog procesa, te se studente upoznaje i s trenutno aktivnim znanstvenim radom u laboratorijima.

Nakon odslušanih 6 semestara nastave propisana je 12-tjedna industrijska praksa ili projekt, što je i uvjet za završetak preddiplomskog studija.

Zanimljivi su i akademski nazivi koji se stječu nakon studija: u sam akademski nazivi je ugrađen naziv sveučilišta na kojem je zvanje stečeno. Također, nazivi su definirani su i na njemačkom i na engleskom jeziku, kao i obje varijante njihovih pokrata:

„Bachelor of Science ETH in Materialwissenschaft (BSc ETH Mat.-Wiss.)“, odnosno na engleskom: „Bachelor of Science ETH in Materials (BSc ETH Mat Sc)“.

Diplomski studij traje 4 semestra ili dvije akademske godine te također koristi europski sustav ECTS-bodova. Za završetak studija potrebo je 120 ECTS-boda, od čega se 60 stječe nastavom, s minimalno 30 bodova od obaveznih predmeta, dok se ostali bodovi stječu izbornim predmetima. Kroz izborne predmete studenti imaju mogućnost vlastitog usmjeravanja na željeno područje interesa: proizvodnja materijala, svojstava materijala, modeliranje i simulacije, molekularno inženjerstvo, nanoznanost i nanotehnologija. Zanimljivo je da se izborni tehnički predmeti mogu upisati bilo na području Department of Materials, bilo na drugim srodnim odjelima, npr. strojarstvu, kemiji itd. – što bi se moglo usporediti u hrvatskom sustavu s upisom izbornih tehničkih predmeta na nekom drugom fakultetu unutar sveučilišta. Pri izboru izbornih predmeta profesori sa Department of Materials pomažu studentima u sastavljanju svog izbornog kurikuluma.

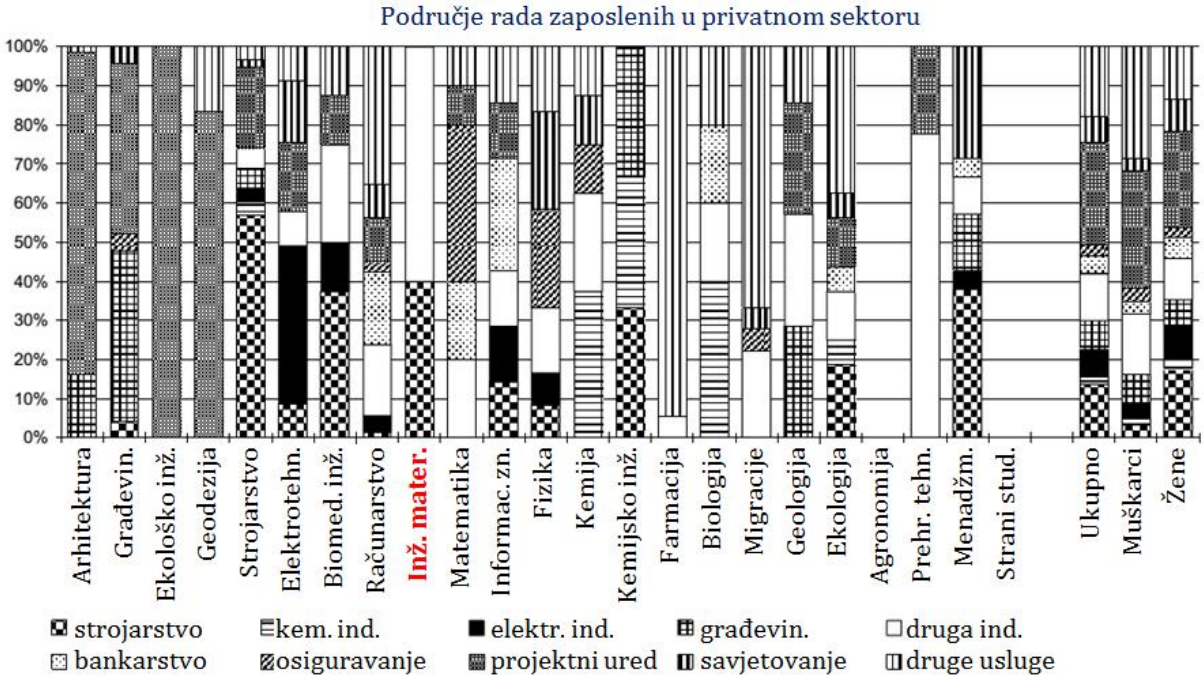


Sl. 5. Struktura diplomskog studija materijala na ETH [13]

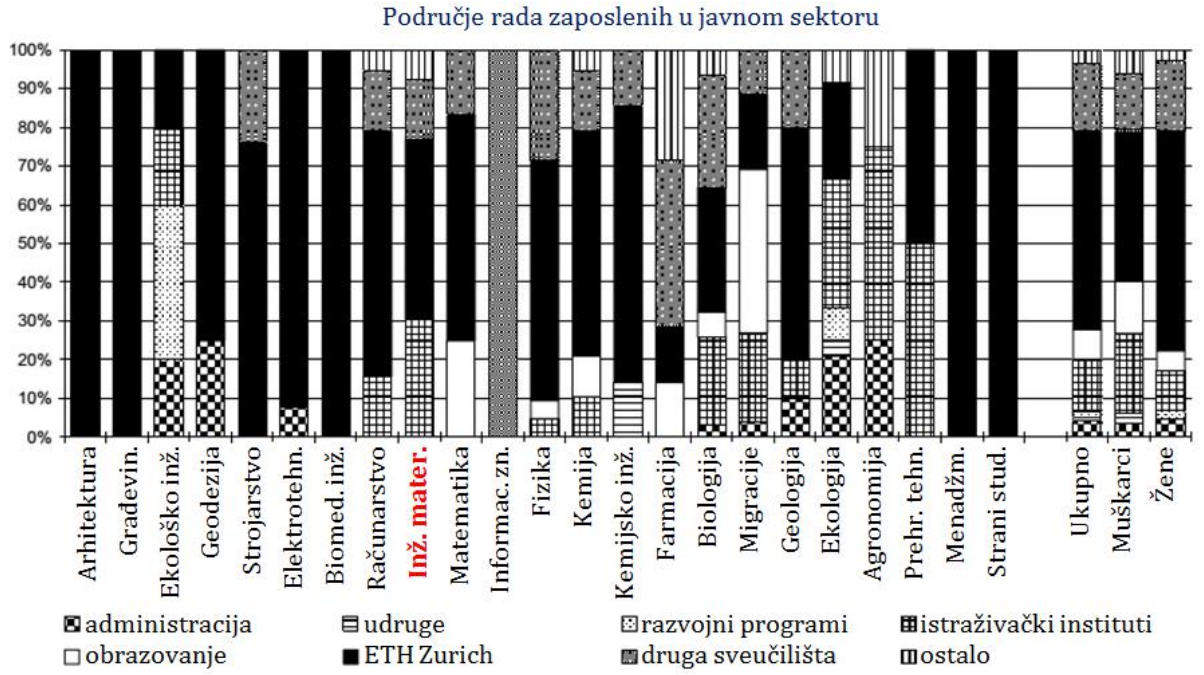
Također, studenti su dužni odraditi dva diplomska projekta (Master Project) u trajanju od ukupno 8 tjedana. Projekt znači uključivanje u znanstveni rad znanstvenih grupa u laboratorijima, čime studenti stječu iskustvo, ali i nova znanja. Projektni rad se ne ocjenjuje, ali je obavezan. Svaki projekt nosi po 12 ECTS-a.

Diplomski rad (Master Thesis) predviđa samostalno i kreativno rješavanje određenog istraživačkog problema u trajanju od 6 mjeseci. U pravilu se izvodi tijekom 4. semestra i nosi 30 ECTS-bodova. Studentima u izradi diplomskog rada na raspolaganju stoje studenti doktorskog studija, poslijedoktorandi i profesori. U pravilu se diplomski rad izrađuje na Department of Materials, no iznimno se dozvoljava i na drugim odjelima unutar ETH, čak i na drugim sveučilištima, no u industriji ne.

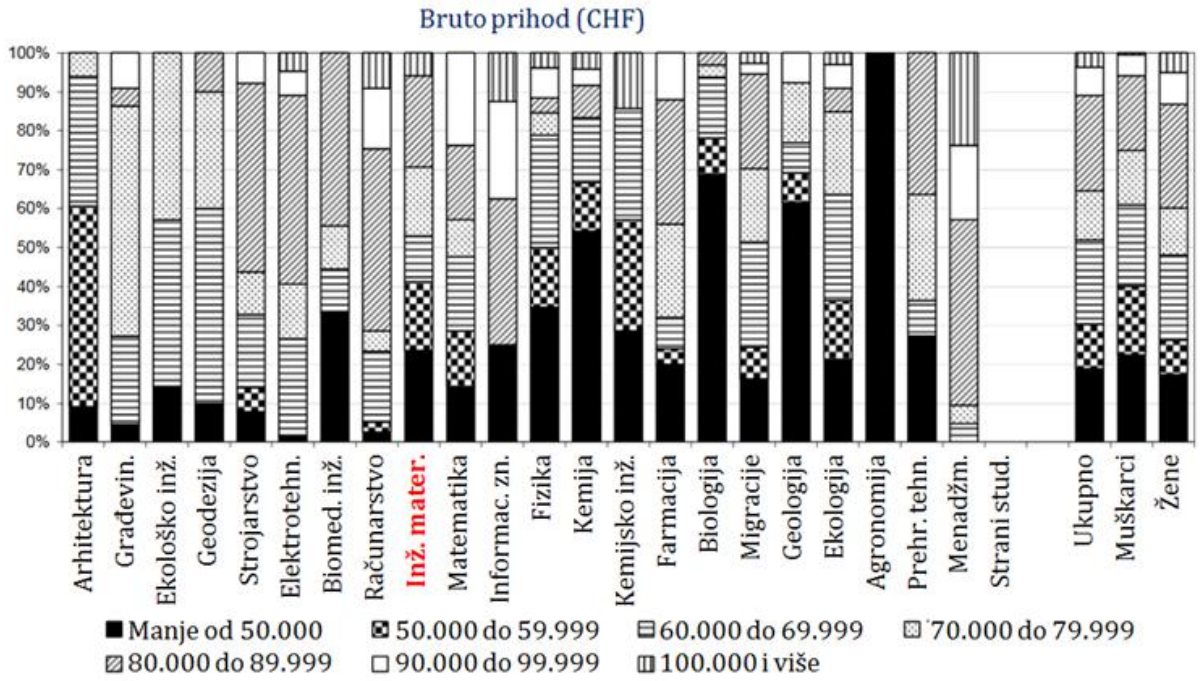
Također, iz dokumenta Employment statistics 2008 izdanom na ETH [14], mogu se iščitati brojni zanimljivi podaci o zapošljivosti studenata nakon studija znanosti o materijalima u odnosu na ostale studije, npr. arhitekture, građevinarstva, strojarstva, elektrotehnike, prehrambene biotehnologije ili npr. farmacije. Dostupni su npr. podaci o željenom te ostvarenom tipu poslodavca (privatni/ javni), slike 6. i 7., veličini tvrtke, zadovoljstvu s poslom, osnivanju vlastitog poduzeća, spremnost na rad u drugim govornim dijelovima Švicarske ili u inozemstvu, platni razredi, planovi za nastavak studija (upis doktorskog studija) itd. Slika 8. pokazuje npr. razrede plaća koje ostvaruju znanstvenici materijala nakon završetka petogodišnjeg studija (MSc) u odnosu na ostale diplomirane studente.



Sl. 6. Područje rada zaposlenih u privatnom sektoru nakon pojedinih studija na ETH [14]



Sl. 7. Područje rada zaposlenih u javnom sektoru nakon pojedinih studija na ETH [14]



Sl. 8. Razredi plaća koji se ostvaruju nakon pojedinih studija na ETH [14]

2.3. Studij inženjerstva materijala na Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften

S obzirom da se na ETH-u studira znanost o materijalima, istražena je i struktura i organizacija studija inženjerstva materijala u švicarskom gradu Winterthuru, 30 km udaljenom od Züricha.

Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften (ZHAW) u Winterthuru bazira se na najstarijem i najvećem švicarskom visokom tehničkom učilištu osnovanom 1874. kao Technikum Winterthur. Područja studija danas na sveučilištu ZHAW su: lingvistika, psihologija, arhitektura i građevinarstvo, inženjerstvo, zdravstvo, menadžment, pravo i socijalni rad. Sveučilište pohađa ukupno 11.186 (podatak za 2014.), zaposleno je 2243 osoba, o čega 228 profesora. Unutar School of Engineering postoji više instituta i centara, a za studij materijala nadležan je Institute of Materials and Process Engineering (IMPE), gdje je zaposleno 8 profesora, 12 znanstvenih suradnika, 15 asistenata te četiri člana administrativno-tehničkog osoblja. [15]

Na IMPE-u je organiziran BSc i MSc studij inženjerstva materijala. Preddiplomski studij „Materijali i proizvodne tehnike“ traje tri godine i nosi 180 ECTS-bodova. Zanimljivo je da studenti koji nisu završili strukovnu školu, već gimnaziju upisuju BSc studij koji traje ukupno četiri godine, jer je jedna (i to prva) akademska godina predviđena za industrijsku praksu. Studenti inženjerstva materijala imaju unaprijed ugovorenu industrijsku praksu u ciriškoj tvrtki „Angst+Pfister“. Slično kao i na ETH, studenti nakon završetka preddiplomskog studija stječu akademski naziv povezan s imenom sveučilišta: „Bachelor of Science ZFH in (studij/smjer)“. Ekvivalentno je za diplomski studij: „Master of Science ZFH in (studij/smjer)“.

Studenti nakon završenog preddiplomskog studija inženjerstva materijala mogu nastaviti diplomski studij na nekom drugom srodnom studijskom području (iz skupa od ukupno 7) na bilo kojem od ukupno 7 švicarskih sveučilišta koja su uključena u sustav „Master of Science in Engineering (MSE)“. [16]

Sveučilišta:
1. Bern University of Applied Sciences (BFH)
2. University of Applied Sciences and Arts Northwestern Switzerland (FHNW)
3. University of Applied Sciences of Eastern Switzerland (FHO)
4. University of Applied Sciences and Arts Western Switzerland (HES-SO)
5. Lucerne School of Engineering and Architecture
6. Scuola universitaria professionale della Svizzera italiana (SUPSI)
7. Zurich University of Applied Sciences (ZHAW)

Studijska područja:
1. Business Engineering and Production (BEP) – poslovno inženjerstvo i proizvodnja
2. Energy and Environment (EE) – energija i okoliš
3. Industrial Technologies (InT) – industrijske tehnologije
4. Information and Communication Technologies (ICT) – informacijske i komunikacijske tehnologije
5. Civil Engineering & Building Technology (CEBT) – građevinarstvo
6. Geomatics (GEO) – geodezija
7. Spatial Development & Landscape Architecture (SDLA) – krajobrazna arhitektura

Diplomski studiji vezani za inženjerstvo materijala su:
1. Mechanical Engineering, FHNW – strojarstvo
2. Innovation in Products, Processes and Materials, FHO, HSR –inovativnost proizvoda, postupaka i materijala
3. Technologies industrielles, HES-SO – industrijske tehnologije
4. Mikro- und Nanotechnologie, FHO, NTB –mikro i nanotehnologije
5. Energy Systems & Fluid-Engineering, ZHAW –energetski sustavi i inženjerstvo fluida
6. Applied Mathematics & Physics, ZHAW –primijenjena matematika i fizika
7. Materials & Process Engineering, ZHAW –inženjerstvo materijala i postupaka
8. Mechanical Systems & Aviation, ZHAW –mehanički sustavi u zrakoplovstvu
9. Mechanical Engineering and Materials, SUPSI –strojarstvo s materijalima
10. Computational Physics, ZHAW –računalna fizika
11. Production Technology, BFH –proizvodne tehnologije

Na ovaj je način mobilnost studenta jednostavna i lako dostupna, te se tako omogućava studentima da lako promijene svoje područje specijalizacije i prošire svoja znanja na drugo, srodno tehničko područje.

Također, zanimljivo je da je upis na diplomske studije „Master of Science in Engineering (MSE)“ moguć samo za studente koji su završili preddiplomski studij u područjima inženjerskih znanosti ili informacijskih tehnologija s ocjenom minimalno vrlo dobar.

U Winterthuru je unutar diplomskog studija „Industrial Technologies (InT)“ ponuđen smjer Materials Technology (ostali smjerovi su: Product Development and Production Technology; Mechatronics and Automation; Embedded Systems and Microelectronics). Studenti diplomskog studija dodjeljuju se institutima ili centrima, koji su stručni za izabrano područje studija. Na institutima ili centrima studenti rade na konkretnim istraživačkim i razvojnim projektima, zajedno sa svojim nastavnicima u timu. Tako su studenti smjera Materials Technology dodijeljeni institutu „Institute of Materials and Process Engineering“ (IMPE). Studij nosi ukupno 120 ECTS-bodova.

3. UTEMELJENOST PRIJEDLOGA STANDARDA ZANIMANJA

Pravilnik o Registru Hrvatskoga kvalifikacijskog okvira određuje tri aspekta koji se trebaju uzeti u obzir kod vrednovanja standarda zanimanja. To su strateška, sektorska i analitička utemeljenost. Stratešku utemeljenost zahtjeva predlagatelj dokazuje na temelju odgovarajuće sektorske strategije i drugih strateški relevantnih dokumenata. Sektorska utemeljenost obrazlaže se koristeći se Profilom sektora, odnosno u slučaju nepostojanja profila, korištenjem podataka s HKO portala, kojem pripada zanimanje za koje se predlaže standard te drugim relevantnim dokumentima. Analitička utemeljenost iskazuje se analizom trenutačne i dosadašnje ponude i potražnje za odabranim zanimanjem ili skupinom zanimanja, odnosno projekcijom u petogodišnjem razdoblju za takvim i sličnim zanimanjima na tržištu rada te se dokazuje na temelju stručnih podloga koje se također mogu naći u profilu sektora, odnosno na HKO portalu. [17]

3.1. Strateška utemeljenost

Strateški dokumenti iz kojih je vidljiva potreba za novim standardima zanimanja inženjer materijala i magistar materijala su:
1. Industrijska strategija Republike Hrvatske 2014. – 2020.
2. Strategija poticanja inovacija Republike Hrvatske 2014. – 2020.
3. Strategija pametne specijalizacije - nakon preliminarnog odobrenja Europske komisije trenutačno u postupku usvajanja na Vladi Republike Hrvatske
4. Strategija obrazovanja, znanosti i tehnologije iz 2014.
5. A European strategy for Key Enabling Technologies – A bridge to growth and jobs, European Commission iz 2012. godine.

Obrazovanje inženjera materijala usmjereno je k jačanju kompetencija i ljudskih resursa u području naprednih materijala, nanotehnologija i naprednih proizvodnih tehnologija. Navedena područja predstavljaju tri od šest prioritetnih područja industrijske politike EU (KETs - „Key Enabling Technologies“ su: 1. mikro i nanoelekronika, 2. nanotehnologija, 3. industrijska biotehnologija, 4. napredni materijali, 5. fotonika i 6. napredni proizvođački sustavi). U Industrijskoj strategiji Republike Hrvatske 2014. – 2020. navode se područja nazvana „pokretačima“, koja su ključna u industrijskom razvoju RH, a odnose se na proizvodnju određenih skupina materijala i pripadajućih proizvoda. Strategija poticanja inovacija RH i Strategija pametne specijalizacije utvrđuju važnost obrazovanja za KET prioritetna područja. Strategija obrazovanja, znanosti i tehnologije definira 4 cilja u području znanosti i tehnologije, od kojih je četvrti cilj vezan za sveučilišta, veleučilišta i znanstvene institute uključene u procese pametne specijalizacije i s njima povezane smjernice tehnološkog razvoja.

3.2. Sektorska utemeljenost

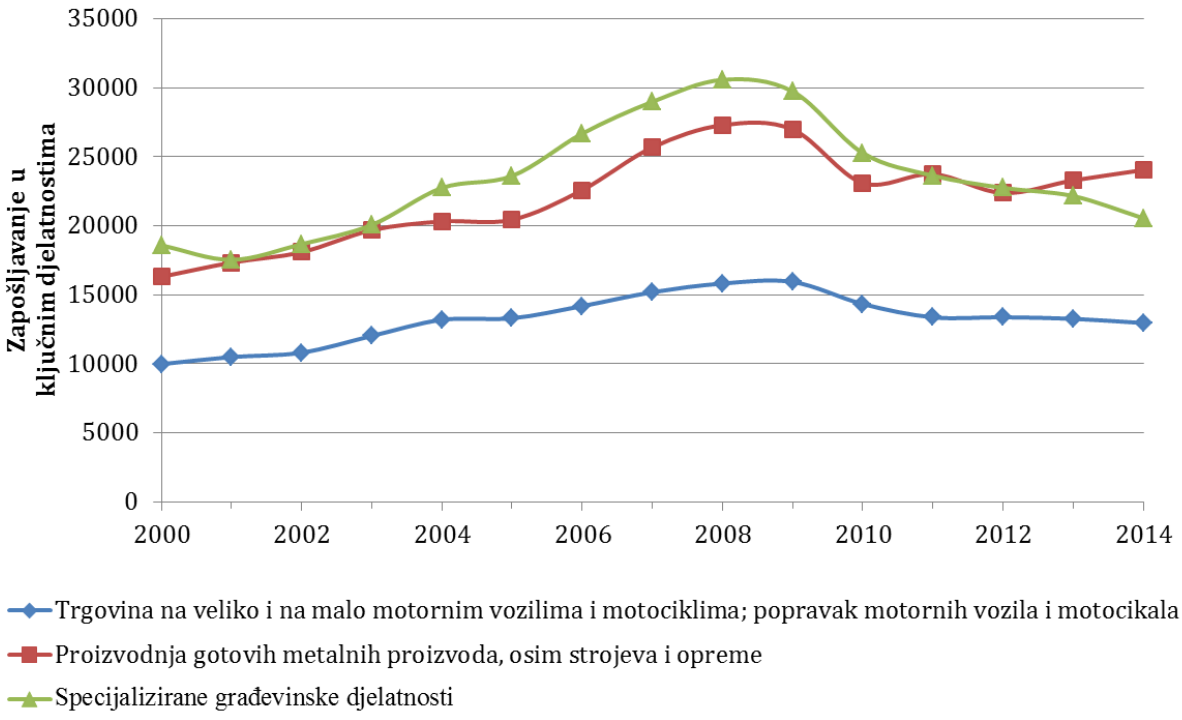
Zahtjevi za upis standarda zanimanja predlaže se odgovarajućem sektorskom vijeću čije članove imenuje Ministarstvo znanosti, obrazovanja i sporta, a koje procjenjuje važnost i relevantnost nekog zanimanja na temelju stručnih podloga.

Zanimanje inženjer i magistar materijala ima tipična transverzalna obilježja, jer čini osnovu za razvoj materijala, proizvoda i tehnologija u nizu industrijskih i netehničkih grana. Znanost i inženjerstvo materijala smatra se, uz biotehnologiju, ICT, jednom od generičkih grana čiji rezultati pokreću inovacije i razvoj kompetitivnih gospodarstava. Novi materijali ili postojeći materijali s poboljšanim svojstvima su ključ razvoja novih proizvoda i procesa u nizu područja – strojarstvu, brodogradnji, zrakoplovstvu, elektronici, optici, graditeljstvu, medicini, stomatologiji, tekstilnoj i drvnoj industriji i dr. Inženjerstvo materijala prožima djelatnosti sljedećih sektora:

II. Šumarstvo i drvna tehnologija
III. Rudarstvo, geologija i kemijska tehnologija
IV. Tekstil i koža
V. Grafička tehnologija
VI. Strojarstvo, brodogradnja i metalurgija
VII. Elektrotehnika i računarstvo
VIII. Graditeljstvo i geodezija
XV. Matematika, fizika, geografija, geofizika, kemija i biologija
XVI. Temeljne tehničke znanosti
XVII. Zrakoplovstvo, raketna i svemirska tehnika
XXIV. Sigurnost i obrana

Zahtjev za upis standarda zanimanja inženjer materijala i magistar materijala uputit će se Sektorskom vijeću Strojarstvo, brodogradnja i metalurgija (VI.), a kao drugi izbor vijeću Temeljnih tehničkih znanosti (XVI.). Sektorska vijeća vrednuju važnost i relevantnost predloženih zanimanja na temelju dostavljenih stručnih podloga.

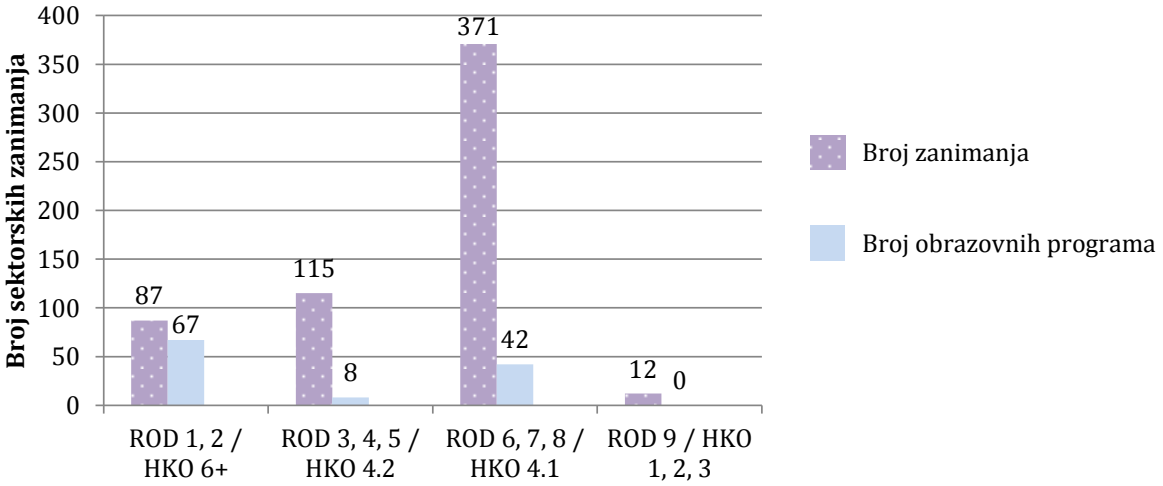
Dijagram na slici 9. pokazuje zapošljavanja u odabranim ključnim djelatnostima sektora Strojarstvo, brodogradnja i metalurgija za razdoblje od 2000. do 2014. godine, za koje su dostupni podaci na internatskom portalu www.hkoportal.hr. [18] Vidi se npr. da djelatnost proizvodnje metalnih proizvoda pokazuje tendenciju rasta broja zaposlenih.



Sl. 9. Ključne djelatnosti u sektoru Strojarstvo, brodogradnja i metalurgija (VI.) za zanimanje inženjer materijala [18]

Broj sektorskih zanimanja prema rodovima i broj obrazovnih programa prema razinama HKO za sektor Strojarstvo, brodogradnja i metalurgija (VI.) prikazan je slikom 10. Svaki se sektor sastoji od zanimanja i kvalifikacija, odnosno obrazovnih programa. Razina kvalifikacije povezana je s vrstom poslova, odnosno rodom zanimanja, pa možemo okvirno povezivati HKO razine i rodove iz Nacionalne klasifikacije zanimanja (MET 5.1). Podaci na ovom dijagramu pokazuju je li svaka skupina rodova podržana odgovarajućim

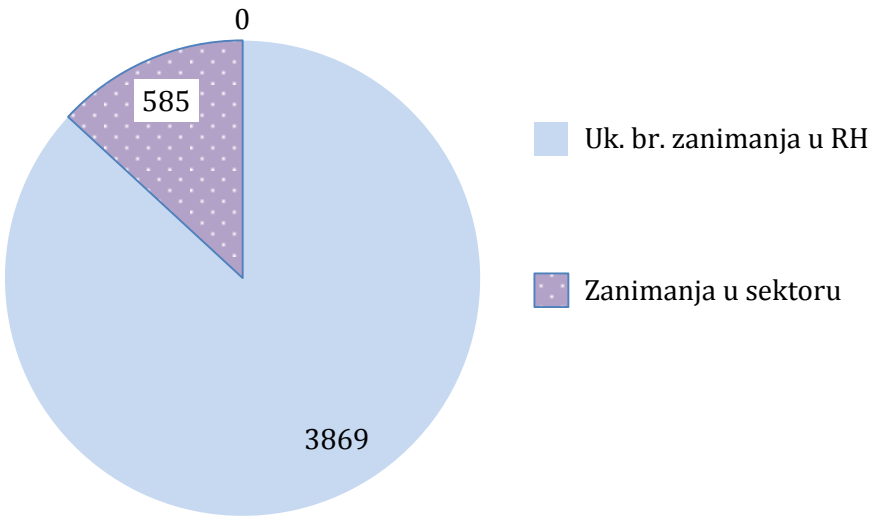
obrazovnim programima. Ako nije, može se zaključiti da na takvim radnim mjestima nema standardiziranih znanja i vještina te se one stječu isključivo radnim iskustvom, što nije prihvatljivo za razvoj sektora. Poželjno je imati veći broj zanimanja od obrazovnih programa koji za njih obrazuju. Ako je broj obrazovnih programa veći od broja zanimanja postavlja se pitanje treba li toliko obrazovnih programa. [19]



Sl. 10. Broj sektorskih zanimanja prema rodovima i broj obrazovnih programa prema razinama HKO za sektor Strojarstvo, brodogradnja i metalurgija [19]

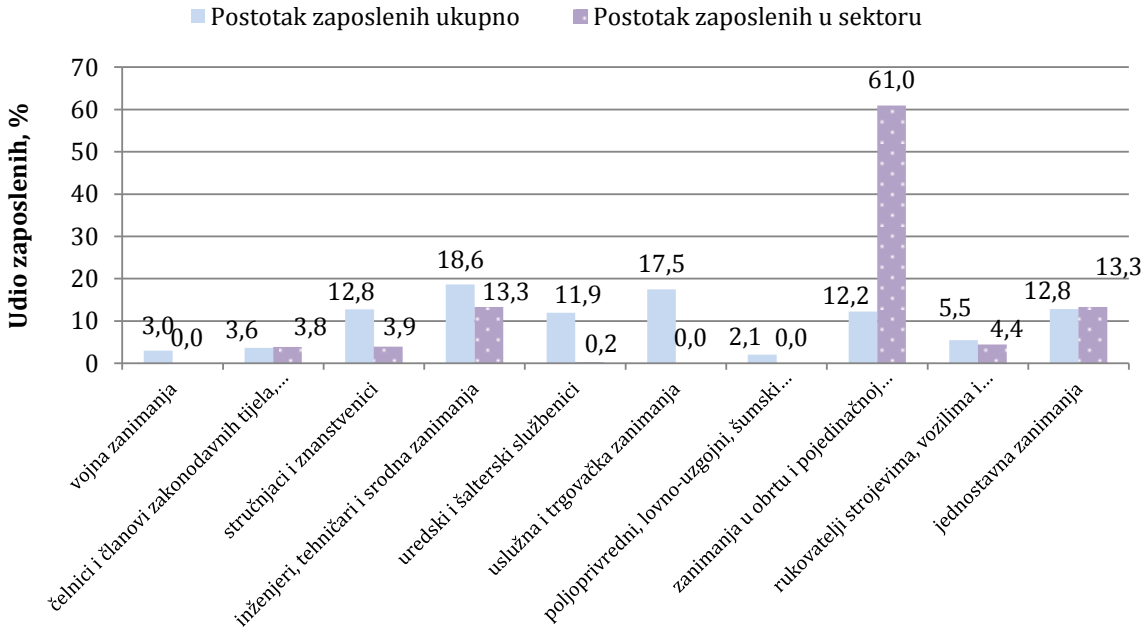
Broj obrazovnih programa razine kvalifikacija prema HKO-u 6, 7 i 8 nešto su manje nego broj sektorskih zanimanja roda 1 (čelnici i članovi zakonodavnih tijela, čelnici i dužnosnici državnih tijela, direktori) i roda 2 (stručnjaci i znanstvenici). Na razini HKO kvalifikacija 4.2 i 4.1 ta je razlika znatno veća nego odgovarajući broj zanimanja u rodovima 3, 4 i 5 (inženjeri, tehničari i srodna zanimanja, uredski i šalterski službenici) i rodovima 6, 7 i 8 (zanimanja u obrtu i pojedinačnoj proizvodnji, rukovatelji strojevima, vozilima i sastavljači proizvoda).

Broj sektorskih zanimanja u odnosu na ukupan broj zanimanja u RH prikazuje slika 11. [19], gdje se vidi da zanimanja iz sektora Strojarstvo, brodogradnja i metalurgija otpada 13,13 % svih zanimanja u zemlji. Brojnost zanimanja po utjecajem je tehnologije i razine specijalizacije u nekom sektoru. Industrijske djelatnosti u kojima dominira visoka razina podjele rada imaju i mnogo različitih, detaljnih zanimanja. Velika brojnost zanimanja ne znači da je sektor važan po sebi. O tome puno bolje govori broj zaposlenih s tim zanimanjima, ali i ukupne radne snage. Dobro je, međutim, znati kolika je brojnost sektorskih zanimanja u odnosu na ukupan broj u gospodarstvu.

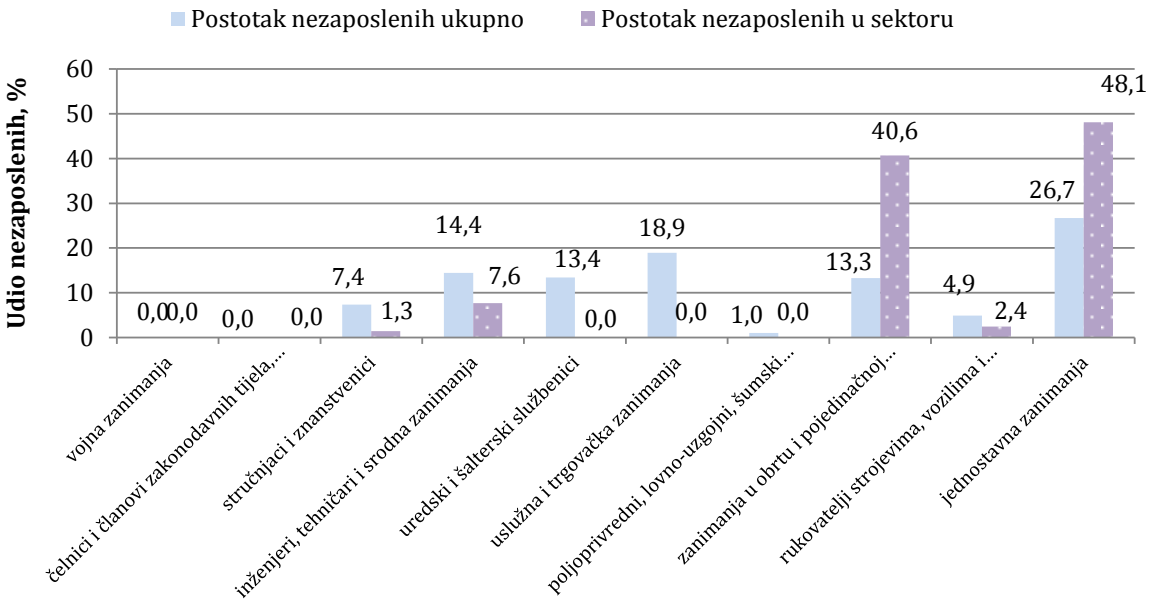


Sl. 11. Broj sektorskih zanimanja u sektoru Strojarstvo, brodogradnja i metalurgija (VI.) odnosu na ukupan broj zanimanja u RH [19]

Zapošljavanje u ključnim djelatnostima najvažniji je pokazatelj povijesne potražnje za sektorskim zanimanjima. Ako se promatraju one djelatnosti u kojima sektorska zanimanja imaju visok udio, onda se može zaključiti da će se potražnja za sektorskim zanimanjima također povećati i obratno. Ukoliko se odabere djelatnost s visokim udjelom sektorskih zanimanja i pogleda dugoročno kretanje zapošljavanja u njima, može se zaključiti može li se očekivati da će doći u srednjoročnom razdoblju do porasta, stagnacije ili pada potražnje za sektorskim zanimanjima. [19]



Sl. 12. Udjeli zaposlenih po rodovima zanimanja u sektoru Strojarstvo, brodogradnja i metalurgija (VI.) i u RH, %, 4/2016 [19]



Sl. 13. Udjeli nezaposlenih po rodovima zanimanja u sektoru Strojarstvo, brodogradnja i metalurgija (VI.) i u RH, %, 4/2016 [19]

Iz udjela zaposlenih po rodovima zanimanja na slici 12. vidljivo je da kod Roda 2 (stručnjaci i znanstvenici) iz sektora Strojarstvo, brodogradnja i metalurgija (VI.) dolazi približno svaki treći stručnjak i znanstvenik u RH (3,9 % naprema 12,8 %). Također, udio nezaposlenosti (slika 13.) Roda 2 u ovom sektoru je više od pet puta manji od onoga u RH (1,3 % u odnosu na 7,4 %).

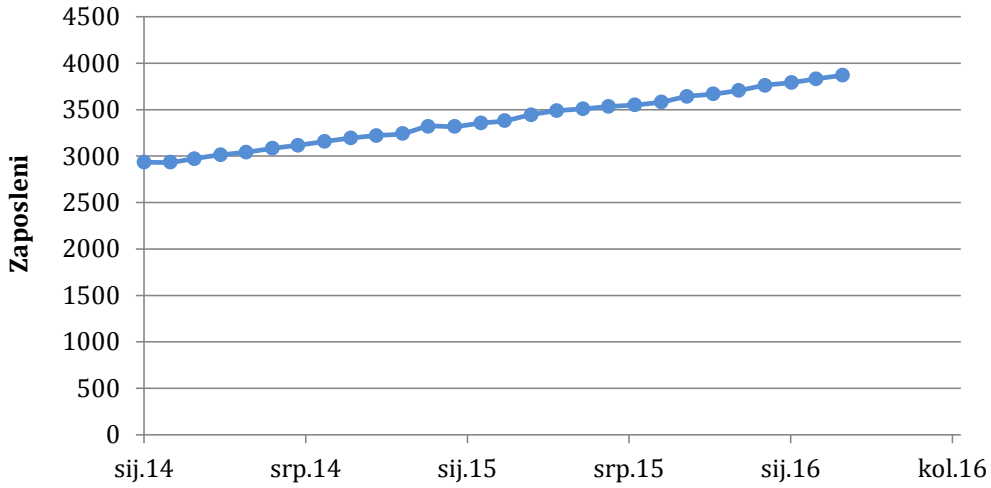
3.3. Analitička utemeljenost

Analitička relevantnost predloženog standarda zanimanja magistar materijala može se procijeniti na temelju mjesečnih i godišnjih promjena zaposlenosti, nezaposlenosti, stope nezaposlenosti i stope zapošljavanja za usporedni rod 2 (stručnjaci i znanstvenici) i za dva sektora kojima će se uputiti zahtjev za upis standarda zanimanja magistar materijala: Sektora VI. (strojarstvo, brodogradnja i metalurgija) i XVI. (temeljne tehničke znanosti), slike 14. do 17.

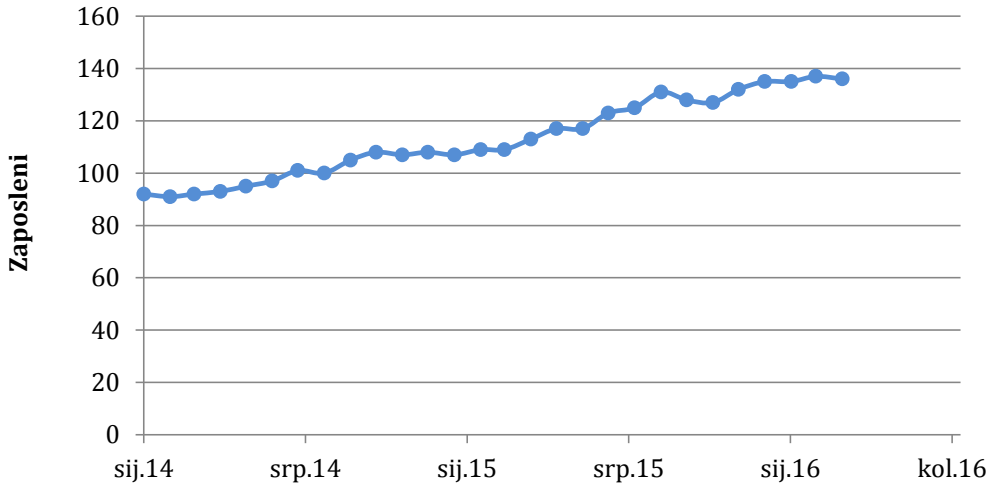
Iz slika se može vidjeti da je stalan trend porasta broja zaposlenih u rodu 2 u oba sektora kojima se planira predložiti novi standard zanimanja magistar materijala. S druge strane, broj nezaposlenih u sektoru VI. je globalno u opadanju, uz povremene manje oscilacije, dok se za sektor XVI. ne može reći da dolazi do smanjenja broja nezaposlenih.

No, s obzirom da je ukupan broj nezaposlenih osoba u sektoru XVI. znatno manji nego u sektoru VI., uputno je promotriti i pokazatelje stope zaposlenosti.

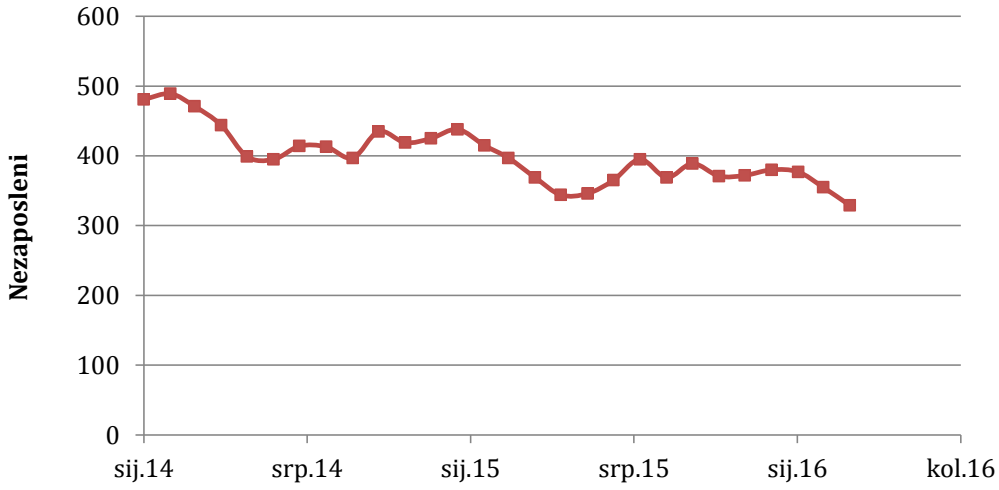
Stopa nezaposlenosti je omjer broja nezaposlenih i ukupno raspoloživih resursa radne snage, a iskazuje se postotkom. Zbog svoje jasnoće i jednostavnosti ona je najčešće korištena mjera za procjenu nezaposlenosti. Stopa nezaposlenosti oslikava stanje gospodarstva, uspješnost gospodarske politike, te je mjerilo težine socijalnih teškoća i razlika u društvu. Ipak, ona ne govori ništa o trajanju nezaposlenosti, a njen glavni nedostatak je ograničenje samog koncepta radne snage na kojemu se zasniva. [20]



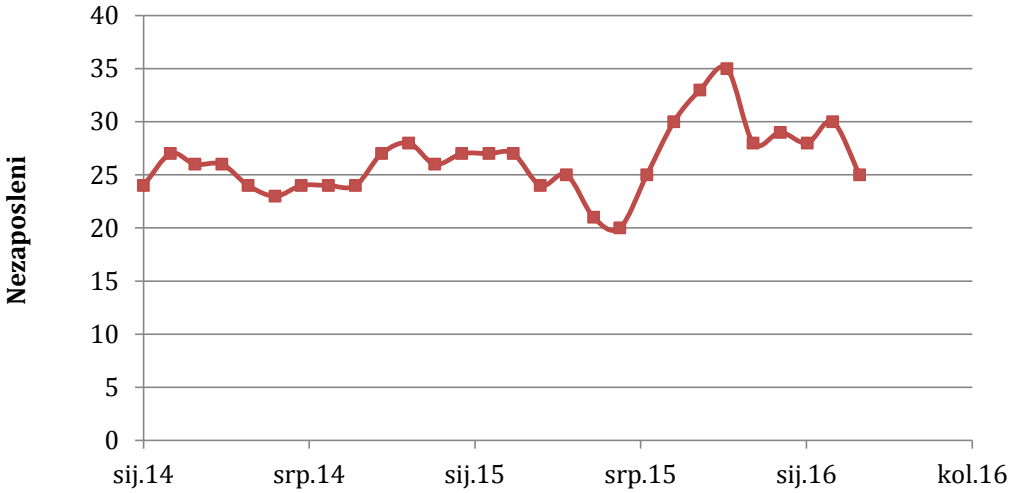
Sl. 14. Mjesečne promjene zaposlenosti skupine zanimanja diplomirani strojarski i brodograđevni inženjeri, roda 2 (stručnjaci i znanstvenici) iz Sektora VI. (strojarstvo, brodogradnja i metalurgija) [19]



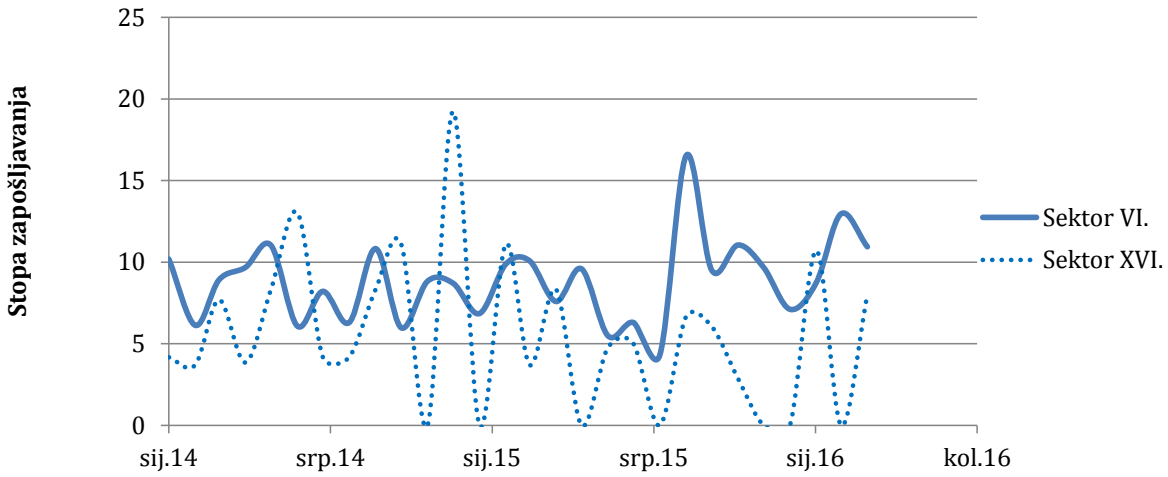
Sl. 15. Mjesečne promjene zaposlenosti skupine zanimanja diplomirani inženjeri d.n. (drugdje nerazvrstani), roda 2 (stručnjaci i znanstvenici) iz Sektora XVI. (temeljne tehničke znanosti) [19]



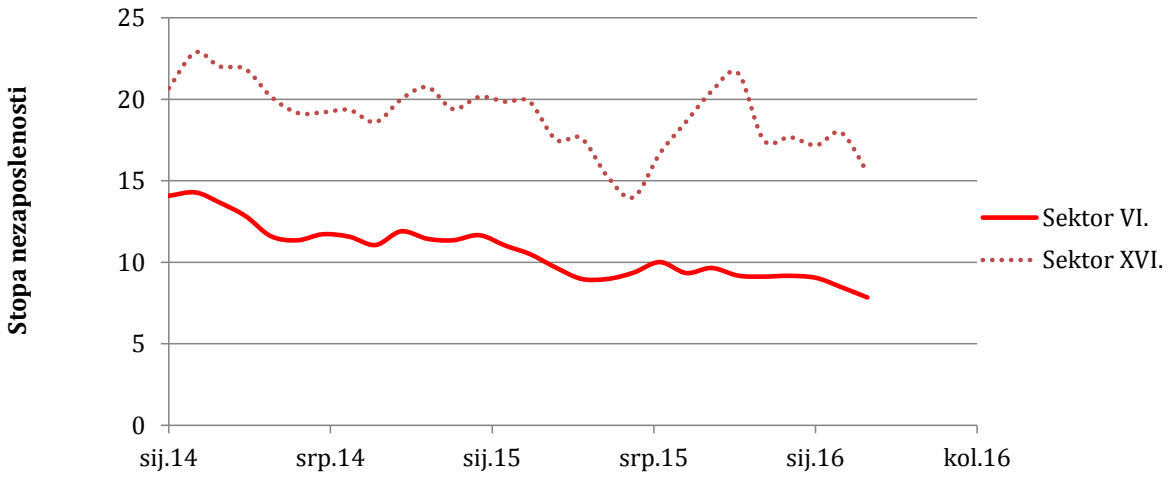
Sl. 16. Mjesečne promjene nezaposlenosti skupine zanimanja diplomirani strojarski i brodograđevni inženjeri, roda 2 (stručnjaci i znanstvenici) iz Sektora VI. (strojarstvo, brodogradnja i metalurgija) [19]



Sl. 17. Mjesečne promjene nezaposlenosti skupine zanimanja diplomirani inženjeri d.n. (drugdje nerazvrstani), roda 2 (stručnjaci i znanstvenici) iz Sektora XVI. (temeljne tehničke znanosti) [19]



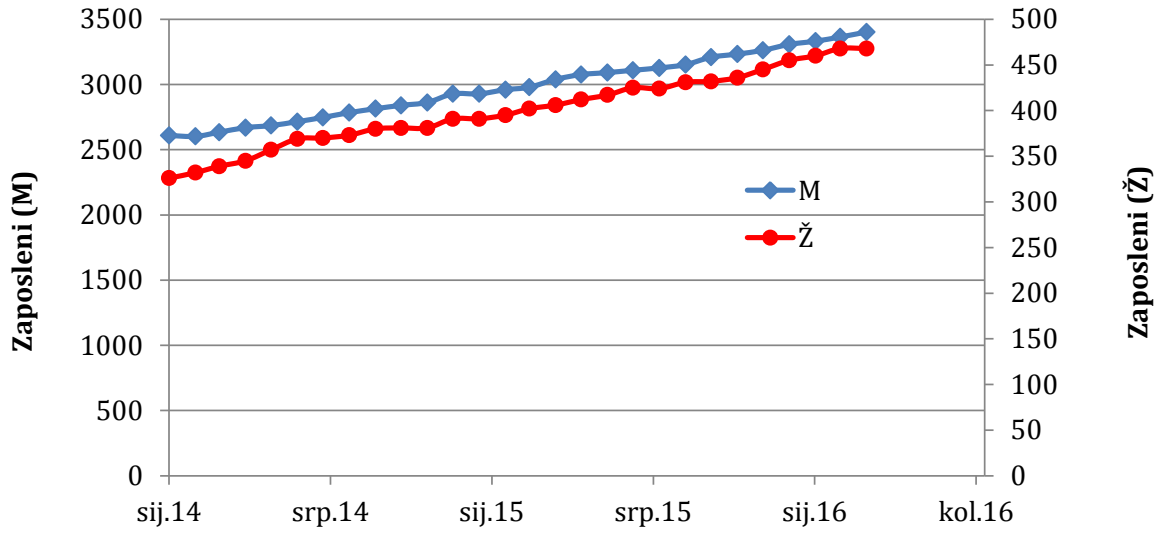
Sl. 18. Mjesečne promjene stope zapošljavanja skupine zanimanja diplomirani strojarski i brodograđevni inženjeri iz Sektora VI. (strojarstvo, brodogradnja i metalurgija) i diplomirani inženjeri d.n. (drugdje nerazvrstani) iz Sektora XVI. (temeljne tehničke znanosti), oba roda 2 (stručnjaci i znanstvenici) [19]



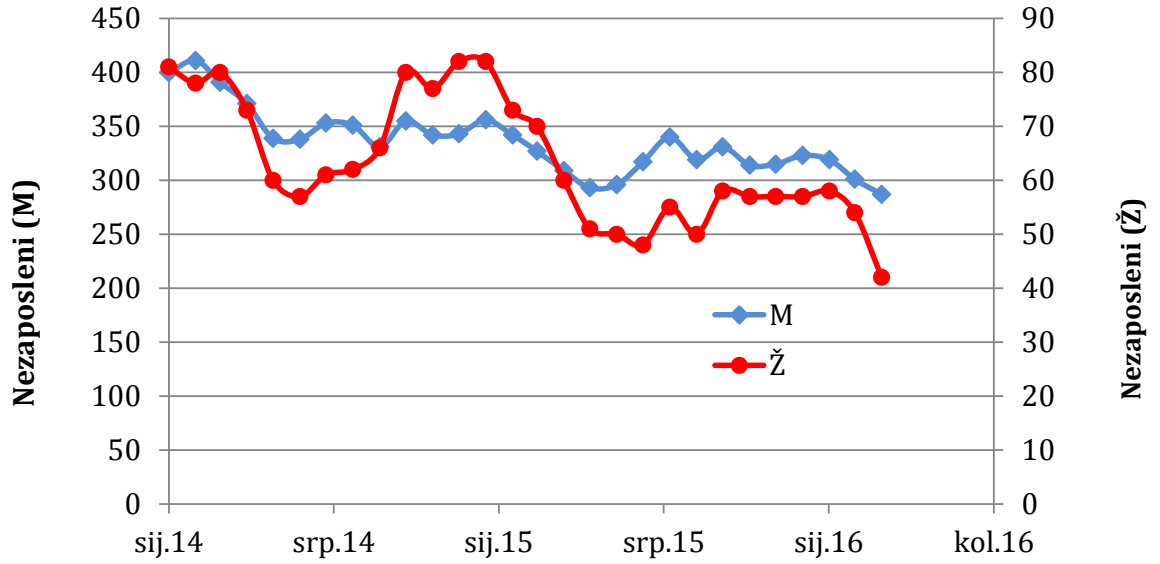
Sl. 19. Mjesečne promjene stope nezaposlenosti skupine zanimanja diplomirani strojarski i brodograđevni inženjeri iz Sektora VI. (strojarstvo, brodogradnja i metalurgija) i diplomirani inženjeri d.n. (drugdje nerazvrstani) iz Sektora XVI. (temeljne tehničke znanosti), oba roda 2 (stručnjaci i znanstvenici) [19]

Slike 18. i 19. usporedno prate mjesečne promjene stope zapošljavanja i nezaposlenosti za skupine zanimanja diplomirani strojarski i brodograđevni inženjeri iz Sektora VI. (strojarstvo, brodogradnja i metalurgija) i diplomirani inženjeri d.n. (drugdje nerazvrstani) iz Sektora XVI. (temeljne tehničke znanosti), oba roda 2 (stručnjaci i znanstvenici). [19] Iz dijagrama se može vidjeti da je stopa nezaposlenosti skupine inženjera zanimanja diplomirani strojarski i brodograđevni inženjeri iz Sektora VI. Znatno niža nego stopa nezaposlenosti diplomiranih inženjera d.n. (drugdje nerazvrstanih) iz Sektora XVI. Također, stopa zapošljavanja je u sektoru VI. manje oscilira nego u sektoru XVI. te kroz promatrano vremensko razdoblje nema izrazito niskih padova.

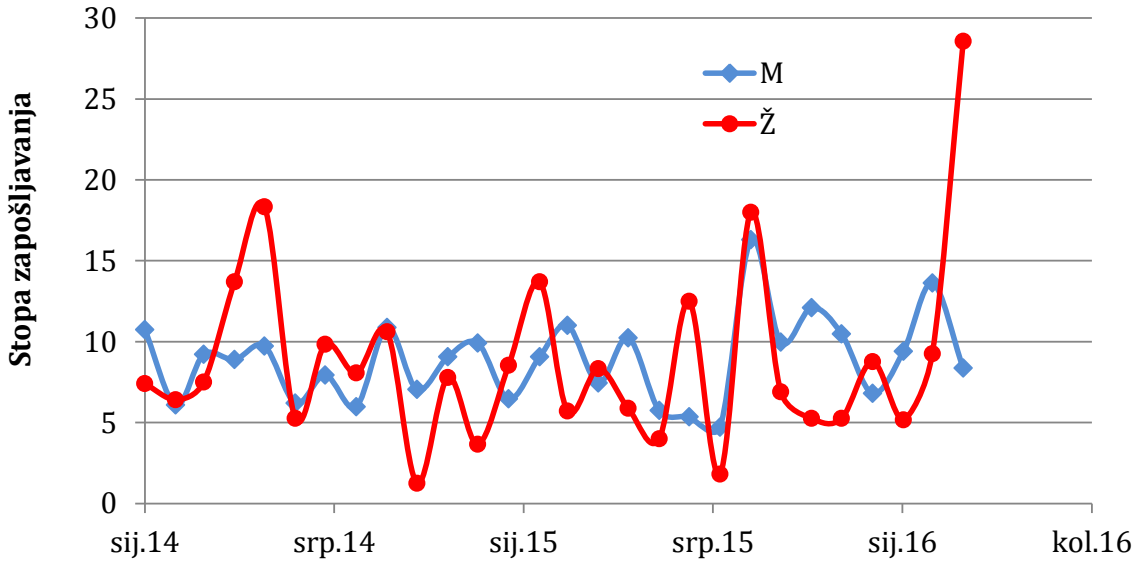
Zanimljivo je usporediti i kretanje zapošljavanja muškaraca i žena, što je za skupine zanimanja diplomirani strojarski i brodograđevni inženjeri iz Sektora VI. (strojarstvo, brodogradnja i metalurgija), rod 2 (stručnjaci i znanstvenici) prikazano na slikama 20. i 21. Iz slike 20. vidi se da je trend porasta broja zaposlenih jednak za oba spola, dok se na slici 21. primjećuju značajnije oscilacije u broju nezaposlenih žena nego muškaraca. Isto vrijedi i ukoliko se pogledaju stope zapošljavanja za dva različita spola, slika 22.



Sl. 20. Mjesečne promjene broja zaposlenih muškaraca i žena iz skupine zanimanja diplomirani strojarski i brodograđevni inženjeri iz Sektora VI. (strojarstvo, brodogradnja i metalurgija), rod 2 (stručnjaci i znanstvenici) [19]



Sl. 21. Mjesečne promjene broja nezaposlenih muškaraca i žena iz skupine zanimanja diplomirani strojarski i brodograđevni inženjeri iz Sektora VI. (strojarstvo, brodogradnja i metalurgija), rod 2 (stručnjaci i znanstvenici) [19]



Sl. 22. Mjesečne promjene stope nezaposlenosti muškaraca i žena iz skupine zanimanja diplomirani strojarski i brodograđevni inženjeri iz Sektora VI. (strojarstvo, brodogradnja i metalurgija), rod 2 (stručnjaci i znanstvenici) [19]

4. PREDLOŽENI SVEUČILIŠNI STUDIJSKI PROGRAMI INŽENJERSTVA MATERIJALA

Predloženi naziv standarda kvalifikacije za sveučilišni studijski program inženjerstvo materijala je sveučilišni prvostupnik inženjer materijala. Sektorsko vijeće kojem se prijedlog upućuje je Strojarstvo, brodogradnja i metalurgija (VI.), a drugi je izbor Temeljne tehničke znanosti (XVI.), a pripadajuća HKO razina kvalifikacije za koju se predlaže standard je 6. Prijedlog minimalnog obujma kvalifikacije iskazan bodovima ECTS je minimalno 180 ECTS bodova.

Uvjeti za pristupanje stjecanju ove kvalifikacije je kvalifikacija na razini 4.2 ili višoj uz položene ispite obveznih predmeta državne mature. Uvjet za stjecanje kvalifikacije su položeni svi ispiti te izrađen i obranjen završni rad.

Predviđeni obvezni skupovi ishoda učenja su sljedeći:

1. struktura tehničkih materijala
2. matematika za inženjerstvo materijala
3. tehnički materijali
4. elektrotehnika za inženjerstvu materijala
5. strojarstvo za inženjerstvo materijala
6. tehnologije prerade i obrade materijala
7. ispitivanje i analiza materijala
8. rukovanje materijalima
9. recikliranje
10. prezentacijske vještine u inženjerstvu materijala.

Na primjer, u skupu ishoda učenja Struktura tehničkih materijala, obujma 20 ECTS-a, predviđeni ishodi učenja su sljedeći:

1. definirati pojmove pomoću kemijske terminologije, nomenklature, jedinica i drugih konvencija.
2. interpretirati temeljne kemijske koncepte u skladu s novim znanstvenim spoznajama i u suodnosu sa srodnim znanostima.
3. objasniti strukturne i energijske promjene materijala, te kinetiku tijekom kemijskih reakcija i fizikalnih procesa.
4. klasificirati tehničke materijale prema njihovoj strukturi i kristalografskoj građi.
5. usporediti strukturu tvari i kemijsku reaktivnost.
6. povezati strukturu i svojstva tehničkih materijala.
7. primijeniti temeljna znanja iz fizike pri organizaciji postupaka vezanih uz ispitivanje, razvoj i istraživanje tehničkih materijala.

Uvjeti za pristupanje stjecanju skupa ishoda učenja su prisustvovanje teorijskim predavanjima te teorijskim i praktičnim vježbama.

Predviđeni materijalni uvjeti potrebni za stjecanje skupa ishoda učenja su predavaonica s računalom i projektorom, laboratoriji opremljeni uređajima i uzorcima za provođenje praktičnih vježbi, dok su kadrovski uvjeti potrebni za stjecanje skupa ishoda učenja nastavnici izabrani u znanstveno-nastavna i suradnička zvanja iz područja tehničkih znanosti.

Materijalni uvjeti potrebni za vrednovanje skupa ishoda učenja su dokazi o pohađanju predavanja i vježbi, izrađeni seminari i izvješća s vježbi, a potrebni kadrovski uvjeti su nastavnici izabrani u znanstveno-nastavna i suradnička zvanja iz područja tehničkih znanosti.

Vrednovanje svih ishoda učenja unutar predloženog skupa ishoda učenja provodi se kroz praćenje aktivnosti studenata na predavanjima i vježbama, te pismenim i usmenim ispitima.

Slična je razrada standarda kvalifikacije za sveučilišni studijski program inženjerstvo materijala sastavljena za sljedeće standarde kvalifikacija:
1. Magistar inženjer materijala
2. Magistar inženjer biomaterijala
3. Magistar inženjer tehnologije materijala

Navedeni standard kvalifikacije predložit će se sektorskom vijeću Strojarstvo, brodogradnja i metalurgija (VI.) ili Temeljne tehničke znanosti (XVI.). HKO razina kvalifikacije je 7, a prijedlog minimalnog obujma kvalifikacije minimalno 120 ECTS bodova.

Za svaki od tri navedena standarda kvalifikacija predviđeni su obvezni skupovi ishoda učenja. Za svaki je skup ishoda učenja predloženi obujam ECTS-bodova i popis ishoda učenja.

Također, definirani su uvjeti za pristupanje stjecanju skupa ishoda učenja, predviđeni materijalni uvjeti potrebni za stjecanje skupa ishoda učenja, kadrovski uvjeti potrebni za stjecanje skupa ishoda učenja, materijalni uvjeti potrebni za vrednovanje skupa ishoda učenja, potrebni kadrovski uvjeti za vrednovanje svih ishoda učenja unutar predloženog skupa ishoda učenja.

5. ZAKLJUČAK

Inženjer i magistar materijala je nov interdisciplinaran standard zanimanja sa široko stečenim kompetencijama koje pružaju otvorene mogućnosti snalaženja i funkcioniranja u različitim radnim situacijama. Tijekom studija stječu se temeljna znanja iz prirodoslovno-matematičkih disciplina, te temeljna inženjerska i društvena znanja.

Na temelju analize usporedivih preddiplomskih i diplomskih studijskih programa na uglednim sveučilištima diljem Europe stečen je uvid u zanimanje inženjer materijala, koje su potrebne vještine tog zanimanja i gdje se inženjeri materijala zapošljavaju. Također, proučena je organizacija studija inženjerstva materijala, utvrđene prednosti i nedostaci pojedinih modela te mogući smjerovi daljeg razvoja.

Ta je analiza doprinijela definiranju dvaju novih standarda zanimanja: inženjer materijala i magistar materijala, te četiriju novih pripadajućih standarda kvalifikacija: sveučilišni prvostupnik inženjer materijala, magistar inženjer materijala, magistar inženjer biomaterijala i magistar inženjer tehnologije materijala. Nova zanimanja i kvalifikacije definirani su i na temelju strateških, sektorskih i analitičkih pokazatelja, kako propisuje Hrvatski kvalifikacijski okvir. S obzirom na srodnost područja, prijedlog za upis u Registar Hrvatskog kvalifikacijskog okvira podnijet će se Sektorskom vijeću Strojarstvo, brodogradnja i metalurgija (VI.), dok će drugi izbor biti Temeljne tehničke znanosti (XVI.).

Zahvala:
Istraživanja prikazan u ovom radu dio su rezultata rada na projektu: "Inženjerstvo materijala – temelj inovativne ekonomije". Projekt je financiran iz Europskog socijalnog fonda i Državnog proračuna Republike Hrvatske.

LITERATURA

[1] MZOS - Hrvatski kvalifikacijski okvir (HKO).htm, http://public.mzos.hr/Default.aspx?sec=3393, (datum pristupa 15.4.2016.)

[2] Upute za izradu standarda kvalifikacija, www.kvalifikacije.hr/fgs.axd?id=714, (datum pristupa 16.4.2016.)

[3] Polazne osnove Hrvatskoga kvalifikacijskog okvira, www.kvalifikacije.hr/fgs.axd?id=92, (datum pristupa 15.4.2016.)

[4] Pravilnik o registru hrvatskog kvalifikacijskog okvira, http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_05_62_1161.html, (datum pristupa 5.4.2016.)

[5] Metodologija za razvoj strukovnih standarda zanimanja, kvalifikacija i kurikuluma, http://www.asoo.hr/UserDocsImages/projekti/kvalifikacije/eu%20knjige/3%20Metodologija.pdf, (datum pristupa 7.4.2016.)

[6] Priručnik za razvoj strukovnih standarda zanimanja, kvalifikacija i kurikuluma, www.asoo.hr/UserDocsImages/.../4%20Prirucnik.pdf, (datum pristupa 16.4.2016.)

[7] Hrvatski kvalifikacijski okvir - Uvod u kvalifikacije, www.kvalifikacije.hr/fgs.axd?id=714, (datum pristupa 8.4.2016.)

[8] Study _ The University of Manchester _ School of Materials.htm, http://www.materials.manchester.ac.uk/study/, (datum pristupa 7.4.2016.)

[9] Prangnell P., UG – Materials Engineering Programmes, School of Materials, The University of Manchester, 2016.

[10] Robson J., Materials Science and Engineering at Manchester - Entry Requirements and Student Numbers, School of Materials, The University of Manchester, 2016.

[11] QS World University Rankings by Subject 2016 - Materials Science _ Top Universities.htm, http://www.topuniversities.com/university-rankings/university-subject-rankings/2016/materials-sciences, (datum pristupa 10.3.2016.)

[12] Das Bachelor-Studium Materialwissenschaft – Department of Materials _ ETH Zurich.htm, https://www.mat.ethz.ch/studies/bachelor.html, (datum pristupa 9.3.2016.)

[13] Master Programme – Department of Materials _ ETH Zurich.htm, https://www.mat.ethz.ch/studies/master.html, (datum pristupa 9.3.2016.)

[14] Guhl Krause D., Hugentobler U., Employment statistics 2008. Part A. Graduates with diploma / master diploma in 2008. May 2009, http://www.fc.ethz.ch/facts/ir/beschaeftigungsstatistik/BeStat08Stud_engl.pdf, (datum pristupa 9.3.2016.)

[15]Geschichte _ ZHAW School of Engineering.htm, https://www.zhaw.ch/de/engineering/ueber-uns/geschichte/, (datum pristupa 7.4.2016.)

[16]SE - Home.htm, http://www.msengineering.ch/en/home.html, (datum pristupa 9.4.2016.)

[17] Smjernice za izradu standarda zanimanja, www.kvalifikacije.hr/fgs.axd?id=922, (datum pristupa 9.4.2016.)

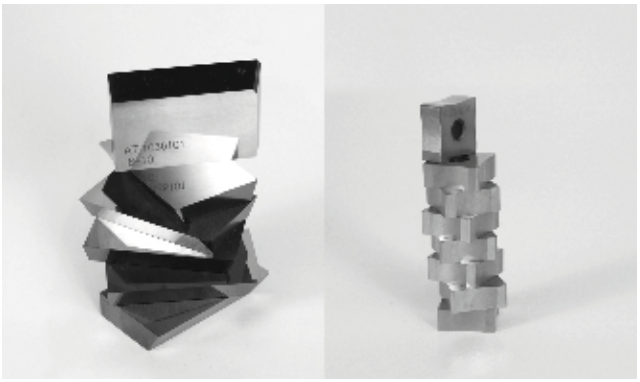
[18] HKO, www.hkoportal.hr, (datum pristupa 15.4.2016.)

[19] HKO, http://www.hkoportal.hr/#sektor/0600, (datum pristupa 15.4.2016.)

[20] Definicije i mjerenje nezaposlenosti.htm, http://mjesec.ffzg.hr/nezaposlenost/1.1.html, (datum pristupa 15.4.2016.)

alfa tim

Proizvodnja tvrdog metala i alata, praškasta metalurgija



TVRDI METAL

ZBOG SVOJIH SVOJSTAVA TM SE KORISTI ZA:

- alate za obradu skidanjem strugotine
- alate za obradu stijena i kamena
- konstrukcijske dijelove otporne na trošenje

SVOJSVA TM (PRIMJER DAT ZA K VRSTE TM):

ISO	WC	CO	γ	TVRDOĆA	ŽILAVOST	STRUKTURA	VELIČINA ZRNA WC
oznaka TM	%	%	g/cm^3	HV	N/mm^2		µm
K-10	94	6	15	1650	1500	fina	1
K-20	94	6	15	1550	1700	srednja	1,5
K-30	91	9	14,6	1500	2000	srednje gruba	2,5

IZ TVRDOG METALA ALFA TIM IZRAĐUJE:

1. REZNE PLOČICE
2. ALATE S PLOČICAMA OD TM

Pločice od TM kao i alati s pločicama od TM (tokarski noževi, glodala i slično) koriste se za:

- obradu svih vrsta metala tokarenjem i glodanjem, za sve vrste obrada (fina, srednja, gruba)
- obradu nemetala, plastike, keramike
- obradu obojenih metala
- obradu drva
- obradu kamena
- primjenu u rudarstvu (udarna i rotaciona bušenja)
- primjenu u građevinarstvu
- izradu konstrukcijskih elemenata otpornih na trošenje

Izbor vrste TM i oblik proizvoda izrađuju se prema zahtjevu kupca.

TRADICIJA POSLOVANJA

Alfa tim d.o.o. je privatna tvrtka koju su osnovali dvoje entuzijasta nakon stečaja firme SINTAL 1995., gdje su kao inženjeri u odjelu za razvoj stekli dovoljno znanja i iskustva za samostalno vođenje firme;

- Milka Ledić, dipl. ing. kem. tehnologije
- Ivan Jeren, dipl. ing. fizike.

POLITIKA KVALITETE

Tvrtka u svom poslovanju zastupa najvišu razinu kvalitete, određuje i mjeri svoju uspješnost na temelju zadovoljstva korisnika naših proizvoda te poštivanjem dogovorenih rokova.

TÜV AUSTRIA
ZERTIFIZIERT
EN ISO 9001
ZERTIFIKAT NR. 20 100 1122006916
TÜV AUSTRIA CERT GMBH

Da bismo postizali, održavali i osnaživali ta nastojanja želimo:

- njegovati i razvijati partnertske odnose s našim kupcima
- primjenjivati i poboljšati sustav upravljanja kvalitetom, temeljen na zahtjevima međunarodnih normi
- postavljati ambiciozne, mjerljive i ostvarive ciljeve kvalitete.

alfa tim

ALFA TIM D.O.O.
PROIZVODNJA TVRDOG METALA I ALATA, PRAŠKASTA METALURGIJA
OIB: 87820633818
ČULINEČKA CESTA 25,10040 ZAGREB

PROIZVODNJA:
IVE POLITEA 64,
10361 SESVETSKI KRALJEVEC
HRVATSKA

KONTAKT:
TEL: +385 1 2011 521
FAX: + 385 1 2046 875
E-MAIL: INFO@ALFATIM.HR

Anton Paar

Tribometers

for friction and wear studies in the nano- and micro range

- Friction and wear characterization
- Pin-on-disk, flat-on-flat, ball-on-disk
- High-temperature and vacuum options
- Test in liquid
- Compliant to ISO and ASTM standards

For more information on tribology, visit www.anton-paar.com

Anton Paar® GmbH
Podružnica Zagreb

Tel.+385 (1) 6609829
info.hr@anton-paar.com

CENTAR ZA TRAČNIČKE SUSTAVE

IMENOVANO TIJELO – DESIGNATED BODY / DEBO
Željeznički infrastrukturni podsustavi:

- Vozila
- Prometno upravljački i signalno sigurnosni na pruzi
- Elektro-energetski

Provjera sukladnosti podsustava, dijelova podsustava ili interoperabilnih sastavnih dijelova prema nacionalnim tehničkim pravilima
(NN 110/15, NN 121/15, NN 97/15, NN 129/10, NN 23/11)

2008/57/EU Direktiva o interoperabilnosti

CTS – Centar za tračničke sustave d.o.o.
Boškovićeva 7, 10000 Zagreb

www.cts-rail.hr
info@cts-rail.hr

Kordun 1916 godina

TRADICIJA, KVALITETA I DIZAJN za *Vas*

M. Laginje 10, Karlovac,
Tel: **385/*47/64 55 61 • 64 55 65,
Fax: **385/*47/ 64 55 59 • 64 55 64
e-mail: prodaja-lav@kordun.hr
prodaja-alati@kordun.hr

KOLICA ZA BOLNICE

KONSTRUKCIJA ŠTANDOVA I STALAŽA
za izložbene i prodajne salone

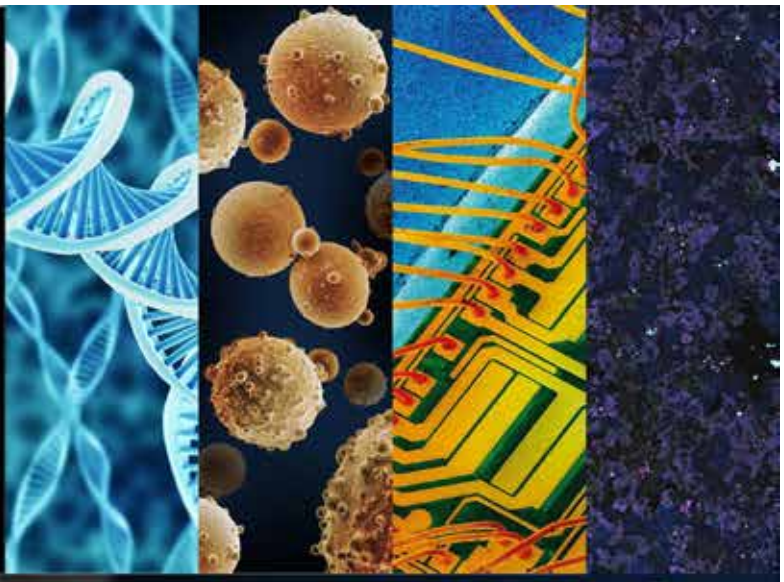
INOX 18/10 pro horeca Strohal FAMILY ALATI BRATSTVO

www. Kordun .hr

TESCAN

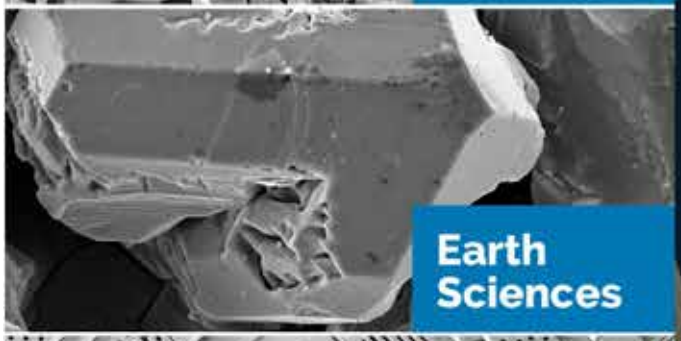
Mikrolux

advantage technologies consulting



Life Sciences

Materials Science



Earth Sciences

Semiconductors and Microelectronics

INTERNATIONAL CONFERENCE MATRIB 2016

23-25 June 2016
Vela Luka, Croatia

It is our pleasure to invite you to come and visit us at the International Conference in Vela Luka, Croatia

We will introduce not only new FIB/SEM XEIA3 system but also many other novel instruments, innovative and unique techniques for your research.

Stop by to discover new TESCAN technologies, or just chat with us.

We are looking forward to Your visit!

advantage technologies consulting

Mikrolux

www.mikrolux.hr

UNIVERSITY NORTH

Sveučilište Sjever

Sveučilišni centar Koprivnica
Trg dr. Žarka Dolinara 1,
48000 Koprivnica
tajnistvo.kc@unin.hr

Sveučilišni centar Varaždin
104. brigade 3,
42000 Varaždin
tajnistvo.vz@unin.hr

www.unin.hr

VŽ KC

MMI

PREDDIPLOMSKI STUDIJI

Novinarstvo
Medijski dizajn
Poslovanje i menadžment u medijima
Elektrotehnika
Multimedija, oblikovanje i primjena
Proizvodno strojarstvo
Tehnička i gospodarska logistika
Graditeljstvo
Sestrinstvo

DIPLOMSKI STUDIJI

Odnosi s javnostima
Poslovna ekonomija

SVEUČILIŠTE SJEVER